TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROFİLİK-LİPOFİLİK LİNKERLER

Birgül KARADAĞ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Mehmet İŞCAN

EDİRNE-2011

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROFİLİK-LİPOFİLİK LİNKERLER

BİRGÜL KARADAĞ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 05/01/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

.....	.....	.....
Prof.Dr.Mehmet İŞCAN	Prof.Dr.Ş.Erol OKAN	Prof.Dr.Hüseyin TOPALLAR
Danışman	Üye	Üye

.....	.....
Doç.Dr.Mehmet FİLİZ	Doç.Dr.Halide AKBAŞ
Üye	Üye

Doktora Tezi
Hidrofilik – Lipofilik Linkerler
Trakya Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Ö Z E T

Surfaktantların su ve yağlarla etkileşimini artırmada asıl problem özellikle yağ fazında alkil zincirinin yüksek hidrofibisiteye sahip olmasıdır. Bu güçlük hidrokarbonun zincir uzunluğunu artırmak suretiyle aşılmaya çalışılmıştır. Dodekonal gibi surfaktant yağ etkileşimini artıran alkoller lipofilik linker olarak isimlendirilir. Hidrofilik linker kavramı ise alkil naftalin sulfonat gibi moleküllerle tanıtılır.

Dört bileşenli bir sistemin faz davranışı iki bileşenin ağırlıkça oranları sabit tutularak hazırlanan uyarlanmış üçlü faz diyagramı ile gösterilir. İlgili faz diyagramının tek fazlı alanı çözünürleştirme parametresi olarak tanımlanmıştır. SDS-1-bütanol-n-heptan-tuzlu su, LAS-1-bütanol-n-heptanol-tuzlu su ve CTAB-1-bütanol-n-heptan-tuzlu su'dan oluşan sistemlerde ağırlıkça % 60 dan fazla çözünürleştirme saptanmıştır.

Dodekanol ve alkil naftalin sulfonatla sağlanan çözünürleştirmedeki artışın önemli ölçüde olduğunu kaydetmek gerekir. Lipofilik ve hidrofilik linkerin birlikte kullanılması ile daha da yüksek oranda çözünürleştirme elde edilebilir.

Anahtar Sözcükler: Hidrofilik - Lipofilik Linker, Mikroemülsiyon, Çözünürleştirme, Surfaktant, Sodyum naftalin sülfonat (SNS), Dodekanol.

2011
110 Sayfa

Ph. D.Thesis
Hydrophilic – Lipophilic Linkers
Trakya University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

SUMMARY

The main problem in increasing the interaction of the surfactant with both oil and water is,on the oil side,particularly because of the large hydrophobicity of a straight alkyl chain.The diffuculty can be overcome by increasing the effective length of the hydrocarbon.Polar compaunds such as dodecanol is called as lipophilic linker that improves the interaction of the surfactant with oil.The hydrophilic linker concept is tested with alkyl naphtalene sulfonates.

The behavior of a four-component system is described on pseudoternary phase diagrams in which the weight ratio of surfactant and cosurfactant was fixed.The solubilisation parameter ,% A_T, was estimated as the monophasic areas of the relevant phase diagrams.Over 60 wt % water can be solubilized in systems consisting of SDS-1-butanol-n-heptane-brine , LAS-1-butanol-n-heptane-brine and CTAB-1-butanol-n-heptane-brine at the surfactant/cosurfactant ratio of 1:2.

It is worth nothing that the solubility improvement provided by dodecanol and alkyl naphtalene sulfonate is enhanced .An even better solubilisation improvement is attained when both lipophilic and hydrophilic linker additives are used.

Key Words : Hydrophilic – Lipophilic Linkers, Microemülsion, Solubilization, Surfactant, Sodium naphtalene sulfonates(SNS), Dodecanol.

2011
110 Pages

SİMGELER VE KISALTMALAR

SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SNS	Sodyum Naftalin Sülfonat
HLB	Hidrofil Lipofil Dengesi
LAS	Lineer Alkil Sülfonat
CTAB	Setil Trimetil Amonyum Bromür
DTAB	Dodesil Trimetil Amonyum Bromür
KMK	Kritik Misel Konsantrasyonu
Hz	Hertz
Nm	Nanometre
μg	Mikro gram
% AT	Alan Taraması

İÇİNDEKİLER

ÖZET …….....I

SUMMARY……..II

SİMGELER VE KISALTMALAR……. III

1.GİRİŞ…….…….....1

2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI……....6

2.1.Yüzey Aktif Maddeler……6

2.2.Surfaktantlar……...7

2.3.Surfaktantların Sınıflandırılması……10

2.3.1.Sentetik Surfaktantlar…….10

2.3.1.1.Katyonik Surfaktantlar …….10

2.3.1.2. Anyonik Surfaktantlar……..11

2.3.1.3. Amfolitik Surfaktantlar……...11

2.3.1.4.İyonik Olmayan Surfaktantlar……11

2.3.2. Doğal Surfaktantlar……11

2.4. Surfaktantların Özellikleri…….13

2.5.Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri……13

2.5.1. Islatma……...13

2.5.2.Köpük Verme…….14

2.5.3.Temizleme…….14

2.6.Kolloidal Yapılar…….15

2.6.1. Emülsiyonlar……15

2.6.2..Arayüzey Olayları…….16

2.6.3. Yüzey Aktivitesi……17

2.6.4. Adsorpsiyon Hızı……....18

2.6.5.Misellerin Yapısı…….18

2.6.6. Karışık Misel Oluşumu Ve Etkileşimi……..19

2.6.7. Miselleşme Enerjisi…….22

2.6.8. Kritik Misel Konsantrasyonu…….22

2.6.9. Sıvı Fazda Yayılma……23

2.6.10.Monomoleküler Filmler……...25

2.6.11.Kolloidal Sistemlerin Kararlılığı……...26

2.6.12.Emülsiyon Türleri……29

2.7. MİKROEMÜLSİYONLARIN TEMEL ÖZELLİKLERİ……..36

2.7.1. Mikroemülsiyon Nedir 36

2.7.2. Mikroemülsiyon Strüktür Değişimleri……38

2.7.3. Uygulamalar……...40

2.7.4. Surfaktant Sistemlerinin Tanımlanması…….45

2.8. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM……..48

2.8.1. UV ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi……48

2.8.2. UV ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi……...51

3. MATERYAL VE METOD…….53

3.1. MATERYAL…….53

3.1.1. KULLANILAN KİMYASALLAR……..53

3.2. KULLANILAN ALETLER…….55

3.2.1. Vortex Karıştırıcı…….55

3.2.2. Spektrofotometre …….55

3.2.3. Çalkalamalı Su Banyosu……..55

3.2.4. Isıtıcı ve Magnetik Karıştırıcı……..56

3.2.5. Kondüktometre……..56

3.2.6. Dansitometre……..56

3.3. KULLANILAN METOD…….57

3.3.1. Mikroemülsiyonların Hazırlanması……57

3.4. Epton Yöntemi……..59

3.5. Spektroskopik Ölçümler……..59

4. DENEYLER VE BULGULAR…….62

4.1. 1.- 4.1.7 Değişik ağırlık oranlarında surfaktant / kosurfaktant içeren sistemlerin tabloları ……..……62-64

4.1.8. - 4.2.3 Değişik ağırlık oranlarında surfaktant / kosurfaktant içeren sistemlerin tabloları ve faz diyagramlarının çizilmesi……65-90

Tablo: 4.1.1.- 4.1.7'e Göre; Dodekanol – Heptan Sistemlerinde SDS, LAS Hesaplanması……...91-96

Tablo: 4.1.8.- 4.2.3'e Göre; Dodekanol – Heptan Sistemlerinde Alan Taraması Sonuçları…….97-102

5. TARTIŞMA……103-105

6. KAYNAKLAR……...106-108

TEŞEKKÜR……...109

ÖZGEÇMİŞ……...110

1.GİRİŞ .

Su, surfaktant, kosurfaktant ve yağdan oluşan mikroemülsiyonlar izotropik, saydam ve termodinamik bakımdan kararlı sistemlerdir. Mikroemülsiyonların dinamiği ve iç strüktürü bu sistemlerin işlevselliğini ortaya çıkaran önemli özellikler olduğundan geniş ölçüde araştırılmıştır (Pal vd.,1997; Moulik ve Pal,1998; Chen ve Rajagopalan, 1990 ; Friberg ve Bothorel,1987). İyonik olmayan surfaktantlarla mikroemülsiyon hazırlamak için en uygun hidrofilik zincir uzunluğuna sahip bir surfaktantın yada en uygun sıcaklığın seçilmesi gerekir. Çünkü, iyonik olmayan surfaktantın hidrofil liyofil dengesi (HLB) sıcaklık ve hidrofilik zincir uzunluğu ile değişir. Hidrokarbonların çözünürleştirilmesi surfaktantın hidrofilik ve lipofilik kısımları arasında denge bulunduğu zaman maksimumdur. Çözünürleştirmenin surfaktantın yada surfaktant karışımlarının HLB değerlerinin fonksiyonu olarak incelenmesi için HLB değerlerinin değiştirilmesi gerekir . Bunun için etkili yöntemler arasında karşıt iyonların değerliklerinin değiştirilmesi, ortama tuz eklenmesi yada sisteme lipofilik kosurfaktant karıştırılması sayılabilir (Shinoda vd.,1981; Shinoda vd.,1977; Shinoda,1980;Kunieda ve Shinoda,1980; Shinoda ve Sagitani,1983; Baraket vd.,1983).

Mikroemülsiyon formüllendirmelerinde çoğu zaman arayüzeydeki surfaktantın HLB değerini değiştirmek için hidrotroplar, kosurfaktantlar, elektrolitler kullanılabilir. Sisteme eklenen bu katkı maddelerinin spektrumu hidrofobikten hidrofile kadar uzanabilir. Graciaa ve diğerleri mikroemülsiyon formüllendirmelerinde uzun zincirli alkollerin etkisini karekterize etmek için lipofilik linker kavramını ortaya atmışlardır (Graciaa vd.,1993a; Graciaa vd.,1993b). Lipofilik linkerler arayüzeydeki miselin iç kısmına yakın tabakasında adsorplanan polar hidrokarbon molekülleri olup surfaktant-yağ arayüzeyini artırırlar ve surfaktanın etkisinin yağ fazının içerisine kadar uzamasına yol açarlar. Lipofilik linker etkisi alkol - surfaktant oranı yükseldiğinde azalır.

İyonik olmayan surfaktant içeren mikroemülsiyonlarda izooktanın çözünürleştirme kapasitesini artırmak için lipofilik linkerler kullanılmıştır (Salagar vd.,1998).Uchiyama ve diğerleri anyonik surfaktant sodyum dodesil sulfosüksinat ile klorlanmış hidrokarbonların mikroemülsiyonlarının hazırlanmasında lipofilik linker olarak dodekanol ve oelil alkol kullanmıştır (Uchiyama vd.,2000). Bu çalışmalarda lipofilik linkerlerin klorlanmış hidrokarbonların çözünürlüğünün artırılmasında sınırlı bir kapasiteye sahip olduğu gösterilmiştir.

Alkil naftalin sulfonatlar genellikle hidrotrop olarak düşünülür. Hidrotropslar lipofillerin sudaki çözünürlüklerini artıran ve az çözünen bileşen içeren sulu çözeltilerin vizkoziteleri ile bulutlanmasını düşüren kısa lipofilik zincirli amfifil moleküllerdir.Sodyum diheksil sulfosüksinat ile mikroemülsiyon oluştururken homolog alkil naftalin sulfonatların rolü incelenmiştir(Acosta vd.,2002a). Sodyum naftalin sulfonatın sodyum mono ve dimetil naftalin sulfonat için hidrofilik bir linker olarak davrandığı saptanmıştır. Tek başına kullanıldığında sistemin çözünürleştirme kapasitesi üzerine etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Dodekanol ile birlikte kullanıldığında ise sinerji etkisi gösterdiği çözünürleştirmenin arttığı ifade edilmiştir. Genel olarak her surfaktant sınıfının 6 ve 9 karbonlu zincir uzunluğuna sahip olan moleküllere karşı gelen bir hidrofilik linkeri bulunabilir.

Yukarıda ifade edildiği gibi,lipofilik ve hidrofilik linkerler birleşik etkiye sahip olabilirler.Bu birleşik etki çözünürleştirmenin artması ile kendini gösterir.Eşmolar oranlı lipofilik ve hidrofilik linker karışımlarının tirklor etilenin en yüksek çözünürleştirme değerine sahip olduğu saptanmıştır (Acosta vd.,2002b).

Mikroemülsiyon sistemlerinin linker kullanılarak formüllendirilmeleri büyük önem taşır.Çünkü, uygulamaya göre surfaktant ve linker seçiminde esneklik bulunmaktadır. Ayrıca, linker etkisi gösteren maddeler normal olarak surfaktantlardan daha ucuzdur. Araştırmaların lipofilik ve hidrofilik olarak kullanılabilecek moleküllerin çoğalması yönünde olması beklenmektedir. Hatta,bu linker moleküllerinin biyolojik membranların özelliklerini değiştirmede rol almaları mümkün olabilir.

Tipik örnekleri uzun zincirli alkoller olan lipofilik linkerlerin surfaktant yağ su mikroemülsiyonlarında çözünürleştirmeyi önemli ölçüde artırdığı gösterilmiştir (Graciaa vd.,1983). Küçük bir polar grupla sonlanan hidrokarbon zincirinden oluşan lipofilik linkerler arayüzeye yakın yağ fazı tabakasında bazı yönelmeleri başlatabilir. Böylece surfaktant moleküllerinin etkileşiminin yağ fazının daha iç kısımlarına kadar ulaşmasına yol açar. Bu da ortamdaki maddelerin çözünürleştirilmelerinin artmasına karşı gelir.

Yüksek karbon zincirli alkoller faz davranışlarının incelenmesinde geniş ölçüde kullanılmıştır. Kosurfaktant olarak pentanol ve heksanol arayüzeyde ek lipofilisite yaratmak için surfaktantlarla birlikte kullanılır.Sodyum dodesil sulfat gibi hidrofilik bir surfaktantın arayüzey etkileşimini dengelemek için beş ve altı karbonlu alkoller gerekmiştir (Salager vd.,1983). Birçok halde de çözünürleştirme surfaktant ve alkollerle birlikte gerçekleştirilmiştir (Bourrel vd.,1982).

Alkollerin ikinci etkisi arayüzey adsorpsiyonu için surfaktantlarla yarışmasıdır. Alkol molekülleri arayüzeyde surfaktant moleküllerini iterek birim arayüzeydeki surfaktant moleküllerinin sayısını azaltır. Buna rağmen, surfaktant adsorpsiyonu ağırbasarsa o zaman arayüzeydeki surfaktant yoğunluğunun azalması çözünürleştirme, yüzey gerilim gibi özelliklerde azalmaya yol açar (Bourrel and Schechter,1988). Alkollerin bu özelliği likit kristal oluşumunu önlediği için çoğu zaman mikroemülsiyonlar oluşturulurken iyonik surfaktant sistemlerine alkoller de ilave edilir.

Alkollerin zincir uzunluğu arttığı zaman arayüzeyin su tarafı ile etkileşimi sabit kalırken yağ tarafı ile olan etkileşimi artar (Graciaa vd.,1993a,b). Sistematik inceleme sonucunda aşağıdaki kalitatif sonuçlara ulaşılmıştır.

1) 2 den 6 ya kadar C zinciri içeren alkoller surfaktantın yanında ihmal edilebilecek oranda arayüzeyda adsorplanır. Sonuç olarak da bu alkolleri içeren sistemlerde çözünürleştirme düşük orandadır.

2) 6 dan 10 a kadar C zinciri içeren alkollerin arayüzeydeki miktarı hala az oranda olmasına rağmen bunlar yağla az da olsa bir etkileşim yaratırlar. Bu da Winsor R kuramına göre çözünürleştirmede bir artışa sahip olabilirler.

3) 10’ dan daha yüksek zincirli alkollerin arayüzeydeki miktarı ihmal edilecek kadar azdır. Oktanol ve daha üzerindeki uzun zincirli alkolleri içeren sistemlerde görülen çözünürleştirmedeki artışa başka bir mekanizmanın ; yani, yağ-su faz sınırındaki alkoller tarafından sağlanan lipofilik bağlanmanın yol açtığı söylenebilir (Graciaa vd.,1993b).

Mikroemülsiyonların faz davranışlarının incelenmesi sıcaklık, elektrolit, surfaktant, kosurfaktant ve yağ gibi parametrelerden birisinin seçilerek taranması ile yapılır. Bu taranan parametrenin değişmesi sistemin sırası ile Winsor Tip I (misel fazı) den Winsor Tip II (yağ ve su bakımından sürekli faz) ye ve Winsor Tip III (ters misel fazı) na geçmesine sebep olur (Rosen,1989).

Winsor Tip I mikroemülsiyonu iki fazlı bir sistem olup misel tarafından çözünürleştirilmiş yağ içeren su fazı ile aşırı yağ fazının denge halinde bulunduğu bir sistemdir. Winsor Tip II mikroemülsiyonu da iki fazlıdır. Bu sistemde ise aşırı su fazı ile ters misel tarafından çözünürleştirilmiş su içeren yağ fazı denge halindedir. Winsor Tip I ve Tip II sistemleri arasında oluşan Winsor Tip III mikroemülsiyonu surfaktan bakımından zengin olup hem yağ hem de su içeren termodinamik bakımından kararlı orta fazı teşkil eder. Orta faz su ve yağ fazları arasında bir yoğunluğa sahiptir. Bundan dolayı ,Winsor Tip I ve Winsor Tip II fazları arasında yer alır. İdeal bir orta faz mikroemülsiyonu verilen bir surfaktant için en düşük arayüzey gerilimine sahiptir.Surfaktantın birim kütlesine düşen , hacımca ya da kütlece , çözünürleştirilmiş yağ miktarı oranı Winsor Tip III Mikroemülsiyonlarında maksimumdur. Genellikle, çözünürleştirme parametresi de denilen çözünürleştirme oranı sistemde bulunan surfaktantın gram cinsinden birim kütlesine düşen mikroemülsiyondaki çözünürleştirilmi su yada yağın ml cinsinden hacmi olarak hesaplanır.

Winsor Tip III mikroemülsiyonu ortamdaki kalıntı yağı tutan kapiler kuvvetleri ortadan kaldırmak suretiyle yoğunluğu küçük olan susuz faz sıvılarını harekete geçirdiği için gözenekli ortamlarda tutulmuş bulunan bu nitelikteki yağların ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılır. Süper çözünürleştirme olarak da

bilinen yoğunluğu büyük olan yağların çözünürleştirilmesin de ise Winsor Tip I mikroemülsiyonları tercih edilir (Sabatini vd.,2000). En yüksek yağ/su çözünürleştirmesini ve en düşük arayüzey gerilimini gösteren Wimsor Tip III sistemleri süper çözünürleştirme bölgelerinde de en yüksek çözünürleştirmeyi gösterirler.

Surfaktantlarla arttırılmış çözünürleştirme ve kalıntı susuz faz sıvılarının ortamdan uzaklaştırılması çevre korunumu konusunda geniş ölçüde kullanılmıştır (Cheng vd.,2001; Shiau vd.,2001).

Karışık surfaktant sistemleri susuz faz sıvıları ile orta faz mikroemülsiyonu oluşturmak ve çözünürlüğü artırmak suretiyle yeraltı sularının temizlenmesinde kullanılmıştır. Polimerlerle birleştiği zaman anyonik - katyonik karışık surfaktant sistemlerinden oluşan Tip I mikroemülsiyonları kalıntı yağların geri kazanımında başarı ile uygulanmıştır(Welligton ve Richardson,1997). Ayrıca, Winsor Tip I sistemlerinin de kosurfaktant ilave etmeden yer altı sularından yağların geri kazanımında etkili olduğu gösterilmiştir (Zahou ve Rhue , 1985).

2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Yüzey Aktif Maddeler

Bazı çözünen maddeler, çok düşük konsantrasyonlarda bile olsalar, çözücülerinin yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde değiştirirler, çoğunlukla düşürürler. Böyle özellikler gösteren maddelere " Yüzey Aktif Maddler " ve bunların bu etkileri de " Yüzey Aktivitesi" olarak bilinir.

Yüzeyaktif Maddelerin büyük kısmı, temel olarak doğrusal (lineer)bir yapı ile karekterize olurlar. Yani, moleküllerin uzunluğu, genişliğinden çok fazladır. Doğrusal yapıdaki moleküllerin bir ucunda çözücü sistemine uygun bir radikal, aksi tarafta da uygun olmayan bir radikal vardır.

Genel olarak, bir uç zayıf değerlik kuvvetleri ile karakterize olan hidrofobik yapıda hidrokarbon grubu iken, diğer uç güçlü değerlik kuvvetleri olan hidrofilik bir yapıdadır.

Yüzeyaktif maddelerin molekülleri hem hidrofil hem de lipofil (yağı seven) grupları içerdiğinden bunların arayüzeyler üzerinde güçlü bir etkisi vardır.

Kısa zincirli yağ asitleri ve alkoller gibi maddeler hem suda hem de parafin hidrokarbonlar gibi yağlarda çözünürler. Molekülün hidrokarbon kısmı, yağda çözünmesini sağlar.(-COOH) veya (-OH) gruplarının da polar olmayan kısa hidrokarbon zincirini sulu çözeltiyi beraberinde çekebilmeye yetecek kadar suya ilgisi vardır.

Yüzey aktivitesi dinamik bir olaydır, çünkü bir yüzeyin veya arayüzeyin son hali adsorplanma yönündeki eğilimle moleküllerin termal hareketleri nedeniyle karışma arasındaki dengesini gösterir.

İki likit arasındaki arayüzey gerilimi, bir yüzeyaktif maddenin katılmasıyla yeterince düşük bir değere kadar azalırsa, emülsiyon kolayca meydana gelir. Çünkü sistemin serbest enerjisinde yalnızca nispeten küçük bir artma söz konusudur.

Çözünen büyük moleküllü maddelerin birçoğu, emülsiyon yapmada deterjanlık ve diğer yüzey olaylarında belirgin bir aktivite gösterir. Bunlara örnek olarak; nişasta, sebze sakızları, polivinil eter, selüloz türevleri ve proteinleri gösterebiliriz. Bu maddeler genel olarak dengeli bir hidrofilik yapıya sahip olduklarından yüzey gerilim karekterlerinde büyük bir etki gösteremezler.

Yüzeyaktif maddelerin en önemli özelliği çözünürlüğüdür. Buna karşılık su yüzeyinde yayılarak tek moleküllü film oluşturabilen, suda çözünmeyen maddelerin geniş bir sınıfı vardır.

2.2.Surfaktantlar

Surfaktantlar, aynı molekülde biri hidrofilik (polar) diğeri hidrofobik (apolar) olan iki grubun varlığı ile karekterize edilir. Hidrofilik kısım baş grup ve hidrofobik kısım da kuyruk grup olarak isimlendirilir.

Sulu çözeltide surfaktantların davranışı, hidrofobik kısmının çözeltiden ayrılma ve hidrofilik kısmının çözeltiye doğru yönelme eğilimi ile tayin edilir.Bu çift yönlü eğilim, arayüzeylerde surfaktantların adsorpsiyonu ve miseller gibi agregatların oluşumunu sağlamaktadır.

Surfaktant moleküllerinin, hidrofobik grupları sudan uzakta su / hava arayüzeylerinde ve hidrofilik grupları da çözelti içinde adsorplanır.Bunun bir sonucu olarak, arayüzeydeki su moleküllerinin bazıları hidrokarbon veya polar olmayan gruplar ile yer değiştirir.

Arayüzeyde surfaktant moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu su molekülleri arasındaki etkileşim kuvveti azalır ve çözeltinin yüzey geriliminde bir düşme meydana gelir.

Surfaktantlar, polar baş gruplarının yapısına bağlı olarak sınıflandırılır (Tablo 2.1). Eğer baş grup negatif olarak yüklenmiş ise surfaktant anyonik bir surfaktanttır. Buna karşın katyonik surfaktantlar pozitif yüklenmiş bir baş grup içerirler.Yüksüz surfaktantlar genellikle ionik olmayan olarak adlandırılır. Hem negatif hem de pozitif olarak yüklenmiş grup içeren surfaktantlar, zwitter iyonik surfaktantlardır.

Anyonik surfaktantlarda polar baş grup olarak, karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfat bulunmaktadır. Anyonik surfaktantlar, surfaktantların büyük bir kısmını meydana getirir ve anyonik surfaktantlar diğer surfaktant sınıflarına göre daha büyük miktarda kullanılmaktadır.Bunların daha çok kullanılmasının nedeni imalatının daha kolay ve ucuz olmasıdır.

Anyonik surfaktantlar birçok deterjan formülasyonunda kullanılmaktadır. Karşıt iyon olarak çoğunlukla sodyum, potasyum, amonyum, kalsiyum ve değişik protonlanmış alkil aminler kullanılmaktadır. Sodyum ve potasyum suda çözünürlüğü artırırken, kalsiyum ve magnezyum yağdaki çözünürlüğünü artırır. Amin / alkanol tuzları hem yağ hem de suda çözünen ürünler verir.

Katyonik surfaktantlar üçüncü büyük surfaktant sınıfını oluşturmaktadır. Birçok yüzeyde güçlü olarak adsorplandığından dolayı yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadır. Katyonik surfaktantların büyük çoğunluğu, katyonik yük taşıyan azot atomuna dayanmaktadır. Hem amin hem de kuaterner amonyuma dayalı ürünler oldukça fazladır.

Aminler, yalnızca protonlanmış durumda surfaktant olarak fonksiyon gösterirler, bu yüzden yüksek pH değerlerinde kullanılmazlar. Kuaterner amonyum bileşiklerinin pH'a karşı duyarlılığı yoktur. Kuaterner olmayanlar da çok değerlikli anyonlara karşı oldukça yüksek hassasiyete sahiptir.

İyonik olmayan surfaktantlar, ikinci büyük surfaktant sınıfını oluşturmaktadır. Bunlar diğer bütün surfaktant türleri ile uyumludur. Sert sulara karşı hassasiyetleri yoktur. İyonik surfaktantların tersine fizikokimyasal özellikleri, elektrolitler tarafından belirgin bir şekilde etkilenmez. Etoksilatlanmış bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri sıcaklığa bağlıdır. İyonik bileşiklerin tersine bunlar yüksek sıcaklıklarda suda daha az çözünür ve daha hidrofobik hale gelirler. İyonik olmayan surfaktantlar, polar grup olarak ya bir polieetere ya da polihidroksil birimlerine sahiptir. İyonik olmayanların büyük bir kısmında polar grup, oksietilen birimlerinden oluşan bir polieterdir.

Zwitter iyonik surfaktantlar en küçük surfaktant sınıfıdır. Bunlar genellikle asit ve bazlarda kararlıdır. Göz ve deride çok çabuk tahribat gösterdiklerinden dolayı birçok türünün şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılması uygundur. Zwitter iyonik surfaktantlar, farklı işarette iki yüklü grup içerirler. Pozitif yük, genellikle amonyumken, negatif yük kaynağı en yaygın olarak karboksilatlar olmasına rağmen değişebilir. Zwitter iyonikler, sık sık amfoterikler olarak adlandırılır.

Amfoterik bir surfaktant, düşük pH' dan yükseğe gidildikçe katyonikten zwitteriyonikler yolu ile anyoniğe değişir. Ne asit ne de baz merkezi, sürekli olarak yüklüdür. Amfoterik surfaktantın pH değişimi ile yükünde meydana gelen değişim, doğal olarak köpük oluşturma, ıslatma ve temizleme gibi bazı özellikleri etkiler. İzoelektrik noktada fizikokimyasal davranışları geellikle iyonik olmayanlar ile benzerdir. İzoelektrik notanın altında ve üstünde, katyonik ve anyonik karaktere yavaş yavaş bir kayma olur.

2.3.Surfaktantların Sınıflandırılması

Surfaktant adı verilen yüzey aktif maddeler oluşumları bakımından iki grupta incelenebilir.

- Sentetik Surfaktantlar
- Doğal Surfaktantlar

2.3.1.Sentetik Surfaktantlar

Surfaktantlar amfifilik, organik veya organometalik bileşiklerdir. Amfifilik maddeler, hidrofobik ve hidrofilik karakterli farklı bölgelere sahip moleküllerdir (Winsor, 1948). Surfaktantlar hidrofobik kısma bitişik olan hidrofilik kısmın kimyasal yapısına bağlı olarak dört sınıfta incelenebilir.

2.3.1.1.Katyonik Surfaktantlar

Suda çözündüklerinde hidrofob grup pozitif yük taşır. Amin ve kuaterner amonyum bileşikleridir.

1- Amin tuzları
2- Kuaterner amonyum bileşikleri
3- Diğer azotlu bazlar
   a) Kuaterner olmayan bazlar
   b) Kuaterner olan bazlar

4-Azot içermeyen katyon aktif bileşikler

a)Fosfonyum bileşikleri

b)Sülfonyum bileşikleri

Dodesil amonyum klorür, dodesil trimetil amonyum klorür, setil trimetil amonyum klorür ve stearil trimetil amonyum klorür bu tür surfaktantlardır.

2.3.1.2. Anyonik Surfaktantlar

Bilinen en eski anyonik yüzey aktif maddeler sabunlardır. Suda çözündüklerinde hidrofob grup negatif yük taşır.

1- Karboksilli asitler (-COOH)
2- Sülfürik esterler (sülfatlar) ($-OSO_3H$)
3- Alkan sülfonik asitler ($-SO_3H$)
4- Alkil aromatik sülfonilik asitler

Örneğin; Sodyum dodesil sülfat $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-Na^+$

Potasyum oktanat $CH_3(CH_2)_7COO^-K^+$

Sodyum dodesil benzen sülfonat $CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3^-Na^+$

2.3.1.3. Amfolitik Surfaktantlar

Çözeltinin pH'ına ve yapısına bağlı olarak hidrofob kısımda anyonik ve katyonik gruba sahip olan surfaktantlardır.

3 (dimetil dodesilamino) propan 1- sülfonat,

3 (dodesil metil amino) propan 1- sülfonat bunlara örnektir.

2.3.1.4.İyonik Olmayan Surfaktantlar

İyonlaşmayan surfaktantlardır, polioksietilen ve polioksipropilen türevleridirler. Örnek olarak polioksi etilen nonil eter ve penta etilen glikol mono desil eter verilebilir. Tablo 2.1'de anyonik, katyonik ve iyonik olmayan surfaktantlar gösterilmiştir.

2.3.2. Doğal Surfaktantlar Doğal olarak oluşan amfifiller, basit lipidler (karboksilik asit esterleri), kompleks lipidleri (fosfor, azot veya şeker içeren yağ asitleri) ve kolik asit gibi safra asitlerini kapsarlar.

Tür	İsim
Anyonik	Sodyum dodesilsülfat
	Sodyum stereat
	Sodyum dodesil benzensülfonat
	Potasyum n-oksalat
	Sodyum di-2-etilhekzil sülfosüksinat
Katyonik	Setil trimetil amonyum bromür
	Trimetil dodesil amonyum klorür
	Oktadesil trimetil amonyum bromür
	Laurilamin hidroklorür
İyonik olmayan	Polioksietilen alkol
	Alkilfenol etoksilat
	Polisorbat 80
	Penta etilenglikol monodesil eter
Zwitteriyonik	Dodesil betain
	Kokoamid-2-hidroksi-propil sülfobetain
	Zwittergent 3-14

Tablo 2.1. Surfaktantların Sınıflandırılması

2.4. Surfaktantların Özellikleri

Surfaktantların molekül yapısı hem geniş hem de hayli özel uygulamalara yol açan genel olmayan özelliklere sahip olmasını sağlar.

Surfaktant moleküllerinin su içindeki alışılmıştan geniş yapılarını kendi kendilerine organize etme eğilimidir. Bu misellerin, bilayer ve likid kristallerin oluşumunu kapsar. Bu yapılar miseller veya bir hücre duvarına benzeyen büyük tabak yapıları (bilayers çift tabakalar) gibi küçük agregatları oluşturarak surfaktantların hidrofobik kuyruklarının bir araya gelmesi ile oluşturulur.

Surfaktantların bu özellikleri sayesinde, surfaktantlar çok ilginç ve hayli kapsamlı araştırma alanına sahiptirler.

Surfaktantların adsorpsiyon özellikleri surfaktant moleküllerinin genellikle bir yağ fazı ile bir su fazı veya bir su fazı ile bir hava fazı arasındaki arayüzeyde bulunduğunu ifade eder. Bu moleküler özellik ıslatma, köpürme, deterjan ve emülsiyon oluşumuna yol açabilir.

2.5.Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri

2.5.1. Islatma

Bir sıvı damlası, onunla karışmayan diğer bir sıvı ile ya da çözünmeyen bir katı yüzeyinde bulunuyorsa; ya ince bir film olarak yayılabilir ya da yayılmadan mercek şeklinde bir leke olarak kalabilir.

Temas halindeki iki fazın serbest enerji ilişkileri yani fazların ayrı ayrı yüzey gerilimleri ve arayüzey gerilimi buradaki olayları belirler. Yayılma, temas açısı sıfırken veya yokken olabilir.

Islatma maddesi olarak en iyi maddelerin, en iyi deterjanlar olmasıyla ilgisi yoktur. Daha uzun zincirli türler, her ne kadar daha yüzeyaktif ise de; sabunlar ve alkali sülfatlar gibi deterjanların en uygun ıslatma etkisini 8 kadar karbon içeren yüzey maddeler aktif verir.

Bununla birlikte en iyi temizleme etkisi 14 karbon içeren yüzeyaktif maddeler verir. Fakat her yönden en uygun uygulama zincir uzunluğunun 12 karbon olduğu bulunmuştur

2.5.2.Köpük Verme

Köpükler gaz veya sıvı buharlarının sıvılar içinde dağılmasından oluşan sistemlerdir. Köpükte gaz ya da buharlar küresel bir sıvı katmanı ile sarılmışlardır. Gaz kabarcıklarının sıvı kabarcıklarına oranı oldukça büyüktür.

Yüzeyaktif maddenin derişimi köpük kararlılığına etki eder. Ayrıca çözeltiye gliserin gibi ikinci bir madde ekleyerek çözelti viskozite artırılırsa o kadar dayanıklı köpük olur.

İki ya da çok yüzeyaktif maddenin birlikte adsorpsiyonu köpürme üzerinde etkili olur. Örneğin yeterli köpük oluşturmak üzere sodyum dodesil sülfat ve laurik asit birlikte kullanılabilir.

2.5.3.Temizleme

Temizleme, yabancı maddelerin yüzeyaktif maddeler ile katı yüzeylerden ayrılmasıdır. Sabunlar şüphesiz ki bilinen en eski temizliyicilerdir ve deterjan davranışının eniyi örneğini gösterirler.Fakat sabunların başlıca iki dezavantajı vardır.

1- Sabunlar, asit çözeltilerinde çözünmeyen yağ asidi oluştuğu için görevini yapamaz.
2- Sert suda $Ca^{+}2$ ve $Mg^{+}2$ iyonları çözünmeyen çökeltiler oluşturur.

Temizleme çözeltisinin her bir molü uzun bir zincir olarak düşünülebilir. Zincirin bir ucu suyu sever diğer ucu da sudan kaçan yani kiri seven iki kısımdan oluşur.

Bu moleküllerden kiri seven (hidrofobik) kısımları kire yönelir ve onu çepeçevre sarar aynı anda suyu seven (hidrofilik) kısım ise moleküllei ve kir parçacığını suyun içerisine taşır.

Bu işlemler, örneğin çamaşır makinesinde olduğu gibi herhangi bir mekanik karıştırma ile temizleme maddesinin kiri uzaklaştırılması sağlanmış olur.

2.6.Kolloidal Yapılar

2.6.1. Emülsiyonlar

İkinci karışmayan bir faz içinde dağılan sıvı sistemlerinin kullanımı, kararlılığı ve hazırlanışı, yediğimiz yiyeceklerden yaşamımızı daha rahat kılan farmakolojik formüllere kadar yaşantımızın neredeyse her yönünü etkilemektedir. Bazen "köpük"olarak tanımlanan bir gazın, bir sıvı ya da katı içindeki dağılımları genel "emülsiyonlar" sınıfının bir alt sınıfı olarak değerlendirilebilse de böyle sistemler ile, onların hazırlanması ve kararlılığı, onları ayrı bir bölüme taşıyacak kadar sıvı- sıvı sistemlerinden farklı kılmaktadır. Becher tarafından önerilmiş bir emülsiyon tanımına göre, bir emülsiyon, "genelde çapları 0.1μm'yi aşan damlalar biçiminde diğerinde dağılan, en azından bir karışmayan sıvıyı içeren heterojen bir sistem" olarak tanımlanır (Becher,1965).

Emülsiyonlardan söz ederken, sistemin her bir karışmayan fazının fiziksel koşulunu belirtmek gerekir.Neredeyse bütün durumlarda, en az bir sıvı ya da sulu bir çözelti olacağından dolayı, bir emülsiyonu, yağ-yağ (O/O) emülsiyonu hazırlamamak için bir neden yoktur. Genellikle çoğu organik sıvıların yüksek karışabilirliği, tabi ki böyle sistemlerin elverişliliği için bir sınırlamadır. Bununla birlikte daha önemlisi, sadece birkaç maddenin, emülsiyonların hazırlanmaları için gerekli olan en düşük kararlılığı vermesi, O/O arayüzeylerinde başarılı bir şekilde yüzey aktiflik özelliği göstermesidir.

Amfifilik tanecikler genellikle solvatize haldedir. Bazen büyük miktarda çözücü misel içinde hareketsiz duruma geçerek sürekli alıkonur. Özellikle hidroksit çökeleği oluşabiliyorsa, ayrıca çapraşık bağlar üç boyutlu şebeke yaparak hidroksidi tutuklayabiliyorsa sistem mekanik yönden oldukça sağlam katı görünümü alır ki, bu tür fiziksel yapılara ***jel*** denir.

2.6.2..Arayüzey Olayları

Moleküller arasında kısa uzaklıklarda ortaya çıkan Van Der Waals çekim kuvvetleri, sıvı fazın kararlı ve sürekli oluşunda en büyük etmendir. Bu tür kuvvetler " yüzey gerilim" ve "yüzey serbest enerjisi" büyüklüklerinin irdelenmesiyle açıklanabilir. Yüzey gerilim ve yüzey serbest enerjisi; izotermal ve dönüşümlü olarak yüzeyi birim miktarlarda arttırmak için gerekli iş şeklinde tanımlanabilir.

Bir arayüzeyin varlığı, genellikle bu bölgedeki moleküllere, diğer moleküllerden daha yüksek bir net enerji vererek bu arayüzeydeki ya da yakınındaki moleküllerin enerji durumunu değiştiren güçlerde bir dengesizliğe neden olur. Arayüzein varlığından doğan sistemin enerjisini düşürmek, böyle arayüzeylerdeki surfaktantlar gibi maddelerin öncelikli adsorpsiyonunda meydan gelen bir faktördür.

İki fazlı sistemin serbest enerjisini düşürmede adsorplanmış maddenin etkisi, yeni arayüzeysel bölge oluşturmak için gerekli işi azaltır ve bu emülsiyonlaşmışsistemlerin hazırlanışını kolaylaştırır. Bir emülsiyonun hazırlanışı, iki karışmaz faz arasındaki arayüzeysel bölgenin büyük bir miktarının oluşumunu gerektirir.

Birbiriyle karışmayan sıvıların bir arada bulunduğu sistemlerde geçerli olan ***arayüzey gerilimi*** ise söz konusu iki sıvının her birinin yüzey gerilim büyüklüğüne oldukça bağımlılık gösterir. İki karışmayan sıvı tabakası arasında oluşan arayüzeyin eğrisel yapı göstermesinin nedeni sıvılara ilişkin basınç değerlerinin farklı olmasıdır. Boncroft ve Tucker adsorplanmış arayüzey filmin varlığının, iki arayüzey geriliminin varlığını gerektirdiğini ispatlayarak kavramı genişlemişlerdir.

Bu gerilimlerden biri yağ – monomoleküler arayüzeyinde, diğeri ise su – monomoleküler arayüzeyindedir. İki gerilimin, çok sıra dışı durumlar hariç eşit olmayacaklarından dolayı, arayüzey tabaka iki gerilimin bağıl büyüklükleri ile belirlenmiş eğriliğin doğrultusu ile kıvrılabilecektir. Eğrinin konkav tarafında basınç daha yüksektir. Mantıksal olarak film daha yüksek arayüzey gerilimin doğrultusunda eğrilecektir ki, bu arayüzey ile ilgili faz, sistemde dağılan faz olacaktır.

Fazlar arasındaki arayüzey gerilimi düşürmek, emülsiyonların oluşumu ve kararlılığında önemli bir faktördür.

2.6.3. Yüzey Aktivitesi

Kısa zincirli yağ asitleri ve alkoller suda ve yağda hatta hidrokarbonlar içinde çözünebilir. Yağ içinde çözünmeyi molekülün hidrokarbon, su içinde çözünmeyi ise molekülün –COOH ve –OH gibi polar grupları sağlamaktadır. Eğer sözü edilen molekülsel yapılar yağ-su arayüzeylerinde toplanırsa, hidrofilik kısımları sulu çözelti fazında, lipofilik hidrokarbon zincir kısmı ise yağ kısmına yönelmektedir. Bu tür moleküllerin arayüzeyde düzenli bir yönelme göstermeleri, sistemi enerji yönünden daha kararlı yapmaktadır. Molekülsel yapıların arayüzeyde monomoleküler(monolayer) tabaka oluşturmaları "yüzey aktivitesi" olarak isimlendirilen olayı doğurur. Yüzey aktif maddeler polar ve apolar grupları birlikte bulundururlar. Bu nedenle bu tür kimyasal maddeler için amfifilik özellik taşımaktır denir.

Yüzey aktiflik dinamik bir olaydır. Bu nedenle yüzey ve arayüzeyin son durumunda, adsorpsiyon ve moleküllerin termal hareketleri nedeniyle tamamen karışma eğilimleri arsında iki yönlü bir denge ortaya çıkmaktadır. Yüzey aktif moleküllerin arayüzeyde toplanması arayüzeyin genişlemesine neden olur. Böylece normal yüzey gerilim kuvetleri altında arayüzeyin daralma eğilimine bir ölçüde karşı konulmuş olur. Yüzey aktif maddenin adsorbe edilmiş bir tabakasının arayüzeydeki genişletme basıncı (yüzey basınç) Π ise arayüzey gerilimi bu büyüklük kadar azalma gösterecektir.

$$\gamma = \gamma_0 - \Pi$$

Arayüzeyin başlangıç yüzey gerilimi γ_0 , yüzey aktif maddenin adsorplanmasıyla ortaya çıkan yüzey gerilimi ise γ' dır.

İki sıvı arasındaki arayüzey gerilim, yüzey aktif maddenin belirli miktarda katılmasıyla yeterli ölçüde azalır. Bu noktada sistem emülsiyon yapısını benimser.

2.6.4..Adsorpsiyon Hızı

Bir yağ- su arayüzeyindeki bir molekülün adsorsiyonu ve meydana gelen arayüzey gerilim arasındaki ilişkiönemlidir.

Yüzey veya arayüzeyde molekülsel yapıların tabakalar halinde adsorplanması, yüzey aktif maddenin çözelti içinde difüzyon hızına oldukça bağımlıdır. Çözelti içindeki arayüzey gerilim dengesi genel olarak birkaç saniyede oluşmaktadır. Ancak yüzey aktif maddeye ilişkin molekülsel yapıların büyük ve asimetrik oluşu dengeye ulaşım süresini biraz arttırabilir. Adsorpsiyon olayının termodinamik özelliği Gibbs Adsorpsiyon Eşitliği yardımıyla irdelenebilir. Bu amaçla yüzey gerilim verilerinden yararlanılmaktadır.

2.6.5.Misellerin Yapısı

Misel oluşumuna ilişkin teorilerin günümüzde tamamlanmış olduğu söylenemez. Bu konudaki tartışmalar sürdürülmektedir. Hartley misellerin küresel yapıda olduğunu önermekte ve yüzeyde toplanmış koloidal boyutlarda yüklü gruplar bulunduran sıvı damlacıkları olarak düşünmektedir. Bu modelin geçerliliğini doğrulayan deneysel olay sayısı oldukça çoktur. Ayrıca bu modele ek olarak Mc Bain laminer modelin, Harkins ise silindirik modelin geçerli olabileceğini savunmuşlardır. Küresel geometrik yapılı sıvı misellerin varlığını doğrulayan bazı deneysel sonuçlar şöyle sıralanabilir.

1-Kritik misel konsantrasyonu, yüzey aktif maddenin liyofobikkısmınınniteliğine oldukça bağımlıdır. Eğer miselin yapısı bazı kistal düzenlemeler gösteriyorsa bu durumda yüzey aktif maddenin liyofilik kısmı da önem kazanmaktadır.

2-Misellerin oluşturduğu geometrik yapının büyüklüğü, yüzey aktif maddenin liyofobik gruplardan gidilerek tahmin edilen değerlerden biraz daha küçüktür. Bunun

nedeni kürenin merkezinde, hidrokarbon zincirlerinin boşluk ya da iyonik veya polar gruplarının kinetik hareketler sonucu merkezde tutuklanabilmiş olmalarıdır.

3-Yüzey aktif maddelerin çözeltileri, kritik misel konsantrasyonunun üzerinde oluşturdukları miseller sonucu, çözünemeyen organik maddeyi misel yapının merkezine iletme yoluyla çözme işleminde etkinliklerini sürdürebilirler.

Yüzey aktif maddelerin çözeltilerinin bütünündeki temel özellik, koloidal boyuttaki parçacıkların veya çözünen maddenin moleküllerinin ya da iyonlarının kendiliğindenbileşmesiyle oluşan misellerin varlığıdır. Kolloidal tanecikler başlangıç taneciklerinin şeklinden bağımsız olarak hemen her türlügeometrik şekli benimseyebilirler. Miseller, bu daha basit iyonlar ve moleküllerle termodinamikçe kararlı bir dengede var olurlar.

Misel iç kısımda hidrofob gruplar olan ve suya polar uçlarıyla bağlanan birkaç düzine molekülün bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Karbon- karbon arası ya da farklı atomlar arası bağlar dönme hareketleri sonucu özellikle yüksek mol ağırlıklı polimerlerin esnek olmalarının sağlar. Çözelti ortamında özellikle termal hareketlerin etkisi sonucu moleküllerin şekilleri sürekli değişir.(Tanford, 1962).

2.6.6.Karışık Misel Oluşumu Ve Etkileşimi

İki surfaktant türü içeren sulu çözeltiler konsantrasyonunun fonksiyonu olarak saçılmış ışık şiddeti veya yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerde göze çarpan değişim gösterirler. Bu değişimler bir tek surfaktant çözeltisindeki misellerin

oluşumu ile birleştirilir. İkili çözeltilerde oluşan miseller her iki surfaktanttan ibaret bulunabilir ve sulu fazda monomerik türler ile dengededir.(Rubingh, 1979).

Karışık kritik misel konsantrasyonu (KMK) üzerine ikili surfaktant karışımlarının fiziksel davranışlarının tanımı, sulu faz ve miseller arasındaki surfaktant bileşenlerinin dağılımı ve KMK'nın değerine bağlıdır.

Gerekli olan tanımlar;

a) Monomer konsantrasyonunun birinci derece önemli olduğu ***adsorpsiyon***

b) Misel konsantrasyonunun ilginç parametreler olduğu ***çözündürme*** olayıdır.

Benzer yapılı surfaktant karışımlarından ibaret miseller hemen hemen idealdir. Yani o bir pseudo faz olarak düşünüldüğünde, ideal çözelti teorisi karışımın termodinamiğini tanımlar(Shinoda,1963).Bununla birlikte iyonik ve iyonik olmayan veya anyonik-katyonik surfaktant içeren karışık miseller ideallikten negatif sapma gösterirler (Funasaki,1979).Florkarbon ve hidrokarbon karışımlı karışık miseller ideallikten sapma gösterirler (Mukerje ve Jang,1976).

Bilinen kompozisyonun monomeri ile dengedeki karışık misellerin kompozisyonunu hesaplayan yeni bir yöntem Scamehorn tarafından bulundu (Nguyen vd.,1986).Bu yöntem bir pseudo faz olarak davranan karışık misele Gibbs-Duhem eşitliğini uygular.

Pseudo faz ayırım modelini misellere uygulamak için,

1-Monomer-misel dengesi buhar- sıvı dengesine benzer olarak düşünülür.

2-Burada yalnız ikili sistemler düşünülür.

3-Monomer şeklindeki her bir surfaktantın yeteri kadar seyreltik olduğu düşünülür.

Monomerin miseller ile dengede olduğu düşünüldüğünden, monomer fazda her bir bileşenin kimyasal potansiyeli miseldeki bileşenin kimyasal potansiyeline eşittir.

A ve B ikili surfaktant karışımları için

$\gamma_A.X_A$ x $KMK_A = Y_A$. KMK_M (1)

γ_B .X_B x $KMK_B = Y_B$. KMK_M (2)

eşitlikleri yazılır. Burada,

X_A ve X_B , misel halinde bulunan er bir surfaktantın mol kesri,

γ_A ve γ_B, misel halinde bulunan her bir surfaktantın aktivite katsayısı,

Y_A ve Y_B, monomer halde bulunan her bir surfaktantın mol kesri,

KMK_A, KMK_B ve KMK_M, A ve B saf surfaktantın ve karışımın KMK'sıdır.

Mol kesrinin tanımından,

$Y_A + Y_B = 1$ (3) ve $X_A + X_B = 1$ (4)

Yazılır.

İki surfaktanttan oluşan ikili sistem olarak düşünülen bir misel, sabit basınç ve sıcaklık altında bu pseudo faza Gibbs – Duhem eşitliğinin uygulanması sonucu,

$X_A \, d \ln \gamma_A + X_B \, d \ln \gamma_B = 0$ (5)

Yazılabilir. (1-5) eşitliklerinin birleştirilmesiyle

$$\frac{d(\ln KMK_M)}{d Y_A} = \frac{Y_A - Y_B}{Y_A Y_B} \quad (6)$$

bulunur.

2.6.7.Miselleşme Enerjisi

Genellikle miselleşme olayı ekzotermik bir olaydır. Bu nedenle düşük sıcaklıkta misel oluşumu daha hızlıdır. Fakat genellemeden sapmalar da görülmektedir. Örneğin su içinde sodyum dodesil sülfatın kritik misel konsantrasyonu değeri 20 oC ile 25 oC arasında çok hafif bir azalma gösterir.

Düşük sıcaklıkta miselleşme entalpisi aşagıdaki bağıntıyla önerilmektedir,

$$\frac{d \ln_{(KMK)}}{d T} = - \frac{\Delta H_{miselleşme}}{2RT^2}$$

Miselleşme geometrik düzenlemeyle çok yakından ilgili olduğu için sistemin entropisi üzerinde oldukça etkinlik göstermektedir. Misel oluşumuyla ilgili entropi değişimi pozitiftir. Bu sonuç şöyle açıklanabilir. Her ne kadar miseller yapısal olarak düzenli geometriyi içeriyorsa da yüzey aktif maddenin hidrokarbon kısmı misel içinde daha yüksek serbestlik derecesine sahip olabilmektedir. Bu nedenle yüzey aktif madde misel yapısında daha yüksek entropiye ulaşmaktadır.

2.6.8..Kritik Misel Konsantrasyonu

Miselleşme daha önce de belirttiğimiz gibi çözelti sisteminde belirli konsantrasyon üzerinde oluşabilmektedir.Miselleşmenin oluşu üzerindeki iki önemli görüş vardır. Bunlardan birincisi dengenin oluşumu üzerinde kütlelerin etkisi kanunudur. Assosiye olmamış moleküller ya da iyonlar ile misel arasında oluşan denge aşagıdaki şekilde yazılabilir.

$$\begin{array}{ccc} m\,X & \rightleftharpoons & (X)_m \\ c\,(1-x) & & cx/m \end{array}$$

Kütlelerin etkisi yapısına göre misel oluşumu denge sabiti K için,

$$K = \frac{cx/m}{[c\,(1-x)]^{m}}$$

eşitliği verilebilir.C çözelti içinde yüzey aktif maddenin konsantrasyonu, x agregasyona katılan monomer birimlerin fraksiyonu, m ise her miselin oluşumu için gerekli monomer birim sayısıdır. M çok büyük değerde ise denge sabitinin aynı büyüklükte korunabilmesi için c'nin belirli değerine kadar çok küçük olan x, misel kritik konsantrasyonundan sonra artış gösterir.

Miselleşme üzerine öne sürülen diğer görüş ise; kritik misel konsantrasyonu üzerinde yüzey aktif maddenin assosiye olmayan kısmı söz konusu konsantrasyonun altına düşmeyecek biçimde, miselleşme olayına katılır şeklinde özetlenebilir.

Miseller üzerinde önemle durulması gereken diğer bir nitelik ise Krafft Olayı dır.Yüzey aktif maddeler, yüksek oranda çözünmemelerine karşı misel oluşumundan sonra ve belirli sıcaklığın üstünde hızlı bir çözünme eğilimi gösterirler. Bu eğilimin başladığı sıcaklık noktasına Krafft Noktası denir.

Bu beklenmedik sonuç şöyle açıklanabilir: Krafft sıcaklığının altında yüzey aktif maddeler miselleşme oluşturabilecek derecede çözünme gösteremezler. Krafft noktasında konsantrasyon KMK'ye ulaşmışsa yüzey aktif maddeler büyük bir hızla misel yapısına geçer ve böylece misellerin çözelti içinde kolayca dağılmaları sonucu çözünmede de artış görülür

2.6.9.Sıvı Fazda Yayılma

a) Adhezyon ve Kohezyon

Birbiriyle karışmayan iki sıvı arasındaki adhezyon enerjisi, sıvı-sıvı ara yüzey birim alanını birbirinden ayırmak ve ayrıca iki ayrı sıvının sıvı-hava ara yüzeyinioluşturmak için sisteme iş verilmesi gereken iş olarak tanımlanabilir. Bir tür

sıvı için kohezyon enerjisi de birim enine kesit sıvı sütununu ikiye ayırmak için gerekli işe karşılıktır.

b) Bir Sıvının Diğer Bir Sıvıda Yayılması

Çözünemeyen bir yağ damlası, temiz su yüzeyine bırakılırsa üç şekilde davranış gösterebilir:

1-Bir mercek görünümünü benimser. Diğer bir deyişle yayılmayan sıvı durumunu alır.

2-Yağ damlası su yüzeyi üzerinde ince bir film olarak yayılabilir. Bu tür yayılma su yüzeyinde uniform ve çift film olacak şekilde ilerler, bu olay sonunda da renk girişimi oluşur. Sıvı film ve film-hava sistemleri için iki arayüzey söz konusu olup bu arayüzeylerin yüzey gerilimleri oldukça karekteristiktir.

3-Tek tabakalı yayılma: Bu tür yayılmada yağ damlacıkları çok sayıda mercek görünümünü alır. Tek tabakalı yağ tanecikleri su yüzeyinde bir fiziksel denge oluştururlar.

Eğer yağ ile su arasındaki adhezyon enerjisi, yağ molekülleri arasındaki kohezyon enerjisinden büyük ise yağ damlası su yüzeyinde yayılabilecektir.(Cebe,1981).

2.6.10.Monomoleküler Filmler

Kullanılan surfaktantın (veya surfaktantlar), emülsiyonlaştırma koşullarıaltında, gerekli damlacık büyüklüğünü oluşturabilme yetenekleri ile tutarlı olarak, olabildiğince güçlü bir arayüzey film (örneğin yüksek yapışkanlığa sahip) oluşturmaları gerekmektedir.

Genel bir kural olarak, suda çözünür surfaktantlar O/W sistemleri oluştururken, yağda çözünür surfaktantlar tercihen W/O emülsiyonları oluştururlar.Arayüzey tabakanın emülsiyon kararlılığındaki rolünden dolayı, oldukça farklılık gösteren çözünürlük özelliklerine sahip bir surfaktant karışımının kararlılığı artırılmış emülsiyonlar oluşturacağı açıktır. Sonuç olarak yağ fazı ne kadar polar olursa, optimum emülsiyonlaştırma ve kararlılık sağlamak için gerekli surfaktantın o kadar polar olması gerektiğini söylemek genellikle göreceli olur.

Uzun zincirli yağ asitleri ya da bu türden alkoller suda çözünmeyip belirli bir düzene göre su yüzeyinde tabak halinde yayılma gösterir. Böylece oluşan arayüzey bir molekül kalınlığında olup –COOH ve –OH gibi polar gruplar su yüzeyine yakın durumda, hidrofob nitelikli hidrokarbon zinciri ise su yüzeyinden uzaklaşacak biçimde yönelme göstermektedir. Sıvı-sıvı sistemlerde oluşan iki boyutlu monomoleküler filmler üzerinde önem kazanan fiziksel etkileşimleri incelemek üzere çeşitli teknikler geliştirilmiştir.

Yüzey aktif maddelerin herhangi bir adsorplanmış filminin emülsiyonlaştırılmış sistemlerin toplam enerjisinin bir minimuma doğru düşürülmesindeki etkinliği en azından üç bağlamda değerlendirilebilir.

1- Arayüzey gerilimi düşürerek dağılan sistemin potansiyel enerjisini düşürebilir.
2- Rastgele Brown hareketinin, termal taşınım veya mekanik karıştırmanın bir sonucu olarak geciktirme veya önleme kapasiteli arayüzeyde sert veya oldukça viskoz bir engel oluşturabilir.

3- Adsorplanmış moleküllerin bir elektrik yükü taşıdığı durumlarda, bu yükü damlacıkların yüzeyine verebilir. Bu damlacık büyümesine neden olan yakın damlacık yaklaşması ve temasının frekansını ve etkinliğini azaltan bir çift elektrikli tabakanın oluşumunu sağlar.

Arayüzey filmin damlacık temasları basınçlarına karşı koyabilme yeteneği, dağılan fazın sürekli faz girişine bir engel oluşturma gibi özellikler ve damlacık temasına fiziksel veya elektriksel bir engel oluşturma yeteneği, bir emülsiyonun son kararlılığını belirlemekte en önemli karekteristikler olarak görünmektedir.

2.6.11.Kolloidal Sistemlerin Kararlılığı

Kolloidal dispersiyonların en önemli fiziksel özelliklerinden biri de taneciklerin agregasyon (bir araya toplanma) yapma eğilimleridir. Dispersiyona uğramış tanecikler sistemin sıcaklığına bağımlı kalarak Brown hareketi yaparlar. Bu tür hareketler yapılırken tanecikler arasındaki çekim kuvvetleri itme kuvvetlerinden yüksekse agregasyon olayı söz konusu olacaktır. Tanecikler arsındaki çekme kuvvetleri ise benzer yüklü elektriksel çift tabakalrın ortaya koydukları kuvvetlerdir. Liyofobik soller yüklü elektriksel tabak oluşturamadıklarından etkileşim yapmaları oldukça güçtür. Bu nedenle daha çok dış etkilerle kararlılık dereceleri azalmaktadır.

Kolloidal yapıya kararlılık kazandıran elektriksel yükü azaltıcı her türlü etmen koloidal yapının da kararlılığını azaltabilmektedir.

Emülsiyonların tam bir teorik tanımını yapmak için emülsiyon oluşumu, kararlılığı ve türü (O/W ya da W/O) sıcaklık ve basınç gibi çevresel faktörlerin etkisi, emülsiyonlaştırıcılar ve kararlaştırıcılar ile kimyasal yapıların rolü, karışmayan fazların kimyasal yapılarının rolü ve her bir fazdaki ilavelerin etkileri gibi bütün bakış açıları açıklanmalı ve tahmin edilebilmelidir. Bu soruların her biri ile ilgili olarak çok sayıda deneysel verinin elverişli olmasına karşın genel olarak uygulanabilir bir teori ortaya çıkmamıştır.

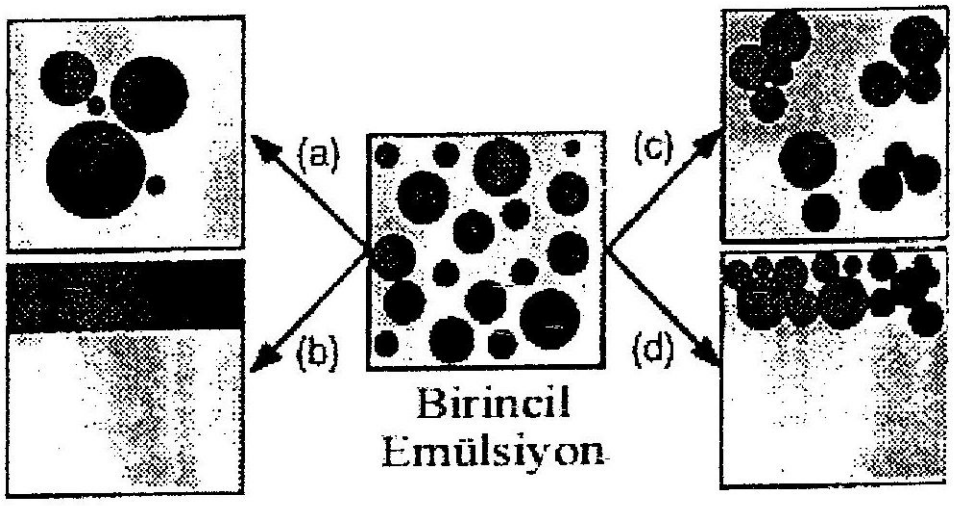
Kararlılık ile ilgili emülsiyon bilimi ve teknolojisine katılmış dört terim, "kaynaşma", "kremleşme", "kırılma" ve "pıhtılaşma"'dır.

Kaynaşma, iki (ya da daha fazla) damlanın, daha büyük bir hacimde, ancak daha küçük bir arayüzeysel alanlı tek bir damla oluşturmak üzere bir araya gelmeleridir.

Bir emülsiyonun "kırılması", iki fazın kabaca ayrılmasının gerçekleştiği bir işlem anlamındadır. Bu işlem, mikroskobik damla kaynaşma işleminin makroskobik olarak görünen bir sonucudur. Böyle bir olayda, emülsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birlikte tek damlaların kimliği kaybolur.

Pıhtılaşma, taneciklerin gevşek olarak bir araya gelmeleri şeklinde bireysel emülsiyon damlalarının karşılıklı eklenmesi anlamına gelir. Her bir taneciğin kimliğinin sürdürülmesi, pıhtılaşmayı kaynaşma eyleminden açıkça farklı kılan bir durumdur.

Kremleşme, bireysel damla kimlikleri kaybolmaksızın meydana geldiğinden pıhtılaşma ile ilgilidir.İki fazın yoğunluğunda bir fark olan emülsiyon sistemlerinin hemen hepsinde zamanla meydana gelecektir.

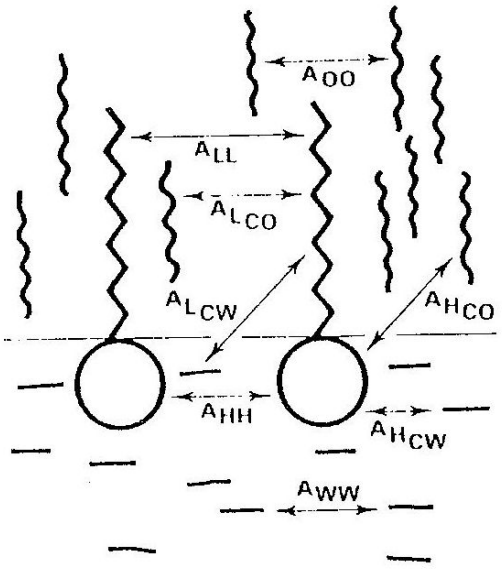


Şekil.2.1. Kolloidal kararlılık ile ilgili emülsiyonların son durumları(a)birleşme,(b)kırılma,(c)pıhtılaşma,(d)kremleşme

İnsan yapımı teknolojide olduğu kadar doğada da makromoleküler emülsiyonlaştırıcılar ve kararlaştırıcılar, emülsiyonların hazırlanması ve kararlılığında önemli rol oynarlar. Uygun kimyasal bileşimin seçimi ile böyle maddeler sürekli ve dağılan fazlar arasındaki arayüzeyde kuvvetli bir şekilde adsorplanabilir. Böylece arayüzey gerilimini düşürerek ve/veya damlalar arasında mekanik bir engel oluşturarak birleşmeye sürükleyen enerji gücünü düşürebilirler. Etkin kararlaştırıcı katkı maddeleri içeren emülsiyonlar saatler, günler veya aylar boyunca kararlı olabilirler. Böyle sistemlerde gelişigüzel veya yapay hareketin etkisi ve damlacık çarpışması devam edecektir. Fakat arayüzeysel tabakalar çoğu durumda birleşmeyi engellemek için yeterince sertlik ve güçlüğe sahip olacaklardır.

2.6.12.Emülsiyon Türleri

Amfifilik çözeltilerde üç ayrı bölge vardır:



Yağ fazı: **O**

Amfifilik zar: **C**

Su fazı: ***W***

A_L: *Lipofilik etkileşim*

A_H: *Hidrofilik etkileşim*

A_{CO}: *Amfifilik bileşiğin Yağ bölgesi ile karışabilirliğini*

A_{CW}: *Amfifilik bileşiğin su bölgesi ile karışabilirliğini*

sağlar.

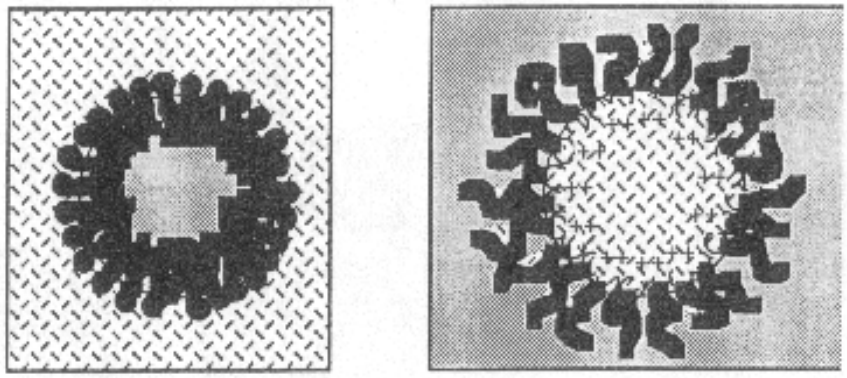
Şekil 2.2. Su/ Yağ arayüzeyinde amfifilik zardaki etkileşim enerjileri

$$A_{CW} = A_{LCW} + A_{HCW} \quad A_{LCW} << A_{HCW}$$

$$A_{CO} = A_{LCO} + A_{HCO} \quad A_{HCO} << A_{LCO}$$

İki faz arasındaki temas alanı arayüzey oluşturur. Yüzeysel ara bölge sınırlı bir kalınlığa sahiptir ve bu nedenle amfifilik bileşiklere ek olarak biraz yağ ve biraz su içerir.

C bölgesinin çözücü ilgisini, 0'ya doğru mu, W'ye doğru mu kullanmış olduğuna göre, organik faza ya da sulu faza geniş bir şekilde hapsolmuş amfifilik türler,iki faza ayrılır.



(a) Yağ/Su Emulsiyonu (b) Su/Yağ Emulsiyonu

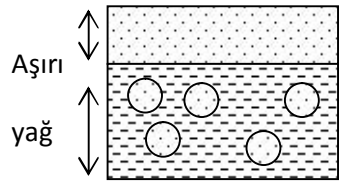
Şekil 2.3.Emülsiyon damlacık arayüzeylerinde surfaktant moleküllerinin yönelmesi ve paketlenmesi: (a) hidrofilik baş dışarda; (b) hidrofobik kuyruk dışarda

Birbiri ile karışmayan yağ ve su, iki sıvı arasındaki arayüzey geriliminin bir yüzey aktif maddenin katılmasıyla yeterince düşürüldüğünde, suyun yağdaki ya da yağın sudaki emülsiyonu kolayca meydana gelir. Oluşan bu emülsiyonlarda bileşen fazlar aynı olmasına karşın emülsiyonları fiziksel özellikler birbirinden oldukça faklıdır.

C bölgesinin O ve W yüzeylerinde dağılma eğilimlerinin değişimi ilk olarak Winsor tarafından şöyle ifade edilmiştir:

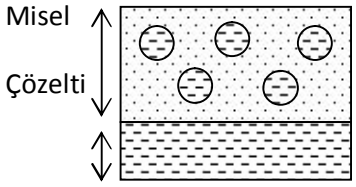
$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad ; \qquad R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}}$$

R < 1 olduğunda Winsor tanımlamasına göre karakteristik sistem Tip I ‘ dir:



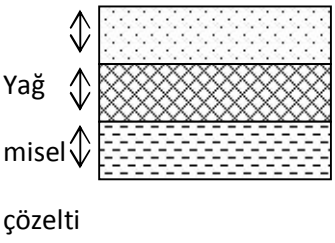
Sistemin diğer bileşenlerinin sadece küçük miktarlarını içeren organik sıvı O, çok ya da az çözünmüş organik sıvı içeren C amfifilin sulu çözeltisiyle dengededir.

R > 1 olduğunda Winsor tanımlamasına göre karakteristik sistem Tip II ‘ dir:

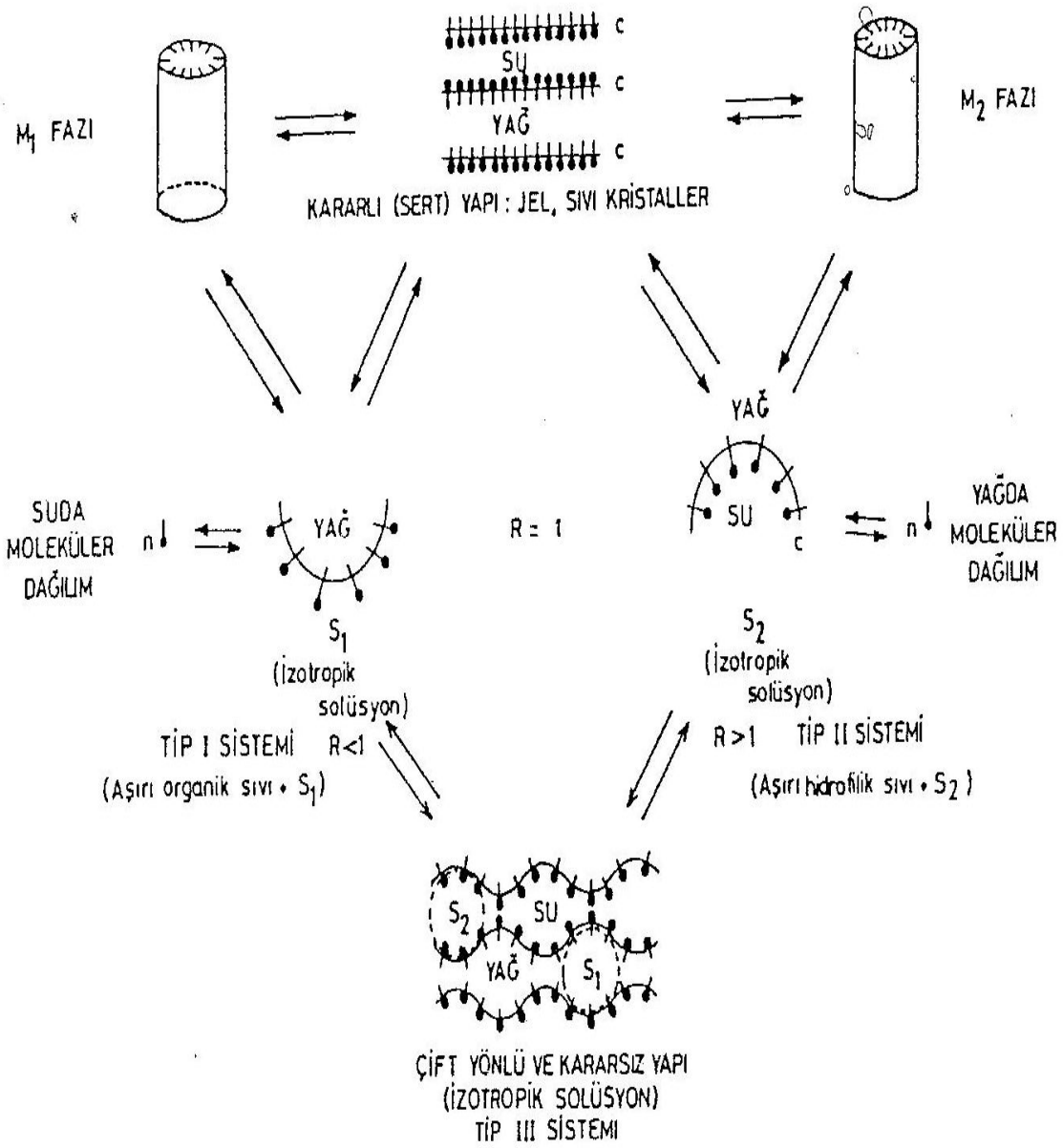


Sistemin diğer bileşenlerinin sadece küçük miktarlarını içeren su ya da sulu tuz çözeltisi,çok ya da az çözünmüş W içeren C amfifilin organik sıvıdaki çözeltisi ile dengededir

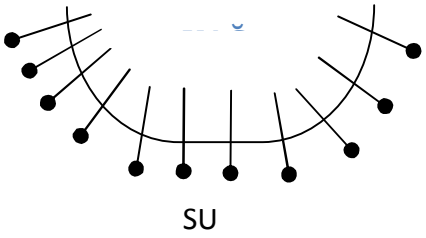
R = 1 olduğunda Winsor tanımlamasına göre karakteristik sistem Tip III ‘ tür.



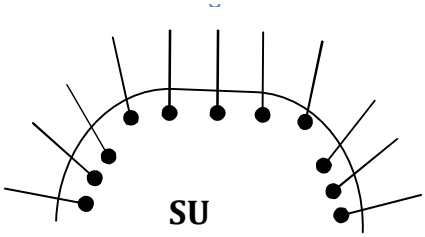
Eşit hacimlerde serbest organik sıvı ve su fazları, C-O-W içeren üçlü çözünmüş faz ile dengededir



Şekil.2.4. Miseller arası denge ve birlikte yürütülen faz değişiklikleri



S_1: Amfifilin kuyruğu ile etkileşen ve miselin içinde bulunan yağı göstermektedir. Miselin içi sıvımsıdır. Bu bölge içinde öncelikle apolar bileşikler çözülecektir. **Yağın suda** dağılımını gösterir.



S_2: Lipofil ile etkileştiği dış kısımdaki yağ ve hidrofil ile etkileşen iç kısımdaki suyun birleşimidir. Su, ters çevrilmiş miselin içinde bulunuyor gibi düşünülebilir. **Suyun yağda** dağılımını gösterir.

Ters çevrilmiş miseller, amfifillerin C atom sayısı küçük olanlarını içermeye eğilimlidir ve apolar çözeltilerde suyun çözünürlüğüne kolaylık sağlar.

Strüktürler oynaktır, arayüzeyler esnektir ve misel ile bitişik bölge arasında moleküller hızla birbiri arasında değişir. Misel, çözelti içinde dinamik bir varlıktır, çözeltinin her noktasında uniform bir dağılım söz konusudur. Böyle çözeltilere ***isotropik çözelti*** denir.

Misel çözeltilerinin ilginç ve önemli fiziksel özellikleri *S_1*' den *S_2*' ye geçiş ile ilgilidir:

Yağın suya bağıl oranı değiştirilerek bir misel çözelti S_1 sisteminden S_2 sistemine adım adım ilerleyerek geçebilir. Bu geçiş için iki olası yol; üstteki yol likit kristal orta fazın bir serisi içinden geçerek oluşan geçişi gösterir. Daha kısa bir yol isotropik hal serisi içinden geçişi belirtir. Bu geçiş arasındaki haller yeterince düzenli

olmayan, hızla dalgalanan bir uzun bölge ve bir dereceye kadar yayılan oldukça akışkan miseller gibi basit olarak gösterilmiştir – ***sürekli ve dalgalanan yapı*** - .

G fazı; bir amfifil levhasının araya girerek ayırmış olduğu su ve yağ levhalarının karşılıklı yayıldığı katmanlı bir strüktüre sahiptir. G fazını bozmak mümkündür:

Amfifilik moleküllerin bileşenleri, düzenli iki boyutlu hegzagonal konfigürasyonda sıraya konmuş bölgeler içinde ve belirsiz uzunlukta, yalancı silindirik şeklinde M_1 ve M_2 miselleri oluşur:

M_1' de hidrofiller çevreleyen sürekli faz ile temas halindedir. **M_2**' de ise lipofiller çevreleyen sürekli organik faz ile temas halindedir.

C, O, W' nin maksimum karşılıklı çözünürlüğü için koşul R=1 olmasıdır. R=1 olduğu yerde C tabakası için O ya da W' ye doğru bir bombe olması için bir eğilim olmaz. Onun optimum şekli düzlemsel olacaktır. R, çözelti içinde konsantrasyonda termal dalgalanmalar nedeniyle bir noktadan bir noktaya değişebilir.

Yağ ve suyun mevcut miktarlarını içeren, amfifilce zengin Tip 3 sisteminde, dağılmış amfifil içeren yağ ve su fazları her ikisi de dengededir.

R’ nin ortalama değeri 1’ den farklı olduğu yerlerde, C katmanının çekimi O ve W bölgeleri için aynı büyüklükte değildir.

R < 1 için; W bölgesine doğru bombe oluşmaya eğilimli olacaktır. Bu eğilim A_{CW} tarafından desteklenecek, A_{WW} ve A_{HH} tarafından karşı konulacaktır. Böylece arayüzey temas alanı O ile minimum olurken W ile maksimum olacaktır. Amfifil ve yağ arasındaki kohezyon enerjisi, amfifil ve sulu faz arasındakinden daha küçüktür. Karakteristik sistem Tip 1’ dir.

R > 1 için; C bölgesinin öncelikle O bölgesi içine yayılma eğilimi yani O bölgesine doğru bombe oluşması, A_{CO} tarafından desteklenecek ve A_{OO} ve A_{LL} tarafından karşı konulacaktır. Amfifil ve yağ arasındaki kohezyon enerjisi, amfifil ve sulu faz arasındakinden çok daha büyüktür. Yağ ile temastaki arayüzey bölge maksimum, su ile ise minimum olmaya eğilimlidir. Böylece yağ sürekli faz olmaya eğilimlidir ve buna uyan karakteristik sistem Tip 2’ dir.

Böylece faz davranışı, R oranının nitel bir ölçümü olarak görülür.

Bazı durumlarda üç konjüge fazdan daha fazlası ortaya çıkabilir: Bu tip jel – likit kristal tipi olan 4. Tiptir. Tip 4 sistemlerinde yağ, su, amfifil karşılıklı olarak çözünmüş şeklinde bulunur. Yağ ve su serbest halde değildir.

2.7.MİKROEMÜLSİYONLARIN TEMEL ÖZELLİKLERİ

2.7.1.Mikroemülsiyon Nedir.

Su, su ile karışmayan bir organik sıvı ve bir amfifil ile karşılaştırıldığında süt gibi bulanık bir emülsiyon elde edilir. Bu bir süre sonra tekrar sulu faz ve organik faza ayrılır. Bu bulanık kararlı olmayan emülsiyonlar alkol eklenerek optikçe saydam, termodinamik olarak kararlı karışımlara dönüşmektedir. Bir karışmayan su ve yağ gibi iki bileşen içeren bu kararlı karışımlara ***"Mikroemülsiyon"*** denir (Schulman.,1959).

Bir mikroemülsiyon sisteminin oluşmasıyla ilgili temel faktörler:

1) Büyük damlaların mikro damlalara dönüşümüne eşlik eden arayüzey bölgenin büyük artışı süresince çok düşük arayüzey gerilimi.
2) Yağ/su arayüzeyinde surfaktantın adsorpsiyonuna eşlik eden serbest enerjide azalma.
3) Entropi için bulunan pozitif değerle kanıtlandığı gibi esnek su/yağ/surfaktant/kosurfaktant arayüzeyinin oluşumudur.(Ostrovsky ve Good, 1984)

Uygun bileşenlerin temasıyla kendiliğinden oluşurlar. Mikroemülsiyonların oluşumuna genellikle üçten beşe kadar, yani yağ, su, surfaktant, kosurfaktant ve elektrolit gibi bileşenlerin birleşimi eşlik eder (Leung ve Shah, 1987). Kısa ya da orta zincirli amfifiller (alkoller) karıştırıldığında surfaktant sistemleinde kosurfaktant ve/veya kosolvent olarak davranırlar (Yamaguchi ve Kunieda, 1997). Son zamanlarda orta zincirli alkollerin arayüzey tabakada adsorplanmasından ziyade öncelikli olarak surfaktant katmanında dissolve oldukları görülebilir (Gartı vd. 1995). Mikroemülsiyonlar yapısal olarak, suyun yağdaki dağılımı (W/O

emülsiyonu) ve yağın sudaki dağılımı (O/W emülsiyonu) olarak ifade edilmektedir. Her iki durumda da damlacık yarı çapı ya da karakteristik alan büyüklükleri genellikle nanometre bölgesindedir. Emülsiyonlar mikroemülsiyonlardan termodinamik olarak kararsızlık bakımından (fakat kinetik olarak kararlıdır) ve aynı zamanda emülsiyon damlacık büyüklüklerinin mikrometre bölgesinde olması bakımından farklıdırlar (Abuın vd.,1993). Mikroemülsiyonlar diğer koloidal sistemlerle karşılaştırıldığında, örneğin nispeten büyük arayüzey bölgesi ve çok küçük arayüzey gerilimi gibi özel karakteristikler sergiler (Leung ve Shahh, 1987). Hem polar bileşen (su) hem de polar olmayan bileşen (yağ) içerdikleri için çözünürleştirme kapasiteleri oldukça yüksektir.

Bansal ve arkadaşları iyonik mikroemülsiyonlar için alkol etkisini çalışmışlar ve bir sistem için su çözünürleştirme kapasitesinin strüktüre, kullanılan alkolün zincir uzunluğuna, surfaktantın konsantrasyonuna ve arayüzeydeki alkole bağlı olarak artabileceğini, azalabileceğini ya da bir maksimum su miktarına, yağ zincir uzunluğunun (karbon sayısı) No ile kosurfaktantın (alkol) uzunluğu N_A'nın toplamının surfaktant zincir uzunluğuna Ns eşit olduğunda ulaşıldığı sonucuna vardılar.

$No + N_A = Ns$ BSO benklemi olarak bilinmektedir.(Gartı vd.,1995).

Termodinamiğin temellerine dayanarak, mikroemülsiyonların kararlılığı çok düşük yüzey gerilim ve dağılım entropisindeki büyük artışa yorumlanabilir (Leung ve Shah, 1987; Ruckenstein, 1998; Nagarajan ve Ruckenstein, 2000). Termodinamikçe kararlı mikroemülsiyonlara büyük özel karakteristikleri geniş çapta teknolojik uygulamalar için, örneğin yağın geri kazanımını artırmak, biyoteknoloji, kimyasal reaksiyonlar, kozmetik, deterjanlar ve kataliz gibi, büyük potansiyel sunar (Yamaguchive Kunieda.,1997, Leung ve Shah, 1987).

Uygulamalar dalından mikroemülsiyon sistemlerin en çok göze çarpan özelliklerinden biri çözünürleştirmedir. Bir çok endüstriyel ürün formülasyonu suda çözünmeyen maddelerin suda çözünmesini ya da hidrofobik dağılmasını gerektirir. Bu, ya mikroemülsiyon faz içinde çözünürleştirme ya da emülsiyonlaştırma ile başarılabilir. Emülsiyon oluşumları mikroemülsiyonlar için gerekli olandan daha az

surfaktant gerektirme avantajına sahiptirler, fakat emülsiyonlaştırıcıların başlangıç enerjisi gerektirmesi, damlacık büyüklüğünün kontrol edilmesinin zorluğu dezavantajlarına sahiptirler ve emülsiyonlar kararlı olmayabilirler. Mikroemülsiyon formülasyonları daha çok surfaktant gerektirmesine karşın, hazırlanmaları için başlangıç enerjisine gerek olmaması (çünkü termodinamikçe kararlıdırlar) ve damlacık büyüklüğünün bileşimin değişmesiyle kolayca kontrol edilebilmesi potansiyel avantajlarına sahiptirler (Abuın vd.,1993).

Mikroemülsiyonlardaki çözünürleştirme, çok düşük arayüzey gerilime, doğal eğrilik va arayüzey filmini elastikliğine dayandırılmasına karşın, mikroemülsiyonların faz davranışını ve damlacık büyüklüğünü belirlemede de önemli rol oynar (Giasson vd.,1997).

Mikroemülsiyondaki çözünürleştirme damlacıkların kararlılığına ve büyüklüğüne bağlıdır. Mikroemülsiyon damlacıklarının kararlılığını etkileyen pek çok faktörü iki basitleştirilmiş kategori içinde toplayabiliriz: Arayüzey filmlerin serbest enerjisi ve damlacıklar arası etkileşimlerin serbest enerjisi (Leung ve Shah, 1987).

2.7.2..Mikroemülsiyon Strüktür Değişimleri

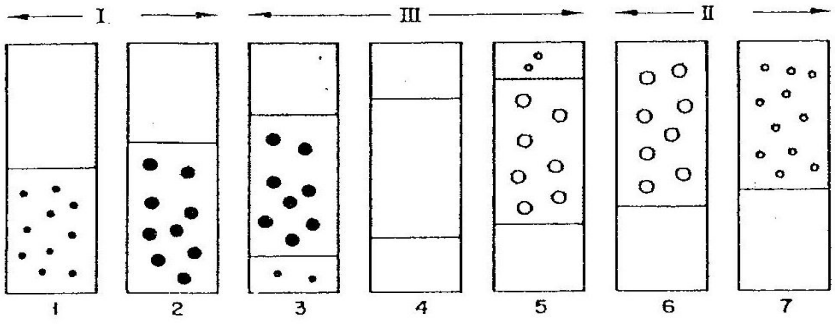
Oluşturulan mikroemülsiyonların kararlılığı ya da çözünürleştirme sona erdiğinde faz ayrımı meydana gelir ve mikroemülsiyon faz diğer fazlarla birlikte denge halinde ortaya çıkabilir. Tip 1 ve Tip 2'de mikroemülsiyon bir aşırı faz ile dengededir (O/W mikroemülsiyonları yağ ile, W/O mikroemülsiyonları su ile).Tip 1 sistemindeki faz ayrılması mikroemülsiyon damlalarının büyümesi için bükülmeye karşı arayüzey filminin direnci nedeniyle arayüzey bükülme gerilimince yürütülmektedir. Tip 2 sisteminde ise faz ayrımı, damlacıklar arası çekim etkileşimi tarafından yürütülmektedir.Tip 3'te hem W/O hem de O/W mikroemülsiyon fazları birlikte ortaya çıkar. Bu faz ayrımı sufaktantın hidrofilik- lipofilik dengesi özellikleriyle yürütülmektedir. Hem bükülme gerilimi hem de sistem üzerinde paralel

hareket eden çekim kuvveti olduğunda, hem aşırı yağ hem de aşırı su fazı ile birlikte dengede bulunan mikroemülsiyon sistemine neden olmaktadır.

Faz ayrımı için yürütücü kuvvetleri anlamak mikroemülsiyonların oluşumu için önemlidir.

O/W mikroemülsiyonlarında etkileşim temel olarak uzun – bölge Coulomb çekimidir. Bununla beraber W/O mikroemüliyonlarındaki ise damlacıklar arası etkileşim sert – küre türlüdür ve bu etkileşimin van der Waals kuvvetlerinden yaklaşık 100 kez daha büyük olduğu bulunmuştur (Leung ve Shah, 1987).

Winsor, mikroemülsiyon kararlılığına elektrolit eklenmesinin kuvvetli bir şekilde etki ettiğini göstererek tuzluluk değiştiğinde gözlenebilen üç olası iki ve üç fazlı sistem türlerini tanımlamıştır.



Şekil.2.5. Artan tuzlulukla mikroemülsiyon strüktür değişiminin şematik gösterimi (W/O sabit) ● O/W mikroemülsiyon damlası, o W/O mikroemülsiyon damlası

Düşük tuzlulukta oldukça su çözücü SDS molekülleri miselleri oluşturur, ki bunlar bir dereceye kadar yağ moleküllerince şişirilmiştir. Elektrik kuvveti birbirlerine dikkatlice yaklaşan miselleri engeller. Tuzluluk arttırılırsa elektrik çift tabaka yükü kuvvetlice azalır ve bu London – van der Waals çekim kuvvetlerini çok daha baskın yapar. Miseller, içinde yukarıdaki fazdan daha çok yağ çözündürerek serbest iç enerjilerini minimum yapmak eğiliminde olacaklardır. Bu yöntem

tuzluluğun, çekim kuvvetleri entropik kuvvetleri aşacak kadar olana dek devam eder. Böylece tercih edilen tek, daha düşük, mikroemülsiyon fazıdır. Daha sonra sistem orta fazı berrak sulu çözelti fazına benzeyen üç fazlı mikroemülsiyon sistemine ayrılır.

Daha çok tuz eklemek orta fazdaki O/W mikroemülsiyon yapısını daha çok kararsız yapar. Çünkü surfaktant hemen hemen tamamen orta fazda bulunur, olasılıkla orta ve aşağı fazlar arasında ortaya çıkan Donnan türü denge vardır. Böyle bir dengenin varlığına, orta fazdaki tuzlu suyun tuz miktarının aşağı fazdaki tuzlu suyun tuz miktarından az olacağının gerçeğiyle önerilmiştir. Orta fazdaki mikroemülsiyonun kararlılığının bozulması mikroemülsiyon yapısının ters çevrilmesine yol açar.

Bu geçişlere tuzluluk değişkeni yanı sıra su-yağ oranı değişkeni, surfaktant ve alkol miktarı da etki eder (Nıeuwkoop ve Snoeı, 1984).

2.7.3Uygulamalar

***a) Artan Yağın Geri Kazanımı*:** Mikroemülsiyonlar aracılığı ile artan yağın geri kazanımı üzerine projeler, mikroemülsiyonların 1. olarak yağ ve suyu aynı zamanda çözme yeteneği, 2. olarak ta çok düşük arayüzey gerilimleriyle ilgilidir (Bellocq vd., 1980). Havuzdaki yağ miktarının yaklaşık %30'u su ile taşırılarak ilk geri kazanımla ayrılabilir. Yaklaşık olarak diğer %20'si artan yağın geri kazanımıyla elde edilebilmektedir. Potansiyel teknik surfaktantlar, mikroemülsiyonlar ve mikroemülsiyon-polimer sistemlerle taşırma tekniği gelecekte şüphesiz artarak kullanılacaktır.

***b) Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu*:** Düşük metal içerikli cevherlerden metallerin ekstraksiyonu başlıca endüstriyel öneme sahiptir. Kuvvetli asit ya da kuvvetli baz çözeltilerinde dağılmış olan mineral maddeler daha sonra özel bir ekstraktant kullanılarak iki-faz ekstraksiyonu ile geri elde edilmektedir.

Bu ekstraktantlar genellikle mikroemülsiyonların yağ bakımından zengin bölgelerinde dağılabilen büyük organik moleküllerdir. Diğer yandan, metal iyonları su bakımından zengin bölgelerde bulunmaktadır. Çünkü mikroemülsiyonlardaki arayüzey alan geleneksel teknikteki mikroemülsiyonlardakinden çok daha büyüktür. Ekstraksiyon oranı 10-100'lü faktörle geleneksel teknikteki iki-faz sistemlerindekini aşarak gerçekleştirebilecektir.

c) Kimyaca Kirlendirilmiş Topraklardan Ekstraksiyon: Şu anda Almanya'da temizlenebilir toprağın %60'ı kimyasal ve fiziksel toprak yıkamayla gerçekleştirilmektedir. Geleneksel uygulamada toprak yıkamada organik kirleticiler mekaniksel enerji kullanılarak daha büyük toprak taneciklerinden ayrılmaktadır. İnce- tanecik fraksiyonunda kirleticilerin artan adsorpsiyonu nedeniyle toprak çökertilmeli ya da yakılmalıdır. Mikroemülsiyonlarla toprak yıkamada ayrılan kirleticiler yıkamaya ek olarak ekstraktiv adım olarak mikroemülsiyonların yağ fraksiyonunda çözünmektedir. Aynı zamanda yağ taneciklerinin ıslanabilirliği, mikroemülsiyonlarda meydana gelen çok düşük arayüzey gerilim nedeniyle kesinlikle gelişmektedir.

d) Yağlayıcılar ve Kokulu Yağlar: Bu sıvılar iki etkiye sahiptir; surfaktantlar korozyonu önlemeye neden olurlar ve saf yağlarla karşılaştırıldığında artan su miktarı daha yüksek ısı kapasitesine yol açar. Korozyon inhibisyonu bir yandan çözünürleştirmeye ve böylece aşındırıcı maddeler içermeye dayalıdır, diğer yandan metal yüzey adsorplanan hidrofobik surfaktant filmle korunmaktadır. Termodinamik kararlılığı nedeniyle mikroemülsiyon sistemler, bu alanda kararlı olmayan emülsiyonların yerini almaktadır (Gartı vd., 1993).

e) Eczalar ve Kozmetikler : Mikroemülsiyonların çeşitli uygulamalardaki bütün emülsiyonlara göre daha fazla avantajları şunlardır:

1- Mikroemülsiyonların hazırlanması termodinamik kararlılıkları nedeniyle kolaydır ve bu nedenle de emülsiyonlardan daha ucuzdur.

2- Homojen olmayanlar ve çökeltiler optikçe berraklık nedeniyle kolayca belirlenebilmektedir ve böylece onlardan kurtulmak mümkün olmaktadır.

3- Depolama kararlılığı, eczalar ve kozmetikler üzerine surfaktantların dengeleyici etkileri ve karışımın termodinamik kararlılığı nedeniyle gelişmektedir.

4- Uygun protein-uyumlu surfaktantlı mikroemülsiyonlar kullanılarak oluşturulan oluşumlar her oranda kanla karıştırmak için seçilebilmektedirler.

5- Mikroemülsiyonlar çözücüler olarak yağ damar tıkanıklığına ya da bağışıklığa neden olmazlar. Emülsiyonların aksine damlacık ya da alan büyüklüğü önemli ölçüde daha küçüktür ve üstelik bileşimle önceden belirlenebilmektedir. Önceden gerekli olan biyolojik uyumu yüksek bileşenleri seçmektir.

6- Geleneksel yapıyla karşılaştırıldığında eczalardaki mikroemülsiyonlar için daha yüksek difüzyon ve deriye nüfuz hızı gözlenmektedir.

7- Proteinler mikroemülsiyonlarda bozulmazlar. Çünkü sulu çözelti bölgelerinde yerleşmektedirler ve bu nedenle surfaktant ve/veya yağ ile etkileşimlere karşı korunmaktadırlar.

f) Yıkama: Geleneksel sıvı deterjanlara ek olarak mikroemülsiyonlar yıkama sürecinde de kullanılabilmektedirler. Katı yüzeylerden ya da doku kılcallarından kirlerin uzaklaşması, mikroemülsiyon sistemlerde son derece düşük arayüzey gerilimiyle önemli ölçüde geliştirilmektedir. Temizleme etkisi R(%) olarak ifade edilmekte, beyaz ışığın yansıma faktörüyle ölçülmektedir. Beyaz ışığın yansıma faktörünün %75'lik bir maksimumu temizlenmiş bir dokuma ile ulaşılabilecek miktardır. Alkil poliglikol eter gruplu iyonik olmayan surfaktantlar bu yapılanmalar için kullanılabilmektedir. Çünkü bunlar özellikle sentetik dokumalar için düşük yıkama sıcaklıklarında yüksek yıkama kapasitesi verirler. İyonik ve kosurfaktant incelemeler altındaki bütün üçlü sistemlerin temizleme etkileri, zeytin yağ ile kirletilmiş pamuk için ticari deterjanlarınkinden daha iyidir. Bugün genellikle çözücü sistemler ön işlem için kullanılmaktadır. Çevreyi korumak için bu sistemlerin gelecekteki uygulanabilirliği daha fazla gecikmeyecektir. Surfaktanta dayalı sistemler öncekilerin yerini alacaktır.

g) Tekstil Sanayiinde Uygulama: Başka bir olası uygulama, tekstil alanında mikroemülsiyonların kullanımıdır. Bu alanda kullanılan bir çok yardımcı maddeler amfifilik yapılıdır. Örneğin boyamada çoğunlukla dağıtma ve geciktirme fonksiyonlarına sahiptirler ve saptayıcı olarak davranırlar. Geleneksel boyama yardımcılarıyla karşılaştırıldığında daha fazla homojenlik gözlenmektedir. Üstelik homojenlik daha düşük sıcaklıklarda artar. Böylece çalışılan sıcaklıklar düşürülebilmekte ve enerji tasarruf edilmektedir. Daha fazla surfaktant miktarları için, ücreti ve tasarruflar arsındaki ilişki ya da diğer avantajlar bu uygulamanın başarısına karar verecektir.

***h) Mikroemülsiyonlarda Kimyasal Reaksiyonlar*:**

1- Küçük Parçacık Hazırlama: Mikroemülsiyonlar çökeltilerek keskin tanecik boyutu dağıtımı ile incecik tanecikler üretmek için kullanılabilir. Genelde aynı bileşimli fakat sulu çözelti fraksiyonunda farklı reaktantlar içeren iki mikroemülsiyon karıştırılmakta ve tortu izole edilmektedir. Bu teknikte su damlacıklarının mikroreaktörler olarak kabul edildiği yağ-sürekli mikroemülsiyonları kullanılır

Mikroemülsiyonlardaki tanecik sentezi umut verici bir tekniktir. Fakat şimdiye kadar ilgili mekanizmaları ve karşılıklı karmaşık etkileri açıklamak mümkün olmamıştır. Yine de bu teknik katalizör üründe ve yarı iletici fotografik süspansiyonlar ve süper ileticiler için de denenmektedir. Mikroemülsiyon çökeltilmesiyle sentez edilen materyalin tanecik büyüklüğü, yığın çözelti çökeltilmesiyle ulaşılabilecek en küçük taneciklerden 10'luk bir faktörle daha küçüktür.

2- Biyokimyasal Reaksiyonlar: Mikroemülsiyon içeren enzime hidrofobik substratlar eklenirse, sulu çözelti bölgesinde ayrışan enzimin hidrokarbonda ayrışan substrata dönüştüğü gözlenebilir. Mikroemülsiyonlardaki suda çözünmeyen subsratlarla katalizlenmiş enzim sentezleri, enzim meydana gelişini bozmamak ya da geciktirmemek için mikroemülsiyon hazırlamada bileşenleri seçerek gerçekleştirilebilmektedir.

3- ***Mikroemülsiyonlu sıvı-sıvı ekstraksiyonu*** ile sulu çözeltilerden proteinlerin izolasyonu geçerli bir teknik olarak kabul edilebilir. pH değeri, iyonik gerilme ya da sıcaklık değiştirilerek proteini mikroemülsiyonda absorbe edebilmek

ya da oradan uzaklaştırabilmek için proteinin dağılma katsayısı bir W/O mikroemülsiyonu ve aynı anda birlikte ortaya çıkan sulu çözelti fazı arasında ayarlanabilir.

4- Elektrokimyasal ve Elektrolitik Reaksiyonlar: Reaksiyon aracı olarak O/W mikroemülsiyonları kullanmak elektrokimyasal analizlerin ve katalizlerin çok ilginç yeni olanaklarını sunar. Visinal dihalojen bileşiklerinin dehalojenasyonu ya da poli para fenilenlerin elektrokimyasal sentezleri ilginç yeni sentez yollarıdır.

5- Polimerizasyonlar: Stirenin ve mikroemülsiyonlardaki diğer suda çözünmeyen monomerlerin polimerizasyonu monodispers kristal yapılar verir. Mikroemülsiyonlardaki bu polimerizasyonlar, teknik olarak kullanılan emülsiyon polimerizasyonunun oluşumununkinden daha fazla surfaktant konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilebilmektedir. Uygulamalar yakın gelecekte şüphesiz ortaya çıkacaktır.

***6-Organik Reaksiyonlar*:** Organik sentezler suda çözünen anorganikreaktantlar ile suda çözünmeyen reaktantların reaksiyonlarıyla ilgili olarak sık sık problemlerle karşılaşılır. Bu durumlarda reaktantları bir araya getirmek geçerli uygulamadır.

Böylece, şiddetli mekaniksel karıştırma ile ya da faz transfer katalizörler, polar aprotik çözücüler yardımıyla reaksiyon verecektir. Faz transfer katalizörlerinin geniş çapta uygulamaları nedeniyle bu reaksiyonlar aynı zamanda faz transfer reaksiyonlarıyla da ilgilenir. Mikroemülsiyonlarda hem polar hem de polar olmayan bileşiklerin yüksek konsantrasyonları aynı zamanda çözünürler.

Reaktant konsantrasyonu mikroemülsiyonu kararlı kılacak kadar düşük olmalıdır. Genel amaç mümkün olabilen minimum amfifil konsantrasyonları ile birleşmede mümkün olabilen maksimum reaktant konsantrasyonları ile çalışmaktır (Schomacker vd., 1995).

2.7.4. Surfaktant Sistemlerin Tanımlanması:

Kısmen karışabilen iki madde arasındaki mutlak çözünürlüğü arttırmak için iki maddede de eşit olarak iyi çözünen bir üçüncü madde eklenmelidir. Su ve yağ durumunda bu açıkça bir amfifildir.

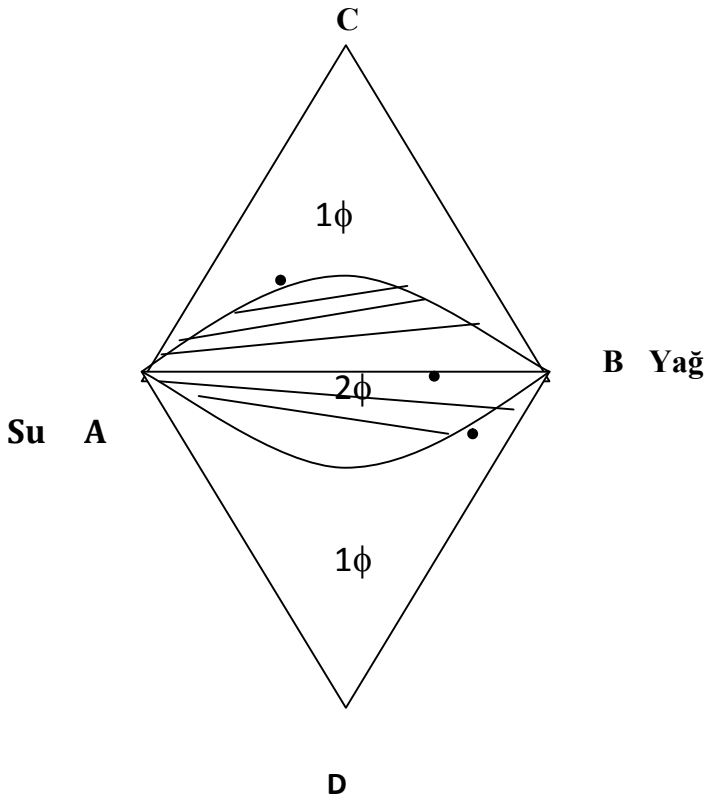
Bu iyonik olmayan, iyonik veya her ikisinin bileşimi olabilir. Problemi örnekle açıklamak için Şekil 2.6'da gösterildiği gibi sabit basınç ***p*** *ve* sabit sıcaklıkta ***T*** iki üçlü sistemin faz diyagramlarını şöyle gösterebiliriz:

H_2O – yağ – iyonik olmayan amfifil (1)

A B C

H_2O – yağ – iyonik amfifil (2)

A B D



Şekil 2.6. Yukarıdaki üçgen: (1) sisteminin faz diyagramı:

H_2O-yağ-iyonik olmayan amfifil

Aşağıdaki üçgen: (2) sisteminin faz diyagramı:

H_2O-yağ-iyonik amfifil

Her iki amfifil H_2O ve yağda eşit olarak çözünür. 1∅ 1 fazlı ve 2∅ 2 fazlı sistemleri belirtmektedir.

Her iki durumda da heterojen faz topluluğu dörtyüzlünün **A–B** kenarı portakal dilimi şekline sahiptir. Problem, verilen sıcaklık ve basınç aralığında verilen yağ için bu dilimini mümkün olduğunca küçük yapacak amfifil ya da amfifil birleşiminden ne kadar katılacağını bulmaktır (Kahlweit ve Strey, 1985).

Su-yağ-amfifil üçlü karışımlarına dördüncü bileşen olarak kosurfaktant ve/veya beşinci bileşen olarak anorganik elektrolitler katılabilir. Böyle bir sistemin faz davranışını sözde-üçlü faz üçgenleri üzerinde tanımlamak daha çok güvenilirdir (Ezrahi vd., 1998).

Winsor diyagramı kullanmak için aynı köşede birkaç bileşiği bir grup olarak göstermek ve tek bir saf bileşen gibi davrandığını kabul etmek gerekir (Bellocq vd., 1997). Uygun (kütle, hacim, mol) oranı dört bileşenden herhangi ikisi için seçilmelidir. Üçgenin köşelerinden her biri bu ikili karışımın % 100' ünü belirtir.

Böyle dörtlü sistemlerin faz diyagramları genellikle surfaktantın suya, kosurfaktantın surfaktanta ya da kosurfaktantın yağa sabit oranına bağlıdır (Ezrahi vd., 1998).

2.8. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM

2.8.1. UV ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Spektroskopide ***absorpsiyon*****,** kimyasal türlerin elektromanyetik ışımanın belirli frekanslarını seçimli olarak azaltması şeklinde tanımlanabilir. Kuantum kuramına göre, her atom, iyon veya molekülün kendine özgü enerji düzeyleri vardır ve bunlardan en düşük enerjili olanına ***temel enerji düzeyi*** adı verilir. ***Boltzman Dağılım Yasası'*** na göre, oda sıcaklığında atom, iyon veya moleküllerin büyük çoğunluğu temel düzeyde bulunur. Bu atom, iyon veya moleküller elektromanyetik ışıma ile etkileştirildiğinde gönderilen foton enerjisi bunların enerji düzeyleri arasındaki farka eşit ise absorpsiyon olayı gerçekleşir. Böylece atom, iyon veya molekül ***uyarılmış enerji düzeyi*** adı verilen daha büyük bir enerji düzeyine çıkarılmış olur:

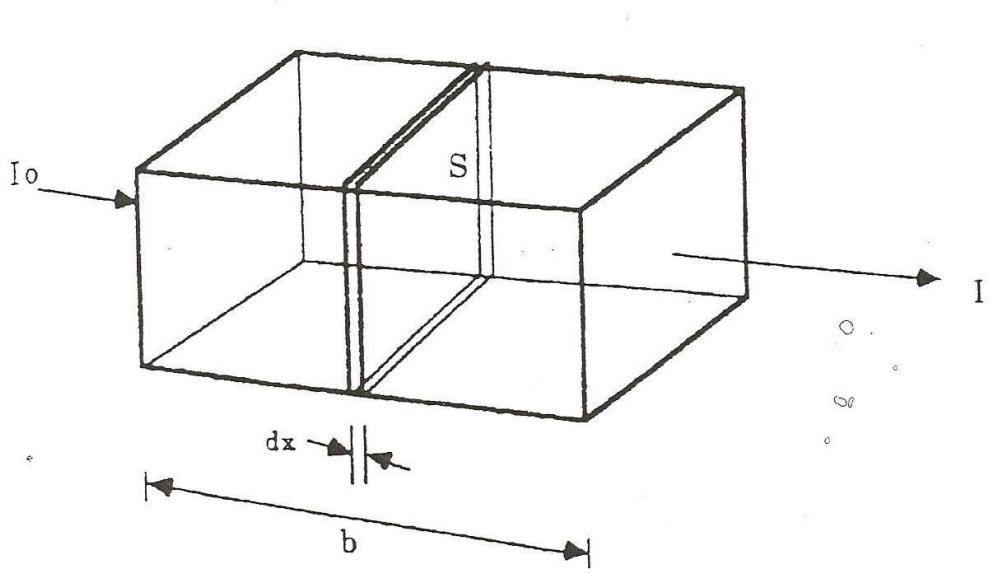
$$M + h\nu \longrightarrow M^*$$

Atom, iyon veya molekül bu yüksek enerjili kararsız durumdan, 10^{-6} ile 10^{-9} saniye gibi kısa bir süre sonra, ışımalı veya ışımasız olarak iki yolla kurtulabilir:

$$M^* \longrightarrow M + h\nu$$

$$M^* \longrightarrow M + \text{ısı}$$

Absorplanan foton sayısı, ortamda absorpsiyon yapan türlerin sayısı ile doğru orantılıdır. Monokromotik ve I_o şiddetinde ışıma, b uzunluğunda ve n sayıda absorpsiyon yapabilen tanecik içeren bir ortamdan geçtikten sonra, şekilde görüldüğü gibi ortamı I şiddetinde terk eder (Yıldız vd., 1997).



Kabın çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar ve çözeltide asılı halde bulunabilecek taneciklerin neden olduğu saçılma gibi etkileşimler kontrol edildiği takdirde, şiddetteki bu azalmanın nedeni sadece moleküllerin ışımayı absorplamasıdır.

Monokromatik ışıma, alanı S, kalınlığı dx olan ve dn absorplayıcı parçacık içeren bir kesitten geçtiğinde, ışımanın şiddetindeki azalma,

$$-\frac{dI}{I} = \frac{dS}{S} \qquad (1)$$

eşitliği ile verilir. Kesit içindeki toplam absorpsiyon alanı, molekül sayısı ile orantılıdır:

$$dS = a\, dn \qquad (2)$$

eşitlikte a orantı katsayısıdır. Bu eşitlikler birleştirilerek integrali alındığında,

$$-\int_{Io}^{I} \frac{dI}{I} = \int_{o}^{n} \frac{a\, dn}{S} \qquad (3)$$

ve integralin çözümü ile,

$$- \ln \frac{I}{I_o} = \frac{a\, n}{S} \qquad (4)$$

veya;

$$\log \frac{I}{I_o} = \frac{a\, n}{2{,}303\, S} \qquad (5)$$

eşitlikleri elde edilir. Kesit alanı S ise, hacim V ve uzunluk b cinsinden,

$$S = \frac{V}{b}\ cm^2 \qquad (6)$$

dir. Bu, yukarıda S yerine yazılırsa,

$$\log \frac{I}{I_o} = \frac{a\, n\, b}{2{,}303\, V} \qquad (7)$$

elde edilir. N/V molarite cinsinden derişime dönüştürülebilir:

$$C = \frac{n \text{ tanecik}}{6{,}02 * 10^{23} \text{ tanecik/mol}} * \frac{1000\ cm^3/l}{V\ cm^3} = \frac{1000\, n}{6{,}02 * 10^{23}}\ mol/l$$

ve böylece,

$$\log \frac{Io}{I} = \frac{\varepsilon(6{,}02 * 10^{23})\, a\, b\, C}{2{,}303 * 1000} \qquad (8)$$

olur.

Bu eşitlikteki sabitlerin tümü, ***molar absorpsiyon katsayısı*** adı verilen ve **ε** ile gösterilen yeni bir sabit ile tanımlanırsa,

$$\log \frac{Io}{I} = \varepsilon\, b\, C \qquad (9)$$

elde edilir. ***Beer yasası*** adı verilen bu eşitlikte **log I_o / I**, ***absorbans*** adını alır ve **A** ile gösterilir:

$$A = \log \frac{I_o}{I} = \varepsilon\, b\, C \qquad (10)$$

2.8.2. UV Ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometresi

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe ***absorpsiyon spektrometresi*** veya ***absorpsiyon spektrofotometresi*** adı verilir.

Bir spektrofotometre şekilde görüldüğü gibi başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve dedektörden oluşur. Dedektör de elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici ve bir galvanometre ile ölçülür.



Şekil 2.7. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri

Bu ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konulup, ışık yoluna yerleştirilerek ölçülür.

3.MATERYAL VE METOD

3.1. MATERYAL

3.1. 1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

A) Surfaktant Maddeler

1- Anyonik Surfaktant:

Sodyum dodesil sülfat (SDS) ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) %98' lik Merck ürünü olup sıcak etanolden iki kez yeniden kristallendirilmiştir.
Lineer Alkil Benzen (LAS) (Aldrich)
Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat $CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$

2-Katyonik Surfaktant:

Dodesil Trimetil Amonyum Bromür (DTAB) $C_{15}H_{34}NBr$, N-setil N,N trimetil amonyum bromür (CTAB) $[CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3]Br$ %95' lik Merck ürünü olup etanol-aseton (hacimce 1:3) sıcak çözücü karışımından iki kez yeniden kristallendirilmiştir. 50^oC' de vakum etüvde kurutulduktan sonra kullanana kadar bir desikatörde tutulmuştur.

B) Kosurfaktant Maddeler

Propanol (Aldrich %99),1-Bütanol (Merck, saflık > %99), 1- hegzanol (Merck, %99), 1-oktanol (Aldrich, >%99), 1-dekanol (Aldrich, %99), 1- oktadekanol (Aldrich, %99), 1- heptanol (Merck, %99), Maddeler daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır.

C) Organik Çözücü

n-Heptan (Merck, %99), n-oktan (Aldrich, >%99), n-dekan (Aldrich, >%99),. Daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır.

D) Elektrolit Çözelti

NaCl (Merck, %99,5)

E) LİNKER MOLEKÜLLERİ

a) Hidrofilik Linker

Sodyum Oktanat (Aldrich) $CH_3(CH_2)_6COONa$
2-Naftalin sülfonik asit Sodyum tuzu (SNS, Aldrich %90)
(Sodyum Naftalin Sülfonat)

b) Lipofilik Linker

Dodekanol (Aldrich %98) $CH_3(CH_2)_{11}OH$
Oleil Alkol (Aldrich %98) $C_{18}H_{36}O$

F*) İletkenlik suyu*

Laboratuvarımızdaki **GFL-2102** (2L/saat) marka bi destile su cihazı ile elde edilmiştir.Bu şekilde elde edilen iletkenlik suyunun kondüktometreden ölçülen iletkenliği 0.78 μScm^{-1}dir.

3.2. KULLANILAN ALETLER

3.2.1. Vortex Karıştırıcı:

Karıştırma işlemi Vortex – Genıe 2 ® Mıxer , G560 model vortex karıştırıcı ile yapılmış olup cihazın sarsma gücü 120 V/60 Hz' dir.

3.2.2. Spektrofotometre : Optizen POP UV-Visible

Absorpsiyon spektrumu ölçümleri Optizen POP UV- Visible Spektrofotometresi ile yapılmıştır.

Dalga boyu aralığı: 190 ~1100 nm

Spektral Band Genişliği: 1.8 nm

Fotometrik Aralık: Absorbans: - 3~ 3 Abs

Transmitans: 0 ~ % 300

3.2.3. Çalkalamalı Su Banyosu:

Çalışmada 10-110^{o}C sıcaklık aralığına sahip termostatlı **Köttermann Labortechnic** marka çalkalamalı su banyosu kullanıldı. Bu alet 10 ayrı derecede 0-250 arasında ayarlanabilir çalkalama yapacak ve tank içindeki suyu (veya kaynama noktası yüksek olan sıvıyı) 0-120 ^{o}C arasında kontrol edebilecek özelliktedir.

3.2.4. Isıtıcı ve Magnetik Karıştırıcı:

Elektro-Mag yapımı **M22** tipi, 200 ^{o}C ‘ ye kadar 10 ayrı derecede ısıtma ve aynı zamanda 10 ayrı derecede karıştırma da yapabilmektedir.

3.2.5. Kondüktometre:

Bu çalışmada **Thermo Orion 3-Star** kondüktometre kullanıldı. Hem iletkenlik hem de direnç ölçebilen kondüktometrenin pil sabiti **k=0,90 cm^{-1}**’dir.Cihaz kullanılmadan önce kalibrasyonu kendisine ait farklı konsantrasyonlardaki sodyum klorür çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3.2.6. Dansitometre:

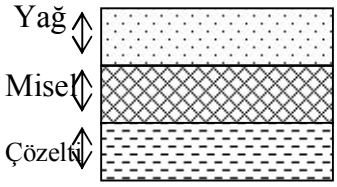
Çalışmada iletkenlik suyunun ve çözeltilerin yoğunlukları **Paar DMA 38 Precision Dansitometre** kullanılarak ölçülmüştür. 0-3 gcm^{-3}’ lük ölçüm alanı ve ± $1*10^{-3}$ gcm^{-3}’ lük hassasiyete sahip alet 0,7 ml örnek miktarı ile ölçüm yapabilmektedir. Dansitometre +15, ... , +40 ^{o}C ölçüm aralığında çalışabilmekte ve 0,5–3,5 dakikada sıcaklık dengesine ulaşmaktadır.

3.3. KULLANILAN METOD

WINSOR III TİPİNE GÖRE MİKROEMÜLSİYONLARIN HAZIRLANMASI

WINSOR III TİP :

R = 1 olduğunda Winsor tanımlamasına göre karakteristik sistem Tip III ' tür.



Eşit hacimlerde serbest organik sıvı ve su fazları, C-O-W içeren üçlü çözünmüş faz ile dengededir.

C, O, W' nin maksimum karşılıklı çözünürlüğü için koşul R=1 olmasıdır. R=1 olduğu yerde C tabakası için O ya da W' ye doğru bir bombe olması için bir eğilim olmaz. Onun optimum şekli düzlemsel olacaktır. R, çözelti içinde konsantrasyonda termal dalgalanmalar nedeniyle bir noktadan bir noktaya değişebilir. Yağ ve suyun mevcut miktarlarını içeren, amfifilce zengin Tip 3 sisteminde, dağılmış amfifil içeren yağ ve su fazları her ikisi de dengededir.

3.3.1. Mikroemülsiyonların Hazırlanması

Çalışılan sistemlerde surfaktant / kosurfaktant ağırlık oranı sabit tutulmuş, surfaktant + kosurfaktant tek bileşen olarak kabul edilmiştir. Çalışmalar oda sıcaklığında yapılmış olup, faz diyagramlarını göstermek için 50 ml' lik vidalı kapaklı santrüfüj tüplerine çeşitli miktarlarda surfaktant, kosurfaktant, organik çözücü konup bir seri karışım hazırlanmıştır.

Tüpler birkaç dakika vortex karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen bulamaçlar üzerine 1 ml' lik mikro büretten iletkenlik suyundan damlatılarak titre edilmiştir. Her bir damla su eklenişinden sonra tüpler vortex karıştırıcıda şiddetle karıştırılmıştır. Bulanık emülsiyon, mikroemülsiyon bölgesinin başlangıcını gösteren

berrak üç fazlı ortama kendiliğinden dönüşmüştür. Diğer mikroemülsiyonlar da aynı yöntemle hazırlanmıştır.

STANDART LAS ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI

Standart LAS çözeltisi $CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$ litrede (10µg/L) olacak şekilde hazırlanır.(M_A = 348 g) 2,8x10^{-8}M'lık LAS çözeltisi hazırlanır.

Kalibrasyon Eğrisi çizilmesi için hazırlanan çözeltiden 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 20 mL alınıp 100 mL' ye su ile tamamlanır. Metilen Mavisi Yöntemi uygulanarak 652 nm' de ABS ölçümleri alınır, ABS-Konsantrasyon grafiği çizilir.

Çizilen grafikten doğrunun denklemi bulunur, numunenin 652 nm' de ABS' si okunur. Bulunan ABS değeri doğru denkleminde yerine konulup konsantrasyon hesaplanır.

STANDART SDS ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI

Standart SDS çözeltisi Sodyum dodesil sülfat ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) litrede (10µg/L) olacak şekilde hazırlanır.(M_A = 288g) 3,4 x 10^{-8} M'lık SDS çözeltisi hazırlanır.

Kalibrasyon Eğrisi çizilmesi için hazırlanan çözeltiden 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 20 mL alınıp 100 mL' ye su ile tamamlanır. Metilen Mavisi Yöntemi uygulanarak 652 nm' de ABS ölçümleri alınır, ABS-Konsantrasyon grafiği çizilir.

Çizilen grafikten doğrunun denklemi bulunur, numunenin 652 nm' de ABS' si okunur. Bulunan ABS değeri doğru denkleminde yerine konulup konsantrasyon hesaplanır.

3.4.Epton Yöntemi:

Oluşan 3 fazlı Mikroemülsiyonların Orta fazdaki surfaktant'tın bulunması Epton Yöntemine göre tayin edilir. Oluşturulan Mikroemülsiyonların arafazlarından alınan 10 mL'lik numuneler ayırma hunilerine konur üzerine fenolftalein eklenerek 1 N NaOH ile alkali yapılır ve pembe renk kaybolana kadar 1 N H_2SO_4 ilave edilir.

Daha sonra kloroform ($CHCl_3$) ve Metilen Mavisi Reaktifi eklenerek çalkalanır faz ayrımı beklenir.

Faz ayrımında; ***alt faz*** başka bir ayırma hunisine konur .

Üst faz, 2 kez daha Kloroform ile çalkalanıp ekstraksiyon yapılır. (Mavi rengin kaybolmaması için gerekli hacim ile çalışılır.)

Ekstraksiyon işi toplam 3-4 kez tekrarlanır, her seferinde alt fazlar bir araya toplanır. Üzerine yıkama çözeltisi ilave edilir ve çalkalanır, altta ayrılan faz alınır . UV-Visible Spektrofotometresinde 652 nm'de önce şahit (Kloroform) için işlem yapılır, daha sonra numunelerin ABS değerleri okunur. Bulunan ABS değerleri için çizmiş olduğumuz ABS – Konsantrasyon Grafiğinden **µg/L** SDS miktarı bulunur. Daha sonra aşagıdaki denklemde yerine konulup **mg/L** cinsinden SDS miktarı hesaplanır.

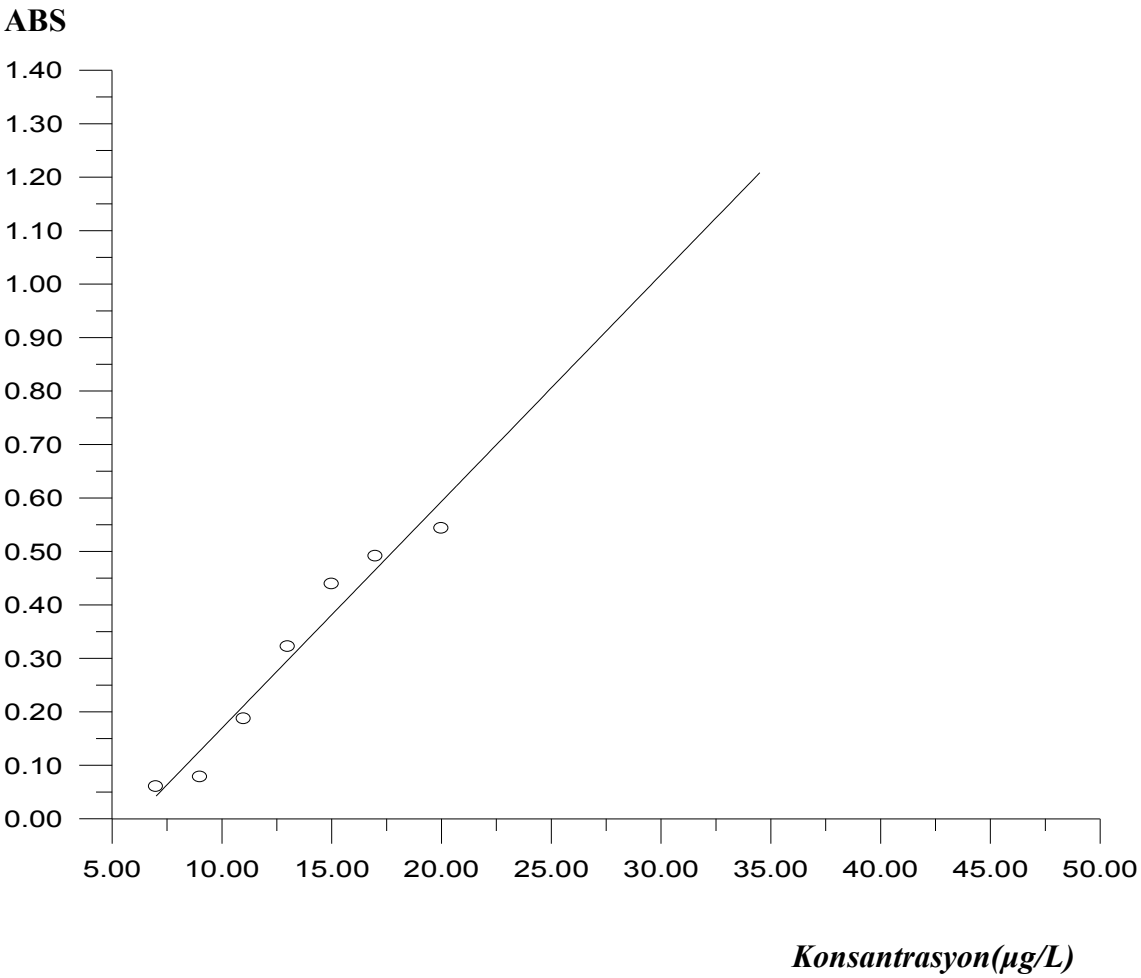
mg / L SDS = µg/L SDS / ml numune

3.5. Spektroskopik Ölçümler:

Hazırlanan mikroemülsiyonlar en az bir gün ya da daha fazla sabit sıcaklıkta çalışan çalkalamalı su banyosunda tutulmuştur. Spektroskopik incelemeler için bu mikroemülsiyon sistemlerine dodekanol ve oleil alkol eklenerek yapılarını karşılaştırmak üzere görünür ve UV spektrofotometreyle absorbans değişimleri gözlenmiştir.Surfaktant, kosurfaktant ve organik çözücünün uygun miktarları erlenmayer içerisinde manyetik olarak karıştırılmıştır.

Tablo: 3.1. Epton Metoduna Göre Standart SDS Hazırlanması

Konsantrasyon	7	9	11	13	15	17	20
ABS	0.060	0.078	0.187	0.322	0.439	0.491	0.630

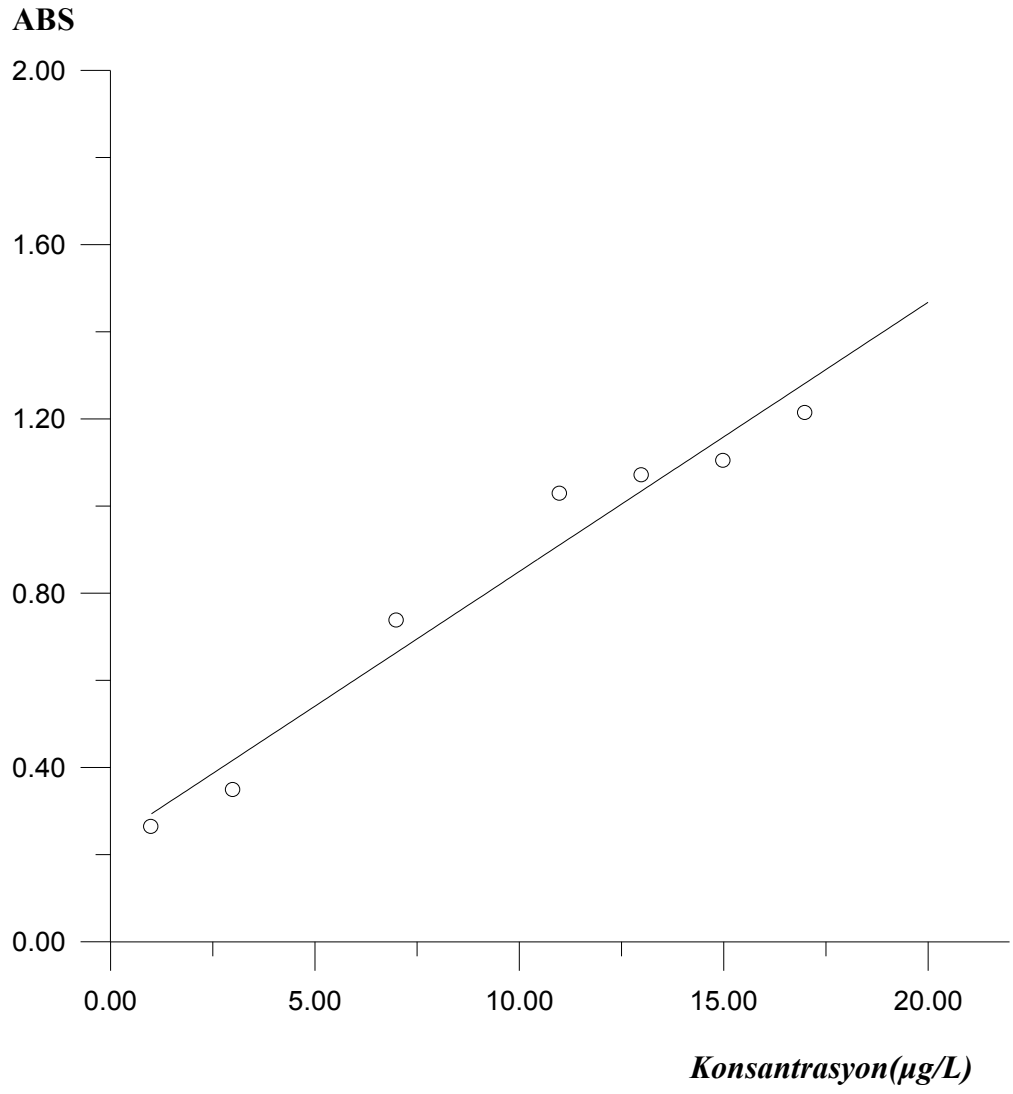


***Şekil* 3 .1: Epton Metoduna Göre SDS Kalibrasyon Grafiği**

y= 0.0424016 . X

Tablo: 3 . 2. Epton Metoduna Göre Standart LAS Hazırlanması

Konsantrasyon	1	3	7	11	13	15	17
ABS	0.263	0.348	0.737	1.028	1.070	1.103	1.213



***Şekil* 3.2: Epton Metoduna Göre LAS Kalibrasyon Grafiği**

y =0.062. X

4. DENEYLER VE BULGULAR

Tablo:4.1.1. Mikroemülsiyon Çözeltisi (Ağırlıkça Bileşim %)

SDS'li; n-Heptan – 1-Bütanol sisteminde arafazdaki surfaktant miktarı,

SU	SDS	1-BÜTANOL	HEPTAN	NaCl
13.527	0.903	1.828	12.758	0.944

Tablo:4.1.2.Mikroemülsiyon Çözeltisi + Lipofilik linker (*Dodekanol*)
(Ağırlıkça 1, 0.5, 0.25)

SDS'li;n-Heptan – 1-Bütanol – Dodekanol sisteminde arafazdaki surfaktant miktarı,

SU	SDS	1-BÜTANOL	HEPTAN	NaCl	DODEKANOL
13.527	0.903	1.828	12.758	0.944	12.758
					6.379
					3.189

Tablo:4.1.3. Mikroemülsiyon Çözeltisi + Lipofilik Linker (*Oleil Alkol*)
(Ağırlıkça 1, 0.5, 0.25)

SDS'li; n-Heptan – 1-Bütanol – Dodekanol sisteminde arafazdaki surfaktant miktarı,

SU	SDS	1-BÜTANOL	HEPTAN	NaCl	OLEİLALKOL
13.527	0.903	1.828	12.758	0.944	12.758
					6.379
					3.189

Tablo:4.1.4. Mikroemülsiyon Çözeltisi +Lipofilik Linker (*Dodekanol*) + Hidrofilik Linker (*SNS)* (Ağırlıkça 0.25)

SDS'li; n-Heptan – 1-Bütanol – Dodekanol – SNS sistemindeki arafazdaki surfaktant miktarı

SU	SDS	1-BÜTANOL	HEPTAN	NaCl	DODEKANOL	SNS
13.527	0.903	1.828	12.758	0.944	3.189	3.189

Tablo:4.1.5. Mikroemülsiyon Çözeltisi : (Ağırlıkça Bileşim %)

LAS'li; n-Heptan – 1-Bütanol sistemindeki arafazdaki surfaktant miktarı,

SU	LAS	1-BÜTANOL	HEPTAN	NaCl
13.527	0.903	1.828	12.758	0.944

Tablo:4.1.6. Mikroemülsiyon Çözeltisi + Lipofilik linker (*Dodekanol*) (Ağırlıkça 1, 0.5, 0.25)

LAS'li; n-Heptan – 1-Bütanol sistemindeki arafazdaki surfaktant miktarı,

SU	LAS	1-BÜTANOL	HEPTAN	NaCl	DODEKANOL
13.527	0.903	1.828	12.758	0.944	12.758
					6.379
					3.189

Tablo:4.1.7. Mikroemülsiyon Çözeltisi + Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker (*SNS)* (Ağırlıkça 0.25)

LAS'lı; n-Heptan – 1-Bütanol – Dodekanol – SNS sistemindeki arafazdaki surfaktant miktarı ;

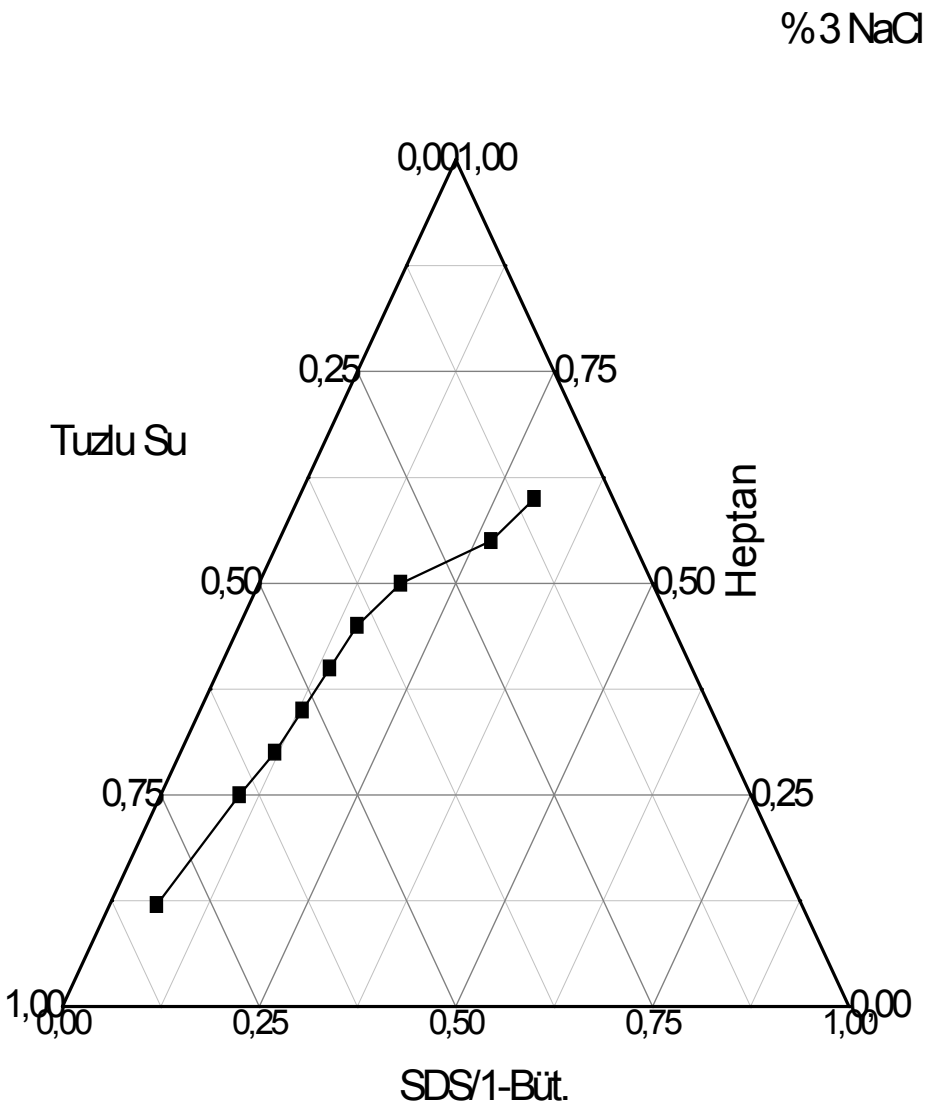
SU	LAS	1-BÜTANOL	HEPTAN	NaCl	DODEKANOL	SNS
13.527	0.903	1.828	12.758	0.944	3.189	3.189

4.1.8. Anyonik SDS Mikroemülsiyonları:

Mikroemülsiyonlar için sodyumdodesilsülfat / 1-bütanol / su / sodyum klorür / heptan sistemlerinde farklı SDS /1-bütanol ağırlık oranları için incelenmiştir. SDS+1-bütanol tek bileşen olarak kabul edilmiştir. Deneyler sonucunda bulunan SDS+1-bütanol, n-heptan ve su için ağırlık kesirleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.1.8. SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
SDS - 1-Butanol	**n-Heptan**	**Tuzlu Su**
9.44	**84.98**	**5.66**
18.18	**72.72**	**9.10**
26.78	**62.50**	**10.71**
35.71	**53.09**	**11.50**
43.85	**43.85**	**12.23**
52.00	**35.08**	**13.00**
59.00	**25.42**	**15.25**
62.00	**15.75**	**23.25**
69.00	**7.69**	**23.08**

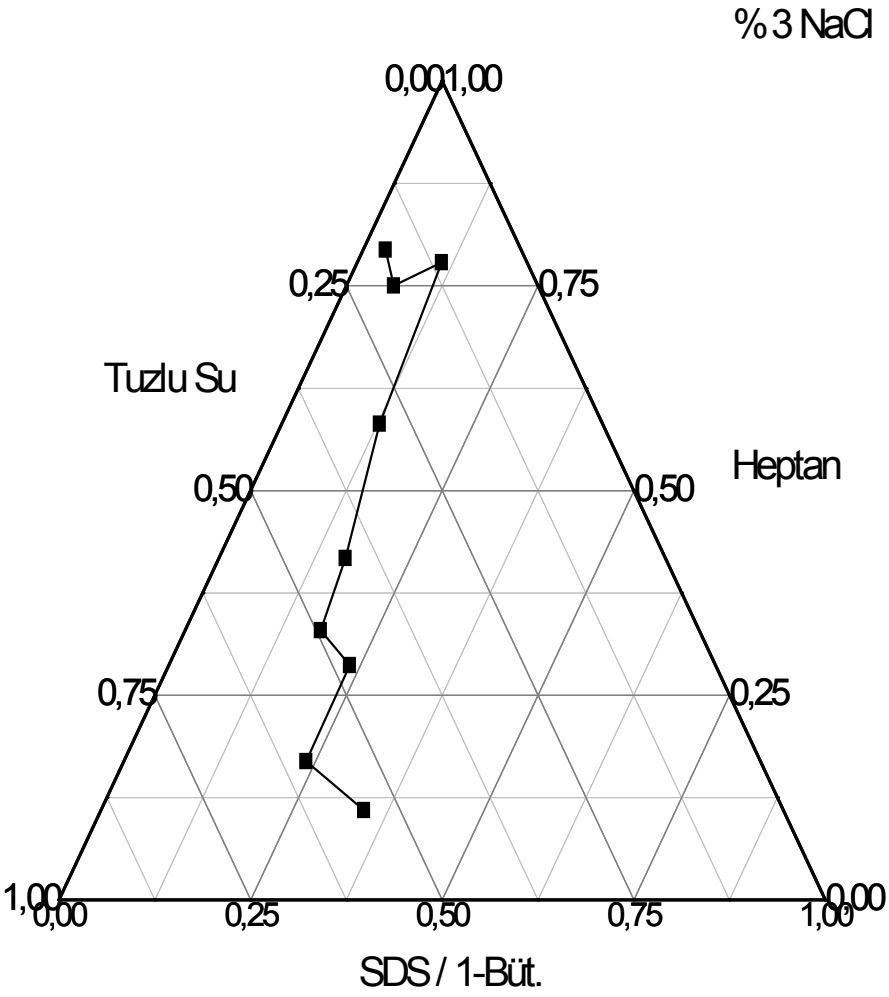


Şekil 4.1.8. SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/n-bütanol = 0.5 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

Tablo 4.1.9. SDS+1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) eklenmesiyle;

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
SDS - 1-Butanol	**n-Heptan**	**Tuzlu Su**
10.71	**73.05**	**16.23**
20.89	**63.29**	**16.24**
33.11	**58.53**	**8.36**
36.97	**43.02**	**21.01**
44.20	**27.90**	**27.90**
46.18	**21.53**	**32.29**
54.47	**17.07**	**28.46**
54.75	**10.05**	**35.19**
67.64	**5.39**	**26.97**



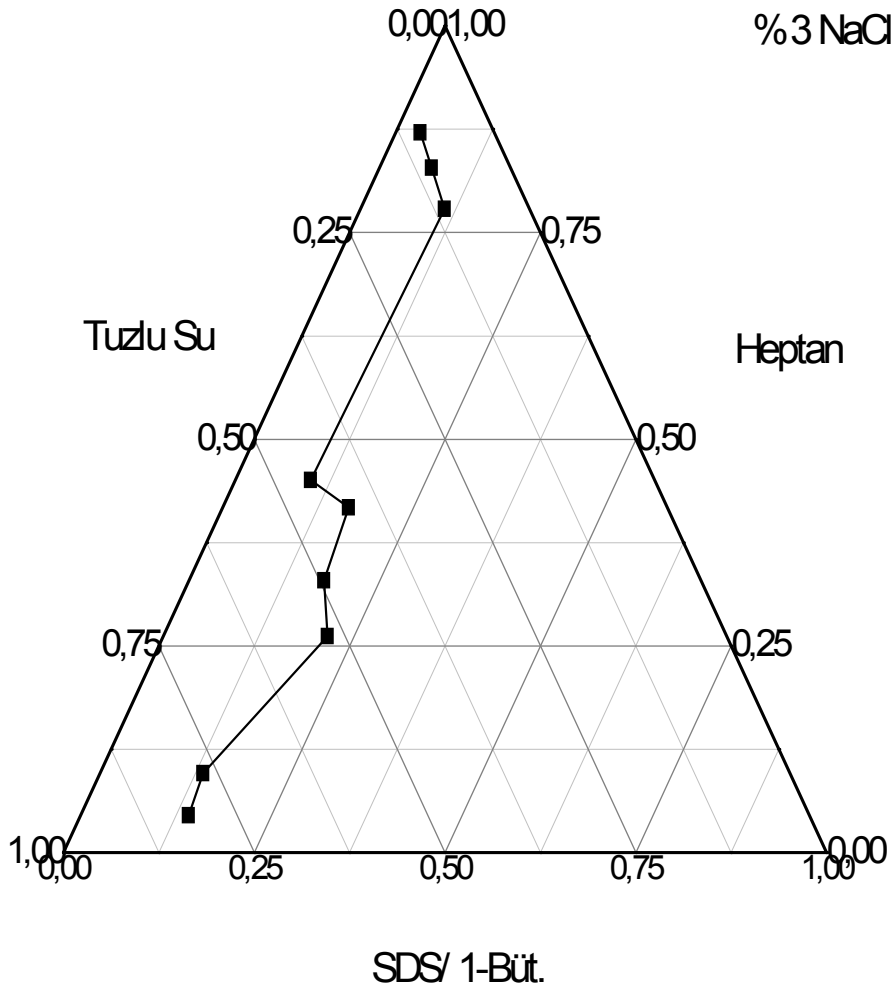
Şekil 4.1.9. SDS+1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2°C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) eklenmesiyle;

Tablo 4.1.10. SDS+1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker (SNS) eklenmesiyle;

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
SDS - 1-Bütanol	**n-Heptan**	**Tuzlu Su**
14.16	**77.25**	**8.58**
25.00	**60.61**	**14.40**
34.98	**49.47**	**15.55**
41.51	**37.74**	**20.76**
52.38	**26.46**	**25.16**
54.04	**20.20**	**25.76**
57.14	**14.29**	**28.57**
60.35	**8.82**	**30.84**
63.82	**4.07**	**32.10**



Şekil 4.1.10. SDS+1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

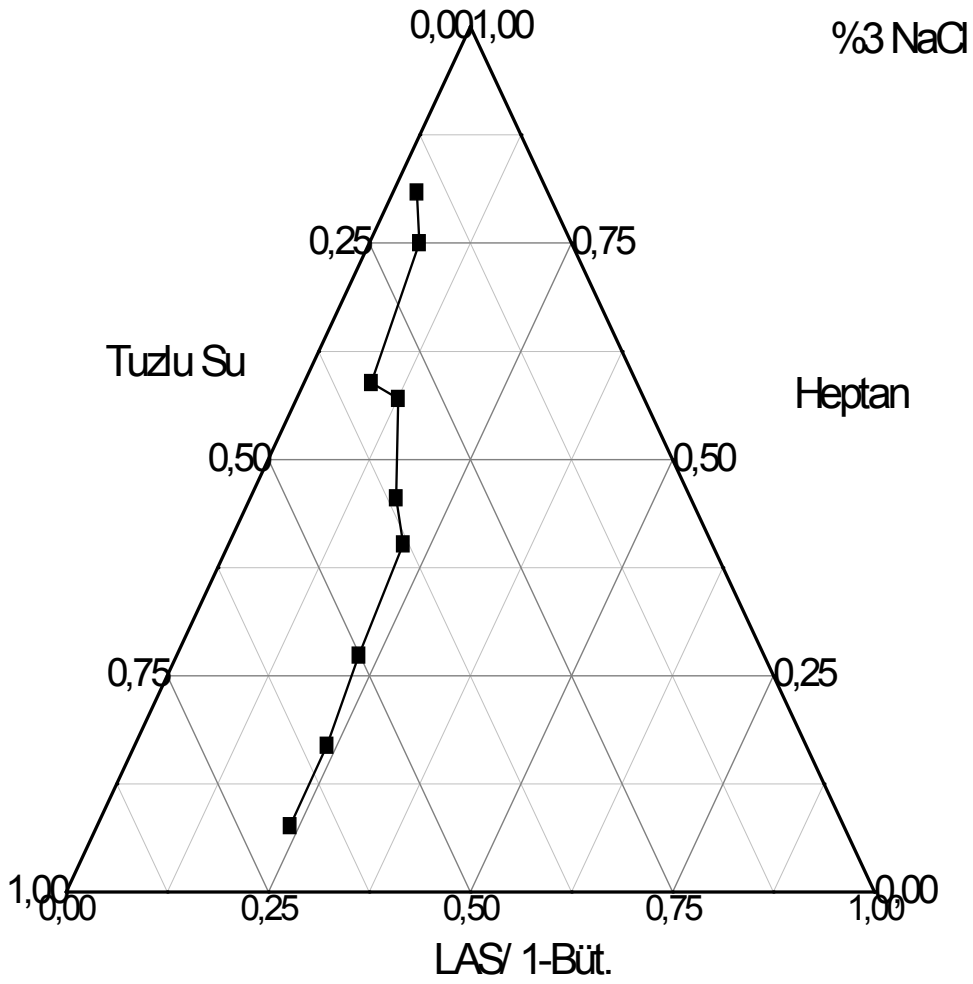
Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker (SNS) eklenmesiyle;

4.1.11. Anyonik LAS Mikroemülsiyonları:

Mikroemülsiyonlar için sodyumdodesilbenzensülfonat / 1-bütanol / su / sodyum klorür / heptan sistemlerinde farklı LAS /1-bütanol ağırlık oranları için incelenmiştir. LAS+1-bütanol tek bileşen olarak kabul edilmiştir. Deneyler sonucunda bulunan LAS+1-bütanol, n-heptan ve su için ağırlık kesirleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.1.11. LAS +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2°C' deki faz dengesi (LAS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl)

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
LAS - 1-Bütanol	**n-Heptan**	**Tuzlu Su**
8.40	**76.34**	**15.27**
16.53	**66.78**	**16.70**
21.41	**50.47**	**28.12**
30.09	**45.59**	**24.32**
36.97	**35.01**	**28.01**
45.21	**28.10**	**26.69**
45.50	**19.14**	**35.27**
47.28	**11.70**	**40.94**
48.47	**5.15**	**46.38**

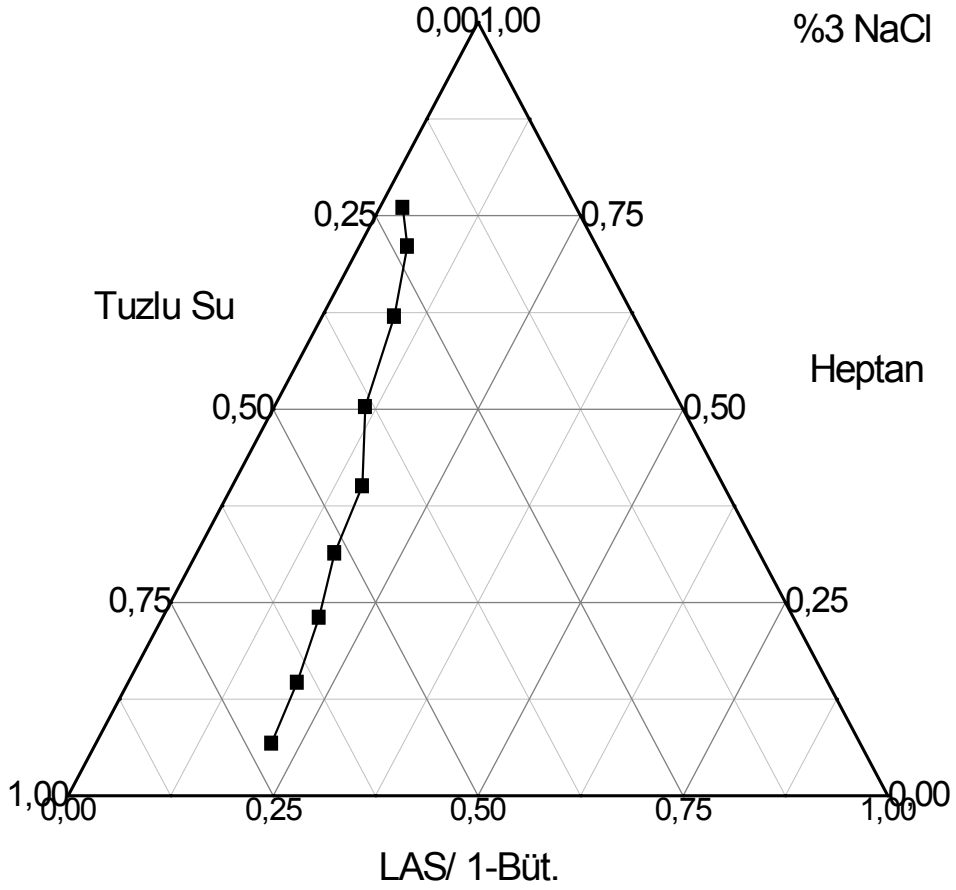


Şekil 4.1.11. LAS +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2°C' deki faz dengesi (LAS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl)

Tablo 4.1.12. LAS +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (LAS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl)

Lipofilik Linker (Dodekanol) eklenmesiyle

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
LAS - 1-Bütanol	**n-Heptan**	**Tuzlu Su**
10.31	**70.31**	**19.53**
19.70	**59.70**	**19.40**
27.77	**49.09**	**23.14**
33.25	**37.78**	**28.97**
40.88	**28.15**	**30.97**
44.73	**20.85**	**34.41**
47.85	**15.00**	**37.50**
50.18	**9.22**	**40.55**
52.25	**4.17**	**43.75**



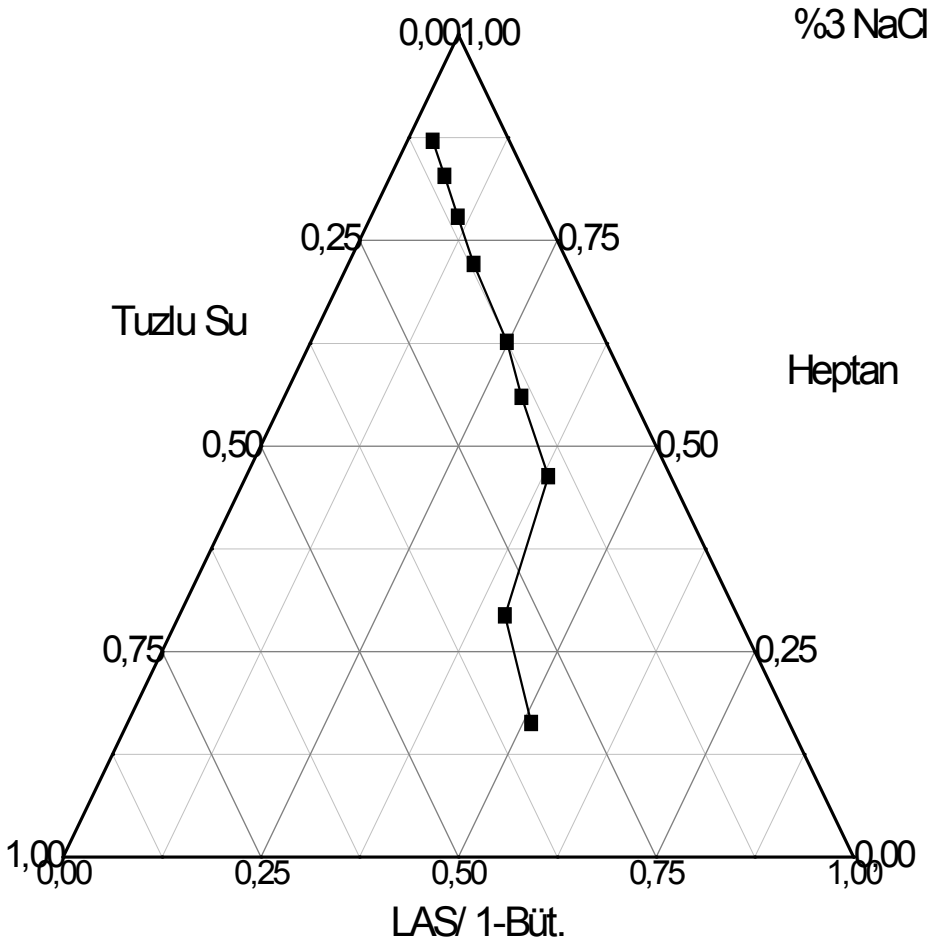
Şekil 4.1.12. LAS +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (LAS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) eklenmesiyle;

Tablo 4.1.13. LAS +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (LAS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker (SNS) eklenmesiyle;

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
LAS - 1-Bütanol	**n- Heptan**	**Tuzlu Su**
14.22	**77.58**	**8.62**
26.23	**65.04**	**8.13**
36.00	**53.85**	**7.69**
48.53	**44.12**	**7.35**
60.79	**32.89**	**6.58**
68.31	**25.48**	**6.37**
75.28	**18.75**	**6.25**
77.37	**11.30**	**11.30**
83.85	**5.35**	**10.70**

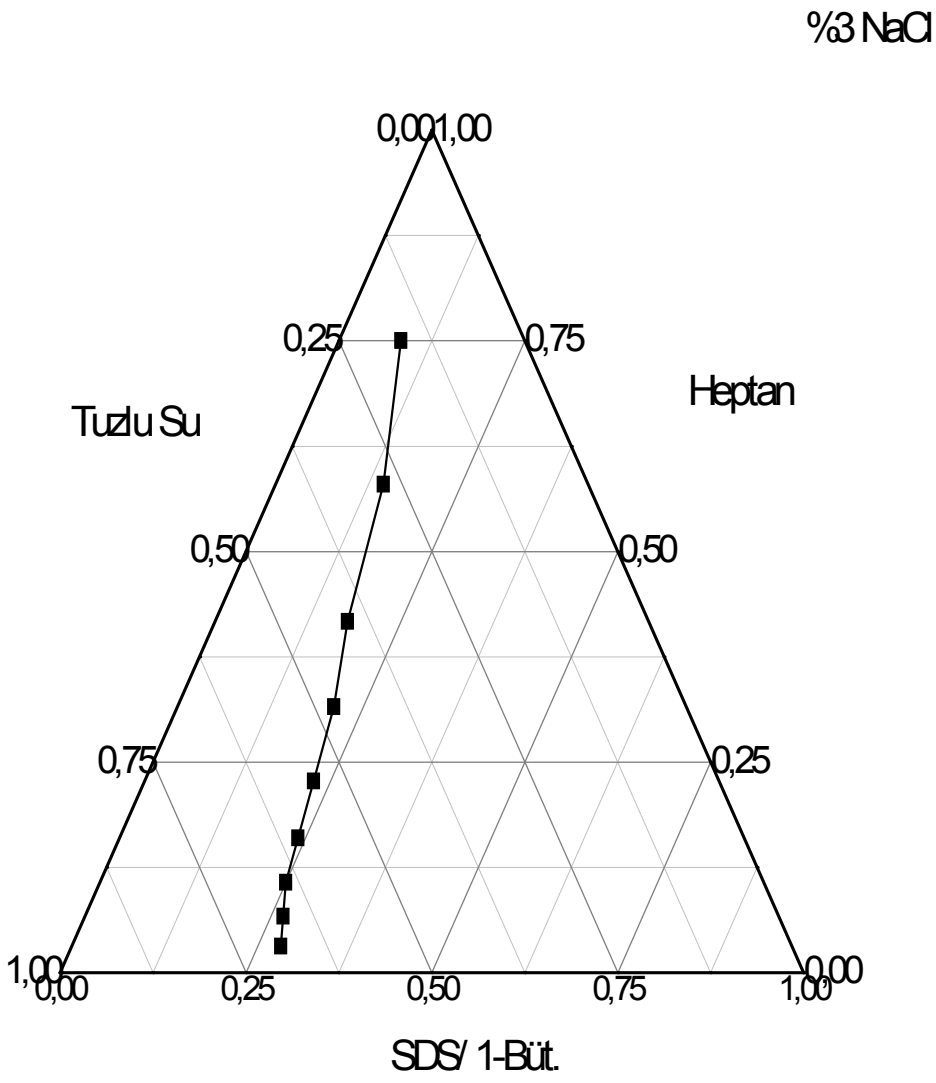


Şekil 4.1.13. LAS +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2°C' deki faz dengesi (LAS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker (SNS) eklenmesiyle;

Tablo 4.1.14. SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2°C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 1 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
SDS - 1-Butanol	**n- Heptan**	**Tuzlu Su**
8.33	**75.00**	**16.66**
14.49	**57.97**	**27.53**
17.86	**41.66**	**40.47**
21.05	**31.58**	**47.37**
22.72	**22.72**	**54.54**
24.00	**16.00**	**60.00**
25.00	**10.71**	**64.29**
26.66	**6.66**	**66.66**
28.13	**3.12**	**68.75**

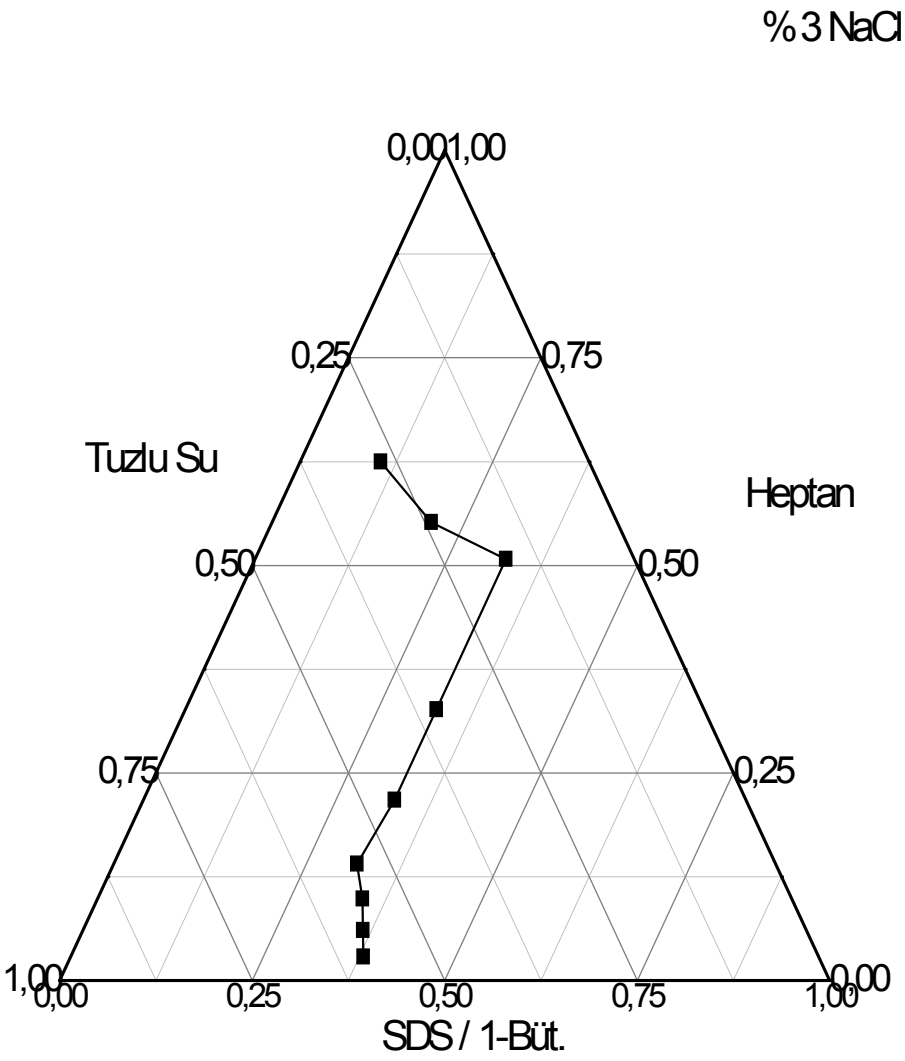


Şekil 4.1.14. SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 1 (ağırlıkça))(% 3 NaCl

Tablo 4.1.15. SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 1 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

Lipofilik Linker (Dodekanol) Eklenmesiyle;

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
SDS - 1-Butanol	**n- Heptan**	**Tuzlu Su**
10.42	**62.50**	**27.08**
20.69	**55.17**	**24.14**
32.61	**50.72**	**16.67**
32.61	**32.61**	**34.78**
32.61	**21.74**	**45.05**
31.58	**14.03**	**54.38**
38.18	**10.91**	**61.82**
36.36	**6.06**	**57.58**
38.03	**2.82**	**59.15**



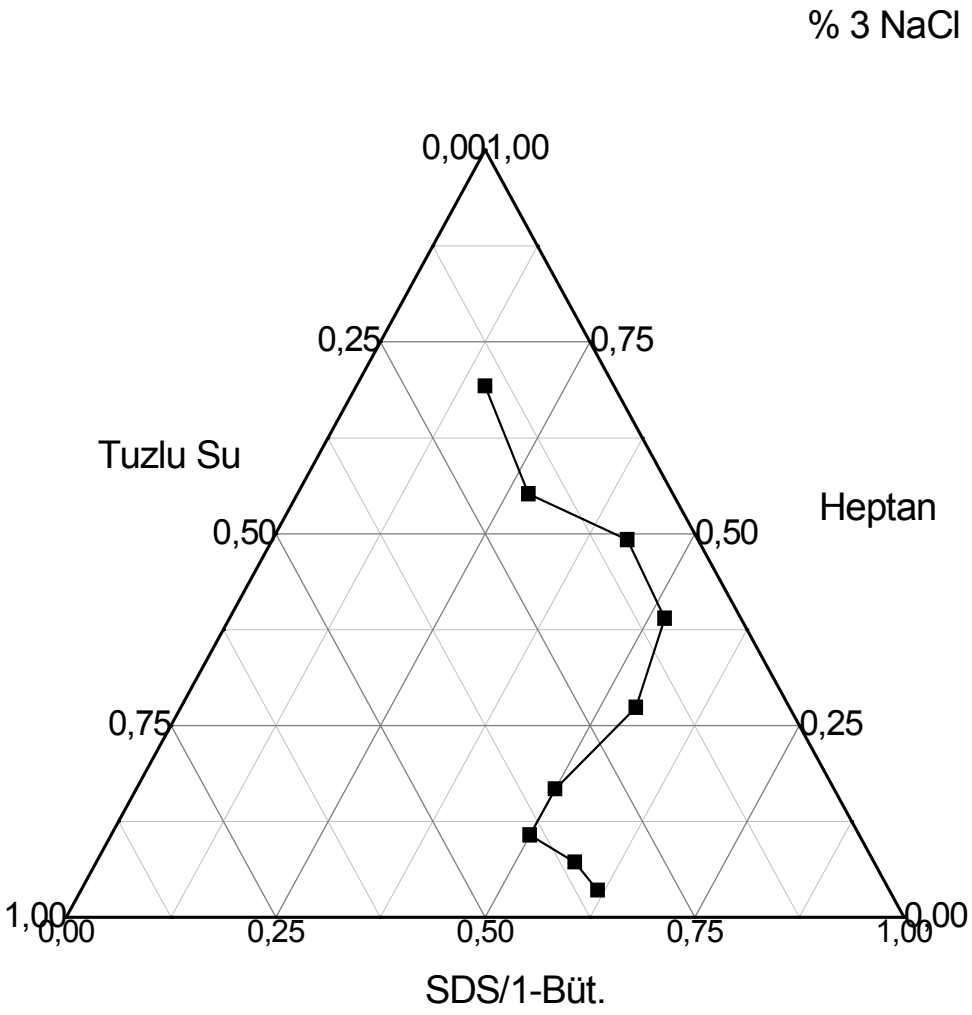
Şekil 4.1.15. SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 1 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

Lipofilik Linker (Dodekanol) Eklenmesiyle;

Tablo 4.1.16. SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 1 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker(SNS) Eklenmesiyle;

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
SDS - 1-Butanol	**n- Heptan**	**Tuzlu Su**
16.00	**72.00**	**16.00**
29.63	**59.26**	**18.52**
47.74	**55.12**	**9.45**
59.70	**44.78**	**10.45**
62.89	**31.45**	**21.38**
50.00	**16.87**	**33.33**
57.14	**12.25**	**44.90**
61.54	**7.69**	**38.46**
61.07	**3.45**	**34.48**



Şekil 4.1.16. SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 1 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

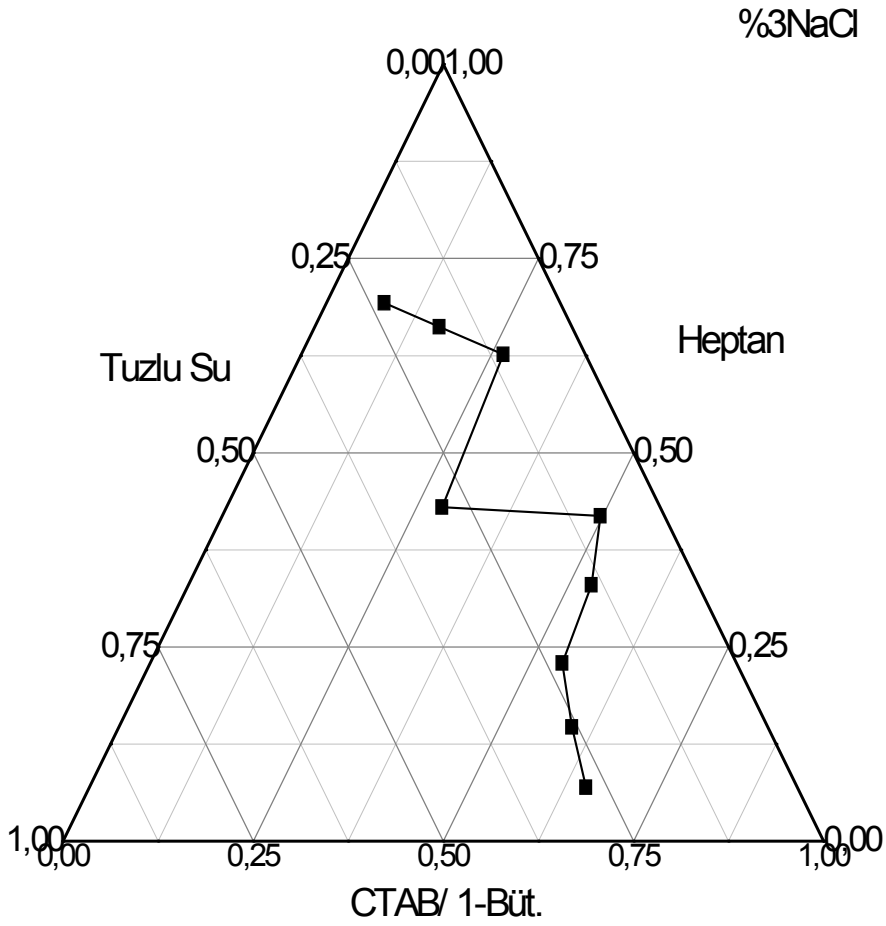
Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker(SNS) Eklenmesiyle;

4.2. Katyonik CTAB Mikroemülsiyonları:

Mikroemülsiyonlar için setiltrimetilamonyumbromür / 1-bütanol / su / sodyum klorür / heptan sistemlerinde farklı CTAB / 1-bütanol ağırlık oranları için incelenmiştir. CTAB+1-bütanol tek bileşen olarak kabul edilmiştir. Deneyler sonucunda bulunan CTAB+1-bütanol, n-heptan ve su için ağırlık kesirleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.2.1. CTAB+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi
(CTAB/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
CTAB - 1-Bütanol	**n- Heptan**	**Tuzlu Su**
7.64	**69.24**	**23.09**
16.36	**66.12**	**17.36**
26.52	**62.50**	**10.71**
28.29	**42.86**	**28.57**
49.91	**42.02**	**8.41**
53.22	**33.06**	**14.05**
54.20	**22.90**	**22.50**
59.56	**14.70**	**25.74**
65.28	**6.55**	**27.88**



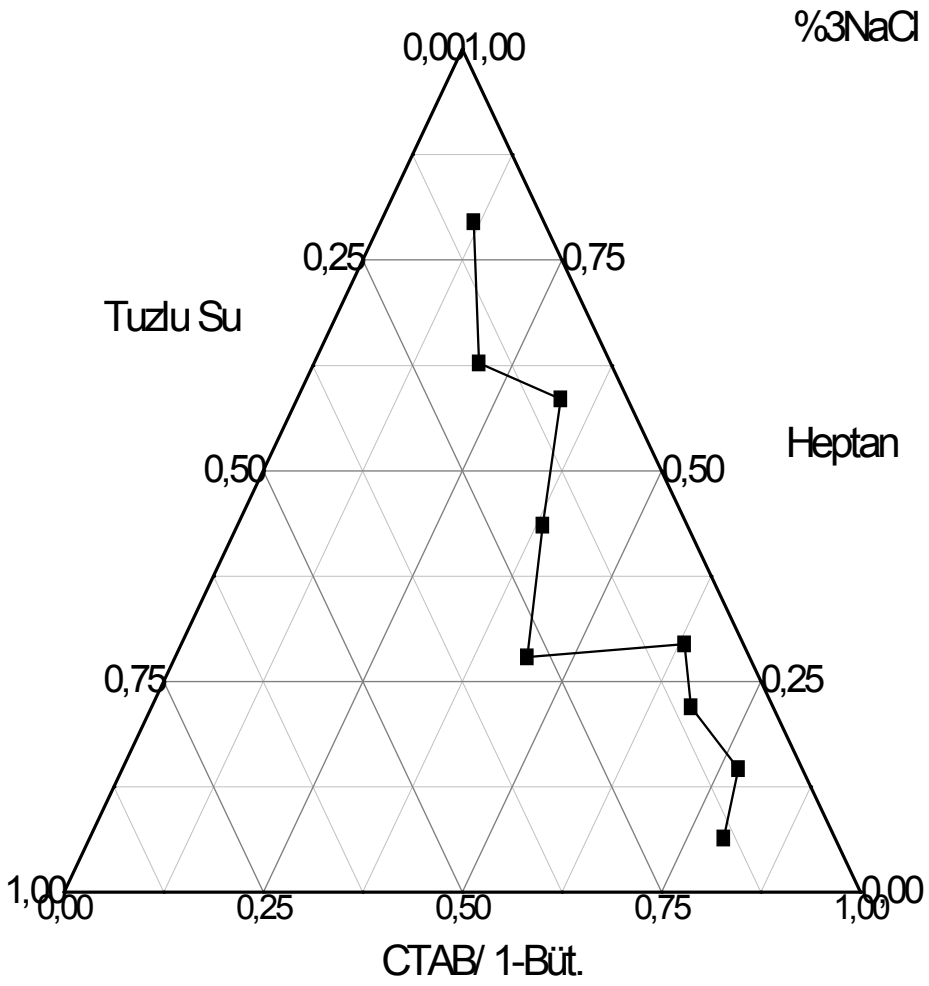
Şekil 4.2.1. CTAB +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2°C' deki faz dengesi (CTAB/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Tablo 4.2.2. CTAB+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi

(CTAB/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

Lipofilik Linker (Dodekanol) eklenmesiyle;

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
CTAB - 1-Bütanol	**Heptan**	**Tuzlu Su**
11.66	**79.51**	**8.84**
20.72	**62.79**	**16.49**
33.11	**58.53**	**8.36**
38.32	**43.54**	**18.14**
44.20	**27.90**	**27.90**
58.85	**27.44**	**6.86**
67.74	**22.00**	**10.27**
77.31	**14.64**	**8.05**
74.85	**5.99**	**13.15**



Şekil 4.2.2. CTAB +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (CTAB/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

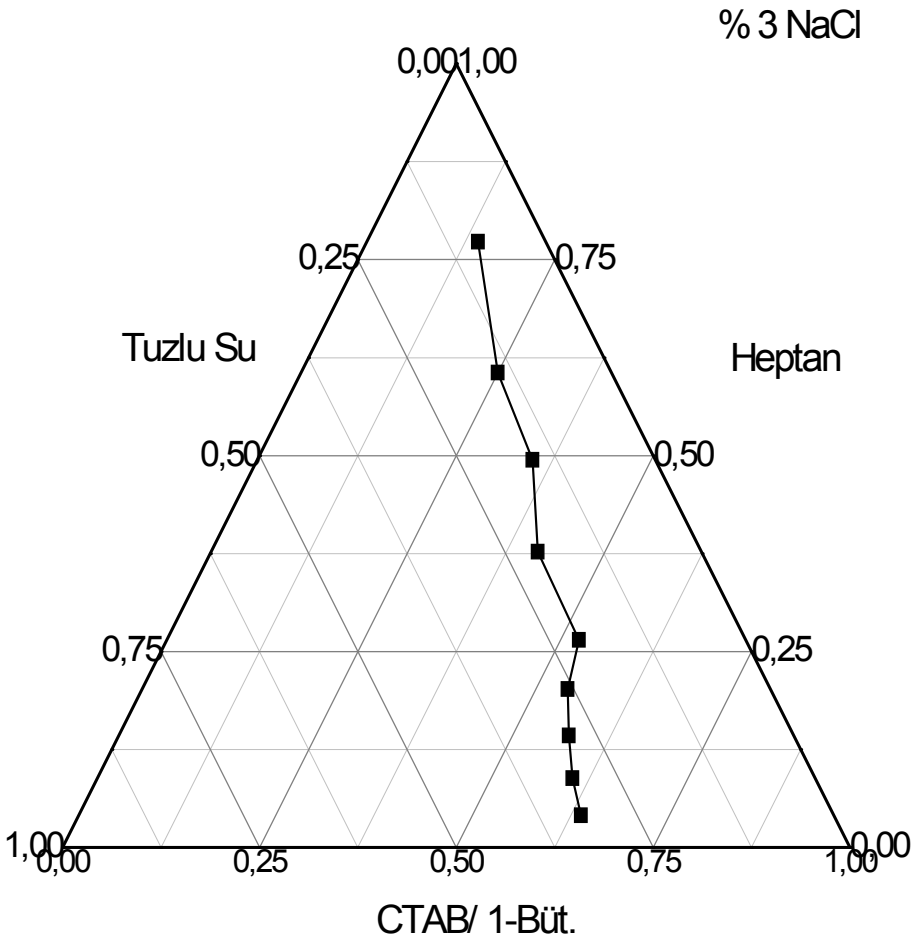
Lipofilik Linker (Dodekanol) eklenmesiyle;

Tablo 4.2.3. CTAB+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi

(CTAB/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker (SNS) eklenmesiyle;

AĞIRLIK ORANLARI (%)		
SDS - 1-Bütanol	**Heptan**	**Tuzlu Su**
14.16	**77.25**	**8.58**
25.00	**60.61**	**14.40**
34.98	**49.47**	**15.55**
41.51	**37.74**	**20.76**
52.38	**26.46**	**25.16**
54.04	**20.20**	**25.76**
57.14	**14.29**	**28.57**
60.35	**8.82**	**30.84**
63.82	**4.07**	**32.10**



Şekil 4.2.3. CTAB +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2°C' deki faz dengesi (CTAB/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker (SNS) eklenmesiyle;

Tablo: 4.1.1.'e Göre; Dodekanol – Heptan Sistemli SDS Hesaplanması

Tablo: 4.1.1.'e Göre hazırlanan Mikroemülsiyon Çözeltisinin oluşan üçlü fazının ara fazı alınıp **Epton** yöntemini uygulanır. Arafazdaki surfaktant miktarını daha önceden çizmiş olduğumuz ,

ABS – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiğinin (***Şekil: 3.1)***

y = 0.0424016.X denkleminde okuduğumuz ABS değerini yerine koyup **X** konsantrasyon miktarını buluruz.

Arafaz için okunan **ABS = 1.233** değeri ,

y = 0.0424016.X denkleminde yerine konulup

X = 29.08 µg/L(SDS)

olarak bulunmuştur

mg / L SDS = µg/L SDS / ml numune

(**ml numune : kullanılan numune miktarı**)

Tablo 4.1.2.'ye göre hazırlanan Mikroemülsiyon Çözeltisi

Lipofilik linker (Dodekanol) (Ağırlıkça % 0.25, 0.375, 0.5, 1) için oluşan arafazın surfaktant miktarını **y = 0.0424016.X** denklemine göre hesaplarız.

Dodekanol / Heptan = 0.25 olduğu zaman 3'lü faz oluşmuştur, buna göre arafaz için;

Dodekanol / Heptan = **0.25**

Arafaz; Üst **ABS = 0.332 için,**

X = 7.8929 µg/L(SDS) bulunur. **mg / L SDS = µg/L SDS / ml numune**

(**ml numune : kullanılan numune miktarı**)

Tablo 4.1.2.'ye göre hazırlanan Mikroemülsiyon Çözeltisi Lipofilik linker (Dodekanol)

Dodekanol / Heptan = **0.375** olduğu zaman 2'li faz oluşmuştur, buna göre alt ve üst fazlara Epton yöntemi uygulanmıştır.

Arafaz; Alt **ABS = 0.057 için,**

X = **1.3443 µg/L(SDS)** bulunur.

olarak bulunmuştur

mg / L SDS = µg/L SDS / ml numune

(**ml numune : kullanılan numune miktarı**)

Tablo 4.1.2.'ye göre hazırlanan Mikroemülsiyon Çözeltisi Lipofilik linker (Dodekanol)

Dodekanol / Heptan oranı 0.5, 1 olduğu zaman 2'li faz oluşmuştur, buna göre alt ve üst fazlara Epton yöntemi uygulanmıştır.

Dodekanol / Heptan = **0.5** için;

ÜST Faz **ABS = 1.015** ***ALT Faz*** **ABS = 2.551**

X = **23.9377 µg/L(SDS)** X = **60.1628 µg/L(SDS)**

olarak bulunmuştur.

mg / L SDS = µg/L SDS / ml numune

(**ml numune : kullanılan numune miktarı**)

Tablo 4.1.2.'ye göre hazırlanan Mikroemülsiyon Çözeltisi Lipofilik linker (Dodekanol)

Dodekanol / Heptan = 1 için;

ÜST Faz **ABS =0.613** ***ALT Faz*** **ABS = 3.00**

X = **14.4570µg/L(SDS)** X = **70.7520µg/L(SDS)**

olarak bulunmuştur.

mg / L SDS = µg/L SDS / ml numune

(**ml numune : kullanılan numune miktarı**)

Tablo 4.1.3'e göre hazırlanan mikroemülsiyon çözeltisi Lipofilik Linker (**Oleil Alkol**) (Ağırlıkça % **0.25, 0.5, 1**) için oluşan arafazın surfaktant miktarı ;

y = 0.0424016.X denklemine göre hesaplanır. Burada da 2 faz oluşmuştur işlemler alt ve üst faza uygulanmıştır.

Oleil alkol – Heptan Sistemli Mikroemülsiyonlarda SDS Hesaplanması,

Oleil alkol /Heptan = **0.25** için

,

Okunan değer, ***ÜST Faz*** **ABS = 0.377** Okunan değer, ***ALT Faz*** **ABS = 0.199**

X = **8.8911 µg/L(SDS)** X = **4.6932µg/L(SDS)**

olarak bulunmuştur.

Tablo 4.1.4.göre hazırlanan Mikroemülsiyon Çözeltisi **(** Lipofilik Linker (**Dodekanol**) + Hidrofilik Linker (**SNS**) **)** (Ağırlıkça %**0.25**) için, yine 2 faz oluşmuştur.

Okunan değer, ***ÜST Faz*** **ABS =0.318** Okunan değer,***ALT Faz*** **ABS = 0.039**

X = **7.4997µg/L(SDS)** X = **0.9197µg/L(SDS)**

olarak bulunmuştur.

mg / L SDS = µg/L SDS / ml numune

(**ml numune : kullanılan numune miktarı**)

Tablo: 4.1.5.'e Göre hazırlanan **LAS – Heptan** Mikroemülsiyon Çözeltisinin oluşan üçlü fazın ara fazı alnıp Epton yöntemi uygulanır. Arafazındaki surfaktant miktarını daha önceden çizmiş olduğumuz ;

ABS – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiğinin (**Şekil:3.2)**

y =0.062.X denkleminde okuduğumuz ABS değerini yerine koyup **X** konsantrasyon miktarı bulunur.

y =0.062.X Denkleminden;

Tablo: 4.1.5.'e Göre hazırlanan **LAS – Heptan** Mikroemülsiyonu

LAS – Heptan Sistemli Mikroemülsiyonlarda LAS Hesaplanması

ÜST Faz **ABS = 1.782** ***ALT Faz*** **ABS = 1.432**

X = **28.742 µg/L (LAS)** X = **23.10 µg/L (LAS)**

olarak bulunmuştur.

mg / L LAS = µg/L LAS / ml numune

(**ml numune : kullanılan numune miktarı**)

Tablo: 4.1.6 ’a Göre hazırlanan **LAS – Heptan** Mikroemülsiyon Çözeltisinin oluşan üçlü fazın ara fazı alnıp Epton yöntemi uygulanır. Arafazındaki surfaktant miktarını daha önceden çizmiş olduğumuz ;

ABS – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiğinin (**Şekil:3.2)**

y =0.062.X denkleminde okuduğumuz ABS değerini yerine koyup **X** konsantrasyon miktarı bulunur.

y =0.062.X Denkleminden;

Tablo: 4.1.6.’a Göre hazırlanan **LAS – Heptan** Mikroemülsiyonu

LAS – Heptan Sistemli Mikroemülsiyonlarda LAS Hesaplanması

Ara Faz **ABS = 0.062**

X = 4.8548 **µg/L (LAS)**

olarak bulunmuştur.

mg / L LAS = µg/L LAS / ml numune

(**ml numune : kullanılan numune miktarı**)

Tablo: 4.1.7. ’e Göre hazırlanan **LAS – Heptan** Mikroemülsiyon Çözeltisinin oluşan üçlü fazın ara fazı alnıp Epton yöntemi uygulanır. Arafazındaki surfaktant miktarını daha önceden çizmiş olduğumuz ;

ABS – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiğinin (**Şekil:3.2)**

y =0.062.X denkleminde okuduğumuz ABS değerini yerine koyup **X** konsantrasyon miktarı bulunur.

y =0.062.X Denkleminden;

Tablo: 4.1.7.’e Göre hazırlanan **LAS – Heptan** Mikroemülsiyonu

LAS – Heptan Sistemli Mikroemülsiyonlarda LAS Hesaplanması

Ara Faz **ABS =0.726**

X = 11.7096 µg/L (LAS)

olarak bulunmuştur.

mg / L LAS = µg/L LAS / ml numune

(ml numune : kullanılan numune miktarı)

4.3. ALAN TARAMASI SONUÇLARI

SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/n-bütanol = 0.5 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

Tablo 4.3.1 (Şekil 4.1.8)'e Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	65.625
Çift Fazlı Bölge	34.375

SDS+1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) eklenmesiyle;

Tablo 4.3.2 (Şekil 4.1.9)'a Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	68.75
Çift Fazlı Bölge	31.25

SDS+1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) +Hidrofilik Linker (SNS) eklenmesiyle;

Tablo 4.3.3 (Şekil 4.1.10)'a Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	76.5625
Çift Fazlı Bölge	23.4375

LAS +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (LAS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl)

Tablo 4.3.4 (Şekil 4.1.11)'e Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	71.875
Çift Fazlı Bölge	28.125

LAS +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (LAS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) eklenmesiyle;

Tablo 4.3.5 (Şekil 4.1.12)'e Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	78.125
Çift Fazlı Bölge	21.875

LAS +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (LAS/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker (SNS) eklenmesiyle;

Tablo 4.3.6 (Şekil 4.1.13)'e Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	62.5
Çift Fazlı Bölge	37.5

SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 1 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

Tablo 4.3.7 (Şekil 4.1.14)'e Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	71.09
Çift Fazlı Bölge	28.90

SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 1 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

Lipofilik Linker (Dodekanol) Eklenmesiyle;

Tablo 4.3.8 (Şekil 4.1.15)'e Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	65.625
Çift Fazlı Bölge	34.375

SDS+1-bütanol, n-heptan, su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (SDS/1-bütanol = 1 (ağırlıkça))(% 3 NaCl)

Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker(SNS) Eklenmesiyle;

Tablo 4.3.9 (Şekil 4.1.16)'a Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	68.75
Çift Fazlı Bölge	31.25

CTAB +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (CTAB/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Tablo 4.3.10 (Şekil 4.2.1.)'e Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	62.5
Çift Fazlı Bölge	37.5

CTAB +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (CTAB/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) eklenmesiyle;

Tablo 4.3.11 (Şekil 4.2.2.)'e Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	76.5625
Çift Fazlı Bölge	23.4375

CTAB +1-bütanol, n-heptan, tuzlu su sisteminin 25±0,2^{o}C' deki faz dengesi (CTAB/1-bütanol = 0.5 (ağırlıkça) (% 3 NaCl))

Lipofilik Linker (Dodekanol) + Hidrofilik Linker (SNS) eklenmesiyle;

Tablo 4.3.12 (Şekil 4.2.3.)'e Göre Alan Taraması

BÖLGE	% AT
Monofazik Bölge	78.875
Çift Fazlı Bölge	21.875

TARTIŞMA

Mikroemülsiyon sistemlerinin fizikokimyasal özellikleri I-III-II geçişi ile ilişkilidir. Bu geçişin temelini oluşturan mekanizma R-oranı kullanılarak sistematik olarak araştırılır. R kohezyon enerjilerinin oranını gösterir. Kesirdeki pay sistemdeki arayüzeyi oluşturan C tabakası ile yağ fazı, O, nun etkileşiminin ölçüsünü gösterirken, payda ise C tabakası ile W su fazınınkini gösterir.

Hidrofilik etkileşimler R-oranının paydasında yer alır. İlgili kohezyon enerjileri surfaktantın hidrofilik grubu ve su molekülleri arasındaki etkileşime karşı gelen A_{CW} ile hidrofilik gruplar arasındaki etkileşime karşı gelen A_{WW} enerjileridir. Ortama elektrolit ilave edildiğinde iyonik surfaktantlar için hidrofil-hidrofil etkileşim enerjisi,A_{hh}, önemli ölçüde değişir. R-oranındaki bu terim elektrikle yüklü C tabakasının oluşumuna ait serbest enerji ile ilgilidir. İyonik şiddet arttıkça serbest enerji değişimi negatif değer olarak artar. Elektrolit ilavesinin ikinci , fakat daha düşük derecede etkisi iyonik baş grup ve polar su molekülleri arasındaki etkileşime ait olan A_{CW} kohezyon enerjisinde görülür.Ortak iyon etkisi ile ortamdaki katyon X^+ karşıt iyonunun artması anyonik surfaktantın Y^- iyonu ile nötral tuz oluşumuna yol açar.Sonuçta ise birim alan başına düşen yükte bir azalma ve A_{CW} ' de de bir düşme ortaya çıkar (Pal,B.vd 1997 , Chen,S. vd 1990).

Tablo 4.1.1 ve Tablo 4.1.5 de görüldüğü gibi,SDS+Butanol ,Heptan ve Tuzlu su ile LAS+Butanol, Heptan , Tuzlu su sistemlerinde oluşan mikroemülsiyonda sodyum klörür konsantrasyonunun artması ile I-III-II mikroemülsiyon tipi geçişinin gerçekleştiği saptanmıştır.Bu sistemlerde elektrolit konsantrasyonunun artmasının A_{CW} ve A_{hh} etkileşim enerjileri vasıtasıyle R-oranının paydasında bir azalmaya sebep olduğu söylenebilir. I-III-II geçişinin örneklendiği birçok mikroemülsiyon sistemi incelenmiştir (Friberg,S . vd 1987, Shinoda, K. vd 1977).

(Bourrel, M.vd 1998,) iyonik olmayan bir surfaktant olan etoksilendirilmiş nonilfenol içeren mikroemülsiyon sistemlerinde de sodyum klörür konsantrasyonunun artması ile I-III-II geçişinin ortaya çıktığını gözlemlemişlerdir. Ancak,burada Tip III davranışını veren sisteme geçmek için tuzluluk oranının anyonik surfaktant için gözlenen değere göre oldukça büyük olduğu gözlenmiştir.

C tabakasındaki surfaktant moleküllerinin dispersiyon eğilimleri suda yağdakinden daha fazla olduğu için Tip I mikroemülsiyonları için R genellikle birden daha küçüktür, $R < 1$. R oranının birden daha büyük değerleri, $R > 1$, için ise Tip II mikroemülsiyon sistemleri oluşur. Buna dayanarak, sistemin faz davranışı ile R oranı arasında kalitatif bir ilişkilendirme kurulabilir.Yani,Tip I mikroemülsiyonu oluşmakta ise $R < 1$, Tip II mikroemülsiyonu oluşmakta ise de $R > 1$ alınırken , Tip III sistemi için ise $R = 1$ dir.

SDS + Butanol, Heptan,Tuzlu Su ve LAS + Butanol, Heptan,Tuzlu Su sistemlerinde surfaktantın sudaki ve yağdaki moleküler dispersiyonu gibi iki uç halin dışında,her iki halin birbiri ile denge halinde bulunduğu Tip III mikroemulsiyon hali gözlenmiştir.Arafaz da denilen bu mikroemülsiyon halinin yoğunluğu da dağılma fazının su olduğu Tip I ve yağ olduğu Tip II mikroemülsiyonlarının yoğunluklarının ortasında yer alır.Yukarıda ifade edildiği gibi de bu arafaz mikroemülsiyonu için $R = 1$ alınır.

Strüktüründeki OH grubu ile hidrofilik, hidrokarbon zinciri ile de lipofilik karakter gösteren alkoller bu amfifilik yapıları nedeniyle, tıpkı surfaktant molekülleri gibi,polar yapıları su moleküllerine doğru hidrokarbon grupları da yağ fazına doğru uzanarak bulundukları sistem içerisinde C bölgesine yerleşirler.Bununla beraber alkol moleküllerinin tümü C bölgesi içerisinde bulunmaz.Örneğin, metanol büyük ölçüde su bölgesinde,W, konsantre olurken, dodekanol'ün yağ bölgesi,O, içerisinde dağıldığı saptanmıştır (Shinoda, K.vd 1980).

Surfaktant, yağ,su sistemlerine alkol ilavesi C tabakasının O ve W bölgeleri ile ara yüzeyinin birim alanına düşen etkileşim enerjisinde bir değişmeye neden olur.Bu değişme alkolün zincir uzunluğuna ve arayüzeydeki konsantrasyonuna bağlıdır. C tabakasındaki alkolün oranının artması R oranının

hem payını ve hem de paydasını artırır. Eğer değişik alkollerin etkileri karşılaştırılırsa, CW ara yüzeyindeki alkolün etkileşim enerjisi ,a^a_{CW} , sabit kalırken CO ara yüzeyinde alkolün etkileşim enerjisi , a^a_{CO} , alkolün hidrokarbon zincirindeki C atom sayısı ile artar. $a^a_{CO} > a^a_{CW}$ olan alkollerin C tabakasındaki bileşimi artarken mikroemülsiyon sisteminde I-III-II geçişi çabuklaşır ve R oranı da artar. $a^a_{CO} < a^a_{CW}$ eşitsizliğini sağlayan kısa zincir uzunluğuna sahip hidrokarbonlar içeren alkoller için ise C tabakasındaki alkol konsantrasyonunun artması II-III-I geçişine yol açacaktır.

Tablo 4.1.1 de tanımlanan bileşenleri içeren mikroemülsiyon sisteminde oluşan ara faz da bulunan SDS miktarı 29.08 µg/l iken sisteme dodekanol /heptan = 0.25 oranında dodecanol ilave edilirse ölçülen SDS miktarı 7.89 µg/l olarak bulunur. Dodekanol ilavesi ara fazın optimum formüllendirmesinde kaymaya sebep olmuştur. Yine aynı sistem için dodekonal/heptan oranı 0.375 olacak şekilde alkol miktarı artırılırsa, ara fazın oluşmadığı görülür. Aynı gözlem dodekanol/heptan = 0.5 oranı içinde elde edilmiştir. Ara fazın oluşmaması surfaktant dodekanol arasındaki hidrofobik etkileşimim artmasına bağlanabilir.R oranı bakımından ise başlangıçta ara faz için $R = 1$ olan oranın sisteme dodekanol ilavesinden sonra $R < 1$ eşitsizliğini gerçekleştirecek şekilde değişmesi nedeniyle R oranının tanımında payda yer alan lipofilik etkileşimin arttığı söylenebilir. Mikroemülsiyon sistemlerinde ortaya çıkan bu geçişler hem iyonik ve hem de iyonik olmayan surfaktantlar için incelenmiştir (Kunieta, H.vd 1980- Shinoda, K.vd 1983)

KAYNAKLAR

Acosta, E., Uchiyama, H., Sabatini, D.A.,Harwell, J.H., 2000, J. Surf. Deterg. , 5, 151.

Acosta, E., Uchiyama, H.,Tran, S., Sabatini., D. A., Harwell, J. H., 2002, Environ. Sci. Technol.,36, 4618.

Barakat, Y., Fortney, L. N., Schechter, R. S, Wade, W. H, Yiv, S. H., Graciaa, A.,

Becher, P., 1965, "Emulsions: Theory and Practice" 2nd edition. Reinhold Publishing Corp.: New York.

Bellocq, A.M.; Bourbon, D.; Lemanceau, B.; Fourche, G., 1982, J. Colloid and Interface Sci., 83, 427.

Bourrel, M. And Schechter, R. S., 1998.Microemulsions and Related Systems, Marcel Dekker, New – York.

Bourrel, M., Chombu, C., Schecter, R. S., 1982, Soc. Pet. Eng. J., , 22,28.

Burns, R. L., and Dulipa, E.P., 2000, J. Surfa. Deterg., 3, 361.

Cebe, M., 1981, "Kolloidal Sistemlerin Fizikokimyasal Analizi", Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir.

Chen, S. H, Rajagopulan, R.Eds.; 1990, Springer – Verlag : New – York.

Cheng, H., Sabatini, D. A., and Kibbey, T.G.G., 2000, Environ. Sci. Technol., 35, 2995.

Ezrahi, S.; Aserin, A.; Gartı, N, 1998, J. Chemical Education, 75(12), 1648-1652.

Friberg, S. E, Bothorel, P., Eds.: 1987, CRC : Buca Raton, F.L.

Funasaki, N.; Hada, S., 1979, J. Phys. Chem., 83(19), 2471.

Gartı, N.; Aserin, A.; Ezrahi, S.; Wachtel, E., 1995, J. Colloid and Interface Sci., 169,428-436.

Gartı, N.; Feldenkrıez, R.; Aserin, A.; Ezrahi, S., 1993, Lubrıcatıon Engıneerıng, 49,5,404-411.

Giasson, S.; Kuhl, T.L.; Israelachvili, J.N.,1997, Langmuır, 14,891-898.

Graciaa, A., Lachaise, J., Cucuphat, C., Bourrel, M., and Salagar, 1993, J. L., Langmuir, 9, 669.

Graciaa, A., Lachaise, J., Cucuphat, C., Bourrel, M., and Salagar, 1993, J. L., Langmuir, 9,3371.

Kahlweit, M.; Lessner, E.; Strey, R. 1983, J. Phys. Chem., 87, 5032-5040.

Kumar, P., and Mittal, K. L., eds., 1999, Handbook of Microemulsion Sciene and Technology, Marcel Dekker, New – York.

Kunieta, H., Shinoda, K., 1980, J. Colloid Interface Sci., 75,601.

Leung, R.; Shah, D.O., 1987, J. Colloid and Interface Sci.,120(2), 320-329.

Moulik, S. P.,Pal, B. K., 1998, Adv. Colloid Interface Sci. 78, 99-195.

Mukerjee, P.; Yang, Y.S., 1976, J. Phys. Chem., 80,1388.

Nagarajan, R. and Ruckenstein, E., 2000, Langmuır, 16, 6400-6415.

Nguyen, C.M.; Rathman, J.F.; Scamehorn, J.F., 1986, J. Colloid and Interface Sci., 112(2),

Nıeuwkoop, J.V.; Snoe, G., 1985, , J. Colloid and Interface Sci., 103(2), 400-416.

Ostrousky, M.V.; Good, R.J., 1984, J. Colloid and Interface Sci., 102, 206 38-446.

Pal, B. K.,Moulik, S. P., 1997, J. Dispersion Sci. Technol. 18, 301-367.

Rosen, M. J., 1989, Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd. Edn., John Wiley and Sons., New – York, 431 PP.

Rubingh, D.N., 1979, "Solutıon Chemistry of Surfactant", Mittal, K.L., Ed., Plenium Press, New York, 1, 337.

Ruckenstein, E., 1998, J. Colloid and Interface Sci., 204(1), 143-150.

Sabatini, D. A., Knox., Harwell, and Wu, B., 2000, J. Contam. Hydrol., 45, 99.

Salagar, J. L., Graciaa, A., and Lachaise, J., 1998, J.Surfactant Deterg., 1, 403.

Salager, J., L., Minana- Perez, M., Perez- Sanchez, M., Ramirez,- Gouveia, M., Rojas, C., 1983, J.Dispersion Sci. Technol., 4, 313.

Schomacker, R.; Schwuger, M.J.; Stickdorn, K., 1995, Amc. Chemical Soc., 95, 849-864.

Schulman, J.H; Stoeckenius,W; Prince, L.M., 1959, J. Phys. Chem., 63,1677.

Shiau, B. J., Harwell, J. H., and Scamehorn., 1994, J. Collid Interface Sci., 167, 332.

Shinoda, K., Hanrin, M., Kunieda, H., Saito, H., 1981, Collods Surf. 2, 301.

Shinoda, K., Hirai, T., 1977, J. Phys. Chem. 81, 1842.

Shinoda, K., 1980, Pure Appl. Chem., 152, 1195.

Shinoda, K.,Sagitani, H., 1983, J. Phys. Chem., 87, 2018.

Tanford, C., 1972, J. Phys. Chem. 76(21), 3020-3024.

Uchiyama, H., Acosta, E., Sabatini, D. A., and Harwell, J. H., 2000, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 2704.

Yamaguchi, S.; Kunieda, H., 1997, Langmuır, 13, 6995-7002.

Wellington, S., and Richardson, 1997, E., Soc. Pet. Eng. J., 2, 389.

Zahou, M., and Rhue, D. A., 2000, Environ. Sci. Technol., 34, 1985.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında rehberlik ederek yardımda bulunan sayın hocam Prof. Dr. Mehmet İŞCAN' a, eşime, kızıma, aileme ve arkadaşlarıma beni her zaman desteklediklerı için teşekkür ederim.

Birgül KARADAĞ
Doğum Yeri ve Yılı : Adana- 03.06.1964
Eğitim Durumu :
İlk ve Orta Öğretim; GAZİOSMANPAŞA İLKOKULU YALOVA 1975,
YALOVA LİSESİ ORTAOKULU 1978.
Lise : YALOVA LİSESİ 1981
Lisans : TRAKYA ÜNİVERSİTESİ KİMYA 1990
Yüksek Lisans : TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FİZİKOKİMYA 1993
Akademik Durumu:
Arş. Gör. TRAKYA ÜNİVERSİTESİ KİMYA 1992

Yüksek Lisans Tezi:

"**Surfaktant Çözeltilerinde Alkollerin Çözünürleştirilmesi Üzerine Tuzların Etkisi**"

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1993. Danışman: Prof.Dr. Mehmet İŞCAN

Uluslararası Hakemli Dergi Makaleleri

1.Topallar.H, **Karadağ.B, "Mechanism of the Micelle Formation in the SDS and CTAB Aqueous Solutions"**, Journal of Surfactants and Detergents,1,49-51,1998.

Uluslararası Hakemli Kongre ve Sempozyum Bildirileri

1.Karadağ.B, İşcan.M**, "Effect of n-Hexanol on Micelle Formation", 35th IUPAC Congress 14-19 August 1995,İstanbul.**

2.Karadağ.B, İşcan.M, "**Effect of Salts and Alcohol on Surfactant"**30 November-1 December,2007,Smolyan, Bulgaria.

Ulusal Hakemli Kongre ve Sempozyum Bildirileri

1.Durmaz.H, **Karadağ.B, "Anyonik - İyonik olmayan surfaktant karışımlı sistemlerde mikroemülsiyon oluşumu"** 5-9 Temmuz, 2004, Kars.

2.Karadağ.B, Akbaş.H, Kartal.Ç**, "Asetonitril-Su karışımlarında iyonik surfaktantların miselar özelliklerinin kondüktometrik incelenmesi"** 30 Eylül-4 Ekim 2005,Kuşadası.

3. **Karadağ.B**, İşcan.M,**"Mikroemülsiyonlarda Linkerlerin Rolü"**16-20 Haziran 2009, Sivas.

Projeler

1. "Hidrofilik - Lipofilik Linkerler" konulu Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu **Tübap - 873:"** destekli proje (Devam ediyor)

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Mehmet İşcan

Projede Yardımcısı: Arş.Gör.Birgül Karadağ