

29494

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



SUDAN RED B'NİN SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNDE
ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ VE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME
ÜZERİNE BAZI ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ.

HALİDE AKBAŞ

DOKTORA TEZİ

Danışman :

PROF.DR.MEHMET İŞCAN

EDİRNE - 1993

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUDAN RED B 'NİN SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNDE
ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ VE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME
ÜZERİNE BAZI ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ

HALİDE AKBAŞ

DOKTORA TEZİ

FİZİKOKİMYA ANA BİLİM DALI

Bu tez .12.1.2./1993 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından
Kabul Edilmiştir.

....*M. V. M.*....

Danışman

Prof. Dr. Mehmet İÇCAN

.....*Ali Öymen*.....

Üye

Prof. Dr. Ülkü OYMAN

.....

Üye

Prof. Dr. Mustafa BERKE

EDİRNE - 1993

C. Kurtanur
Prof. Dr. Cengiz KURTONUR
Enstitü Müdürü

ÖZET

Surfaktantların sudaki çözeltilerinin karakteristik özelliklerinin başında suda çözünmeyen boyalar , alkanlar , alkolleler gibi organik maddeleri çözünürleştirmeleri gelir. Bu çalışmada suda çözünmeyen bir boya olan Sudan Red B 'nin çeşitli surfaktantların sulu çözeltilerinde çözünürleştirilmesi incelenmiş ve bu çözünürleştirme üzerine NaCl , NaBr , Na₂SO₄ ve NaSCN gibi elektrolitlerin etkisi araştırılmıştır. Surfaktantın karbon sayısı arttıkça mol başına çözünürleştirilen boya miktarının arttığı , ancak çözünürleştirilen boya miktarının surfaktant molekülündeki hidrokarbon zincir uzunluğuyla orantılı olmadığı ortaya çıkmıştır. Ayrıca çözeltiye ilave edilen elektrolitlerin çözünürleştirmeyi arttırdığı gözlenmiştir.

NaC₁₀ ve NaC₁₂ için hesaplanan çözünürleştirme güçleri karşılaştırıldığında sodyum laurat'ın Sudan Red B 'yi çözünürleştirme gücünün sodyum kaprat'ın çözünürleştirme gücünden daha büyük olduğu bulunmuştur.

Oluşturulan(NaC₈ + NaC₁₀) , (NaC₈ + NaC₁₂) ve (NaC₁₀ + NaC₁₂) gibi karışık surfaktantların çözünürleştirme gücünün sistemdeki surfaktantların cinsine , karbon zincirinin uzunluğuna ve ayrıca çözünürleştirilen boyanın strüktürüne bağlı olduğu bulunmuştur.

SUMMARY

One of the most characteristic properties of aqueous solutions of surfactants is the solubilization of organic substances such as water-insoluble dyes, alkanes, alcohols. In this study, solubilization of a water-insoluble dye such as Sudan Red B by the aqueous solutions of various surfactants have been investigated and the effects of added electrolytes such as NaCl, NaBr, Na₂SO₄ and NaSCN on solubilization have been studied. It was found that the amount of dye solubilized per mol increases with increasing carbon number of surfactant but the amount of dye of solubilized is not proportionate to the length of the hydrocarbon chain. In addition, it has been observed that the electrolytes which have been added to the solution has increased the solubilization.

On comparing the solubilizing power of NaC₁₀ and NaC₁₂ surfactants, it was found that the solubilizing power of sodium laurate is greater than that of sodium caprate.

It was determined that the solubilization power of the prepared mixed surfactants such as (NaC₈ + NaC₁₀), (NaC₈ + NaC₁₂) and (NaC₁₀ + NaC₁₂) depend on the structure of surfactant, the number of carbon in chain and the structure of dye solubilized in system.

TEŞEKKÜR

Kendisi ile böyle bir çalışma olanağını bana tanıyan ve bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde büyük yardım ve rehberliğini benden esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet İŞCAN 'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımı her zaman destekleyen bölüm başkanımız Sayın Hocam Prof. Dr. Ülkü OYMAN ve Sayın eşime teşekkür ederim.

Halide AKBAŞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
BÖLÜM 1 / Giriş	1
BÖLÜM 2 / KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR ARAŞTIRMASI...	6
2.1. SURFAKTANTLARIN SINIFLANDIRILMASI	6
2.1.1. Sentetik Surfaktantlar	6
2.1.2. Doğal Surfaktantlar	7
2.2. SURFAKTANTLARIN ÖZELLİKLERİ	7
2.3. MİSEL OLUŞUMU VE YAPISI	9
2.4. TERMODİNAMİK MODEL	11
2.4.1. Arayüzey Enerjisi	13
2.4.2. Farklı Bölgeler Arasındaki Standart Potansiyeldeki Farklar	14
2.4.3. Toplam Kimyasal Potansiyel	15
2.5. MİSEL İÇERSİNDE SOLUBİLİZATE 'NİN DAĞILIMI	15
2.6. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME MEKANİZMASI	16
BÖLÜM 3 / MATERYAL VE METOD	21
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	21
3.2. KULLANILAN ALETLER	22
3.2.1. Spektrofotometre	22
3.2.2. Çalkalamalı Su Banyosu	22
3.2.3. İletkenlik Suyu Hazırlama Düzeneği	23
3.2.4. Konduktometre	23
3.2.5. Analitik Terazî	23
3.2.6. Isıtıcı ve Manyetik Karıştırıcı	24

	Sayfa
3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER	24
3.3.1. iletkenlik Suyu Hazırlanması	24
3.3.2. Yağ Asitlerinden Saf Sabun Eldesi	26
3.3.3. iletkenlik Ölçümleri	26
3.3.4. Çözünürlük Ölçümleri	27
3.3.5. Çözünürleştirme Limiti, Çözünürleştirme Gücü ve Kritik Misel Konsantrasyonunun Bulunması...	28
3.3.6. Çözünürleştirme Limiti Üzerine Elektrolitlerin Etkisi	29
BÖLÜM 4 / DENEYLER VE SONUÇLAR	30
4.1. SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNİN KRİTİK MİSEL KONSANTRASYONLARININ BULUNMASI	30
4.2. SUDAN RED 'NİN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ	40
4.3. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME ÜZERİNE ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ...	43
4.4. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME Limiti , ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME GÜCÜ VE KRİTİK MİSEL KONSANTRASYONU	59
4.5. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME Limiti ÜZERİNE ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ	67
4.6. SUDAN RED B 'NİN KARIŞIK SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ	68
BÖLÜM 5 / SONUÇLAR VE TARTIŞMA	76
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	85

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Hidrofilik ve hidrofobik özellikleri bir molekülde birleştiren amfifilik moleküller yada surfaktantlar sudaki çözeltilerinde kritik misel konsantrasyonu (KMK) denilen bir konsantrasyonda miseli oluşturmak üzere kendiliğinden bir agregasyona uğrarlar. Bu şekilde oluşan misel büyüklük ve şekil bakımından değişebilen , sürekli hareket halinde dinamik bir sistemdir(Anianson vd , 1976).

Surfaktantların sudaki çözeltilerinin karakteristik özelliklerinin başında suda çözünmeyen boyalar,alkanlar,alkoller gibi organik maddeleri çözünürleştirmeleri gelir.Çözünürleştirme ''Verilen bir çözücüde çözünmeyen madde moleküllerinin çözücü içersinde surfaktant bulunması halinde istemli olarak çözücü içersine geçmeleri ''şeklinde tanımlanmıştır (Mc Bain ,1942). Surfaktantlar tarafından nötral moleküllerin çözünürleştirilmesinden kozmotik,misel katalizi,ayırma işlemleri ve tekstil boyaması gibi alanlarda geniş ölçüde faydalanılır (Lin , 1985 , Fendler ve Fendler, 1985, Scamehorn ve Harwell , 1989 , Abe vd , 1984).

Surfaktantların sulu çözeltilerinin çözünürleştirme özellikleri birçok faktör tarafından etkilenir . Bunlardan tuz konsantrasyonunun etkisi ilk olarak setilpiridinyum tuzlarının sulu çözeltilerinde transazobenzenin çözünürleştirilmesi için incelenmiştir (Hartley, 1938) .

Surfaktantın molu başına çözünürleştirilen maddenin mol-sayısı şeklinde tanımlanan çözünürleştirme gücü surfaktant çözeltisine elektrolit ilavesiyle artar. Potasyum sabunlarının sulu çözeltilerine KCl'nin eklenmesi Oranj OT ve etilbenzen'in çözünürlüklerini arttırmıştır (Mc Bain ve Johnson, 1944 , Mc Bain ve Grenn , 1946 , Stearn vd , 1947). Surfaktant sulu çözeltilerinin özellikleri üzerine alkoller, fenol ve benzen gibi nötral moleküllerin etkisi de birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Hayase ve Hayano , 1978).

Dodesiltrimetilamonyum bromürün (DTAB) sudaki çözeltisinde misel strüktürü üzerine fenol ve benzenin etkisi elektriksel iletkenlik ,viskozite ve UV absorbans gibi değişik deneysel ölçmeler yardımıyla incelenmiştir. Bu sistemde benzen ve fenol'un çözünürleştirilmesi miselin büyümesine sebep olmuştur(Kandori vd, 1988).Başka bir çalışmada dodesiltrimetilamonyum klorür (DTAC) 'ün sudaki çözeltisinde KMK üzerinde yalnızca küresel miselin oluştuğu ve bu miselin büyüklüğünün çözeltiye NaCl ilavesiyle arttığı ışık saçılma yöntemi ile gösterilmiştir (Ozeki ve Ikeda,1981). İmea ve arkadaşları tarafından(1986) DTAC ve DTAB 'ün sodyum tuzlarını içeren sulu çözeltilerinde suda çözünmeyen bir boya olan Sudan Red B 'nin çözünürleştirilmesi incelenmiştir.DTAB misel çözeltisinin çözünürleştirme gücü çözeltiye ilave edilen NaBr konsantrasyonu ile artmıştır.

Çözünürleştirme olayını daha iyi anlayabilmek ve çözünürleştirilen molekülün fizikokimyasal davranışlarını tayin edebilmek için miselin strüktürü ve çözünürleştirilen molekülün yeri hakkında bilgi edinmek gereklidir. Bu amaçla NMR , ESR , fluoresans ve UV gibi birçok spektrofotometrik teknik kullanılmıştır (Chevalier ve Chacthaty ,1985 , Ellena vd, 1987 , Ottaviani vd , 1983 , Rehfeld , 1970).

Kinetik metodlar da çözünürleştirme olayının mekanizmasını anlayabilmek amacıyla uygulanmıştır. Robinson ve arkadaşları (1975 , 1976) bir surfaktant çözeltisinde boyanın çözünürleştirilmesine ilişkin bir mekanizma önermişlerdir. Buna göre boya misel yüzeyinde hızla absorblanmakta ve daha sonra da miselin iç kısmına yavaşca nüfus etmektedir. Öte yandan Takeda başlangıçta hızla bir boya surfaktant tuzunun olduğu , sonrada bu tuzun miselin palisade tabakasına nüfus ettiği şeklinde bir mekanizma önermiştir (Takeda , 1974).

Kubota ve arkadaşları(1991) Akridin Oranj (AO) ve 10 alkil türevinin sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisinde çözünürleştirilme kinetiğini stopped flow metodunu kullanarak araştırmışlardır. Deney sonuçlarına dayanarak mekanizmayla ilgili öneriye göre , boya misel yüzeyinde hızla adsorplanmakta ve reoriyantasyonu takiben miselin hidrofobik kısmı olan iç bölgesine doğru nüfus etmektedir.

Redfeld setiltrimetilamononyumbromür çözeltisinde çözünürleştirilen benzenin differensiyel UV spektroskopi meto-

du kullanarak miselin iç bölgesinde yer aldığını bulmuştur (Rehfeld , 1970 , 1971).

Karışık surfaktant çözeltilerinin bazı özellikleri incelenmiştir(Takasava vd, 1981 , Malliaris vd ,1986). Katyonik-anyonik surfaktant karışımları bileşenlerin her birinden daha yüksek yüzey aktiviteye sahiptir (Zhao ve Li , 1990). Benzer şekilde fluorakarbon ve hidrokarbon surfaktant karışımının elektriksel iletkenlikleri Mukerjee (1976) tarafından incelenmiş ve bileşenlerden farklı değerler elde edilmiştir. Muto ve arkadaşları(1988) polioksi etilen tipi iyonik olmayan hidrokarbon surfaktantlar ile anyonik surfaktant karışımlarında Yellow OB gibi suda çözünmeyen bir boya ve azo benzen gibi suda az çözünen bir boyanın çözünürleştirilmesini incelemişlerdir.

Çözünürleştirme gücü sistemi oluşturan surfaktant karışımının tipine ve çözünürleştirilen boyanın cinsine bağlı olarak değişir.

Surfaktant çözeltilerinin karışımı çoğu zaman kararsızdır. Çünkü farklı baş gruplar içeren moleküller arasında etkileşim söz konusudur. Karışık çözeltilerde bulanıklık ortaya çıkabilir , yada bazen karışım KMK üzerindeki bir konsantrasyonda suda çözünmeyen bir çökeltinini oluşumundan dolayı yüzey aktivitesini yitirebilir (Zhao ve Li , 1990). Bu yüzden karışık sistemler için çözünürleştirme özelliklerini incelemek zordur. Zaten literatürdede böyle sistemlerle ilgili çok az çalışma vardır.

Bu alışmada Sudan Red B gibi suda çözünmeyen bir boyanın karbon sayısı 8 'den 18 'e kadar değişen saf sabun çözeltilerinde özünürleştirilmesi incelenmiş , çözünürleştirme üzerine çeşitli elektrolitlerin yapmış olduğu etki araştırılmıştır.Ayrıca oluşturulan surfaktant karışımlarında Sudan Red B 'nin özünürleştirilmesi tayin edilmeye çalışılmıştır.



BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR ARAŞTIRMASI -

2.1. SURFAKTANTLARIN SINIFLANDIRILMASI

Surfaktant denilen yüzey aktif maddeler oluşumları bakımından iki grupta incelenir.

- A. Sentetik surfaktantlar
- B. Doğal surfaktantlar

A. SENTETİK SURFAKTANTLAR

Surfaktantlar amfifilik, organik veya organometalik bileşiklerdir. Amfifilik maddeler hidrofobik ve hidrofilik karakterli farklı bölgelere sahip moleküllerdir. Surfaktantlar hidrofobik kısma bitişik hidrofilik kısmın kimyasal yapısına dayanarak 4 sınıfta incelenebilir.

KATYONİK SURFAKTANTLAR : Suda çözündüklerinde hidrofob grup pozitif yük taşır. Amin ve kuaterner amonyum bileşikleridir. Dodesilamonyum klorür , dodesiltrimetilamonyum klorür katyonik surfaktantlara örnek olarak verilebilir.

ANYONİK SURFAKTANTLAR : En eski-en tanınan anyonik yüzey aktif maddeler sabunlardır. Suda çözündüklerinde hidrofob grup negatif yük taşır. Sodyum desil sülfat, sodyum dodesil sülfat, sodyum desil sülfonat örnek olarak verilebilir.

AMFOLİTİK ŞURFAKTANTLAR : Çözeltinin pH'ına ve yapısına bağlı olarak hidrofob kısımda anyonik ve katyonik gruba sahip olan surfaktantlardır. 3 (Dimetildodesilamino) propan 1 sulfonat, 3 (Dodesilmetilamino) propan 1 sülfonat örnektir.

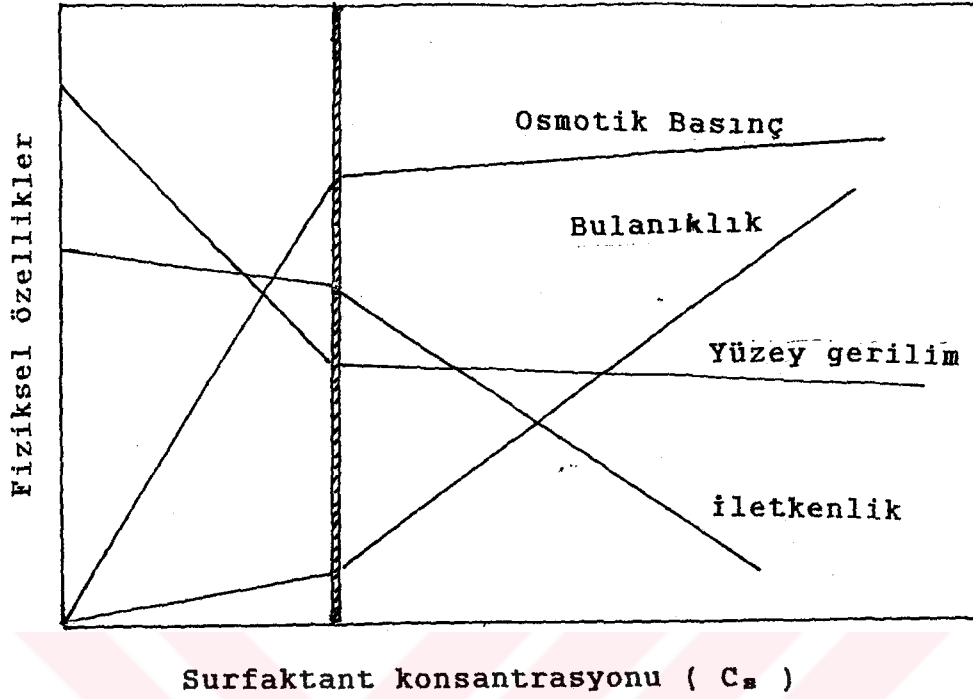
İYONİK OLMAYAN ŞURFAKTANTLAR : İyonlaşmayan surfaktantlardır. Polioksi etilen ve polioksi propilen türevleridir Polioksi etilen (3) dekanol, polioksi etilen (3) hegzadekanol.

B. DOĞAL ŞURFAKTANTLAR

Doğal olarak oluşan amfifiller basit lipitleri (örnek, karboksilik asit esterleri), kompleks lipitleri (örnek, fosfor, azot veya şeker içeren yağ asitleri) ve kolik ve deoksi-kolik gibi safra asitlerini kapsarlar.

2.2. ŞURFAKTANTLARIN ÖZELLİKLERİ

Yüzey aktif maddelerin sudaki çözeltilerinin göstermiş olduğu özelliklerin başında çözelti içersinde misel oluşturmaları gelir. Seyreltik çözeltilerde, genellikle $10^{-4}M$ 'dan daha düşük konsantrasyonlarda iyonik amfifilik maddelerin davranışı kuvvetli elektrolitlere benzer. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise, dar bir konsantrasyon aralığında, fiziksel özelliklerde az veya çok ani bir değişme gösterirler. Surfaktant konsantrasyonunun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerde böyle bir değişimin genelleşmiş diagramı Şekil 2.1 'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Surfactant konsantrasyonunun (C_s) fonksiyonu olarak bir fiziksel özellikteki değişim.

Bu davranış tipini gösteren fiziksel özellikler şunlardır: arayüzey gerilimi, elektrik iletkenliği, elektromotor kuvvet, pH, yoğunluk, spesifik ısı, viskozite ve çözeltinin optik ve spektroskopik özellikleri....vb.

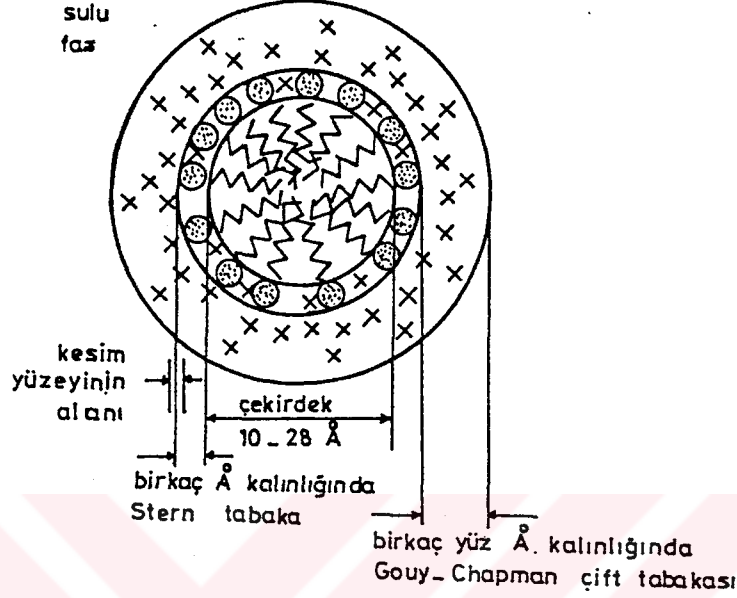
Bu ani değişimin sebebi genelde yönelmiş agregatlar veya misellerin oluşumu olarak kabul edilir. Surfactant konsantrasyonunun çok az bir miktar değişmesiyle misel konsantrasyonunun aniden arttığı konsantrasyon kritik misel konsantrasyonu (KMK) olarak bilinir. KMK uygulama alanlarında surfaktant seçiminde önemlidir. Örneğin, KMK'da deterjanların temizleme özelliği ve köpürme maksimumudur. Surfactant çözeltilerinin suda çözünmeyen maddeleri çözme ve çözündürme özelliği KMK'da başlar ve misel konsantrasyonu arttıkça artar.

2.3. MİSEL OLUŞUMU VE YAPISI

iyonik amfifilik bir misel hem şekil bakımından hemde agregasyon sayısı (miseli oluşturan surfaktantın molekül sayısı) bakımından statik olmayan sürekli değişen bir büyüklüktür. Moleküler boyutta böyle bir büyüklüğü tanımlamak çok zordur. Bunun için aşağıdaki varsayımlar yapılmak suretiyle basitleştirilmiş bir model öne sürülebilir (Aamondt , 1991).

- (1) Amfifilik agregatlar yeterli sayıda molekülden oluşurlar ki buda agregatların özelliklerini makroskopik bir sisteminkine yaklaştırır.
- (2) Miselin iç kısmının tamamıyla sıvı karakterli olduğu farz edilir. Karşıt iyonlar, yüklü bağ gruplar veya su moleküllerinin miselin içersine nüfuz etmesine müsaade edilmez.
- (3) Bir sistemde bütün misellerin aynı agregasyon sayısına sahip olduğu farzedilir.
- (4) Miselin belli bir konsantrasyona kadar küresel olduğu farzedilir.
- (5) Miseldeki bütün moleküller , misel ve çevreleyen su arasındaki arayüzeyde en azından bir parçasıyla tutunmuştur. Miselin iki bölgeden oluştuğu varsayılır. Çekirdek olarak adlandırılan iç bölge ve palisade tabakası olarak adlandırılan dış bölge.

Bu varsayımlara dayanılarak bir misel iki boyutlu uzayda şematik olarak Şekil 2.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Küresel iyonik bir miselin bölgelerinin iki boyutlu şematik gösterilişi.

(X) Karşıt iyonlar, (⊙) baş gruplar, (~~~~) hidrokarbon zinciri.

Böyle tipik bir misel ortalama $12-30\text{Å}$ yarıçaplıdır ve 20-100 monomerden oluşmuştur. Genellikle KMK yakın konsantrasyonlarda misel kabaca küreseldir. Miselin iç kısmında hidrofobik kısmın toplandığı çekirdek $10-28\text{Å}$ çapındadır. Yüklü baş gruplar Stern tabakası veya palisade tabakası olarak bilinen yoğun bölgeye yerleşmiş ve misel-su arayüzeyinde su molekülleri ile temasta ve hidrate haldedir.

Karşıt iyonların çoğu Gouy Chapman elektriksel çift tabakada yerleşmişler ve yüklü agregattan tamamıyla ayrılmışlardır. Bunlar çözelti içerisinde iyonlar ile yer değiştirebilirler.

2.4. TERMODİNAMİK MODEL

iyonik surfaktant içeren sistemlerde , özelliklerin tayininde elektrostatik etkileşimler önemli bir rol oynar. Micseller taşıdıkları yüklü baş grupların varlığından dolayı elektrik yükü taşırlar, yani elektrikle yüklü kolloid taneciklerdir. Bundan dolayı elektrostatik serbest enerjiye sahiptirler. Poisson-Boltzman eşitliği iyon-iyon etkileşimlerini tanımlamak için kullanılır. Agregatların birim yüzey yük yoğunluğuna sahip olduğu düşünülür.

Elektrostatik serbest enerji iki kısma bölünebilir. ilki enerji terimi

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int \rho \Phi dV = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \int (V \Phi)^2 dV \quad \dots\dots(1)$$

Burada ρ - yük yoğunluğu

Φ - elektrostatik potansiyel

ϵ_0 - boşluktaki geçirgenlik

ϵ_r - suyun dielektirik sabitidir.

ikinci kısım, su ile uniform olmayan bir şekilde dağılmış ortak ve karışıt iyonların karışımından ortaya çıkan entropi terimidir.

$$- T S_{mix} = N_A k T \left[\sum_i c_i [\ln(c_i/c_0) - 1] dV \right] \quad \dots\dots(2)$$

N_A - Avagadro sayısı

k - Boltzman sabiti

T - Temperatur

c_i - i iyonunun konsantrasyonu

c_0 - su konsantrasyonudur.

Bir sistemde farklı bileşenlerin kimyasal potansiyele elektrostatik katkısı serbest enerji ifadelerinden çıkarılabilir.

Bir amfifiliğin sulu bölgede kimyasal potansiyele katkısı

$$\mu_{a^{el}} = kT \ln (C_{ao}/C_o) \quad \dots\dots\dots(3)$$

C_{ao} amfifilik konsantrasyonudur.

Palisade tabakasında bir amfifilik veya solubilizate molekül için kimyasal potansiyel şöyledir.

$$\mu_j^{el} = z_j e \Phi_A - \frac{V_j}{V_{mic}} \left[E_{el} + kT \sum (n_i w - V_{wt} N_A C_{io}) + \frac{2E_{el} b_1}{3(b-b_1)} \right] \quad \therefore (4)$$

i indeksi amfifilik veya solubilizate'yi belirtir.

Φ_A miselin yüzeyindeki elektrostatik potansiyel

z_j, V_j j molekülünün yükü ve hacmi

b_1 çekirdek yarıçapı

b_2 miselin toplam yarıçapı

n^w bir selin sulu kısmında i iyonlarının sayısı

V_{wt} selin sulu kısmının hacmi

E_{el} elektrostatik enerji değerini belirtir.

Çekirdek bölgesi için solubilizatenin kimyasal potansiyeli şöyledir.

$$\mu_s^{el} = - \frac{V_s}{V_{mic}} \left[E_{el} + kT \sum (n_i w - V_{wt} N_A C_{io}) + \frac{2E_{el} (b^3 - b_1^3)}{3b_1^2 (b - b_1)} \right] \quad \therefore (5)$$

Palisade tabakasında solubilizate ve surfaktant arasında önemli bir karışım entropisi vardır. Basit olarak entropi şöyle yazılabilir.

$$- T S_{mix} = N_A k T \sum_j n_j \ln \phi_j \quad \dots\dots\dots (6)$$

n_j ve ϕ_j palisade tabakasında j molekülünün sayısı ve hacim kesridir. Amfifilik ve solubilizatenin kimyasal potansiyele katkısı yaklaşık olarak şöyle yazılabilir.

$$\mu_j^{mix} = k T \ln \phi_j \quad \dots\dots\dots (7)$$

Suda, agregatlarında bir karışım entropisi vardır. Bu entropi düşük amfifilik konsantrasyonlarda (KMK yakınında) diğer enerji dağılımları ile karşılaştırmada önemli olabilir, yüksek konsantrasyonlarda ise daha az önemlidir. Karışım entropisi hesabında misel-misel etkileşimine elektrostatik katkı ihmal edilir.

Arayüzey enerjisi= Misel ve miseli çevreleyen ortam arasındaki temastan ara yüzey enerjisi yazılabilir.

$$G_s = \gamma n_{mis} A \quad \dots\dots\dots (8)$$

Burada,

n_{mis} - miselin sayısı

A - misel başına arayüzey alanı

γ - yüzey gerilim boyutlu orantı sabitidir.

Deneysel neticelere dayanan hesaplamalardan γ sabiti, bir çok farklı faz için yaklaşık $18 \text{ m} / \text{m}^2$ olarak bulunmuştur.

Palisade tabakada kimyasal potansiyele katkı

$$\mu_{js}^s = \gamma \frac{V_j}{b} \left(3 + \frac{b_1}{(b-b_1)} \right) \quad \text{dir.} \quad \dots\dots\dots(9)$$

j- palisade tabakada amfifilik veya solubilizateyi belirtir.

Çekirdekten solubilizatenin katkısı ise

$$\mu_{ss}^s = \gamma \frac{V_s}{b} \left(3 - \frac{b^3 - b_1^3}{b_1^2 (b - b_1)} \right) \quad \text{dır.} \quad \dots\dots(10)$$

Her ne kadar çekirdek molekülleri su ile temasta değilse-lerde, μ_{ss}^s sıfır değildir. Çünkü çekirdeğe bir molekülün girişi, palisade tabakasında moleküller için baş grup başına arayüzey alanını ve miselin boyutunu değiştirir.

Farklı Bölgeler Arasında Standart Potansiyeldeki Farklar

iki ayrı ortamda, palisade tabakası ve suda bir amfifilik için standart kimyasal potansiyele ($\Delta\mu_a^\circ$) büyük bir katkı "hidrofobik etkileşim" olarak isimlendirilen su temasındaki farktan gelir.

Çekirdek bölgesindeki ve palisade tabakasındaki solubilizate bir molekül arasında standart kimyasal potansiyelde bir fark vardır. ($\Delta\mu_{p-c}^\circ$) Bu fark palisade tabakası ve miselin dışındaki suda solubilizate moleküller arasında hidrojen bağları gibi kısa alan etkileşiminden gelir. Bir alkol molekülünün, palisade tabakasında suya karşı ara yüzeyde polar OH

gruplarının çözünmesinden dolayı hidrokarbondan daha düşük $\Delta\mu^{\circ}_{p-c}$ değerine sahip olması beklenilir.

$$\mu^{\circ}_{p-c} = (\gamma_{mac} - \gamma)A_s + \mu_{mix} \quad \dots\dots(11)$$

Burada

γ_{mac} - Makroskopik ara yüzey gerilimi

A_s - Solubilizate molekül için minimum ara yüzey alanı

γ - Orantı sabiti

μ_{mix} - düzeltme terimidir.

Toplam kimyasal potansiyel :

Kimyasal potansiyellere değişik katkıların toplamı, toplam kimyasal potansiyel için aşağıdaki ifadeleri verir. Sulu bölgede bir amfifilik için toplam kimyasal potansiyel;

$$\mu_a = \mu_a^{\circ} + \Delta\mu_a^{\circ} + \mu_a^{el}$$

Miselde bir amfifilik ve solubilizate için toplam kimyasal potansiyel ise şöyledir,

$$\mu_j = \mu_j^{\circ} + \mu_j^{el} + \mu_j^{mix} + \mu_j^{Hs} + \mu_j^s + (\Delta\mu^{\circ}_{p-c})$$

μ_j° -palisade tabakasında bir amfifiliğin veya çekirdek bölgesinde bir solubilizatenin standart kimyasal potansiyelidir. μ_j^{Hs} - farklı komponentler için kimyasal potansiyele katkidir. $\Delta\mu^{\circ}_{p-c}$ yalnız palisade tabakasında solubilizate için ilave edilmiştir.

2.5. MİSEL İÇERSİNDE SOLUBİLİZATE 'NİN DAĞILIMI

Bir amfifilik molekülün farklı özellikleri kadar bir solubilizate molekülün farklı moleküler özellikleride çözündürleştirmeye etki eder. ilk molekülün çekirdek içersinde çözün-

me olasılığı yüksektir. Çekirdek bölgesine bu yüksek eğilim oradaki hidrofobik ortamdan dolayıdır. Çekirdeğe bir tek molekülün ilavesiyle misel bir hayli büyüyebilir. Bir oktan molekülü misel çekirdeği içine girdikten sonra miselin yarıçapı $4A^\circ$ artabilir (Aamodt vd, 1991).

Palisade tabakada misel ve çevreleyen su arasındaki molekül başına ara yüzey alanı misel büyürken azalacaktır. Diğer taraftan yüklü baş gruplar arasındaki elektrostatik itme birbirlerine yaklaşıırken artacaktır. Bu kısmen ara yüzey enerjisinin azalmasından dolayı gelen etkiyi engelleyecek fakat yine de ara yüzey enerjisinin azalışı, elektrostatik serbest enerjideki artıştan daha büyük olacaktır. Bunun sebebi saf bir surfaktant miselinin bir surfaktant molekülünün uzunluğuyla verilen, onun maksimum küresel yarıçapına sahip olmasıdır. Optimum yarıçap (baş grup başına alan) elektrostatik serbest enerji ve yüzey enerjisi arasındaki dengeyle tayin edilir

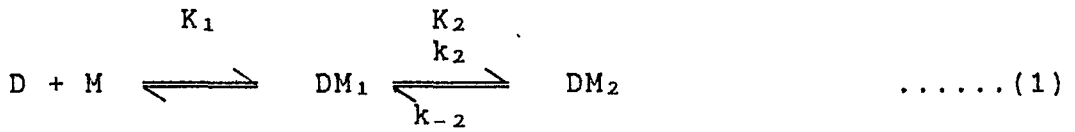
Bir miselde çözünürleştirilmiş molekülün dağılımı çözünürleştirilmiş molekülün kimyasal özelliklerine bağlıdır. Hidrokarbonların miselin içerisinde, polar moleküllerin örneğin, uzun zincirli alkollerin palisade tabakasında çözünürleştirilmesi genel olarak söylenebilen kuraldır.

2.6. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME MEKANİZMASI

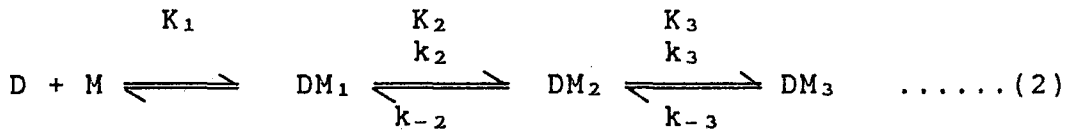
Surfaktant çözeltilerinde boyanın çözünürleştirilmesi ile ilgili bazı mekanizmalar önerilmiştir . Hoffmann (1975) boya-surfaktant ion çiftlerinin hızlı teşekkülünün, boya içeren bir misel oluşuncaya kadar ion çifti etrafında surfaktant monomerinin adım adım toplanmasıyla devam ettiğini öne sürdü.

Robinson ve arkadaşları (1975,1976) ise 10 alkil AO-SDS sistemleri için reaksiyon eğrisinin yaklaşık olarak tek eksponensiyel fonksiyon ile karakterize edildiğini ve birinci derece hız sabitinin alkil zinciri boyutunun artmasıyla önemli derecede arttığını gözlemişlerdir. Hoffmann'ın teklifine karşı onların gözlemleri, böyle bir prosesin hızlı ve boya yapısından bağımsız olmasından dolayı misel ayrılmasının bir hız tayin adımı olduğunu ispat eder. Bu sebepten, onlar misel yüzeyinde boyanın hızlı adsorpsiyonunun miselin hidrofobik bölgesinde boyanın yavaş nüfusu ile devam ettiği bir başka mekanizma öne sürdüler ; hız sabitinin konsantrasyona bağlılığı yavaş adımda beklenenler ile uydu.

Kubota ve arkadaşları (1990) SDS misellerinde AO ve 10 alkil türevinin çözünürleştirilmesinde aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir. AO için;



AO ve 10 alkil türevi için;



Burada,

D - boya

M - misel yüzeyi

DM_i- i.boya-surfaktant kompleksi

k_i - i.adım için denge sabiti

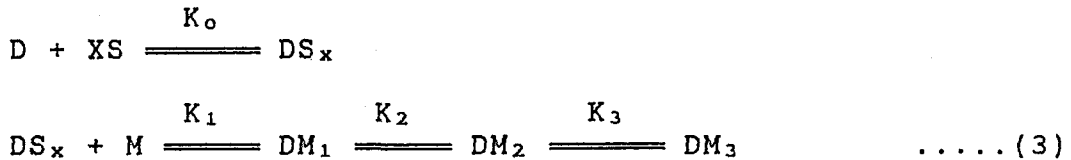
k_i, k_{-i} - i.adım için ileri ve geri hız sabitleridir.

ilk adım misel yüzeyinde boyanın adsorpsiyonunu, daha sonrakiler kompleksin izomerizasyonunu tayin edebilir. Misele boyanın ilk bağı doğal halde elektrostatik olarak düşünüldüğünden, her bir miselde tek bir yer sınırlaması yoktur.

Genelde bimoleküler adsorpsiyon adımı izomerizasyon adımı-
mından daha hızlıdır. $[M] \gg [D]$

Takeda ve arkadaşları (1974), SDS miselleri içeren gözelti-
lerle pinasiyanol çözeltisi karıştırıldığı zaman bir surfaktans-boya tuzunun karakteristik adsorpsiyon bandının görüldüğünü ve bunun zamanla boyanın monomer bandı ile devamlı olarak yer değiştirdiğini buldular. SDS miselinde pinasiyanol'un çözünürleştirme kinetiğini yorumlamak için, sonradan miselin palisade tabakasına nüfus eden bir tuzun hızlı başlangıç teşekkülünü farz ettiler.

Sistemlerde tuz teşekkülü ile ilgili bilgiler spektroskopik yada kinetik metodlarla elde edilemez. Her ne kadar bunun çok hızlı bir proses olduğu tahmin ediliyor ise de, tuz teşekkülünün bazı olasılıklarını incelemek dikkate değer görülür. Böyle bir durumda aşağıdaki şema düşünülmelidir.



S - bir surfaktant monomeri

DS_x - surfaktant moleküllü bir boya tuzu

x - küçük bir sayı

K_0 - tuz teşekkülü için denge sabitidir.

Eğer misel yüzeyinde tuz teşekkülünün ve tuzun adsorpsiyonunun her ikisinin hızlı olduğunu farz edersek izomerizasyon adımları için zaman sabitlerini bulabiliriz.

Eğer tuz teşekkülü üstün gelerek oluşursa yani ($K_0[S]^x \gg 1$), şema 2 ve şema 3 kinetik olarak ayırtedilemez. K_1 tuzun (DS_x) adsorpsiyonu için denge sabitidir. Pozitif bir yüke sahip D, nötral veya negatif yüklü DS_x 'den daha fazla negatif yüklü misel yüzeyine girebilir. DS_x için, K_1 değeri D için olandan daha küçük beklenilir. Buradan, hidrofobik değil elektrostatik etkileşimlerin adsorpsiyon prosesine büyük katkıları olduğu ileri sürülür. Kısa alkil zincirli olanların şema 2 'ye göre, uzun alkil zincirli olanların ise şema 3 'e göre çözünürleştirme kinetiğine katkı yaptığı görülür.

K_2 bütün boyalar için benzer bir değere sahiptir. İkinci adımın ileri ve geri hız sabitleri (k_2 ve k_{-2}) alkil zincir uzunluğunun artmasıyla tedricen azalır, fakat alkil zinciri ikinci adımın aktivasyonu için önemli bir rol oynar. Mümkün bir mekanizma, miselin yüzey tabakaları içinden bir alkil zincirinin kısmi nüfusunu içeren bir misel yüzeyinde boyanın yeniden yönelmesidir. Bu proses alkil zincirini çevreleyen hidrate su moleküllerinin terkedilmesiyle beraber yürür. Bu sebepten, ikinci adım için hız sabitlerinin artan alkil zincir boyutuyla azalması beklenilir.

Üçüncü adım için denge ve hız sabitlerinin her ikisinde bir hayli alkil zincirinin uzunluğuna bağlıdır. Alkil grubunun

boyutunun artmasıyla k_3 ve k_{-3} azalırken, K_3 artar. Bu da kompleksin son şeklinin hidrofobik kuvvetlerle sabitleştiğini belirtir. Miselin içindeki hidrofobik yere misel yüzeyinden bir alkil zincirinin göçü üçüncü adımı tayin eder.

Netice olarak, stopped flow tekniği ile yapılan kinetik çalışmaları bir miselde boyanın çözünürleştirilmesini, misel yüzeyinde boyanın başlangıçta hızla adsorplandığı ve sonra biri misel yüzeyinde boyanın yeniden yönelmesi diğeri miselin içindeki hidrofobik bölgeye alkil zincirinin göçü olan iki ardışık izomerizasyon adımından ibaret olduğunu açıklamıştır.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

a) Sudan Red B ($C_{24}H_{20}N_4O$)

Deneylerde kullanılan Color Index numarası 26110 olan Sudan Red B Fluko Chemica A.G den sağlanmış olup asetonda yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

b) Yağ asitleri

Oktanoik asit sodyum tuzu (sodyum kaprilat) $[CH_3(CH_2)_6CO_2Na]$

Dekanoik asit. Kaprik asit $[CH_3(CH_2)_8CO_2H]$

Dodekanoik asit. Laurik asit $[CH_3(CH_2)_{10}CO_2H]$

Tetradekanoik asit. Mıyristik asit $[CH_3(CH_2)_{12}CO_2H]$

Yukarıdaki yağ asitleri ve sodyum kaprilat Aldrich Chemical Company.Inc'den sağlanmış olup doğrudan kullanılmıştır.

Hekzadekanoik asit. Palmitik asit $[CH_3(CH_2)_{14}CO_2H]$

Luctor Baarn ürünü olup doğrudan kullanılmıştır.

Octadekanoik asit. Steraik asit $[CH_3(CH_2)_{16}CO_2H]$

Eterde yeniden kristallendirilerek saflaştırılıp kullanılmıştır.

c) iletkenlik suyu:

Laboratuvarda kurduğumuz düzeneikle iletkenlik suyu tarafımızdan elde edilmiştir.

d) Aseton (C_3H_6O):

Çalışmada yoğunluğu 0.789 g/cm^3 , kırılma indisi 1.358 olan Merck A.G'den temin edilen aseton kullanılmıştır.

e) Elektrolitler :

Sodyum Hidroksit ($NaOH$)

Sodyum Klorür ($NaCl$)

Sodyum Bromür ($NaBr$)

Sodyum Sülfat (Na_2SO_4)

Sodyum Tiyosiyonat ($NaSCN$)

Sodyum Karbonat (Na_2CO_3)

Bu elektrolitler Merck A.G'den sağlanmıştır.

3.2. KULLANILAN ALETLER

3.2.1. SPEKTROFOTOMETRE

Çözücüde ve surfaktant çözeltisinde çözündürülmüş boyanın absorpsiyon spektrumu ölçümleri, Shimadzu UV-160 A spektrofotometresi yardımıyla yapıldı. Spektrofotometreye bağlı termostattaki su $(25 \pm 0.1)^\circ C$ da sabit sıcaklıkta spektrofotometredeki hücre ceketinde dolaştırıldı. Yol uzunluğu 10 mm olan kuarz hücre kullanıldı.

3.2.2. ÇALKALAMALI SU BANYOSU

Çalışmada Köttermann Labortechnik çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır. Bu alet 10 ayrı derecede 0 ile 250 salınım/

dakıka arasında ayarlanabilir çalkalama yapacak ve tank içer-
 sindeki suyu (veya kaynama noktası yüksek olan bir maddeyi)
 0 ile 120°C arasında kontrol edebilir özelliktedir . Deneme
 sırasında 7 numaralı 175-180 salınım /dakika çalkalama hızı
 ve 25°C daki termostat sıcaklığı seçilmiştir.

3.2.3. İLETKENLİK SUYU HAZIRLAMA DÜZENEĞİ

Laboratuvarda buhar destilasyon cihazına benzer düzenek
 kurulmuştur. Düzenek genelde balonlar ve yoğunlaştırıcıdan i-
 barettir. Yoğunlaştırıcının i borusu Pyrex camdan yapılmış-
 tır. Kıvrık ek sayesinde yoğunlaştırıcıdan szlen destilas-
 yon pisliği nlenmiştir. Destilasyon hızını arttırmak için
 bağlantı boruları korunmuştur. Düzeneğin şekli ileride deney
 kısmında verilmiştir.

3.2.4. KONDUKTOMETRE

Bu alışmada WTW D 8120 Weilheim LBR 40 konduktometre
 kullanılmıştır. Konduktometre 4 Khz de 0-10⁴ μ mho ve 40 Hz de
 10⁻² - 10 ohm aralıklarında okuma yapmaktadır. Hem iletkenlik
 hemde direnç ölçebilen konduktometrenin elektrodu LTA 100
 model olup pil sabiti $k=1.03 \text{ cm}^{-1}$ dir.

3.2.5. ANALİTİK TERAZİ

Çalışmada Sauter marka D 7470 dijital göstergeli analitik terazi kullanılmıştır. Terazi 200 grama kadar 0.1 mg hassasiyetle okuma yapabilmektedir. Terazide bulunan ön tartım sistemi tartma süresini çok kısaltır.

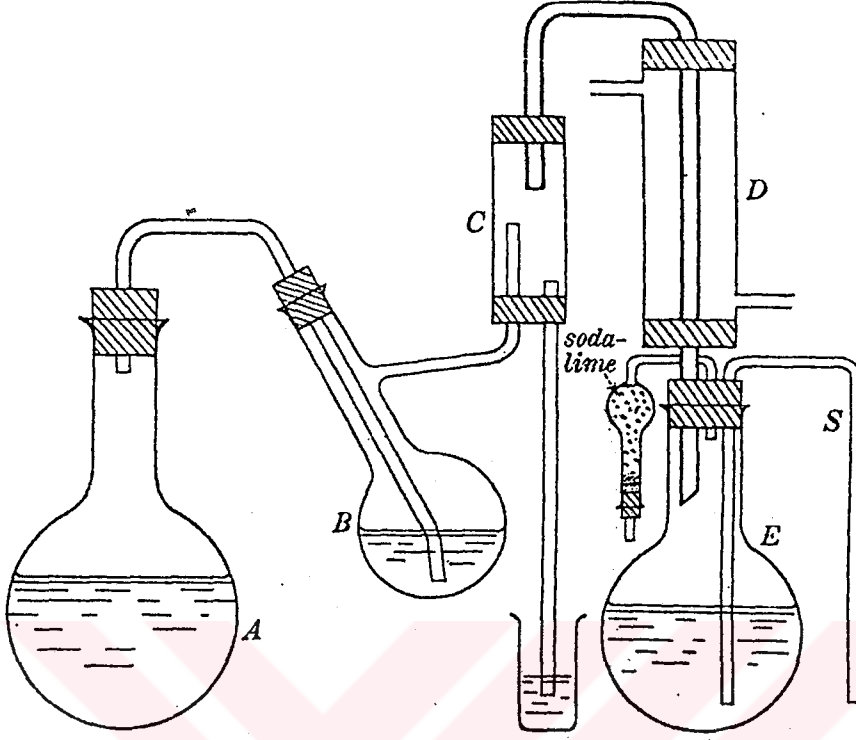
3.2.6. ISITICI VE MANYETİK KARIŞTIRICI

Bu çalışmada Elektro-Mag yapımı M 22 tipi 200°C'ta kadar 10 ayrı derecede ısıtma yapabilen ısıtıcı kullanılmıştır. Isıtıcı aynı zamanda 10 ayrı derecede manyetik karıştırma da yapabilmektedir. Sabun çözeltilerinin iletkenliklerini ölçerken , deney kabındaki karışım teflonla kaplı mıknatıs yardımı ile karıştırılmıştır.

3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1. İLETKENLİK SUYUNUN HAZIRLANMASI

Gerek yağ asitlerinden yağ asidi tuzlarının hazırlanmasında, gerekse tüm sabun ve elektrolit çözeltilerde laboratuvar da hazırladığımız iletkenlik suyu kullanılmıştır. Normal destile suda amonyak ve karbondioksit gibi istenmeyen bazı maddeler bulunmaktadır. Kendall'ın(1916) izlediği yolla istenmeyen bu maddeler destilasyondan hemen sonra yapılan alkali permanganat işlemi ile giderilmiştir. Buhar destilasyonuna benzer uygun düzenek Şekil 3 .1 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 iletkenlik suyun hazırlanması

A balonunda 2lt destile suya 100ml doymuş potasyum permanganat çözeltisi ve bir parça potasyum hidroksit ilave edilmiştir. Çözelti B balonuna gelmeden önce 5-10 dakika kuvvetli bir şekilde kaynatılmıştır. Alkali sıçramasını önlemek için B balonundaki 50-100ml destilatın yoğunlaşması beklenmiş ve daha sonra B balonu altına küçük bir ısıtıcı yerleştirilerek B'de yoğunlaşma önlenmiştir. Su istenmeyen maddelerden temizlenmiş olarak yoğunlaştırıcıdan alınmıştır. Bu şekilde elde edilen iletkenlik suyunun konduktometrede ölçülen iletkenliği $6.5 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 'dir.

3.3.2. YAĞ ASİTLERİNDEN SAF SABUN ELDESİ

Çalışmada kullandığımız yağ asitlerinden sadece sodyum kaprilat yağ asidi tuzu halinde satın alınmış olup, diğerleri saf yağ asididir.

Elde etmek istediğimiz saf sabunun yağ asidi eşdeğer miktar da hassas terazide tartılmış ve büyük bir behere konulmuştur. Beher termostatlı su banyosuna yerleştirilip yağ asidi eriyinceye kadar (70-80°C) ısıtılmıştır. Yine eşdeğer miktarda tartılmış NaOH, iletkenlik suyunda çözüldükten sonra bu eritilmiş yağ asidi karışımına devamlı karıştırılarak ilave edilmiştir. Sabunlaşma ilerledikçe sıcaklık 1 saat sabit tutularak karıştırmaya devam edilmiş, daha sonra oluşan sabun bir gece beherde bekletilmiş, ertesi sabah beherden alınıp desikatörde kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan ve toz haline getirilen sabun kullanılmak üzere desikatörde bekletilmiştir.

3.3.3. İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

Elde edilen ve elde mevcut yağ asidi Na tuzlarının suda ki çözeltilerinin çeşitli konsantrasyonlardaki 25°C'de iletkenlikleri konduktometre ile ölçülmüştür. 25°C sabit sıcaklıktaki surfaktant 50 ml'lik bir behere konulmuş ve beher homojenliği sağlamak için magnetik karıştırıcıda devamlı karıştırılmıştır. Pil sabiti 1.03 olan konduktometrenin elektrodu çözeltiye daldırılarak iletkenlik μmho cinsinden okunmuştur. Ekvivalent iletkenliğe (Λ) çevrilen değerler ve konsantrasyon arasında çizilen grafikler her bir surfaktant çözeltisi için KMK değerleri bulunmuştur.

3.3.4. ÇÖZÜNÜRLÜK ÖLÇÜMLERİ

Surfaktant çözeltisi içerisinde miselin oluşturmaya başladığı konsantrasyon olan KMK üzerindeki surfaktant konsantrasyonlarında Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesini sağlamak üzere bir stok surfaktant çözeltisi yapılmış ve bu stok çözelti belli hacimlerde seyreltilerek çeşitli konsantrasyonlu surfaktant çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler, içerisinde belli miktar tartılmış Sudan Red B bulunan 50ml'lik şifli erlenlere yerleştirilmiş ve bu erlenlerde 25°C sabit sıcaklıktaki çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Su banyosunda 2-3 gün çalkalanarak çözünürlük dengesine ulaşıldıktan sonra 1 gece dinlendirilmeye bırakılmıştır. Dinlendirilmiş berrak çözeltiden 2.5ml puarlı pipetle çekilerek ve %50'lik asetonla 1/1 oranında seyreltilerek Shimadzu UV 160-A spektrometresinde absorban ölçülmüştür. Aynı çözeltinin farklı yerlerinden alınmış 4-5 ölçümün absorbanları okunmuş ve bunların ortalaması alınmıştır. Ayrıca Sudan Red B ilave edilmeden hazırlanan referans çözeltilerinde absorbanları ölçülmüştür. Aynı işlemler surfaktant çözeltilerine NaCl, NaBr, Na₂SO₄ ve NaSCN ilave edilerek tekrarlanmıştır.

Farklı iki surfaktantı eşmolar oranda karıştırmakla oluşturulan karışık misellerde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi ve çözünürleştirme üzerine elektrolitlerin etkisi de aynı yöntemle ölçülmüştür.

Sudan Red B'nin bilinen miktarını asetonda çözmekle elde edilen çözeltilerin absorban değerleri ve çözünmüş Sudan Red

B miktarı arasında çizilmiş kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak tüm çözeltilerde çözünürleştirilmiş boya miktarı hesaplanmıştır. Çözünürleştirilmiş boya miktarının ilave edilen elektrolitlerle ve karışık misellerde nasıl değiştiği gözlenmiştir.

3.3.5. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME LİMİTİ, ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME GÜCÜ VE KRİTİK MİSEL KONSANTRASYONU

Verilen konsantrasyonlarda NaCl_0 ve NaCl_2 çözeltileri cam kapaklı 100ml'lik erlenlere yerleştirilmiş ve üzerlerine değişen miktarda Sudan Red B ilave edilmiştir. Çözünürleştirme dengesine ulaşıncaya kadar 25°C 'da termostatlı çalkalayıcıda 2 gün çalkalanmış ve 1 gece dinlendirilmiştir. Dengeye ulaştıktan sonra spektrofotometrede optik yoğunluklar okunmuş, boya konsantrasyonu ve optik yoğunluk arasında çizilen grafikten yararlanılarak çözünürleştirme limiti bulunmuştur. Grafikte görülen iki lineer doğrunun kesim noktasının absisi çözünürleştirme limitini vermiştir.

Değişik surfaktant konsantrasyonunda çözünürleştirme limitleri bulunmuş ve bu değerler ile surfaktant konsantrasyonu arasında grafik çizilmiştir. Grafikte görülen lineer doğrunun eğiminden çözünürleştirme gücü hesaplanmıştır. Ayrıca doğrunun absisi kesim noktasındanda surfaktant çözeltisinin KMK bulunabilir.

3.3.6. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME LİMİTİ ÜZERİNE ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ

içerisinde belli molar konsantrasyonda elektrolit içeren belli konsantrasyondaki NaCl_0 çözeltisine değişen miktarlarda (mol/l) Sudan Red B katılarak bir önceki işlemler uygulanmış ve optik yoğunluklar okunmuştur. Boya konsantrasyonu ve optik yoğunluklar arasında çizilen grafikten, ilave edilen elektrolitlerin çözünürleştirme limiti üzerine yaptığı etki araştırılmıştır.

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1 SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNİN KRİTİK MİSEL

KONSANTRASYONLARININ BULUNMASI

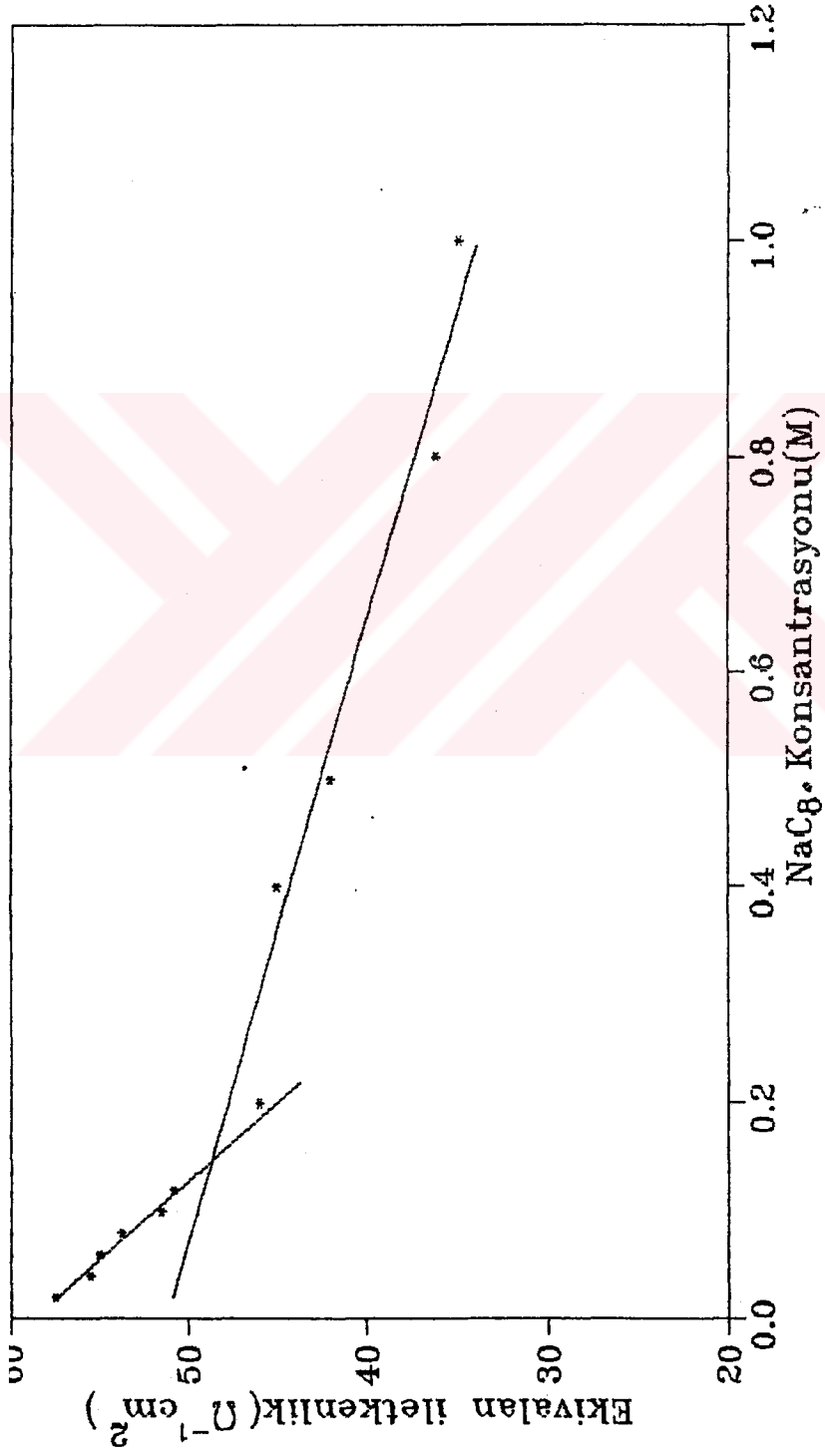
Bu çalışmada aşağıdaki surfaktant çözeltileri ile çalışılmıştır.

Sodyum Kaprilat (NaC_8)	Sodyum Kaprat (NaC_{10})
Sodyum Laurat (NaC_{12})	Sodyum Miristat (NaC_{14})
Sodyum Palmitat (NaC_{16})	Sodyum Stearat (NaC_{18})

Surfaktant çözeltilerinin molar konsantrasyonları tedricen arttırılarak 25°C 'da iletkenlikleri ölçülmüş ve Tablo 4.1-6'da verilmiştir. Bu değerlerden yararlanılarak konsantrasyonla iletkenliğin değişimini gösteren Şekil 4.1-6 çizilmiştir.

Tablo 4.1 NaC_8 sulu çözeltilerinin çeşitli molar konsantrasyonlarda 25°C 'da öz ve ekivalan iletkenlikleri

NaC_8 Kons(M)	Öz iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}$)	Ekivalan iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}^2$)
0.02	$1.15 \cdot 10^{-3}$	57.50
0.04	$2.22 \cdot 10^{-3}$	55.50
0.06	$3.30 \cdot 10^{-3}$	55.00
0.08	$4.30 \cdot 10^{-3}$	53.75
0.10	$5.15 \cdot 10^{-3}$	51.50
0.12	$6.10 \cdot 10^{-3}$	50.83
0.20	$9.20 \cdot 10^{-3}$	46.00
0.40	$1.80 \cdot 10^{-2}$	45.00
0.50	$2.10 \cdot 10^{-2}$	42.00
1.00	$3.50 \cdot 10^{-2}$	35.00



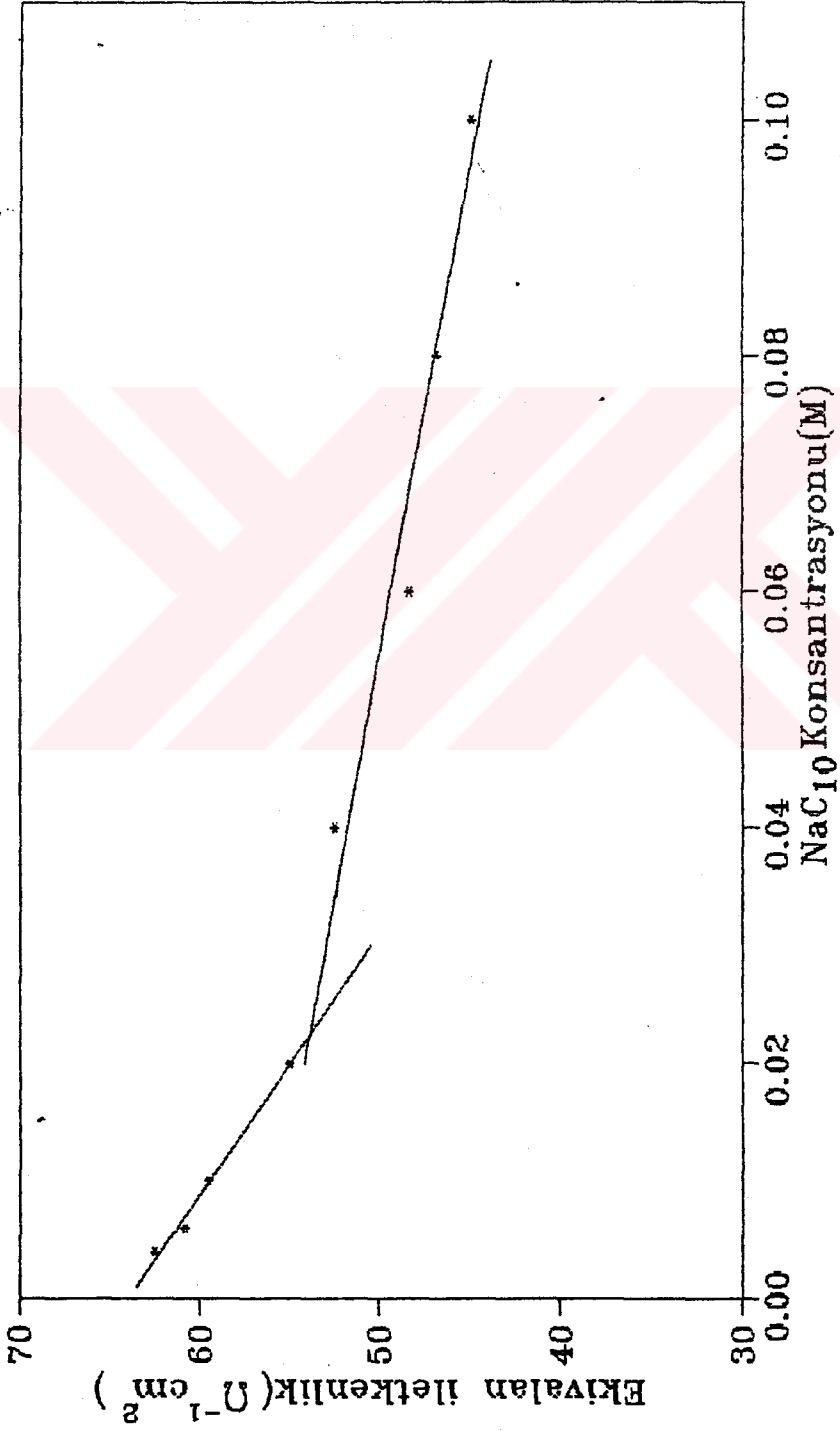
Şekil 4.1 25°C 'da sodyum kaprilat sulu çözeltisinin iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi.

Tablo 4.2 NaCl₀ sulu çözeltilerinin çeşitli molar konsantrasyonlarda 25°C'da öz ve ekivalan iletkenlikleri

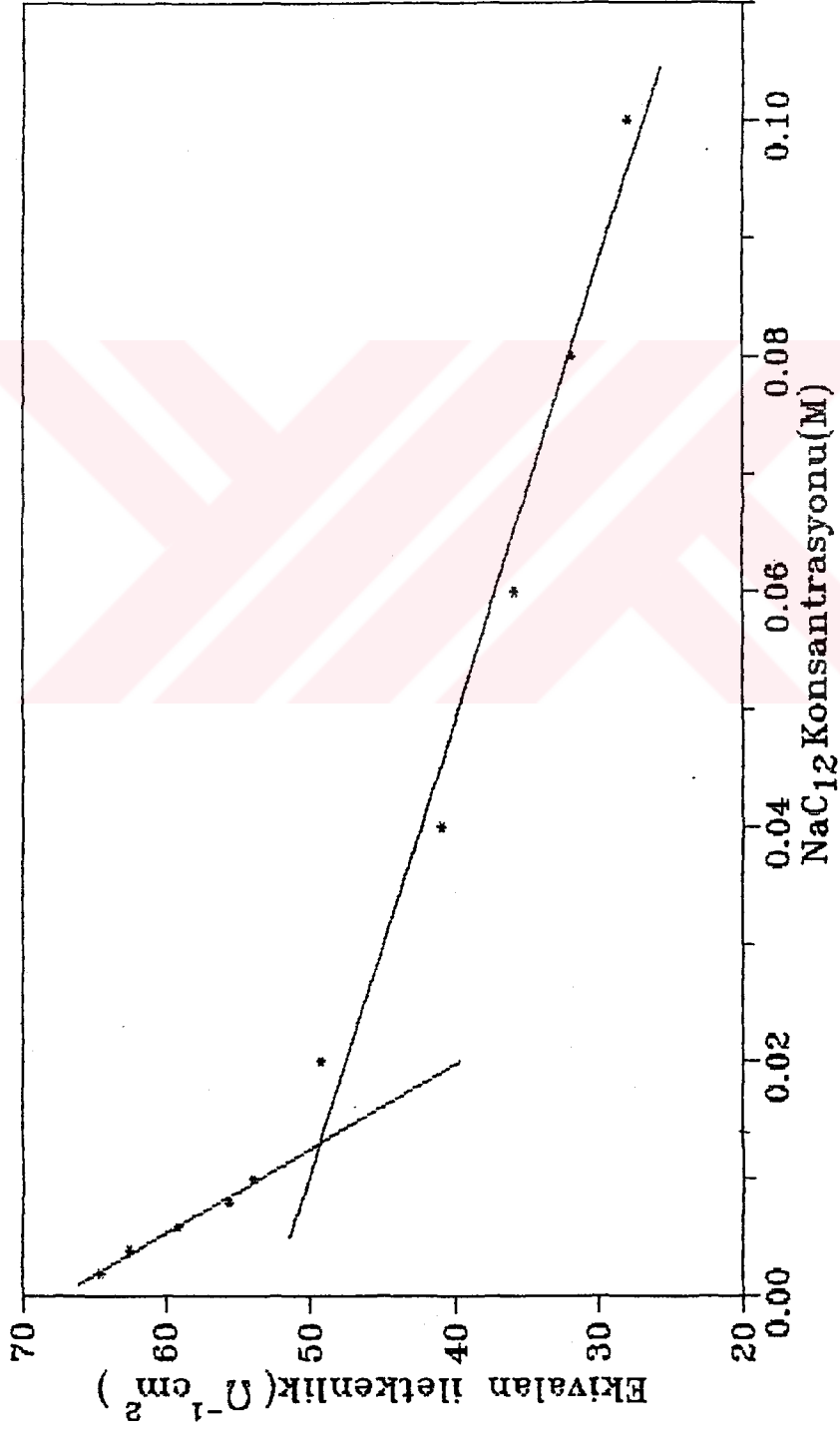
NaCl ₀ Kons(M)	Öz iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}$)	Ekivalan iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}^2$)
0.004	$2.50 \cdot 10^{-4}$	62.50
0.005	$3.20 \cdot 10^{-4}$	64.00
0.006	$3.55 \cdot 10^{-4}$	60.83
0.010	$4.50 \cdot 10^{-3}$	59.50
0.020	$1.10 \cdot 10^{-3}$	55.00
0.040	$2.10 \cdot 10^{-3}$	52.50
0.060	$2.90 \cdot 10^{-3}$	48.33
0.080	$3.75 \cdot 10^{-3}$	46.88
0.100	$4.50 \cdot 10^{-3}$	45.00

Tablo 4.3 NaCl₂ sulu çözeltilerinin çeşitli molar konsantrasyonlarda 25°C'da öz ve ekivalan iletkenlikleri

NaCl ₂ Kons(M)	Öz iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}$)	Ekivalan iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}^2$)
0.002	$1.29 \cdot 10^{-4}$	64.50
0.004	$2.50 \cdot 10^{-4}$	62.50
0.006	$3.55 \cdot 10^{-4}$	59.10
0.008	$4.24 \cdot 10^{-4}$	55.62
0.010	$5.40 \cdot 10^{-4}$	54.00
0.020	$9.85 \cdot 10^{-4}$	49.25
0.040	$1.64 \cdot 10^{-3}$	41.00
0.060	$2.15 \cdot 10^{-3}$	35.83
0.080	$2.55 \cdot 10^{-3}$	31.88



Şekil 4.2 25°C 'da sodyum kaprat sulu çözeltisinin iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi.



Şekil 4.3 25°C 'da sodyum laurat sulu çözeltisinin iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi.

Tablo 4.4 NaCl sulu çözeltilerinin çeşitli molar konsantrasyonlarda 25°C da öz ve ekivalan iletkenlikleri

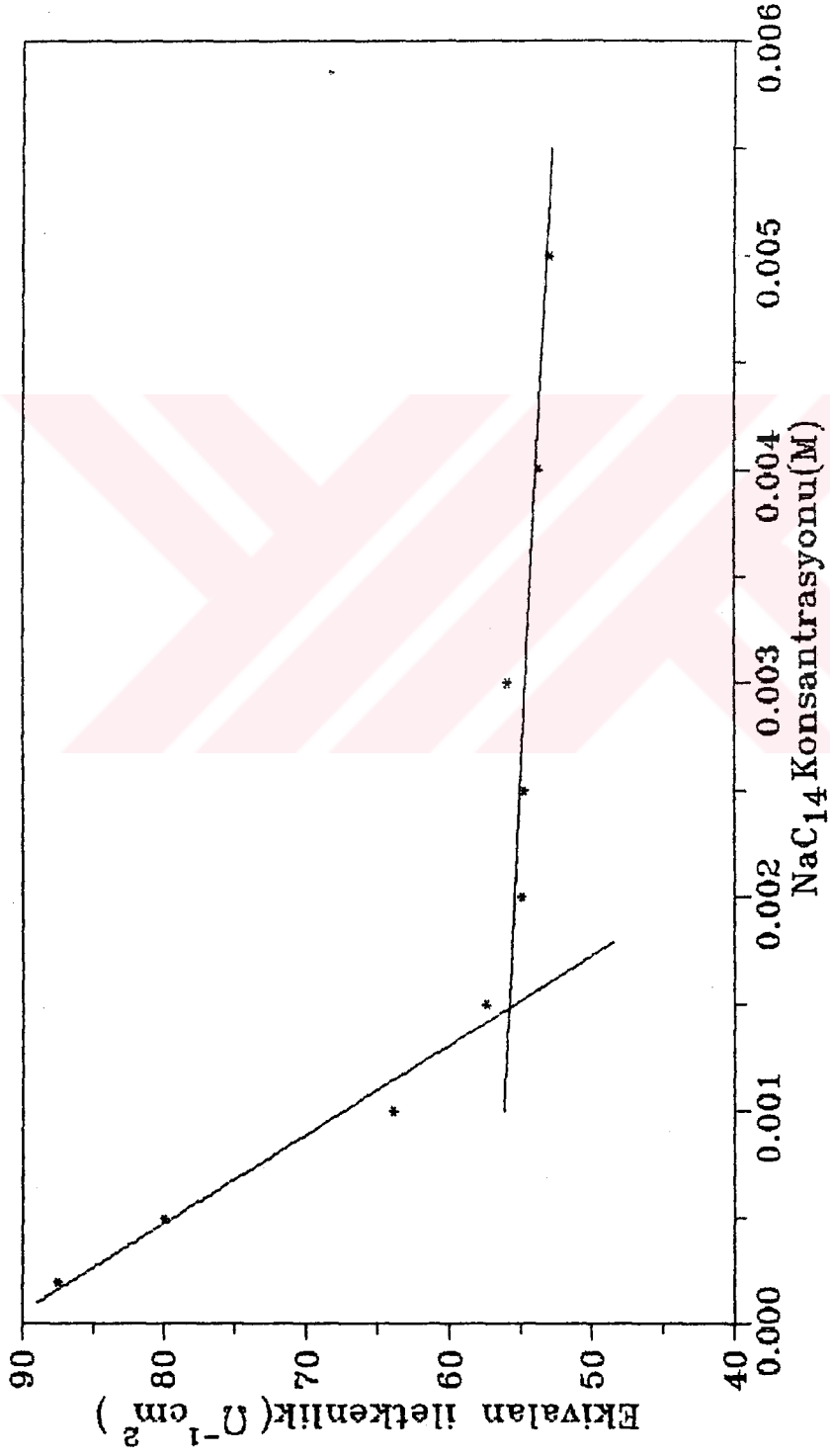
NaCl Kons(M) Öz iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}$) Ekivalan iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}^2$)

0.0002	$1.75 \cdot 10^{-5}$	87.50
0.0005	$4.00 \cdot 10^{-5}$	80.00
0.0010	$6.40 \cdot 10^{-5}$	64.00
0.0015	$8.60 \cdot 10^{-5}$	57.30
0.0020	$1.10 \cdot 10^{-4}$	55.00
0.0025	$1.37 \cdot 10^{-4}$	54.80
0.0030	$1.68 \cdot 10^{-4}$	56.00
0.0040	$2.15 \cdot 10^{-4}$	53.75
0.0050	$2.65 \cdot 10^{-4}$	53.00

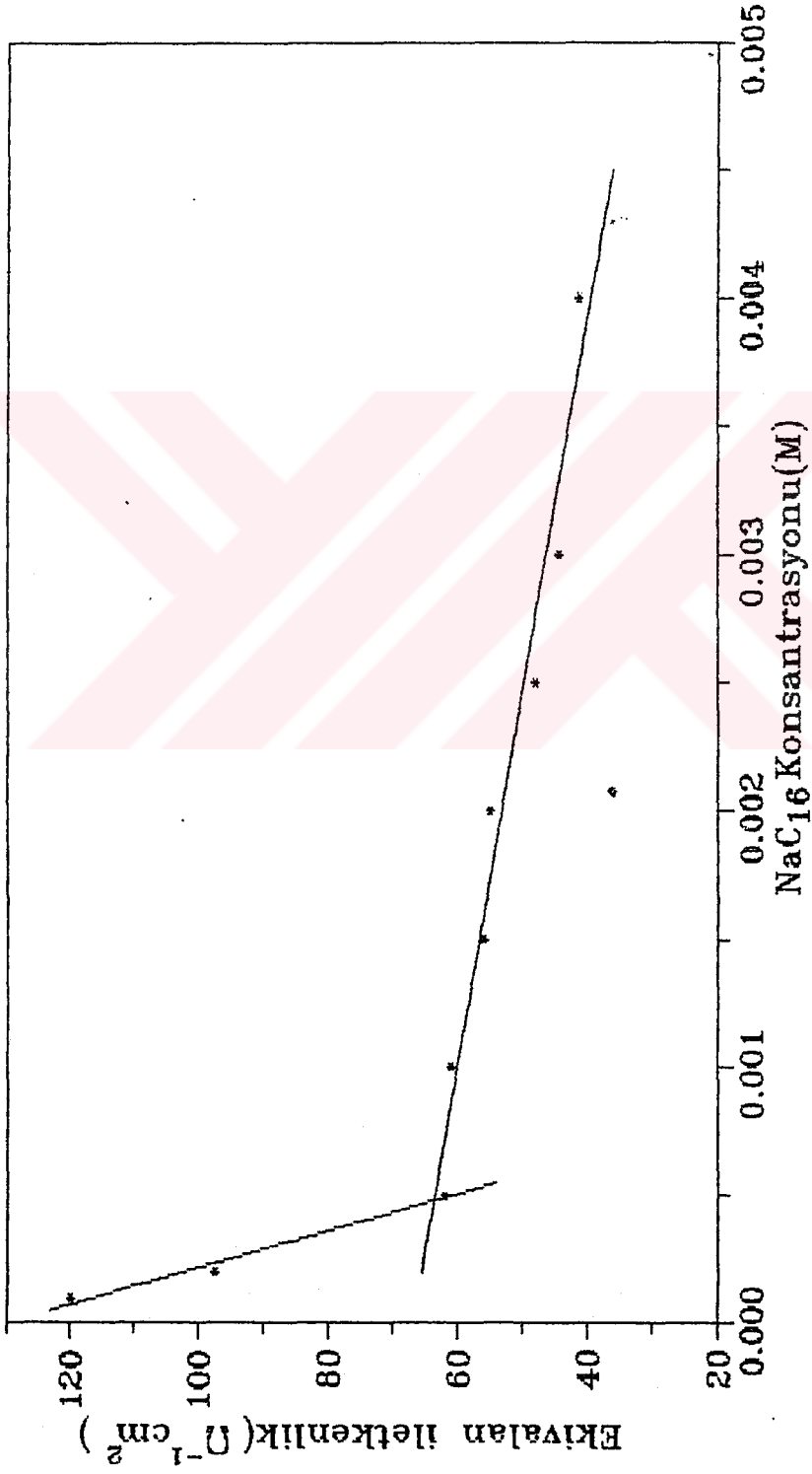
Tablo 4.5 NaCl sulu çözeltilerinin çeşitli molar konsantrasyonlarda 25°C da öz ve ekivalan iletkenlikleri

NaCl Kons(M) Öz iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}$) Ekivalan iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}^2$)

0.0001	$1.20 \cdot 10^{-5}$	120.00
0.0002	$1.95 \cdot 10^{-5}$	97.50
0.0005	$3.10 \cdot 10^{-5}$	62.00
0.0010	$6.10 \cdot 10^{-5}$	61.00
0.0015	$8.40 \cdot 10^{-5}$	56.00
0.0020	$1.00 \cdot 10^{-4}$	55.00
0.0025	$1.05 \cdot 10^{-4}$	48.00
0.0030	$1.33 \cdot 10^{-4}$	44.33
0.0040	$1.65 \cdot 10^{-4}$	41.25



Şekil 4.4 25°C 'da sodyum miristat sulu çözeltisinin iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi.



Şekil 4.5 25°C 'da sodyum palmitat sulu çözeltisinin iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi.

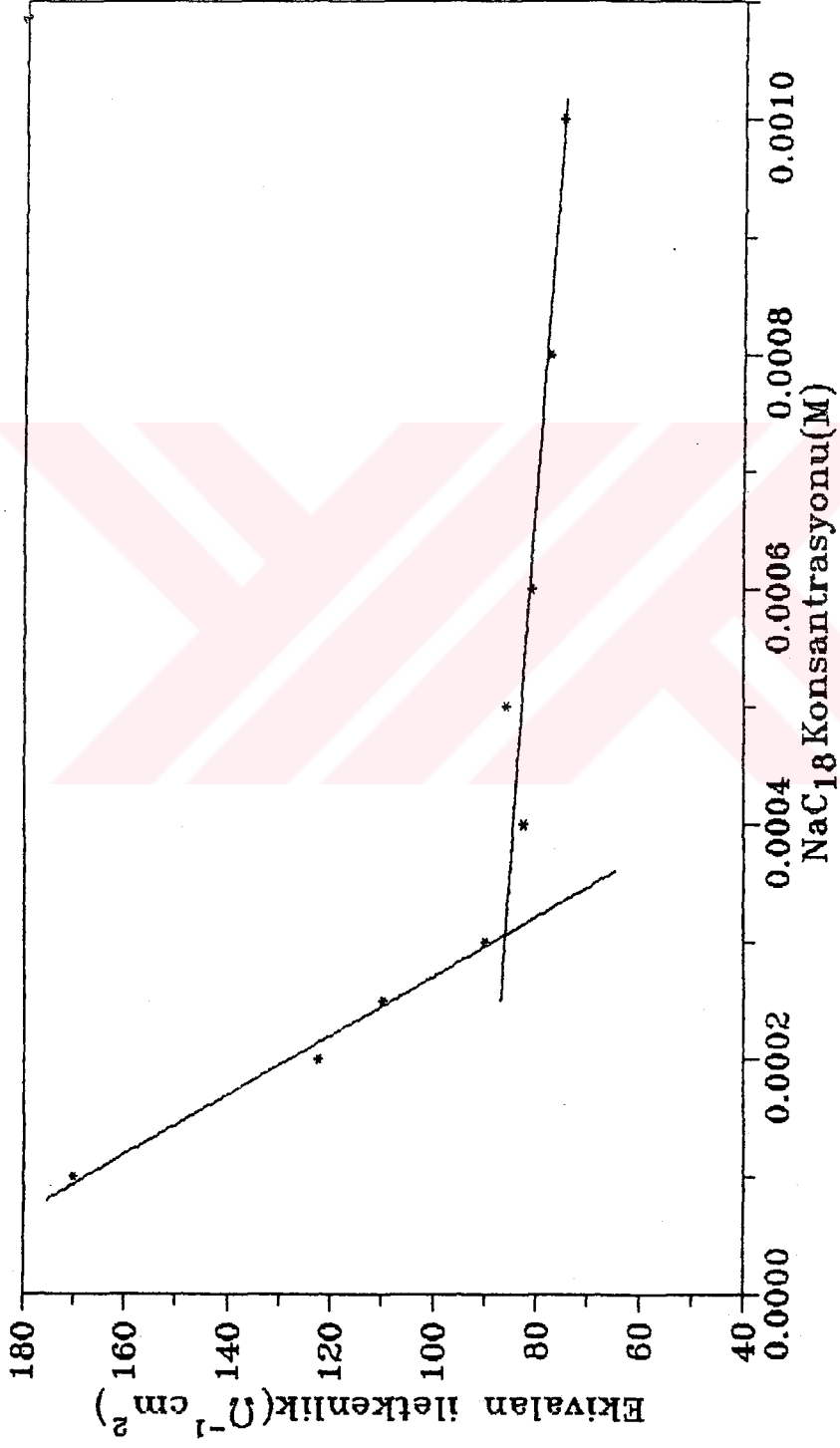
Tablo 4.6 NaCl sulu çözeltilerinin çeşitli molar konsantrasyonlarda 25°C'da öz ve ekivalan iletkenlikleri

NaCl Kons(M)	Öz iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}$)	Ekivalan iletkenlik($\Omega^{-1}\text{cm}^2$)
0.00010	$1.70 \cdot 10^{-5}$	170.00
0.00020	$2.45 \cdot 10^{-5}$	122.50
0.00025	$2.75 \cdot 10^{-5}$	110.00
0.00030	$2.70 \cdot 10^{-5}$	90.00
0.00040	$3.30 \cdot 10^{-5}$	82.50
0.00050	$4.30 \cdot 10^{-5}$	86.00
0.00060	$4.90 \cdot 10^{-5}$	81.66
0.00080	$6.20 \cdot 10^{-5}$	77.50
0.00100	$7.55 \cdot 10^{-4}$	41.25

Tablo 4.1-6 'daki verilerden yararlanmak suretiyle iletkenlik ve konsantrasyon arasında çizilen Şekil 4.1-6'dan okunan KMK değerleri Tablo 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.7 Sürfaktantların deneyler sonucu bulunan 25°C'daki KMK değerleri.

SURFAKTANT	KARBON SAYISI	KMK(mol/l)
Sodyum kaprilat	8	0.15000
Sodyum kaprat	10	0.02240
Sodyum laurat	12	0.01330
Sodyum miristat	14	0.00145
Sodyum palmitat	16	0.00047
Sodyum stearat	18	0.00031



Şekil 4.6 25°C 'da sodyum stearat sulu çözeltisinin iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi.

4.2 SUDAN RED B'NİN ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ

Burada Sudan Red B'nin NaC_8 , NaC_{10} , NaC_{12} , NaC_{14} , NaC_{16} ve NaC_{18} surfaktant çözeltilerinde çözünürleştirilmesine spektroskopik yöntemle çalışılmış ve aşağıdaki tablolar hazırlanmıştır. NaC_8 , NaC_{10} , NaC_{12} 'nin çözünürleştirdiği madde miktarları 500 nm, NaC_{14} , NaC_{16} , NaC_{18} 'inki ise 350 nm civarındaki pik değerlerinden hesaplanmıştır.

Tablo 4.8 25°C'da NaC_8 'ın sudaki çözeltilerinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

NaC_8 Konsantrasyonu(M)	Çöz.madde miktarı(10^{-3} .gboya/mol NaC_8)
0.3	2.553
0.4	5.099
0.5	5.900
0.6	5.697
0.7	5.572
0.8	5.478
0.9	5.741
1.0	5.980
1.5	5.213

Tablo 4.9 25°C'da NaC_{10} 'un sudaki çözeltiilerinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

NaC_{10} Konsantrasyonu (M)	Çöz.madde miktarı (10^{-2} .gboya/mol NaC_{10})
0.05	3.340
0.08	4.085
0.10	4.142
0.15	3.826
0.20	3.141

Tablo 4.10 25°C'da NaC_{12} 'un sudaki çözeltiilerinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

NaC_{12} Konsantrasyonu (M)	Çöz.madde miktarı (10^{-2} .gboya/mol NaC_{12})
0.03	6.070
0.04	9.980
0.05	10.640
0.06	10.770
0.08	10.640
0.10	9.265

Tablo 4.11 25°C'da NaC₁₄'un sudaki çözeltiilerinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

NaC ₁₄ Konsantrasyonu (M)	Çöz.madde miktarı (gboya/molNaC ₁₄)
0.0030	2.2117
0.0040	2.8600
0.0050	3.2017
0.0055	3.6670
0.0060	3.6160
0.0065	3.0624
0.0070	3.5583

Tablo 4.12 25°C'da NaC₁₆'un sudaki çözeltiilerinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

NaC ₁₆ Konsantrasyonu (M)	Çöz.madde miktarı (gboya/molNaC ₁₆)
0.0005	2.4048
0.0010	3.8335
0.0015	5.0113
0.0020	4.8898
0.0030	3.3301
0.0040	3.5894
0.0050	1.2929

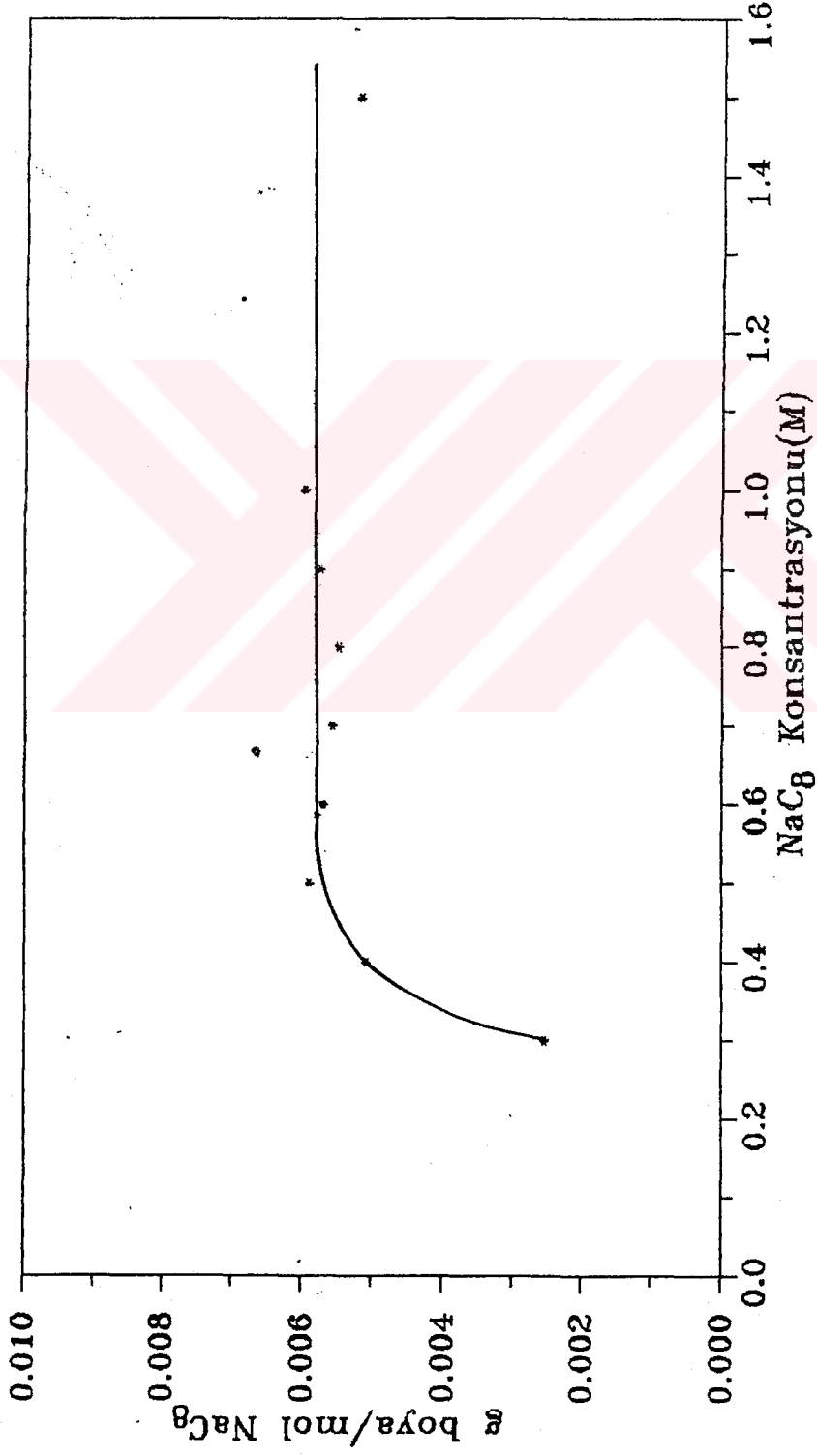
Tablo 4.13 25°C'da NaCl_8 'un sudaki çözeltiilerinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

NaCl_8 Konsantrasyonu(M)	Çöz.madde miktarı (gboya/mol NaCl_8)
0.00040	1.0328
0.00045	1.0935
0.00050	1.1142
0.00055	1.1380

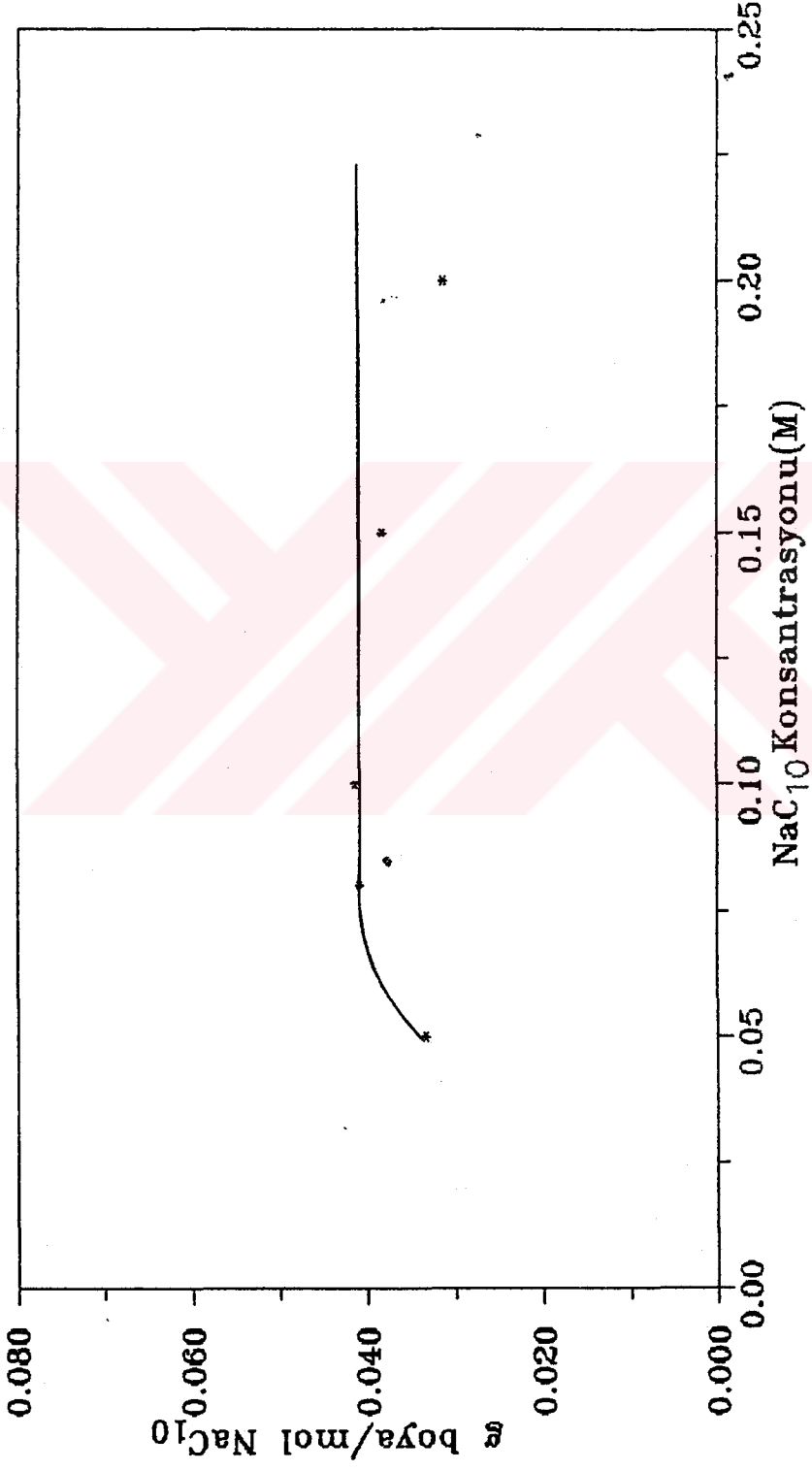
Tablo 4 .8-13 'de verilen değerlerden yararlanılarak Sudan Red B nin 25°C'da çeşitli surfaktantlar tarafından çözünürleştirilmesini gösteren Şekil 4.7-12 çizilmiştir.

4.3 ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME ÜZERİNE ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ

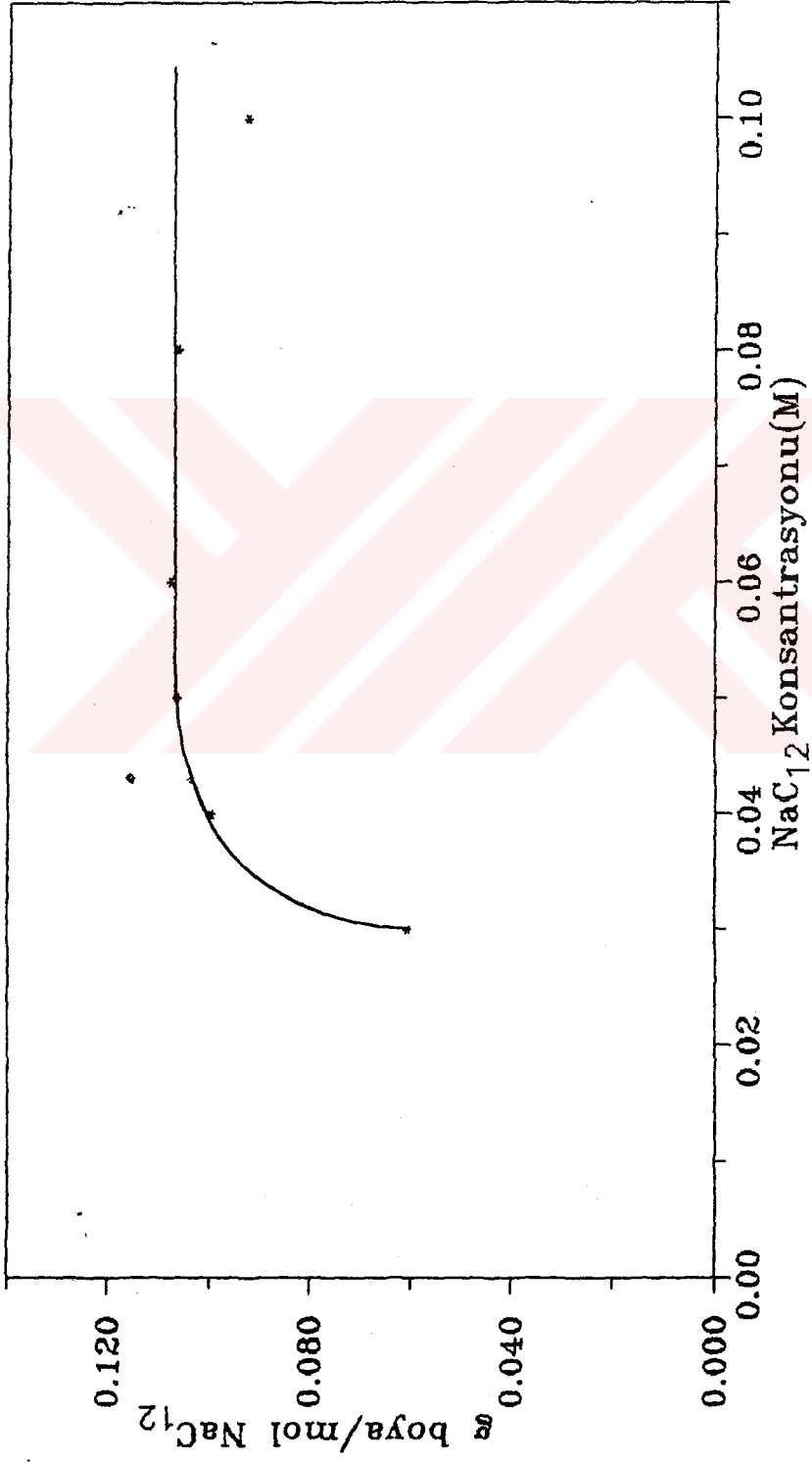
Suda çözünmeyen bir boyanın surfaktant sistemlerinde çözünürlüğü üzerine elektrolitlerin etkisini araştırmak için üçüncü bir madde NaCl , NaBr , Na_2SO_4 , NaSCN gibi bir elektrolit değişik konsantrasyonlarda ilave edilmiş ve çözünürleştirilmiş madde miktarları Tablo 4.14-20'de verilmiştir. Tablo 4 .14-20'de verilen değerlerden yararlanılarak Sudan Red B'nin çeşitli surfaktantlar tarafından çözünürleştirilmesi üzerine elektrolitlerin etkisini gösteren Şekil 4.13-19 çizilmiştir.



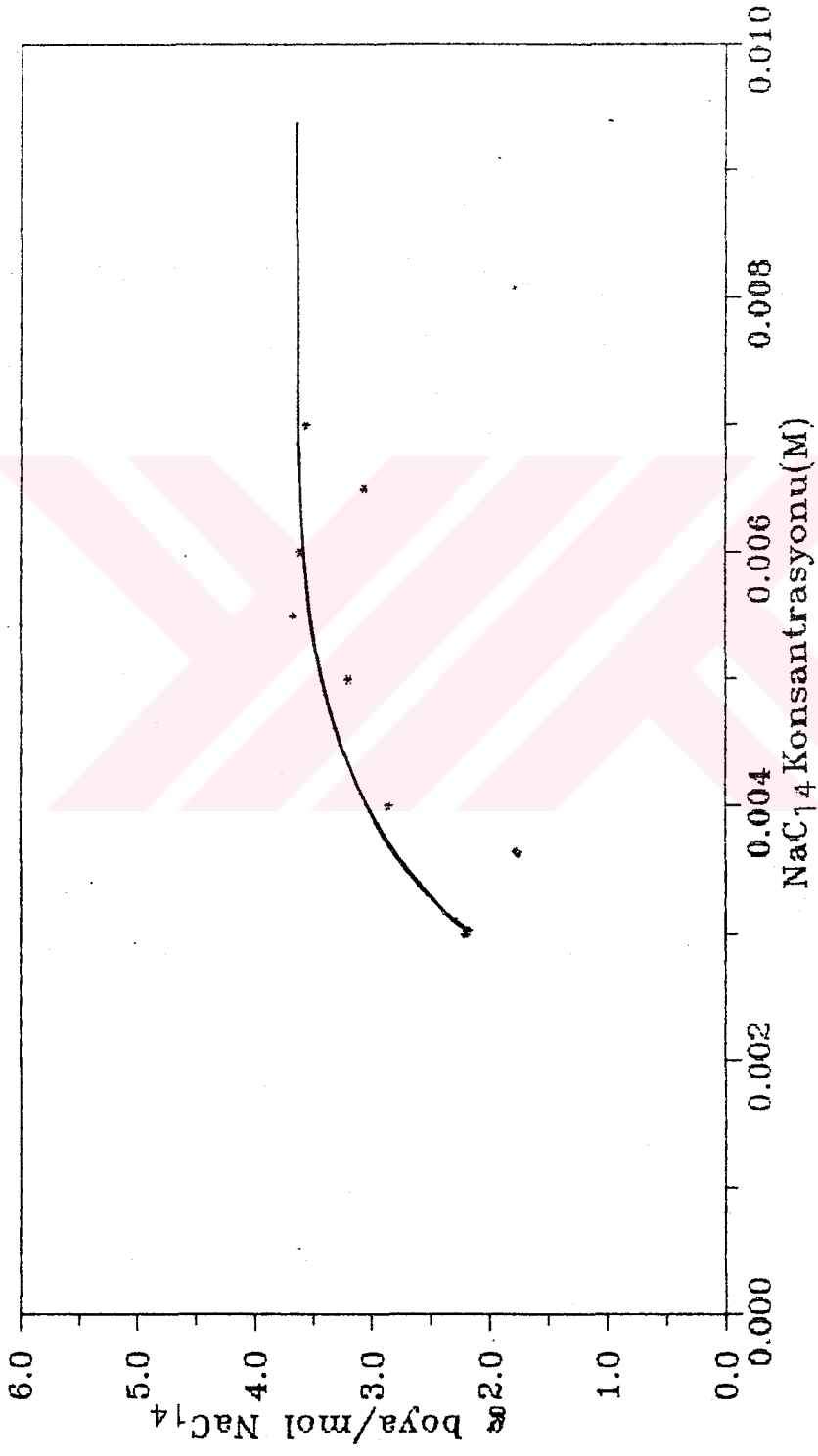
Şekil 4.7 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum kaprilat sulu çözeltilerinde çözünürlleştirilmesi .



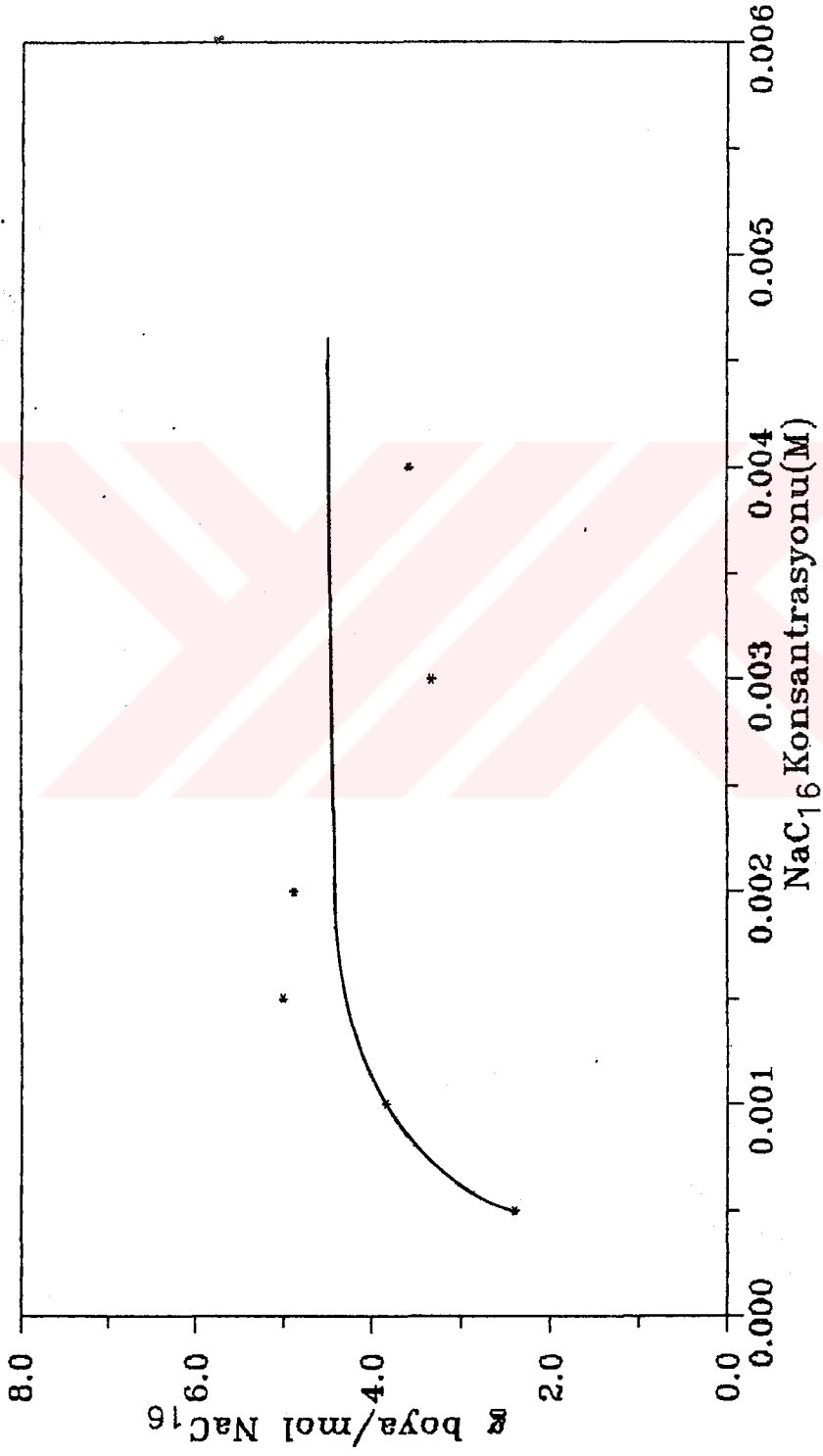
Şekil 4.8 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum kaprat sulu çözeltilerinde çözünürlleştirilmesi .



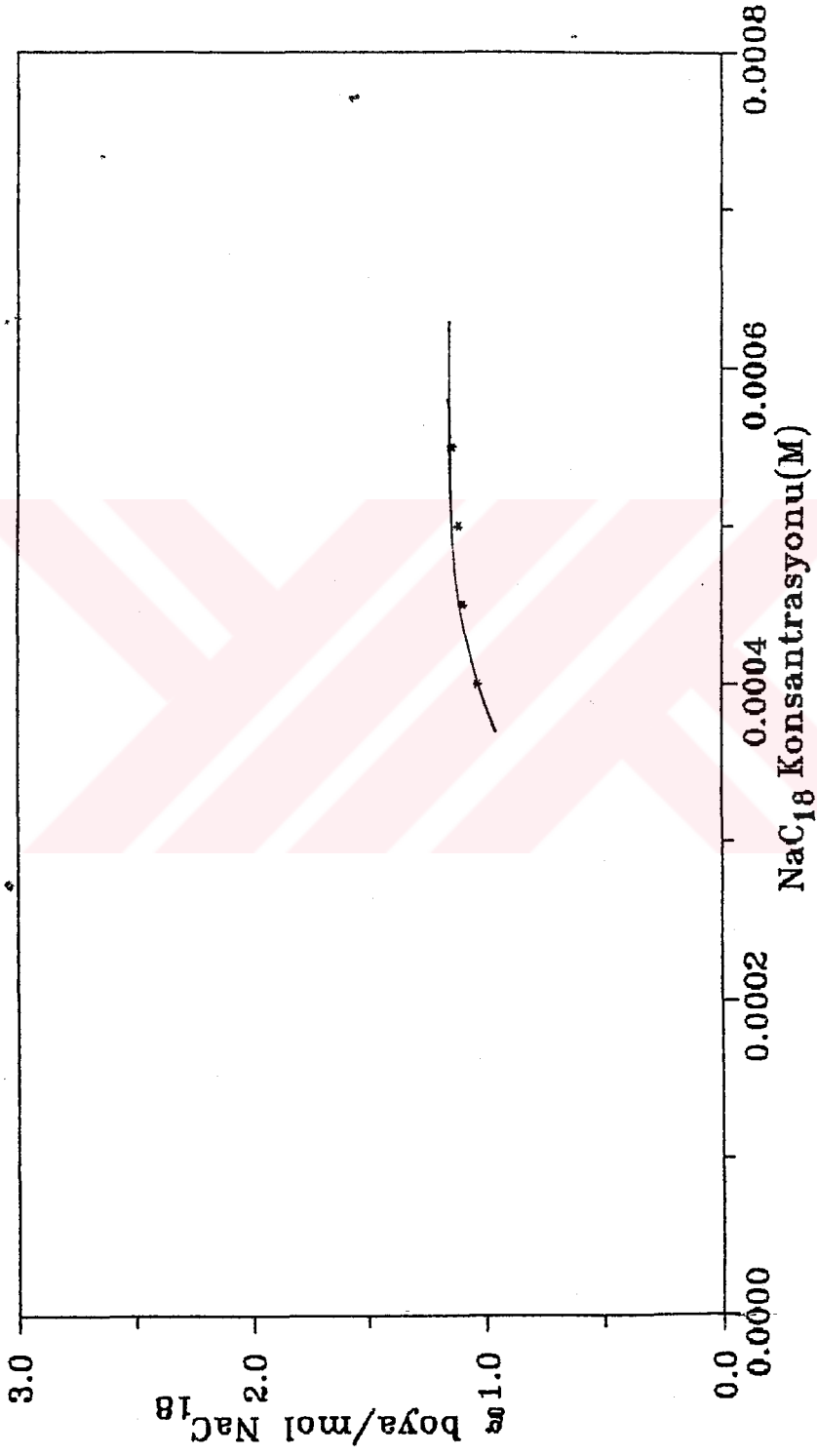
Şekil 4.9 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum laurat sulu çözeltilerinde çözünürleştirilmesi .



Şekil 4.10 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum miristat sulu çözeltilerinde çözünürleştirilmesi .



Şekil 4.11 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum palmitat sulu çözeltiilerinde çözünürleştirilmesi .



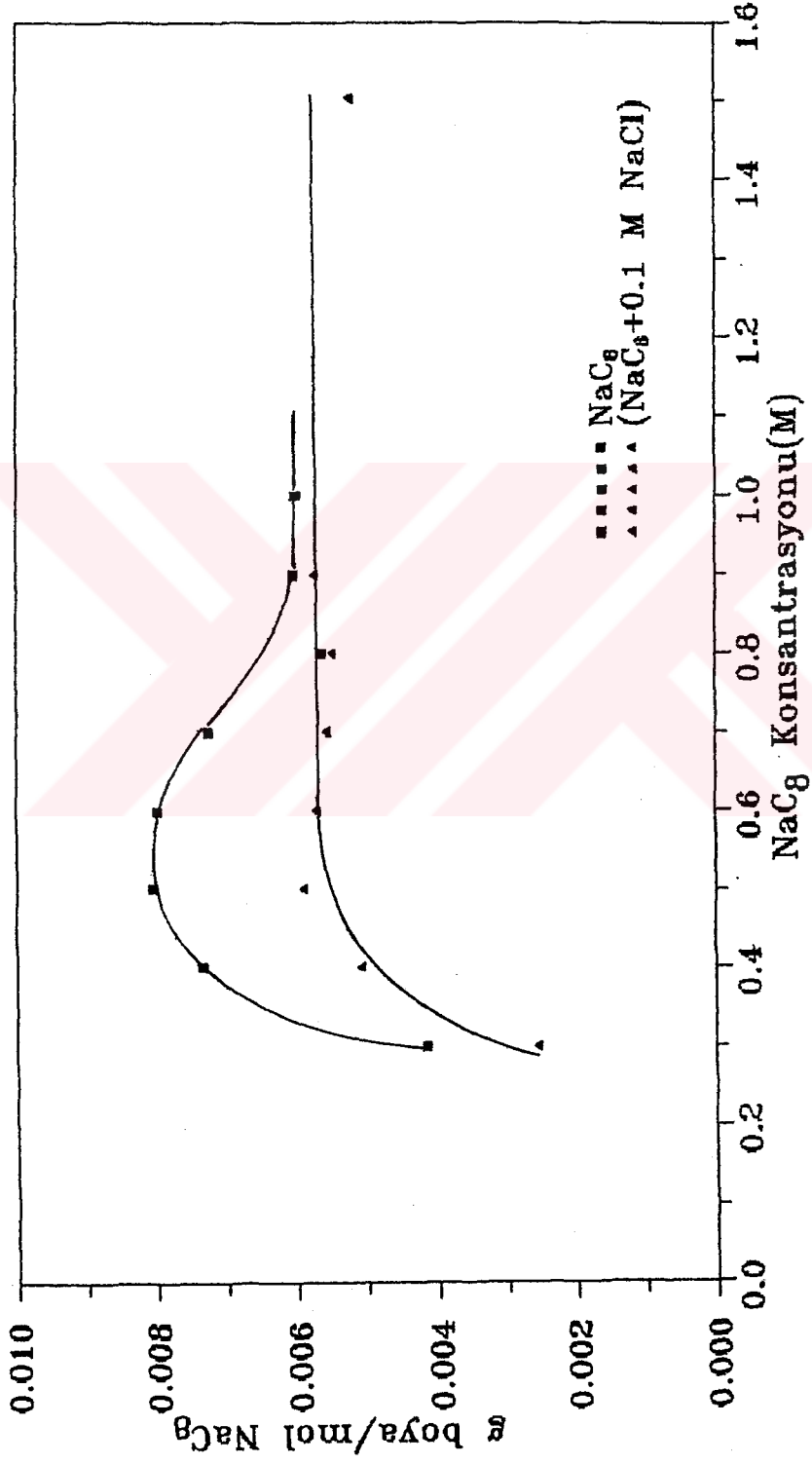
Şekil 4.12 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum stearat sulu çözeltilerinde çözünürleştirilmesi .

Tablo 4.14 25°C'da 0.1 M NaCl 'lü NaC₈ çözeltisinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

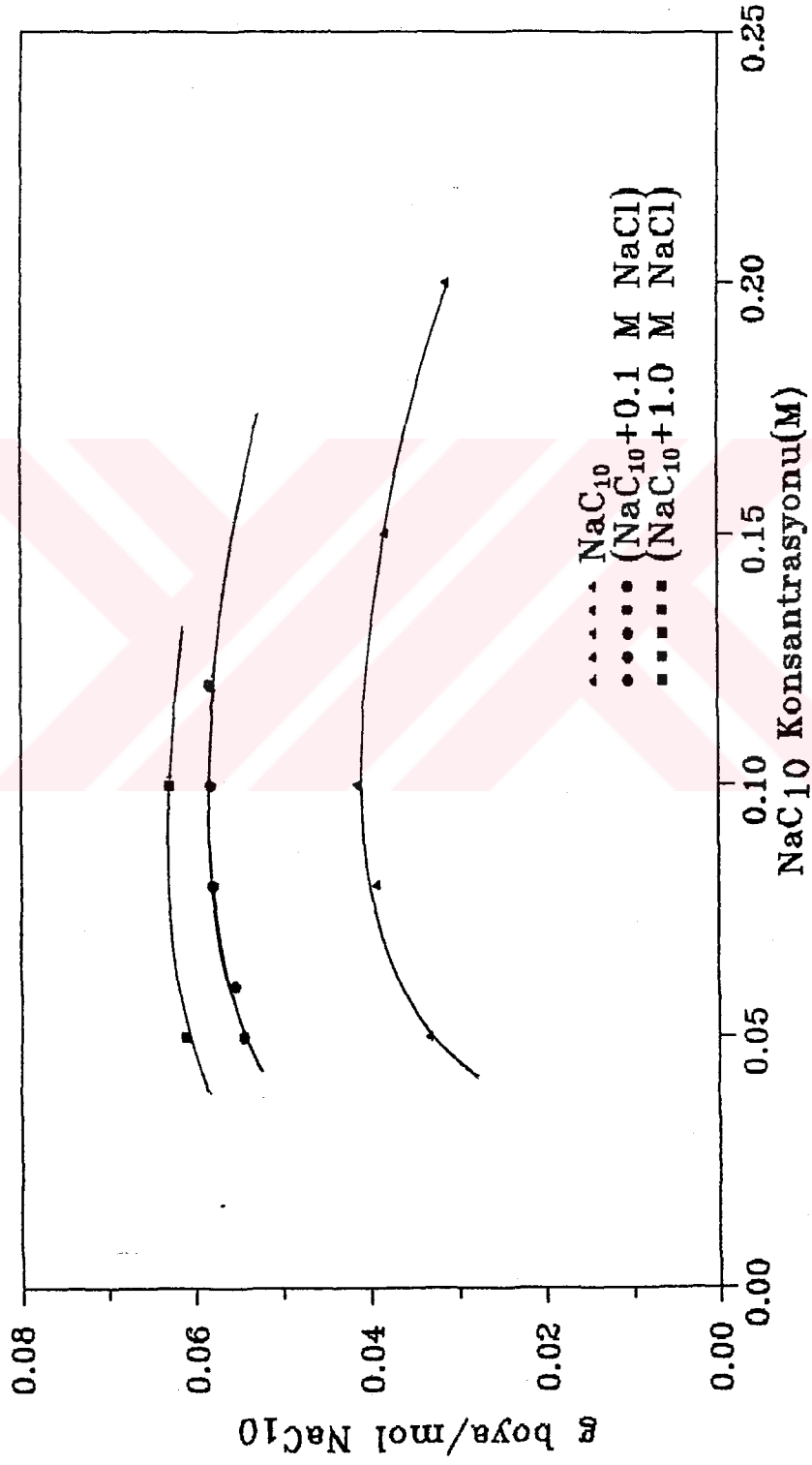
NaC ₈ Konsantrasyonu(M)	Çöz.madde miktarı (10 ⁻³ .g/boyaNaC ₈)
0.3	4.161
0.4	7.340
0.5	8.042
0.6	7.958
0.7	7.250
0.8	5.633
0.9	6.042
1.00	6.030

Tablo 4.15 25°C'da 0.1 M ve 1 M NaCl'lü NaC₁₀ çözeltilerinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

NaC ₁₀ Konsantrasyonu(M)	Çöz.madde miktarı(10 ⁻² .gboya/NaC ₁₀)	
	0.1 M NaCl'lü	1 M NaCl'lü
0.04	5.230	—
0.05	5.450	6.113
0.06	5.546	—
0.08	5.800	6.200
0.10	5.829	6.300
0.12	5.762	—



Şekil 4.13 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum kaprilat çözeltiğinde çözünür-
 leştirilmesi üzerine 0.1 M NaCl 'nin etkisi.



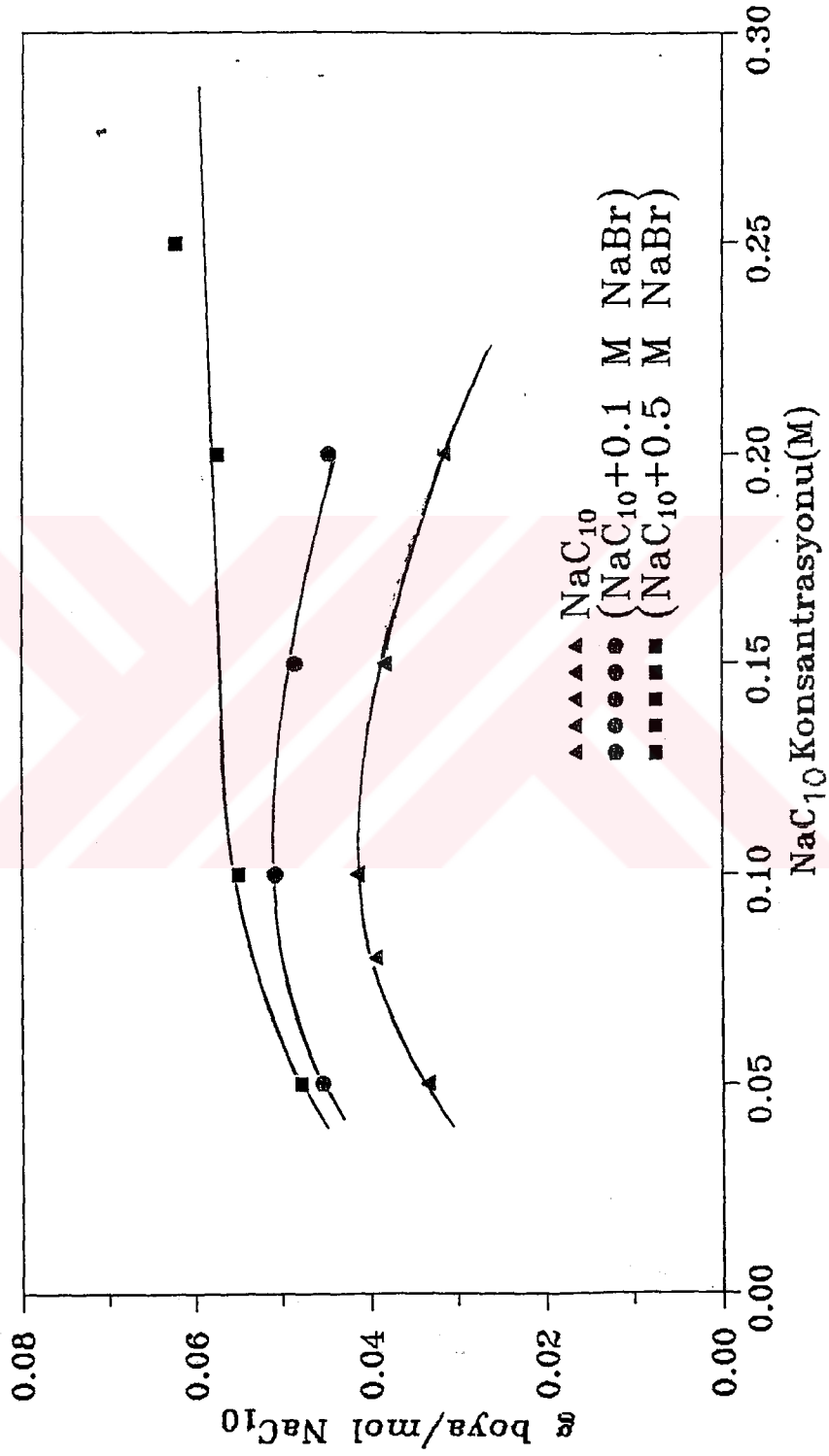
Şekil 4.14 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum kaprat çözeltilerinde çözünür-
leştirilmesi üzerine 0.1 ve 1 M NaCl ' ün etkisi.

Tablo 4.16 25°C'da 0.1 M ve 0.5 M NaBr'li NaCl₀ çözeltilerinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

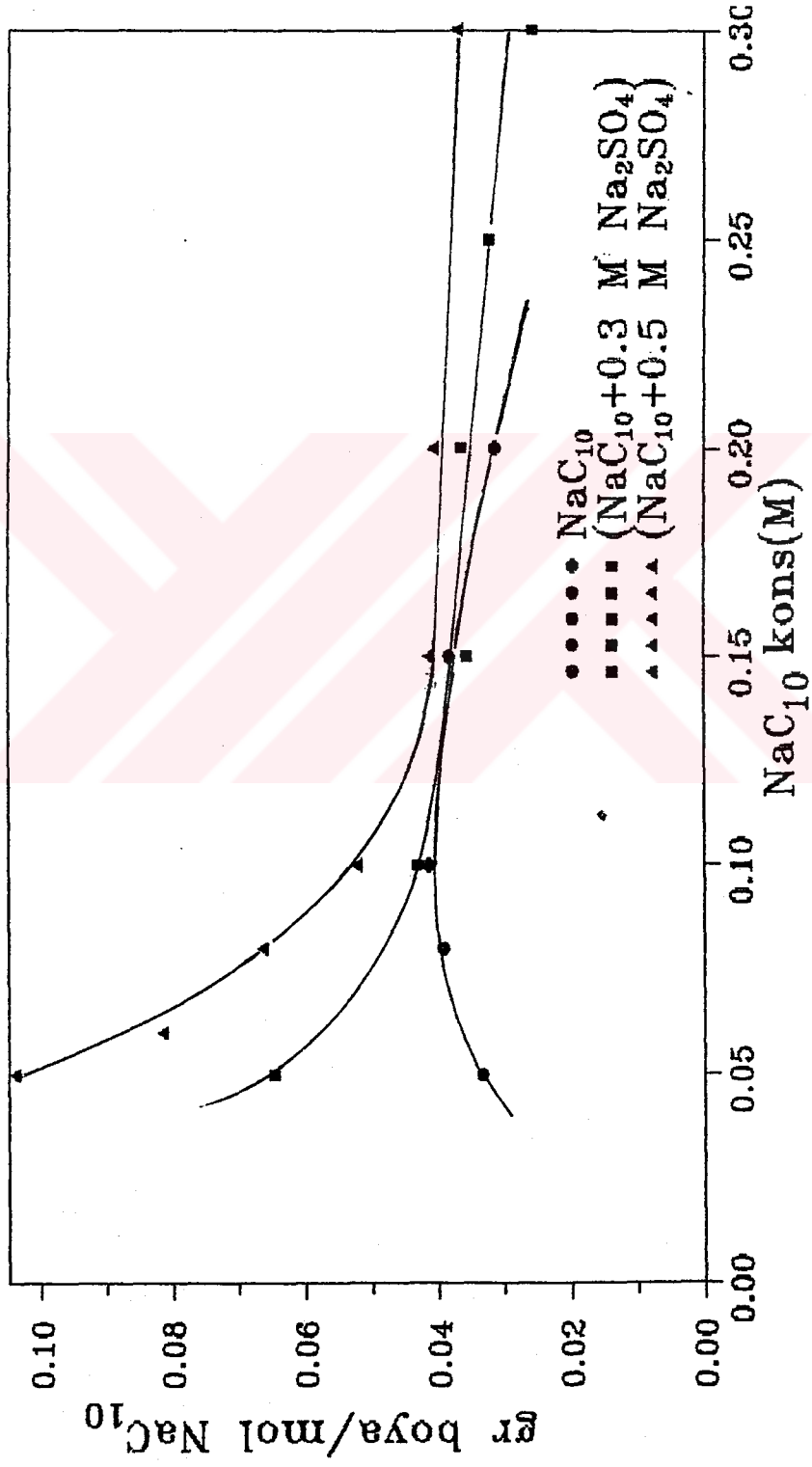
NaCl ₀ Konsantrasyonu(M)	Çöz.madde miktarı(10 ⁻² .gboya/NaCl ₀)	
	0.1 M NaBr'li	0.5 M NaBr'li
0.05	4.546	4.787
0.10	5.076	5.498
0.15	4.851	4.589
0.20	4.407	5.748
0.25	3.212	6.274
0.30	2.797	4.686

Tablo 4.17 25°C'da 0.3 M ve 0.5 M Na₂SO₄'li NaCl₀ çözeltilerinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

NaCl ₀ Konsantrasyonu(M)	Çöz.madde miktarı(10 ⁻² .gboya/NaCl ₀)	
	0.3 M Na ₂ SO ₄ 'li	0.5 M Na ₂ SO ₄ 'li
0.04	—	11.700
0.05	6.475	—
0.06	—	8 150
0.08	—	6.420
0.10	4.327	5.227
0.12	—	4.607
0.15	3.565	4.147
0.20	3.653	4.075
0.25	3.236	—
0.30	2.616	3.720



Şekil 4.15 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum kaprat çözeltiğinde çözünür -
leğtirilmesi üzerine 0.1 ve 0.5 M NaBr ' ün etkisi.



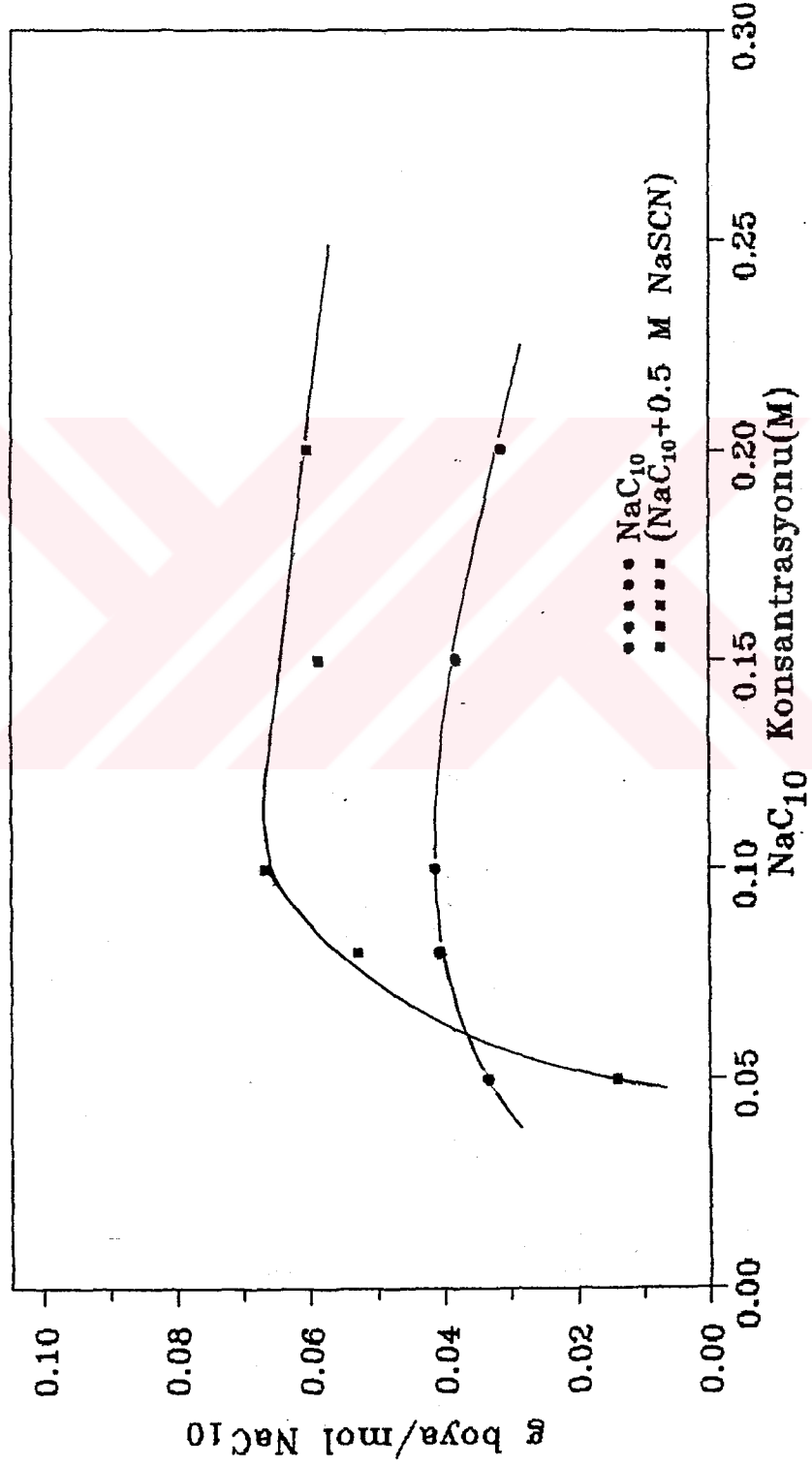
Şekil 4.16 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum kaprat çözeltiğinde çözünürlüğünün 0.3 ve 0.5 M Na₂SO₄ ' ın etkisi.

Tablo 4.18 25°C'da 0.5 M NaSCN'li NaClO çözeltile -
rinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

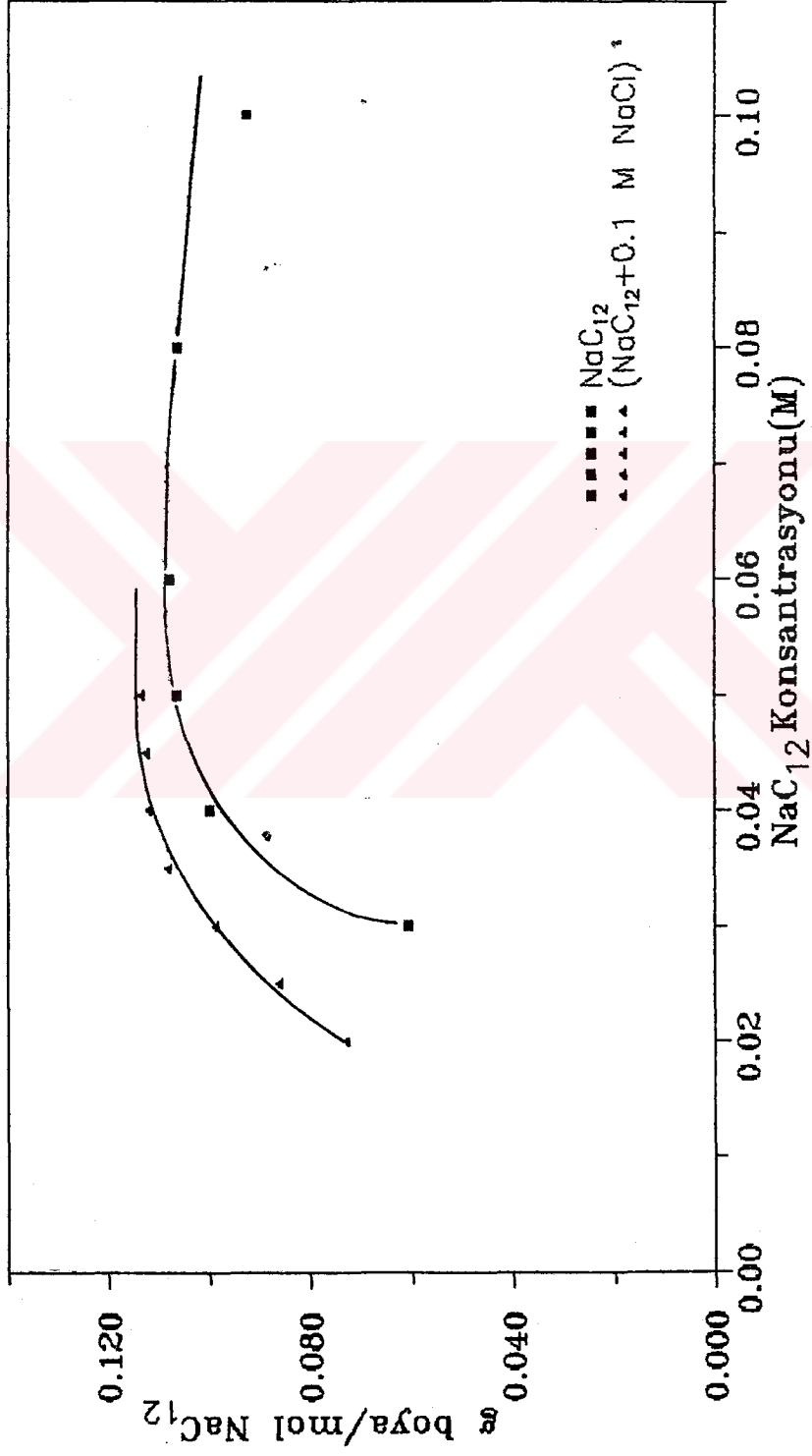
NaClO Konsantrasyonu(M)	Çöz.madde miktarı(10 ⁻² .gboya/NaClO) 0.5 M NaSCN'li
0.05	1.411
0.08	5.290
0.10	6.673
0.15	5.875
0.20	6.034

Tablo 4.19 25°C'da 0.1 M NaCl'li NaCl₂ çözeltilerinde
Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

NaCl ₂ Konsantrasyonu(M)	Çöz.madde miktarı(10 ⁻² .gboya/NaCl ₂) 0.1 M NaCl'li
0.020	7.296
0.025	8.610
0.030	9.887
0.035	10.800
0.040	11.200
0.045	11.250
0.050	11.350



Şekil 4.17 25°C 'da Sudan Röd B 'nin sodyum kaprat çözeltiğinde çözünürlüğüne 0.1 M NaSCN 'nin etkisi.



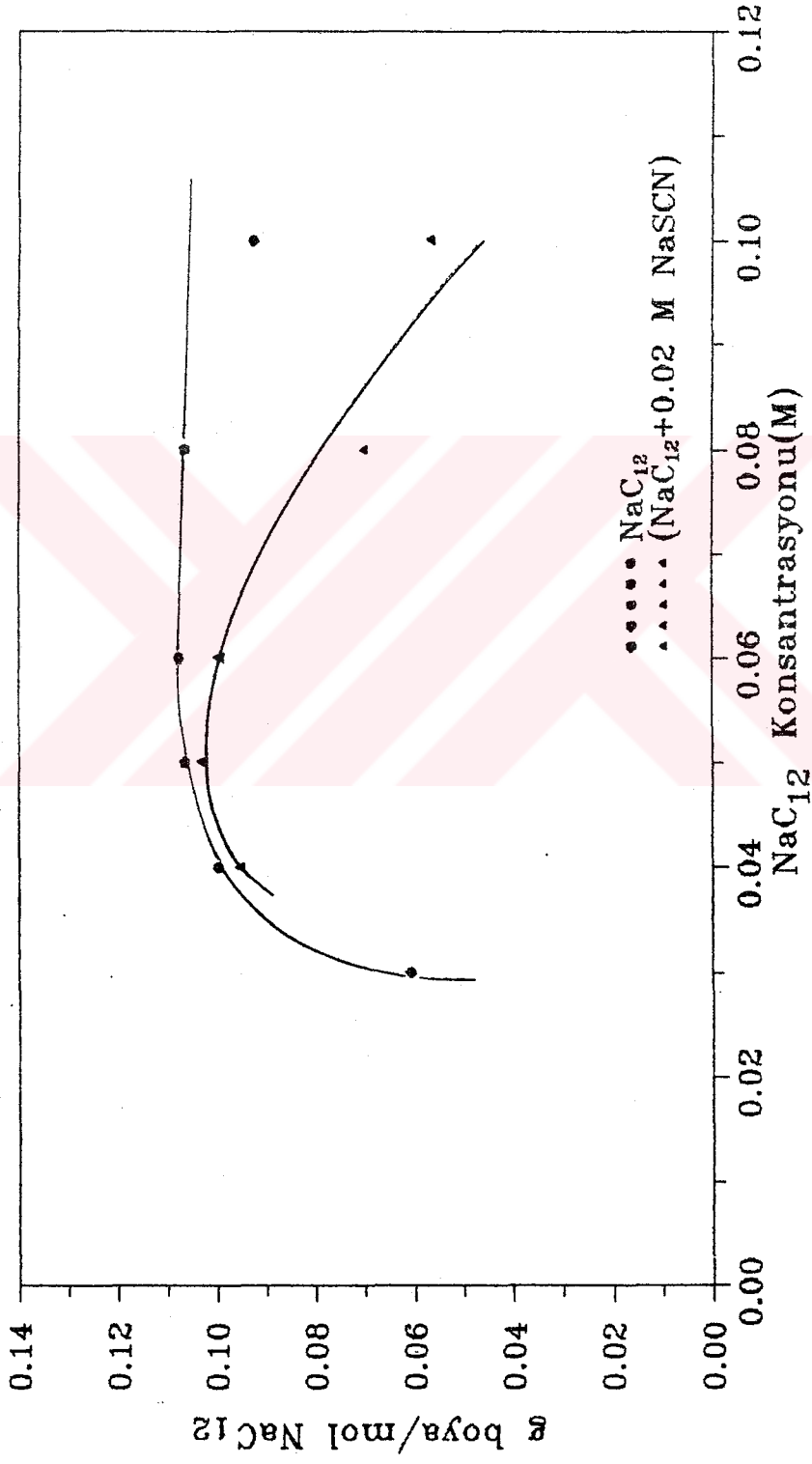
Şekil 4.18 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum laurat çözeltilerinde çözünürlüğüne 0.1 M NaCl 'nin etkisi.

Tablo 4.20 25°C 'da 0.02 M NaSCN 'lü NaC₁₂ çözeltilerinde Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi.

NaC ₁₂ Konsantrasyonu(M)	Çöz.madde miktarı(10 ⁻² .gboya/NaC ₁₂) 0.02 M NaSCN'lü
0.04	9.520
0.05	10.273
0.06	9.917
0.08	7.000
0.10	5.648

4.3 ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME LİMİTİ, ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME GÜCÜ VE KRİTİK MİSEL KONSANTRASYONU

Sudan Red B'nin NaC₁₀ ve NaC₁₂ tarafından çözünürleştirilmesinde çözünürleştirme limiti değerini bulmak için gittikçe artan oranda Sudan Red B içeren bir seri NaC₁₀ ve NaC₁₂ çözeltileri hazırlandı. Çözünürleştirme dengesi sağlandıktan sonra, sistemlerden alınan numunelerden çözünürleştirilen boya miktarını bulmak için optik yoğunluklar ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.21 ve Tablo 4.22'de verilmiştir.

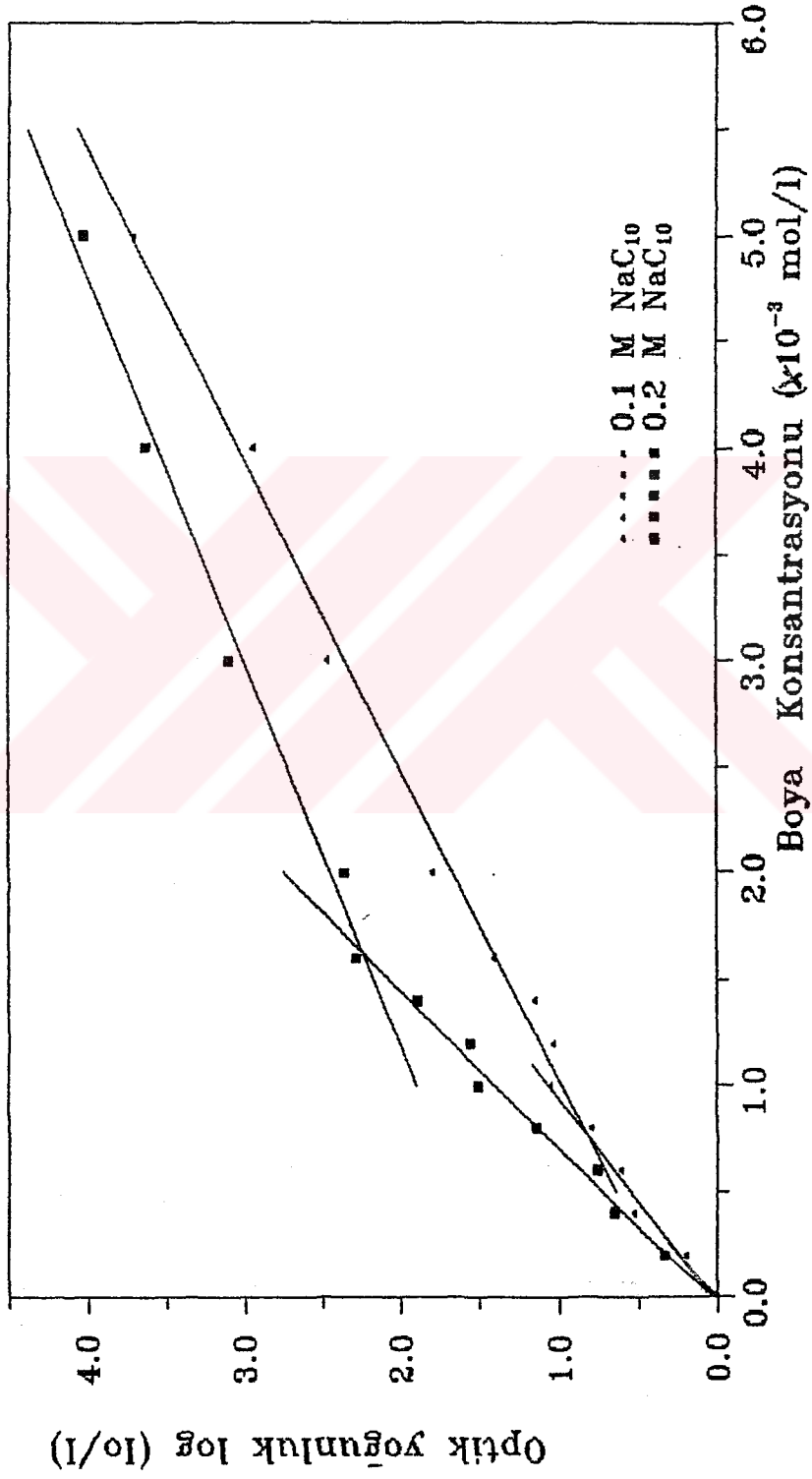


Şekil 4.13 25°C 'da Sudan Red B 'nin sodyum laurat çözeltiğinde çözünürlüğüne 0.02 M NaSCN 'nin etkisi.

Tablo 4.21 25°C'da artan Sudan Red B miktarları ile 0.1 M ve 0.2 M NaCl₀ çözeltilerinin optik yoğunlukları.

Sudan Red B Konsantrasyonu (10 ⁻³ . mol/l)	Optik Yoğunluk (logI ₀ /I)	
	0.1 M NaCl ₀	0.2 M NaCl ₀
0.2	0.198	0.332
0.4	0.528	0.652
0.6	0.612	0.764
0.8	0.793	1.114
1.0	1.058	1.508
1.2	1.044	1.561
1.4	1.152	1.890
1.6	1.408	2.286
2.0	2.044	2.365
3.0	2.468	3.098
4.0	2.942	3.626
5.0	3.712	4.030

Tablo 4.21'de verilen değerlerden yararlanılarak çözünürleştirilmiş boya miktarı ve optik yoğunluk arasında çizilen Şekil 4.20'den çözünürleştirme limiti değerleri; yani, kesişen iki doğrunun kesim noktasının apsis değeri 0.1 M NaCl₀ için 7.4×10^{-4} mol/l, 0.2 M NaCl₀ için ise $1.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l bulundu.



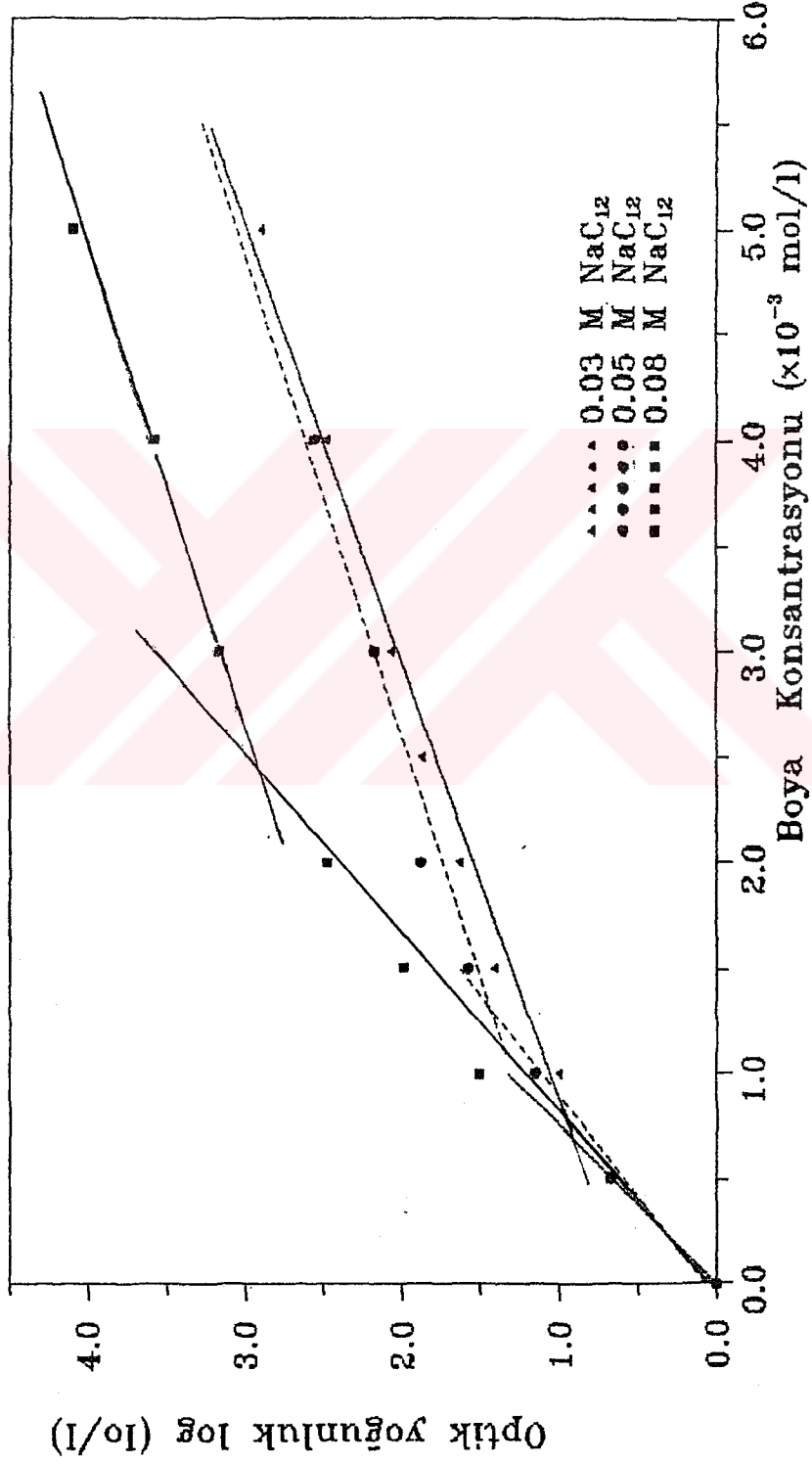
Şekil 4.20 25°C 'da artan Sudan Red B miktarları ile 0.1 M ve 0.2 M sodyum kaprat çözeltilerinin optik yoğunluklarının değişimi.

Tablo 4.22 25°C' da artan Sudan Red B miktarları ile 0.03, 0.05 ve 0.08 M NaC₁₂ çözeltilerinin optik yoğunlukları.

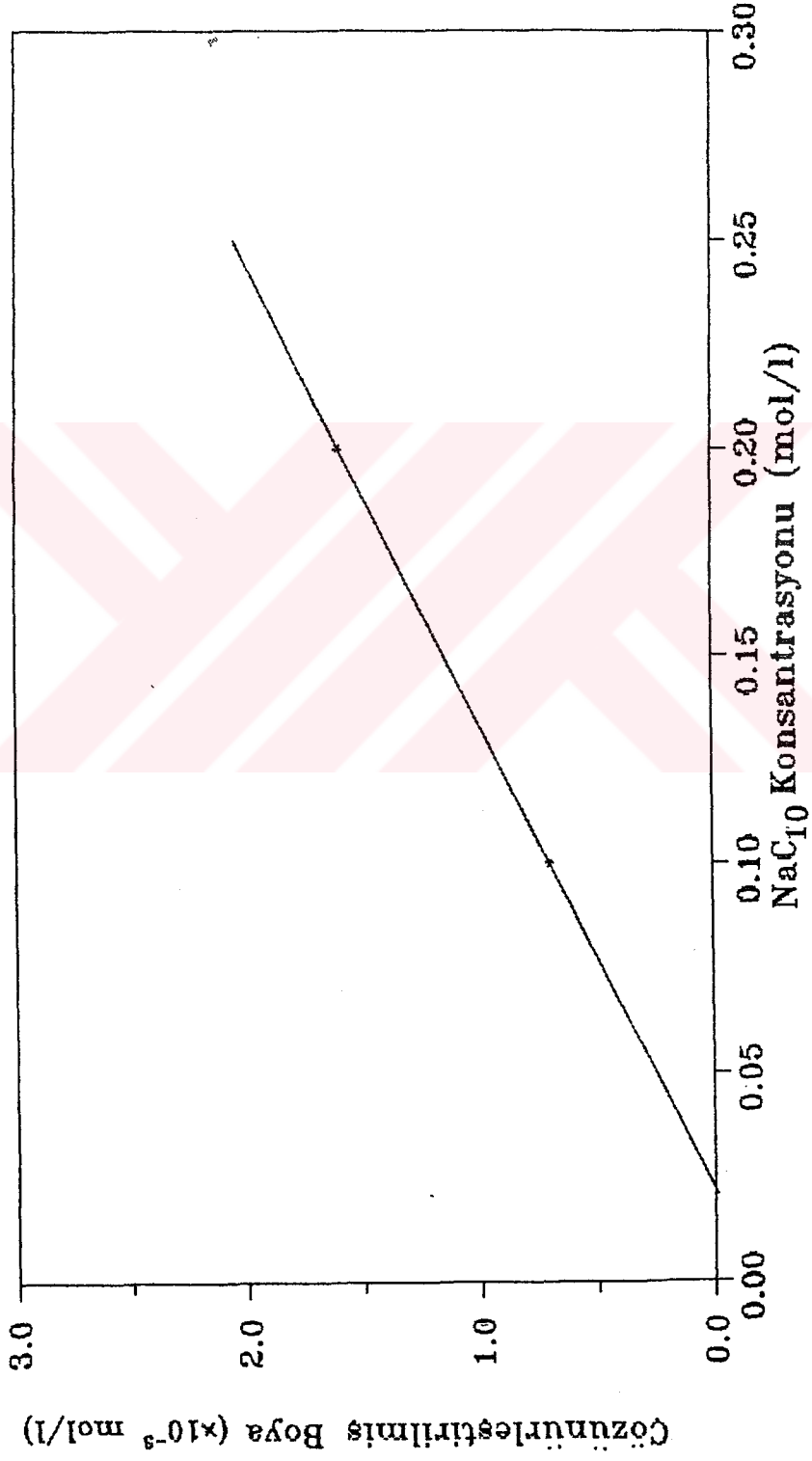
Sudan Red B Kons. (10 ⁻³ .mol/l)	Optik Yoğunluk (logI ₀ /I)		
	0.03 M NaC ₁₂	0.05 M NaC ₁₂	0.08 M NaC ₁₂
0.5	0.664	0.674	-
1.0	1.004	1.154	1.508
1.5	1.410	1.580	1.994
2.0	1.632	1.884	2.478
2.5	1.876	-	-
3.0	2.074	2.180	3.169
4.0	2.484	2.564	3.586
5.0	2.904	-	4.099

Tablo 4.22'de verilen değerlerden yararlanılarak çözünürleştirilmiş boya miktarı ve optik yoğunluk arasında çizilen Şekil 4.21'den çözünürleştirme limiti değerleri 0.003 M NaC₁₂ için 6.8×10^{-4} mol/l 0.05 M NaC₁₂ için 1.3×10^{-3} mol/l ve 0.08M NaC₁₂ için ise 2.4×10^{-3} mol/l bulundu.

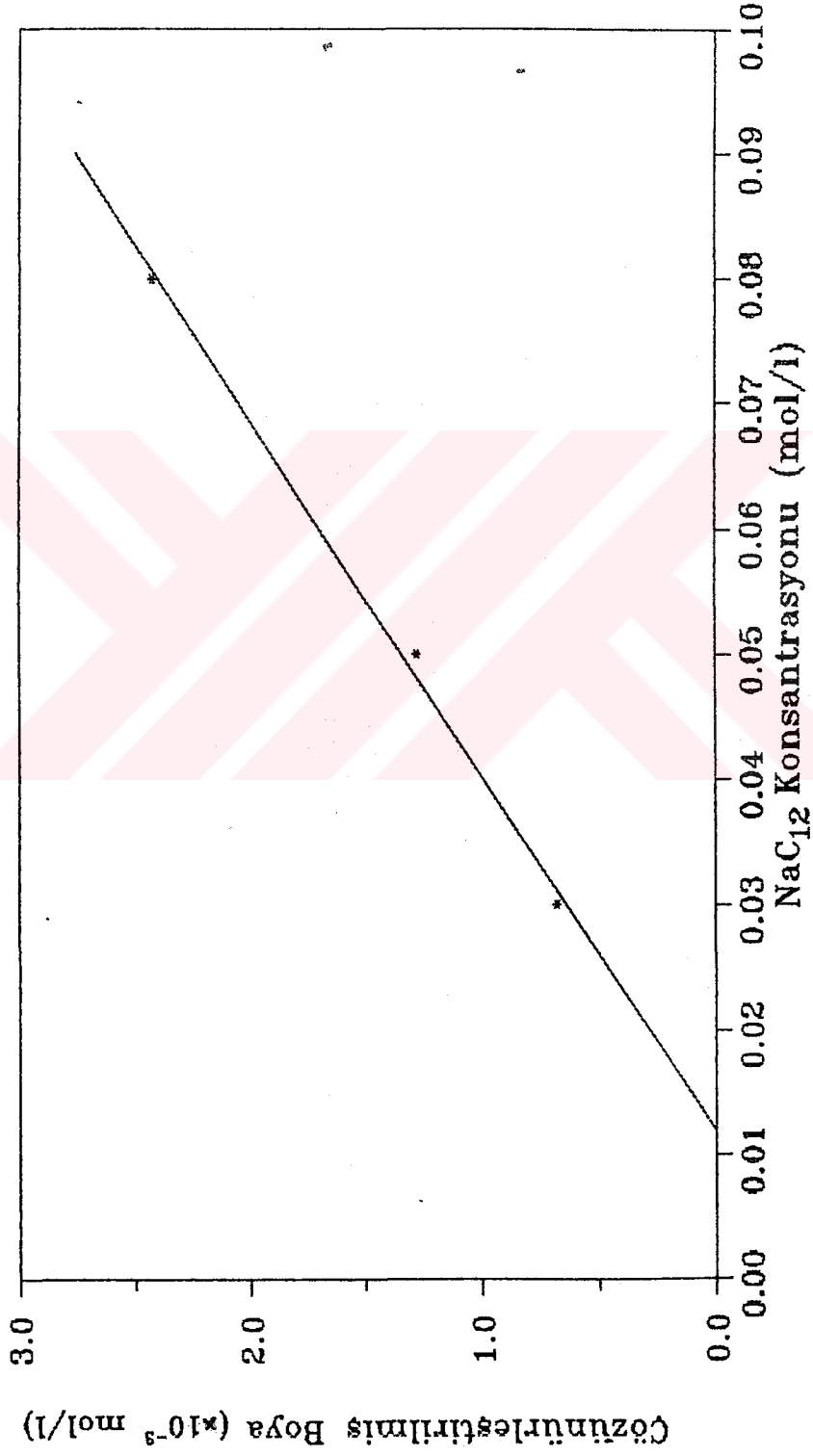
NaC₁₀'un değişik molar konsantrasyonu ile çözünürleştirme limiti arasında çizilen grafikten (Şekil 4.22) 25°C'da NaC₁₀ için çözünürleştirme gücü 9.09×10^{-3} ve KMK'da 0.022 mol/l olarak bulundu. Aynı şekilde çizilen Şekil 4.23'den ise 25°C'da NaC₁₂ için çözünürleştirme gücü 3.5×10^{-2} ve KMK'da 0.013mol/l bulundu. NaC₁₀ ve NaC₁₂ için grafiklerden bulunan çözünürleştirme limiti ve çözünürleştirme gücü değerleri Tablo 4.23 'de verilmiştir.



Şekil 4.21 25°C 'da artan Sudan Red B miktarları ile 0.03 M , 0.05 M ve 0.08 M sodyum laurat çözeltilerinin optik yoğunluklarının değişimi.



Şekil 4. 22 25°C 'da sodyum kaprat 'ın Sudan Red B 'yi çözünürleştirme gücü ve kritik misel konsantrasyonu.



Şekil 4. 23 25°C 'da sodyum laurat 'ın Sudan Red B 'yi çözünürleştirme gücü ve kritik misel konsantrasyonu.

Tablo 4.23 25°C'da NaC₁₀ ve NaC₁₂ çözeltilerinde Sudan Red B'nün çözünürleştirme limiti ve çözünürleştirme gücü.

SURFAKTANT KONSANTRASYONU	ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME LİMİTİ	ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME GÜCÜ
NaC ₁₀ 0.1 M	7.0x10 ⁻⁴ mol/l	9.09 x10 ⁻³
NaC ₁₀ 0.2 M	1.6x10 ⁻³ mol/l	
NaC ₁₂ 0.03 M	6.8x10 ⁻⁴ mol/l	3.5 x10 ⁻²
NaC ₁₂ 0.05 M	1.3x10 ⁻³ mol/l	
NaC ₁₂ 0.08 M	2.4x10 ⁻³ mol/l	

4.5. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME LİMİTİ ÜZERİNE ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ

Sudan Red B miktarını (mol/l) arttırarak 0.3 M ve 0.6 M NaBr içeren 0.2 M NaC₁₀ çözeltilerinde alınan spektrofotometrik ölçümler Tablo 4.24 e görülmektedir. Bu tablodaki verilerden yararlanılarak çizilen Şekil 4.24'den aşağıdaki çözünürleştirme limitleri hesaplanmıştır.

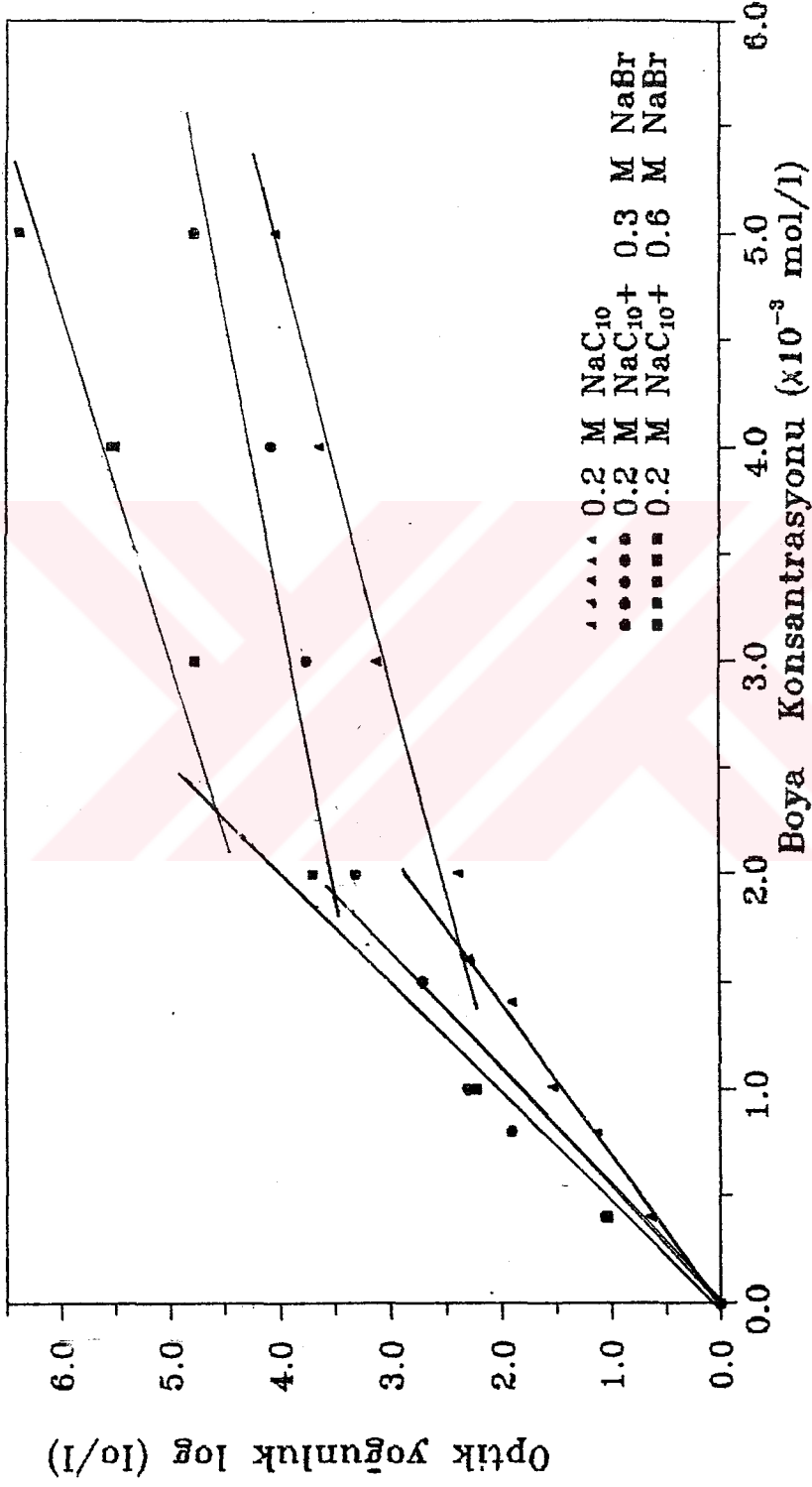
0.2 M NaC ₁₀	için	1.6 x 10 ⁻³ mol/l
0.2 M NaC ₁₀ + 0.3 M NaBr	için	1.92x 10 ⁻³ mol/l
0.2 M NaC ₁₀ + 0.6 M NaBr	için	2.3 x 10 ⁻³ mol/l

Tablo 4.24 25°C' da artan Sudan Red B miktarları ile NaBr içeren 0.2 M NaC₁₀ çözeltilerinin optik yoğunlukları.

Sudan Red B Kon. (10 ⁻³ .mol/l)	Optik Yoğunluk (logI ₀ /I)		
	0.2 M NaC ₁₀	0.3 M NaBr'lü	0.6 M NaBr'lü
0.4	0.652	1.056	1.028
0.8	1.114	1.914	1.014
1.0	1.508	2.306	2.224
1.4	1.890	-	-
1.5	-	2.712	2.998
1.6	2.286	-	-
2.0	2.365	3.308	3.694
3.0	3.098	3.750	4.769
4.0	3.626	4.084	5.534
5.0	4.030	4.788	6.384

4.6 SUDAN RED B'NİN KARIŞIK SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ

Burada Sudan Red B'nin (NaC₈ + NaC₁₀), (NaC₈ + NaC₁₂) ve (NaC₁₀ + NaC₁₂) eşmolar surfaktant çözeltilerinde çözünürleştirilmesine çalışılmış ve ayrıca (NaC₁₀ + NaC₁₂) eşmolar karışımının çözünürleştirilmesi üzerine NaSCN'un etkisi incelenmiştir. Tanımlanan bu sistemler için elde edilen deney sonuçları Tablo 4.25-27'da verilmiştir. Şekil 4.25-28'de ise Sudan Red B'nin oluşturulan karışık surfaktant sistemleri tarafından çözünürleştirilmesi görülmektedir.



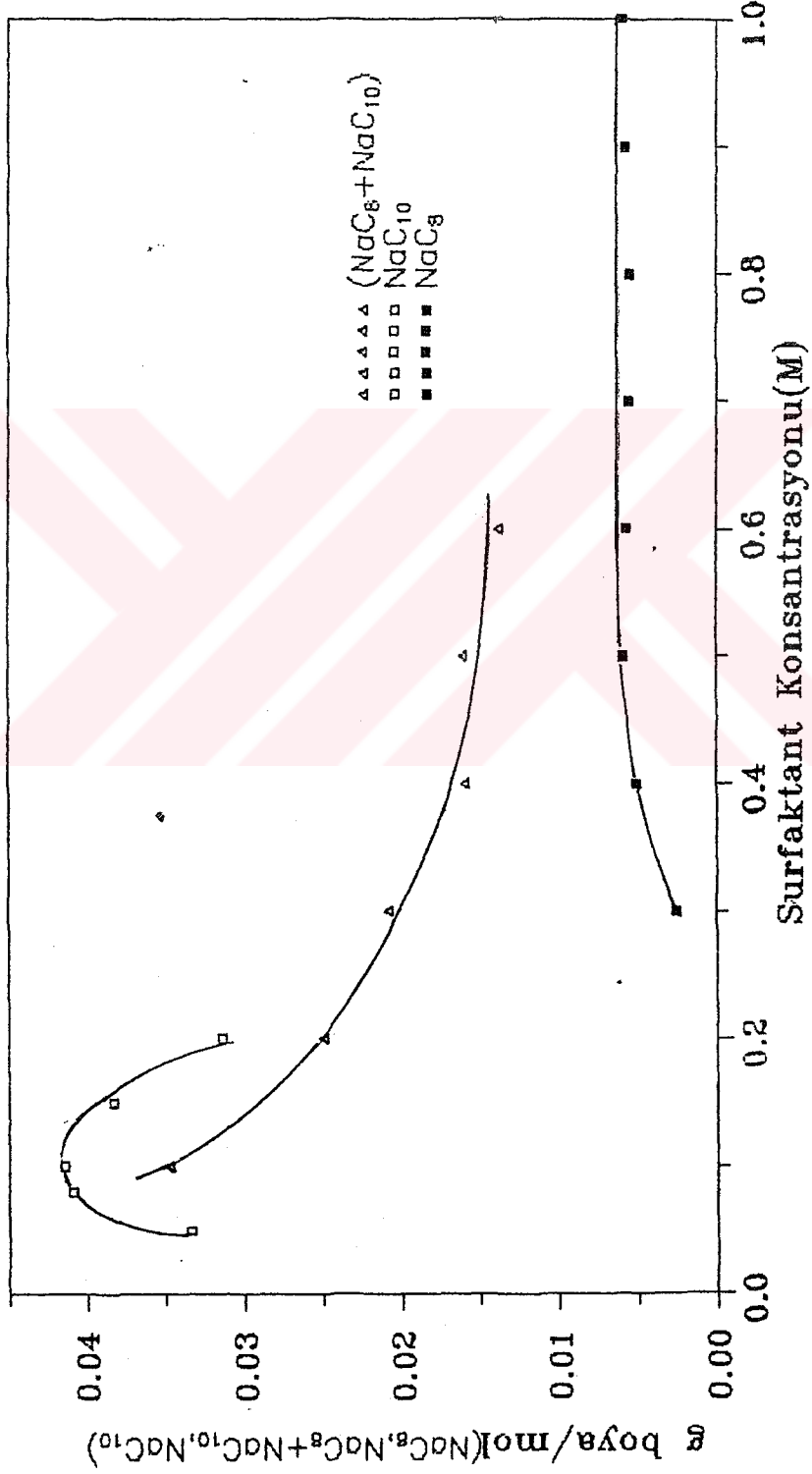
Şekil 4. 24 25°C 'da Sudan Red B konsantrasyonu ile 0.3 ve 0.6 M NaBr içeren 0.2 M NaClO çözeltilerinin optik yoğunluk değişimi.

Tablo 4-25 25°C'da sodyum kaprilat ve sodyum kaprat eşmolar karışımının değişik konsantrasyonlarında Sudan Red B' nin özünürleştirilmesi.

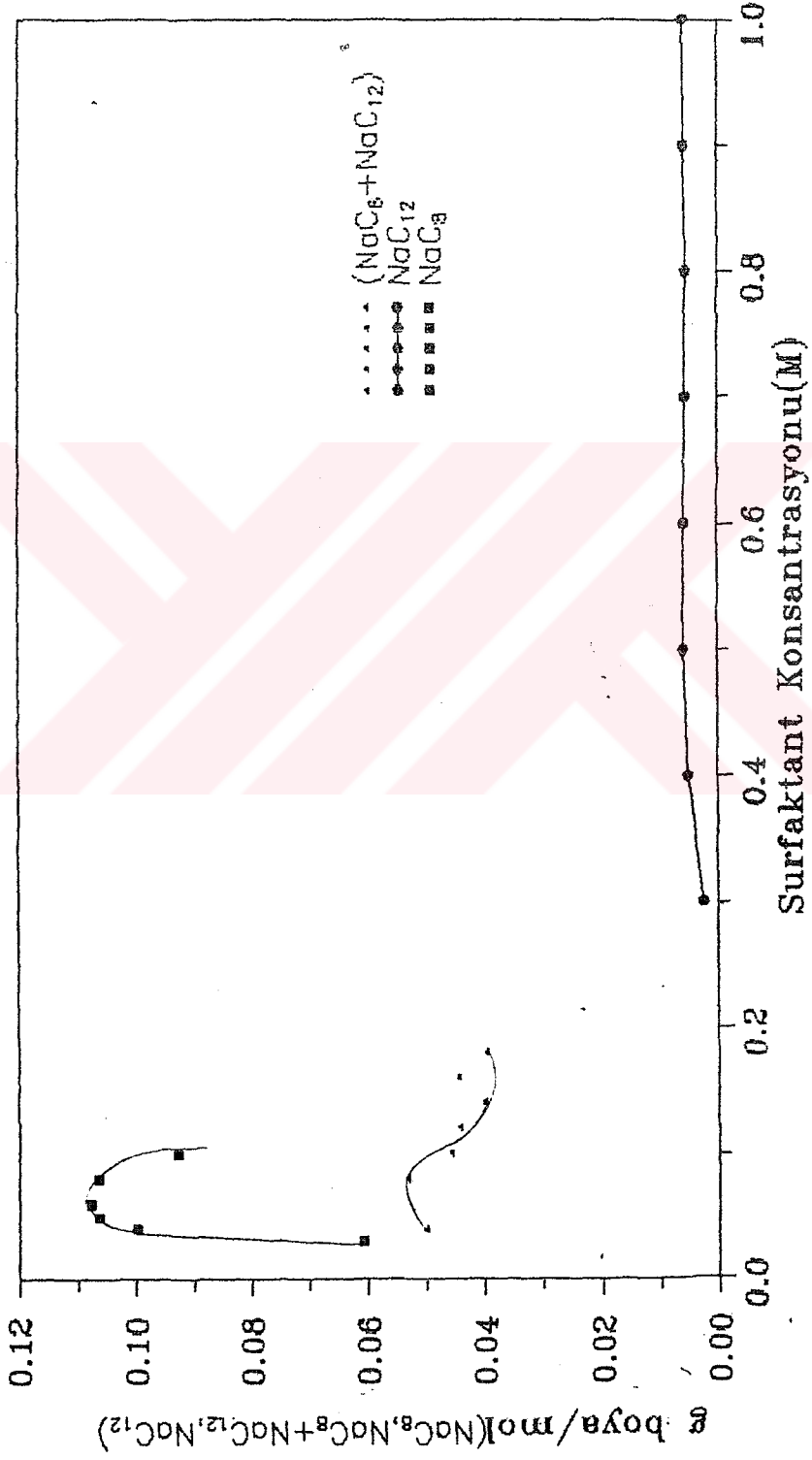
(NaC ₈ +NaC ₁₀) Karışım Konsantrasyonu(M)	özünürleştirilmiş Madde Mik. (g/mol (NaC ₈ +NaC ₁₀))
0.1	0.03478
0.2	0.02492
0.3	0.02083
0.4	0.01593
0.5	0.01606
0.6	0.01378

Tablo 4-26 25°C'da sodyum kaprilat ve sodyum laurat eşmolar karışımının değişik konsantrasyonlarında Sudan Red B' nin özünürleştirilmesi.

(NaC ₈ +NaC ₁₂) Karışım Konsantrasyonu(M)	özünürleştirilmiş Madde Mik. (g/mol (NaC ₈ +NaC ₁₂))
0.04	0.05004
0.08	0.05328
0.10	0.04563
0.12	0.04431
0.14	0.03991
0.16	0.04434
0.18	0.03975



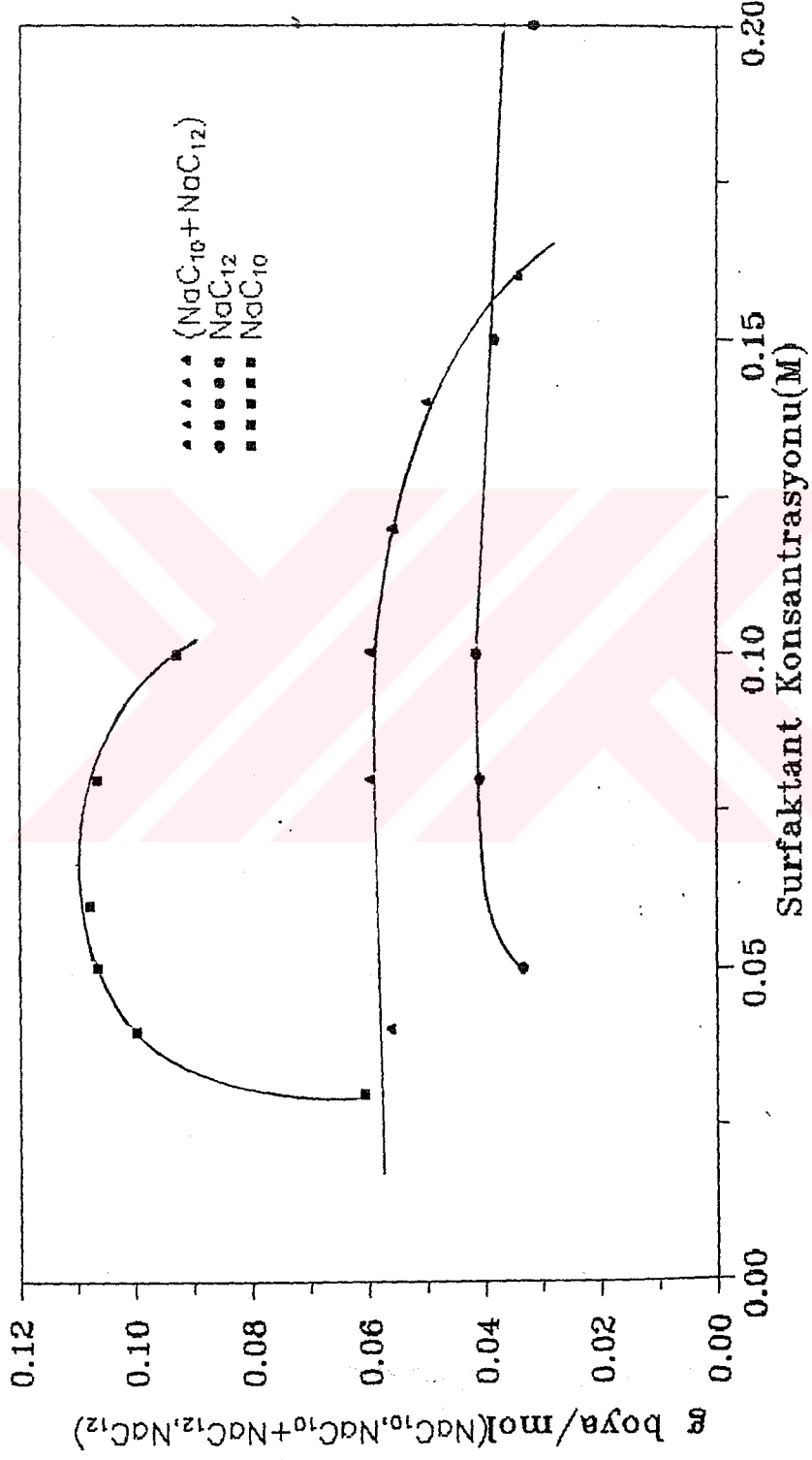
Şekil 4. 25 25°C ' da Sudan Red B 'nin sodyum kaprilat ve sodyum kaprat eşmolar karışımı tarafından çözünürleştirilmesi.



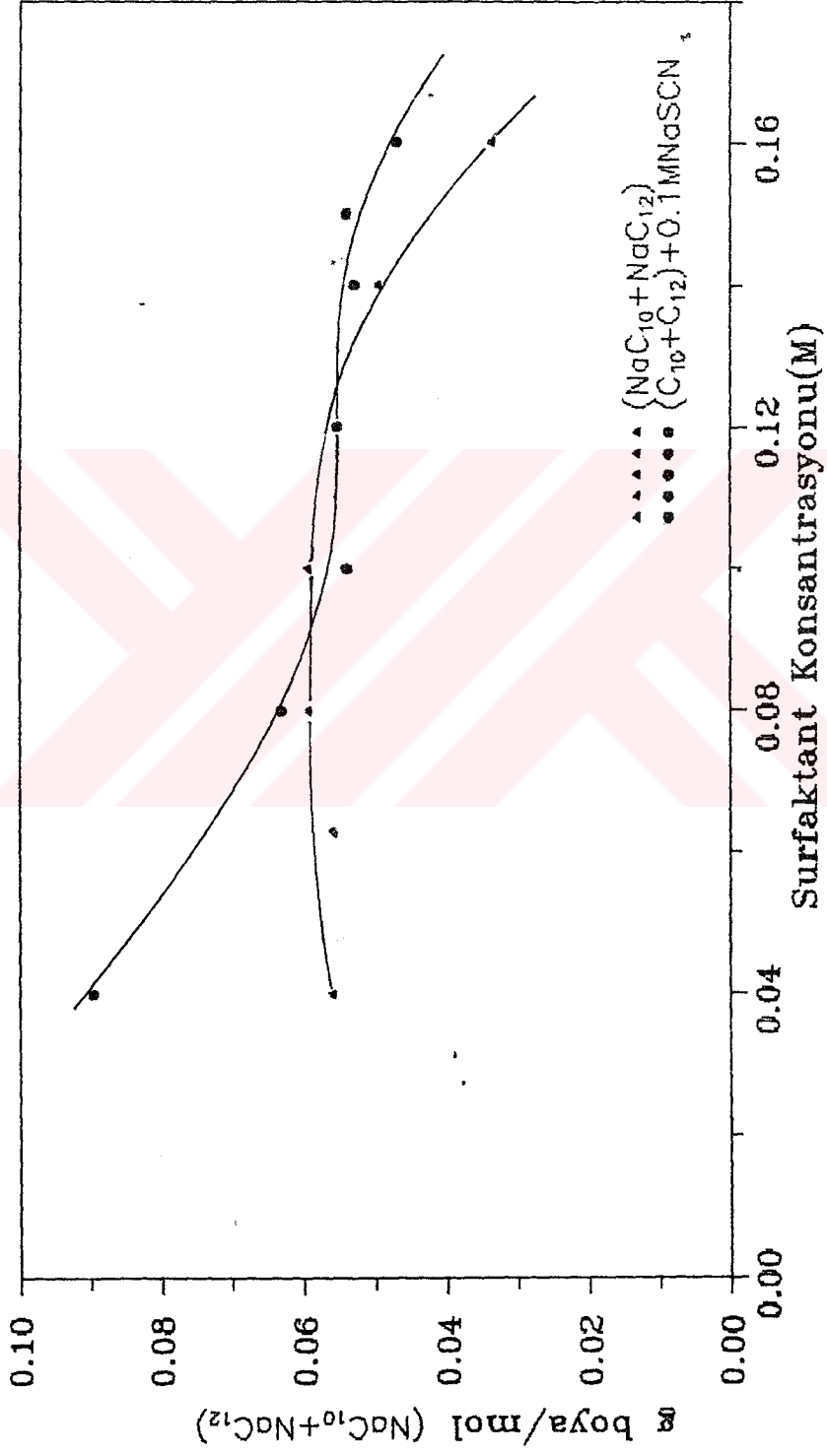
Şekil 4. 26 25°C ' da Sudan Red B 'nin sodyum kaprilat ve sodyum laurat eşmolar karışımı tarafından çözünürleştirilmesi.

Tablo 4-27 25°C'da sodyum kaprat ve sodyum laurat eş-molar karışımının değişik konsantrasyonlarında Sudan Red B'nin çözünürleştirilmesi ve çözünürleştirme üzerine 0.1 M NaSCN'nin etkisi.

(NaC ₁₀ +NaC ₁₂) Karışım Konsantrasyonu(M)	Çözünürleştirilmiş Madde Mik. g/mol (NaC ₁₀ +NaC ₁₂)	
	Elektrolitsiz	0.1 M NaSCN ilaveli
0.04	0.05607	0.08696
0.08	0.05930	0.06232
0.10	0.05950	0.05400
0.12	0.05560	0.05536
0.14	0.04982	0.05305
0.15	-	0.05413
0.16	0.03379	0.04714



Şekil 4. 27 25°C ' da Sudan Red B ' nin sodyum kaprat ve sodyum laurat eşmolar karışımı tarafından çözünürlleştirilmesi.



Şekil 4. 28 25°C ' da Sudan Red B 'nin sodyum kaprat ve sodyum laurat eşmolar karışımı tarafından çözünürlleştirilmesi üzerine 0.1 M NaSCN 'nin etkisi.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA

Sudan Red B 'nin NaC_8 , NaC_{10} , NaC_{12} , NaC_{14} , NaC_{16} ve NaC_{18} surfaktant çözeltilerinde çözünürleştirilmesini gösteren Şekil 4. 7-12 'nin incelenmesinden , çözünürleştirmenin surfaktantın KMK 'nun üzerinde başladığı ve belli bir değere kadar hızla yükseldiği ve daha sonrada surfaktant konsantrasyonunun artmasına rağmen genellikle belli bir sabit değerde kaldığı görülmüştür . Değişik surfaktantlar için bu sabit değerler karşılaştırılınca mol başına çözünürleştirilen boya miktarı NaC_8 için 0.0057 , NaC_{10} için 0.0410 , NaC_{12} için 0.1070 , NaC_{14} için 3.5500 , NaC_{16} için 4.2000 ve NaC_{18} için 1.1380 gram bulunmuştur. Görüldüğü gibi surfaktantın karbon sayısı arttıkça mol başına çözünürleştirilen boya miktarı sodyum palmitata kadar artmaktadır. Ancak, çözünürleştirilen boya miktarının surfaktant molekülündeki hidrokarbon zinciri uzunluğuyla orantılı olmadığı görülmektedir. Aynı şekilde , çözünürleştirilen boya miktarı ile surfaktant konsantrasyonu arasında bir orantının bulunmadığı da söylenebilir. Potasyum sabunlarında Oranj OT ' nin çözünürleştirilmesini inceleyen Mc Bain ve arkadaşları da benzer sonuca işaret etmişlerdir (Mc Bain ve Green , 1946_).

Sodyum kaprilat , sodyum kaprat ve sodyum laurat surfaktant çözeltilerinde Sudan Red B 'nin çözünürleştirilmesi üzerine NaCl , NaBr , Na_2SO_4 ve NaSCN gibi elektrolitlerin deği-

şık konsantrasyonlarının etkisini gösteren Şekil 4. 13-19 incelendiğinde çözünürleştirmenin elektrolitlerle arttığı görülmektedir. Çözünürleştirmedeki artış özellikle düşük surfaktant konsantrasyonlarında daha büyük oranda gözlenmiştir. Tuz konsantrasyondaki artışla çözünürleştirme arasında bir orantı mevcut değildir. Örneğin tuz içermeyen NaClO çözeltisi için mol başına çözünürleştirilen boya miktarı 0.0042 gram boya iken , 0.1 M NaCl içeren NaClO çözeltisinde ise 0.0059 gram ve 1 M NaCl içeren NaClO çözeltisinde ise 0.0063 gram ölçülmüştür.

Na_2SO_4 içeren NaClO sulu çözeltisinde Sudan Red B 'nin çözünürleştirilmesi üzerine ilave edilen tuzun başlangıçtaki etkisi daha büyük olmuştur. Bu etki Hartley tarafından yapılan çalışmada da ortaya çıkmıştır (Hartley , 1938).

Sodyum rodanür 'ün NaClO çözeltisinde boyanın çözünürleştirilmesini arttırırken NaCl_2 çözeltisinde , surfaktant konsantrasyonu arttığında dahada belirginlececek şekilde , çözünürleştirmeyi düşürdüğü bulunmuştur. Çözünürleştirme mekanizması göz önüne alındığında bu azalmanın rodanür tuzunun NaCl_2 misel çözeltisinde yapı bozucu etkisinden kaynaklandığı söylenebilir.

NaClO çözeltisinde çözünürleştirilmiş bulunan boya için çözünürleştirme limit değerleri , NaCl_2 çözeltisindeki değerlerden daha düşük olduğu Şekil 4. 20 ve Şekil 4. 21 de görülmektedir. Bu şekillerden yararlanılarak hesaplanan çözünürleştirme gücü 25°C da NaClO için $9.09 \cdot 10^{-3}$ ve aynı sıcaklıkta

NaC_{12} için ise $3.5 \cdot 10^{-2}$ dir .Görüldüğü gibi ,sodyum lauratın Sudan Red B 'yi çözünürleştirme gücü daha büyüktür.

Abe ve arkadaşları (1983) çözünürleştirme gücünü veren surfaktant konsantrasyonu ile çözünürleştirme limiti arasındaki eğrinin eğiminin başlangıç noktasının surfaktantın kritik misel konsantrasyonuna karşı geldiğini ileri sürmüşlerdir. Örnek olarakta 35°C da sodyum dodesil sülfat'ın KMK 'nu ölçmüşlerdir. Şekil 4. 22 ve Şekil 4. 23 'de NaC_{10} ve NaC_{12} surfaktantlarının çözünürleştirme gücünü veren eğrilerden adı geçen surfaktantların KMK .olarak 25°C da sırasıyla 0.022 mol/l ve 0.013 mol/l bulunmuştur. Bu değerler ile iletkenlik metoduyla aynı surfaktantlar için ölçülmüş bulunan KMK 'lar (Şekil 4. 2 ve Şekil 4. 3) karşılaştırıldığında benzer değerler olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4 .24 'de $0.2 \text{ M } \text{NaC}_{10}$ ' nun Sudan Red B için ölçülmüş olan çözünürleştirme limiti üzerine NaBr ' ün etkisi görülmektedir. 0.3 M aralıklarla NaBr konsantrasyonu artırıldığında çözünürleştirme limitinin 1.000 kadar optik yoğunluğa karşı gelen derecede arttığı ortaya çıkmıştır. imea ve arkadaşları da (1985) dodesiltrimetilamonyum klorür (DTAC) surfaktant çözeltisinin Sudan Red B ' yi çözünürleştirmesi üzerine NaCl ve LiCl için etkisini araştırmışlar ve bu tuzların çözünürleştirme gücünü arttırdığını ispatlamışlardır.

NaC_8 , NaC_{10} ve NaC_{12} surfaktantları arasında oluşturulan $(\text{NaC}_8 + \text{NaC}_{10})$, $(\text{NaC}_8 + \text{NaC}_{12})$ ve $\text{NaC}_{10} + \text{NaC}_{12}$ eşmolar karışık surfaktantların çözünürleştirme üzerine etki-

si Şekil 4. 25 - 27 ' de görülmektedir. Karışık surfaktantların çözünürleştirme derecesi genellikle karışımı oluşturan surfaktantların çözünürleştirme oranlarının bir ortalaması şeklinde ortaya çıkmıştır. Düşük konsantrasyonlarda çözünürleştirilen boya miktarının daha büyük miktarda olduğu tespit edilmiştir.

($\text{NaC}_8 + \text{NaC}_{12}$) halinde karışımı oluşturan her bir surfaktantın konsantrasyon limitleri her iki surfaktantın çözünürleştirme limitleri arasında yer almıştır Yani ,bir surfaktant için çözünürleştirmenin başladığı konsantrasyon başka bir surfaktantla düşürülmektedir .

($\text{NaC}_8 + \text{NaC}_{10}$) halinde ise özellikle düşük konsantrasyonda NaC_8 içersine NaC_{10} ilave etmek suretiyle büyük bir çözünürleştirme gücü elde edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak karışık surfaktant çözeltilerinde ortaya çıkan karışık miselin karışımdaki her bir surfaktantın miseli gibi Sudan, Red B 'nin çözünürleştirilmesi üzerine etki yaptığını söyleyebiliriz. Muto ve arkadaşları (1987) tarafından yapılan çalışmada da belirtildiği gibi iki surfaktant karıştırıldığı zaman elde edilen surfaktant karışımının çözünürleştirme gücü sistemdeki surfaktantların cinsine , karbon zincirinin uzunluğuna ve ayrıca çözünürleştirilen boyanın strüktürüne bağlı olduğu ileri sürülebilir.

Karışık surfaktantlar tarafından boyanın çözünürleştirilmesi üzerine elektrolitlerin etkisi NaSCN için Şekil 4. 28 ' de görülmektedir.Daha önce belirtildiği gibi NaSCN , NaC_{10}

tarafından elde edilen çözünürleştirmeyi arttırırken (Şekil 4. 17), aynı boyanın NaC_{12} tarafından elde edilen çözünürleştirilmesi NaSCN tarafından azaltılmıştır (Şekil 4. 19). Şekil 4. 28'de($\text{NaC}_{10} + \text{NaC}_{12}$) karışık surfaktantı için benzer etkinin ortaya çıktığı görülür.



KAYNAKLAR

- (1) Aamodt, M., Landgren, M., and Jonsson, B., 1992 , Solubilization of Unchanged Molecules in Ionic Surfactant Aggregates.1.The Micellar Phase , J. Phys. Chem .96, 945-950.
- (2) Abe, M., Suzuki, N., and Ogino ,K., 1984 , Solubilization of Azo Oil Dyes by Sodium Dodecyl Sulfate , J. Colloid Interface Sci. 99 , 1.
- (3) Aniansson, E.A.G., Wall, S.N., Almgren, M., Hoffman, H., Kielman, I., Ulbricht, W., Zana R., Lang, J., Tonde, C., 1976 Theory of the Kinetics of Micellar Equilibria and Quantitative interpretation of Chemical Relaxation Studies of Micellar Solutions of ionic Surfaktants. Phys. Chem., 80 , 905.
- (4) Chevalier, Y., and Chachaty, C., 1985 ,Hydrocarbon Chain Conformation in Micelles. A Nuclear Magnetic Relaxation Study , J. Phys. Chem., 89 , 875 .
- (5) Ellena, J.F., Dominay, R., and Cafiso, D.S., 1987 , Molecular Dynamics in Sodium Dodecyl Sulfate Micelles Elucidated Using ^{13}C and ^1H Spin - Lattice Relaxation , ^{13}C Spin - Spin Relaxation , and ^1H Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy , J. Phys. Chem., 91 , 131 - 137 .
- (6) Fendler, H., Fendler , E.J., 1975 ,Catalysis in Micellar and Macromolecular systems , Academic Press , Newyork , Chapter 4 .
- (7) Hartley , G.S., 1938 , The Solvent Properties of Aqueous Solutions of Paraffin-chain salts. Part 1. The Solubi-

- lity of trans-Azobenzene in Solutions of Cetylpyridinium Salt , J. Chem. Soc., 1968.
- (8) Hayese ,D., Hayama ,S., 1968 , Effect of Alcohols on the Critical Micelle Concentration Decrease in the Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solution , J. Colloid Interface Sci., 63 , 3 , 446 - 451 .
 - (9) Hoffmann ,H., 1975 , Chemical and Biological Application of Relaxation Spectroscopy , ed by E. Wyn-Jones ,Riedel, Dordrecht , pp.181-193.
 - (10) Imea , T., Abe , A., Taguchi , Y., and Ikeda ,S., 1985 , Solubilization of Water-insoluble Dye in Aqueous Solutions of Dodecyltrimethylamonyum Halides , and Its Relation to Micelle Size and Shape, J. Colloid Interface Sci., 109 , 2 , 567 - 575 .
 - (11) James , A.D., and Robinson , H. B., 1975 , Adv. Mol. Relaxation Processes , 7 , 321 , •
 - (12) Kandori ,K., Mc Greevy ,R.J.,and Schechter ,R.S., 1989 , Solubilization of Phenol and Benzene in Cationic Micelles : Binding Sites and Effect on Structure , J. Phys. Chem., 93 , 1506 - 1510 .
 - (13) Kendall , J., 1916 , J. Am. Chem. Soc., 62 , 2426 .
 - (14) Kubota ,Y., Omura ,N., and Murakami , K., 1990 , A Stopped-Flow Kinetik Study of the Solubilization of Acridine Orange and Its 10 -Alkyl Derivatives into the Micelle of Sodium Dodecyl Sulfate , Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 , 3 , 812-820 .
 - (15) Lin ,T.J., 1985 ,In Surfaktant in Cocmotics ; Rieger, M.

M.; Ed.; Marcel Dekker , Newyork , Chapter 2 .

- (16) Malliaris , A., Binana-Limbele, W., and Zana, R., 1986 ,
Fluorescence Probing Studies of Surfaktant Aggregation
in Aqueous Solution of Mixed ionic Micelles , J. Colloid
interface Sci., 110 , 114-119 ,
- (17) Mc Bain ,J.W.,1942 ,Solubilization and Colloid Factor in
Detergent Action,Vol.1 ,interscience Publisher Co.,inc.,
Newyork , 99 -142 .
- (18) Mc Bain ,J.W., and Johnson ,K. E., 1944 , Solubilization
and the colloidal micelles in soap solution, J. Am.Chem.
Soc., 66 , 9 .
- (19) Mc Bain,J.W.,and Green A.A., 1946 ,Effect of added salts
on solubilization of water-insoluble dye ., J. Am. Chem.
Soc., 68 ,1731 .
- (20) Mukerjee , P., and Yang , A.Y.S., 1976 , Nonideality of
Mixing of Micelles of Fluorocarbon and Hydrocarbon Sur-
factants and Evidence of Partial Miscibility from Diffe-
rential Conductance Data ,J. Phys. Chem., 80 , 1388.
- (21) Muto ,Y., Asada ,M., Takasawa , A., Esumi ,K., and Megu-
ro ,K., 1987 , The Efficiency of Solubilization in Mixed
Micelles of Nonionic and Anionic Surfaktants , J. Phys.
Chem., 96 , 945-950 .
- (22) Ottaviani ,M.F., Baglioni ,P., and Martini ,G., Micellar
Solutions of Sulfate of Surfactants Studied by Electron
Spin Resonance of Nitroxide Radicals. 1. Use of Neutral
and Positively Charged Spin Probes ,1983 ,J. Phys.Chem.,
87 , 3146 .

- (23) Ozeki ,S., and Ikeda ,S., 1981 , Bull. Chem. Soc. Jpn., 54 , 552 .
- (24) Rehfeld,S.J.,1970 , Solubilization of Benzene in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solution Measured by Differential Spectroscopy , J. Phys. Chem., 74 , 1 , 117-122.
- (25) Rehfeld,S.J., 1971 ,Solubilization of Benzene in Aqueous cetyltrimethylammonium Bromide Measured by Differential Spectroscopy , J. Phys. Chem., 75 , 25 , 3905 .
- (26) Robinson , B. H., White , N. C., and Mateo , C., 1975 , Adv. Mol. Relaxation Processes , 7 , 321 .
- (27) Scamehorn , J.F., and Harwell , J.H., 1989 , Surfactant-based Separation Processes , Marcel Dekker ,Newyork .
- (28) Stearns ,R.S., Oppenheimer, H., Simon , and Harkins , W. D., 1947 , Solubilization by Solution of Long-Chain Colloidal Electrolytes, J.Chem.Phys., 15 , 7 , 496-507.
- (29) Takasawa , Y., Ueno , M., Sawamura^a , T., and Meguro ,K., 1981,Effect of Alkyl Chain Length of Octaethyleneglycol-n-Alkyl Ethers upon Mixed Surfactant Solutions and upon the Temperature Dependence of Surface Tension ,J. Colloid interface. Sci., 84 , 196 -201.
- (30) Tekada ,K., Tatsumoto ,N., and Yasunaga ,T., 1974 ,Kinetic Study on Solubilization of Pinacyanol Chloride into the Micelle of Sodium Dodecyl Sulfate by a Stopped-Flow Technique , J. Colloid interface. Sci., 47 , 128-133 .
- (31) Zhao ,G.X., and Li , X.G., 1990 ,Solubilization of n-octane and n-octanol by a Mixed Aqueous Solution of Cationic Anionic Surfactants. J.Colloid interface Sci.,144.1.

ÖZGEÇMİŞ

1953 yılında istanbul'da doğdum. ilk ve orta eğitimimi istanbul 'da tamamladıktan sonra 1975 yılında istanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum.

1977-1983 yılları arasında Zonguldak Devlet Mühendislik Mimarlık Akademisi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalıştım. 1983 yılında T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde göreve başladım. 1985 yılında T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladım ve Ekim 1987 de tamamladım. 1988 Şubat ayında aynı Enstitüde doktora programına başladım .