



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Thermodynamic study on micellization of tetradecyltrimethylammonium bromide surfactant in mixes methanol/ethanol/propanol + water and Ponceau 4R and Sunset yellow FCF dyes using of conductometric measurement

Fatemeh Davoudi^a, Hamid Dezhampanah^{a,b,*}, Bahram Ghalami-Choobar^{a,b}

^aDepartment of Chemistry, University Campus 2, University of Guilan, Rasht, Iran

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 01/Feb/2022

Revised: 22/May/2022

Accepted: 24/May/2022

Keywords:

Conductometric, Micellisation; propanol, Ponceau 4R and Sunset yellow FCF, etradecyltrimethylammonium bromide.

ABSTRACT

In this work, the micellization behavior of tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) surfactant was investigated in aqueous solvent mixtures of methanol, ethanol and propanol on different mass fractions (10-30%) and aqueous solution of Ponceau 4R and Sunset yellow FCF dyes at concentrations (0.001-0.007mM) based on conductometric technique at T=(298-313)K. The critical micelle concentration (CMC) values and dissociation degrees of TTAB surfactant were determined. The obtained results showed that the CMC value increases with rising of methanol and ethanol mas fractions but the CMC value decreases with rising of propanol mas fractions. Also, the obtained results indicated that the CMC value decreases with concentration increasing of Ponceau 4R and Sunset yellow FCF dyes. In addition, thermodynamic properties such as the Gibbs energy, enthalpy and entropy of micellization were calculated as a function of temperature, dye concentration and alcohol mass fractions.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.25943.2044>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Physical Chemistry. E-mail address: h.dpanah@guilan.ac.ir

How to cite this article: Dezhampanah, H., Ghalami-Choobar, B., & Davoudi, F. (2022). Thermodynamic study on micellization of tetradecyltrimethylammonium bromide surfactant in mixes methanol/ethanol/propanol+ water and Ponceau 4R and Sunset yellow FCF dyes using of conductometric measurement. *Applied Chemistry*, 18(66), 159-172. (in Persian)

بررسی ترمودینامیکی مایسلی شدن سورفاکتانت تترا دسیل تری متیل آمونیوم برمید در مخلوط های متانول/اتانول/ پروپانول + آب و رنگینه های سان ست یلو /پانسوآ رد + آب با استفاده از هدایت سنجی

فاطمه داودی^۱، حمید دژم پناه^{۱*}، بهرام قلمی چوبر^۲

^۱رشت، دانشگاه گیلان، پردیس دانشگاهی، گروه شیمی

^۲رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۰۰/۱۱/۱۲ تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۳/۰۱ تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۳/۰۳

چکیده

در این تحقیق رفتار مایسلی شدن سورفاکتانت تترا دسیل تری متیل آمونیوم برمید (TTAB) در درصد های جرمی مختلف از مخلوط حلال های آبی متانول، اتانول، و پروپانول (۱۰-۳۰ در صد) و غلظت های مختلفی از محلول های آبی رنگینه های پانسوآ رد و سان ست یلو (۰/۰۱ تا ۰/۰۷ میلی مولار) با استفاده از تکنیک هدایت سنجی در دماهای مختلف (۲۹۸ تا ۳۱۳ درجه کلونین)، مورد بررسی قرار گرفت و تغییرات نقطه بحرانی مایسلی شدن و درجه یونش آن تعیین شد. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش درصد جرمی متانول و اتانول غلظت بحرانی مایسلی شدن و درجه یونش افزایش می یابد اما با افزایش پروپانول غلظت بحرانی مایسلی شدن کاهش می یابد و با افزایش در صد جرمی پروپانول کاهش بیشتری را نشان می دهد. همچنین رفتار مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB در غلظت های مختلفی از رنگینه پانسوآ رد و سان ست یلو + آب در دماهای ۲۹۸ تا ۳۱۳ درجه کلونین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که رنگینه های پانسوآ رد و سان ست یلو موجب کاهش غلظت بحرانی مایسلی شدن می شوند و با افزایش غلظت رنگینه کاهش بیشتری صورت می گیرد. همچنین در این تحقیق، کمیت های ترمودینامیکی مانند ΔS° ، ΔH° ، ΔG° در دماها و حلال های مختلف و غلظت های مختلفی از رنگینه ها محاسبه شد.

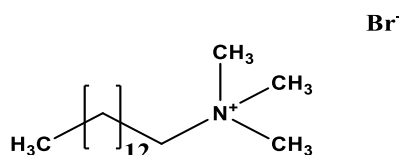
کلمات کلیدی: هدایت سنجی، مایسلی شدن، تترا دسیل تری متیل آمونیوم برمید، متانول، اتانول، پروپانول، پانسوآ رد و سان ست یلو.

۱- مقدمه

سورفاکتانت ها موادی هستند که تقریباً در تمامی صنایع شیمیایی از جمله مواد شوینده، نفت، داروسازی، مواد غذایی، صنایع نساجی، آفت کش ها، رنگ سازی، کشاورزی، معدن و جوهرسازی کاربرد بسیار زیادی دارند [۱-۳]، همچنین این مواد به عنوان مواد پر کننده در برخی صنایع، امولسیون سازی، مواد مرطوب کننده، فوم سازی، عوامل حل کننده، برای کنترل رئولوژیک و اصلاح سطح کاربرد دارند [۴،۵]. علاوه بر این سورفاکتانت های کاتیونی دارای خواص ضد باکتری، آنتی استاتیک و خواص مهار کننده خوردگی می باشند [۶،۷]. رفتارهای تجمعی و مایسلی شدن انواع مختلف سورفاکتانت ها از جمله سورفاکتانت های

آنیونی، کاتیونی، سورفاکتانت های غیر یونی و برخی از سورفاکتانت های دوتایی[□] در چند سال گذشته به طور گسترده در حلال های آبی و آلی مانند الکل ها [۸-۱۰]، دیول ها، گلیکول اتر ها و استرها مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱، ۱۲]. از آنجا که بیشتر خواص کاربردی سورفاکتانت ها به تجمع و مایسلی شدن آنها بستگی دارد بنابراین تحقیقات زیادی به این حوزه از دانش متمرکز شده است. [۱۳-۱۵]. اخیرا رن و همکاران مکانیسم مایسلی شدن و رفتار خود تجمعی سورفاکتانت آمینو سولفات را در حضور الکل های متانول، اتانول، و ۱-پروپانول مورد مطالعه قرار دادند [۸]. همچنین رن و همکاران اثر طول زنجیر الکلی روی رفتار مایسلی شدن سورفاکتانت های آمینو سولفات و اکتادوسیل آمونیوم بروماید مورد بررسی قرار دادند [۸]. ماراگونی و همکاران خواص ترمودینامیکی سدیم دودسیل سولفات و دودسیل تری متیل آمونیوم برومید در حضور الکل های ۱-پروپانول، ۱-بوتانول و ۱-پنتانول با استفاده روش هدایت سنجی بررسی کردند و انرژی آزاد گیبس میسل شدن را بصورت تابعی از دما و غلظت الکل تعیین کردند [۱۰]. همچنین، مطالعات متعددی در مورد رفتار سورفاکتانت در محلول های مختلفی مانند آب-الکل، آب-گلیکول، آب-گلیکول-اتر و آب-دیول و همچنین برهمکنش های سورفاکتانت های مختلف با رنگینه ها صورت گرفته است [۱۶-۱۹]

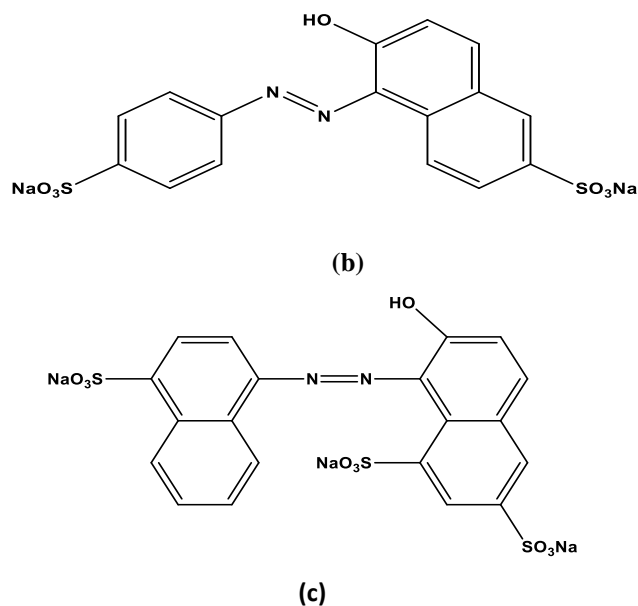
غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC)، درجه حلالیت یونی (α)، شکل و اندازه میسل و همچنین چگونگی تشکیل میسل در آب و یا دیگر حلال های قطبی و غیر قطبی و تاثیر حلال بر روی زمان تشکیل میسل از فاکتور هایی هستند که می توان برای درک خواص کاربردی سورفاکتانت ها مورد بررسی قرار داد [۲۰-۲۲]. در بین حلالها، الکل ها به دلیل برهمکنش با سورفاکتانت ها و همچنین پیوند هیدروژنی با آب، نقش مهمی بر روی فرایند تشکیل میسل دارند [۲۳-۲۶]. در این تحقیق، اثرات دما و مخلوط آبی حلال هایی مانند متانول، اتانول، پروپانول و افزودن رنگینه هایی مانند پانسوآرد و سان ست یلو بر روی مایسلی شدن سورفاکتانت تترا دسیل تری متیل آمونیوم برومید (TTAB)[□] با استفاده از روش هدایت سنجی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت بحرانی مایسلی شدن و درجه یونش سورفاکتانت تعیین شد و سپس کمیت های ترمودینامیکی مانند ΔS° ، ΔH° ، ΔG° در دماها و مخلوط حلال های مختلف و غلظت های مختلفی از رنگینه ها محاسبه شد.



(a)

a Gemini surfactants

b Tetradecyltrimethylammonium bromide



شکل ۱- ساختار شیمیایی تترا دسیل تری متیل آمونیوم برومید (a)، سان ست یلو (b) و پانسوآ رد (c).

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و رنگینه های مورد استفاده

مواد مورد استفاده در این تحقیق به همراه فرمول شیمیایی و درجه خلوص آنها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. مواد مورد استفاده

نام ماده	فرمول شیمیایی	در صد خلوص	شرکت سازنده
تترا دسیل تری متیل آمونیوم برومید	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$	۹۹	مرک
سان ست یلو	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$	۹۸	مرک
پانسوآ رد	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$	۹۸	مرک
متانول	$\text{C}_1\text{H}_4\text{O}$	۹۶	مرک
اتانول	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	۹۸	مرک
پروپانول	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	۹۷	مرک

۲-۲ دستگاهها و تجهیزات مورد استفاده

در این تحقیق به منظور به دست آوردن هدایت های ویژه در دماها، درصد های حجمی و غلظت های مختلف سیستم های مورد آزمایش از هدایت سنج دیجیتالی مدل Martini Mi 180 کالیبره شده با محلول استاندارد پتاسیم کلرید و با ثابت سل ۰/۰۰۹ استفاده شد. سرنگ هامیلتونی، میکروپیپت های مدل Brand با محدوده اندازه گیری حجمی ۲-۲۰، ۲۰-۲۰۰، و ۱۰۰-۱۰۰۰ میکرولیتر، ترازوی دیجیتال A&D سری ORION و مدل HR-200 با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم و دستگاه همزن مغناطیسی و دستگاه حمام آب مدل GFL مجهز به سیستم پمپ و ترموستات به منظور کنترل دما و دماسنج جیوه ای و یک سل دوجداره جهت انجام فرایند مایسلی شدن استفاده گردید.

۲-۳ روش کار: نحوه اندازه گیری مایسلی شدن سورفاکتانت در دماها و حلاهای مختلف

به منظور تعیین غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB ابتدا در داخل دستگاه سل دو جداره مجهز به دماسنج جیوه ای با دقت ۰/۱ درجه سانتیگراد و یک همزن مغناطیسی مقدار ۲۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر ریخته و پس از تثبیت دمای 25°C بوسیله حمام ترموستات مجهز ، بوسیله دستگاه هدایت سنج ، هدایت آن را اندازه گیری شد. سپس آزمایش را با افزودن متوالی ۱۰۰ میکرولیتر محلول سورفاکتانت ۰/۰۵ مولار با استفاده از سرنگ هاملتونی، در داخل سل دو جداره ادامه می دهیم و برای هر بار افزایش سورفاکتانت و همزدن و تثبیت دمای 25°C مقدار هدایت محلول را اندازه گیری نموده و ثبت گردید. تعداد آزمایشات انجام شده با افزایش سورفاکتانت بین ۳۰ تا ۳۵ بوده و این آزمایش برای تعیین غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB در دماهای ۳۰ و ۳۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد بطور جداگانه انجام گردیده است.

به منظور مطالعه غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB در مخلوط حلالی، ابتدا محلولهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی از الکل‌های متانول (CH_3OH)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، پروپانول ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) و ۱-بوتانول ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) در آب دوبار تقطیر تهیه گردید سپس آزمایش تعیین غلظت مایسلی شدن در مخلوط حلال آب-الکل مطابق با روش گفته شده در داخل سل دو جداره برای هر مخلوط حلالی جداگانه و در دمای مشخص انجام گردیده و نتایج ثبت گردید.

جهت بررسی تاثیر رنگینه های سان ست یلو و پانسوارد بر مقدار غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB، ابتدا محلولهای آبی با غلظتهای ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۰۷ مولار هریک از رنگینه ها تهیه گردید سپس آزمایش مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB در محلولهای آبی هریک از رنگینها به غلظت مشخص در داخل سل دو جداره انجام گردید.

۲-۳ محاسبات پارامترهای ترمودینامیکی

به منظور مطالعه پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی استاندارد مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB ابتدا نمودار هدایت ویژه بر حسب غلظت سورفاکتانت TTAB ترسیم گردید سپس می توان از محل تقاطع خطوط مماس، غلظت دقیق مایسلی شدن (CMC) و مقادیر شیب خطوط مماس بر این نمودار در قبل و بعد از نقطه CMC (نقطه تغییر شیب نمودار) را محاسبه می نماییم. β درجه یونش را با استفاده از معادله (۲) محاسبه می نماییم، که در این رابطه، a و b به ترتیب نشان دهنده ی شیب خطوط مماس در بعد و قبل از نقطه مایسلی شدن می باشد.

$$\beta = \frac{a}{b} \quad (1)$$

در این معادله β نشان دهنده ی درجه یونش، با مشخص نمودن غلظت دقیق CMC سورفاکتانت شرایط مختلف می توان با استفاده از معادله (۱)، ΔG° (انرژی آزاد گیبس) را محاسبه کرد [۱، ۱۰].

$$\Delta G^\circ = (2 - \beta)RT \ln X_{cmc} \quad (2)$$

که در این معادله R ثابت جهانی گاز می باشد و T دما بر حسب کلوین و X_{cmc} جز مولی سورفاکتانت در نقطه CMC است.

سپس آنتالپی استاندارد و آنتروپی استاندارد را می توان از روابط (۳) و (۴) محاسبه نمود.

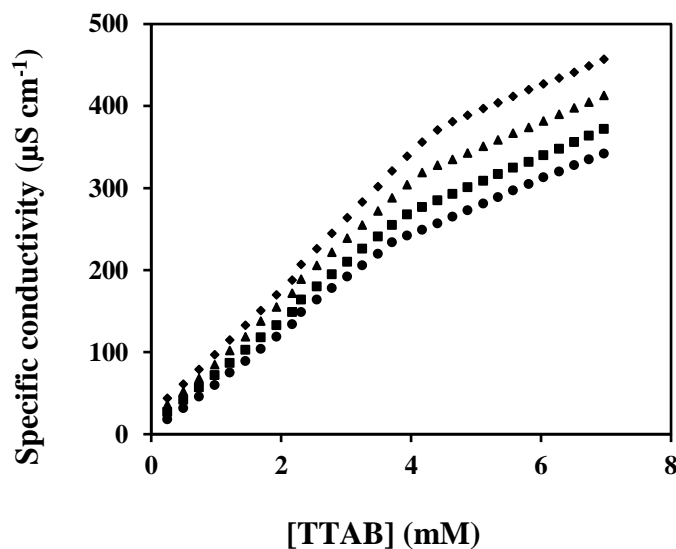
$$-\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = (2 - \beta) \left[\frac{\partial \ln X_{cmc}}{\partial T} \right] \quad (3)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{1}{T} (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) \quad (4)$$

۳- بحث و نتایج

۳-۱- تاثیر مخلوط حلالی آب-الکل و افزایش دما بر روی غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB

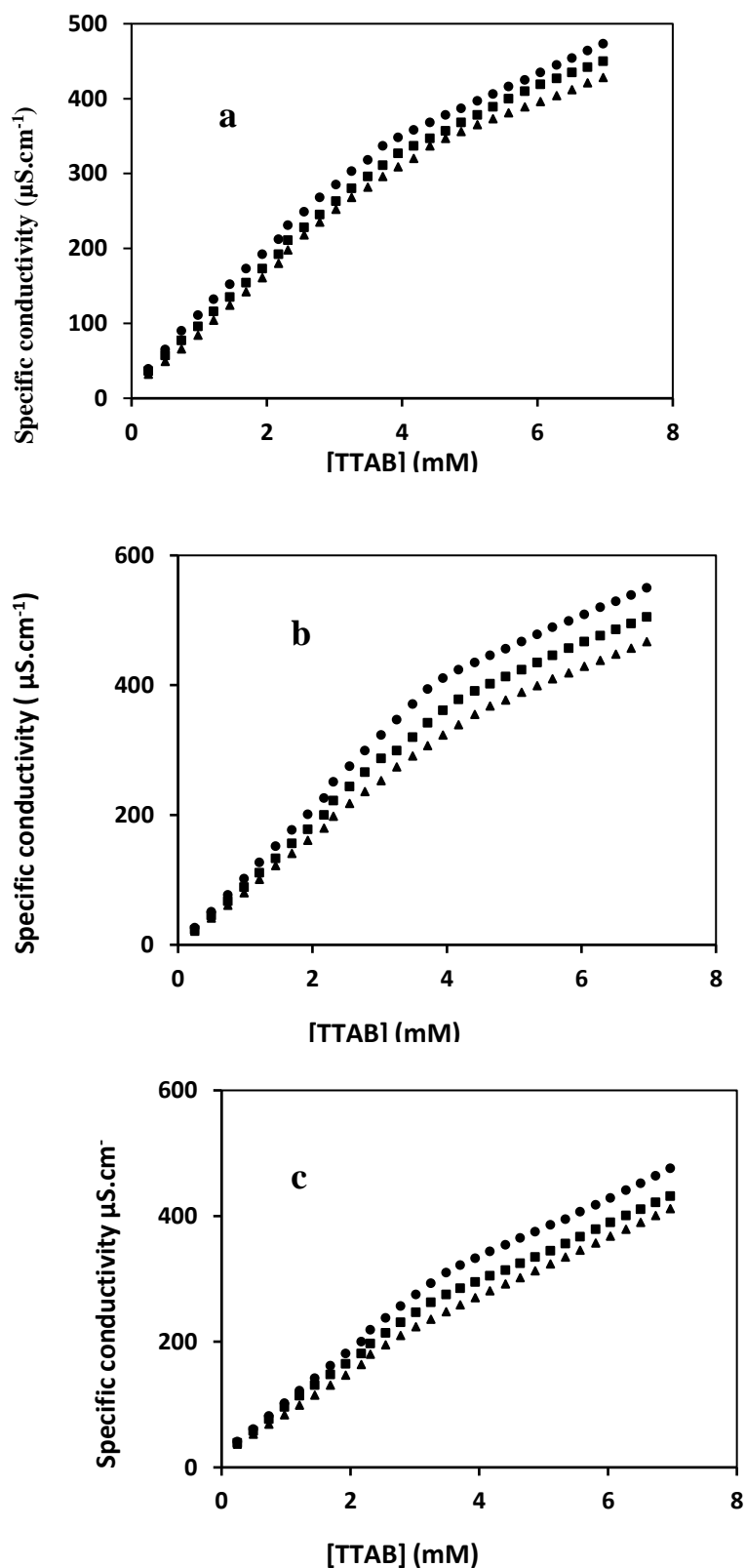
نمودار تغییرات هدایت ویژه بر حسب غلظت سورفاکتانت تترا دسیل تری متیل آمونیوم برمید، در آب خالص در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۳۱۳ درجه کلوین ترسیم گردیده و در شکل (۲) نشان داده شده است. مقادیر غلظت های مایسلی شدن مطابق با روش گفته از طریق ترسیم خطوط مماس محاسبه گردید و داده های غلظتی مایسل شدن TTAB در جدول ۲ آمده است همانطور که مشاهده می شود مقادیر غلظت مایسل شدن TTAB با افزایش دما کاهش یافته است که این کاهش غلظت مربوط به افزایش تحرکات مولکولی در نتیجه افزایش دما که باعث کاهش تجمع مولکولی و نیروهای بین مولکولی سورفاکتانت می شود. در نتیجه غلظت مایسلی شدن در اثر افزایش دما افزایش می یابد..



شکل (۲) - نمودار تغییرات هدایت ویژه نسبت به تغییرات دما برای سورفاکتانت TTAB در حلال آب و در دماهای (●T=298.2K، ■T=303.2K، ▲T=308.2K، ◆T=313.2K)

جدول (۲) - مقدار غلظت مایسلی شدن (CMC) سورفاکتانت TTAB در دماهای مختلف در حلال آب				
۳۱۲/۲	۳۰۸/۲	۳۰۳/۲	۲۹۸/۲	دمای مورد آزمایش (کلوین)
۴/۳۱	۴/۱۱	۳/۸۹	۳/۶۷	CMC

نمودار هدایت بر حسب غلظت سورفاکتانت TTAB در درصدهای مختلفی از مخلوط حلالی آب-متانول ، آب-اتانول ، آب-پروپانول در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۳۱۳ درجه کلوین ترسیم گردیده در شکل (۳) نشان داده شده است. مقادیر غلظت های مایسلی شدن مطابق با روش ترسیم خطوط مماس محاسبه گردید و دادهای غلظتی مایسل شدن TTAB در جدول ۳ آمده است. برای مخلوط حلالی آب-متانول ، آب-اتانول در همه دماها با افزایش غلظت متانول و اتانول در مخلوط حلال (افزایش درصد وزنی) مقدار غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB افزایش می یابد که این افزایش غلظت مایسلی شدن به تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای متانول با آب و مولکولهای اتانول با آب مربوط می گردد که تشکیل این پیوند هیدروژنی باعث افزایش نیروهای آب گریزی (هیدروفوب) سورفاکتانت شده و مانع تشکیل مایسل در غلظتهای کمتر از غلظت مایسلی سورفاکتانت در حلال آب می گردد. در نتیجه تشکیل مایسل در غلظت بالاتری از سورفاکتانت اتفاق می افتد. این افزایش غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت در مخلوط حلالی آب-اتانول نسبت به مخلوط حلالی آب-متانول بیشتر است که این به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی قوی تر مولکولهای اتانول نسبت به مولکولهای متانول در آب است. در مخلوط حلالی آب-پروپانول در همه دماها با افزایش غلظت پروپانول در مخلوط حلال مقدار غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB کاهش می یابد که این به دلیل کاهش دی الکتریک حلال در نتیجه افزایش محلول پروپانول می باشد. است. مقادیر غلظت مایسل شدن سورفاکتانت TTAB در مخلوط حلالی همه الکلهای همانطور که در شکل (۳) و داده های جدول-۳ نشان داده شده است با افزایش دما از ۲۹۸ تا ۳۱۳ درجه کلوین به دلیل افزایش تحرک مولکولی سورفاکتانت افزایش می یابد.



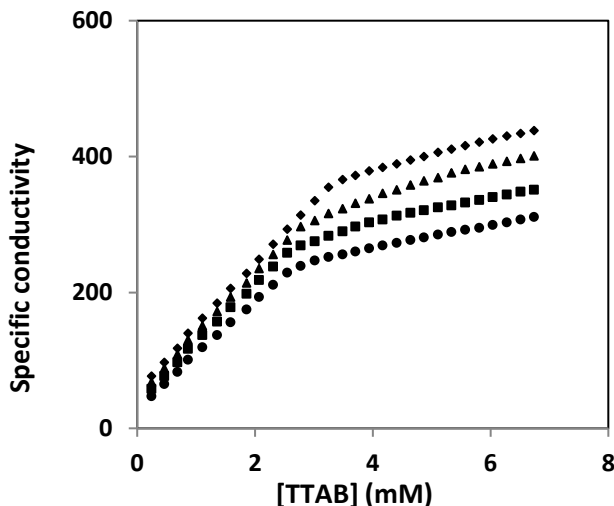
شکل (۲). نمودار هدایت بر حسب غلظت سورفاکتانت TTAB در درصدهای (●=10%، ■=20%، ▲=30%) از مخلوط حلالی آب-متانول (a)، آب-اتانول (b)، و آب-پروپانول (c) در دمای ۲۹۸ K

جدول (۳). مقدار CMC به دست آمده برای سورفاکتانت TTAB در حلال های متانول، اتانول، و پروپانول با درصد های حجمی مختلف در دماهای ۲۹۸ تا ۳۱۳ درجه کلون

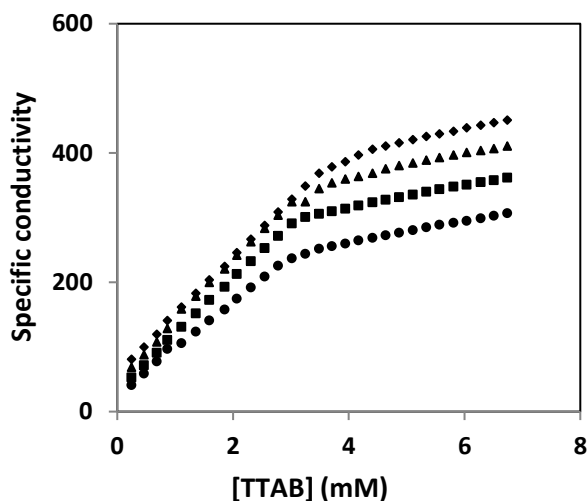
درصد وزنی	متانول			اتانول پروپانول		
	T=298.2 K			T=303.2 k		
٪۱۰	۳/۶۱۱	۳/۸۷	۳/۴۲	۳/۹۵	۴/۱۴	۳/۶۵
٪۲۰	۳/۸۴	۴/۰۸	۳/۱۹	۴/۱۴	۴/۳۶	۳/۴۲
٪۳۰	۴/۱۱	۴/۲۸	۳/۰۵	۴/۳۸	۴/۶۰	۳/۲۲
درصد وزنی	متانول			اتانول پروپانول		
	T=308.2 K			T=313.2 K		
٪۱۰	۴/۱۷	۴/۳۸	۳/۸۸	۴/۳۴	۴/۵۷	۴/۰۵
٪۲۰	۴/۳۶	۴/۵۶	۳/۶۷	۴/۵۴	۴/۷۸	۳/۸۶
٪۳۰	۴/۵۱	۴/۷۵	۳/۴۶	۴/۷۵	۴/۹۶	۳/۶۸

۳-۲ بررسی اثرات رنگینه ها بر روی غلظت مایسلی شدن TTAB

نمودار هدایت بر حسب غلظت سورفاکتانت TTAB در غلظت های مختلفی از رنگینه های پانسوآرد و سان ست یلو در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۳۱۳ درجه کلون ترسیم گردیده در شکل (۳) نشان داده شده است. مقادیر غلظت های مایسلی شدن مطابق با روش ترسیم خطوط مماس محاسبه گردید و داده های غلظتی مایسل شدن TTAB در جدول-۴ آمده است. مقادیر غلظت های مایسلی شدن TTAB برای غلظت های مختلف از هر دو رنگینه و در همه دماها با افزایش غلظت رنگینه ها مقدار غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB افزایش می یابد که این افزایش غلظت مایسلی شدن با توجه به ساختار مولکولی رنگینه ها که باعث القاء نیروهای الکترواستاتیک و واندروالسی به مولکول های سورفاکتانت شده و در نتیجه تشکیل مایسل در غلظت پایین تری از سورفاکتانت اتفاق می افتد.



(a)



(b)

شکل (۳). نمودار هدایت بر حسب غلظت سورفاکتانت TTAB در غلظت ۰,۰۰۷ مولار از سان ست یلو (a)، پانسوارد (b)، در دماهای مختلف (●T=298.2K، ■T=303.2K، ▲T=308.2K، ◆T=313.2K)

جدول (۴) CMC در دماهای ۲۹۸ تا ۳۱۳ درجه کلوین برای غلظت‌های مختلفی از رنگینه‌های سان ست یلو و پانسوارد در آب

CMC	آب + سورفاکتانت + پانسوارد				آب + سورفاکتانت + سان ست یلو			
	C=0.001	C=0.003	C=0.005	0.007	C=0.001	C=0.003	C=0.005	C=0.007
T=298.2	۳/۵۷	۳/۴۹	۳/۳۴	۲/۹۱	۳/۲۳	۳/۰۹	۲/۹۳	۲/۷۵
T=303.2	۳/۷۶	۳/۶۹	۳/۵۲	۳/۰۷	۳/۴۰	۳/۲۶	۳/۰۸	۲/۹۲
T=308.2	۳/۹۷	۳/۷۵	۳/۶۷	۳/۲۳	۳/۵۶	۳/۴۲	۳/۲۵	۳/۱۰
T=313.2	۴/۱۶	۳/۹۴	۳/۸۲	۳/۳۹	۳/۷۲	۳/۵۸	۳/۴۱	۳/۲۶

۳-۳ پارامترهای ترمودینامیکی

با استفاده از مقادیر غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB در دماهای مختلف، می‌توان انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی سورفاکتانت TTAB در حلال آب و در مخلوط حلال آب-الکل با استفاده از معادلات ۲ تا ۴ محاسبه کرد. این محاسبات انجام

گردیده و داده‌های ترمودینامیکی محاسبه شده و در جدول ۵ نشان داده شده است. با توجه به داده‌های ترمودینامیکی مقادیر انرژی گیبس استاندارد مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB در همه مخلوط‌های حلال آب-الکل خودبخودی است. که در این فرایند خودبخودی مایسلی شدن، مقادیر آنتالپی و انتروپی استاندارد نقش مهمی دارند.

جدول (۵) درجه یونیزاسیون، انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی سورفاکتانت TTAB در آب و در مخلوط آب-الکل با درصد های مختلف الکل در دمای ۲۹۸ درجه کلون

حلال	β	ΔG°	ΔH°	ΔS°
متانول ۱۰٪	۰/۵۲۰	-۳۳/۹۲	-۷/۷۶	۰/۰۸۸
متانول ۲۰٪	۰/۵۱۶	-۳۳/۷۷	-۸/۰۵	۰/۰۸۶
متانول ۳۰٪	۰/۵۱۲	-۳۳/۹۲	-۸/۰۵	۰/۰۸۶
اتانول ۱۰٪	۰/۵۲۸	-۳۳/۴۷	-۸/۲۷	۰/۰۸۴
اتانول ۲۰٪	۰/۵۱۸	-۳۳/۵۲	-۸/۰۵	۰/۰۸۵
اتانول ۳۰٪	۰/۵۰۵	-۳۳/۶۴	-۸/۱۳	۰/۰۸۵
پروپانول ۱۰٪	۰/۴۷۷	-۳۴/۹۸	-۸/۲۱	۰/۰۸۹
پروپانول ۲۰٪	۰/۲۶۵	-۴۰/۰۱	-۸/۱۴	۰/۱۰۷
پروپانول ۳۰٪	۰/۲۴۶	-۳۳/۵۳	-۸/۰۵	۰/۱۰۹

۴-۴ پارامترهای ترمودینامیکی

در این تحقیق غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت تترا دسیل تری متیل آمونیوم برمید به روش هدایت سنجی در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۳۱۳ درجه کلون، از طریق رسم نمودار هدایت ویژه بر حسب غلظت، بدست آورده شد. نتایج به دست آمده نشان دادند که با افزایش دما نقطه ی بحرانی مایسلی شدن سورفاکتانت عدد بزرگتری را نشان می دهد یعنی با افزایش دما میسل دیرتر تشکیل می شود و افزایش دما تا حدودی از تجمع میسل جلوگیری می کند.

سپس تأثیر مخلوط آبی حلال های مختلف (متانول، اتانول، و پروپانول) با در صد های جرمی مختلف و در دماهای مختلف بر روی غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت تترا دسیل تری متیل آمونیوم برمید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان دادند که که بسته به نوع الکل مورد استفاده آن به عنوان حلال و افزایش درصد حجمی، ممکن است میسل دیرتر و یا زودتر تشکیل شود، در واقع متانول و اتانول با توجه به پیوند هیدروژنی قوی که با آب تشکیل می دهند خاصیت آبگریزی را بیشتر می کنند و موجب می شوند میسل دیرتر تشکیل شود و تجمع میسل شدن در غلظت بالاتری اتفاق بیفتد اما پروپانول اثر کمتری بر روی غلظت میسل داشت. اثرات رنگینه هایی مانند سان ست یلو و پانسوا رد نیز بر روی تشکیل میسل در دماها و غلظت های مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج به دست آمده نشان دادند که این دو رنگینه موجب کاهش غلظت مایسلی شدن سورفاکتانت TTAB می شود.

همچنین محاسبه مقادیر توابع ترمودینامیکی مایسلی شدن از جمله انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی استاندارد نشان داد که هم آنتالپی و هم آنتروپی در خود به خودی بودن فرایند مایسلی شدن مهم هستند.

۵- تقدیر و تشکر

همه نویسندگان حاضر در این مقاله از دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه و پردیس دانشگاهی دانشگاه گیلان برای فراهم آوردن امکانات لازم برای کار پژوهشی ارایه شده، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

۶-مراجع

- [1] Kumar, G., & Chauhan, M. S. (2018). Conductometric investigations of surfactant behavior in aqueous polar aprotic organic additives. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 710-715.
- [2] Li-Sheng Hao, Ni Yang, Guang-Yu Xu, Yun-Feng Jia, Qian Liu, Yan-Qing. (2016) Nan Specific ion effects on the micellization of aqueous mixed cationic/anionic surfactant systems with various counterions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 504, 161–173
- [3] Akram, M., Yousuf, S., & Sarwar, T. (2014). Micellization and interfacial behavior of 16-E2-16 in presence of inorganic and organic salt counterions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, 281-290.
- [4] Ramadan, M. S., El-Mallah, N. M., Nabil, G. M., & Abd-Elmenem, S. M. (2019). Hydrophobic effect for anionic dye-cationic surfactant interaction in aqueous and mixed solvent. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(8), 1110-1120.
- [5] Abezgauz, L., Kuperkar, K., Hassan, P. A., Ramon, O., Bahadur, P., & Danino, D. (2010). Effect of Hofmeister anions on micellization and micellar growth of the surfactant cetylpyridinium chloride. *Journal of colloid and interface science*, 342(1), 83-92.
- [6] Pal, A., & Chaudhary, S. (2014). Ionic liquids effect on critical micelle concentration of SDS: Conductivity, fluorescence and NMR studies. *Fluid Phase Equilibria*, 372, 100-104.
- [7] Rub, M. A., Azum, N., Khan, S. B., Marwani, H. M., & Asiri, A. M. (2015). Micellization behavior of amphiphilic drug promazine hydrochloride and sodium dodecyl sulfate mixtures at various temperatures: effect of electrolyte and urea. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 532-543.
- [8] Huang, J., & Ren, Z. H. (2020). Mechanism on micellization of amino sulfonate amphoteric surfactant in aqueous solutions containing different alcohols and its interfacial adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 316, 113793.
- [9] Sheng, R., Ding, Q. Y., Ren, Z. H., Li, D. N., Fan, S. C., Quan, X. F., ... & Qian, Z. B. (2021). Interfacial and micellization behavior of binary mixture of amino sulfonate amphoteric surfactant and octadecyltrimethyl ammonium bromide: Effect of short chain alcohol and its chain length. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116064.
- [10] MacDonald, S., MacLennan, S., & Marangoni, D. G. (2020). Calorimetric determination of the thermodynamics of alcohol-surfactant mixed micelle formation: Temperature and concentration effects. *Journal of Molecular Liquids*, 302, 112531.

- [11] Ren, Z. H., Huang, J., Luo, Y., Zheng, Y. C., Mei, P., Yu, W. C., ... & Li, F. X. (2016). Effect of isopropanol on the micellization of binary mixture containing amino sulfonate amphoteric surfactant in aqueous solution: mixing with sodium dodecylbenzene sulfonate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 482-487.
- [12] Dezhampannah, H., Ghalami Choobar, B., Ansari, R., & Firouzi, R. (2013). Conductometric studies of the interaction of acid green 25 with cationic alkyltrimethylammonium bromide surfactants. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 7(1), 39-48.
- [13] Alam, M. M., Molla, M. R., Rana, S., Rub, M. A., Azum, N., Hoque, M. A., & Kabir, S. E. (2019). Aggregation behavior of cetyltrimethylammonium bromide and tetradecyltrimethylammonium bromide in aqueous/urea solution at different temperatures: Experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 766-777.
- [14] Kabir-ud-Din, N., Rub, M. A., & Naqvi, A. Z. (2011). Self-association behavior of amitriptyline hydrochloride as a function of temperature and additive (inorganic salts and urea) concentration. *Colloid Surf B*, 82, 87-94.
- [15] Roik, N. V., Belyakova, L. A., & Dziasko, M. O. (2021). Solubilization of azo dyes by cetyltrimethylammonium bromide micelles as structure control factor at synthesis of ordered mesoporous silicas. *Journal of Molecular Liquids*, 328, 115451.
- [16] Akhlaghi, N., & Riahi, S. (2019). Salinity effect on the surfactant critical micelle concentration through surface tension measurement. *Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology*, 8(4), 50-63.
- [17] Hosseinzade Khanamiri, H., Baltzersen Enge, I., Nourani, M., Stensen, J. Å., Torsæter, O., & Hadia, N. (2016). EOR by low salinity water and surfactant at low concentration: impact of injection and in situ brine composition. *Energy & Fuels*, 30(4), 2705-2713.
- [18] Nadeem, S. M. S., & Ullah, S. M. R. (2020). The study of ionic interactions of monovalent electrolytes in aqueous polyvinyl alcohol and polyacrylamide by conductance method. *Ionics*, 26, 2927-2940.
- [19] Shekaari, H., Zafarani-Moattar, M. T., Faraji, S., & Mokhtarpour, M. (2018). Thermophysical properties of ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate in organic solvents at dilute region. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 547-555.
- [20] Abbasi Awal, H., Ghasemzadeh, B., & Naseri, A. (2017). Thermodynamic study of the ion-pair complexation equilibria of dye and surfactant by spectral titration and chemometric analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 4(2), 307-317.
- [21] Hosseinzadeh, R., Maleki, R., Matin, A. A., & Nikkhahi, Y. (2008). Spectrophotometric study of anionic azo-dye light yellow (X6G) interaction with surfactants and its micellar solubilization in cationic surfactant micelles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(4), 1183-1187.

- [22] Kumar, G., & Chauhan, M. S. (2018). Conductometric investigations of surfactant behavior in aqueous polar aprotic organic additives. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 710-715.
- [23] El-Hammamy, N. H., & El-Araby, H. A. (2016). Electrical conductivity and thermodynamic studies on sodium diethyldithiocarbamate in methanol at different temperatures. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 8709-8721.
- [24] Moradian, S., Ghasemi, J. B., & Dezhampannah, H. (2020). Chemometrics-spectroscopic study of the effect of temperature and pre-micellar to post-micellar forms of various surfactants on the dimerization of nickel and copper phthalocyanines. *Journal of Molecular Liquids*, 300, 112350.
- [25] Dezhampannah, H., & Majidi Naeemi, M. (2019). Investigation of efficiency of iron nanoparticles on the orange peel in removal of sunset yellow dye from aqueous environment. *Applied Chemistry*, 14(50), 9-24. (in persian)
- [26] Maleki, S., Mennati, A., & Salehi Sadaghiani, A. R. (2011). Determine and compare the cmc point of SDS, Triton x-100 and CTAB surfactants using conductometry method. *Applied Chemistry*, 6(20), 47-52. (in persian)