



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل / كلية العلوم
قسم الكيمياء

دراسة ثرموديناميكية وحركية لتقييم دور وجود هيبوكلوريت الصوديوم على تكوين المذيلات وتأثيرها على كفاءة التعقيم

فهد جمعة حماد مطر

اطروحة دكتوراه

علوم كيمياء / الكيمياء الفيزيائية

بإشراف

الأستاذ الدكتور رباح علي خليل

الخلاصة

تتألف الدراسة من اربعة اجزاء لمعرفة التأثيرات الناتجة كلاً على خصائص الاخر عند وجود هيبوكلوريت الصوديوم في انظمة المواد الفعالة سطحياً والتي تحتوي على مذيلات بأشكال مختلفة. إذ تضمن الجزء الأول دراسة تأثير وجود هيبوكلوريت الصوديوم بتركيز مختلفة على تكوين المذيلات شبيهة بالديدان في المحاليل المائية لنسب مزج مختلفة من المادتين الفعالتين سطحياً الأيونية الموجبة بروميد سيتيل ثلاثي مثيل الأمونيوم (CTAB) مع الايونية السالبة صوديوم دوديسيل سلفيت (SDS) بنسب 3wt% وبدرجات حرارية مختلفة. ولوحظ تكون المذيلات شبيهة بالديدان استناداً الى زيادة لزوجة تلك المحاليل وكانت أعلى لزوجية عند نسبة مزج ٢٠\٨٠ SDS\CTAB اي لا يوجد تأثير على حزمة اللزوجة عند عدم وجود هيبوكلوريت الصوديوم. ووجد ان هنالك علاقة عكسية بين زيادة تركيز هيبوكلوريت الصوديوم ولزوجة المحاليل إذ انخفضت اللزوجة بنسبة (91.4%). وتم اعزاء سبب الانخفاض في اللزوجة الى ان وجود هيبوكلوريت الصوديوم يعمل على اعاقه الوصول الى القوى البينية الحرة التي تعمل على تحويل المذيلات ثلاثية البعد إلى أحادية البعد. وتشير النتائج الى امكانية تحضير مادة هيبوكلوريت الصوديوم كجل في محلول بنسبة 3wt% لمزج ٢٠\٨٠ SDS\CTAB في الماء. أما الجزء الثاني فيتعامل مع دور وجود المذيلات وتأثيرها على الفعالية البايولوجية لمحاليل هيبوكلوريت الصوديوم. إذ تمت الدراسة باستخدام اطباق زرع البكتريا الحاوية على بكتريا نوع ستاف اوريوس (Staph aureus). وتم استخدام محلول لهيبوكلوريت الصوديوم وحده ومقارنته مع محاليل ذات نسب مزج تتراوح بين ٠\١٠٠ الى ٥٠\٥٠ SDS\CTAB عند درجة حرارة (30 °C), إذ اظهرت النتائج ان وجود المذيلات تعمل على تحسين الفعالية البايولوجية وبالتالي ينصح باستخدامها في عمليات التعقيم. يمكن اعزاء ذلك الى تأثير المجال (field effect) الناتج من تداخل المادة الفعالة سطحياً مع العامل الكيميائي (هيبوكلوريت الصوديوم) وكذلك الفعالية البايولوجية للمذيلات الأيونية الموجبة.

في الجزء الثالث تتعلق الدراسة بمعرفة تأثير وجود المذيلات وبشكل خاص المذيلات شبيهة بالديدان على استقرارية هيبوكلوريت الصوديوم من خلال اضافة تراكيز مختلفة من المواد الفعالة سطحياً الايونية الموجبة الـ CTAB والسالبة الـ SDS وتراكيز مختلفة من نسبة مزج 20\80 SDS\CTAB وغير الايونية (Triton X100). وتمت متابعة التغير في تراكيز هيبوكلوريت الصوديوم بمرور الزمن وعند درجات حرارية مختلفة بوساطة مطيافية الاشعة فوق البنفسجية, من ثم بيان ان تفاعل تفكك هيبوكلوريت الصوديوم هو من الرتبة الأولى, وتم حساب العوامل الحركية ثابت معدل السرعة (k) وطاقة التنشيط ($E^\ddagger$) ومعامل التردد (A) وعمر نصف التفاعل ($t_{1/2}$) وكذلك حساب الدوال الثرموديناميكية لحالة التنشيط الطاقة الحرة ($\Delta G^\ddagger$) والانتالبي ($\Delta H^\ddagger$) والأنتروبي

($\Delta S^\ddagger$) وثابت الاتزان ($K_{eq}^\ddagger$), وقد اظهرت النتائج ان وجود المواد الفعالة سطحياً بأنواعها يقلل من استقرارية هيبوكلوريت الصوديوم, إذ تسبب زيادة في سرعة تفككه, ولكن الـ SDS كان الأقل تأثيراً من بينها مقارنةً بالبقية, وكانت العلاقة عكسية بين زيادة درجة الحرارة واستقرارية هيبوكلوريت الصوديوم. وتعطي هذه النتائج دليلاً قاطعاً على أن الزيادة في الفعالية البايولوجية لهيبوكلوريت الصوديوم تعود للمذيلات نفسها حيث تعمل الاخيرة كمادة مضادة للبكتيريا. وتم في الجزء الرابع دراسة تأثير اضافة تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم على تركيز المذيلات الحرج (CMC) لكل من الـ (SDS) والـ (CTAB) عند درجات حرارية مختلفة. تم ايجاد قيم درجة التآين (α) وقيم (β) والتي تمثل نسبة عدد الأيونات المرافقة المرتبطة بالمذيل الى عدد الجزيئات المكونة للمذيل (m/n). وتم حساب الدوال الثرموديناميكية الخاصة بالمذيلات وتشمل الأنثاليبي (ΔH_m°) والطاقة الحرة (ΔG_m°) والأنثروبي (ΔS_m°) لعملية تكوين المذيلات بوجود وعدم وجود هيبوكلوريت الصوديوم. واطهرت النتائج ان هنالك تأثير ايجابي على الـ CMC حيث تنخفض قيم الـ CMC مع الزيادة في تركيز هيبوكلوريت الصوديوم لكلا النوعين من المواد الفعالة سطحياً السالبة والموجبة. وفي نفس الوقت هنالك علاقة طردية بين الـ CMC ودرجة الحرارة. وقد لوحظ هنالك نقصان في قيم درجة التآين (α) بالنسبة للـ SDS بسبب وجود هيبوكلوريت الصوديوم وبالتالي زيادة في قيم (β) (m/n) وقد تم اعزاء سببه الى النقصان الحاصل في التنافرات الكهروستاتيكية بين الرؤوس القطبية لجزيئات الـ SDS المكونة للمذيل. بينما لا يوجد تأثير ملحوظ على قيم (α) و (β) بالنسبة للـ CTAB بوجود هيبوكلوريت الصوديوم وقد تم اعزاء سببه الى تأثير الأيون المشترك.

Abstract

The current study consists of four parts concerning the investigation effects of each one on the properties of the other in the mixture that contain sodium hypochlorite in surfactant systems that contain micelles of different shapes. The first part included a study of the effect of the presence of sodium hypochlorite in different concentrations of worm-like micelles formation in aqueous solutions for different mixing ratios of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) with the anionic sodium dodecylsulfate (SDS) at 3wt% and at different temperatures. It was observed that the formation of micelles were worm-like based on the increase in the viscosity of those solutions, and the highest viscosity was at the 20/80 SDS/CTAB mixing ratio, that means there was no effect on the viscosity peak in the absence of sodium hypochlorite. It was found that there is an inverse relationship between increasing the concentration of sodium hypochlorite and the viscosity of the solutions, where the viscosity decreased with proportion of 91.4%. The reason for the decrease in viscosity was attributed to the fact that the presence of sodium hypochlorite impedes the reaching to the critical interfacial forces that responsible for the transformation from 3D to 1D micelle. The results indicate that sodium hypochlorite can be prepared as a gel in a 3wt% in a solution of a mixture of 20/80 SDS/CTAB in water. The second part deals with the role of the presence of micelles on the biological activity of sodium hypochlorite solutions. The study was carried out using bacterial culture dishes containing *Staph aureus* bacteria, as the solution of sodium hypochlorite was used alone and then compared with solutions of mixing ratios ranging from 0/100 to 50/50 SDS/CTAB at a temperature of (30°C). The results showed that the presence of micelles works to improve the biological activity and therefore it is recommended to use it in sterilization methods. This can be attributed to the field effect resulting from the interaction of the surface active substance with the chemical agent, as well as the biological activity of the positive ion micelles.

The third part introduces the effect of the presence of micelles, especially worm-like micelles, on the stability of sodium hypochlorite at different concentrations of cationic surfactants (CTAB) and anionic (SDS), and also at different concentrations of a mixing ratio of 20/80 SDS/CTAB and non-ionic (Triton X100). The change in sodium hypochlorite concentrations over time and at different temperatures was followed by ultraviolet spectrophotometer. It was found that the dissociation reaction of sodium hypochlorite is obeyed to the first order. The kinetic properties including rate constant (k), activation energy ($E^\ddagger$), frequency factor (A) and half-life of the reaction ($t_{1/2}$), in addition to the thermodynamic functions of activation state such as free activation energy ($\Delta G^\ddagger$), enthalpy ($\Delta H^\ddagger$), entropy ($\Delta S^\ddagger$), and equilibrium constant ($K_{eq}^\ddagger$) were estimated. The results showed that the presence of all kinds of surfactants reduces the stability of sodium hypochlorite as increasing the speed of its decomposition, but the SDS was the least effective among them compared to the rest, and the relationship was inverse between the temperature and the stability of sodium hypochlorite. These results give conclusive evidence that the increase in the biological activity of sodium hypochlorite is due to the micelles themselves, which the latter acts as an antibacterial substance. Finally, the fourth part included the effect of adding different concentrations of sodium hypochlorite on the critical micelle concentration (CMC) for each of the (SDS) and (CTAB) at different temperatures. The values of ionization degree (α) and (β) were found, which represent the ratio of the number of counter ions associated with the micelles to the number of molecules which form the micelles (m/n). The thermodynamics functions of micellization, including standard enthalpy (ΔH_m°), free energy (ΔG_m°), and entropy (ΔS_m°) for the micelle formation process were estimated in the absence and presence of sodium hypochlorite. The results showed there is a positive effect on CMC for both types of surfactants due to presence of sodium hypochlorite as the CMC decreased with increasing the concentration of the additive. At the same time, there is a

direct relationship between CMC and the temperature. It was observed that there was a decrease in the ionization degree (α) values for SDS due to the presence of sodium hypochlorite, and thus an increase in the (β) (m/n) values, which was attributed to the decrease in the electrostatic repulsions between the polar heads of the SDS molecules. While there is no significant effect on the values of (α) and (β) for CTAB due to the presence of sodium hypochlorite which may be due to the common ion effect.

The Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and
Scientific Research
Mosul University / College of Sciences
Department of Chemistry



Thermodynamics and Kinetic Studies for the Estimation of the Role of Sodium Hypochlorite Presence on the Micelles Formation and their Effect on Sterilization Efficiency

Fahad Jumaah Hammad Muter

Ph.D. Thesis

Chemistry / Physical Chemistry

Supervised by

Professor Dr. Rabah Ali Khalil

1444 A.H.

2023 A.D.