

Kireçli Topraklar İle Anyonik Sürfaktan İçeren Suların Etkileşimi

Şenay Balbay

*Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojisi Bölümü, Bilecik,
(E-mail:senay.balbay@bilecik.edu.tr)*

ÖZET

Sürfaktanlar yada yüzey aktif maddeler, tarım, tekstil, deterjan, gıda, kozmetik ve farmasötik gibi endüstrilerde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yüzey aktif maddelerin toprak partikülleri üzerine adsorpsiyonunun hem fizikokimyasal hem de toprağın biyolojik özelliklerini etkilemesi bilinmektedir. Çalışmada kireçli toprakların anyonik sürfaktan içeren suların misel davranışları üzerine etkileşiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda; kireç kaynağı olarak mermer atığı tozu, anyonik sürfaktan olarak LABSA (Lineer Alkil Benzo Sülfonik asit) kullanılmıştır. Mermer atığı toz miktarı (0,1; 0,2 ve 0,3 g / 100ml), temas süresi (10-1440 dakika), yüzey aktif madde konsantrasyonu (100 ppm ve 200 ppm) değişken parametreler olarak seçilmiştir. Mermer toz atığının içerdiği Ca^{+2} ve miseller arasındaki etkileşim iletkenlik, pH ve absorbans değerleri ölçülerek belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda anyonik yüzey aktif madde miselleri ile Ca^{+2} iyonlarının elektrostatik etkileşimi ve hidrofobik çekim nedeniyle misel ve monomerler mermer atığı tozunun üzerine adsorbe olmuştur. 200 ppm LABSA çözeltisi için Absorbans - pH ve Absorbans – iletkenlik arasında lineer bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Öte yandan, 100 ppm çözelti için Absorbans - pH arasında doğrusal bir ilişkiye sahip iken, aynı konsantrasyonda Absorbans – iletkenlik arasında 0,2g/100 ml toz miktarı için lineer bir ilişki gözlenmemiştir. Adsorpsiyon esnasında çözelti konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu (KMK) altında kalması nedeniyle hidrofobik çekim ve elektriksel itme kuvvetleri etkisiyle yüzey aktif madde monomerleri çözültide rastgele dağılmıştır. Çevreye salınan anyonik sürfaktan çözültülerinin yağış etkisiyle zamanla seyreltik çözelti haline dönüşmesi sonucu oluşan misel moleküllerinin kireçli topraklarla teması durumunda elektrostatik etkileşim nedeniyle monomer yapıları dönüşmesi sonucu kontrolsüz bir şekilde dağılarak çevreye daha fazla zarar verebileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Anyonik sürfaktan, çevresel etki, misel davranışı, kireç, KMK

Interaction of Lime-Containing Soils with Anionic Surfactant Waters

ABSTRACT

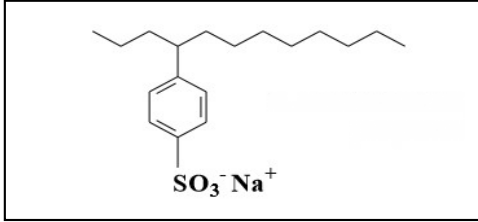
Surfactants have a wide range of applications in industries such as agriculture, textiles, detergents, food, cosmetics and pharmaceuticals. It is known that the adsorption of surfactants on soil particles will affect both physicochemical and soil biological properties. In the study, it was aimed to determine the interaction of lime-containing soils on the micelle behaviour of waters containing anionic surfactant. In experimental studies have used marble waste dust as lime-containing soil and LABSA as anionic surfactant. The amount of marble dust (0.1,0.2 and 0. g/100 ml), the contact time (10-1440 minutes), the surfactant concentration (100 and 200 ppm) were chosen as parameters. The interaction between micelles and Ca^{+2} contained in the marble dust waste was determined by measuring the conductivity, pH and absorbance values. In the done experimental work, micelle and monomers were adsorbed onto the marble dust due to electrostatic interaction and hydrophobic attraction of Ca^{+2} ions with micelles of anionic surfactants. A linear relationship was observed between the Absorbance - pH and Absorbance -

conductivity for the 200 ppm LABSA solution. On the other hand, a linear relationship between Absorbance and pH for a 100 ppm solution was observed, but no linear relationship was observed for 0.2g/100 ml of dust between the Absorbance - conductivity in the same concentration. Since the concentration of the solution remains below the critical micelle concentration (CMC) during adsorption, the surfactant monomers are randomly distributed in the solution due to the influence of hydrophobic attraction and electrical repulsion forces. The anionic surfactant solutions released into the environment forms monomers due to turn into dilute solutions over time by the precipitation effect. These monomers are thought to be more harmful by dispersing them uncontrollably due to hydrophobic attraction and electrostatic interaction in case of contact with lime soil.

Keywords: Anionic surfactant, environmental effect, micelle behavior, lime, CMC

1. GİRİŞ

Yüzeysel sularının kendi kendini arıtma kapasitesi üzerindeki toksisiteleri ve olumsuz etkileri ile birlikte dünya çapında yüksek yüzeysel aktif madde tüketimi (15 milyon ton / yıl daha fazla) bu sentetik organik bileşikler temel çevresel sorunlardan biri haline getirmektedir (Pedraza vd., 2007). Dahası, bu kimyasalların ortak kullanımı ve özel arayüz özellikleri nedeniyle atık su, toprak ve endüstriyel sularda bulunan yüzeysel aktif maddeler su ve toprak ekosistemleri için bir tehdit oluşturmaktadır (Haç-Wydro vd., 2016). Nötr çözeltilerde ve düşük sıcaklık koşullarında iyi temizleme gücü etkisinden dolayı en çok kullanılan (Avrupa'da üretilen tüm yüzeysel aktif maddelerin yaklaşık% 65'ini oluştururlar) yüzeysel aktif maddeler anyonik yüzeysel aktif maddelerdir (Pedraza vd., 2007). Özellikle ev tipi deterjanlarda ve yüzeysel temizleyicilerinde en fazla kullanılan anyonik yüzeysel aktif maddeler lineer alkilbenzen sülfonatlarıdır (LABSA). LABSA'nın genel formülü $C_xH_{2x+1}-C_6H_4-SO_3H$ ($x=10-15$) ve C10 ile C15 arası alkil zincirlerine sahiptir (Gomez vd., 2011; Cuzzola vd., 2002). LABSA, bir lineer alkil zincire yan konumda bağlanmış sülfonlu bir aromatik halka içeren izomerlerin ve homologların yakından ilişkili olduğu bir karışımdır (HERA, 2013).



Bu karışımda lineer alkil zinciri, hidrofobik bölge ve iyonik grup ise hidrofilik bölgeyi oluşturur (Mihali vd., 2008). Sulu çözeltilerde yüzeysel aktif madde moleküllerinin hidrofobik kısımlar iç bölgede, hidrofilik kısımlar ise dış yüzeyde su ile temas halinde olacak şekilde kolayca misel kümeleri oluştururlar (Beyaz vd., 2004). Miseller termodinamik olarak kritik misel konsantrasyonu (KMK) üzerinde oluşur. KMK'na eşit ve altında olan düşük konsantrasyonlarda

yüzeysel aktif maddeler daima monomerler oluştururlar. KMK üzerinde monomerler ve miseller arasında dinamik bir denge sağlanır (Cai vd., 2015). Bundan dolayı KMK yüzeysel aktif maddeler için bir anahtar parametredir (Yu vd., 2012). İletkenlik, yüzeysel gerilimi ve osmotik basınç gibi yüzeysel aktif madde çözeltilerin bazı KMK özellikleri, misel oluşumundan dolayı ani değişikliklere uğrar (Mihali vd., 2008). Dahası misel oluşumu iletkenlik, sıcaklık, çözücü, katkılar, basınç, pH, iyonik güç gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. pH, iyonik güç ve sıcaklıktaki değişikliklerin, yüzeysel aktif madde misellerinin boyut ve şeklini etkilediği bilinmektedir. Bazı durumlarda, misel boyutu yüzeysel aktif madde konsantrasyonundan etkilenebilir (Mohajeri ve Noudeh, 2012). Anyonik sürfaktanların, benzer alkil zincir uzunluğundaki anyonik olmayan sürfaktanlara göre misel oluşturması daha zordur, çünkü kümelenme sırasında anyonik sürfaktanların baş grupları arasındaki elektrostatik itme kuvvetinin üstesinden gelmek için daha yüksek konsantrasyonlar gereklidir (Mao vd., 2015). Anyonik sürfaktanlar için elektrostatik etkileşim neredeyse en önemli faktördür. Anyonik yüzeysel aktif maddeler katı yüzeysel üzerine aralarında meydana gelen elektrostatik etkileşime bağlı olarak adsorbe edilir ve özellikle arayüzde katıların yüzeysel özelliklerini değiştirirler. Sürfaktan ve adsorban zıt olarak yüklenirse, adsorpsiyon işlemi hızlıdır (Choi vd., 2009; Esmaeilzadeh vd., 2011). Ara yüzeyde sürfaktan davranışı, elektrostatik çekim, kovalent bağlanma, hidrojen bağlama, hidrofobik bağlanma ve çeşitli türlerin çözünmesini içeren kuvvetlerin sayısına göre belirlenir (Esmaeilzadeh vd., 2011). Tek yada karışık anyonik yüzeysel aktif madde çözeltileri üzerine NaCl, Na_2SO_4 ve $CaCl_2$ gibi bileşikler, katı yüzeysel üzerine temas açısını ve çözeltilinin yüzeysel gerilimini değiştirerek yüzeysel-madde ve katı-sıvı ara yüzeylerindeki

sülfaktan moleküllerinin baş grupları arasındaki elektrostatik itme kuvvetindeki azalma yoluyla yüzey aktif madde moleküllerinin adsorpsiyon yoğunluğunu etkiler (Chaudhuri ve Paria 2014). Bundan dolayı, organik ve inorganik maddelerin çok çeşitli ve karmaşık karışımları olan topraklar üzerine sülfaktanların adsorpsiyonu toprak kompozisyonu ile ilgilidir. Bütün toprak parçacıkları, pH'ı değiştirerek büyük oranda ya da kısmen değişken olan partiküllerin doğasına bağlı olarak normal pH aralığında bir yüzey yükü içerirler. Bu birincil yük, partiküllerin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplara proton ve/veya hidroksil iyonlarının adsorpsiyonuna bağlıdır (Ishiguro ve Koopal, 2016). Ayrıca, yüzey aktif maddeler, hava / su ara yüzeyinde adsorpsiyondan sonra, buharlaşma proseslerini, gazların taşınmasını ve oksijenin doğal suya sızmasını değiştirirler. Bu durum sudaki mikroorganizmaların ve biyobozunma işlemlerinin gelişimini etkiler. Yüzey aktif maddeler aynı zamanda toprağın özelliklerini (ara yüzey gerilimi, kılcallık, ıslatma) değiştirir ve çeşitli organik ksenobiyotiklerin çözünürlüğünü artırır. Bu olay farklı ekosistemler arasında yüzey aktif maddenin salınımını ve taşınmasını, aynı zamanda canlı organizmalarda emilim ve birikmeyi kolaylaştırır. Bu nedenle, genel olarak sülfaktanlar çevre açısından tehlikeli maddeler olarak kabul edilir (Haç-Wydro vd., 2016). LABSA ve dallı alkilbenzen sülfonik asit (BABSA) gibi iki tür anyonik yüzey aktif madde ile CaCO_3 nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu araştırılmıştır. Her iki sülfaktan genel olarak benzer özellik göstermiştir. Temas açısı artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile artarak maksimum değere ulaşmış ve daha yüksek konsantrasyonlarda ise azalmıştır. Ayrıca, LABSA molekülleri, BABSA'dan daha fazla hidrofobik özellik sergilemesinden dolayı daha fazla LABSA molekülü CaCO_3 yüzeyine aynı konsantrasyonda adsorbe olma eğilimindedir (Song vd., 2014). Yağ-su arayüzündeki LABSA adsorpsiyon özellikleri, iki değerlikli karşıt iyonların (Mg^{+2} ve Ca^{+2}) varlığında incelenmiştir. Yağ moleküllerinin, adsorpsiyon tabakasındaki yüzey aktif madde molekülleri arasında araya girebilmekte ve böylece yağ-su ara yüzeyindeki moleküler kümelenmeyi bozabileceğini göstermiştir. Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının, arayüzey gerilimi ve LABSA çözeltilerinin KMK değerini belirgin bir şekilde azalttığı gözlenmiştir. Mg^{+2} veya Ca^{+2} iyonlarının güçlü etkisinin nedeni, bu iyonların yüzey aktif madde baş gruplarına tek değerlikli Na^+ katyonlarından çok daha kuvvetli bir şekilde bağlanmalarıdır, böylece misellerin adsorpsiyonu veya misellerde monomer birleşmesi için elektrostatik itme bastırılmış olur (Anachkov vd., 2015). Araştırmacılar, su/hava ara yüzeyleri üzerine yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu ve KMK içeren özelliklerini tartışmışlar ve daha sonra hidrofobik bir yüzeye yüzey aktif madde adsorpsiyonunun bir etkisi ve adsorpsiyon prosesi için KMK'nin önemini vurgulamışlardır. Çalışma sonunda yüzey aktif madde adsorpsiyonu, toprak yapısını ve geçirgenliği etkilediğinden, toprak partiküllerine yüzey aktif madde adsorpsiyonu hakkındaki görüşler, iyi bir toprak yönetimi için yararlı olabileceği yönündedir (Ishiguro ve Koopal, 2016).

Çalışmanın amacı, kireçli topraklarda bulunan Ca^{+2} iyonlarının anyonik sülfaktanlı sularda bulunan misel davranışlarına elektrostatik ve hidrofobik çekim etkilerinin belirlenmesidir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

DeneySEL çalışmalarda kullanılan mermer atığı tozu Bilecik'te faaliyet gösteren bir mermer fabrikasından temin edilmiştir. Anyonik sülfaktan olarak >%96 saflıkta ticari LABSA ve katyonik sülfaktan ise setil trimetil amonyum klorit (CTAC) kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Çalışmalar boyunca kullanılan saf suyun iletkenliği $55 \mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir. LABSA'nın stok çözeltisi, saf su kullanılarak 1000 ppm hazırlanmıştır.

2.2 KMK'nın Belirlenmesi

KMK çalışmaları titrasyon yöntemi ve UV spektrofotometre yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Beyaz vd., 2004; Küçüktaşık, 1998). İlk olarak UV görünür bölge spektrofotometresinde LABSA'nın maksimum adsorbansını (λ_{max}) belirlemek için 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltileri 200-600 nm dalgaboyu aralığında tarama yapılmıştır. LABSA'nın UV-Vis spektrofotometre ile yapılan analizinden maksimum absorpsiyonun olduğu dalga boyu 290 nm olarak belirlenmiştir. İkinci olarak 10 ml LABSA (100 ppm ve 200 ppm çözeltilerden ayrı ayrı eklendi) çözeltisi 25 ml erlen içine konmuştur ve daha sonra LABSA ile aynı konsantrasyona sahip CTAC çözeltisinden 1-10 ml'si mikropipet yardımıyla LABSA çözeltisine eklenmiştir. Her 1 ml CTAC eklemesinden sonra çözelti karıştırılmış ve 290 nm dalga boyunda

absorbans okuması yapılmıştır. Her test 3 kez tekrarlanmıştır ve sonuçların ortalaması alınarak kaydedilmiştir. Çalışmalar 25 °C laboratuvar koşulunda gerçekleştirilmiştir.

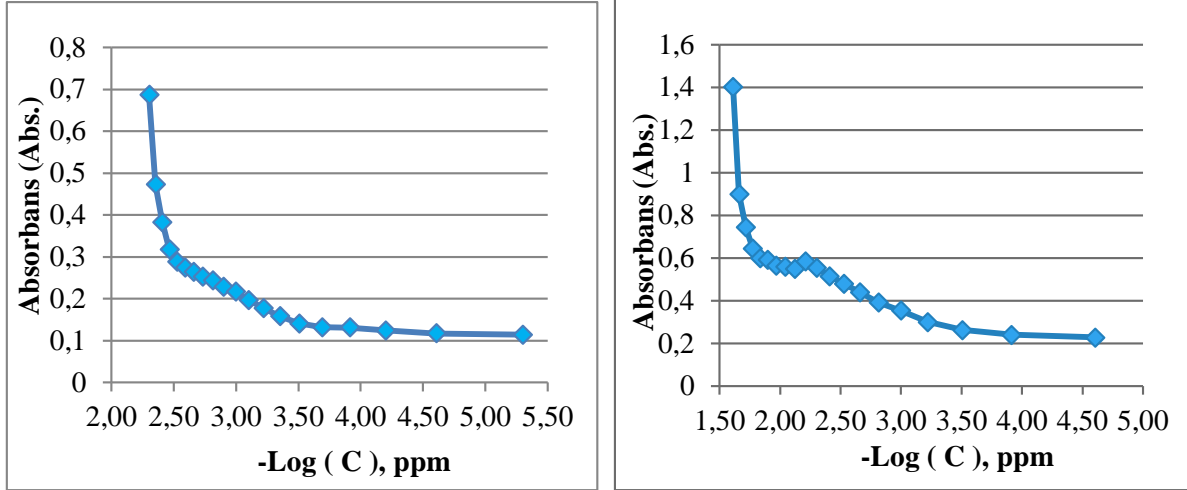
2.3 Elektrostatik ve Hidrofobik Etkileşimin İncelenmesi

Deneyel çalışmalarda mermer atığı toz miktarı (0,1; 0,2 ve 0,3 g/100ml), temas süresi (10-1440 dakika) ve yüzey aktif madde konsantrasyonu (100 ppm ve 200 ppm) parametreler olarak seçilmiştir ve mermer toz atığının içerdiği kireç (Ca^{+2}) ve miseller arasındaki etkileşim iletkenlik, pH ve UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Denemeler kesikli olarak yürütülmüştür. Çalışmalarda 100 ml'lik çalışma hacmine sahip, 250 ml'lik şilifli erlenler kullanılmıştır. Deneyel çalışmalara başlamadan önce LABSA çözeltisi konsantrasyonu ve absorbans arasında kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. UV spektrofotometre ile absorbans okumaları $\lambda_{max}=290$ nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deney çalışmalarında ilk olarak maksimum temas süresini belirlemek için; 25 °C laboratuvar sıcaklığı 300 rpm çalkalama hızında 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltileri için ve 0,1; 0,2 ve 0,3 g/100ml her bir mermer tozu miktarlarına 10-1440 dakika zaman aralığında dengeye ulaşıncaya kadar adsorpsiyon deneyleri uygulanmıştır ve 290 nm dalgaboyunda UV spektrofotometre kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak belirlenen maksimum temas süresinde 25 °C laboratuvar sıcaklığı 300 rpm çalkalama hızında 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltileri için ve 0,1; 0,2 ve 0,3 g / 100ml her bir mermer tozu miktarlarına adsorpsiyon deneyleri uygulanmıştır. Çözeltilerin pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Her deney 3 kez tekrarlanmıştır ve sonuçların ortalaması alınarak kaydedilmiştir. LABSA çözeltilerinin UV absorbans okumaları JENWAY 7315 marka UV spektrofotometre, pH ölçümleri HANNA HI 991001 marka pH metre, iletkenlik ölçümleri ULTRAPEN PT1 marka iletkenlik cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 LABSA Çözeltilerinin KMK

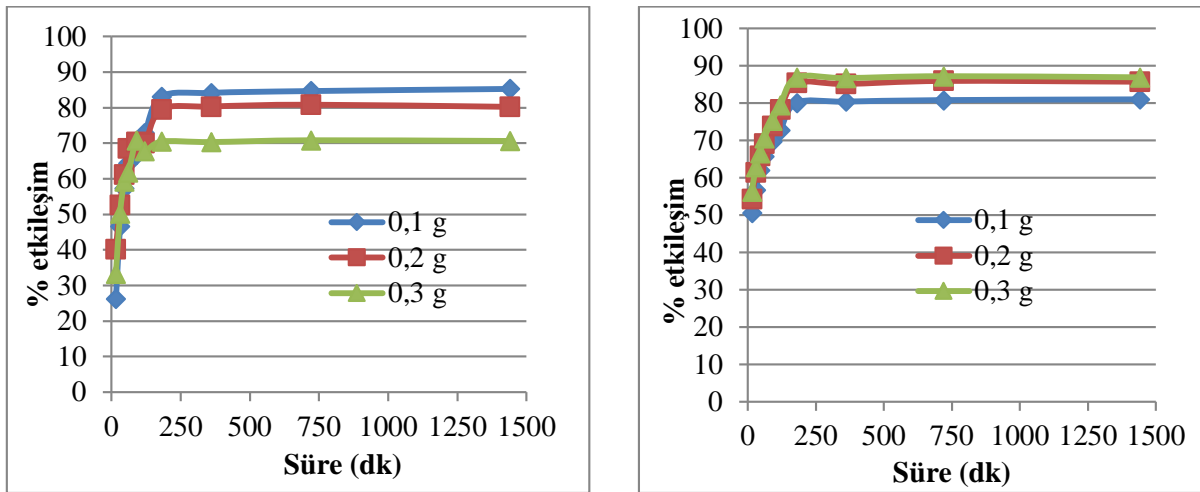
Surfaktanların KMK değerleri UV-Vis spektroskopik teknikler (UV-spektrofotometre ve floresans), elektrokimyasal metodlar ve yüzey gerilimi ölçümleri gibi çeşitli teknikler kullanılarak ölçülebilmektedir (Beyaz vd., 2004; Mehta ve Chaudhary, 2011). KMK çeşitli faktörlerden etkilendiği için 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltisi konsantrasyonlarının KMK değerleri titrasyon yöntemine göre 290 nm dalga boyunda UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. $M_{LABSA} * V_{LABSA} = M_{CTAC} * V_{CTAC}$ formülü kullanılarak anyonik-kasyonik surfaktan karışımı çözeltisinin her bir serisi için UV spektrofotometre okumaları kaydedilmiştir. Şekil 1'de 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltilerinin KMK grafikleri verilmiştir. Yüzey aktif madde miselleri, baş gruplarının çekim kuvvetiyle hava-su ara yüzeyine adsorblanma eğilimine sahiptir. Çözelti içindeki yüzey aktif maddelerin konsantrasyonunun azalması, arayüzdeki yüzey aktif madde monomerlerinin adsorblanmış miktarlarını da artırır ve hidrofobik zincirler, sulu faz ile etkileşimi azaltmak için paralel konumda yönlendirilir (Negm vd., 2015). Emülsiyon polimerizasyonu teorisine göre, hidrofobik etkileşim tarafından yönlendirilen monomerler, misellerden sulu faza doğru yayılır (Gupta ve vd., 2011). Bundan dolayı, anyonik-kasyonik surfaktanların nötrleşme etkileşimlerinde LABSA misellerinin sulu çözelti içinde monomerler olarak yayılması nedeniyle UV ışığının (UV spektrofotometre) yoğunluğu azalan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile azalmıştır ve KMK ulaşıldıktan sonra ışık yoğunluğu konsantrasyonla doğrusal bir düşüş göstermiştir. Genel olarak LABSA'nın ideal KMK değeri 100 ppm'dir (HERA, 2013). Mehta ve Chaudhary'nin yaptıkları çalışmalarında farklı gruplara sahip yüzey aktif madde karışımlarının elde edilen KMK değerinin ideal KMK değerinden daha az olduğunu belirlemişlerdir (Mehta ve Chaudhary, 2011). 100 ppm LABSA çözeltisi için KMK değerinin 80 ppm belirlenmesi bu bilgiyi desteklemektedir. 200 ppm LABSA çözeltisi için KMK değeri 110 ppm olarak ölçülmüştür.



Şekil 1. 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltilerinin KMK grafikleri
(sol: 100 ppm ve sağ: 200 ppm)(T:25°C)

3.2 Temas Süresinin Etkisi

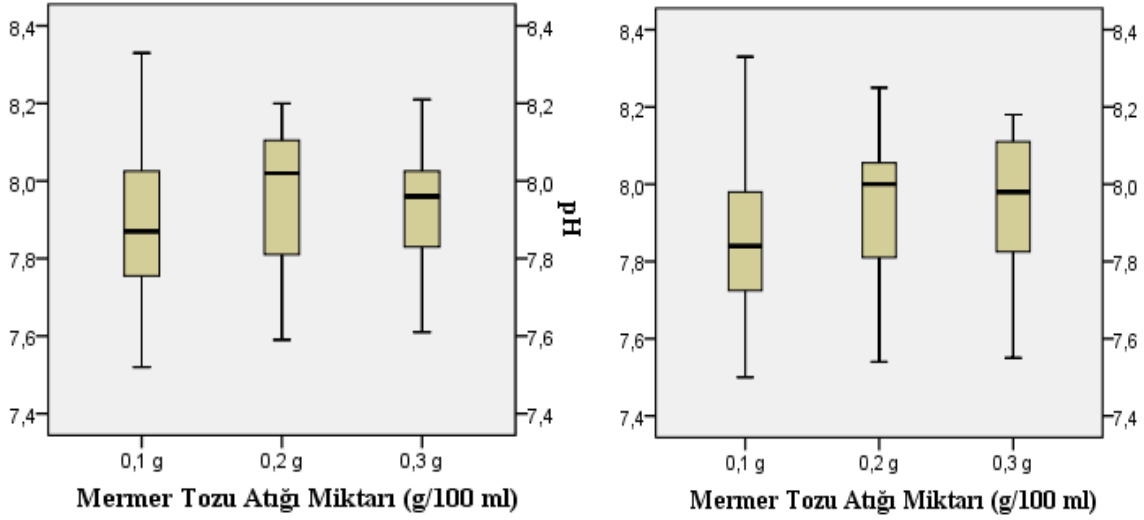
Ca²⁺ partikülleri üzerindeki LABSA moleküllerinin adsorpsiyonu sadece elektrostatik etkileşim değil, aynı zamanda hidrofobik etki tarafından da yönlendirilir. Adsorpsiyon sadece elektrostatik etkileşim tarafından yönlendirilmiş olsaydı farklı moleküler yapıya sahip LABSA aynı adsorpsiyona sahip olacaktı (Song vd., 2014). Anyonik yüzey aktif maddelerin Ca²⁺ ile adsorpsiyonu; adsorpsiyonun başlangıç aşamasında, nötral koşulda esas olarak hidrofobik çekim tarafından Ca²⁺ yüzeyi ve sürfaktanın hidrokarbon zincirleri arasında sürfaktan adsorpsiyonu gerçekleştirilir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça, adsorplanmış sürfaktan molekülleri ve yığın sürfaktan molekülleri arasında alkil-alkil hidrofobik etkileşim boyunca ilave adsorpsiyon oluşur ve küçük boyutlu yüzey aktif madde kümeleri Ca²⁺ yüzeyinde meydana gelir (Park vd., 2015). 200 ppm LABSA çözeltisi miselleri ve yaklaşık %90 CaCO₃ içeren mermer atığı tozunda bulunan Ca²⁺ iyonu arasında 180 dk'da 0,1-0,2-0,3 g/100ml mermer atığı tozu miktarları için > %80 maksimum etkileşim gözlenmiştir. Ancak düşük yüzey aktif madde konsantrasyonunda monomerlerin zayıf bir adsorpsiyon oluşturmasından (Park vd., 2015) dolayı 100 ppm LABSA çözeltisi misel-monomerleri ve Ca²⁺ iyonu arasında 180 dk'da 0,1-0,2-0,3 g/100 ml mermer atığı tozu miktarları için sırasıyla %83, %80 ve %70 maksimum etkileşim gözlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltileri için Ca²⁺ ve miseller arasında gerçekleşen etkileşimin temas süresine etkisi (sol: 100 ppm ve sağ: 200 ppm) (T:25 °C, r:300 rpm)

3.3 pH Etkisi

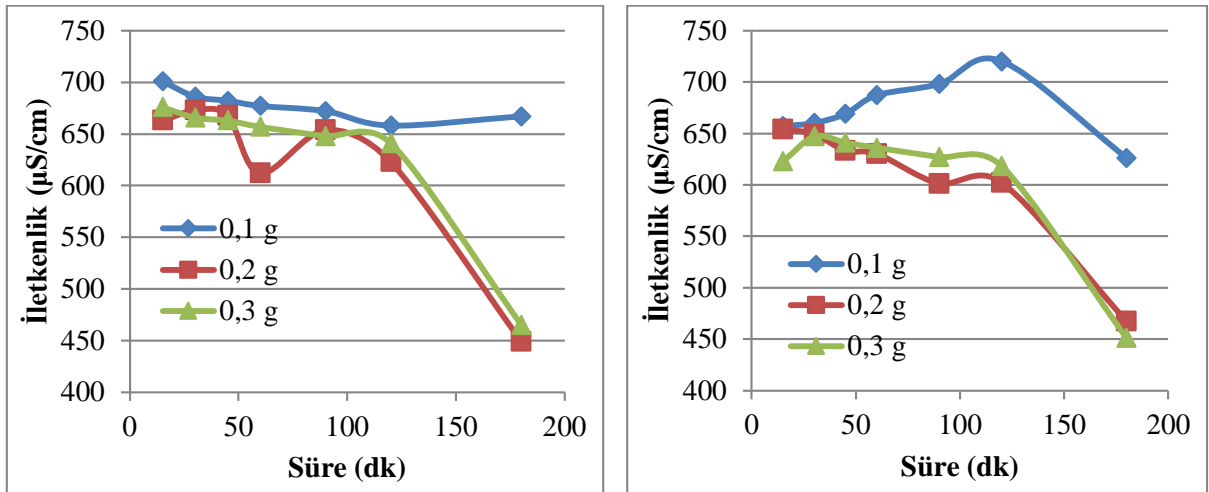
100 ppm LABSA çözeltisinin pH'ı 7,41 ve 200 ppm LABSA çözeltisinin pH'ı ise 7,34 olarak belirlenmiştir. 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltilerinin Ca^{+2} iyonu ve miseller arasında gerçekleşen etkileşiminde pH'ın 7,5-8,3 arasında olduğu ölçülmüştür (Şekil 3).



Şekil 3. 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltilerinin Ca^{+2} ve miseller arasında gerçekleşen etkileşim esnasında pH değişimi (sol: 100 ppm ve sağ: 200 ppm) (T:25 °C, 300 rpm, t:180 dk)

3.4 İletkenlik Etkisi

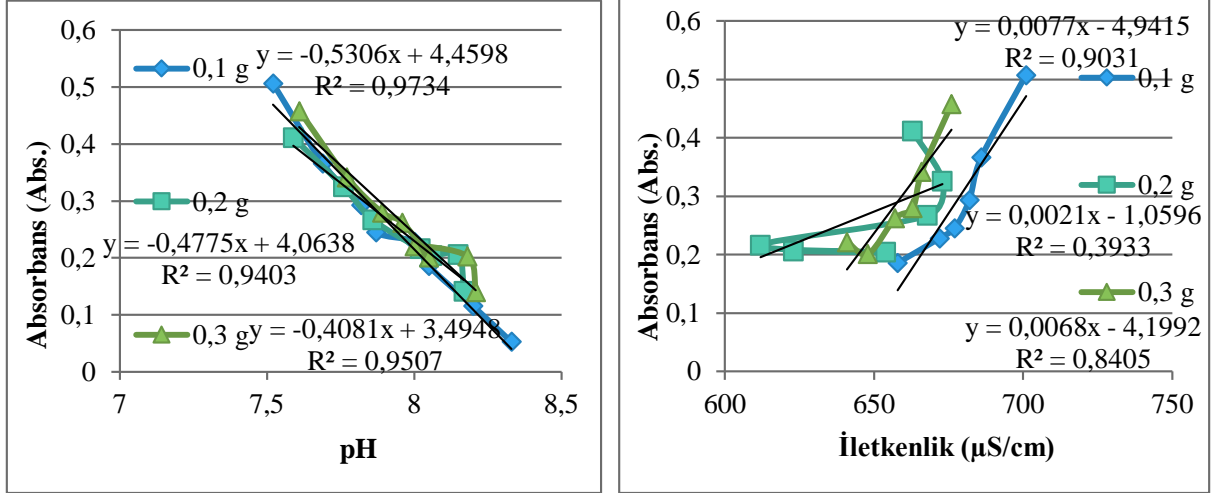
100 ppm LABSA çözeltisinin iletkenliği 683 $\mu S/cm$ ve 200 ppm LABSA çözeltisinin iletkenliği ise 660 $\mu S/cm$ olarak belirlenmiştir. 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltilerinin Ca^{+2} ve miseller arasında gerçekleşen etkileşiminde iletkenlik değişimi 0,2 g ve 0,3 g/100 ml mermer tozu atığı miktarları için benzerlik göstermiştir (Şekil 4). İletkenliğin azalması, ara yüzey filmindeki yüzey aktif madde misellerinin yoğunluğundaki artıştan kaynaklanmaktadır (Ma vd., 2015). 0,2 g ve 0,3 g/100 ml miktarlarında elektrostatik etkinin 0,1 g/100ml miktarından fazla olması nedeniyle misel yapılar daha küçük boyutlu misel yapılara dönüşmüştür. Başlangıçta ilk misel bölgesinde sürfaktan anyonları ve metal iyonları arasında kümelenmelerin olduğu ana kadar iletkenlik arttığı belirtilmiştir (Haç-Wydro vd., 2016). 200 ppm LABSA çözeltisi 0,1 g/100ml miktar çalışmasında iletkenliğin önce artarak daha sonra azalması bu bilgiyi desteklemektedir. 100 ppm LABSA çözeltisi 0,1 g/100ml miktar çalışmasında ise çözeltinin KMK altında olmasından dolayı monomerlerin elektrostatik etkiden etkilenmemesi nedeniyle iletkenliğin yaklaşık olarak aynı kaldığı gözlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. 100 ppm ve 200 ppm LABSA çözeltilerinin Ca^{+2} ve miseller arasında gerçekleşen etkileşimi esnasında iletkenlik değişimi (sol: 100 ppm ve sağ: 200 ppm) (T:25 °C, 300 rpm, t:180 dk)

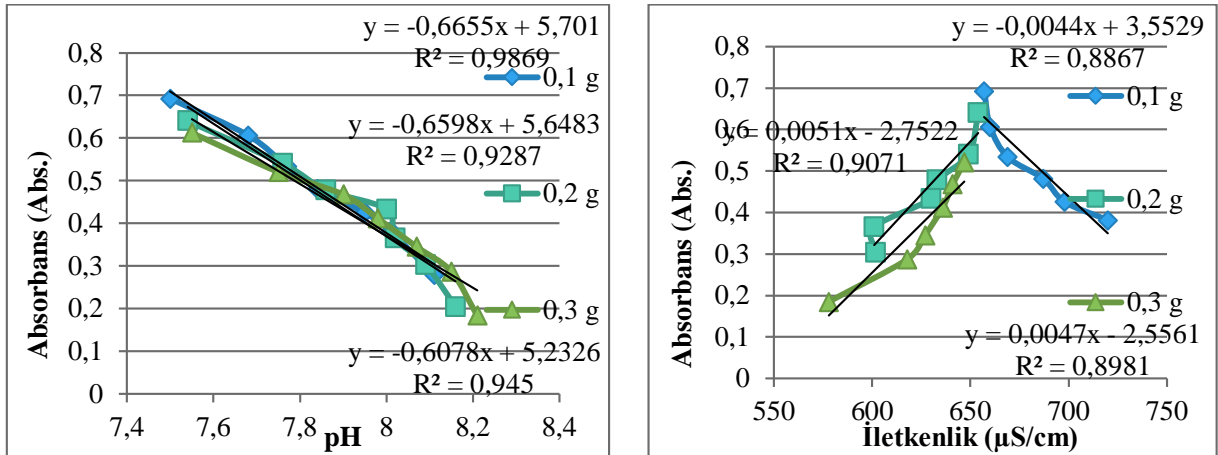
3.5 Absorbans - iletkenlik ve Absorbans - pH ilişkileri

100 ppm LABSA konsantrasyonunda Ca^{+2} iyonu ve miseller arasında oluşan etkileşimlerde Absorbans - pH ve Absorbans- iletkenlik ilişkileri Şekil 5’de verilmiştir. 100 ppm LABSA çözeltisi çalışmasında 0,1g-0,2g-0,3g/100 ml miktarları için Absorbans - pH arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Aynı çözelti için 0,1g ve 0,3g/100ml miktarları için Absorbans - iletkenlik arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Ancak aynı konsantrasyonda 0,2 g/100ml miktarı için Absorbans – iletkenlik arasında lineer bir ilişki gözlenmemesi, hidrofobik etkileşim ve elektriksel itme kuvvetleri etkisiyle çözelti konsantrasyonunun KMK altında kaldığından monomerler çözeltide rastgele dağılmıştır.



Şekil 5. 100 ppm LABSA konsantrasyonunda Ca^{+2} ve miseller arasında oluşan etkileşimlerde Absorbans ile pH ve iletkenliğin ilişkisi

200 ppm LABSA çözeltisi çalışmasında 0,1g-0,2g-0,3g/100ml miktarları için Absorbans - pH ve Absorbans – iletkenlik arasında lineer bir ilişki olduğu gözlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. 200 ppm LABSA konsantrasyonunda Ca^{+2} ve miseller arasında oluşan etkileşimlerde Absorbans ile pH ve iletkenliğin ilişkisi

4. SONUÇ

Çalışmada kireçli topraklarda bulunan Ca^{+2} iyonlarının anyonik sürfaktanlı sularda bulunan misel davranışlarına elektrostatik ve hidrofobik çekim etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Mermer atığı tozu yaklaşık %90 $CaCO_3$ içermektedir. Konsantrasyonu KMK üzerinde olan 200 ppm LABSA çözeltisi miselleri ve Ca^{+2} iyonu arasındaki etkileşim, konsantrasyonu KMK’ya eşit veya altında olan 100 ppm LABSA çözeltisi misel-monomerleri ve Ca^{+2} iyonu arasındaki etkileşimden daha fazla olduğu belirlenmiştir. 0,2 g ve 0,3 g/100ml miktarlarında elektrostatik etkinin 0,1 g/100ml’den

fazla olması nedeniyle çözeltilerde bulunan misel yapılar daha küçük boyutlu misel yapılara dönüşmüştür. 200 ppm LABSA çözeltisi 0,1 g/100ml mermer atığı toz miktar çalışmasında başlangıçta ilk misel bölgesinde sürfaktan anyonları ve metal iyonları arasında kümelenmelerin olduğu ana kadar iletkenlik önce artmış ve daha sonra azalmıştır. 100 ppm LABSA çözeltisi 0,1 g/100ml mermer atığı toz miktar çalışmasında ise çözeltinin KMK altında olmasından dolayı monomerlerin elektrostatik etkiden etkilenmemesi nedeniyle iletkenliğin yaklaşık olarak aynı kaldığı gözlenmiştir. 200 ppm LABSA çözeltisi için Absorbans - pH ve Absorbans – iletkenlik arasında lineer bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Öte yandan, 100 ppm LABSA çözeltisi için Absorbans - pH arasında doğrusal bir ilişkiye sahip iken, aynı çözeltide Absorbans – iletkenlik arasında 0,2g/100ml mermer atığı toz miktarı için lineer bir ilişki gözlenmemiştir. Adsorpsiyon esnasında çözelti konsantrasyonu KMK altında kalması nedeniyle hidrofobik çekim ve elektriksel itme kuvvetleri etkisiyle yüzey aktif madde monomerleri çözeltide rastgele dağılmıştır. Çevreye salınan anyonik sürfaktan çözeltilerinin yağış etkisiyle zamanla seyreltik çözelti haline dönüşmesi sonucu oluşan misel moleküllerinin kireçli topraklarla teması durumunda elektrostatik etkileşim nedeniyle monomer yapılara dönüşmesi sonucu kontrolsüz bir şekilde dağılarak çevreye daha fazla zarar verebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Anachkova, S.E., Tcholakova, S., Dimitrova, D.T., Denkova, N.D., Subrahmaniam, N. ve Bhunia, P. (2015). Adsorption of linear alkyl benzene sulfonates on oil–water interface: Effects of Na⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ ions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 466, 18-27
- Beyaz, A., Oh, W.S. ve Reddy, V.P. (2004). Ionic liquids as modulators of the critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 35, 119–124, doi:10.1016/j.colsurfb.2004.02.014
- Cai, X., Yang, W., Huang, L., Zhu, Q. ve Liu, S. (2015). A series of sensitive and visible fluorescence-turn-on probes for CMC of ionic surfactants: Design, synthesis, structure influence on CMC and sensitivity, and fast detection via a plate reader and a UV light, *Sensors and Actuators B*, 219, 251-260, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.126>
- Chaudhuri, R.G. ve Paria, S. (2014). Effect of electrolytes on wettability of glass surface using anionic and cationic surfactant solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 413, 24-30, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.09.029>
- Choi, H-D., Choa, J-M., Baeka, K., Yang, J-S. ve Lee, J-Y. (2009). Influence of cationic surfactant on adsorption of Cr(VI) onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1565-1568, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.067
- Cuzzola, A., Bernini, M. ve Salvadori, P. (2002). A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 231-237
- Engineering Aspects*, 385, 55-62, doi:10.1016/j.colsurfa.2011.05.044
- Esmailzadeh, P., Bahramian, A. ve Fakhroueian, Z. (2011). Adsorption of Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants on Carbonate Rock in Presence of ZrO₂ Nanoparticles, *Physics Procedia*, 22, 63 – 67, doi:10.1016/j.phpro.2011.11.009
- Gomez, V., Ferreres, L., Pocurull, E. ve Borrull, F. (2011). Determination of non-ionic and anionic surfactants in environmental water matrices, *Talanta*, 84, 859-866, doi:10.1016/j.talanta.2011.02.009
- Gupta, N.D., Banerjee, D., N.S. Das, N.S. ve Chattopadhyay, K.K. (2011). Kinetics of micelle formation and their effect on the optical and structural properties of polypyrrole nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*
- Haç-Wydro, K., Pałasińska, I. ve Miśkowiec, P. (2016). The comparative studies on the ability of anionic surfactants to bind lead(II) ions, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 1071-1077, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.067>
- Human and Environmental Risk Assessment (HERA). (2013). Linear Alkylbenzene Sulphonate (LAS), Report
- Ishiguro, M. ve Koopal, L.K. (2016). Surfactant adsorption to soil components and soils, *Advances in Colloid and Interface Science*, 231, 59-102, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2016.01.006>
- Küçükaşık, M.F. (1998). Surfactant Sorption & Desorption on Soil Surfaces of Varying Clay Content, *Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 146 s.
- Mao, X., Jiang, R., Xiao, W. ve Yu, J. (2015). Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 285, 419-435, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.009
- Ma, Y., Yuan, X., Xin-Peng, Hou-Wang, Huang, H., Shan-Bao, Huan-Liu, Zhi-hua Xiao, Z. ve Zeng, G. (2015). The pseudo-ternary phase diagrams and properties of anionic–nonionic mixed surfactant reverse micellar systems, *Journal of Molecular Liquids*, 203, 181-186, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.12.043>
- Mehta, S.K. ve Chaudhary, S. (2011). Micropartitioning and solubilization enhancement of 1,2-bis(bis(4-chlorophenyl) methyl) disilane in mixed micelles of binary and ternary cationic–nonionic surfactant mixtures, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83, 139-147, doi:10.1016/j.colsurfb.2010.11.011
- Mihali, C., Oprea, G. ve Cical, E. (2008). Determination of Critical Micellar Concentration of Anionic Surfactants Using Surfactants – Sensible Electrodes, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ.*, Volume 53,67, 1-2
- Mohajeri, E. ve Noudeh, G., D. (2012). Effect of Temperature on the Critical Micelle Concentration and Micellization Thermodynamic of Nonionic Surfactants: Polyoxyethylene Sorbitan Fatty Acid Esters, *E-Journal of Chemistry*, 9(4), 2268-2274
- Negma, N.A., Mishrif, M.R. ve Mohamed, D.E. (2015). Vanillin based cationic surfactants mixed systems: Micellization and interfacial interaction behaviors in presence of nonionic conventional surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 480, 122-129, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.09.035
- Pedraza, A., Sicilia, M.D., Rubio, S. ve P'erez-Bendito, D. (2007). Assessment of the surfactant-dye binding degree method as an alternative to the methylene blue method for the determination of anionic surfactants in aqueous environmental samples, *Analytica Chimica Acta*, 588, 252–260, doi:10.1016/j.aca.2007.02.011
- Yu, D., Huang, F. ve Xua, H. (2012). Determination of Critical Concentrations by Synchronous Fluorescence Spectrometry, *Electronic Supplementary Material (ESI) for Analytical Methods*, DOI: 10.1039/C1AY05495C