Mikroemulzije bez prisutnosti surfaktanta bazirane na mirisnim tinkturama citrala

Dujmović, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:560196

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

MIKROEMULZIJE BEZ PRISUTNOSTI SURFAKTANTA BAZIRANE NA MIRISNIM TINKTURAMA CITRALA

ZAVRŠNI RAD

MATEA DUJMOVIĆ

Matični broj: 300

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

MIKROEMULZIJE BEZ PRISUTNOSTI SURFAKTANTA BAZIRANE NA MIRISNIM TINKTURAMA CITRALA

ZAVRŠNI RAD

MATEA DUJMOVIĆ

Matični broj: 300

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY

SURFACTANTS FREE MICROEMULSION BASED ON AROMATIC TINCTURES OF CITRAL

BACHELOR THESIS

MATEA DUJMOVIĆ

Parent number: 300

Split, September 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija
Tema rada je prihvaćena na IV. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol
Pomoć pri izradi: Dr. sc. Perica Bošković

MIKROEMULZIJE BEZ PRISUTNOSTI SUFRAKTANATA BAZIRANE NA MIRISNIM TINKTURAMA CITRALA

Matea Dujmović, 300

Sažetak: Tinkture su alkoholne ili hidroalkoholne otopine pripremljene od biljnih ili kemijskih tvari. Tinkture su veoma korisne u industriji parfema , jer sadrže etanol koji je dobro otapalo mirisnih spojeva. U ovom istraživanju titracijskom metodom je određeno monofazno područje u trokomponentnom sustavu citral - etanol-voda . Stabilnost mikroemulzijskih agregata ispitana je mjerenjem zeta - potencijala .

Ključne riječi: Mikroemulzije, citral, etanol, voda

Rad sadrži: 25 stranica, 13 slika, 2 tablica, 30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Ani Radonić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - član
3. Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol - član-mentor

Datum obrane: 28. rujna 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of chemistry

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. IV.

Mentor: PhD, associate prof. Vesna Sokol
Technical assistance: PhD, Perica Bošković

SURFACTANTS FREE MICROEMULSION BASED ON AROMATIC TINCTURES OF CITRAL

Matea Dujmović, 300

Abstract: Tinctures are alcoholic or hydroalcoholic solutions prepared from vegetable or chemical substances. Tinctures are very useful in the perfume industry, because they contain ethanol, which is a good solvent of aromatic compounds. In this study titration method is used for the determination of single-phase area in three-component system citral - a water-ethanol. The stability of the microemulsion of aggregates was tested by measuring the zeta – potential.
.

Keywords: Microemulsions, citral, ethanol, water

Thesis contains: 25 pages, 13 figures, 2 tables, 30 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ani Radonić - PhD, associate prof. - chair person
2. Josipa Giljanović - PhD, associate prof. - member
3. Vesna Sokol - PhD, associate prof. - supervisor

Defence date: September 28 th , 2016

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. Prof. dr. sc. Vesne Sokol u razdoblju od svibnja do rujna 2016. godine

ZAHVALA

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Vesni Sokol na pomoći, uputama i savjetima tijekom pisanja završnog rada.

Također se zahvaljujem dr. sc. Perici Boškoviću na pomoći, savjetima i

posvećenom vremenu tijekom izrade završnog rada.

Zahvalu izražavam i svojoj obitelji na velikoj podršci i razumijevanju.

Matea Dujmović

ZADATAK

- Titracijskom metodom odrediti monofazno područje trokomponentnog sustava citral-etanol-voda pri 298,15 K.
- Odrediti stabilnost mikroemulzijskih agregata mjerenjem zeta-potencijala za mikroemulzijske uzorke iz odabranog monofaznog područja.

SAŽETAK

Tinkture su alkoholne ili hidroalkoholne otopine pripremljene od biljnih ili kemijskih tvari. Tinkture su veoma korisne u parfemskoj industriji jer sadrže etanol koji je dobro otapalo molekula kao što su mirisne molekule.

U ovom istraživanju titracijskom metodom određeno je monofazno područje u trokomponentnom sustavu citral-etanol-voda. Stabilnost mikroemulzijskih agregata ispitana je mjerenjem zeta-potencijala.

SUMMARY

Tinctures are alcoholic or hydroalcoholic solutions prepared from vegetable or chemical substances. Tinctures are very useful in the perfume industry for containing ethanol is a good solvent molecules such as scented molecules.

In this study titration method is used for the determination of single-phase region in three-component system citral-ethanol-water. The stability of the microemulsion aggregates was tested by measuring the zeta-potential.

.

Sadržaj

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 3
2.1. Mikroemulzije 3
2.1.1. Uvod u mikroemulzije 3
2.1.2. Definicija mikroemulzija 4
2.1.3. Ternarni fazni dijagrami 7
2.1.4. Surfaktanti 9
2.1.5. Mikrostruktura mikroemulzijskih agregata 10
2.1.6. Mikroemulzije bez prisutnosti surfaktanta 13
2.1.7. Tehnike istraživanja mikroemulzija 13
2.2. Zeta-potencijal 14
3. EKSPERIMENTALNI DIO 16
3.1. Priprema miješanog otapala 16
3.1.1. Ternarni fazni dijagram 16
3.1.2. Indeks loma 16
3.1.3. Zeta-potencijal 17
4. REZULTATI 18
4.1. Ternarni fazni dijagram 18
4.2. Indeks loma i zeta-potencijal 20
5. RASPRAVA 21
6. ZAKLJUČCI 23
7. LITERATURA 24

1. UVOD

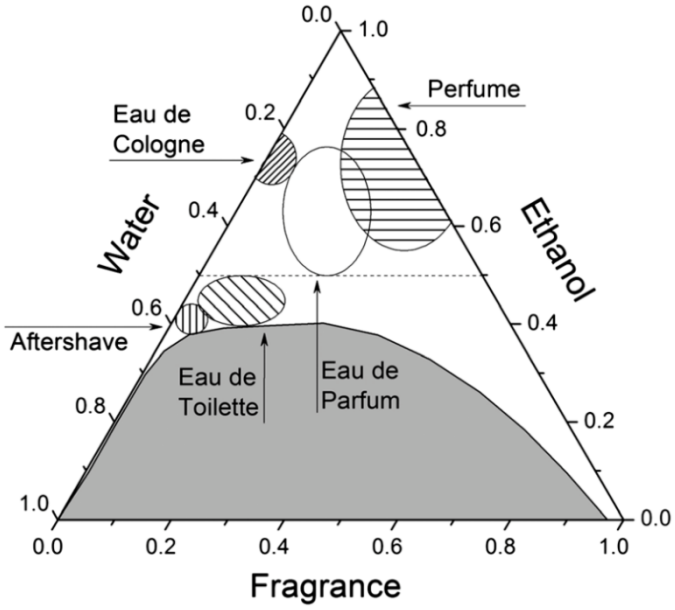
Mnoga organska otapala su zbog svojih fizikalnih svojstava veoma poželjna u farmaceutskoj industriji dok s druge strane njihova fiziološka aktivnost ograničava njihovu primjenu. Većina organskih otapala, uz par iznimki, imaju iritirajuće i toksično djelovanje. Toksičnost i iritacije ograničavaju primjenu otapala u farmaceutskoj industriji na svega nekoliko spojeva, kao što su glicerol, etanol , propilen glikol koji se koriste za unutarnju upotrebu, dok se za vanjsku upotrebu koriste zasićeni alifatski ugljikovodici i eteri.

Nevodene otopine su otopine koje sadrže neko drugo otapalo umjesto vode, . Alkoholi, odnosno dvokomponentne smjese koje sadrže akohol, su veoma zastupljeni u raznim preparatima kao nevodena otapala. Kao takvi su zastupljeni u sljedećim farmaceutskim preparati u kojima se kao nevodeno otapalo koristi etanol, odnosno smjesa etanola i vode, kao što su razni eliksiri, tinkture, pića te razni tekući ekstrakti.

Tinkture su alkoholne ili hidroalkoholne otopine pripremljene od biljnih ili kemijskih tvari. Koncentracija otopljene tvari varira do maksimalno 50%,kao što je npr. tinktura vanilije. Tinkture se uglavnom pripremaju perkolacijom i maceracijom. Perkolacija predstavlja ekstrakciju materijala (obično biljnog), s pomoću organskih otapala u posebnim cijevima (perkolatorima). Maceracija je tehnološki postupak u proizvodnji jakih alkoholnih i alkoholnih pića na način da se uz pomoć destilata ili etanola ekstrahiraju aromatični sastojci iz biljnih plodova, cvjetova, listova i sl.

Postoje različite vrste tinktura koje prvenstveno ovise o njihovom sastavu. Tako primjerice parfemi (slika 1)[1] sadrže obično između 15 i 40 % otopljenih mirisnih molekula, dok je udio etanola 60-85 %. Eau de Parfum sadrži od 10-20% otopljenih mirisnih molekula u smjesi etanol-voda, pri čemu je udio etanola općenito veći od udjela vode. Eau de Toilette sadrži 5-15% parfemske komponente, ali u ovom slučaju udio vode je veći od udjela etanola. Prema tome, miris parfema, kao što i znamo, traje duže od mirisne toaletne vode. Između 3 i 8% parfemske komponente je prisutan u Eau de Cologne, a konačno, sredstva nakon brijanja (after shave) sadrže 1-3% od mirisnih molekula za oko 40% etanola. Valja spomenuti da sastavi mogu varirati od proizvoda do proizvoda.

Ranije provedena istraživanja u laboratoriju Zavoda za fizikalnu kemiju Kemijsko–tehnološkog fakulteta su pokazala da nanostrukture postoje u monofaznom sustavu voda-etanol-oktan-1-ol, te se stoga postavlja pitanje postoje li tako uređene nanostrukture u sustavu u kojem je kao uljna komponenta umjesto oktan-1-ola pristuna parfemska molekula citrala.



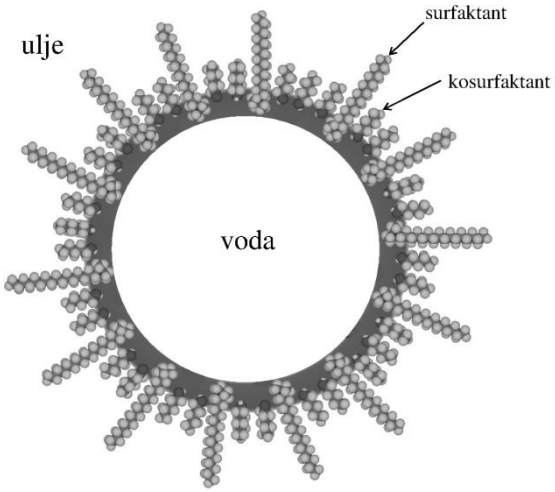
Slika 1. Ternarni fazni dijagram različitih tipova mirisnih tinktura ovisno o udjelu komponenti. Sivo područje predstavlja dvofazni sustav, a bijelo područje predstavlja monofazni sustav[1]

2. OPĆI DIO

2.1. Mikroemulzije

2.1.1. Uvod u mikroemulzije

U časopisu *Nature* Hoar i Schulman[2] su 1943. godine objavili rad u kojem su opisali optički transparentnu disperziju vode u ulju (engl. *water-in-oil*). Primijetili su da kod određene koncentracije vode, ulja, deterdženta (surfaktanta, tj. površinski aktivne tvari) i alkohola spontano nastaje bistra, homogena otopina. Ugljikovodike dugog lanca upotrijebili su kao uljnu fazu, a kao surfaktant dugolančanu organsku molekulu s hidrofilnom "glavom" i lipofilnim "repom" - cetiltrimetilamonijev bromid koji se i danas intenzivno upotrebljava u pripravi mikroemulzija. Amfifilni karakter surfaktanata, tj. svojstvo da jednako privlače hidrofilne i lipofilne molekule, čini ih topljivima u vodi i uljima. Iako miješanjem surfaktanta, vode i ulja nastaje optički izotropna tekućina koja se na makroskopskoj razini ne razlikuje od prave otopine, takve "otopine" pokazuju Tyndallov efekt, što dokazuje da je sustav heterogen na mikroskopskoj razini. Hoar i Schulman su pretpostavili postojanje inverznih micela prema modelu na slici 2. U takvom sustavu molekule surfaktanta nalaze se između vode i ulja, s polarnim krajevima usmjerenim prema središtu, tj. vodenoj fazi, a s nepolarnim ugljikovodikovim lancima od središta prema van, tj. prema uljnoj fazi. Molekule alkohola djeluju kao kosurfaktant i stabiliziraju micelu smanjujući elektrostatsko odbijanje između pozitivno nabijenih krajeva surfaktanta. Molekule surfaktanta u mikroemulziji orijentiraju se na opisani način kako bi se površinska napetost svela na minimum i zbog toga su mikroemulzije termodinamički stabilni sustavi. Schulman i suradnici u radu objavljenom 1959. godine po prvi put takve disperzne sustave nazivaju mikroemulzijama[3]. Isprva su mikroemulzije smatrane disperzijama kao i emulzije, pa iz toga i proizlazi pogrešan naziv za mikroemulzije. Naziv mikroemulzije implicira strukturu sličnu emulzijama, s kapljicama jedne tekućine dispergiranim u drugoj. Uz strukturu disperzije jedne tekućine u drugoj kod približno jednakog udjela vode i ulja postoji i bikontinuirana faza, faza kontinuiranog prijelaza iz sustava bogatog vodom u sustav bogat uljem. Dugo nije postojala točna definicija mikroemulzija, a i danas različiti autori različito definiraju mikroemulzije[4]. Prema IUPAC-u mikroemulzije[5] čini disperzija sačinjena od vode, ulja i surfaktanta, sustava koji je izotropan i termodinamički stabilan s dispergiranim domenama promjera od približno 1 do 100 nm, obično između 10 i 50 nm[4].



Slika 2. Slikoviti model inverzne micele.

2.1.2. Definicija mikroemulzija

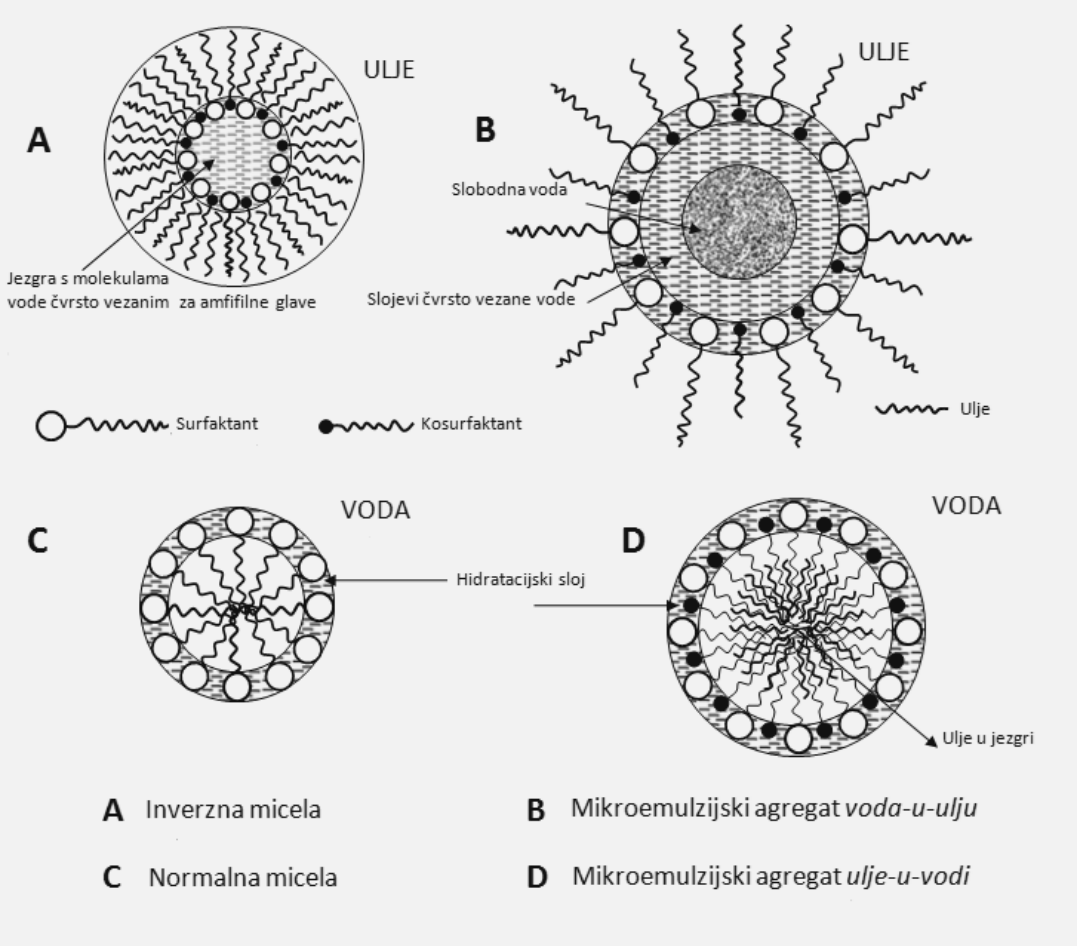
Mikroemulzije se ne mogu promatrati kao emulzije s kapljicama male veličine jer se bitno razlikuju. Poznato je da su voda i ulje tekućine koje se međusobno spontano ne miješaju. Miješanjem vode i ulja dobiva se tekućina s jasno vidljivim razdvojenim fazama. Takav sustav moguće je izmiješati, odnosno dispergirati jednu fazu (dispergirana faza) u drugoj (kontinuirana faza ili disperzno sredstvo) dovođenjem energije koja kompenzira veliku površinsku napetost na granici dviju faza, ulja i vode. Emulzije su definirane kao heterogeni sustavi dviju ili više tekućina koje se ne miješaju i u kojem je jedna faza dispergirana u drugoj u obliku kapljica. Mlijeko je emulzija u kojoj voda okružuje kapljice ulja (emulzija *ulje-u-vodi*). U maslacu i margarinu ulje okružuje kapljice vode (emulzija *voda-u-ulju*). Emulzije su termodinamički nestabilne i s vremenom dolazi do razdvajanja uljne i vodene faze[5,7]. Emulzija se može stabilizirati površinski aktivnom tvari (emulgatorom), međutim kod emulzija površinski aktivne molekule imaju neefikasno pakiranje i samo djelomično obavijaju kapljice dispergirane faze tako da njezina površina dijelom ostaje nezaštićena u izravnom kontaktu s kontinuiranom fazom. Vremenom dolazi do koalescencije i agregacije kapljica, a to neminovno dovodi do razdvajanja faza[6,8,9,10,11]. Mikroemulzije su naprotiv termodinamički stabilni i optički izotropni prozirni sustavi[6,8,11] (otopine[12], mješavine[4,9], disperzije[13,14]), koji se sastoje od ulja, vode i amfifilnih molekula (surfaktanta i

kosurfaktanta). Prema unutrašnjoj strukturi mikroemulzije mogu sadržavati kapljice ulja-u-vodi (u/v) stabilizirane međupovršinskim slojem surfaktanta (i kosurfaktanta), kapljice vode u ulju (v/u) ili mogu biti bikontinuirana faza[4,7,8,12]. Mikroemulzije su samoorganizirajući sustavi i za njihovo nastajanje nije potrebno dovoditi energiju. U mikroemulzijama amfifilne molekule surfaktanta potpuno obavijaju kapljice, pa disperzna i kontinuirana faza nisu u izravnom kontaktu[10]. Surfaktanti koji se upotrebljavaju u mikroemulzijama imaju dobro uravnotežen hidrofilni i lipofilni dio molekule, tako da spontano stvaraju zakrivljeni oblik na granici dviju faza. U mikroemulziji je zbog toga međupovršinska napetost na granici faza izrazito mala (10^{-6} - 20 mN m^{-1})[4,8,11]. Mikroemulzija nastaje spontano, interakcijska energija između kapljica je zanemariva, slobodna energija nastajanja mikroemulzije ima vrijednost oko nule, a može biti i negativna[6]. Energiju potrebnu za disperziju faza unutar mikroemulzije "osigurava" surfaktant snizujući površinsku slobodnu energiju na vrijednost koja odgovara utrošenoj energiji za disperziju jedne faze u drugoj[11]. U emulzijama međupovršinska napetost ima vrijednost 20 - 50 mN m^{-1}, micele su veće od 200 nm i stoga raspršuju vidljivo svjetlo.

Emulzija je makroskopski heterogen sustav, što je i vidljivo po mliječnoj zamućenoj boji. Viskoznost mikroemulzija je relativno niska i usporediva s viskoznošću vode, dok su emulzije znatno viskoznije[6,11]. Mikroemulzija je makroskopski homogena i potpuno prozirna tekućina, ali na molekulskoj razini je heterogena, jer sadrži dobro dispergirane agregate promjera manjih od 100 nm. Mikroemulzije imaju veliku graničnu površinu, pa je u odnosu na emulzije potrebna veća količina surfaktanta[6,8,11].

Iznad određene koncentracije surfaktanta, poznate kao kritična micelizacijska koncentracija (*c.m.c.*), u sustavu se spontano formiraju micele. Ako je ulje dispergirano u vodenoj fazi, amfifilne molekule surfaktanta orijentirat će se polarnim krajevima prema van (vodi), a hidrofobni lanci bit će usmjereni prema unutra (micele ulje u vodi). Ako je voda dispergirana u uljnoj fazi, bit će obrnuto. Međutim, uloga surfaktanta u mikroemulziji nije ograničena na stvaranje micela. Surfaktant u mikroemulziji ne samo što dispergira nego i povećava topljivost dispergirane faze u kontinuiranoj fazi[11]. Sferni agregati u mikroemulziji često se u literaturi nazivaju micelama, odnosno inverznim micelama, iako se od njih razlikuju. Slika 3 prikazuje razliku između micela i mikroemulzijskih agregata. Izgledom, micele i mikroemulzijski agregati su veoma slični s jednakom orijentacijom površinski aktivnih molekula, ali za razliku od inverznih micela, mikroemulzije voda u ulju sadrže slobodnu vodu u središtu agregata[15,16].

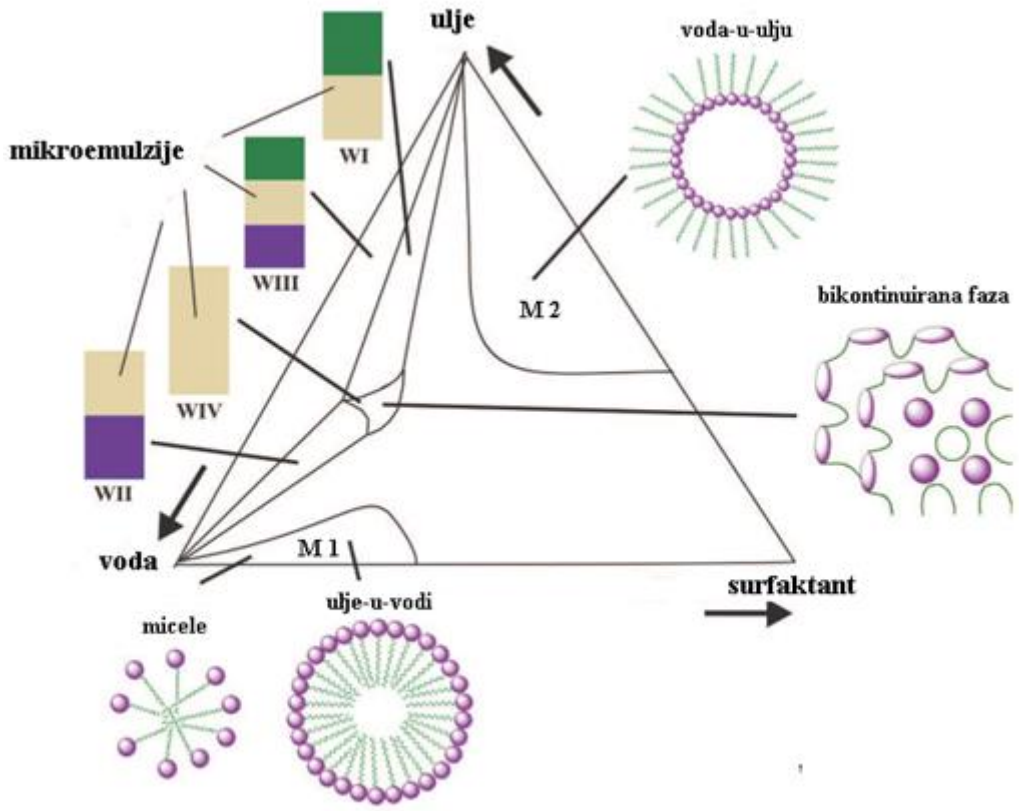
Slobodna voda unutar agregata i što veći udio otopljene vode u mikroemulziji veoma su važni za sintezu nanočestica mikroemulzijskom tehnikom, jer su iskorištenja kod sinteze nanočestica mikroemulzijskom tehnikom veoma mala.



Slika 3. Prikaz razlike između micela i mikroemulzijskih agregata[15].

2.1.3. Ternarni fazni dijagrami

Uvjeti dobivanja mikroemulzije ovise o tipu i koncentraciji amfifila (surfaktant i kosurfaktant) i ulja, o fizikalno-kemijskim svojstvima amfifila (hidrofilnost/lipofilnost, pK_a i polarnost), o kemijskom sastavu vodene faze, pH, o temperaturi,[4,17] a općenito se mogu predvidjeti na osnovi faznog dijagrama (ternarni fazni dijagrami). Za stalan omjer surfaktanta i kosurfaktanta, faze u mikroemulziji na određenoj temperaturi mogu se prikazati ternarnim faznim dijagramom (voda/amfifil/ulje) (slika 4). Pri niskoj koncentraciji surfaktanta sustav može biti u jednoj od faznih ravnoteža koje su poznate kao Winsorovi tipovi[4,6,9]. Winsorov tip I ima dvije faze u ravnoteži: donju mikroemulzijsku fazu ulje-u-vodi (u/v) koja je u ravnoteži s gornjom, pretežno uljnom fazom (W_I na slici 4). Winsorov tip II sastoji se od gornje mikroemulzijske faze voda-u-ulju (v/u), u ravnoteži s donjom, pretežno vodenom fazom (W_{II} na slici 4). Winsorov tip III ima tri faze, u sredini je mikroemulzija (u/v ili v/u ili bikontinuirana faza) koja je u ravnoteži s gornjom, pretežno uljnom fazom i donjom, pretežno vodenom fazom (W_{III} na slici 4). U Winsorovu tipu IV prisutna je jedna faza s homogeno pomiješanim uljem, vodom i surfaktantom (kao mikroemulzija u/v ili v/u), W_{IV} na slici 4. Pored četiri Winsorove faze u takvom sustavu mogu istovremeno biti prisutne dvije mikroemulzijske faze, jedna u kontaktu s vodom, a druga u kontaktu s uljem. U faznom dijagramu na slici 4 označena su i područja M_1 i M_2. U M_1 postoji samo jedna faza s normalno orijentiranim micelama ili s mikroemulzijom ulje-u-vodi (u/v), a u M_2 su prisutne inverzne micele ili mikroemulzija voda-u-ulju (v/u).



Slika 4. Shematski prikaz ternarnog faznog dijagrama za smjesu voda-ulje-surfaktant pri konstantnoj temperaturi. Označeni su Winsorovi tipovi i njihova tipična struktura i unutarnji oblici. M_1 je područje s normalno orijentiranim micelama ili s mikroemulzijom ulje-u-vodi (u/v); M_2 predstavlja područje inverznih micela ili područje mikroemulzije vode-u-ulju (v/u)[6].

Na stabilnost mikroemulzije može se utjecati dodatkom soli i drugih aditiva te promjenom temperature i tlaka[6]. Utjecaj tlaka na fazno ponašanje je malen[4], pa se uglavnom promatra samo utjecaj temperature. Kod neionskih surfaktanata prijelaz između tipova (I→III→II) može se postići povišenjem temperature, a kod ionskih koji sadrže elektrolite povećanjem ionske jakosti[9,17].

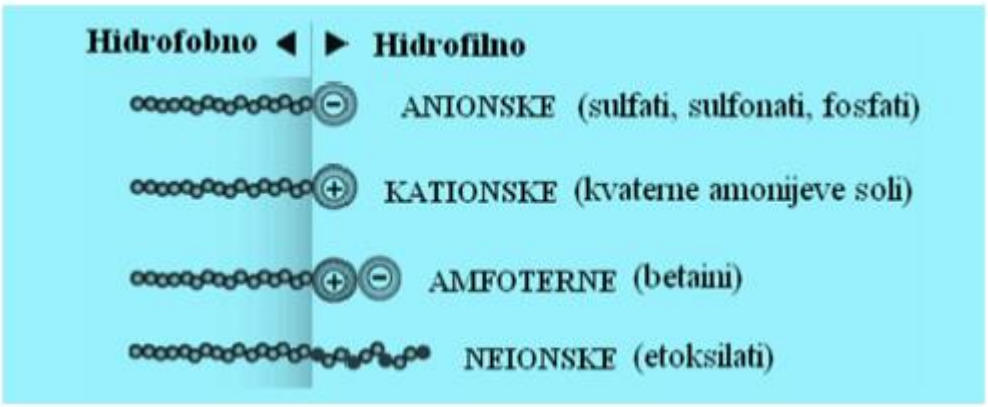
2.1.4. Surfaktanti

Surfaktanti ili površinski aktivne tvari su spojevi poznati i kao tenzidi, koloidni ili asocijacijski elektroliti, micelarni ili asocijacijski koloidi, a česti sinonim su i amfipatske molekule (amfifili). Amfifili su molekule koje se sastoje od najmanje dva dijela: hidrofobnog (lipofilnog) ugljikovodičnog ili fluorougljikovodičnog lanca (tzv. "rep" ili lanac molekule) i hidrofilne (lipofobne) ionske skupine (tzv. ionska "glava" molekule). Polarni dio molekule sudjeluje u elektrostatskim interakcijama s okolnim molekulama (H-veze, dipolne interakcije, ionske veze i sl.), a nepolarni dio molekule surfaktanta asocira sa susjednim nepolarnim strukturama uslijed van der Waalsovih sila. Zbog ovakve koegzistencije suprotnosti, amfifilne molekule mogu stvarati agregate u vodi koji se mogu samoorganizirati u razne supramolekulske strukture. Nadalje, amfifilne molekule nakupljaju se na granicama faza i tako izazivaju sniženje površinske napetosti, a dijelovi ovih molekula različito se orijentiraju u različitim uvjetima. Surfaktanti se mogu klasificirati na puno načina, a jedna od najčešćih je podjela prema njihovoj primjeni na: emulgatore, pjenila, močila, disperzna sredstva i sl. Obzirom na prirodu hidrofilne grupe surfaktanti (slika 5) se mogu podijeliti na:

1. Ionske surfaktante:

- Anionske, čiji je hidrofilni dio nositelj negativnog naboja, koji može potjecati od karboksilne, sulfatne, sulfonatne ili fosfatne skupine;
- Kationske, čiji je hidrofilni dio pozitivno nabijen, a po kemijskom sastavu su uglavnom kvarterne amonijeve soli, alkilamini i esterkvati;
- Amfoterne koje u molekuli sadrže i anionsku i kationsku grupu. Najčešći tipovi amfoternih surfaktanata su *N*-alkil derivati jednostavnih amino kiselina kao što je glicin, betain, amino-propionska kiselina i dr.

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



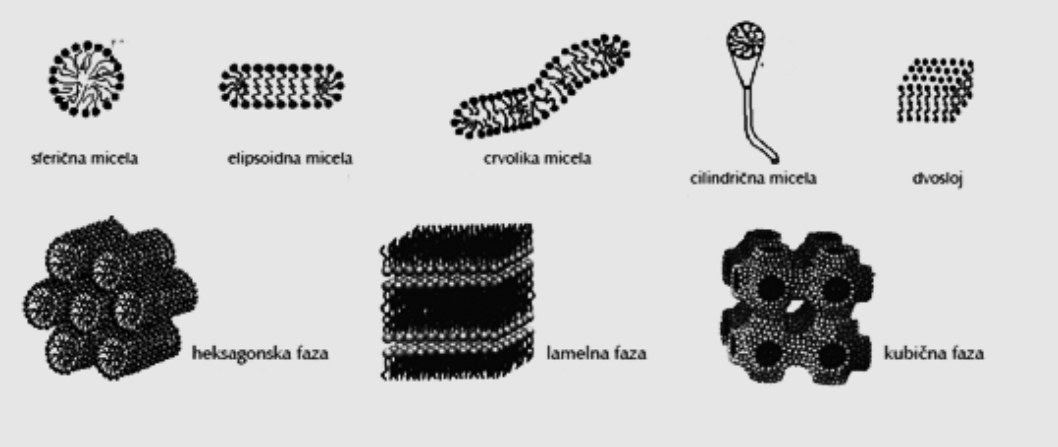
Slika 5. Podjela površinski aktivnih tvari s obzirom na prirodu hidrofilnih grupa.

Veoma važne karakteristike mikroemulzija su čvrstoća, elastičnost i zakrivljenost međupovršinskog sloja. Za mnoge sustave voda-surfaktant-ulje s neionskim surfaktantom slaganje je dovoljno gusto i površinska energija je dovoljno niska za spontano formiranje mikroemulzijskih agregata. Međutim, za ionske surfaktante zbog elektrostatskog odbijanja površinska napetost nije dovoljno niska i potrebno je dodati kosurfaktant. Dodatak kosurfaktanta, alkohola s lancem od 4 do 8 ugljikovih atoma, povećava topljivost surfaktanta i njegovu koncentraciju u međupovršinskom sloju, a time smanjuje površinsku napetost na granici faza. Molekule alkohola se jednako orijentiraju u međupovršinskom sloju kao i molekule surfaktanta, međutim znatno su manje i mogu se umetnuti između molekula surfaktanta. Kosurfaktanti omogućuju znatno kompaktniji međupovršinski sloj s većom koncentracijom površinski aktivnih tvari i spontano nastajanje mikroemulzija s većom zakrivljenošću međupovršinskog sloja i manjim radijusom agregata[16].

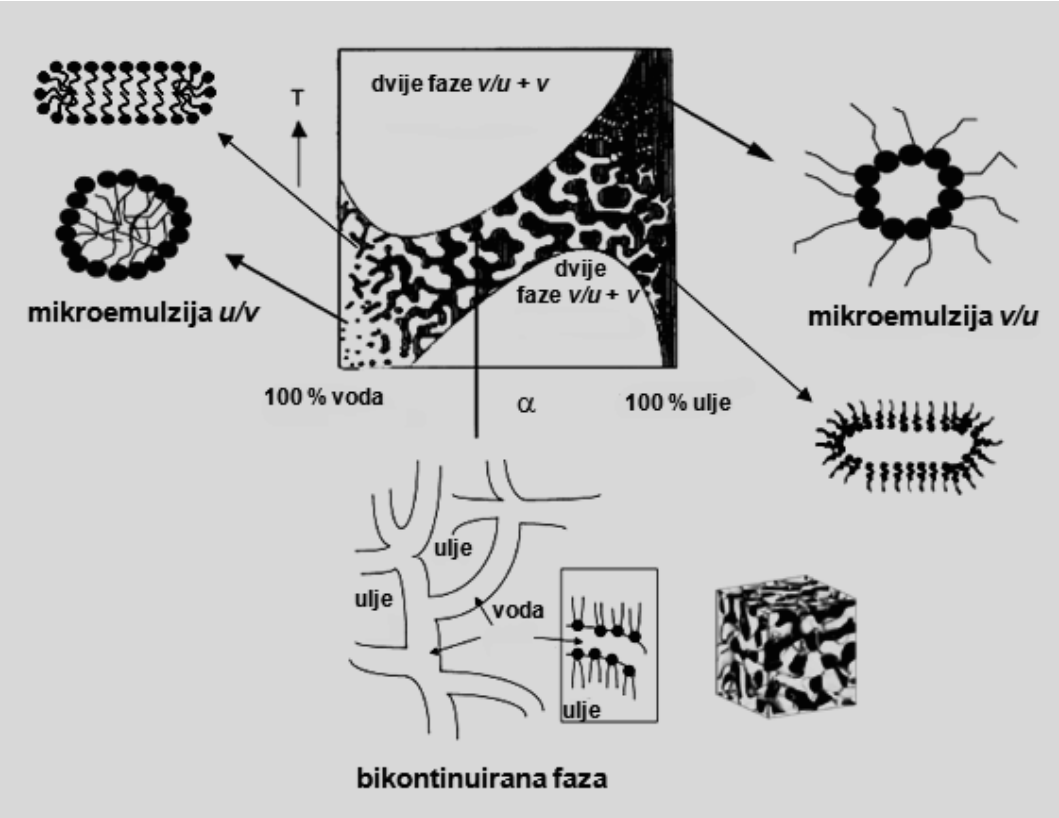
2.1.5. Mikrostruktura mikroemulzijskih agregata

Mikroemulzijski agregati ne poprimaju samo sferične oblike, već ovisno o kemijskom sastavu, izboru surfaktanta, uljne i vodene faze, koncentraciji surfaktanta, temperaturi, pH i ionskoj jakosti, mogu imati elipsoidne, cilindrične, crvolike, lančaste, dvoslojne i bikontinuirane oblike (slika 6). Prijelaz iz jedne faze u drugu je moguć budući da između agregata vladaju slabe međumolekulske sile kao što su Van der Waalsove,

hidrofobne, vodikove i elektrostatske sile. Npr. kod male koncentracije dispergirane faze agregati su većinom sferične kapljice, a porastom koncentracije surfaktanta ili dodatkom elektrolita mogu nastati crvolike micele itd. Također mikroemulzijski agregati mogu postojati i u fazama tekućih kristala, heksagonskoj, kubičnoj ili lamelnoj fazi (slika *6*).



Slika 6. Mogući oblici i faze mikroemulzijskih agregata[17].



Slika 7. Fazni dijagram smjese vode, alkana i neionskog surfaktanta u ovisnosti o temperaturi i omjeru vode i ulja. Monofazno područje je ograničeno s dva različita dvofazna područja. Pri velikom udjelu vode mikroemulzija se sastoji od stabilne disperzije kapljica ulje-u-vodi (u/v), koje koaguliraju povišenjem temperature. Povećanjem koncentracije ulja dolazi do fazne inverzije i pri velikom udjelu ulja mikroemulzija se sastoji od vodenih kapljica dispergiranih u uljnoj fazi (v/u) koje koaguliraju sniženjem temperature. Pri podjednakom udjelu vode i ulja struktura je bikontinuirana (poput spužve), s ispreplетenim domenama ulja i vode. Sustav je jako osjetljiv na promjenu temperature[7,18].

2.1.6. Mikroemulzije bez prisutnosti surfaktanta

Klasične mikroemulzije se sastoje od ulja, vode i amfifila i smatra se da je amfifil ili surfaktant neophodna komponenta u stabiliziranju sustava[19]. Nakon što su Smith i suradnici objavili rad na temu uljno-kontinuiranih sustava (odnosno mikroemulzije v/u) sastavljene od heksana, propan-2-ola i vode došlo se do saznanja da bi se taj sustav mogao smatrati kao mikroemulzijski sustav bez prisutnosti surfaktanta[19]. Kod klasičnih mikroemulzija za postizanje termodinamički stabilnog monofaznog sustava potrebna je prisutnost surfaktanta i to u masenom udjelu većem od 10 %. Značaj primjene mikroemulzija bez prisutnosti surfaktanata u odnosu na klasične mikroemulzije je u tome da za postizanje termodinamički stabilnog monofaznog sustava nije potrebna prisutnost surfaktanta što je iz ekonomskih razloga veoma poželjno, a i izbjegavaju se skupi postupci separacije surfaktanta i reakcijskih produkata.

U slučaju smjese vode i dvaju organskih spojeva koji zajedno čine sustav mikroemulzija bez prisutnosti surfaktanta mogu se odrediti mikrostrukture, strukturalne promjene i prijelazi bazirani na teoriji perkolacije[20,21]. Statički perkolacijski model se koristi za opisivanje perkolacijskog mehanizma kod klasičnih mikroemulzija i naglašava postojanje bikontinuirane vodene strukture. Oslobođeni vodeni kanali odgovorni su za porast električne provodnosti[22,23].

Kod dinamičkog modela privlačna međudjelovanja između dviju vodenih „globula“ odgovorna su za formiranje perkolacijskih klastera. Prijenos naboja nastaje zbog skokova iona na „globule“ klastera, koji se onda preraspoređuju. Upravo iz tih razloga, sličnosti u svojstvima kao kod klasičnih mikroemulzijskih sustava ovakvi sustavi imaju sve širu primjenu kao medij za enzimatske reakcije[24], katalitičke reakcije[25], sinteze nanočestica[26], preparate za rastjerivače insekata[27].

2.1.7. Tehnike istraživanja mikroemulzija

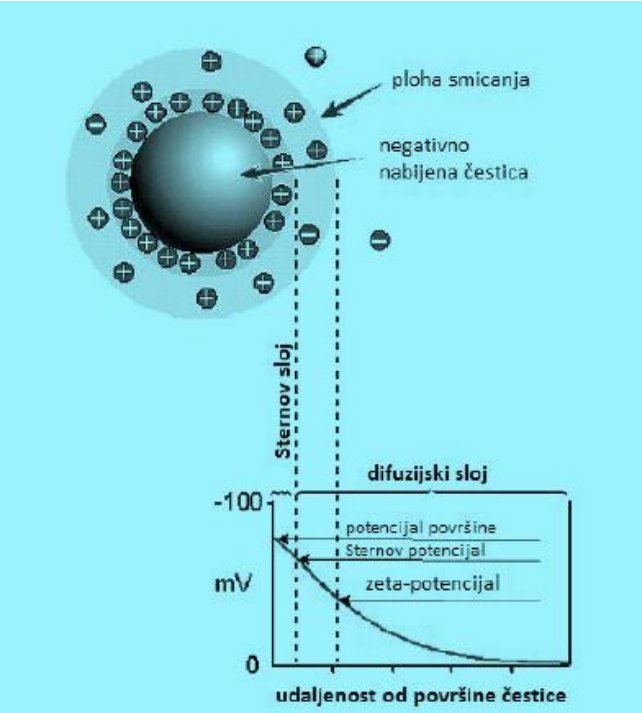
Svojstva mikroemulzija ovise o veličini i obliku dispergiranih agregata, čvrstoći i svojstvima međupovršinskog sloja, koalescenciji agregata, termodinamici nastajanja, itd. Fizikalno-kemijska svojstva, morfologija i struktura mikroemulzijskih agregata istražuju se mnogobrojnim tehnikama, kao što su dinamičko raspršenje svjetla (DLS), raspršenje neutrona (SANS) i rendgenskih zraka kod malih kutova (SAXS), nuklearna magnetska

rezonancija (NMR), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), mjerenje vodljivosti, viskoznosti, površinske napetosti i dr[4,8,28]. Tako se mjerenjem električne vodljivosti mogu razlikovati mikroemulzije v/u, gdje je vodljivost niska, od mikroemulzije u/v ili bikontinuirane faze, gdje je vodljivost visoka (usporediva s vodljivošću čiste vode)[8]. NMR tehnika također omogućuje kvalitativno određivanje mikroemulzije[4,8]. Tehnike raspršenja omogućuju određivanje oblika i veličine mikroemulzijskih agregata, ali nije moguće istodobno određivanje svih parametara, npr. veličina agregata može se odrediti samo pod pretpostavkom određenog oblika micele[8].

2.2. Zeta-potencijal

Zeta-potencijal je fizikalno svojstvo koje je izraženo na bilo kojoj čestici u suspenziji, na površini makromolekule ili materijala. Može se koristiti kako bi se optimizirala formulacija suspenzije, emulzije i otopine proteina, kako bi se predvidjele interakcije s površinom i optimiziralo stvaranje filma i premaza. Poznavanje zeta-potencijala može skratiti vrijeme potrebno za izradu određene formulacije. On se također može koristiti kao pomoć u predviđanju dugoročne stabilnosti. Površina čestica dispergirane faze može biti električki nabijena zbog suviška iona, što je prouzročeno adsorpcijom nekog iona iz otopine ili disocijacijom površinskih skupina. Na slici 8 negativno je nabijena površina čestice čvrste faze. Uz negativno nabijenu površinu nalaze se pozitivno nabijeni ioni u otopini tako da ih je uz samu površinu čestice najviše, a zatim se, s udaljenošću čestice prema „dubini“ otopine, broj pozitivnih i negativnih iona izjednačava. Opisana pojava naziva se dvostrukim električnim slojem. Neposredno uz česticu se nalazi sloj pozitivnih iona koji čine tzv. Sternov sloj, kojeg je debljina reda veličine iona. Drugi dio čini Gouy-Chapmanov sloj (difuzijski dio dvostrukog sloja). Debljina difuzijskog sloja, δ, dana je recipročnom vrijednošću Debye-Hückelova parametra χ: $\delta=1/\chi$. Iz izraza proistječe da se debljina sloja smanjuje s koncentracijom elektrolita u sustavu. Dvostruki električni sloj može se predočiti kao električni kondenzator od dviju suprotno nabijenih površina. Na slici 8. shematizirana je i promjena potencijala u sloju ovisno o udaljenosti od površine čestice. Potencijal na površini čestice ψ, maksimalan je, potom naglo opada (Sternov sloj), a zatim eksponencijalno (Gouy- Chapmanov sloj). Nabijene dispergirane čestice putuju u električnom polju prema elektrodi suprotna predznaka, a ta se pojava naziva elektroforetskom pokretljivošću. Zajedno s česticama giba se i Sternov sloj te dio bez „vezanih“ molekula otapala. Može se zamisliti da se zajedno s česticom giba mali

volumen medija odijeljen od ostalih molekula vode tzv. plohom smicanja. Potencijal na udaljenosti te plohe smicanja zove se elektrokinetički (ζ) zeta-potencijal. ζ- potencijal je važan jer se može relativno lako odrediti iz elektroforetske gibljivosti čestica, a o njemu i naboju na površini dispergirane faze ovisi stabilnost pripremljenih disperzija.



Slika 8 . Shematski prikaz zeta potencijala[4].

Ako sve čestice u suspenziji imaju veliki negativni ili pozitivni zeta-potencijal, onda će težiti međusobnom odbijanju i neće biti tendencije spajanja čestica. Međutim, ako čestice imaju niske vrijednosti zeta-potencijala, onda neće biti sile koja bi spriječila spajanje čestica i flokulaciju[4].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema miješanog otapala

Za pripremu miješanog otapala korišteni su etanol, citral bez prethodnog pročišćavanja te Milipore ultračista voda. Miješana otapala različitog masenog udjela pripremljena su u odmjernoj tikvici dodavanjem pojedinih komponenti vaganjem do ukupne mase od 2 g.

3.1.1. Ternarni fazni dijagram

Monofazno područje u ternarnom faznom dijagramu određeno je titracijskom metodom na način da je u početnu masu miješanog otapala etanola i citrala odnosno etanola i vode određenog masenog sastava dodavana određena masa vode odnosno citrala injekcijskom špricom sve do pojave fazne separacije te se na taj način konstruirala binodalna krivulja. Mjerenja su izvedena u termostatskoj kupelji pri 298,15 K.

3.1.2. Indeks loma

Vaganjem su pripremljene otopine iz monofaznog područja ternarnog sustava citral-etanol-voda ukupne mase 1g. Za određivanje indeksa loma odabranih mikroemulzijskih otopina korišten je Abbeov refraktometar. Abbeov refraktometar se koristi za mjerenje indeksa loma tekućina u rasponu od 1,3 do 1,7 s preciznošću od ± 0,0002. Sastoji se od izvora svjetlosti, dalekozora i ogledala za osvjetljavanje te dvije pravokutne prizme spojene dijagonalno između kojih se postavlja ispitivana tekućina. Mjerenja su izvedena u termostatskoj kupelji pri 298,15 K.



Slika 9. Abbeovog refraktometra

3.1.3. Zeta-potencijal

Za mjerenje zeta-potencijala vaganjem su pripremljene mikroemulzijske otopine zadanog sastava. Prije svakog mjerenja mikroemulzijske otopine su profiltrirane kroz 0,8 μm filter.

Za mjerenje zeta-potencijala korišten je uređaj Malvern Zetasizer Nano ZS (slika 9) te kapilarne ćelije DTS1060. Vrijeme svakog mjerenja je 30 minuta.



Slika 10. Uređaj za mjerenje zeta-potencijala, Malvern Zetasizer Nano ZS

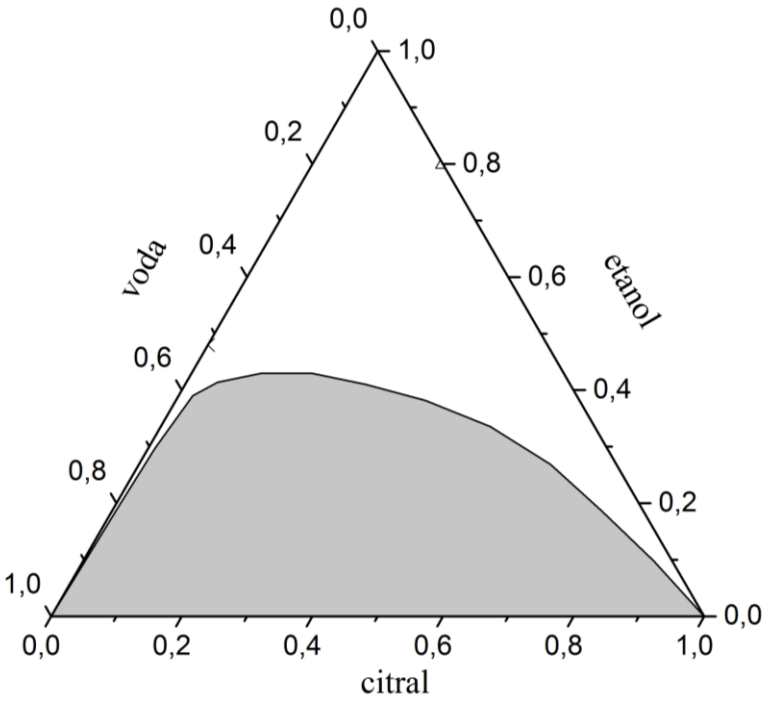
4. REZULTATI

4.1. Ternarni fazni dijagram

Rezultati određivanja područja razdvajanja dvofaznog i monofaznog područja tj. binodalne krivulje trokomponentnog sustava citral-etanol-voda pri 298,15 K prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Sastav (u masenim udjelima) trokomponentnog sustava citral-etanol-voda pri 298,15 K koji je služio za konstrukciju binodalne krivulje

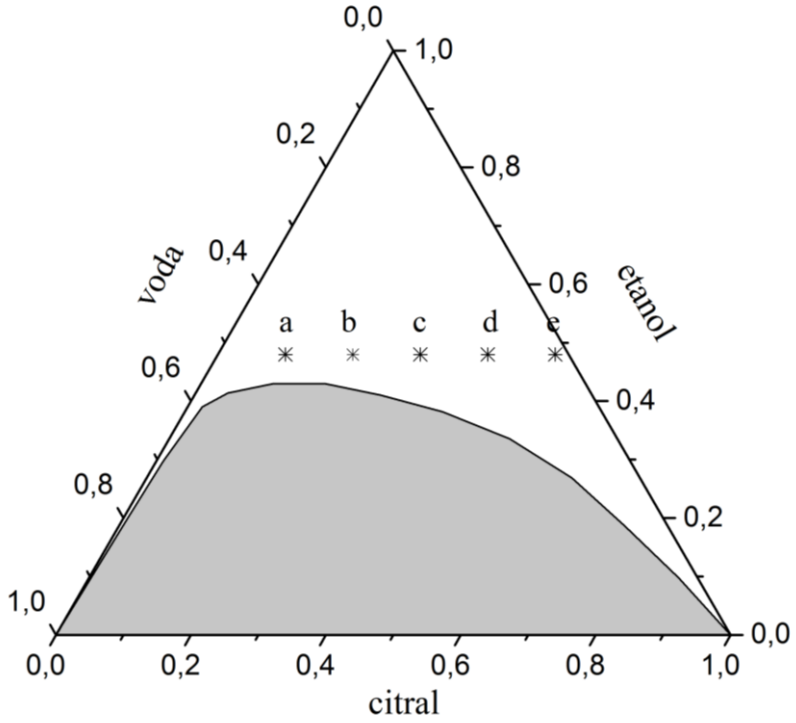
Sastav binodalne krivulje		
φ(citronelol)	φ(etanol)	φ(voda)
0,01705	0,31334	0,66960
0,04337	0,38918	0,56743
0,07389	0,41441	0,51168
0,10703	0,42705	0,46591
0,14013	0,41883	0,44103
0,18390	0,42616	0,38992
0,22825	0,42174	0,34999
0,27581	0,41223	0,31195
0,33739	0,41303	0,24957
0,39485	0,39675	0,20839
0,45491	0,37407	0,17101
0,51745	0,34364	0,13889
0,57791	0,31197	0,11010
0,64261	0,27686	0,08052
0,69547	0,23213	0,07239
0,75833	0,18990	0,05176
0,80869	0,14382	0,04748
0,87536	0,09774	0,02689



Slika 11 . Ternarni fazni dijagram citral-etanol-voda pri 298,15 K. Sivo područje predstavlja dvofazni sustav, a bijelo područje predstavlja monofazni sustav.

4.2. Indeks loma i zeta-potencijal

Na slici 12 (a-e) prikazani su odabrani uzorci monofaznog trokomponentnog sustava citral-etanol-voda pri 298,15 K za mjerenja indeksa loma i zeta-potencijala.



Slika 12. Odabrani uzorci (označeni zvjezdicama, a-e) monofaznog trokomponentnog sustava citral-etanol-voda pri 298,15 K za mjerenja indeksa loma i zeta-potencijala.

Rezultati mjerenja indeksa loma i zeta-potencijala za odabrane uzorke (slika 11) monofaznog trokomponentnog sustava su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Indeks loma i zeta-potencijal za odabrane uzorke (slika 11) monofaznog trokomponentnog sustava.

Mikroemulzijski uzorci	Indeks loma	Zeta-potencijal (mV)
a	1,3695	-1,29
b	1,3837	-1,92
c	1,3966	-1,22
d	1,4065	-0,37
e	1,4164	-0,20

5. RASPRAVA

Ovaj trokomponentni sustav koji čini sustav mikroemulzija bez prisutnosti surfaktanta pokazuje u svome monofaznom području izrazitu strukturiranost.

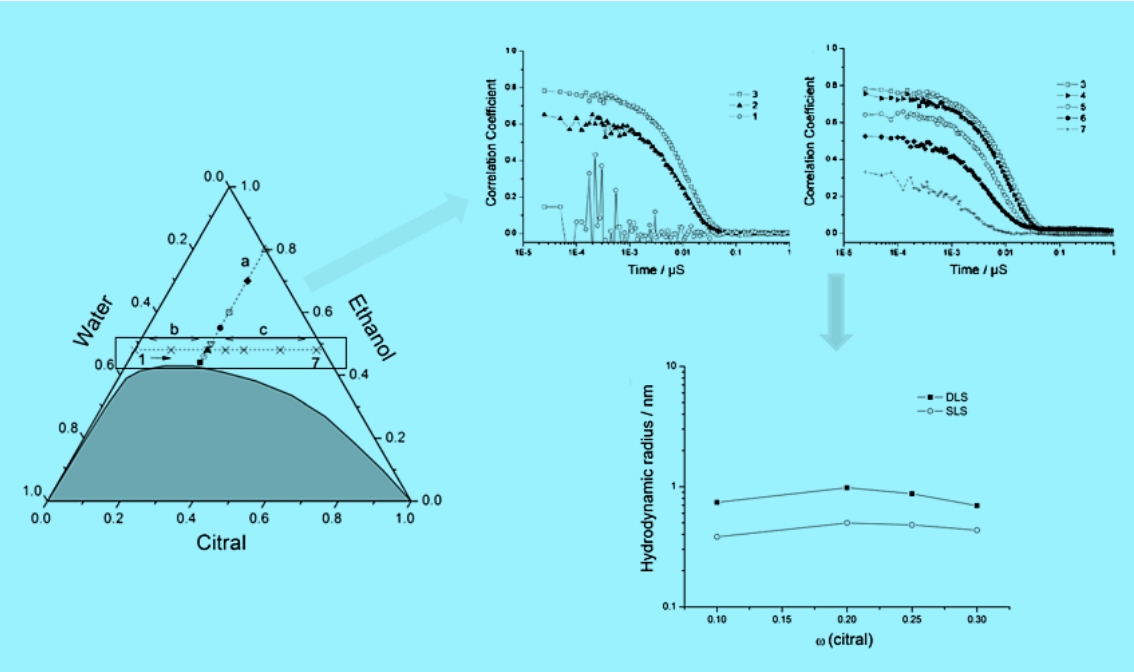
Titracijskom metodom je određeno monofazno područje unutar trokomponentnog sustava citral-etanol-voda, a proteže se većim dijelom u području masenog udjela alkohola većeg od 40 %.

Ovi rezultati su veoma slični onima dobivenim pri istraživanju mikroemulzija bez prisustva surfaktanta baziranim na mirisnoj tinkturi citronelola[28.29].

Vrijednosti mjerenja indeksa loma i zeta-potencijala (tablica 2), ukazuju na postojanje mikroemulzijskih agregata određene stabilnosti. Ta stabilnost je ipak znatno manja od one kod klasičnih mikroemulzijskih sustava, a razlog tome je pomaknutost ravnoteža ka destabiliziranju ovih mikroemulzijskih agregata i nastanku nestrukturirane otopine[30]. Etanol, koji je u ovom slučaju u funkciji surfaktanta, nije dovoljno „jak“ kako bi zadržao okupljene molekule u mikroemulzijskom agregatu.

Vrijednosti zeta-potencijala su u skladu s prethodnim istraživanjima na sličnim sustavima[30].

Trend vrijednosti zeta-potencijala ukazuje da se područja najveće stabilnosti mikroemulzijskih agregata poklapaju s najvećim vrijednostima hidrodinamičkog radijusa agregata dobivenih DLS i SLS tehnikama, kao što je i prikazano na slici 12[1].



Slika 13. Hidrodinamički radijus micela dobiven DLS i SLS tehnikama[1].

6. ZAKLJUČCI

- Ovaj trokomponentni sustav koji čini sustav mikroemulzija bez prisutnosti surfaktanta pokazuje u svome monofaznom području izrazitu strukturiranost.
- Monofazno područje unutar trokomponentnog sustava citral-etanol-voda se proteže većim dijelom u području masenog udjela alkohola većeg od 40 %.
- Vrijednosti mjerenja indeksa loma i zeta-potencijala (tablica 2), ukazuju na postojanje mikroemulzijskih agregata određene stabilnosti.
- Ta stabilnost je ipak znatno manja od one kod klasičnih mikroemulzijskih sustava, a razlog tome je pomaknutost ravnoteža ka destabiliziranju ovih mikroemulzijskih agregata i nastanku nestrukturirane otopine.
- Vrijednosti zeta-potencijala su u skladu s prethodnim istraživanjima na sličnim sustavima.

7. LITERATURA

1. J. Marcus, M. L. Klossek, D. Touraud, W. Kunz, *Flavour Fragr. J*. **28** (2013) 294.
2. T. P. Hoar, J. H. Schulman, *Nature*, **152** (1943) 102.
3. J. H. Schulman, W. Stoeckenius, L. M. Prince, *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 1677.
4. *T. Sottmann, C. Stubenrauch*, Phase Behaviour, Interfacial Tension and Microstructure of Microemulsions, u C. Stubenrauch (ur.), Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives. Chapter 1, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009.
5. S. Slomkowski, J. V. Alemán, R. G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek, R. F.T. Stepto, *Pure Appl Chem.* **83** (2011) 2229.
6. B. K. Paul, S. P. Moulik, *Curr. Sci*. **80** (2001) 990.
7. M.-J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomäcker, *Chem. Rev*. **95** (1995) 849.
8. M. Malmsten, Surfactants and Polymers in Drug Delivery. Chapter 5. Microemulsions, Marcel Dekker, New York, Basel, 2002.
9. K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, Surfactants and polymers in aqueous solutions. John Wiley and Sons, Chichester, 2003., poglavlje 2. *Surfactant micellization* (str. 39), poglavlje 3. *Phase behaviour of concentrated surfactantsystems* (str. 67), poglavlje 6. *Microemulsions* (str. 139), poglavlje 23. *Chemical reactions in microheterogeneous systems* (str. 493).
10. R. Zana, Dynamic Processes in Microemulsions, u R. Zana (ur.), Dynamics of Surfactant Self-Assemblies. Micelles, Microemulsions, Vesicles, and Lyotropic Phases. Chapter 5 Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, 2005., str. 233.
11. . I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci*. **110** (2004) 49.
12. S. P. Moulik, A. K. Rakshit, I. Capek, Microemulsions as Templates for Nanomaterials, u C. Stubenrauch (ur.), Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives. Chapter 6, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009., str. 180.
13. M. A. López-Quintela, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*. **8** (2003) 137.
14. S. P. Moulik, B. K. Paul, *Adv. Colloid Interface Sci.* **78** (1998) 99.
15. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3893.

16. V. B. Patravale, A. A. Date, Microemulsions: Pharmaceutical Applications, u C. Stubenrauch (ur.), Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives, poglavlje 9, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009., str. 259.
17. S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A* **265** (2004) 207.
18. I. Danielsson, B. Lindman,. *Colloids Surf*., **3** (1981) 39.
19. G. Smith, C. E. Donelan, R. E. J Barden,. *Colloid Interface Sci.* **60** (1977) 488.
20. Y. A . Gao, N. Li, L. Q. Zheng, X. Y. Zhao, S. H. Zhang, B. X. Han, W. G. Hou, Z. G. Li, *Green Chem.* **8** (2006) 43.
21. Y. A. Gao, S. Q. Wang, L. Q. Zheng, S. B.Han, X. Zhang, D. M. Lu, L. Yu, Y. Q. Ji, G. Y. Zhang, J. *Colloid Interface Sci.* **301** (2006) 612.
22. P. G. Gennes, C. Taupin, *J. Phys. Chem*. **86** (1982) 2294.
23. A. Ponton, T. K. Bose, *J. Chem. Phys*. **94** (1991), 6879.
24. Y. L. Khmelnitsky, R. Hilhorst, C. Verger, *Eur. J. Biochem.* **176** (1988) 265.
25. E. Topakas, H. Stamatis, P. Biely, D. Kekos, B. J. Macris, P.
26. M. E. EL-Hefnawy, *Mod. Appl. Sci*. **6** (2012) 101.
27. J. Drapeau, M. Verdier, D. Touraud, U. Kröckel, M. Geier, A. Rose, W. Kunz, *Chem. Biodivers*., **6** (2009) 934.
28. D. Škarić, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.
29. P. Bošković, V. Sokol, D. Touraud, A. Prkić, J. Giljanović, *Acta Chim. Slov.* 63 (2016), 138**.**
30. X. Jie, Y. Aolin, Z. Jikuan, L. Dongxiang, H. Wanguo, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 450.