POtenciometrijska karakterizacija interakcije amiloze i heksadecil - trimitil amonijevog bromida

Stupar, Natalija

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:287160

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Natalija Stupar

Potenciometrijska karakterizacija interakcije amiloze i heksadecil – trimetil amonijevog bromida

Potentiometric characterisation of amylose and hexadecile – trimethyl ammonium bromide interaction

Završni rad

Mentor:
doc. dr. sc. Nikola Sakač

Osijek, 2014.

Sažetak

Amiloza je linearni prirodni polimer koji sudjeluje u izgradnji škroba. To je nerazgranati oblik škroba koji se sastoji od glukoznih jedinica povezanih α-1,4-glikozidnim vezama. Helikalna struktura amiloze može sadržavati hidrofobnu dodirnu površinu, stvarajući tako šupljinu pogodnu za stvaranje inkluzijskog kompleksa. Tenzidi imaju važnu ulogu u mnogim praktičnim primjenama i u sastavu su mnogih proizvoda. Koriste se u kemijskoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj, prehrambenoj, naftnoj i drugim industrijama. Tenzidi ili površinski aktivne tvari su organski spojevi koji se sastoje od hidrofilne skupine i od hidrofobne dugolančaste ugljikovodične skupine. Potenciometrijskom titracijom otopina amiloze (0; 0.1; 0.5; 1; 2 i 4%) s HTAB - heksadecil-trimetil amonijevim bromidom (4 x 10-3 moldm^{-3}) pratilo se stvaranje inkluzijskog kompleksa, što je rezultiralo pomakom kritične micelarne koncentracije. Nastajanje inkluzijskog kompleksa amiloze s HTAB događa se tako da ugljikovodični lanac tenzida ugrađuje se u helikalnu strukturu amiloze. Korištene elektrode tijekom eksperimenta su srebro/srebrov klorid (Metrohm) kao referentna elektroda i tenzidna elektroda s plastificiranom PVC membranom vlastite izradbe.

Ključne riječi:

Amiloza, heksadecil-trimetil amonijev bromid, potenciometrijska titracija, inkluzijski kompleks

Abstract

Amylose is linear polymer that contributes to the construction of starch . It is straight form of starch which contains glucose units connected with (α-1,4-glycosidic) bonds. Helical structure of amylose may contain hydrophobic contact area, creating cavitysuitable for creation of inclusion complex. Surfactants play an important role in many practical applications and are part of many products . They are used in chemical, pharmaceutical, cosmetic, food, oil industry etc. Surfactants or surface active agents are organic compounds comprising the hydrophilic groups and hydrophobic long chain hydrocarbon groups. The formation of the inclusion complex was followed by potentiometric titration of amylose (0 ; 0.1 ; 0.5 ; 1 ; 2 and 4%) with hexadecyl – trimethyl ammonium bromide (4×10^{-3} mol dm^{-3}) resulting in a shift of the critical micelle concentration. The formation of the inclusion complex with amylose HTAB occurs so that hydrocarbon chain cationic surfactant HTAB can be incorporated into a helix of amylose. Electrodes used during the experiment are silver/silver chloride (Metrohm) as a reference electrode and surfactant – sensitive electrodes with homemade plasticized PVC membrane.

Key words:

Amylose, hexadecyl - trimethyl ammonium bromide, surfactants, potentiometric titration, inclusion complex

Sadržaj

1. Uvod 5
2. Teorijski dio 6
   2.1. Amiloza 6
   2.2. Tenzidi 8
      2.2.1. Podjela tenzida 8
      2.2.2. Osobine tenzida 9
   2.3. Potenciometrija 10
      2.3.1. Referentne elektrode 11
      2.3.2. Indikatorske elektrode 11
   2.4. Direktna potenciometrija 12
   2.5. Potenciometrijska titracija 12
      2.5.1. Ionsko- selektivne elektrode 13
3. Eksperimentalni dio 14
   3.1. Kemikalije 14
   3.2. Pribor i aparatura 14
   3.3. Priprema otopina 16
      3.3.1. Priprema otopine heksadecil-trimetil amonijevog bromida (HTAB), $c=4x10^{-3}$ 16
      3.3.2. Priprema otopine amiloze, w=0.1- 4 % 16
   3.4. Postupak 16
      3.4.1. Standardizacija otopine heksadecil-trimetil amonijevog bromida 16
      3.4.2. Potenciometrijska karakterizacija interakcije amiloze i heksadecil-trimetil amonijevog bromida 16
4. Rezultati i rasprava eksperimentalnog rada 17
   4.1. Standardizacija otopine kationskog tenzida HTAB s anionskim tenzidom DDS 17
   4.2. Potenciometrijsko određivanje interakcije amiloze i heksadecil-trimetil amonijevog bromida 18
5. Zaključak 20
6. Literatura 21

1. Uvod

Cilj ovog istraživanja bilo je potenciometrijsko prećenje stvaranja inkluzijskog kompleksa između amiloze i heksadecil-trimetil amonijevog bromida. Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvijete. Za mjerenja se koriste Ag/AgCl referentna elektroda i indikatorska tenzidna elektrode. Direktnom potencijometrijom mjeri se potencijal indikatorske elektrode uronjene u ispitivanu otopinu i otopinu koji sadrži poznatu koncentraciju analita. Pomoću direktne potenciometrije pratila se promijena potencijala otopine određenog masenog udijela amiloze dodatkom poznate koncentracije tenzida.

Tenzidi ili površinske aktivne tvari su organski spojevi koji se sastoje od hidrofilne skupine i od hidrofobne dugolančaste ugljikovodične skupine. Dijelimo ih na anionske, kationske, neionske i amfolitske tenzide. U eksperimentu je korišten kationski tenzid HTAB. Tenzidi također imaju sposobnost adsorpcije i molekulskog samoudruživanja.

Amiloza je pretežno ravnolančasti polimer u kojem su glukozne jedinice povezane α-1,4 glikozidnom vezom. Postoje mjesta grananja, ali su vrlo rijetka, tako da amiloza zadržava svojstva ravnolančastog polimera i uvija se u strukturu dvostruke uzvojnice. Molekule amiloze imaju hidrofobnu (lipofilnu) unutrašnjost što im omogućava formiranje inkluzijskog kompleksa s heksadecil-trimetil amonijevim bromidom.

Istraživanje je rađeno s ciljem karakterizacije interakcije amiloze s heksadecil-trimetil amonijevim bromidom pomoću direktne potenciometrije. Pretpostavke se temelje na činjenicama da amiloza zbog svoje helikalne strukture može sadržavati hidrofobnu dodirnu površinu, stvarajući tako šupljinu u koju se mogu ugraditi inkluzijske jedinice poput tenzida, te da je tenzidnom elektrodom moguće pratiti smanjenje ili povećanje koncentracije tenzida u otopini.

Rad je podijeljen tako da se u prvom teorijskom dijelu objašnjava struktura amiloze, kationskog tenzida, te potenciometrijska titracija i elektrode koje se koriste prilikom mjerenja. U drugom dijelu se detaljno opisuje način izvođenja eksperimenta, metode, kemikalije i uređaji koji su korišteni prilikom izvođenja. U posljednjem dijelu raspravlja se o dobivenim rezultatima i nastanku inkluzijskog kompleksa između amiloze i kationskog tenzida HTAB.

1.1. Teorijski dio

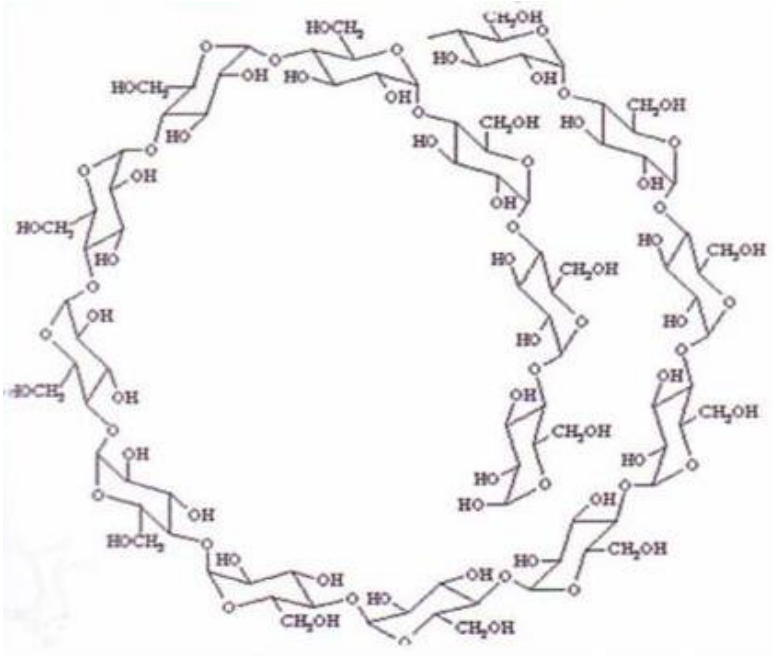
1.2. Amiloza

Škrob je polisaharid izgrađen od jedinica glukoze povezanih u dva polimerna lanca: amilozu i amilopektin. Amiloza je pretežno ravnolančasti polimer u kojem su glukozne jedinice povezane α-1,4 glikozidnom vezom. Postoje mjesta grananja, ali su vrlo rijetka, tako da amiloza zadržava svojstva ravnolančastog polimera i uvija se u strukturu dvostruke uzvojnice. Udio amiloze u škrobu najčešće se kreće od 20 do 30%, no postoje i škrobovi koji sadrže manje od 15% amiloze (tzv. voštani škrobovi) ili više od 40% amiloze (tzv. visokoamilozni škrobovi). Modificiranjem se postižu željena funkcionalna svojstva škroba što omogućuje primjenu škroba kao nosača različitih aktivnih tvari u farmaceutskoj industriji, a novija istraživanja pokazala su da se modificiranjem utječe i na probavljivost škroba. Naime, rezistentni škrob (frakcija škroba koja se ne probavlja u tankom nego u debelom crijevu podliježe fermentaciji) pokazao se kao iznimno potencijalno sredstvo za korištenje u terapiji dijabetesa, dijareje, pretilosti te enteralnoj i parenteralnoj prehrani bolesnika.

Molekule amiloze imaju hidrofobnu (lipofilnu) unutrašnjost što im omogućava formiranje kompleksa sa jodom. Jod (kao I_3^-) stvara komplekse s amilozom i amilopektinom. Amiloza-jod kompleks ima plavu boju što se koristi za određivanje škroba i količine amiloze u škrobu. Otopljena molekula amiloze pri nižim koncentracijama teži ka kristalizaciji (retrogradaciji), dok pri višim koncentracijama formiraju gel. Retrogradacija amiloze ovisi o stupnju polimerizacije, pa tako molekule stupnja polimerizacije oko 80 imaju najvišu tendenciju retrogradacije dok su molekule nižeg i višeg stupnja polimerizacije stabilnije. Stupanj polimerizacije slično utječe i na topljivost molekule.[1]

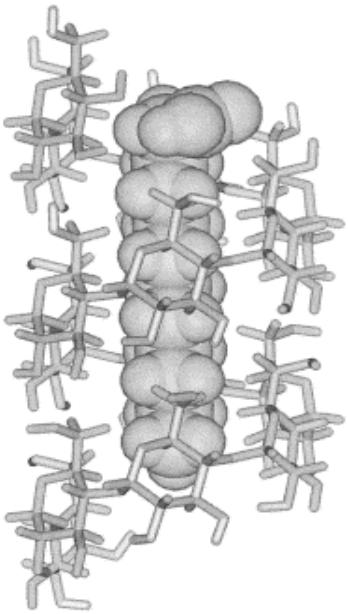
Iako su α-(l→4) veze sposobne za relativno laku rotaciju oko φ i ψ osi, kratka vodikova veza između drugog i trećeg atoma kisika izaziva relativno krutu helikalnu strukturu. Ova helikalna struktura može sadržavati hidrofobnu dodirnu površinu. To objašnjava spiralna struktura amiloze u čiju šupljinu mogu ući molekule kao što su tendzidi s dugim ugljikovodičnim lancem.

[1] [15.] D. Šubarić; J. Babić; Đ. Ačkar: *Modificiranje škroba radi proširenja primjene*, Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi, 1(2012), str. 247-258



Slika 1: Amiloza

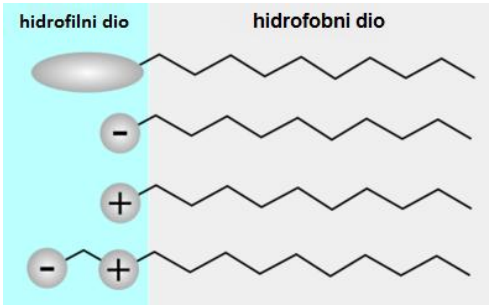
Zbog molekularne kristalne škrobne strukture koja ovisi o udijelu amiloze i amilopektina, neki tenzidi nisu u mogućnosti stvarati komplekse sa škrobom. Povezivanjem amiloze s tenzidima koji posjeduju dugački zasićeni ugljikovodični lanac, koji je pogodan za stvaranje kompleksa, povećava se što je alkilni lanac dulji.



Slika 2: Inkluzijski kompleks amiloza-tenzid

1.3. Tenzidi

Tenzidi su površinski aktivne tvari koji otapanjem u vodi smanjuju površinsku napetost, što djeluje na graničnim površinama između faza. Molekula tenzida sastoji se od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Hidrofilna (liofilna) skupina se orijentira prema vodi (ulju) i s dugačkim ugljikovodičnim hidrofobnim lancem (liofobnim), koji se orijentira prema nevodenoj fazi, tvori na granici faza monomolekularne slojeve. Na površini sloja okrenutoj vodi (otapalu) nalaze se hidrofilni (liofilni) dijelovi molekula. Površinski aktivne tvari se mogu podjeliti s obzirom na fizikalna svojstva (topljivosti u vodi ili otapalima), upotrebi i kemijskoj strukturi. Tako imamo podjelu tenzida na anionske, kationske, neionske i amfolitske.



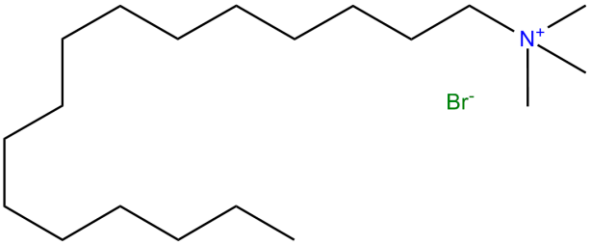
Slika 3: Shematski prikaz molekule tenzida

1.3.1. Podjela tenzida

Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodenim otopinama disociraju dajući negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Primjenjuju se u različitim sredstvima za čišćenje zbog negativnog naboja koji se odbija od većine površina, koje također imaju slab negativan naboj. To su najčešće korišteni tenzidi i imaju široku primjenu jer se koriste u praškastim deterdžentima za uklanjanje mrlja s tkanina. Zbog osjetljivosti na tvrdoću vode potrebno im je dodati tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij. Anionski tenzidi mogu se klasificirati prema polarnim skupinama na: sapune, alkilbenzensulfonate, alkansulfonate, alkilsulfante i alkiletersulfate.

Kationski tenzidi su također površinski aktivne tvari no oni u vodenim otopinama disociraju tako da daju pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Upravo zbog te pozitivno nabijene organske grupe lako se adsorbiraju na negativno nabijene površinske grupe

kao što su kosa, tkanina i stanične membrane bakterija. Pozitivni naboj se adsorbira na površini dajući antistatički efekt, pa se koriste kao omekšivači tkanina i regeneratori za kosu, te zbog svojih antimikrobnih, baktericidnih, antikorozijskih i antistatičkih svojstava koriste se još u industrijskim, dezinfekcijskim, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima. Toksičnost zadržavaju čak i pri malim koncentracijama iako su biorazgradivi i dobro podnose pH promjene. Molekule kationskih tenzida imaju sposobnost stvaranja dugih cilindričnih micela u sustavima na bazi vode pa ih dijelimo na amin N- okside, kvarterne amonijeve spojeve s jednom ili dvije hidrofobne skupine i soli dugolančanih primarnih amina.



Slika 4: Heksadecil-trimetil amonijev bromid

Neionski tenzidi kao i anionski i kationski tenzidi su površinski aktivne tvarli, ali oni za razliku od prethodnih ne disociraju u vodenim otopinama jer njihova hidrofilna glava ima neutralan naboj. Iako nemaju naboj topljivi su u vodi zbog funkcionalnih grupa u njihovoj strukturi koje imaju veliki afinitet prema vodi. Njihova primjena ovisi o tipu tj. kemijskoj strukturi neionskog tenzida pa ih tako dijelimo na polietilenglikoletere masnih alkohola ili etoksilati masnih alkohola i alkilpoliglukozide. Koriste se u praškastim proizvodima i tekućim detergentima, sredstvima za pranje posuđa, gelovima za tuširanje te kao emulgatori i sredstva za disperziju.

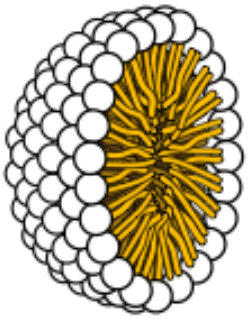
Amfolitski tenzidi su površinski aktivne tvari koje disociraju ovisno o uvijetima otopine, pa tako spoj dobiva karakteritike anionskih ili kationskih tenzida. U kiselim otopinama oni su kationi, anoini u bazičnim a zwitterioni u neutralnim otopinama. Koriste se u kozmetičkim proizvodima i kao deterdženti.

1.3.2. Osobine tenzida

Tenzidi zbog svoje specifične građe koja se sastoji od hidrofilne glave i hidrofobnog repa, imaju razne osobine i primjene. Pojave na površinama i u graničnim slojevima su od tehnološkog značaja za primjenu tenzida, pa ih dijelimo u dvije kategorije a to su adsorpcija i molekulsko samoudruživanje.

Adsorpcija je sposobnost molekula tenzida da se nagomilavaju na graničnim površinama kao što su vodena faza i zrak ili ulje i vodena faza. Ako se tenzidi nalaze u vodi, onda će hidrofobni dio biti okrenut prema zraku a hidrofilni prema vodi. Ako se radi o granici faza između vode i ulja, onda će hidrofobni repovi biti okrenuti prema ulju a hidrofilne glave prema vodi. Upravo zbog tih osobina tenzidi se koriste u industriji deterdženata.

Molekulsko samoudruživanje, kao druga osobina tenzida je tendencija molekula različitog oblika da stvaraju micele, dvosloje i tekuće kristale. Micele se formiraju zbog netopljivih repova koji strše u vodi te se tako tenzidi udružuju, kako bi smanjili interakcije hidrofobnih repova s vodom. Tenzidi do formiranja micela postoje u otopini kao monomeri do određene koncentracije - kritične koncentracije za stvaranje micela (CMC) nakon čega su micele u ravnoteži s monomerina.



Slika 5: Micela

1.4. Potenciometrija

Potenciometrijom se mjerei razlika potencijala između dvije elektrode. To je tehnika elektrokemijske analize zasnovana na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o koncentraciji određene ionske vrste s kojom je ona u aktivnom, reverzibilnom kontaktu u ispitivanoj topini. Kod potenciometrijskih titracija električna struja ne prolazi kroz elektrokemijsku ćeliju, nego se električni napon na elektrodama uspostavlja zahvaljujući spontanim elektrokemijskim reakcijama. Tako mjerenjem elektrodnih potencijala omogućeno je određivanje koncentracije sastojaka (analita).

Elektrokemijska ćelija sadrži dvije elektrode pomoću kojih se provode potenciometrijska mjerenja. Jedna od elektroda je referentna elektroda, a druga je indikatorska elektroda. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu jedne ili više određivanih elektroaktivnih

vrsta pa tako imamo metalne i membranske indikatorske elektrode. Potencijal referentne elektrode je konstantan i ne ovisi o aktivitetu elektroaktivne vrste.

1.4.1. Referentne elektrode

Referentna elektroda jest elektroda čiji je potencijal poznat i potpuno neovisan o koncentraciji analita. 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. Referentne elektrode su standard za određivanje potencijala druge elektrode (radne ili indikatorske). Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda, a sekundarne referentne elektrode su: kalomelova elektroda Hg/Hg2Cl2 i elektroda srebro/ srebrov klorid, Ag/AgCl.

Srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl) je referentna elektroda koja se najčešće koristi u labaratoriju zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti i efikasnosti (Slika 6.). Sastoji se od srebrne žice, prevučene tankim slojem srebrova klorida, uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom. Elektrodna reakcija u polučlanku je $AgCl(s) + e^- \; Ag(s) + Cl^-$.



Slika 6: Elektroda srebro/srebrov klorid

1.4.2. Indikatorske elektrode

Indikatorske elektrode odnosno mjerne elektrode koje se koriste pri potenciometrijskim mjerenjima mogu biti raznolike. To su elektrode čiji potencijal ovisi o aktivitetu analita a uglavnom ima visoko selektivan odziv na ispitivane ione. Razlika potencijala na dodirnoj

površini elektroda-otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Prilikom toga dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini a time i razlika potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu.

Indikatorske elektrode razvrstavamo na temelju razlike u načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina, pa tako imamo metalne i membranske indikatorske elektrode. Kod metalnih 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 može se odrediti Nerstovim izrazom, gdje se umjesto koncentracije koristi aktivitet iona:

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

$a_x = f_x \cdot [X] a_x$ = aktivitet iona
[X] = molarna koncentracija iona
f_x = koeficijent aktiviteta

1.5. Direktna potenciometrija

Ova metoda najčešće se koristi kada je potrebno izvršiti brza mjerenja na velikom broju uzoraka. Pogodna ionsko-selektivna elektroda uranja se zajedno s referentnom elektrodom u niz otopina točno poznatih koncentracija. Pomoću izmjerenih potencijala koji se unose kao funkcija koncentracije u koordinatni sustav, te očitavanjem pripadajuće koncentracije iz baždarne krivulje, dobije se koncentracija određivane tvari.

1.6. Potenciometrijska titracija

Potenciometrijska titracija je kvantitativna elektrokemijska metoda za određivanje koncentracije otopine. Kraj titracije se određuje na osnovu promjene potencijala indikatorske elektrode, gdje se koristi ionsko- selektivna elektroda u završnoj točki titracije.

Potenciometrijska titracija dobila je ime po tome što potencijal elektrode predstavlja indikator završne točke titracije.Upravo zbog toga je i elektroda, koja ima ulogu indikatora, nazvana indikatorska, jer mijenja svoj potencijal u zavisnosti od aktiviteta karakterističnih iona u otopini.

1.6.1. Ionsko- selektivne elektrode

Potenciometrijska određivanja koncentracije nekog iona pomoću ionsko-selektivnih elektroda provode se uglavnom na dva načina: direktnom potenciometrijom ili potenciometrijskom titracijom. Ionsko-selektivne elektrode sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine. To elektrokemijski senzori koji omogućuju potenciometrijsko određivanje analita, pokazuju selektivan odziv na neki od iona prisutnih u otopini, a njihov potencijal ovisi o logaritmu aktiviteta ispitivanog iona u otopini na kojeg je elektroda selektivna.

Elektrokemijska ćelija se sastoji od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode i referentne elektrode, gdje se izvode mjerenja ionsko-selektivnom elektrodom. Membrana se sastoji od ionskog asocijata, tzv. ionofora, koji je odgovoran za elektroaktivnost membrane, te odgovarajućeg plastifikatora i PVC matrice. Upravo je membrana odgovorna za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene ionske vrste i predstavlja najvažniji dio elektrode. Prema sastavu membrane, ionsko-selektivne elektrode se mogu podijeliti na

- elektrode sa čvrstom membranom i
- elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom

Elektrode sa čvrstom membranom sadrže teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost ovih membrana je u ovisnosti o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Ove elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani.

Elektrode s ionsko- izmjenjivačkom membranom su elektrode čija membrana sadrži tvar koja posjeduje sposobnost izmjene iona. Takva membrana može biti izrađena od posebne vrste stakla (pa se govori o staklenim elektrodama, npr. pH elektroda) ili od neke organske ionsko- izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu vezanom u plastičnu (najčešće PVC) osnovu. Potencijal membrane određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na izmjenjivačku tvar u membrani.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Kemikalije

Za izvođenje eksperimenta bile su potrebne slijedeće kemikalije:

- Amiloza (čistoća 99 %), w=(0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2% i 4%)
- Heksadecil-trimetil amonijev bromid (HTAB), c= $4x10^{-3}$
- Destilirana voda

Pri potenciometrijskoj titraciji otopina kationskog tenzida HTAB koncentracije $4x10^{-3}$ koristi se kao titrant, a kao analit koristi se amiloza otopljena u vodi. Koncentracije otopina bile su 0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2% i 4%.

- Heksadecil-trimetil amonijev bromid (HTAB),
    - Molekulska formula: $C_{19}H_{42}BrN$
    - Molarna masa: 364.45 g/mol
    - Točka tališta: 237 - 243 °C (459 -469 °F; 510 -516 K)

3.2. Pribor i aparatura

Pri izvođenju potenciometrijskih titracija korišten je Metrohm 780 pH metar, magnetska mješalica 728 Stirrer, Metrohm 765 Dosimat jedinice za doziranje preciznosti 0.001 mL. Sva aparatura korištena u eksperimentu je proizvodnje Metrohm, Švicarska, kao i program Tiamo (Slika 7).



Slika 7: Metrohm 765 sustav za doziranje

Mjerenja su izvršena pomoću dvije elektrode koje su se koristile pri potenciometrijskoj titraciji a to su : srebro/srebrov klorid (Metrohm) kao referentna elektroda u kojoj je unutrašnji elektrolit otopina natrijeva klorid (NaCl) koncentracije 2 mol/dm^3 i ionsko-selektivna elektroda s plastificiranom PVC membranom vlastite izradbe (Slika 8.)



Slika 8: Izrada senzorske PVC membrane za tenzidnu elektrodu

Ionsko-selektivna elektroda s plastificiranom PVC membranom vlastite izradbe sastoji se 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, o-nitrofenil oktil eter (o-NPOE) kao plastifikatora i PVC (3:2). Unutrašnji elektrolit je otopina NaCl, koncentracije 2 mol/dm^3.

3.3. Priprema otopina

3.3.1. Priprema otopine heksadecil-trimetil amonijevog bromida (HTAB), c=4x10^{-3}

U lađicu se točno izvaže 0,36445 g heksadecil-trimetil amonijevog bromida, zatim se kroz lijevak presipa u odmjernu tikvicu od 250 mL. Lađica i lijevak se isperu destiliranom vodom, kako nebi bilo gubitaka koji bi mogli utjecati na rezultate te se tikvica nadopuni destiliranom vodom do oznake. Priređena otopina se zagrijava na magnetnoj mješalici dok se sve ne otopi te se ohladi na sobnu temperaturu.

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

Potrebno je pripremiti otopine amiloze koncentracija: 0.1%, 0.5%, 1%, 2% i 4%. Izvaže se odgovarajuća masa amiloze (0.1; 0.5; 1; 2 i 4g) za određenu koncentraciju otopine amiloze. Amiloza se doda kroz lijevak u odmjernu tikvicu od 100 mL, zatim se lađica i lijevak isperu destiliranom vodom i nakon toga tikvicu se nadopuni do oznake destiliranom vodom. Otopina se lagano zagrijava na magnetnoj mješalici dok se sva amiloza ne otopi a potom ohladi na sobnu temperaturu.

3.4. Postupak

3.4.1. Standardizacija otopine heksadecil-trimetil amonijevog bromida

Otopinu heksadecil-trimetil amonijevog bromida (HTAB) standardizirali smo pripremljenom otopinom anionskog tenzida DDS-a čistoće 94% koncentracije 3.98 x 10^{-3} moldm^{-3}. U čašu od 50 mL otpipetira se 5 mL HTAB (c=4 x 10^{-3} moldm^{-3}), 20 mL destilirane vode i titrira otopinom DDS-a (c=3.89 x 10^{-3} moldm^{-3}), te naprave 3 serije ponavljanja.

3.4.2. Potenciometrijska karakterizacija interakcije amiloze i heksadecil-trimetil amonijevog bromida

Pripremljeno je 6 otopina amiloze različite koncentracije, odnosno masenog udjela amiloze u otopini (0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2% i 4%), kako bi se izvelo potenciometrijsko mjerenje. U čaše od 50 mL otpipetira se 20 mL otopine amiloze i titrira otopinom kationskog

tenzida heksadecil-trimetil amonijeva bromida (HTAB). Potrebno je za svaki udio amiloze napraviti tri serije ponavljanja. Mjerenja i titracije su provedene pri sobnoj temperaturi koristeći magnetsku mješalicu. Titracijske krivulje prikazuju ovisnost elektrodnog potencijala o volumenu titranta. Za obradu podataka korišten je Microsoft Office Excel 2007.

Parametri mjerenja:

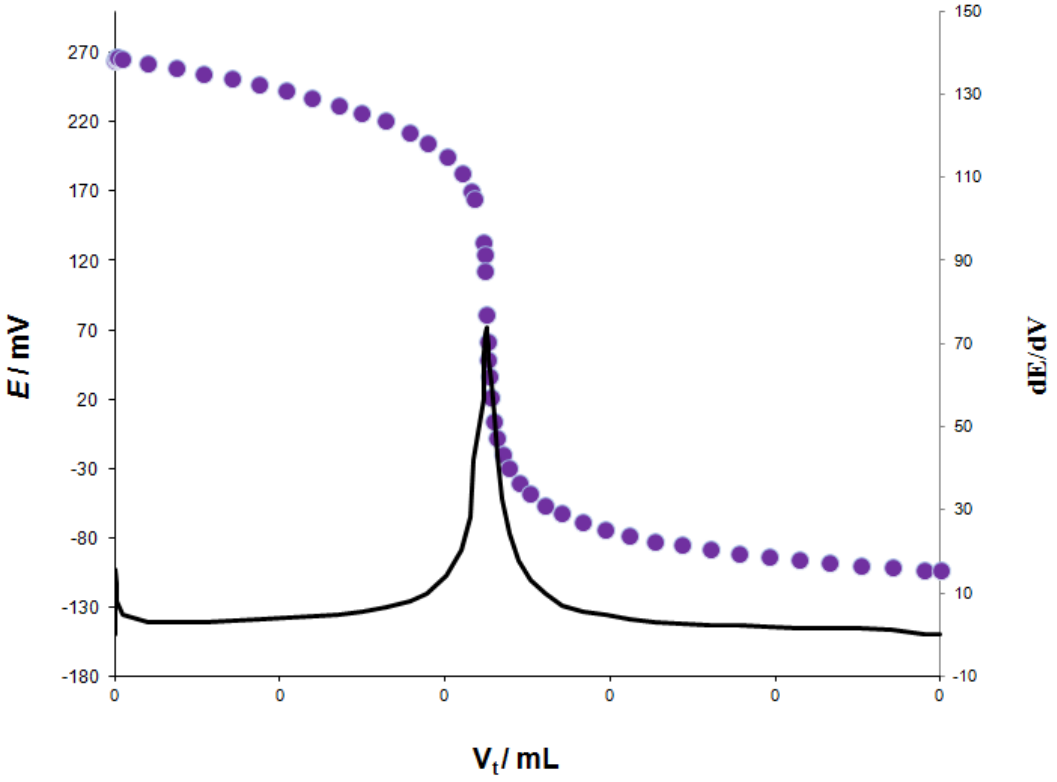
- Ukupni inkrementalni dodatak – 20 mL
- Vrijeme između inkremenata – 60 s

4. Rezultati i rasprava eksperimentalnog rada

4.1. Standardizacija otopine kationskog tenzida HTAB s anionskim tenzidom DDS

Phillipsova elektroda sa DMI-TPB senzorskim materijalom korištena je kao indikator točke ekvivalencije u potenciometrijskoj titraciji. Koristili smo je za standardizaciju otopine kationskog tenzida heksadecil-trimetil amonijevog bromida (HTAB) s otopinom anionskog tenzida DDS, gdje oni međusobno reagiraju u omjeru 1:1. Prikaz titracijske krivulje kationskog tenzida HTAB s anionskim tenzidom DDS (konc.) koja je karakterističnog sigmoidalnog oblika, što vidimo na Slici 9. Dio krivulje s maksimalnom promjenom potencijala je ekvivalentna točka titracije. Točku ekvivalencije može se točnije odrediti iz diferencijalne krivulje $\Delta E/\Delta V$ gdje maksimum krivulje određuje točku ekvivalencije.

Na Slici 9. je također prikazana derivacijska krivulja ($\Delta E/\Delta V$) za određivanje točke ekvivalencije pri potenciometrijskoj titraciji otopine kationskog tenzida HTAB s anionskim tenzidom DDS (3.98×10^{-3} mol/dm^{-3}). Derivacijska krivulja pokazuje kako je skok u točki ekvivalencije oštar i reproducibilan. U točki ekvivalencije srednja vrijednost utrošenog volumena DDS-a (3.98×10^{-3} mol/dm^{-3}) iznosi 4.502 mL pri srednjoj vrijednosti potencijala od 81.3 mV.



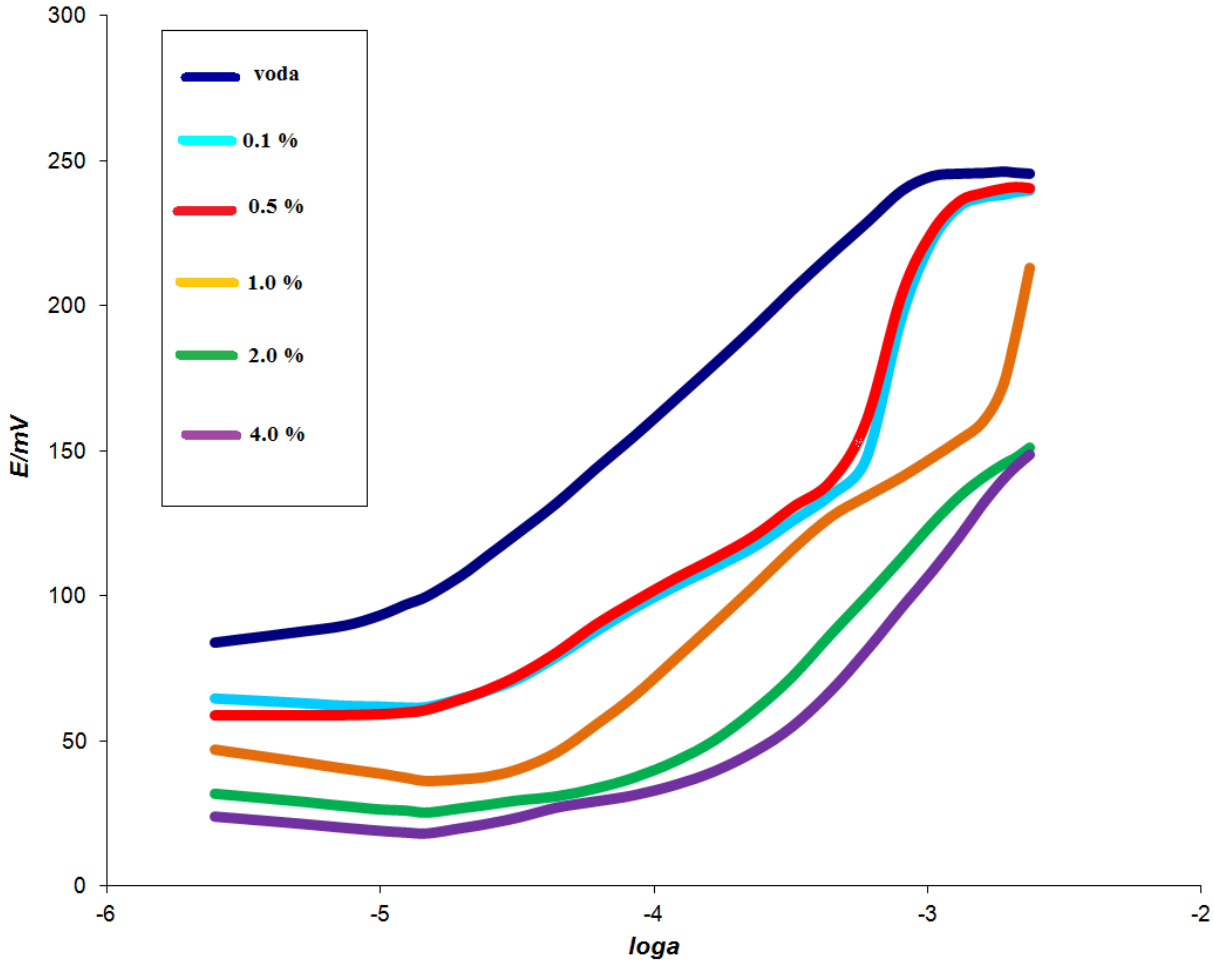
Slika 9: Titracijska krivulja otopine kationskog tenzida heksadecil-trimetil amonijevog bromid (HTAB) anionskim tenzidom, DDS (3.98 x 10^{-3} mol/dm^{-3}) i njezina prva derivacija (puna linija)

4.2. Potenciometrijsko određivanje interakcije amiloze i heksadecil-trimetil amonijevog bromida

Na početku eksperimenta pretpostavili smo da amiloza zbog svoje helikalne strukture ima mogućnost stvaranja spiralne zavojnice u čiju se šupljinu mogu ugraditi druge jedinice, u ovom slučaju to je kationski tenzid heksadecil-trimetil amonijev bromid. Isto tako, tenzidi kao površinske aktivne tvari sastoje se od hidrofilnog i hidrofobnog dijela, gdje je hidrofilni dio orijentiran prema vodi. Upravo zbog ovog hidrofobnog, masnog ugljikovodičnog lanca kationski tenzid HTAB ulazi u heliks amiloze.

Kationski tenzid HTAB dodavali smo otopini amiloze, gdje je amiloza u otopinama bila u različitim udjelima. U interakciji amiloze i kationskog tenzida HTAB dolazi do

stvaranja adsorpcijsko inkluzijskog kompleksa. Do stvaranja kompleksa je došlo zbog interakcije amiloze, odnosno njezine helikalne stukture koja posjeduje hidrofobnu dodirnu površinu na koju se adsorbira kationski tenzid HTAB ulazeći u njezin heliks. Kako smo povećavali udio amiloze u otopini kationski tenzid se sve više vezao za amilozu koja je linearna molekula što nam pokazuje kritična micelarna koncentracija (CMC).



Slika 10: Interakcija različitih udjela amiloze u otopini (0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 4%) i kationskog tenzida HTAB

Na slici 10. je vidljivo kako se povećanjem udjela amiloze kritična micelarna koncentracija pomiče u desno, što znači da se tenzid može otapati pri većim koncentracijama od definirane CMC.

Također, na Slici 10. se može uočiti da se najmanje tenzida otapa u 0.5%-tnoj otopini amiloze, dok se najviše tenzida veže u interakciji s 4%-tnom otopinom amiloze. Povećanjem udjela amiloze dolazi do sve većeg broja interakcija s HTAB, gdje se sve više tenzida veže na molekulu amiloze, što u konačnici dovodi do otapanja viših koncentracija tenzida (Slika 10).

5. Zaključak

Na temelju dobivenih rezultata provedenog eksperimenta može se zaključiti:

- da se tenzidnom elektrodom može pratiti interakcija amiloze i kationskog tenzida heksadecil-trimetil amonijevog bromida

- da se kritična micelarna koncentracija heksadecil-trimetil amonijevog bromida pomiče prema većim koncentracijama povećanjem udijela amiloze u otopini, što omogućava otapanje većih količina tenzida

- da se nagib odgovora tenzidne elektrode naglo povećava povećanjem udijela amiloze u otopini, jer nastaje više inkluzijskog kompleksa amiloza – HTAB

- potrebna su daljnja viskozimetrijska istraživanja za dodatnu karakterizaciju inkluzijskog kompleksa amiloza – HTAB

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.] G. L. Hasenhuettl, R. W. Hartel, *Food emulsifiers and ther applications*, Springer Science + Business media, LLC, 2008

[4.] I. Piljac: *Elektroanalitičke metode*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

[5.]A. Evans: *Potentiometry and Selective Electrodes*, London, 1987.

[6.] David Harvey: *Modern Analytical Chemistry*, Boston, 2000.

[7.] BeMiller, J. N.; Whistler, R. L.: *Starch: Chemistry & Technology*, 3rd Ed. Academic Press, SAD, Kanada, UK, 2009.

[8.] Ačkar, Đ.; Babić, J.; Šubarić, D.; Kopjar, M.; Miličević, B.*: Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin*. Carbohydrate Polymers, 81:76-82, 2010

[9.] 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

[10.] M. Egermayer, *Complexation between hydrophobically modified polymers and amylose*, Physical Chemistry 1, Lund University, May 2003

[11.] J.A. Putseys, L. Lamberts, J.A. Delcour, *Amylose-inclusion complexes: Formation, identity andphysico-chemical properties,* Journal of Cereal Science 51, 2010, str. 238-247

[12.] 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

[13.] J. Merta, P. Stenius, *Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants*, Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects, 149, 1999, str. 367–377

[14.] 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

[15.] D. Šubarić; J. Babić; Đ. Ačkar: *Modificiranje škroba radi proširenja primjene*, Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi, 1(2012), str. 247-258