



Yüzey Aktif Organik Maddelerin Tayini

Determination Of Surface Active Agents

Dr. Sema GÜNDÜZ IŞIK* Serkan OKUR* E. Barış KALKAN* Ahmet ÇEVİK*

Serpil GÜLEÇ ÜNLÜ* Dr. M. Hikmet ÖZKAN* Dr. Muharrem YILMAZ*

Mehmet KIRBIYIK*

Özet

Türk Gümrük Tarife Cetveli (TGTC) 34.02 tarife pozisyonunda yer alan farklı bileşimlere sahip yüzey aktif organik maddeler, sanayinin birçok alanında kullanılmaktadır. Bu yazımızda, İstanbul Gümrük Laboratuvarı Petrol Birimi analiz portföyünde önemli bir yere sahip olan, yüzey aktif organik maddelerin tayini için kullanılan yöntemler tartışılacaktır.

Abstract

Turkish Customs Tariff Schedule (TGTC) Surface active organic compounds with different compositions in tariff position 34.02 are used in many areas of the industry. In this article, it will be discuss the methods used for the determination of surface active organic materials which have an important place in the analysis portfolio of Istanbul Customs Laboratory Petroleum Unit.

1. Giriş

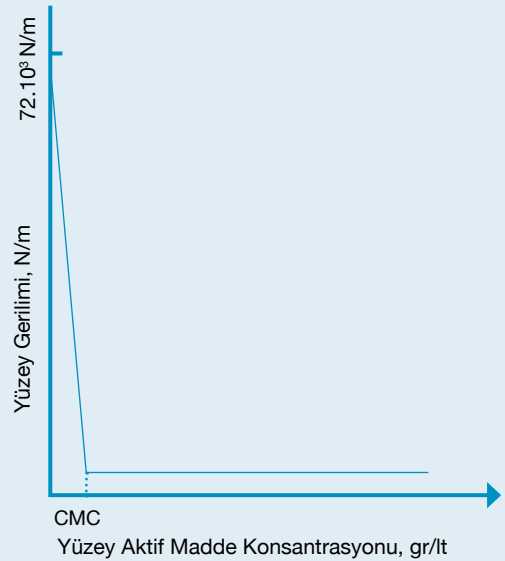
Bir sıvı içerisindeki moleküller komşu moleküller tarafından bütün yönler eşit olarak çekilirler. Bu nedenle sıvı içindeki herhangi bir molekül üzerindeki bileşke kuvvet sıfırdır. Fakat sıvı yüzeyindeki bir molekül için sıvı yüzeyi gergin bir zara benzemektedir. Sıvı yüzeyindeki birim uzunluğu gergin tutan kuvvete yüzey gerilim denir. Birimi dyn/cm (N/m)'dir. Sıvının yüzeyini birim miktar artırmak için gerekli olan enerjiye ise yüzey enerjisi denir. Birimi, erg/cm² (J/m²)'dir [1].

Bazı maddeler yüzey gerilimi artırırken bazıları azaltmaktadır. Yüzey gerilimini arttıran maddelere pozitif yüzey aktif, azaltanlara ise negatif yüzey aktif maddeler olarak tanımlanmaktadır.

Yüzey aktif maddeler (surfaktanlar) nelerdir? Genel olarak bir sıvının yüzey gerilimini azaltan maddeler anlamına gelen surfaktanlar, sanayinin hemen hemen bütün alanlarında ve günlük yaşam alanlarında çok sık kullanılmaktadır. Bu maddeler kullanım alanlarına göre, temizleyici, ıslatıcı, emülsiyon yapıcı, dolgu yardımcı maddeleri, ağartıcı maddeler, muntazamlaştırma maddeleri, ton verme maddeleri, flotasyon yardımcıları, köpükleştirici ve dağıtıcılar olarak işlev görmektedir [2].

Bütün yüzey aktif maddeler, sulu çözeltilerinde tipik kolloidal elektrolit özelliği göstermektedirler. Çözel-

ti içinde misel olarak bilinen az veya çok düzenli, genellikle elektrik yüklü molekül kümeleri oluşturmaktadır. Saf su 20 °C'de 72,8 dyn/cm (mN/m)'lik bir yüzey gerilimine sahiptir. Bu suya belli bir yüzey aktif madde yavaş yavaş ilave edildiğinde suyun yüzey gerilimi hızlı bir şekilde düşmeye başlamaktadır. Fakat yüzey aktif madde su içinde belli bir konsantrasyona ulaştıktan sonra, yüzey aktif madde ilavesi devam etse de yüzey gerilim değeri daha fazla düşmemekte ve sabit kalmaktadır. Yüzey geriliminin sabit kaldığı bu değere ulaştığı derişime o yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonu (CMC) denir. Yüzey geriliminin konsantrasyona karşı değişimi Şekil 1'de görülmektedir [1-4].



Şekil 1. Yüzey Aktif Madde Derişimine Karşı Suyun Yüzey Geriliminin Değişimi

Kritik misel konsantrasyonda hazırlanan bir yüzey aktif çözelti, iki ya da daha fazla sıvıdan birinin diğeri içinde dağılmasını sağlayarak, emülsiyon etme, yıkama yoluyla kir ve yağları sökme, boyaların ve yağların çözünürlüğünü kolaylaştırma, yumuşaklık, kayganlık, su iticilik, kir iticilik, buruşmazlık vb. özellikler kazandırma etkileri göstermektedir.

Yüzey aktif maddeler kimyasal yapılarına göre anyonik, katyonik, noniyonik ve amfoterik olarak sınıflandırılmaktadır. Bu maddeler suyu seven (hidrofilik) polar ve suyu sevmeyen (hidrofobik) apolar gruplardan oluşmaktadır. Anyonik, katyonik ve non-iyonik yüzey aktif maddelerdeki hidrofil ve hidrofob gruplar kimyasal yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

Hidrofil (suyu seven) Gruplar: Hidrofil grubun temel amacı çözünürlüğü sağlamaktır. Çoğunlukla kullanılan basit gruplar şu şekilde özetlenebilir.

***Anyonik yüzey aktif maddelerde;** sodyum, potasyum ve amonyum gibi katyonlar bulunmaktadır. Bu katyonlar karboksilat, sülfonat, sülfat, fosfat gibi negatif yüklü gruplarla beraber molekülün polar grubunu oluşturmaktadır (Şekil 2).

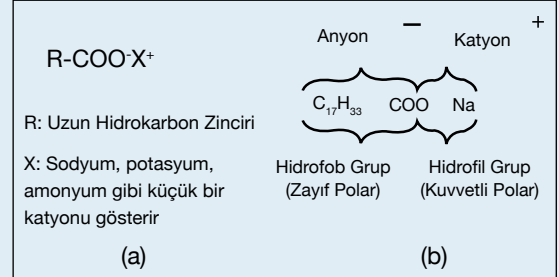
***Katyonik yüzey aktif maddelerde;** klorür, bromür ve metasülfat iyonları bulunmakta ve bu iyonlar pozitif yüklü kuaterner azot bileşikleriyle beraber molekülün polar grubunu oluşturmaktadır (Şekil 3).

***Non-iyonik yüzey aktif maddelerde;** etilen oksit veya propilen oksit grupları bulunmaktadır (Şekil 4).

***Amfoterik yüzey aktif maddeler;** ortamın şartlarına bağlı olarak sulu çözeltide hem anyonik hem de katyonik yüzey aktif madde özelliği göstermektedirler. Doğal sabunlar (alkil karboksilatlar), lipitler ve betainler bu grubun önemli örnekleridir.

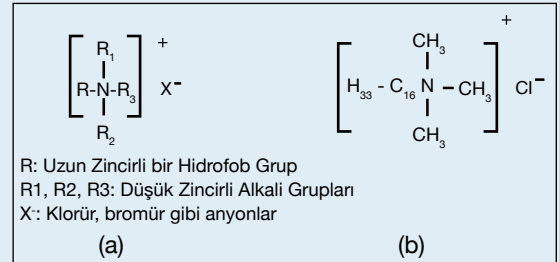
Hidrofob (suyu sevmeyen) Gruplar: Hidrofob grubun temel amacı yüzey aktifliği sağlamaktır. Hidrofob grupların çoğu doymuş veya doymamış doğrusal zincirli alkan temellidir. Bu gruplar, petrol ya da doğal sıvı ve katı yağlardan da elde edilebilir. Yüzey aktif maddelerde en çok kullanılan hidrofoblar genel olarak 8-12 karbonlu moleküllerdir. 8 karbonlu kaprilat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$ ve 16 karbonlu lineloat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$ hidrofob gruplara örnek olarak verilebilir.

a) Bir yüzey aktif maddede hidrofob grup, molekülün (-) yüklü grubunda bulunursa anyonik yüzey aktif madde adını alır.



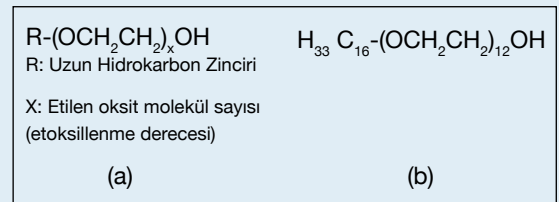
Şekil 2. (a) Anyonik yüzey aktif maddenin genel formülü, (b) Tipik bir anyonik yüzey aktif madde örneği.

b) Bir yüzey aktif maddede hidrofob grup molekülün (+) yüklü grubunda bulunursa katyonik yüzey aktif madde adını alır.



Şekil 3. (a) Katyonik yüzey aktif maddenin genel formülü, (b) Tipik bir katyonik yüzey aktif madde örneği.

c) Non-iyonik yüzey aktif maddeler ise suda çözünmeyen fakat iyonlarına ayrılmayan yüzey aktif maddelerdir. Çözünürlük etkisi etilen oksit ilavesi ile sağlanır.



Şekil 4. (a) Non-iyonik (iyonik olmayan) yüzey aktif maddenin genel formülü, (b) Tipik bir non-iyonik yüzey aktif madde örneği.

Bu tartışmalar göz önüne alındığında yüzey aktif maddeleri geleneksel kimyasal analiz yöntemleri ile tayin etmenin ve kalitelerini belirlemenin çok güç olduğunu söyleyebiliriz. Ancak, bu maddelerin yüzey geriliminin ölçülmesiyle, uygulamadaki etkinliği ortaya çıkarılabilmektedir.

Yüzey gerilim tayini için kullanılan metotlar aşağıda sunulmuştur [1].

1. Kılcal Boruda Yükselme Yöntemi
2. Damlama Ağırlığı Yöntemi (Stalagmometre yöntemi)
3. Asılı Damla Metodu (Pendant Drop yöntemi)
4. Salınımlı (Oscillating) Jet Yöntemi
5. Plaka Yöntemi (Wilhelmy Plate Yöntemi)
6. Halka Koparma Yöntemi (Du Noüy Tensiyometresi)

Geleneksel yöntemlerle yapılan yüzey gerilim analizleri, basit laboratuvar aparatlarıyla yapıldığından, sonuçları daha çok analizcinin becerisine ve gözlemlerine bağlı kalmaktadır. Buna karşın Plaka Yöntemi (Wilhelmy Plate Yöntemi) ve Halka Koparma Yöntemi (Du Noüy Tensiyometresi) ile yüzey gerilim analiz sonuçları, analizcinin beceri ve gözlemlerine bağlı değildir. Ayrıca bu yöntemler, duyarlı, hızlı, kullanımı kolay ve otomatik ölçümlere dayalı oluşu açısından büyük avantajlara sahiptir. Bu nedenle OECD (Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü) ülkeleri, yüzey gerilim tayini için bu iki yöntemin kullanılmasını (ISO 304), test yönergesinde tanımlamıştır [5,6].

Bu yazımızda, İstanbul Gümrük laboratuvar Müdürlüğü Petrol Laboratuvarında Plaka Yöntemi ve Halka Koparma Yöntemleri kullanılarak yüzey gerilim tayininin nasıl yapıldığı tartışılacaktır.

2. Yüzey Aktif Çözeltilerde Yüzey Gerilim Tayini

Yöntemin temeli, ölçülecek sıvıya dikey olarak temas eden plaka ya da halkanın, tekrar sıvı yüzeyinden kopması için uygulanması gereken maksimum kuvvetin ölçülmesine dayanmaktadır [2].

Bu teste başlamadan önce, maddenin miseller oluşumu için kritik konsantrasyonu, sudaki çözünürlüğü, yapısı ve hidroliz özellikleri hakkında ön bilgiye sahip olmak yararlıdır. Ancak bu yöntem, maddenin saflık derecesine karşı herhangi bir kısıtlama olmaksızın çoğu kimyasal maddeye uygulanabilmektedir.

Yüzey gerilimi ölçülecek numune, Gümrük Tarife Cetveli İzahnamesi, Bölüm VI ve 3402 tarife pozisyonu kapsamında “yüzey aktif organik maddeler”, 20 oC’de % 0,5 (w/v)’lik bir derişimde distile su ile karıştırılıp, aynı sıcaklıkta 1 saat bekletildiğinde;

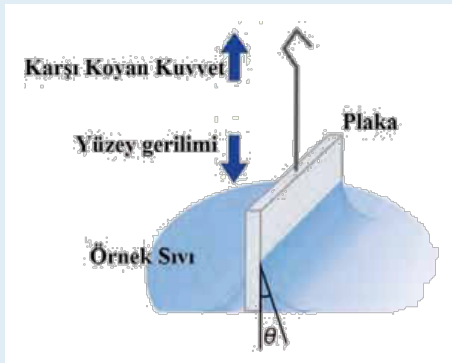
- a) Çözünmeyen maddeden ayrılmaksızın saydam veya yarı saydam bir sıvı ya da sabit emülsiyon veren ve
- b) Suyun yüzeyel gerilimini $4,5 \times 10^{-2}$ N/m (45 dyn/cm) veya daha aza indiren ürünler olarak tanımlanmıştır. Bu özellikler, numunelerin yüzey gerilimleri ölçülerek tayin edilmektedir [7].

Hazırlanan çözeltide eğer katı parçacıklar çıplak gözle görülebiliyorsa, çözelti gözle görülebilen fazlara veya saydam ve yarı saydam kısımlara ayrılmışsa bu emülsiyon kararlı sayılmamakta ve bu tür numuneler yüzey aktif maddeler olarak bu fasılda sınıflandırılmamaktadır.

2.1. Kullanılan Cihaz ve Aparatlar

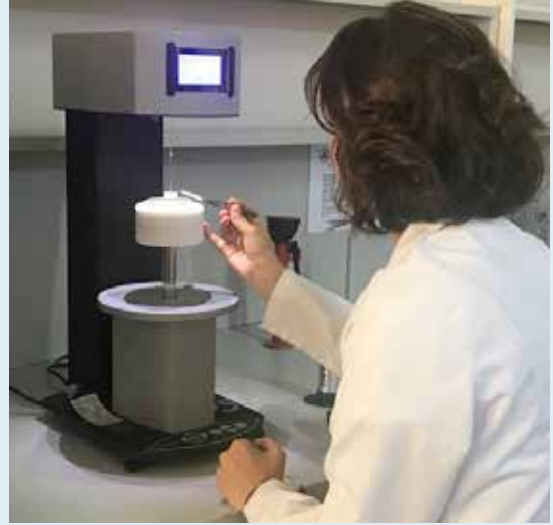
Laboratuvarımıza büyük bir titizlikle seçilen yüzey gerilim tayin cihazı; halka veya plaka yöntemleri ile yüzey gerilim ölçümlerini çok yüksek duyarlılıkta yapabilen bir aygıttır. Yüksek duyarlılıkta bir terazi ve mekaniğe sahiptir.

Ölçüm halkası, platinyum-iridyum telinden yapılmış, yaklaşık 0,4 mm kalınlıkta, çevresi 60 mm olan tel halkadır. Plaka ise platinden yapılmıştır. Ölçüm plakası (Wilhelmy plate), numune çözeltisi içerisine belirli ve sabit bir hızla otomatik olarak daldırılmaktadır. Şekil 5'de gösterildiği gibi, plakanın sıvıdan tekrar koparılması için gerekli olan maksimum gücün ölçülerek yüzey gerilimi tayin edilmektedir.



Şekil 5. Wilhelmy plaka yöntemi ile yüzey gerilimi ölçümü

Halka ya da plaka, Şekil.6'da görüldüğü gibi bir metal kancaya asılarak ölçüm sistemine dikey olarak bağlanmaktadır. İç çapı 45 mm'den az olmayan cam kaplar numune kabı olarak kullanılmaktadır. $20 \pm 0,5$ °C'ta numune çözeltisinin sıcaklığını sabit tutan bir su banyosunun kullanımı ölçümlerin aynı şartlarda gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca, her ölçümden önce plaka ve halkanın temizlenmesi için özel bek alevi üreten bir çakmak kullanılmaktadır.



Şekil 6. Yüzey gerilim cihazında analiz

Halka ve plakalar, öncelikle suda çözünebilen maddeler uzaklaştırılana kadar destile su ile temizlenir. Ardından kısa süreli kromik asite batırılır ve nötr bir reaksiyon elde edinceye kadar destile su ile yıkanır. Son olarak bir metanol alevi üzerinde kısa süre çakmakla ısıtılarak analize hazırlanır. Kromik asit veya fosforik asitle çözünmeyen, silikonlar gibi, maddeler tarafından bulaşma oluşmuşsa, uygun bir organik çözücü (hekzan, aseton vb) kullanılarak uzaklaştırılmalıdır.

2.2. Test Numunelerinin Hazırlanması ve Yüzey Gerilim Tayini

Cihaz uygun bir şekilde kalibre edildikten sonra, analiz edilecek numuneler, % 0,5 (w/v)'lik bir derişimde distile su ile hazırlanır ve numune kabına aktarılarak $20 \pm 0,5$ °C sıcaklıkta 1 saat bekletilir. Sonrasında, halka veya plaka yöntemi kullanılarak yüzey gerilimi cihaz tarafından otomatik olarak ölçülür. Cihaz, analiz sonuçlarını dyn/cm cinsinden dijital olarak vermektedir.



3. Sonuç ve Tartışma

Yüzey aktif organik maddelerin nitel analizi, sulu çözeltilerindeki fiziksel davranışlarıyla (köpürme kararlılığı, emülsiyeye olması vb.) tespit edilebilmektedir. Ancak fiziksel davranışlarıyla yüzey aktif özelliği belirlenemeyen numuneler, 34.02 tarife pozisyonunda yer alabilmesi için mutlak suretle bu yazımızda açıklanan yöntemlerle yüzey gerilim değerleri tayin edilerek ve nicel verilere dayanılarak sınıflandırılabilmektedir.

Örneğin kimyasal olarak değişikliğe uğramış hayvansal yağlardan sülfolanmış balık yağı numunesi 15. Fasıl açıklama notları gereği 15.18 tarife pozisyonunda sınıflandırılabilmesi için yüzey aktif özellik göstermemesi gerekmektedir. Yapılan analiz sonucu söz konusu numunenin yüzey gerilimi 35,64 dyn/cm olarak tespit edilmiş ve sonucun 34.02 tarife pozisyonu açıklama notları gereği 45 dyn/cm değerinden daha düşük bir değer olduğundan numune, 15.18 tarife pozisyonu yerine 34.02 tarife pozisyonunda değerlendirilmiştir.

İkisi doktor kimyager olmak üzere toplam 5 kimyager ve 1 laboranttan oluşan laboratuvarımızın petrol birimi, çağın teknolojisine uygun, etkin, ucuz, kolay, hızlı, tekrarlanabilir, kolayca kalibrasyonu yapılabilir cihazla ve güvenilir bir yöntemle yüzey aktif maddelerin analizini yaparak ilgili operasyon birimlerine bilimsel kaynaklı veriler sunmaktadır.

Kaynaklar

1. Çiftçi, M. F. (2015). Tekstil endüstrisinde Yüzey Aktif Maddelerin Kullanımı, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası.
2. Becher, P. (1983). Encyclopedia of emulsion technology, Vol. 1 Basic Theory. Marcel Dekker, New York- Basel. ISBN-13: 978-0824718763.
3. Denkov, N. D. & Tcholakova, S. (2010). Surfactants—classification, features and applications, Lecture at COST P21 Training School.
4. Moroi, Y. (1992). Micelle, Theoretical and Applied Aspects, Plenum Press, New York, ISBN: 0-306-43996-4.
5. ISO 304 (1985). Surface active agents - Determination of surface tension by drawing up liquid films.
6. OECD, Paris, 1981, Test Guideline 115, Decision of the Council C(81) 30 final.
7. Gümrük Tarife Cetveli İzahnamesi, Cilt 2, sayfa 744.