

The investigation of optimization parameters of sodium borate solution treated with different surfactants

Gülşah ÇELİK GÜL*

Balıkesir University, Project Coordination Office, Çağış Campus, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 28.01.2024
Kabul Tarihi (Accepted Date): 04.11.2024

Abstract

In this study, the Taguchi method was applied to determine the optimal conditions in the process of changing the antimicrobial activities of sodium borate solution through the addition of commercial surfactants such as cosmocol, NP7, loradac, and tianol 40. The type and ratio of surfactants were used as parameters in an orthogonal array design to reduce the number of experiments during the optimization process. Antimicrobial test results were employed to validate the impact of surfactants on the sodium solution.

Keywords: Sodium borate solution, surfactant, optimization.

Çeşitli yüzey aktif maddelerin ilavesi ile sodyum borat çözeltisinin optimizasyon parametrelerinin incelenmesi

Öz

Bu çalışmada, Taguchi yöntemi uygulanarak sodyum borat çözeltisinin cosmocol, NP7, loradac ve tianol 40 gibi ticari yüzey aktif maddelerin ilavesi ile antimikrobiyal aktivitelerinin değişimi prosesinde en uygun şartların belirlenmesi amaçlanmıştır. Yüzey aktif türü ve oranı, deneylerin sayısını azaltmak için ortogonal dizi şeklinde uygulanmış optimizasyon sürecinde parametreler olarak kullanılmıştır. Antimikrobiyal test sonuçları yüzey aktiflerin sodyum çözeltisi üzerine olan etkisini doğrulamak için kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Sodyum borat çözeltisi, yüzey aktif madde, optimizasyon.

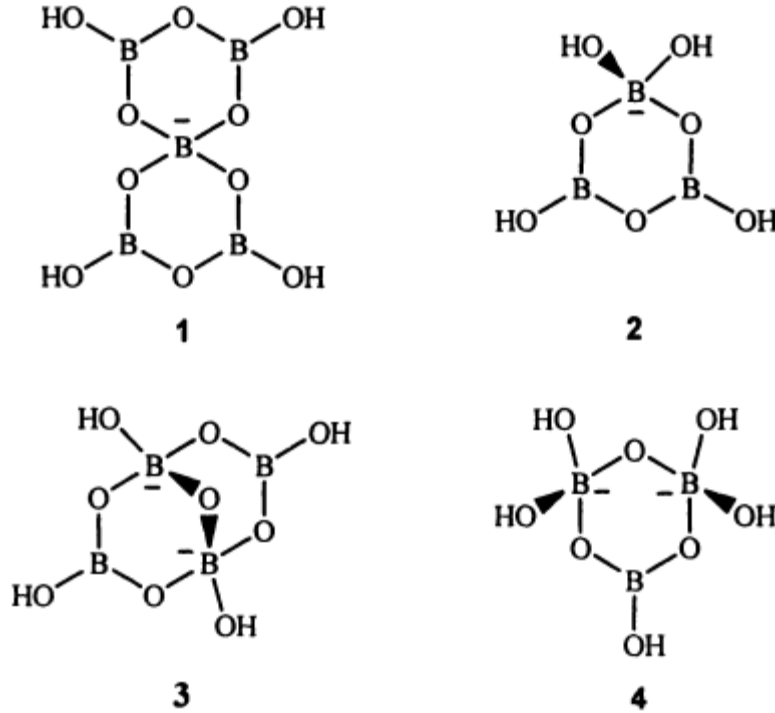
*Gülşah ÇELİK GÜL, gulsahcelik@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7213-1657>

1. Giriş

1.1 Sodyum borat çözeltisi

Borik asit ve boraks, yaklaşık bir yüzyıldır hafif antiseptik olarak bilinmektedir [1]. Çünkü biyosidal etki elde edebilmek için mikroorganizmaların bunlara uzun bir süre maruz bırakılması gerekmektedir [2]. Ayrıca, su içinde düşük çözünürlükleri nedeniyle (20 °C' de borik asit için 4.90 g/L, boraks için 5.14 g/L), bileşiklerin antibakteriyel etkisini artırmak zordur. Bu nedenle, bu bileşikler için belirli bir konsantrasyonun üzerinde nanoboyutta stabil solüsyonlar hazırlamak, bu maddeler için etkili bir yol olabilmektedir. Tsuyumoto ve ark. bazı konsantre sodyum borat çözeltileri hazırlamışlar ve bunların alev geciktirici özelliklerini incelemişlerdir [3].

$B(OH)_3$ ve $B(OH)_4$ seyreltik çözeltilerde monomerik olmasına rağmen, yaklaşık 0,1 mol/L'in üzerindeki konsantrasyonlarda, yoğunlaştırılmış borat türleri sıklıkla poliboratlara olarak adlandırılan kompleksler oluşturur. Bu türlerin oluşumu, borun kendisine bağlı oksijen de dahil olmak üzere elektron donör türleri ile kompleksler oluşturma eğilimi mevcuttur. Sulu çözeltilerdeki en önemli poliborat türleri pentaborat anyonu, $B_5O_6(OH)_4$, triborat monoanyonu, $B_3O_3(OH)_4$, tetraborat anyonu, $B_4O_5(OH)_4$ ve triborat dianyonu, $B_3O_3(OH)_5$ olarak şekil 1'de gösterilmektedir [4].



Şekil 1. Poliborat anyonlarının sulu çözeltideki dağılımları: pentaborat anyonu (1), $B_5O_6(OH)_4$, triborat monoanyonu (2), $B_3O_3(OH)_4$, tetraborat anyonu (3), $B_4O_5(OH)_4$ ve triborat dianyonu (4), $B_3O_3(OH)_5$.

Poliboratlara yalnızca konsantre çözeltilerde bulunması gerçeği sahip oldukları yapıları ile alakalı olup, bor atomunun hem kaynak sularında hem de biyolojik sistemlerde düşük derişimde bulunmasına olanak sağlar. Bu koşullar altında, nötral pH' lı ortamlarda bulunabilen sadece $B(OH)_3$ ve $B(OH)_4$ iyonlarıdır. Bu nedenle toprakta, denizde, tatlı su gölleri ve akarsularının yanı sıra bitki ve hayvanlar da esas olarak borat tuzu olarak bulunurlar [5].

1.2 Optimizasyon yöntemleri

Sektörel başarının temel anahtarı, ürün kalitesinin istikrarı ve üretim hızı açısından müşteri ve üretici memnuniyetidir [6]. Üretim sürecine katkıda bulunan birçok faktör, üretim hızı ve kalite ile doğrudan ilişkilidir. Fisher (1920'lerde) [7], bir sistemin veya sürecin en iyi koşullarını belirlemek için istatistiksel bir yaklaşım olan Deney Tasarımı (DOE) olarak adlandırılan bir metodoloji geliştirdi. DOE, istatistiksel bir yaklaşım olarak, girdi ve çıktı verileri arasındaki ilişkiyi açıklar. Ancak, maliyetli ve zaman alıcı deney prosedürlerini azaltmak için en bilgilendirici olasılıkları içeren sınırlı sayıda deney içeren kesirli faktöriyel tasarım gibi metodolojiler de geliştirilmiştir [8,9]. Bu optimizasyon metodolojisinin karmaşıklığı ve belirsiz kuralları, alternatif yaklaşımların gelişimine yol açmıştır. Dr. Genichi Taguchi [6], bu zorlukları göz önüne alarak Taguchi Yöntemi olarak adlandırılan bir optimizasyon yöntemi geliştirmiştir [10,11]. Son yirmi yılda Taguchi Yöntemi, pratik uygulamalarıyla süreç optimizasyonu [12,13], bileşen tasarımı [14] ve üretim sistemleri [15] gibi birçok alanda optimum parametrelerin belirlenmesinde artan ilgi görmüştür.

1.3 Yüzey aktif maddeler

Surfaktan olarak da adlandırılan yüzey aktif maddeler, aynı molekül içinde hem hidrofilik hem de hidrofobik özelliklere sahip olan amfifilik moleküllerdir. Bu moleküller, belirli bir konsantrasyona, kritik misel konsantrasyonu (KMK) olarak adlandırılan, ulaştıklarında kendiliğinden mikeller oluşturur. Hem tek hem de karışık mikellerin yapılarını ve özelliklerini anlamak hem teorik hem de endüstriyel açıdan son derece önemlidir. Yüzey aktif maddelerin mikel oluşturma yeteneğinin yanı sıra ıslatma, köpük oluşturma, temizleme, emülsifikasyon gibi fonksiyonel özellikleri de büyük bir öneme sahiptir [16].

Bu çalışmada hedeflenen, endüstride sıklıkla kullanılan ticari yüzey aktiflerin sodyum borat çözeltisi üzerindeki mekanizmasının aydınlatılmasında ilk adım olan uygun oran ve türün belirlenmesinde Taguchi yaklaşımının kullanılması ile az sayıda deneme ile optimum şartların elde edilmesidir. Çökelti takibi ve mikrobiyal analizler ile yüzey aktif türü ve oranı belirlenip; gıda, sağlık, hijyen gibi çeşitli alanlarda uygulanabilirliğine ışık tutulacaktır.

2. Kullanılan Yöntemler

2.1. Malzemeler

Borik asit ve boraks ETİ MADEN işletmelerinden temin edilmiştir. Yüzey aktiflerden ticari adı *NP7* olan *ROKAnol® L7* ise, C12-14 etoksilat olup, Pcc exol firmasından temin edilmiştir. *Cosmacol* adıyla anılan alkollü C12-14 etoksilatlı, sülfatlı ve sodyum tuzlu bir olan karışım Sasol firmasından temin edilmiştir. *Tianol 40* ise, poloksomer türevi olup, Nordic Kimya Laboratuvarlarından temin edilmiştir. *Lorodac*, C12-C14 alkollü polietilen glikol esteri olup Sasol firmasından temin edilmiştir.

2.2. Taguchi matematiksel yaklaşımı

Taguchi yaklaşımı, az sayıda deneyle çok sayıda parametreyi incelemek için deney tasarımı teorisinden ortogonal dizileri kullanır. Taguchi yönteminin önemli bir avantajı, daha az sayıda testle deney yapması, analizdeki haslığı korumasıdır [17]. Ortogonal diziler kullanılarak deney sayısı azaltılabilir. Tipik bir ortogonal dizi örneği, tüm parametre kombinasyonlarını açıklayan Tablo 1'de gösterilmektedir. Yani, iki değişkeni

dört düzeyde incelemek için onaltı deney gerçekleştirilecektir. Böylece bu tasarım 64 konfigürasyonu 16 deneysel değerlendirmeye indirir. Tablo 2, yüzey aktif madde ilave süreci değişkenlerini ve her deney için seçilen seviyeleri göstermektedir. Artan çeşitlilik nedeniyle her biri dört düzeyde iki bağımsız değişken seçildi ve daha önce uygulanmadı: yüzey aktif türü (cosmocol, NP7, loradac ve tianol 40) ve oranları (%0, %1, %3 ve %10). Deney sırasında tüm testlerde aşağıdaki parametreler sabit tutuldu: sodyum borat çözelti oranı (%90) ve sentez süresi (1 saat). Tablo 3, deney sayısını azaltmak amacıyla yüzey aktif madde ilave edilmiş sodyum borat çözeltisi parametreleri için Taguchi ortogonal dizisini göstermektedir.

Tablo 1. Taguchi yönteminin önerdiği ortogonal dizi.

Örnek	Parametreler	
	A	B
1	1	1
2	1	2
3	2	1
4	2	2

Tablo 2. Belirli seviye için yüzey aktif madde proses parametreleri.

Proses parametreleri	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	Seviye 4
Parametre-1: Yüzey aktif türü	Cosmocol	NP7	Loradac	Tianol 40
Parametre-2: Yüzey aktif oranı	0	1	3	10

Tablo 3. Yüzey aktif madde ilave edilmiş sodyum borat çözeltisi için Taguchi ortogonal dizisi.

Örnek	Parametreler	
	Yüzey aktif türü	Yüzey aktif oranı
NaB1	Cosmocol	0
NaB2	Cosmocol	1
NaB3	Cosmocol	3
NaB4	Cosmocol	10
NaB5	NP7	0
NaB6	NP7	1
NaB7	NP7	3
NaB8	NP7	10
NaB9	Loradac	0
NaB10	Loradac	1
NaB11	Loradac	3
NaB12	Loradac	10
NaB13	Tianol 40	0
NaB14	Tianol 40	1
NaB15	Tianol 40	3
NaB16	Tianol 40	10

Deney sonunda belirlenen optimum çalışma şartlarında, farklı şartlar ve zamanlarda çok yakın performansın sağlanması gerekmektedir. Bunu gerçekleştirmek için kullanılan

optimizasyon kriterleri, performans değeri etrafındaki değişkenliğin minimum düzeyde kontrol altında tutulması gerektiği şeklinde özetlenebilir. Sinyal-gürültü oranı (S/N), Taguchi'ye göre bir performans kriteridir ve üç alt bölümde sınıflandırılır: düşük olan daha iyidir, daha yüksek olan daha iyidir veya nominal daha iyidir. Bu optimizasyon çalışmasında amaç, yüzey aktif maddelerin ilavesinden sonra sodyum borat çözeltisinin antimikrobiyal özelliğinin değişimini ifade etmektir, istatistiksel değerlendirme 'daha düşük olan daha iyidir' şeklinde seçilmiştir. 'Daha yüksek olan daha iyidir' seçeneğinin S/N oranları aşağıdaki denklemlerle açıklanmıştır [18]:

$$SN_S = -10 * \log \left(\frac{1}{n} \cdot \sum_{t=1}^n Y_t^2 \right) \quad \text{Eřitlik 1}$$

burada t, n, Y sırasıyla deney sayısını, deneme sayısını ve performans kriterlerini temsil etmektedir.

2.3. Sodyum borat çözeltisinin sentezi

Tsuyumoto ve arkadaşları [3] tarafından tarif edildiği şekilde; borik asidin sıcak suda çözülmesi ve 80°C'nin üzerinde boraks eklenmesiyle başlamaktadır. Daha sonra berrak ve kristalleşmeyen bir çözelti elde etmek için oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu çözümün kritik noktası Na/B oranının 0,19-0,40 aralığında olmasıdır. Çözelti oda sıcaklığına çökme de oda sıcaklığının altındaki ortam sıcaklıklarında çökmeyi geciktirmek için cosmocol, NP7, loradac ve tianol 40 gibi çeşitli yüzey aktifler (tablo 2) belirli oranlarda eklenmiş ve antimikrobiyal özellikler test edilmiştir.

2.3. Mikrobiyal analizler

TS EN 1656 numaralı standartta atıf yapılan *Escherichia coli* ATCC 10536, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 ve *Streptococcus uberis* ATCC 19436 nolu suşlar Tryptic Soy Broth(Merck T8907) içersinde 37 °C'de 24 saat süresince ünkübe edilmiştir. İnkübasyonun ardından test mikroorganizmaları ayrı ayrı Maximum Recovery Diluent (Merck 0120635) içersinde sayıları 105-106 kob/ml düzeyine düşünceye kadar seyreltilmiştir.

TS EN 1656'ya göre 105-106 kob/ml düzeyine test bakterisinden 1 ml alınarak boş steril iki ayrı tüpe aktarılmıştır. Ardından tüplerin içersine 8 ml nano bor dezenfektan örneği ve düşük seviye kirlilik için 1 ml düşük seviye kirlilik solüsyonu (Bovine Serum Albumin) steril pipetler ile ilave edilmiştir. Aynı şekilde hazırlanan diğer tüpe ise yüksek seviye kirlilik için yüksek seviye kirlilik solüsyonundan (Skim Milk Powder) 1 ml ilave edilerek vortex ile karıştırılmıştır. 1 ve 30 dakika sonunda bu karışımlardan 1'er ml alınarak içersinde 8 ml nötralizan madde (Et Pepton) bulunan tüplere ilave edilerek vortex ile karıştırılmıştır. Nötralizasyon işleminin için 5 dakika beklenmiştir. Nötralizasyon işleminin tamamlanmış tüplerden 100 µl alınarak içersinde Tryptic Soy Agar (Merck 22091) bulunan petrilere yayma plak yöntemiyle ekim yapılmıştır. 24 saat inkübasyonun ardından petrileredeki koloniler sayılarak sonuçlar elde edilmiştir. Bu uygulama test edilen iki bakteri için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve tartışma

Sentezlenen sodyum borat çözeltilerinden oda sıcaklığında çökelti oluşturmayan örnekleri muhafaza edilip antimikrobiyal teste (tablo 4) gönderilmiştir. Çok sayıda sentez ve dilüsyon çalışması sonucu yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip olan örneğin yüzey

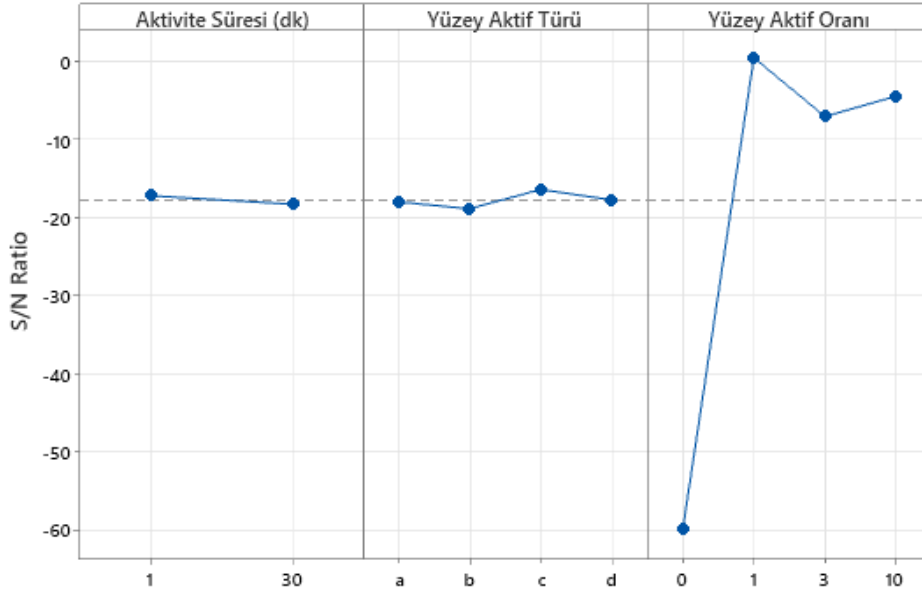
yükü yaklaşık olarak -20 mV düzeyinde bulunmuştur. Çalışmada toplamda 16 adet farklı oran ve türlerde yüzey aktif madde ilave edilmiş sodyum borat çözeltisi test edildi. Bunlardan pek çoğu test edilen iki bakteriye karşı oldukça düşük olanlar tabloda yazılmışken; bir kısmı neredeyse hiç aktivite göstermemesinden dolayı yazılamamıştır. 30 dakika test süresinde NaB2 ve NaB10 kodlu örneklerde *S. aureus*' a karşı 4-5 log/ ml düzeyinde azalma olduğu tespit edilmiştir. *E. coli*'ye karşı ise hedeflenen aktivite değerine ulaşılammıştır.

Tablo 4. Yüzey aktif madde ilave edilmiş sodyum borat çözeltisi için Taguchi ortogonal dizisi.

Örnek	Bakteri türü			
	<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>	
	1 dk	30 dk	1 dk	30 dk
NaB1	-	-	-	-
NaB2	2,39	0,95	3,78	3
NaB3	0,42	0,49	0,41	0,51
NaB4	0,24	0,37	0,44	0,24
NaB5	-	-	-	-
NaB6	0,45	0,39	0,11	0,50
NaB7	0,56	0,37	0,47	0,20
NaB8	2,30	0,95	3,23	3,20
NaB9	-	-	-	-
NaB10	2,69	0,95	3,57	3,47
NaB11	0,44	0,59	0,61	0,45
NaB12	0,59	0,49	0,55	0,48
NaB13	-	-	-	-
NaB14	0,95	0,95	3,65	3,55
NaB15	0,41	0,53	0,55	0,46
NaB16	0,49	0,58	0,44	0,39

Not: “-“ ile verilen sonuçlar sıfıra çok yakın olduğu için okuma yapılmamıştır.

Şekil 2, gram pozitif bakteri olan *S. aureus* ve gram negatif bakteri olan *E. coli* için antimikrobiyal aktivite süresi, yüzey aktif türü ve oranına karşılık gelen S/N oranı çizimlerini göstermektedir. Tablo 5, sinyal/gürültü oranlarına ilişkin yanıt tablosunu göstermektedir. Süre için iki, yüzey aktif türü ve oranı faktörlerinin dört seviyesi bulunmaktadır. Yüzey aktif oranı için Delta değeri en yüksek (60.5086), bu da yanıt üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu gösterir. Aynı zamanda, yüzey aktif oranı, en yüksek sıralamaya sahiptir ve bu da onun en etkili faktör olduğunu gösterir. Hesaplamalara göre, yüzey aktif türü 2. sırada ve aktivite süresi son sırada yer almaktadır.

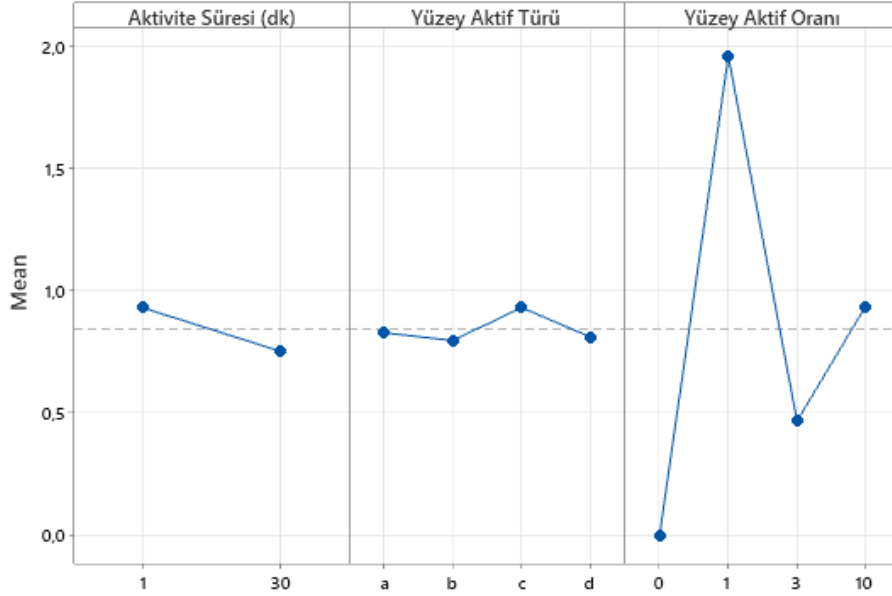


Şekil 2. Yüzey aktif türü ve oranına bağlı olarak antimikrobiyal aktivite için işleme değişkenlerinin S/N oranı değişimi (a: cosmocol, b:NP7, c:loradac ve d:tianol 40).

Tablo 5. Sinyal/gürültü oranlarına ilişkin yanıt tablosu.

Seviye	Aktivite Süresi (dk)	Yüzey Aktif Türü	Yüzey Aktif Oranı
1	-17,1938	-17,9783	-60,0000
2	-18,2846	-18,8663	0,5086
3	-	-16,3923	-7,0370
4	-	-17,7199	-4,4285
Delta	1,0907	2,4740	60,5086
Rank	3	2	1

Şekil 3, gram pozitif bakteri olan *S. auerus* ve gram negatif bakteri olan *E. coli* için antimikrobiyal aktivite süresi, yüzey aktif türü ve oranına karşılık gelen mean çizimlerini göstermektedir. Tablo 6, ortalamaya ilişkin yanıt tablosunu göstermektedir. Ortalama tablosu, her bir faktör için farklı seviyelerdeki ortalama değerleri sağlar. Yüzey aktif oranı, ortalama tablosundaki delta değeri en düşük olan faktördür (1.95838), bu da ortalamalarda daha küçük bir değişkenliğe işaret eder. Yüzey aktif oranı, en yüksek sıralamaya sahiptir.



Şekil 3. Yüzey aktif türü ve oranına bağlı olarak antimikrobiyal aktivite için işleme değişkenlerinin ortalamasının değişimi (a: cosmocol, b:NP7, c:loradac ve d:tianol 40).

Tablo 6. Ortalamaya ilişkin yanıt tablosu.

Level	Aktivite Süresi (dk)	Yüzey Aktif Türü	Yüzey Aktif Oranı
1	0,92962	0,82775	0,00100
2	0,75212	0,79587	1,95938
3	-	0,93025	0,46688
4	-	0,80963	0,93625
Delta	0,17750	0,13438	1,95838
Rank	2	3	1

Sonuç olarak, sodyum borat çözeltilerinde antimikrobiyal aktiviteyi etkileyen en etkili faktörün yüzey aktif madde oranı, ardından yüzey aktif maddenin türü olduğu ortaya çıkmaktadır. Bulgular, yüzey aktif madde bileşiminin antimikrobiyal özelliklerin artırılmasındaki önemini altını çiziyor ve antimikrobiyal çözümler gerektiren çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamalara yönelik çıkarımlar sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, devam niteliğindeki araştırma, pratik kullanım için çözelti stabilitesini sağlarken antimikrobiyal etkinliği en üst düzeye çıkarmak için yüzey aktif madde oranlarının optimize edilmesine yönelik olarak planlanacaktır.

Kaynaklar

- [1] Novak, M. ve Taylor, W.J. J., **Amer. Pharm. Assoc.**, 1951, 11, 428-429
- [2] Yılmaz, M. T., Minimum inhibitory and minimum bactericidal concentrations of boron compounds against several bacterial strains, **Turk J Med Sci**, 42, 2: 1423-1429, (2012).

- [3] Tsuyumoto, I., Oshio, T. ve Katayama, K., Preparation of highly concentrated aqueous solution of sodium borate **Inorganic Chemistry Communications** 10, 20-22 (2007).
- [4] Ingri, N., Equilibrium studies of the polyanions containing BIII, SiIV, GeIV and Vv., **Svensk Kem. Tidskr.**, 75, 199-230, (1963).
- [5] Borokhov, O. ve Schubert, D. (2007). Antimicrobial Properties of Boron Derivatives. In New Biocides Development, **American Chemical Society**, 967, 412–435, (2007).
- [6] Fei N.C., Mehat N.M. ve Kamaruddin S., Practical applications of Taguchi method for optimization of processing parameters for plastic injection moulding: a retrospective review, **ISRN Industrial Engineering**, 2013:46217, (2013).
- [7] Dowlatshahi S., An application of design of experiments for optimization of plastic injection molding processes, **Journal of Manufacturing Technology Management**, 15, 445–54, (2004).
- [8] Farkas K., Hossmann, T., Plattner B. ve Ruf L., NWC: node weight computation in MANETs. **16th International Conference on Computer Communications and Networks**, 1059, 64, (2007).
- [9] Rao R.S., Kumar, C.G., Prakasham R.S. ve Hobbs, P.J., The Taguchi methodology as a statistical tool for biotechnological applications: a critical appraisal. **Biotechnology Journal**, 3, 510, 23, (2008).
- [10] Singh, H. ve Kumar, P., Optimizing cutting force for turned parts by Taguchi's parameter design approach. **The Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, 12, 97–103, (2005).
- [11] Kamaruddin, S., Khan Z.A. ve Foong, S.H., Application of Taguchi method in the optimization of injection moulding parameters for manufacturing products from plastic blend, **IACSIT International Journal of Engineering and Technology**, 2, 574, 80, (2010).
- [12] Mohan, N.S., Ramachandra, A. ve Kulkarni, S.M., Influence of process parameters on cutting force and torque during drilling of glass-fiber polyester reinforced composites. **Composite Structures**, 71, 407, 13, (2005).
- [13] Ariffin, M., Sapuan, S.M. ve Ismail, N., An optimise drilling process for an aircraft composite structure using design of experiments. **Scientific Research and Essays**, 1109, 16, (2009).
- [14] Shim, H.J. ve Kim, J.K., Cause of failure and optimization of V-belt pulley considering fatigue life uncertainty in automotive applications. **Engineering Failure Analysis**, 16, 1955, 63, (2009).
- [15] Mahfouz, A.S., Hassan, A. ve Arisha, A., Practical simulation application: evaluation of process control parameters in Twisted-Pair Cables manufacturing system. **Simulation Modelling Practice and Theory**, 18, 471, 82, (2010).
- [16] Akbas, H. Ve Kartal, Ç., Yüzey aktif maddelerin yapıları, fonksiyonel özellikleri ve çevreye etkileri **XVI. Ulusal Kimya Kongresi**, Konya, FK-P11, (2002).
- [17] Roy, R., A primer on the Taguchi Method, **Van Nostrand Reinhold**, New York. 7,10, 40-55, (1990).
- [18] Asl, M.S., Golmohammadi, F., Kakroudi, M.G. ve Shokouhimehr, M., Synergetic effects of SiC and Csf in ZrB2-based ceramic composites. Part I:Densification behavior, **Ceramics International**, 42, 4498–4506, (2016).