

SURFAKTAN NEDİR?

Surfaktanlar (yüzey aktif maddeler) hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklere sahip amfipatik moleküllerdir. İngilizcedeki "surface active agent" kelimelerinin birleşimi sonucu surfaktan denilmektedir. Klasik bir surfaktan molekülü, polar olmayan çözgenler ve hidrokarbon içinde çözünen uzun apolar karakterli bir hidrokarbon kuyruk ve aynı zamanda polar çözgen içinde çözünen polar veya iyonik karakterli hidrofilik bir baş gruptan oluşur. Anyonik, katyonik ve amfoter olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. [1,2]

hidrofobik

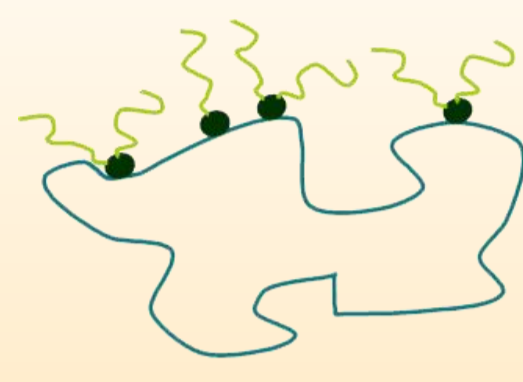
hidrofilik

Şekil 1: Klasik bir surfaktan molekülü

SURFAKTAN ÇEŞİTLERİ

Anyonik Surfaktanlar	Molekülün aktif kısmında negatif yük taşırlar. Düşük üretim maliyeti sebebiyle endüstride en yaygın kullanılan surfaktan sınıfıdır ve hemen hemen her deterjan türüne kullanılır.	Örnek olarak; • Karboksilatlar: (C ₁₇ H ₃₅ COONa) • Sülfatlar: (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na) • Fosfatlar: C _n H _{2n+1} OPO(OH)O ⁻ X	• Sülfonatlar: (C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻ Na ⁺) • Karboksilatlar: C ₁₇ H ₃₅ COONa)
Katyonik Surfaktanlar	Molekülün aktif kısmında pozitif yük taşırlar. En yaygın katyonik surfaktanlar kuaterner amonyum bileşikleridir. Dialkil surfaktanlar suda monoalkil kuaterner bileşiklerinden daha az çözünür ancak deterjanlarda yaygın olarak yumuşatıcı olarak kullanılırlar.	Örnek olarak; • Yağ alkolü etoksilatları • Alkil poliglikosidler	(Triton X-100)
İyonik Olmayan Surfaktanlar	Herhangi bir yük taşımayan surfaktanlardır. En önemli özellikleri su sertliğinden etkilenmezler ve az köpürürlü.	Örnek olarak; • Yağ alkolü etoksilatları • Alkil poliglikosidler	(Triton X-100)
Amfoterik Surfaktanlar	Hem anyonik hem de katyonik grup içeren surfaktanlardır.	Örnek olarak; • Yağ alkolü etoksilatları • Alkil poliglikosidler	

Monomerik Surfaktan



Polimerik Surfaktan

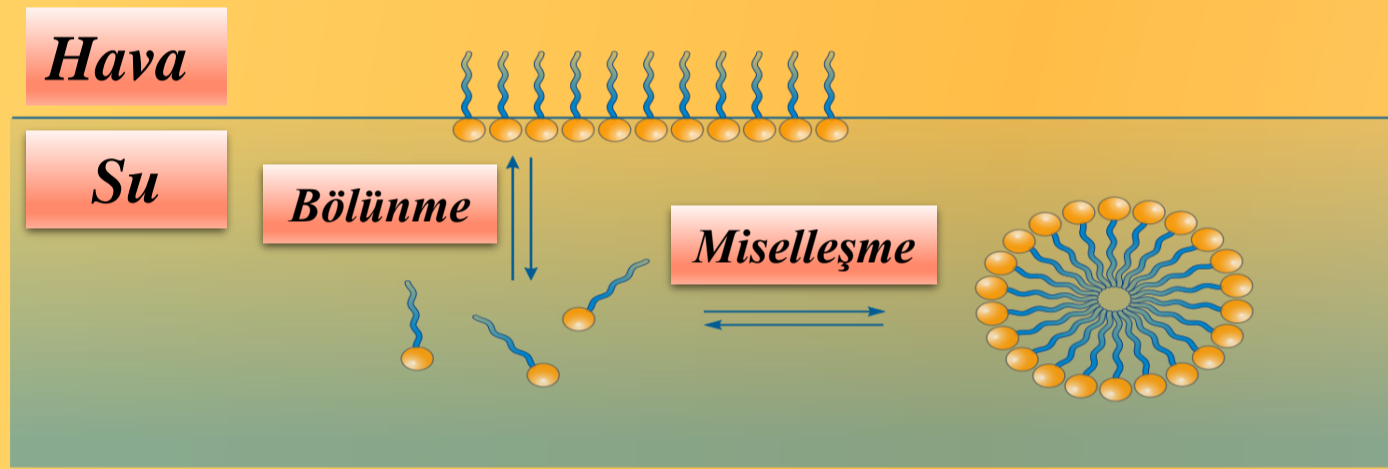


- Düşük molekül ağırlığına sahiptir
- Molekül başına bir kaç bağlayıcı grup vardır.
- Zayıf yüzey adsorpsiyonu yapar.
- Küçük itici bariyere sahiptir.
- Yüksek molekül ağırlığına sahiptir.
- Molekül başına çok fazla bağlayıcı grup vardır.
- Güçlü yüzey adsorpsiyonu yapar.
- Büyük itici bariyere sahiptir. [4]

MİSEL OLUŞUMU

Çok az miktarda surfaktan, su gibi polar bir çözücüde çözündüğünde surfaktan moleküllerinin bir kısmı su fazında çözünürken, bir kısmı da su-hava arayüzünde polar kısımlar su fazında, apolar kısımlar hava fazında olacak şekilde yüzeye dağılırlar. Surfaktan konsantrasyonu özel bir değerin üzerine çıktığında (CMC) su fazında bulunan surfaktan molekülleri bir araya gelerek *misel* denilen oluşumları meydana getirirler. Bu yapılar çoğu zaman küresel şekillidirler. [1]

MİSELLEŞME VE MİSELLEŞMENİN TERMODİNAMIĞI

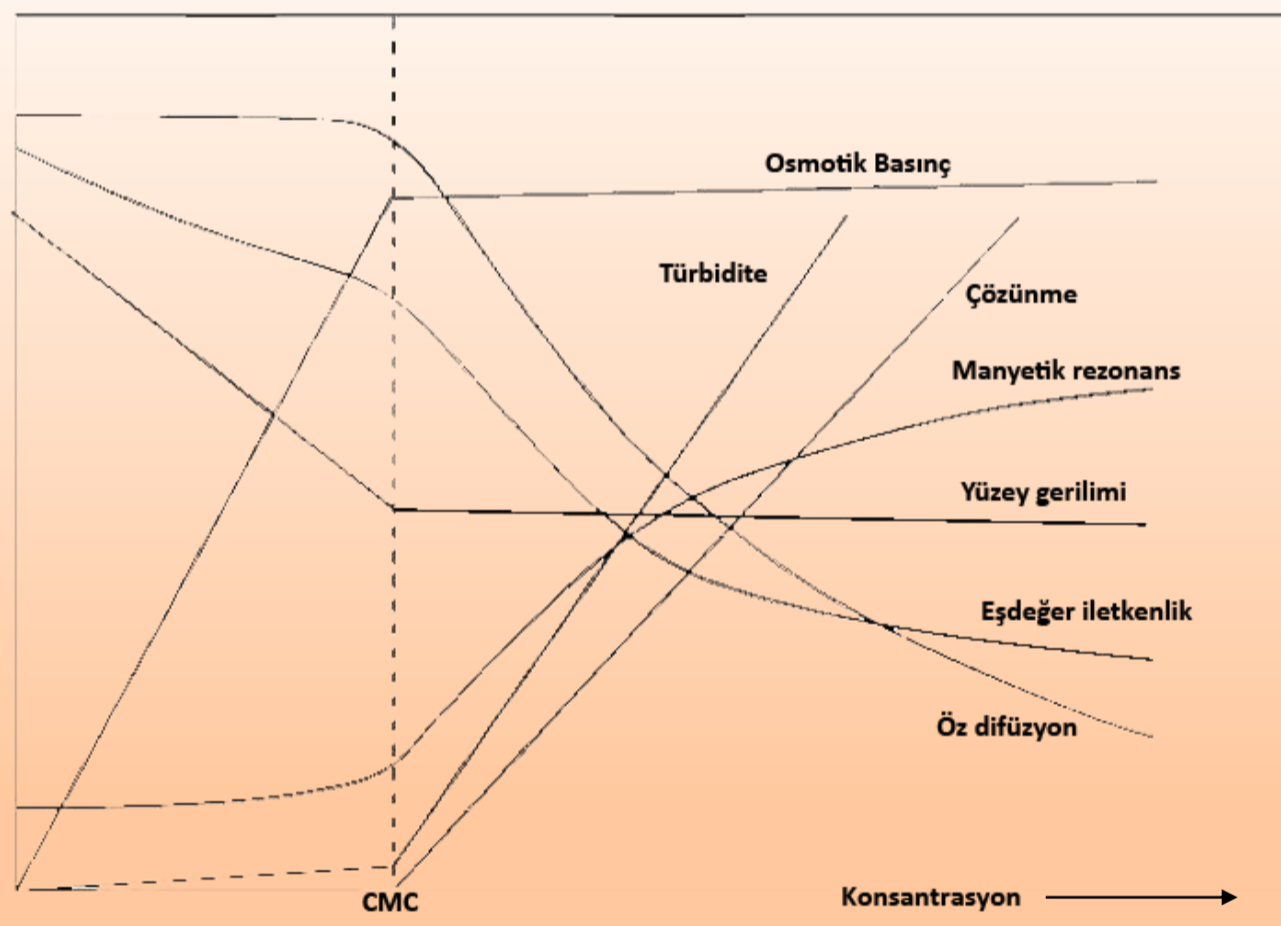


Şekil 4: Surfaktan moleküllerinin su fazındaki davranışları

Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹) (CMC ile)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹) (kalorimetri ile)	TAS ^o (kJ.mol ⁻¹)
25	-21.3 + 2.1	8.0 + 4.2	20.1 + 0.8	41.8 + 1.0
40	-23.4 + 2.1		14.6 + 0.8	38.0 + 1.0

Tablo 2: Oktilheksaoksietilen glikol monoeter moleküllerinin miselleşmesi için termodinamik miktarlar. [1]

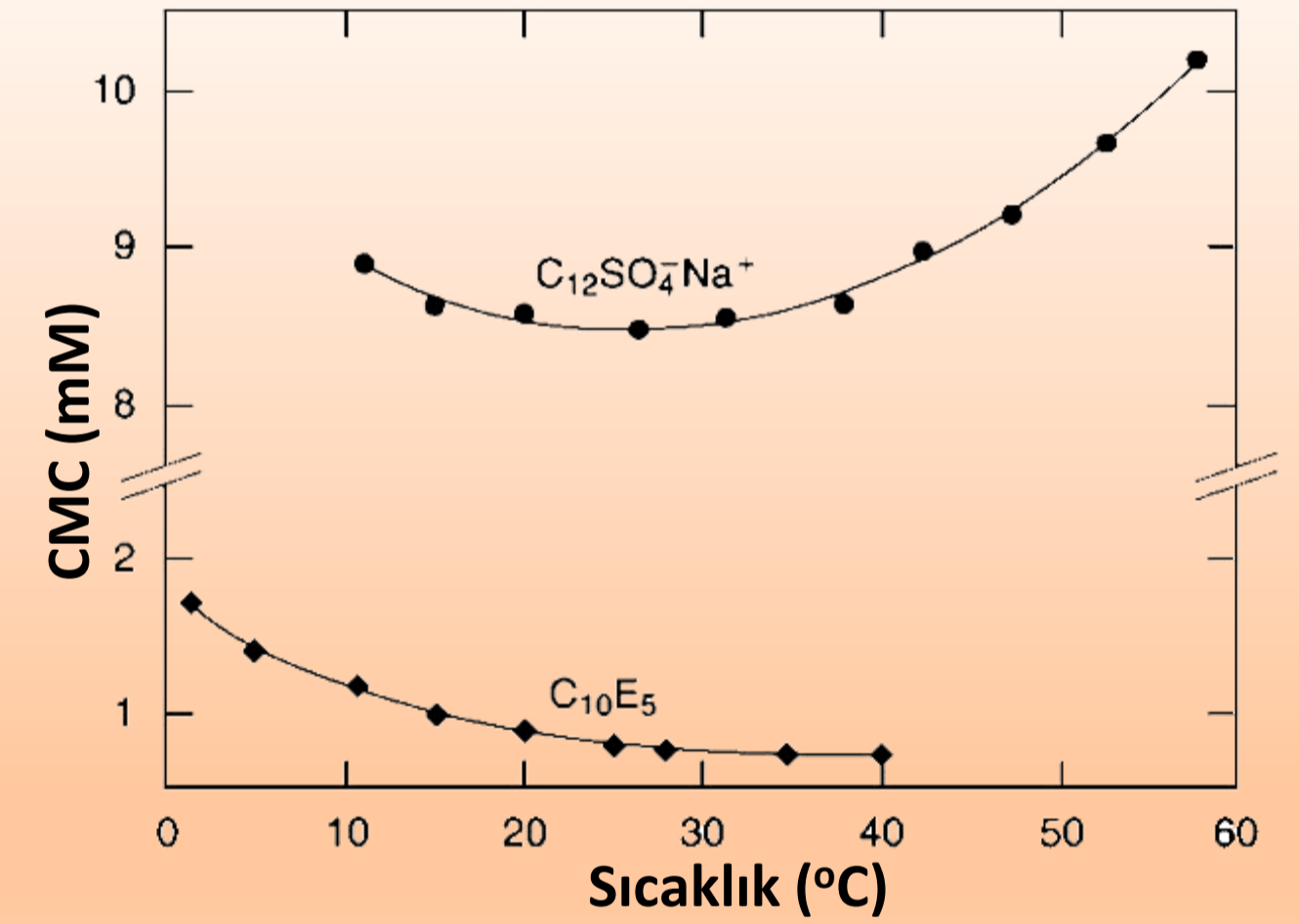
SURFAKTAN ÇÖZELTİLERİNİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ



Şekil 2: Konsantrasyona bağlı olarak CMC etrafındaki fizikokimyasal değişiklikler

Surfaktan	CMC (mol.L ⁻¹)
(A) Anyonik	
Sodyum oktil-1-sülfat	1.30 x 10 ⁻¹
Sodyum desil-1-sülfat	3.32 x 10 ⁻²
Sodyum dodesil-1-sülfat	8.39 x 10 ⁻³
Sodyum tetradesil-1-sülfat	2.05 x 10 ⁻³
(B) Katyonik	
Oktil trimetil amonyum bromür	1.30 x 10 ⁻¹
Desetil trimetil amonyum bromür	6.46 x 10 ⁻²
Dodesil trimetil amonyum bromür	1.56 x 10 ⁻²
Heksasetiltrimetil amonyum bromür	9.20 x 10 ⁻⁴
(C) Amfoterik	
Oktil heksaoksietilen glikol monoeter C ₈ E ₅	9.80 x 10 ⁻³
Desil heksaoksietilen glikol monoeter C ₁₀ E ₅	9.00 x 10 ⁻⁴
Desil nonaoksietilen glikol monoeter C ₁₀ H ₉	1.30 x 10 ⁻³
Dodesil heksaoksietilen glikol monoeter C ₁₂ H ₅	8.70 x 10 ⁻³
Oktifenil heksaoksietilen glikol monoeter C ₈ E ₅	2.05 x 10 ⁻⁴

Tablo 1: Bazı surfaktanlar için CMC değerleri



Şekil 3: SDS ve C₁₀E₅ moleküllerinin sıcaklığa bağlı olarak CMC değişimleri [1]

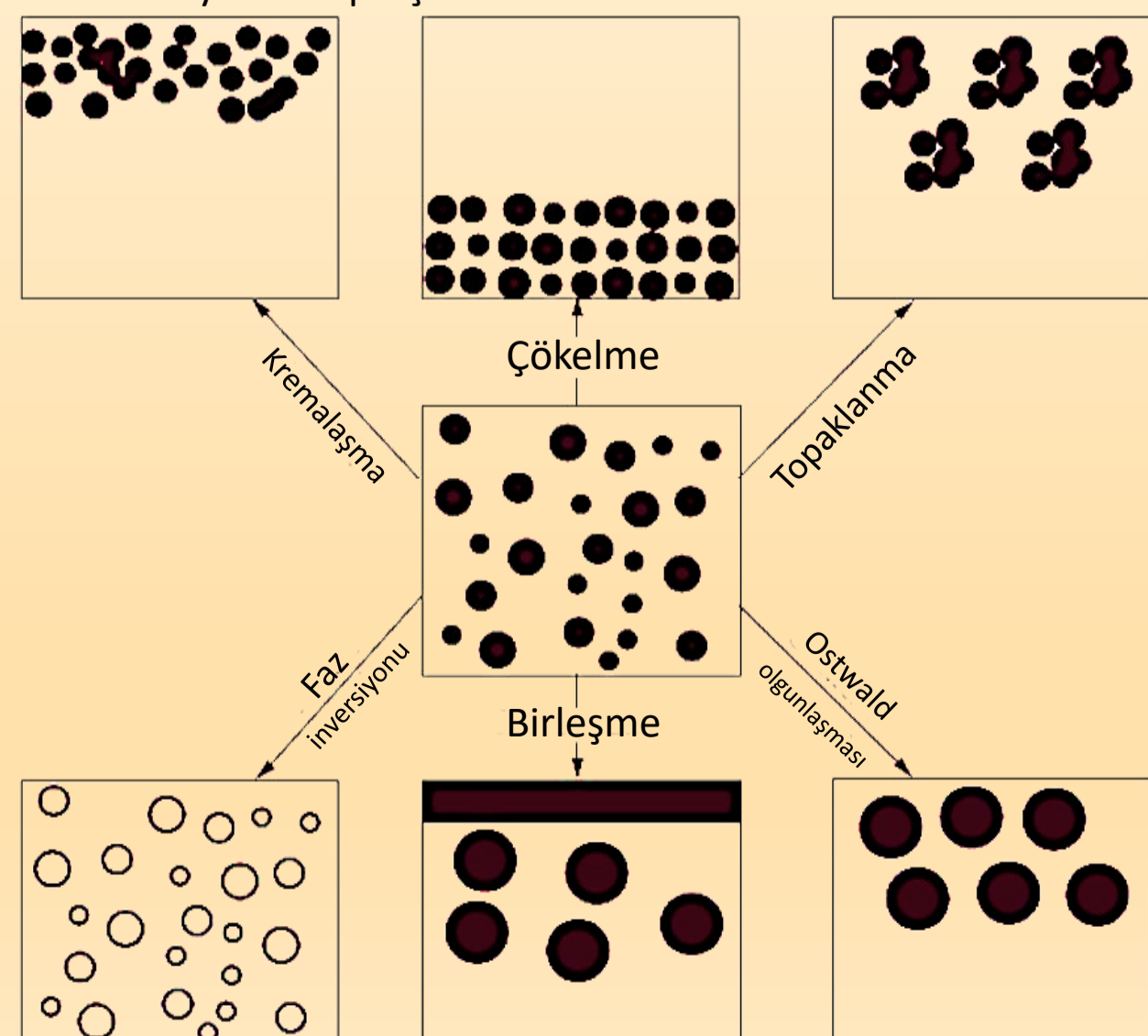
SURFAKTANLARIN EMÜLSİYONU

Emülsiyon, birbiriyle çözünmeyen iki sıvının üçüncü bir madde yardımıyla bir arada tutulmasıdır. Yağ ile suyu birbirine karıştırmayı denediğimizde belli bir süre sonra yağ üstte, su ise altta toplanacaktır. İşte bu iki sıvının birbirine karışması için emülgatörlere ihtiyaç vardır. Emülgatörlerin yardımıyla normalde birbiri içerisinde karışmayan yağ ve su molekülleri birleşerek emülsiyon oluştururlar.

Surfaktanların emülsiyonları stabilize ettiği iki mekanizma vardır. İlk olarak, yağ ve su arasındaki arayüzey gerilimini azaltırlar. Yağ ve su karışımındaki küçük yağ damlacıkları oluştuğunda sistemde arayüzey alanında önemli bir artış olur. Bu, toplam arayüz serbest enerjisini artıracak ve surfaktanlar mevcut olmadığında sistemin termodinamik olarak kararsız kılınmasına neden olacaktır. Surfaktanların eklenmesiyle, toplam arayüz serbest enerji artışı o kadar yüksek değildir. Ek olarak surfaktan molekülleri, damlacıklar ile sürekli faz arasında mekanik, hacimsel veya elektriksel bir bariyer oluşturacak ve bu damlacıkların birleşmesini azaltacaktır

EMÜLSİYON OLUŞUMUNUN VE PARÇANMASININ TERMODİNAMIĞI

Bir yağın, bir sıvıya (2) daldırılmış büyük bir A₁ alanı damlasıyla temsil edildiği ve toplam alanı A₂ olan birçok küçük damlacığa (1) bölündüğü bir sistemi düşünelim. (A₂ >> A₁) (Şekil 6). Arayüzey gerilimi γ_{12} , büyük ve küçük damlacıklar için aynıdır. Durum I'den durum II'ye geçişte serbest enerjideki değişiklik iki katkıyla yapılır: $\Delta A \gamma_{12}$ ye eşit olan ($\Delta A = A_2 - A_1$) bir yüzey enerjisi terimi (pozitif) ile entropi ($T\Delta S$). Termodinamiğin ikinci yasasına göre; $\Delta G = \Delta A \gamma_{12} - T\Delta S$ Çoğu durumda $\Delta A \gamma_{12} \gg -T\Delta S$ dir yani ΔG pozitifdir. Yani emülsiyon oluşumu kendiliğinden değildir ve sistem termodinamik olarak kararsızdır. Herhangi bir stabilizasyon mekanizmasının yokluğunda, emülsiyon topaklanma, birleşme, Ostwald olgunlaşması veya tüm bu süreçlerin bir kombinasyonu ile parçalanacaktır.



Şekil 7: Emülsiyon parçalanma süreçlerinin şeması [1,6]

Şekil 6: Emülsiyon oluşumu ve parçalanması

SURFAKTANLARIN ADSORPSİYONU

Adsorpsiyon, göz önüne alınan bir maddenin bir yüzey veya arayüzeydeki konsantrasyonunda, fazın bütünündeki konsantrasyonuna göre meydana gelen artış olarak tanımlanır. Surfaktanların hemen hemen her yüzeye adsorbe olurlar. Örneğin yağ ve su arasında, su ve hava arayüzünde ve ayrıca katı-sıvı arayüzünde adsorpsiyonu ilgi çekicidir. Çünkü adsorbe edilmiş yüzey aktif maddeler, katıların yüzeyinde arayüzün özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilen agregatlar oluşturur. Bu da temizlikte önemli bir etken olarak ortaya çıkmaktadır. [1,2,3]

GIBBS ADSORPSİYON İZOTERMİ

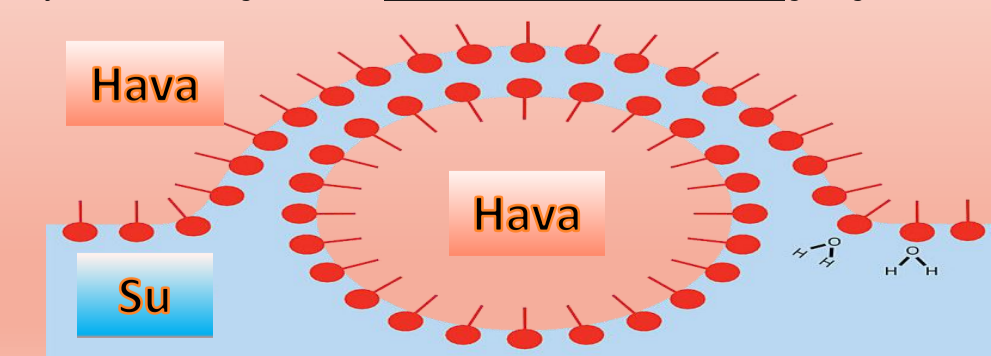
Çok bileşenli sistemler için Gibbs adsorpsiyon izotermi, bir yüzeyle temas halindeki bir bileşenin konsantrasyonundaki değişiklikleri, yüzey enerjisinde karşılık gelen bir değişikliklikle sonuçlanan yüzey gerilimindeki değişikliklerle ilişkilendirmek için kullanılan bir denklemdir.

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC}$$

Şekil 5: Hava-su arayüzünde anyonik bir surfaktan adsorpsiyonu [1,2,3]

KÖPÜKLERDEKİ SURFAKTANLAR

Köpük, sıvı katmanlarla ayrılmış gaz kabarcıklarından oluşan bir dağılım sistemidir. Gaz kabarcıkları ile ortam arasındaki önemli yoğunluk farkı nedeniyle, sistem çok yüzü yapılar oluşturmak için deformasyona uğrayabilen gaz kabarcıkları ile hızlı bir şekilde iki katmana ayrılır. Bu konunun detayları ayrıntılı bir şekilde «Köpük Kimyası» çalışmasında incelenmiştir.



Şekil 8: Bir gaz kabarcığını çevreleyen surfaktan molekülleri [5]

REFERANSLAR

- [1] Applied Surfactants, Principles and Applications, By Tharwat F. Tadros.
- [2] en.wikipedia.com
- [3] L. Balbuena, A. Jiménez, E. Zapata, C. Beltrán, Applicability of the Gibbs Adsorption Isotherm to the analysis of experimental surface-tension data for ionic and nonionic surfactants, Advances in Colloid and Interface Science (2017)
- [4] www.crodacropcare.com
- [5] S. Oestreich, P. Bene, J. Mangano, The Role of Molecular Defoaming Actives (January 5, 2016)
- [6] e-kutuphane.teb.org.tr