

YÜZEYLERARASI ÖZELLİKLER

NEVİN ÇELEBİ, TUNCER DEĞİM, ZELİHAGÜL DEĞİM

iki faz arasındaki yüzeye arayüzey (arafaz) denir. Arafazı oluşturan moleküllerin özellikleri, diğer iki fazı oluşturan ana fazların molekül özelliklerinden oldukça farklıdır. Yüzeyler katı, sıvı ve gaz yüzeyler olarak ayrılır. Arayüzeyler, bu ana fazların arasında oluşan ara yüzeylerdir. Arayüzeylerin sınıflandırılması ise Tablo 13.1’de verildiği gibidir¹⁻⁴:

Tablo 13.1 Arayüzeylerin sınıflandırılması²

Faz	Arafaz tipleri ve örnekleri
gaz-gaz	Olası arafaz yok
gaz-sıvı	sıvı yüzey, atmosferle temas eden sıvı yüzey
gaz-katı	katı yüzey, masanın yüzeyi
sıvı-sıvı	sıvı-sıvı arayüzeyi, emülsiyon
sıvı-katı	sıvı-katı arayüzeyi, süspansiyon
katı-katı	katı-katı arayüzeyi, birbirleriyle temas eden toz partiküller

Genel olarak, yüzey terimi gaz-katı veya gaz-sıvı arayüzeyi şeklinde bilinir. Yüzeylerarası olaylar, eczacılıkta ve tıpta ilaçların biyolojik membranlardan geçişinde, süspansiyon ve emülsiyon gibi ilaç şekillerinin hazırlanmasında, stabilitesinde ve ilaçların emilimi gibi olaylarda önemli rol oynarlar¹⁻³.

Sıvı Arayüzeyleri

Bir sıvının molekülleri arasında, moleküllerin her yöne doğru çekilmesini sağlayan kohezyon kuvvetleri vardır. Bununla beraber, moleküllerin yüzeyinde, örneğin, hava ile temas eden yüzeylerinde, moleküller kohezyon kuvveti ile sıvının içine doğru çekilmeye çalışılır. Bu durum hava ile temas eden yüzeyin küçülmesine ve küre şekline gelmesine neden olur. Böylece gösterdikleri yüzey minimum olur. Sıvının yüzeyini küçültme gayretine, yüzey gerilimi denir¹⁻⁴. Daha açık bir ifade ile, bir sıvının yüzey alanını 1 cm² genişletmek için gerekli enerjiye denir. Bir sıvı kütlesinin şekli kendisine etki eden kuvvetlerin bir sonucudur. Bir sıvının yüzeyi genişletilirse, molekülleri yeni yüzeye itmek için bir iş yapılmış olur. Bunun için de bir enerji harcamak gerekir. Bu da erg/cm² veya dyn/cm olarak ifade edilir².

Yüzey gerilimi daha iyi bir örnekle şöyle açıklanabilir: Tel bir çerçeveye hareket edebilen L uzunluğunda bir çubuk bağlandığını düşünelim (Şekil 13.1). ABCD alanı üzerinde bir film oluşturacak şekilde sabun çözeltisini çerçeve üzerine koyalım. Bu film bir f kuvveti uygulanarak ds kadar uzatılabilir. Burada uygulanan f kuvveti yüzey geriliminin tersi yöndeki alanda genişleme yapar. Bazı sıvıların suya karşı olan (20°C'de) yüzey ve yüzeylerarası gerilimleri Tablo 13.2'de gösterilmiştir²

Tablo 13.2 Bazı maddelerin 20°deki yüzey ve suya karşı olan yüzeylerarası gerilimleri²

Madde	Yüzey Gerilim (dyn/cm)	Madde	Suya karşı olan yüzey gerilimi (dyn/cm)
Su	72.8	Civa	375
Gliserin	63.4	n-Heksan	51.1
Oleik asit	32.5	Benzen	35.0
Benzen	28.9	Kloroform	32.8
Kloroform	27.1	Oleik asit	15.6
Karbon tetraklorür	26.7	n-Oktil alkol	8.52
Hint Yağı	39.0	Kaprilik asit	8.22
Zeytin yağı	35.8	Zeytin yağı	22.9
Pamuk tohumu yağı	35.4	Etil Eter	10.7
Sıvı parafin	33.1		

Uygulanan f kuvveti ortadan kaldırıldığında, ds kadar uzamış olan sabun filminin uzunluğu tekrar eski şekline döner. O halde sıvının yüzey gerilimi uygulanan f kuvveti ve hareketli telin genişliğinin bir fonksiyonudur. Sabun filmi sıvı-hava arayüzeyinde olduğundan, hem üst hem de alt yüzeyi çubuk ile temastadır ve toplam uzunluk 2L'dir. Sıvının yüzey gerilimi şu şekilde hesaplanır² (Eşitlik 13.1):

$$\gamma = \frac{f}{2L} \quad (13.1)$$

Burada,

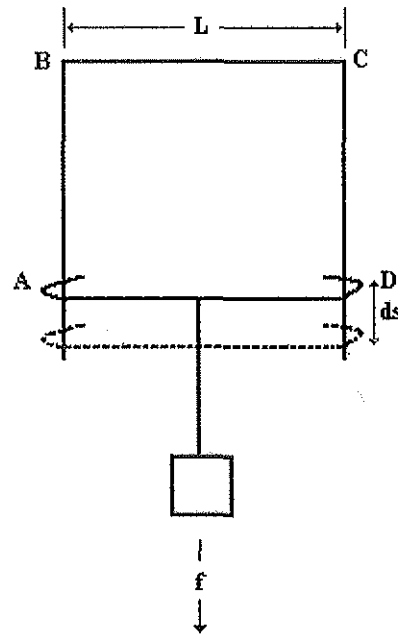
f = Filmi kırmak için gerekli kuvvet (dyn)

2L = Hareket halindeki çubuğun uzunluğunun iki katı (cm)

Serbest Yüzey Enerjisi

Yüzey alanını artırmak için gerekli kuvvet eşitlik 13.2'de ifade edilmiştir²:

$$\gamma 2L = f \quad (13.2)$$



Şekil 13.1 Tel çerçeve şekli ile yüzey gerilimi prensiplerinin gösterimi²

Eğer çubuk, Şekil 13.1'de olduğu gibi pozisyonunda ds kadar uzatılırsa yapılan iş, eşitlik 13.3'teki gibi ifade edilir.

$$dW = f ds = \gamma \cdot 2L ds \quad (13.3)$$

Burada $2L ds$ yüzey alanındaki artışa (dA) eşit olduğundan, yapılan iş aşağıdaki Eşitlik 13.4'de verildiği gibi olur²:

$$dW = \gamma dA \text{ veya } W = \gamma \Delta A \quad (13.4)$$

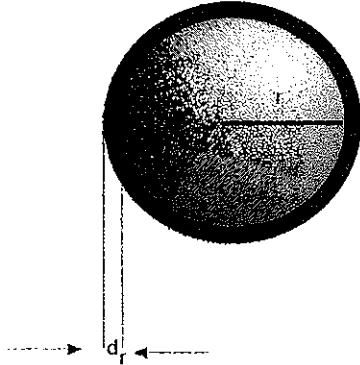
Burada,

$W =$ Yapılan iş veya serbest yüzey enerjisi (erg)

$\Delta A = \text{cm}^2$ alandaki artıştır.

Bükülmüş Arafazların Basınç Farkı

Yüzey gerilimini tanımlamanın diğer bir yolu da, bükülmüş arafaz boyunca olan basınç farkıdır. Yarıçapı r olan bir sabun köpüğü gözönüne alınırsa, bunun toplam yüzey enerjisi W , $4\pi r^2 \gamma$ 'ya eşit olur. Burada, $4\pi r^2$, küresel köpüğün alanıdır (Şekil 13.2).



Şekil 13.2 Bir sabun baloncuğundaki bükülmüş yüzey üzerindeki basınç farkının gösterilmesi

Farzedelim ki köpüğün yarıçapı dr kadar küçüldü, o zaman son yüzey enerjisi şöyle olur²:

$$W = 4\pi\gamma(r-dr)^2 \quad (13.5)$$

$$W = 4\pi\gamma r^2 - 8\pi\gamma r dr + 4\pi\gamma (dr)^2 \quad (13.6)$$

r , dr ile karşılaştırıldığında dr , r 'ye göre küçüktür ve $(dr)^2$ eşitlikten çıkarılabilir. Böylece küresel şekildeki köpüğün serbest yüzey enerjisi değişimi $-8\pi\gamma r dr$ kadar olur. Buradaki eksi işareti alandaki azalmayı gösterir. Buna karşı duran enerji, köpüğün duvarındaki basınç farkına (ΔP) bağlıdır. Her birim alandaki güç, basınca eşittir veya güç = basınç x alan'a eşittir. Yarıçapın dr

kadar azalması ile değişen iş, aşağıdaki eşitlik 13.7'de olduğu gibidir²:

$$W = \Delta P \cdot 4r^2 \cdot dr \quad (13.7)$$

Denge durumunda bu serbest yüzey enerjisindeki değişime eşittir. Dolayısıyla şöyle ifade edilir:

$$-8\pi\gamma r^2 dr = -4\Delta P \pi r^2 dr \quad (13.8)$$

veya,

$$\Delta P = 2\gamma/r \quad (13.9)$$

Bu son eşitlik Young-Laplace eşitliğinin basitleştirilmiş bir şeklidir ve kılcal yükselme yönteminin açıklanmasında kullanılabilir^{1,2}.

Sıcaklığın Yüzey Gerilimine Etkisi

Sıvıların çoğunun yüzey gerilimi, sıcaklık arttıkça doğrusal olarak azalır. Bu da moleküllerin kinetik enerjisinin artmasıyla yüzey gerilimlerin azaldığını ifade eder. Kritik sıcaklığa gelindiğinde yüzey gerilimi sıfırdır^{5,6}. Suyun yüzey gerilimine sıcaklığın etkisi Tablo 13.3'de gösterilmiştir^{5,6}:

Tablo 13.3 Suyun sıcaklık ile değişen yüzey gerilimi⁶

Sıcaklık (°C)	Yüzey gerilimi (dyn/cm)
0	75.65
25	71.97
50	67.91
75	63.50

Tablodan da anlaşılacağı gibi yüzey ve yüzeylerarası gerilim ölçülürken sıcaklık sabit tutulmalıdır. Sıcaklık ile yüzey gerilimi arasındaki ilişkinin açıklanmasında en çok Ramsay-Shields eşitliği kullanılır^{4,6}:

$$\gamma = \frac{Mx^{2/3}}{\rho} = k(T_c - T - \delta) \quad (13.10)$$

Burada,

M = Sıvının molekül ağırlığı

x = Sıvının birleşme derecesi

ρ = Sıvının yoğunluğu g/mL

k = Değişmez

T_c = Kritik sıcaklık

T = Deneyin yapıldığı sıcaklık

γ = Yüzey gerilimi dyn/cm

Yüzey ve Yüzeyle Arası Gerilimi Ölçme Yöntemleri

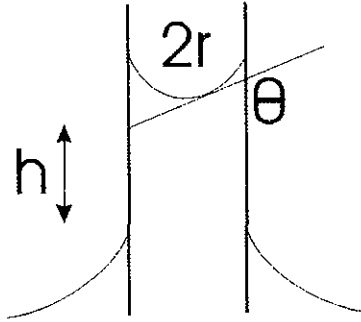
Yüzey gerilimini ölçme yöntemlerini seçerken gözönüne alınması gereken noktalar şunlardır^{1,2}:

- 1) Yüzey geriliminin mi, yoksa yüzeyle arası geriliminin mi ölçüleceği saptanmalıdır.
- 2) İstenen kesinlik ve uygunluk derecesi saptanmalıdır.
- 3) Zamanın yüzey gerilimi ile bağlantısının incelenip incelenmeyeceği saptanmalıdır.
- 4) Elimizdeki örneğin miktarı önemlidir.

En çok kullanılan yüzey ve yüzeyle arası ölçme yöntemleri^{1,4}:

1) Kılcalda (kapillerde) yükselme yöntemi:

Bir beher içindeki sıvıya bir kılcal boru batırıldığında sıvı belli bir seviyeye kadar kılcalda yükselir (Şekil 13.3).



Şekil 13.3 Kılcalda yükselme yöntemi

Çünkü kılcalın duvarı ile sıvı arasında adhezyon kuvvetleri, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerinden daha fazladır. Böylece sıvı kılcal borunun duvarlarını ıslatır ve yayılarak kılcal içinde yükselir. Bu yükselme işlemi yükselme kuvveti ile yerçekimi kuvveti dengeleninceye kadar devam eder ve boru içindeki sıvı ile ana kaptaki sıvı arasındaki yükseklik farkı yüzey geriliminin ölçülmesini sağlar. Burada kılcaldaki sıvının yüzey gerilimi sonucunda meydana gelen yukarı doğru olan hareket şöyle ifade edilir^{1,2}:

$$a = \gamma \cos \theta \quad (13.11)$$

Kılcal borudaki iç daire çevresindeki toplam yukarı doğru olan hareket ise, aşağıdaki eşitlikle ifade edilir^{1,2}:

$$2\pi r \gamma \cos \theta \quad (13.12)$$

θ = Temas açısı (Kapilerin duvarı ile sıvı yüzeyi arasındaki açı)

$2\pi r$ = Kılcal borunun iç çevresi

Su ve çok kullanılan birçok sıvı için temas açısı (θ) önemsizdir. Eğer bir sıvı bir katıyı çok iyi ıslatıyorsa $\cos \theta = 1$ olarak alınır. Kılcaldaki sıvı en yüksek konumuna geldiğinde, karşı gelen kuvvetler ve sıvı yüzeyindeki yüzey gerilimi dengededir ve buradan Eşitlik 13.13'deki gibi yazılır^{1,2}:

$$2\pi r \gamma = \pi r^2 h \rho g \quad (13.13)$$

Eşitlik, buharın yoğunluğu, temas açısı ve menisküs üstündeki sıvı ağırlığı ihmal edilirse, Eşitlik 13.14'deki gibi yazılır^{1,2}:

$$\gamma = \frac{1}{2} r h \rho g \quad (13.14)$$

γ = Yüzey gerilimi, (dyn/cm)

r = Kılcal borunun çapı, (cm)

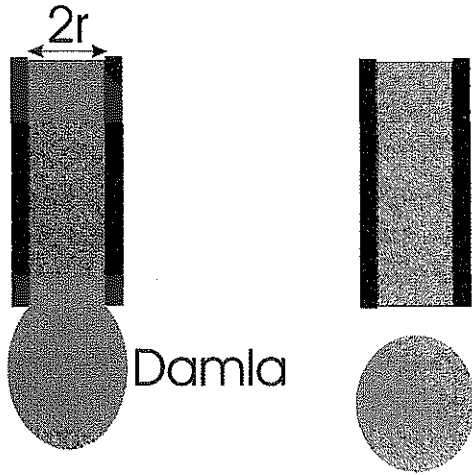
ρ = Sıvının yoğunluğu, (g/mL)

h = Sıvının kılcal borudaki yüksekliği, (cm)

g = Yerçekimi ivmesi (981 cm.sn⁻²).

Kılcalda yükselme yöntemi, gerçek yüzey gerilimine en yakın sonuçları verir. Bu yöntemle sıvıların yüzeyle arası gerilimi saptanamaz. Ancak sıvıların yüzey gerilimi saptanabilir^{1,2}.

2) Damla Ağırlığı Yöntemi: Bu yöntem, yarıçapı bilinen bir kılcal borudan damlanın ağırlığı ile kopmasından hareketle yüzey gerilimi hesaplanması esasına dayanır. Kopan damlanın ağırlığı, hacmi ya da sayısı saptanır. Bu yöntemde, bir damlalık, stalagmometre (özel bir damlalık) veya Donnan pipeti kullanılabilir¹(Şekil 13.4).



Şekil 13.4 Damla ağırlığı yöntemi

Pipetin ucunda damlayı tutan kuvvet, damlanın tüpe temas ettiği daire boyunca olan sıvının yüzey gerilimi ile orantılıdır. Bu da Eşitlik 13.15'de ifade edildiği gibidir^{1,6}:

$$\gamma = \frac{\phi mg}{2\pi r} = \frac{\phi V \rho g}{2\pi r} \quad (13.15)$$

Burada,

m = Damlanın kütlesi, (g)

ϕ = Düzeltme faktörü,

r = Damlanın oluştuğu tüpün yarıçapı, (cm)

V = Damlanın hacmi, (mL veya cm^3)

ρ = Sıvının yoğunluğu (g/mL)

Bu yöntem sıvının yüzey gerilimine bağlı olarak r yarıçaplı tüpten düzen damlanın ağırlığının ölçülmesi esasına dayanır. Damla düşerken bir miktar sıvıyı tüpün çeperinde bırakır. Bu yüzden düzeltme faktörüne gerek vardır. Bundan dolayı bu yöntem, yüzey gerilimi bilinen bir sıvının (örneğin su) damla ağırlığı, hacmi veya sayısı ile karşılaştırılarak da yapılabilir^{1,5,6}. Bu durumda Eşitlik 13.16'dan yararlanılır:

$$\frac{m_0}{m} = \frac{\gamma_0}{\gamma} \quad (13.16)$$

m_0 = Su damlasının kütlesi, (g)

m = Yüzey gerilimi bilinmeyen sıvının kütlesi, (g)

γ_0 = Suyun yüzey gerilimi, (dyn/cm)

γ = Yüzey gerilimi bilinmeyen sıvının yüzey gerilimi (dyn/cm)

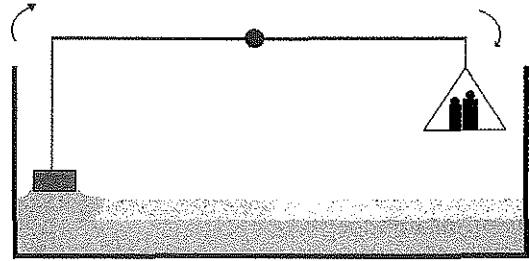
Bir tek damlanın kütlesini saptamak zor olduğundan, genellikle 50-100 damla sayılarak tartılır ve buradan tek damla ağırlığına geçilir^{1,5,6}.

3) Asılı damla metodu (Pendant Drop Method):

Duyarlı ve tekrarlanabilirliği olan bir yöntemdir. Asılı damlanın fotoğrafı çekilir ve damlanın boyutlarından yüzey gerilimi hesaplanır. Bu yöntemle sadece temiz yüzeylerde değil, kirli yüzeylerde de ölçüm yapılabilir¹.

4) Plaka Yöntemi (Wilhelmy Plate)

Bu yöntemde, sıvı içine lamel gibi platin bir plaka daldırılır. Diğer taraftan terazinin kefesine bağlanmıştır. Plakanın sıvının içinden koptuğu andaki teraziden değeri okunur¹ (Şekil 13.5):



Şekil 13.5 Plaka yöntemi

Okunan değer Eşitlik 13.17'de yerine konularak yüzey gerilimi bulunur¹:

$$\gamma = \frac{W_L - W}{2(L + T)} \quad (13.17)$$

W_L = Plakanın koptuğu anda terazide ölçülen kuvvet (dyn)

W = Plakanın kendi ağırlığı (g)

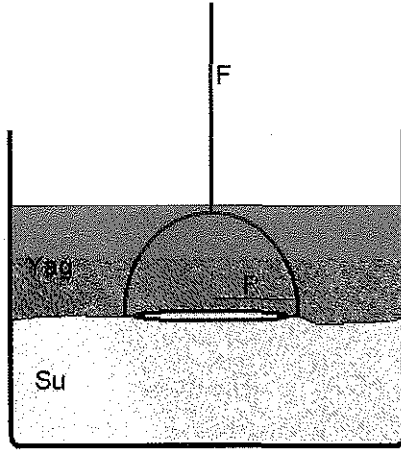
T = Plakanın genişliği (cm)

L = Plakanın uzunluğu (cm)

5) Halka-koparma yöntemi (Du Noüy Tensiyometresi):

Bu yöntem, yüzey ve yüzeyleyerasarı gerilimi ölçme işlemlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Alet temel

olarak, yüzeye veya yüzeylerarasına daldırılmış olan platin-iridyum'dan yapılmış bir halkanın sıvıdan koparılması için gereken kuvvetin, yüzey ve yüzeylerarası gerilimle orantılı olmasına dayanarak ölçüm yapar. Şekil 13.6'de bu yöntem şematik olarak gösterilmiştir^{1,2}:



Şekil 13.6 Halka-koparma yöntemi

Sonuçlar kalibre edilmiş göstergeden dyn cinsinden okunur. Halkanın sıvıdan koptuğu andaki değeri göstergeden okunur. Aslında alet, halka ayrılmadan hemen önce arafaz düzleminden çekilen sıvının ağırlığını ölçer. Sonuçlar Eşitlik 13.18'de yerine konularak hesaplanabilir^{1,6}:

$$\gamma = \frac{F(\text{dyn})}{2 \times (2\pi r)} \times \beta \quad (13.18)$$

F = Göstergede okunan değer (dyn)

2πr = Halkanın çevresi (cm)

β = Aletin düzeltme faktörü

Eşitlik 13.18 halkanın yapıldığı telin yarıçapı ve yüzeyden kalkan sıvının hacmi gibi değerleri gözönüne almadığı için, düzeltme faktörü ile çarpılır. Eğer düzeltme faktörü kullanılmazsa, hata payı % 25'e kadar çıkabilir^{1,5,6}.

6) Salınımlı (Oscillating) Jet Yöntemi:

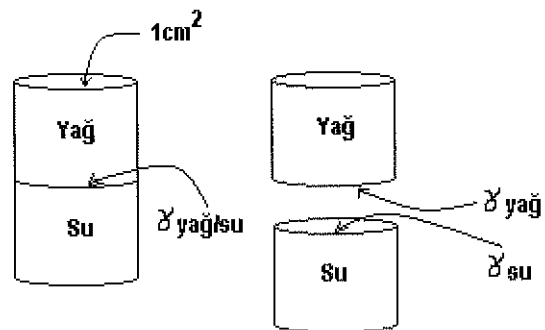
Yaklaşık 0.01 saniye gibi çok kısa bir sürede yüzey gerilimini ölçen bir yöntemdir. Sıvı, basınçla küçük bir delikten geçirilir. Delikten geçen ve dairesel bir şekil alan

sıvının fotoğrafı çekilir. Fotoğraftaki boyutlar ölçülerek yüzey gerilimi ile arasında bağlantı kurulur^{5,6}.

Yayılma katsayısı

Birbiriyle karışmayan iki ortam(faz) aynı yerde buldukları zaman yoğunluklarına göre biri altta biri üstte olmak üzere yerleşirler. Bu durumda bir fazın diğer faz üzerinde yayılması söz konusudur. Yağlı bir faz (örneğin oleik asit) su üzerine konulursa bir film oluşturacak şekilde yüzeyde yayılır. Çünkü su ile oleik asit molekülleri arasındaki adhezyon (çekme, yapışma) kuvveti, oleik asidin kendi molekülleri arasındaki kohesif kuvvetlerden daha büyüktür. Adhezyon kuvveti denilince farklı iki molekül arasındaki çekme ya da yapışma kuvveti, kohezyon kuvveti denilince de, biraz önce bahsedilen örnekten de anlaşılacağı gibi aynı moleküller arasındaki çekme ya da yapışma kuvveti anlaşılmalıdır. Örnekte bahsedildiği gibi bir sistemde oluşan film tabakası eğer 100 Å'dan daha kalın ise, iki tabakalı (duplex film), daha ince ise, tek tabakalı film (monomoleküler film) olduğu düşünülür. İkili tabaka şeklinde ise, birinci tabaka hava ile oleik asit molekülleri arasında, ikinci tabaka ise, oleik asit ve su molekülleri arasında oluşmuştur ve bu iki tabaka birbirinden bağımsızdır.

Adhezyon işi, benzer olmayan moleküller arasındaki ilginin kırılabilmesi için enerjiye gereksinim gösterir. Bu durum aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:



Şekil 13.7 Su ve yağ molekülleri arasındaki adhezyon kuvvetinin yaptığı iş

Burada, eğer alan 1 cm² ise, iki silindirik bloğunu birbirinden ayırmak için yapılan iş⁷⁻⁹:

$$İş = \text{Yüzey gerilimi} \times \text{Birim alandaki artış}$$

olarak verilebilir. Bu durumda adhezyon işi:

$$W_a = \gamma_{yağ} + \gamma_{su} - \gamma_{yağ/su} \quad (13.19)$$

formülü ile hesaplanabilir. Kohezyon işinde ise, su ya da molekülleri birbirinden ayırmak için yapılan işten:

$$W_k = 2 \gamma_{su} \quad (13.20)$$

formülü ile hesaplanabilir. Burada yağ örneği tekrar hatırlanırsa, $W_a - W_k$ yayılma katsayısı olarak bilinir ve S ile gösterilmektedir¹⁰⁻¹². Yayılma katsayısını denklem olarak tekrar yazarsak:

$$S = W_a - W_k = (\gamma_{yağ} + \gamma_{su} - \gamma_{yağ/su}) - 2\gamma_{su} \quad (13.21)$$

Buradan,

$$S = \gamma_{su} - (\gamma_{yağ} + \gamma_{yağ/su}) \quad (13.22)$$

elde edilebilir.

Aslında bu denklem aynı zamanda birbiriyle karışmayan iki sıvı söz konusu olduğunda, birbiri üzerinde yayılmanın mı, yoksa damlacık teşekkülünün mü olacağını belirler. Bu denklem uygulandığında pozitif değerler elde ediliyorsa, başka bir deyişle, suyun yüzey geriliminin (γ_{su} , bunu altta kalan tabaka olarak da düşünebiliriz), yağ fazının yüzey gerilimi ile ($\gamma_{yağ}$, bunu yayılan tabaka olarak da düşünebiliriz) yağ/su ara yüzeyindeki yüzey gerilimi ($\gamma_{yağ/su}$) toplamından büyük olması durumunda, yağ su yüzeyinde film tabakası oluşturacak şekilde yayılır. Aksi taktirde, yani negatif değerler elde ediliyorsa, o zaman yağ damlacıklar halinde su yüzeyinde toplanır. Burada başlangıçta dengeye hemen gelemeyen sistemlerde zamanla dengeye gelme ile durumun değişmesinin de söz konusu olabileceğini düşünmek gerekir. Örneğin su üzerine yağ fazı ilave edildiğinde, ilk anlarda film tabakası oluştururken zamanla dengeye geldiğinde damlacıklar halinde ayrılma da olabilmektedir. Bu sistem dengeye geldiğinde, başlangıçtaki yüzey gerilimi değerlerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Organik sıvıların su üzerinde yayılması durumunda başlangıç yayılma katsayıları ister pozitif olsun, ister negatif olsun, sonuçta her zaman negatif olur. Yayılma katsayıları molekül yapısı ile ilgilidir. Yağlar COOH ve OH gruplarını taşıdıkları için su üzerinde yayılırlar. Ancak propiyonik asit ve etil alkol de oldukça yüksek başlangıç yayılma katsayısına sahiptirler. Genel olarak nonpolarlık arttıkça, su üzerinde yayılma özelliği azalır (Tablo 13.4).

Tablo 13.4 Bazı maddelerin 20 °C'de başlangıç yayılma kat sayıları²

Madde	Başlangıç yayılma kat sayısı (20°C) (dyn/cm)
Asetik asit	45.2
Aseton	42.4
Benzen	8.9
Etil alkol	50.4
Etil eter	45.5
Hekzan	3.4
Kloroform	13
Oktan	0.22
Oleik asit	24.6
Propiyonik asit	45.8
Sıvı parafin	-13,4
Undesillenik asit	32

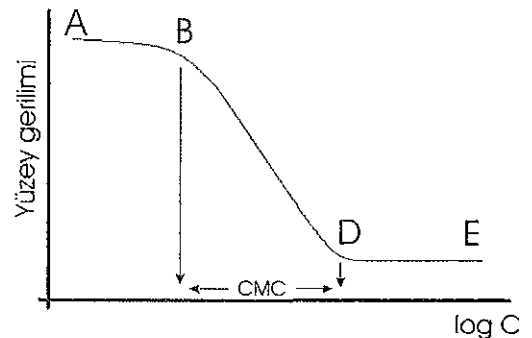
Yüzey etkin maddelerin ilave edilmesi veya karışım halde bazı maddelerin kullanılması ile yayılma katsayısı ve yayılma özellikleri artırılabilir. Buna en iyi örnek, iyi bir emülsiyon oluşturmak için en uygun oranda yüzey etkin madde ilave etmek için yapılan HLB hesapları ve ayarlamalarıdır (Bkz. Bölüm15).

Su yüzeyinde çözünebilir film oluşumu:

Sıvı sistemlerde yüzey etkin madde ilavesi yüzey geriliminin düşmesine neden olur. Söz konusu amfifil madde örneğin suda çözünüyorsa, ilave edilen miktarı ile orantılı olarak suyun yüzey gerilimini düşürür. Bu durumda yüzey artışı (Γ) aşağıdaki denklemle verilebilir:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \quad (13.23)$$

Burada C yüzey etkin maddenin derişimini ifade etmektedir. Artan yüzey etkin madde derişimine karşı yüzey gerilimi grafiği Şekil 13.8'de verilmiştir.



Şekil 13.8 Yüzey etkin madde ilavesi ile, yüzey geriliminin azalması

Grafiğe bakılacak olursa, A'dan B'ye kadar yüzey etkin maddenin doygunluğa ulaştığı, buna rağmen yüzey geriliminde düşmenin devam ettiği görülür. B ile D arasında yüzey etkin madde molekülleri en sıkışık şekilde yerleşmişlerdir. Bu bölge kritik misel konsantrasyonun (CMC) olduğu bölge olarak da bilinir.

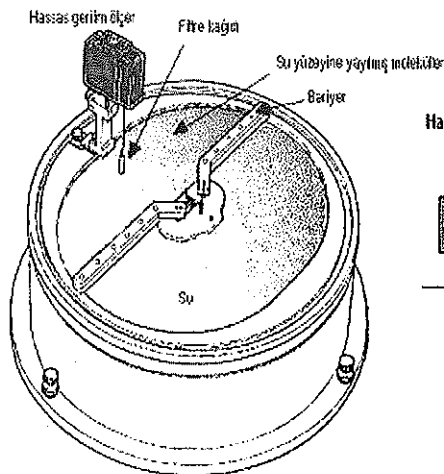
Su yüzeyinde çözünmeyen tek tabakalı film oluşumu ve film terazileri

Suda çözünmeyen yüzey etkin maddeler, su yüzeyine ilave edilince yüzeyde çözünmeyen bir film oluştururlar. Bu prensipte çalışan Film terazileri geliştirilmiştir¹³(Şekil 13.9).

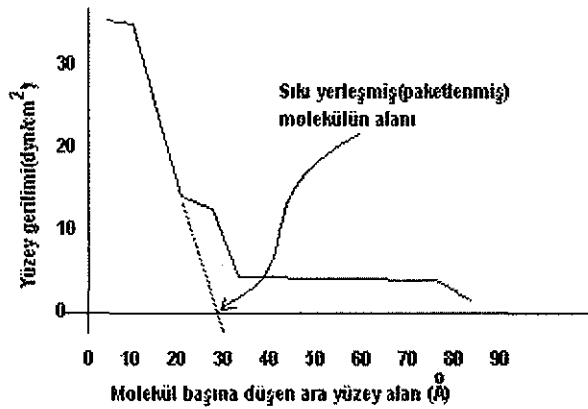
Alet çalıştırıldığında, bariyerler sarsıntısız ve sabit hızla kapanmaya başlar ve yüzeydeki molekülleri sıkıştırır. Buradaki moleküller için:

$$\text{Arayüzey alanı} = \frac{MS}{V\rho N} \quad (13.24)$$

denklemler ile verilir. Burada molekül ağırlığı (M), film ile kaplanan yüzey alanı (S), yoğunluk (ρ), molekülün hacmi (v) ve avogadro sayısı (N) hesaba katılmaktadır. En sonunda gidecek yerleri kalmayan moleküller filtre kağıdını aşağıya doğru iterler. Bu sırada filtre kağıdına uygulanan gerilim ölçülürse şekil 13.10'daki grafik elde edilir¹⁴⁻¹⁶.

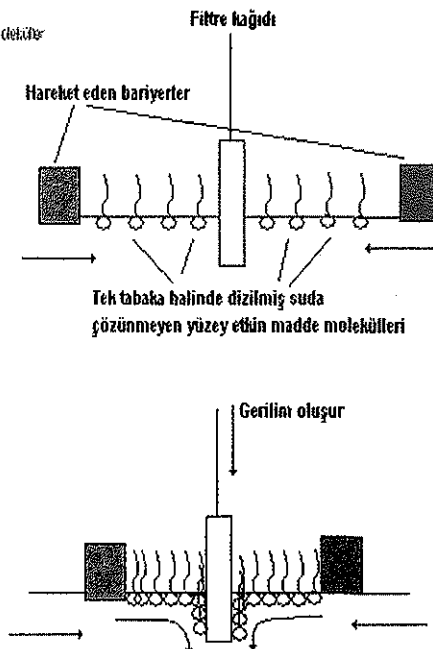


Şekil 13.9 Film Terazisi ve çalışması



Şekil 13.10 Film Terazisi ile elde edilen grafik ve yorumu¹⁴

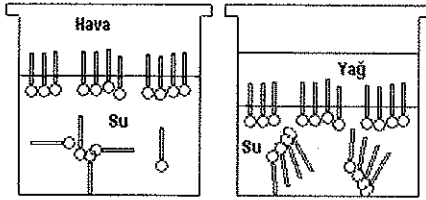
Bu şekilde çalışan pek çok cihaz geliştirilmiştir (Langmuir cihazı gibi). Bu yöntem ile örneğin suda çözünmeyen bir lipit ile etkileştiği düşünülen bir madde kullanılarak deney yapılabilir. Önce belli bir derişimde lipit alkol veya kloroformda çözülür ve su yüzeyine yayılır. Organik çözücü tamamen buharlaştıktan sonra grafiği elde edilir ve doğrusal bölge uzatılarak bir molekülün yüzey alanı bulunur. Aynı işlem lipitle etkileştiği düşünülen madde ile tekrarlanır ve elde edilen yüzey alanları karşılaştırılır. Daha büyük yüzey alanı lipit ile birleşmiş/etkileşmiş maddeden dolayı olabilir şeklinde yoruma gidilir.



Sıvı arayüzeyinde adsorpsiyon

Sıvı içinde bazı moleküller ve iyonlar disperse edildiğinde (dağıtıldığında) arayüze gitme eğiliminde olurlar. Bu durumda arayüzeyde derişimleri daha fazla olur. Bu durumda serbest yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi otomatik olarak düşer. İlave edilen moleküllerin ara yüzeyde birikmelerine adsorpsiyon, daha doğru bir ifade ile, pozitif adsorpsiyon denir. Diğer maddeler (inorganik elektrolitler gibi) ise, arayüzeyden daha çok yığın (ana) kısımda bulunmayı tercih ederler. Buna da negatif adsorpsiyon denir. Bu durumda serbest yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi artar.

Örneğin düz zincirli alkol, amin ve asitler yüzey etkin maddelerdendir ve zincirdeki karbon sayısı arttıkça hidrofilik olmaktan lipofilik olmaya başlarlar. Bu maddelerin hem suyu, hem de yağı sevmeleri bunların sıvı-gaz veya sıvı-sıvı arayüzeyinde toplanmalarına neden olur² (Şekil 13.11).



Şekil 13.11 Yağ asidi moleküllerinin hava-su ve yağ/su arayüzeyinde adsorpsiyonu

Katı arayüzeyinde adsorpsiyon

Katı arayüze sıvıdan veya gazdan adsorpsiyon olabilir. Bu konu daha çok renk giderme çözeltileri, kromatografi, deterjanlar ve ıslatma işlemlerinde söz konusu olur. Bu adsorpsiyon olayı, aynı sıvı yüzeylere adsorpsiyon gibidir. Katının yüzey geriliminin hesaplanması oldukça zordur ve zahmetlidir. Ayrıca yüzeyin katılarda homojen ve her bölgede aynı olmadığı da düşünülmelidir.

Katı gaz arayüzeyi

Zamanla derişim artışı söz konusu ise bu pozitif adsorpsiyon, azalışı söz konusu ise negatif adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon olayı şöyle meydana gelir:

Katı maddeyi meydana getiren iyon atom veya moleküller birbirine elektrostatik çekim kuvvetleri veya

van der waals kuvvetleri gibi bağlarla bağlanmışlardır. Her yöne doğru çekilirler. Katının yüzeyindeki kuvvetler dengelenmemiş olduğundan bir çekim kuvveti olacaktır. Yüze dik olarak bulunan çekim kuvvetleri partikülleri içeri çekerler. Bunu çeken enerji, potansiyel enerjidir (içerideki partikülün potansiyel enerjisi). Bu arada yüzey partikülleri diğer partikülleri kendilerine çekerler. Adsorbe edici maddelere *adsorban* denir. En iyi adsorban maddeler iri gözeneklidirler. Örneğin: silikajel, kömür, kaolin, çeşitli killer, Kieselguhr böyledir.

Gazların Katılar Tarafından Adsorpsiyonu:

İki tür adsorpsiyon vardır:

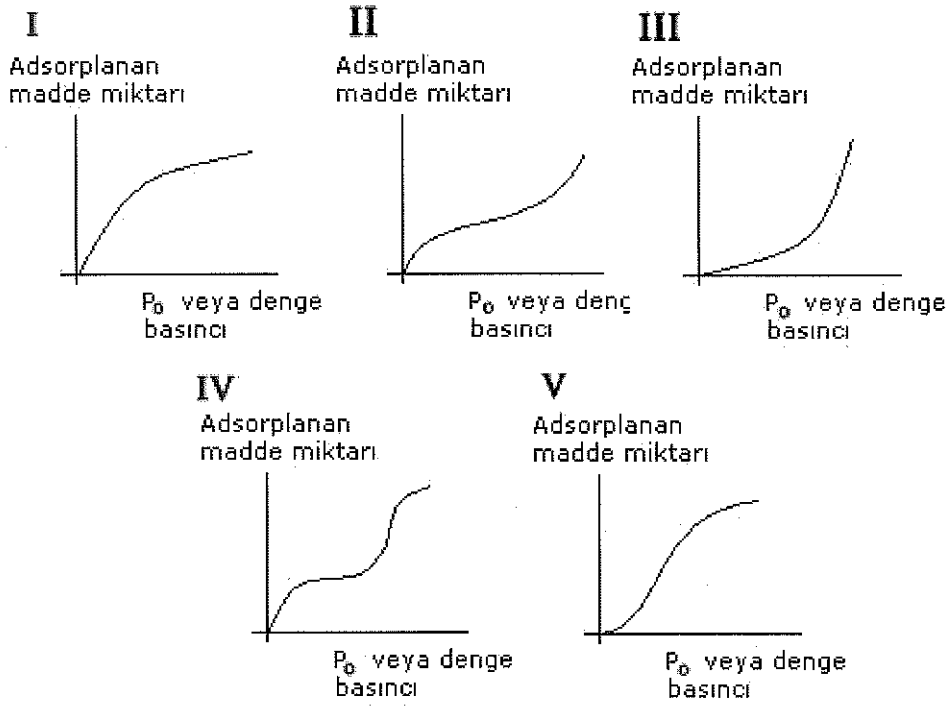
- 1) Fiziksel Adsorpsiyon (van der waals Adsorpsiyonu),
- 2) Kimyasal Adsorpsiyon (Aktif Adsorpsiyon).

Adsorban ile adsorbe edilen arasındaki bağın çeşidine göre bu iki adsorpsiyon ayırt edilir. Kimyasal olanda daha kuvvetli bağlar vardır. Adsorpsiyonun tersi işleme *desorpsiyon* denir. Adsorpsiyonda en önemli konu adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesidir.

Adsorpsiyon İzotermeleri:

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorblanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda beş temel Adsorpsiyon izotermi bulunur (Şekil 13.12)¹⁷:

- I. Kömüre amonyağın adsorpsiyonu (çok az bir derişimde adsorpsiyon olur)
- II. Silikajele azotun adsorpsiyonu
- III. Silikajele bromür adsorpsiyonu (derişimde arttıkça adsorpsiyon artıyor)
- IV. Ferro oksit jeline benzen adsorpsiyonu (önce lineer artış var, sonra denge durumu sonra tekrar lineer bir artış var)
- V. Kömüre su buharının adsorpsiyonu örnek verilebilir (önce doğrusala benzer artış var, daha sonra adsorpsiyon giderek dengeye ulaşıyor).



Şekil 13.12 Adsorpsiyon izotermi¹⁷

Adsorpsiyon izotermelerini üç şekilde inceleyebiliriz¹⁸:

1. Freundlich izotermi
2. Langmuir izotermi
3. BET izotermi (Brunauer-Emmett-Teller)

Freundlich İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorblanan madde miktarı ile çözeltideki etkin madde arasındaki derişimde bağıntıyı veren izotermidir¹.

$$\frac{x}{m} = kC^{1/n} \quad (13.25)$$

x/m = birim kütlede adsorblanan madde miktarı

k, n = değişmez

C = denge derişimi

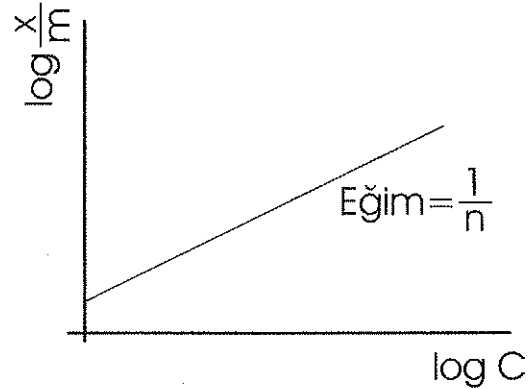
x = Adsorblanan madde miktarı

m = Adsorban madde miktarı

logaritmasını alırsak:

$$\log \left(\frac{x}{m} \right) = \log K + \left(\frac{1}{n} \right) \log C \quad (13.26)$$

elde edilir.



Şekil 13.13 Freundlich adsorpsiyon izotermi

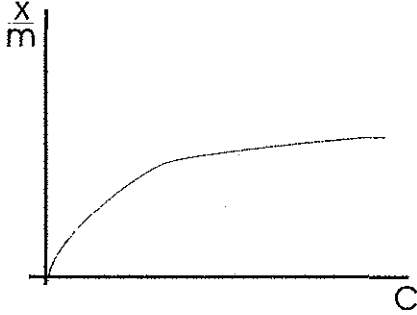
Langmuir İzotermi:

1916'da Irwing Langmuir tarafından bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermilerinin ortaya atılması için bir takım teoriler ortaya konmuştur. Bu adsorpsiyon izotermi, sadece tek tabakalılara uygulanır. İki hipoteze dayanır.

- 1) Birbirine komşu iki molekülün birbirini çekmediği ve itmediği farz edilir.
- 2) Adsorban adsorbe edilen moleküller tarafından sıkı moleküllerle kaplandığından, adsorbe edilen maddeyle doğgun hale gelir ve x/m bir limit değere doğru gider.

$$\frac{x}{m} = \frac{abc}{1+ac} \quad (13.27)$$

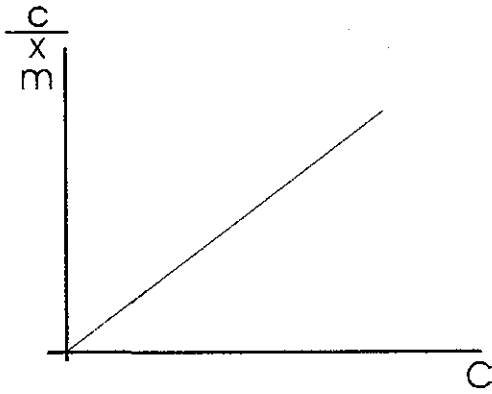
a ve b Langmuir değişmezleri, c ise, denge derişimidir.



Şekil 13.14 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Eşitlik 13.27 aşağıda gösterildiği gibi doğrusal eşitlik şeklinde de yazılabilir:

$$\frac{c}{x/m} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{b}c \quad (13.28)$$



Şekil 13.15 Doğrusal hale getirilmiş Langmuir adsorpsiyon izotermi

Burada, a adsorpsiyon katsayısını, b maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Aynı zamanda a, adsorbe olmuş moleküller ile bağlı moleküller arasındaki etkileşimin değerini verir. Langmuir eşitliğinden maddenin yüzey alanını da bulmak mümkündür.

BET izotermi:

Langmuir adsorpsiyon izotermine çok tabakalılara uygulanmış olanıdır. Buharların adsorpsiyonuna uygulanır. Adsorblanan gazın miktarından adsorblanan maddenin yüzey alanı hesaplanabilir. En sağlıklı yöntemdir. Buna göre geliştirilmiş pek çok alet vardır⁴.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (13.29)$$

V = P basıncında ve T sıcaklığında adsorblanmış olan gazın standart koşullara göre hacmi (mL, L)

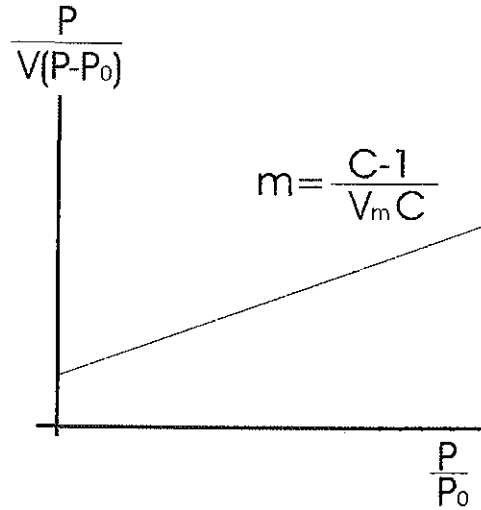
V_m = Yüzeyin kaplanmasından (unimoleküler tabaka şeklinde kaplandıktan sonraki) sonraki gazın standart koşullardaki hacmi (mL, V)

P₀ = T sıcaklığında adsorblanmış maddenin doymuş buhar basıncı (atm)

C = Sabit bir değer olup, aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$C = e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (13.30)$$

E₁ ve E₂ adsorpsiyon ve dezorpsiyon enerjisi olup, değerlerinin birbirlerinin büyüklüklerine göre adsorpsiyon izotermi değişir. E₁ > E₂ ise C > 1'dir ve ikinci tipte adsorpsiyon izotermi, E₁ < E₂ ise C < 1'dir ve üçüncü tip adsorpsiyon izotermi elde edilir.



Şekil 13.16 BET adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler:

- 1) *Adsorban maddenin yüzey alanı:* Adsorban maddenin yüzeyi büyük ise adsorpsiyon da büyük olur.
- 2) *Kullanılan gazın basıncı ya da çözeltinin derişimi:* Seyreltik çözeltilerde derişik çözeltilere göre adsorpsiyon daha fazladır.
- 3) *Çözücünün etkisi:* Katı maddelerin kolay çözüldüğü çözücülerde adsorpsiyon daha kolay görülür (tıbbi

kömür süspansiyonu tarafından metilen mavisinin adsorbsiyonu, aynı şekilde kil ve metilen mavisini, iyot çözeltisinin karbon üzerine adsorbsiyonu).

- 4) *Adsorban ile etken madde arasındaki ilgi:* Adsorbanların çeşitli etken maddeleri adsorbe etme yetenekleri farklıdır. Örneğin bazı kömürler (tıbbi kömür) distile sudan etken maddeyi adsorbe ettikleri halde hepsi etmezler. Genel olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler düşük molekül ağırlıklı maddelere göre daha kolay adsorbe olurlar (Molekül büyüdükçe van der waals kuvveti de artar).
- 5) *Sıcaklığın etkisi:* Fiziksel adsorbsiyon ekzotermik bir olaydır. Düşük sıcaklıkta adsorbsiyon daha fazladır. Bazı sistemlerde ise, sıcaklık artışı adsorbsiyonu da artırır. Eğer adsorbsiyon ısısı düşükse, sıcaklığın adsorbsiyona etkisi çok önemli değildir.
- 6) *Çözeltilinin pH'sının etkisi:* Eğer katı madde elektriksel yönden yüklü bir iyon veya kolloit bir partikül ise, pH'nın etkisi önemli bir parametredir. Çözeltilinin pH'sı adsorbe olan maddenin disosiasyon derecesini etkilemekte ve disosiyasyon olmayan moleküllere göre daha kolay adsorbe olmaktadır. Amfoterik yapıdaki maddeler izoelektrik noktadaki pH'da daha kolay adsorbe olurlar. Elektrolit özellik göstermeyen maddelerin adsorbsiyonu çözeltilinin pH'sından etkilenmez. Genelde alkali ortamda adsorbsiyonun daha fazla olduğu saptanmıştır.
- 7) *Yüzey etken maddenin (YEM) etkisi:* Yüzey etkenlik arttıkça adsorbsiyon artar. Misel oluşturan maddelerin adsorbsiyonu, kritik visel konsantrasyonu (CMC) nin altında ise iyon değişimi yoluyla; CMC'nin üstünde ise, moleküler bağlanma ile olur⁴.

Adsorban Maddelerin İlaç Etkinliği Üzerindeki Etkisi:

Aktif kömür çeşitli ilaç zehirlenmelerinde antidot olarak kullanılır. Çünkü emilmeyi azaltır. Attapulgit'in çok iyi bir adsorban olduğu, hatta aktif kömürden daha iyi bir adsorban olduğu tespit edilmiştir¹⁷. Bu madde (Attapulgit), amoksisilin ve ampisilin etken maddeleri ile yapılan bir çalışmada, ampisilinin amoksisilinden daha fazla adsorbsiyon gösterdiği bildirilmiştir¹⁸. Bunun nedeni, etken madde ile adsorban madde arasında oluşan kompleksin disosiasyon derecesine bağlı olarak

adsorbsiyonun değişmesi olarak açıklanmıştır. Bir başka sorun, katı ilaç şekillerindeki dolgu maddelerinin etken madde ile etkileşmesidir. Dolgu maddesi veya ortamda bulunan diğer maddeler etken maddeyi adsorbe ediyor ise, etken maddenin çözünmesinde veya biyoyararlanımda sorunlar görülebilir. Klorpromazinin formülasyonunda talk veya kaolin bulunduğu, bunlara adsorbe olduğundan etkisinin azalacağı belirtilmiştir¹⁹. Bir başka çalışmada ise, antipsikotik bir etken madde olan fenotiyazinin anti-asitler veya antidiyareik formülasyonlarla birlikte alındığında, etken maddenin birlikte alınan diğer formülasyonlardaki maddelere adsorbe olması nedeni ile biyoyararlılığının azaldığı gösterilmiştir²⁰.

in vitro Ortamda Etkin Madde ile Adsorban Arasındaki İlişki

Etkin madde ile adsorban arasında bir kompleks oluştuğunda, bu kompleksten açığa çıkan etken madde miktarı, adsorbanın miktarına ve tipine bağlıdır. Örneğin birlikte verildiğinde diazepamın kaoline adsorbe olarak biyoyararlılığının azaldığı saptanmıştır²¹.

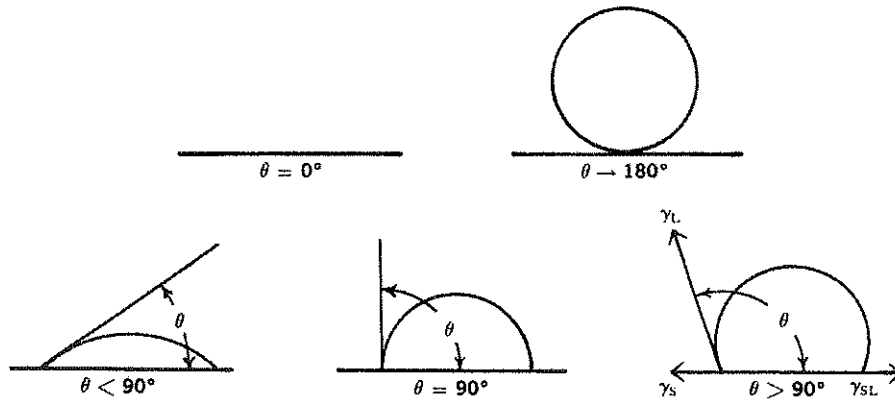
Bir başka örnek de dikumarolün magnezyum oksit veya magnezyum hidroksit ile birlikte kompleks oluşturması ve çözünürlüğünün artışıdır²².

Katı-sıvı arayüzeyleri

Katı yüzeylerde adsorpsiyon, ıslatma ve deterjan etki (temizleme) olaylarını kapsamaktadır. Islatma özelliğine sahip maddeler "surfaktan" veya "yüzey etken madde" adını alırlar. Eczacılıkta ıslatma, toz maddelerin sıvı bir ortamda dağılmasında, özellikle çözünürlüğü düşük olan hidrofobik etken maddelerin formülasyonlarının hazırlanmasında ve deriye uygulanacak ilaç şekillerinin yayılmasında oldukça önemlidir.

Deterjan etki, katı yüzeyden kirin yüzey olayları ile temizlenmesidir.

Katı bir yüzey üzerine bir damla sıvı damlatılırsa, sıvı iyice yayılabilir veya bir damla şeklinde kalabilir. Bu durumda katı yüzeyi ile sıvı arasında etkileşme olur. Bu etkileşmeyi katı ile sıvı arasında meydana gelen temas açısı (contact angle) ile açıklayabiliriz.



Şekil 13.17 Temas açısının şematik gösterimi²

Temas açısı, bir sıvı damlasının katının yüzeyi ile oluşturduğu açı olarak tanımlanır. Şekil 13.17'de görüldüğü gibi bir sıvı ile bir katı yüzeyi arasındaki temas açısı sıfır derece ile 180° arasında olabilir (θ). 0° tamamen ıslanmayı, 180° de hiç ıslanma olmadığını göstermektedir. Temas açısının büyüklüğü, sıvının katı yüzeyindeki dağılmasına bağlıdır. Sıvı ne kadar dağılmadan kalırsa o kadar büyük açı oluşur. Açının büyüklüğü aynı zamanda katı ile sıvı arasındaki etkileşmenin az olduğunu gösterir. Katı yüzey kısmen ıslanıyorsa, $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 'dir. Katılar su ile ıslandığı zaman, katının içinde bulunan hava, su ile yer değiştirir. Partikülün ıslanabilirliği, su ile partikül arasındaki temas açısının ölçülmesi ile değerlendirilir.

Bir katı yüzeyi üzerine su damlatıldığında, katı yüzeyi üzerinde üç kuvvet görülür. Bunlar,

Katı-hava arasındaki yüzey gerilimi ($\gamma_{\text{katı/hava}}$),

Katı-su arasındaki arayüzey gerilimi ($\gamma_{\text{katı/su}}$),

Sıvı-hava arasındaki yüzey gerilimi ($\gamma_{\text{su/hava}}$)'dir.

Katı-su arasındaki çekim kuvvetleri, su molekülleri arasındaki kuvvetlere eşit veya daha büyük ise, θ sıfıra eşit olur ve su damlası katı yüzeyi üzerine tamamen yayılır ve katıyı ıslatır.

Katı-sıvı-hava arasındaki yüzey ve ara yüzey gerilimi arasında aşağıdaki eşitlik yazılabilir²³:

$$\gamma_{k/h} = \gamma_{k/s} + \gamma_{s/h} \cos \theta \quad (13.31)$$

Bu eşitlik Young eşitliği olarak bilinir.

Sıvı/katı arayüzeyini ayırmak için gerekli iş:

$$W_{ks} = \gamma_{kh} + \gamma_{sh} - \gamma_{ks} \quad (13.32)$$

Eşitlik 13.31, 13.32 nolu eşitlikte yerine konursa:

$$W_{ks} = \gamma_{sh} (1 + \cos \theta) \quad (13.33)$$

Young-Dupre eşitliği olarak adlandırılan eşitlik elde edilir.

Bir su damlası temiz olmayan bir cam yüzeyi üzerine damlatıldığında, cam yüzeyini tamamen ıslatmaz. Temiz bir cam yüzeyi üzerinde ise, su damlası yayılır ve temas açısı oluşmaz. Bu, suyun temiz cam üzerinde yüksek yayılma katsayısı göstermesinden kaynaklanmaktadır.

Talk ve kömür su yüzeyi üzerine serpiştirildiğinde, dansiteleri suyun dansitesinden yüksek olmasından dolayı su üzerinde yüzer. Suyun talk ve kömürü ıslatabilmesi için, su hava ile yer değiştirir^{23,24}.

Eğer bir katı bir sıvı yüzeyi üzerinde yayılmıyorsa, S , yayılma katsayısı negatiftir ve katı sıvıyı ıslatmıyor demektir.

Tablo 13.5'de düşük enerji yüzeyi (hidrokarbon) parafin ve yüksek enerji yüzeyi nylon (polihekzametilen adipamit) ile bazı maddelerin oluşturduğu temas açıları görülmektedir. Düşük yüzey gerilimine sahip sıvılar küçük temas açısı göstermektedirler.

Bazı farmasötik tozların su ile temas açıları Tablo 13.6'da görülmektedir.

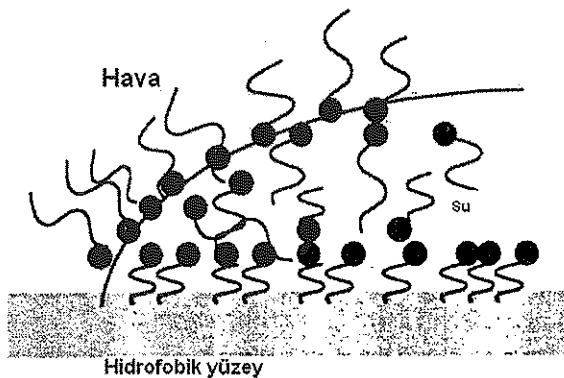
Tablo 13.5 Farklı yüzey geriliminde çeşitli sıvılar için parafin ve naylondaki temas açıları²³.

Madde	Yüzey Gerilimi (dyn/cm)	Temas Açısı (°)	
		Parafin	Naylon
Su	72.8	105	70
Gliserin	63.4	96	60
Formamit	58.2	91	50
Metilen iyodür	50.8	66	41
α -Bromonaftalen	44.6	47	16
tert-Bütilnaftalen	33.7	38	Yayılır
Benzen	28.9	24	Yayılır
Dodekan	25.4	17	Yayılır
Dekan	23.9	7	Yayılır
Nonan	22.9	Yayılır	Yayılır

Tablo 13.6 Bazı farmasötik tozların temas açıları²³.

Materyal	Temas Açısı	Materyal	Değme Açısı
Asetaminofen	59	Aspirin	77
Kafein	43	Kloramfenikol	59
Laktoz	30	Mg stearat	121
Fenasetin	78	Fenobarbital	86
Prednisolon	43	Prednison	63
Salisilik asit	103	Sodyum klorür	28
Sodyum stearat	84	Stearik asit	98
Sulfadiazin	71	Sulfatiazol	53
Teofilin	48	Vinilbarbital	71

Bir ıslatma ajanının yardımı ile bir hidrofobik katı yüzeyinin ıslanması Şekil 13.18'de görülmektedir. Burada yüzey etkin madde su/hava arayüzey gerilimini ($\gamma_{s/h}$) düşürür ve katı yüzeyi üzerinde adsorbe olarak katı yüzeyi ($\gamma_{k/s}$) arayüzey gerilimini düşürür. Her iki etki $\cos \theta$ değerini artırır veya temas açısını düşürür ve böylece katının dağılımı artar.

**Şekil 13.18** Temas yüzeyinin açısının moleküller tarafından oluşturulması²⁵

Süspansiyon formülasyonlarındaki problemlerden biri, katı partiküllerin suda kolaylıkla ıslanmamalarıdır. Bu, etkin maddelerin hidrofobik yapılarından kaynaklanmaktadır.

Temas açısının ölçülmesi

Sıvı, katı yüzeyine damlatıldığında durgun hale geçmesi beklenir ve ondan sonra ölçülür. Doğru ve sağlıklı ölçümlerin yapılabilmesi için katı yüzeyinin düzgün olması gerekir. Yüzeyin girintili çıkıntılı olması, temas açısını etkilemektedir. Katı yüzeyin üzerine konan sıvı 90° 'nin üstünde bir açı gösteriyorsa, sıvı katıyı ıslatmadığı için çukurlukları dolduramaz. Sıvı girinti ve çıkıntılara penetre olamaz (nüfuz edemez), aralarda hava kalır. Sıvı havayı içinde saklar ve böylece temas ettiği yüzeyler azalır. Yüzeydeki girinti ve çıkıntı ne kadar fazla ise, temas açısı o kadar büyür. Bunun aksine sıvı ile katı arasında bir afinite varsa sıvı araları doldurur, böylece oluşan açı 90° 'den küçük olur. Sıvı ile katının temas yerleri daha fazladır.

Birçok bilim adamı temas açısını ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirmişlerdir. Bu yöntemlerden bazıları burada kısaca verilecektir.

Eğik Tabla Yöntemi (Tilting plate)

Ağızına kadar su ile dolu bir kabın içine dikdörtgen şeklinde bir tabla sıvıya kısmen daldırılır. Temas çizgisi ile su yüzeyi aynı düzeye gelene kadar eğilir. Meydana gelen açı ölçülür^{23,24}.

Langmuir ve Schaffler Yöntemi

Bu yöntemde kaynaktan gelen ışık, katı yüzeyi ile temas noktasındaki sıvı damlası yüzeyinden yansır ve buradan hareketle temas açısı ölçülür^{23,24}.

Bartell Yöntemi

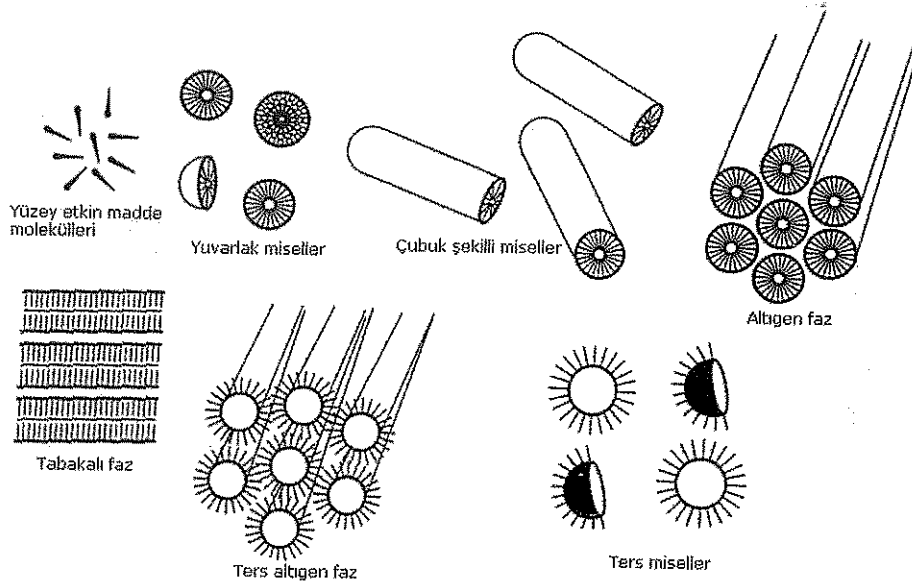
Bu yöntem Bartell ve arkadaşları^{23,24} tarafından geliştirilmiştir. Yöntem, katı partiküllerin kılcal boşlukları arasına sıvının doldurulup, sıvının geri alınması için gerekli basıncın ölçülmesine dayanmaktadır. Poröz kılcaldan sıvının akması kılcalda yükselme eşitliğine göre yazılırsa:

$$p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (13.34)$$

Burada P, sıvının kılcaldan yükselmesi için gerekli basınç (dyn/cm²); r, kapillerin yarıçapı (cm); γ , yüzey gerilimidir (dyn/cm).

Kılcalın yarıçapı, katıyı tamamen ıslattığı bilinen bir sıvı ile deney yapılarak bulunur.

$$p' = \frac{2\gamma'}{r} \quad (13.35)$$



Şekil 13.19 Misel şekilleri³

Washburn Yöntemi

Bu yöntemde de katı partiküllerin boşlukları arasından bir sıvı geçirilir. Sıvının geçtiği mesafe zamana karşı saptanır ve aşağıda verilen Washburn eşitliğinden dolayı olarak θ temas açısı bulunur²³.

$$L^2 = \frac{r\gamma \cos \theta t}{2\eta} \quad (13.36)$$

L, sıvının geçtiği mesafe (cm), r sıvının aktığı kılcalın ortalama yarıçapı, θ temas açısı, t, L mesafesini geçmesi için geçen süre (sn), η , sıvının viskozitesidir.

Yüzey Etkin Maddeler

Moleküllerinde taşıdıkları polar ve polar olmayan gruplar nedeniyle yüzey etkin maddeler, buldukları ortamlardaki arayüzeylerde özel bir diziliş ile yerleşerek arayüzey gerilimini düşürmektedirler. Bu maddeler, çözeltilerinin derişimlerine bağlı olarak farklı şekil ve özelliklerde misellerin oluşmasına neden olmaktadır. Belli bir derişimin üstünde kendi aralarında oluşturdukları agregatlara *misel* ve bu derişimi de *kritik misel konsantrasyonu (cmc)* denir. Kritik misel konsantrasyonu belli bir sıcaklık değeri için verilir. Bu derişimin üzerindeki derişimlerde misellerin büyük agregat oluşturması artar. Yani cmc'nin altında ortamda serbest moleküller bulunur. Bu durumda miseller tek veya birleşmemiş moleküller gibi hareket ederler veya miseller dağılıbilir.

Genel olarak küresel ve laminar (tabakalı) olmak üzere iki türlü misel oluşabilir. Bunların dışında Şekil 13.19'da gösterildiği gibi çeşitli misel tipleri oluşur.

Derişimin artması ile miseller önce silindirik veya çubuk şeklinde büyüme gösterirler, daha sonra ise hegzagonal veya tabakalı bir dizilişe geçerler.

Miselizasyon (misel oluşması), adsorbsiyon mekanizmasına alternatif bir mekanizma olarak düşünülebilir. Miseller sayesinde yüzey etkin madde çözeltisinin yüzeylerarası enerjisi azalabilir. Genelde miselizasyon ekzotermik bir olaydır. Sıcaklığın azalması ile miselizasyon olur. Ancak istisnalar olabilir. Örneğin sodyum dodesil sülfatın cmc 20-25°C arasında en azdır.

Düşük sıcaklıkta miselizasyon entalpisi aşağıda verilmiştir²⁴:

$$\frac{d \ln(\text{cmc})}{dt} = \frac{\Delta H_{\text{miselizasyon}}}{RT^2} \quad (13.37)$$

Misel oluşturan yüzey etkin maddelerin belli bir sıcaklığın üzerinde çözünürlükleri hızla artar. Bu sıcaklığa *Kraft noktası* denir. Yüzey etkin maddelerin çözünürlüğü Kraft noktasının altında miselizasyon için yeterli değildir. Sıcaklığın Kraft noktasına kadar artırılması ile çözünürlük artar ve misel oluşur (Şekil 13.19).

Kritik misel konsantrasyonuna etki eden faktörler şunlardır:

Tablo 13.7 Oda sıcaklığındaki suda çeşitli yüzey etkin maddelerin, miseller agregasyon sayıları ve kritik misel konsantrasyonları²³.

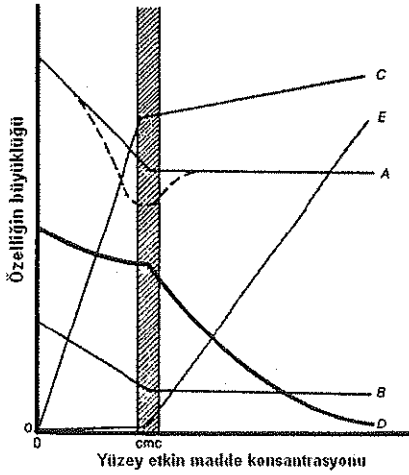
İsim	cmc (mM/L)	Yüzey etkin madde Moleküler/Misel
Potasyum laurat	24	50
Sodyum oktan sülfonat	150	28
Sodyum dekan sülfonat	40	40
Sodyum dodekan sülfonat	9	54
Sodyum lauril sülfat	8	62
Sodyum lauril sülfat ^a	1	96
Dokusat sodyum	5	48
Desiltrimetilamonyum bromür	63	36
Dodesiltrimetilamonyum bromür	14	50
Tetradeciltrimetilamonyum bromür	3	75
Tetradeciltrimetilamonyum klorür	3	64
Dodesilamonyum klorür	13	55
Polioksil 8 dodesil eter	0.13	132
Polioksil 8 dodesil eter ^b	0.10	301
Polioksil 12 dodesil eter	0.14	78
Polioksil 12 dodesil eter ^b	0.091	116
Nanoksinol 10	0.07	276
Nanoksinol 30	0.24	44

^aFizyolojik tuz için birleştirildi, 0.154 M NaCl, ^b20 °C yerine 55 °C de.

- Yüzey etkin maddenin hidrokarbon zincirinin uzunluğu; hidrokarbon zinciri uzun olanlar daha düşük derişimde misel oluştururlar.
- Yüzey etkin maddenin baş grubunun hidrokarbon zincirine göre durumu: Baş kısmı kuyruk merkezine ne kadar yakınsa cmc, o kadar yükselir.
- Hidrokarbondaki çifte bağ cmc'ü yükseltir.
- Yüzey etkin maddelerin iyon sayısı arttıkça cmc düşer, ayrıca ilave edilen tuzlar cmc'ü düşürürler.
- Alçak basınçta, sıcaklık arttıkça cmc düşer.

Trauba kuralına göre yüzey etkin maddelerin homolog serisi içinde seyreltik çözeltileri hazırlandığı zaman aynı derecede yüzey gerilimini düşürebilmek için gerekli derişim her CH₂ grubu eklenmesi ile üç kat daha fazla düşüş göstermektedir. Yani bir CH₂ grubu arttıkça, yüzey gerilimindeki düşüş üç katı olmaktadır.

Yüzey etkin maddelerin düşük derişimlerdeki çözeltileri normal elektrolitler gibi hareket ederler. Kritik misel konsantrasyonları üzerindeki derişimlerde fiziko-kimyasal özellikleri aniden değişir²³.



Şekil 13.20 Yüzeyley etkin maddelerin derişimlerinin değişimine bağlı olarak fizikokimyasal deęişmesi²³

Şekil 13.20'de yüzeyley etkin maddelerin, derişiminin değişimine bağlı olarak fizikokimyasal özelliklerini nasıl değiştirdiği görülmektedir. Şekilde A ve B eğrileri derişimin bir fonksiyonu olarak sulu yüzeyley etkin madde çözeltilerinin yüzeyley gerilimi (havaya karşı) ve arayüzey gerilimini (yağa karşı) göstermektedir. Yüzeyley etkin madde çözeltilerinin yüzeyley gerilimi, artan derişim ile azalır ve daha sonra sabitleşir.

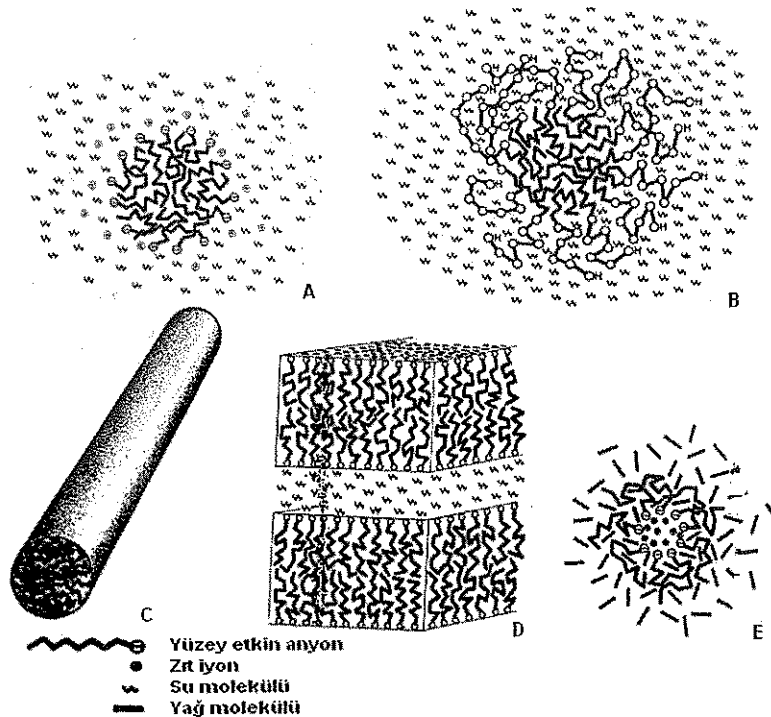
Yüzeyley etkin maddelerin sulu çözeltilerinde sadece yüzeyley ve arayüzey gerilimleri değişmez, aynı zamanda yüzeyley etkin madde çözeltilerinin osmotik basınç (C

eğrisi), iletkenlik (D eğrisi), turbidite (bulanıklık), refraktif indeksi, bağlı viskozitesi, difüzyon katsayısı ve suda çözünmeyen bileşiklerin çözünlükleri (E eğrisi) de değişir.

Seyreltik yüzeyley etkin madde çözeltilerinde misellerin şekli yaklaşık olarak küreseldir (Şekil 13.21-A). Yüzeyley etkin maddenin polar baş grubu dıőa doğru, hidrokarbon zincirleri ise merkeze doğru (içe) bir küresel çekirdek oluşturarak sıralanmıştır. Noniyonik yüzeyley etkin maddelerin misellerinde, polioksietilen kısmı dıőa doğru, sıralanmışken, hidrokarbon kısmı içe doğru sıralanmıştır (Şekil 13.21-B). İyonik yüzeyley etkin maddelerin cmc değerleri noniyonik yüzeyley etkin maddenin cmc'dan daha yüksektir. Çünkü iyonik misellerin baş gruplarındaki elektrostatik itmelerden dolayı miselizasyon daha zordur. Daha öncede belirtildiği gibi tuzların ilavesi, itme kuvvetlerini düşürür ve anyonik, katyonik yüzeyley etkin maddeler cmc'ü düşürür.

Bir misel içinde birleşen yüzeyley etkin madde moleküllerinin sayısı (agregasyon sayısı) miselin büyüklüğünün bir ölçütüdür.

Misellerin belli bir büyüklüğü vardır. Genelde çapları 2-8 nm arasındadır. Tuz ilavesi iyonik misellerin boyutunu artırır. Sıcaklığın artması ile noniyonik misellerin boyutu artar²³.



Şekil 13.21 Değişik misel şekilleri²³

Polioksietilen noniyonik yüzey etkin madde miselleri, dış kısımda hidrate polietilenglikol, iç kısımda ise hidrokarbon gruplarını içerirler (Şekil 13.22-C).

Solubilizasyon, yüzey etkin maddenin derişimine, yapısına ve sıcaklığa bağlıdır.

Solubilizasyon kritik misel derişiminin altında olmaz. cmc'un üzerinde, solubilize olan miktar doğrudan misellerin sayısı ile orantılıdır.

Solubilizasyonun en önemli yararı fenolik bileşiklerin, steroidler ve vitaminler gibi suda çözünmeyen etkin maddelerin çözünürlüğünü artırmasıdır. Bu maddelerin miseller içinde çözünürlüğünün artırılması ile emilimleri de artar²³.

Hidroliz olan etkin maddelerin solubilizasyonu ile polar olmayan zincirler, misellerin çekirdeğinde iç kısımda yerleştikleri için hidroliz hızları gecikir. Bazı etkin maddelerin (örn. penisillin G) oluşturdukları miseller aynı pH ve iyonik kuvvette çözeltilerine nazaran daha stabildir. Solubilizasyon için ilave edilen surfaktanın maksimum derişimi, berrak bir çözelti oluşturmak için gerekli miktar olarak tanımlanır. Bu, üçlü faz diyagramlarından hareketle bulunabilir (Bkz. Bölüm 15) Genel olarak sıcaklığın artması ile surfaktanın maksimum derişimi artar.

Elektriksel Özellikler

Partiküller sulu bir ortam ile temas ettiklerinde, elektrik yükü kazanırlar. Bu, iyon adsorpsiyonu, iyonizasyon ve iyon çözünmesi gibi mekanizmalarla gerçekleşir.

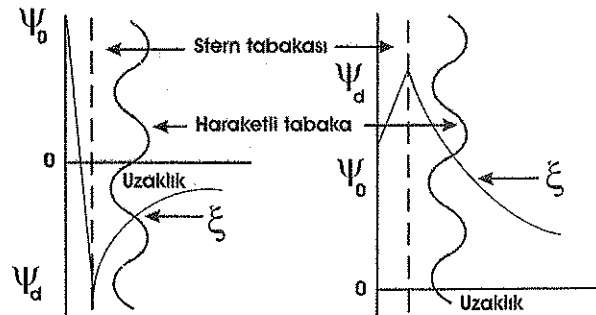
İyon adsorpsiyonu: İyonlar pozitif veya negatif olarak katı yüzeyi üzerinde adsorbe olabilirler. Yüzeyler çoğunlukla sulu ortamda negatif yüklenirler. Çünkü pozitif iyonlar negatif iyonlardan daha çok hidrate olurlar. Bu nedenle negatif iyonlar daha az hidrate ve daha çok polarize olurlar. Hidroksil iyonları adsorbe olur. Negatif yüklü iyonlar adsorbe olduğu zaman, bir elektrik alanına maruz kalırlar. Partiküller yüklü elektrotlara doğru hareket ederler. Böylece, negatif yüklü iyonlar partiküller üzerinde adsorbe olurlar. Surfaktanlar partikülleri ıslatmak için kullanılırlar. Bu durumda, surfaktanların iyonik yapısı net yüzey yükünü tayin eder. Hidrofobik yüzeyler, hidrate olanlardan daha çabuk adsorbe olurlar.

İyonizasyon: Protein ve amino asitler gibi asidik ve bazik etkin maddeler COOH ve NH₂ gruplarının COO⁻ ve NH₃⁺'e iyonizasyonu ile yük kazanırlar. Bu iyonlaşma ortamın pH ve pKa'sına bağlıdır. pH \ll pKa olduğu zaman, bazik etkin maddeler pozitif, asidik, etkin maddelerde nötral olarak yüklenirler. Proteinler hem asidik hem de bazik grupları içerirler ve spesifik bir pH'da iyonize olurlar. Net yükün sıfır olduğu pH izoelektrik nokta olarak bilinir. İzoelektrik noktada proteinler suda çözünebilir tuzların bulunması ile kolaylıkla çökerler.

İyon Çözünmesi: İyonik yüklenme, sulu ortamda zıt yüklü iyonların dengesiz bir şekilde çözünmesi ile olur.

Elektriksel Çift Tabaka

Daha öncede belirtildiği gibi katı yüzeyi negatif ya da pozitif yüklü olabilmektedir. Eğer pozitif yüklü ise, çözeltideki negatif yüklü partiküller; tersine negatif yüklü ise, pozitif yüklü partiküller katı yüzeyinde tutunarak monomoleküler bir film oluşturmaktadırlar. Katı yüzeyindeki yük tabakası ile çözeltiden gelen ters yüklü taneciklerin oluşturduğu monomoleküler tabaka sistemine *elektriksel çift tabaka* adı verilmektedir. Elektrik kondansatörü gibi davranan bu tabakanın kalınlığına, birim alandaki yük miktarı olan yük yoğunluğu ve ortamın dielektrik sabiti etki eder. Katı partiküller elektrolit içeren su ile temas ettiklerinde negatif olarak yüklenirler. Partikül yüzeyindeki negatif yük bir sulu çözeltideki iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüklü iyonlar (örneğin pozitif yüklü iyonlar) yüzeye doğru çekilirler.



Şekil 13.23 Elektriksel çift tabaka

Şekil 13.23'de elektriksel çift tabakanın şekli görülmektedir. Gouy, Chapman ve Stern'in kuramlarına göre elektriksel çift tabakanın iki kısmı bir tabaka ile (Stern

tabakası) ayrılmıştır. Bu tabakada yüzeyde hidrate olan iyonlar merkezde yerleşmiştir. Elektriksel yüklerden dolayı çifte tabakanın içinde bir potansiyel farkı vardır. Yüzeydeki potansiyel (Ψ_0), Stern potansiyeli (Ψ_d) ve difüze çift tabaka içinde, sıfıra doğru yavaş yavaş düşer. Kayma yüzeyi Stern tabakasından küçük bir mesafede bulunabilir. Kayma yüzeyi ve yüklenmiş yüzey arasındaki potansiyel zeta potansiyel (ζ) olarak tanımlanır. Zeta potansiyel ve kolloit sistemlerin elektriksel özellikleri Bölüm 21'de verilmiştir.

Difüze tabakada potansiyel, uzaklık ile üssel olarak azalır. Potansiyel değişimler difüze çift tabakanın karakteristiğinden etkilenir. Bir inert elektrolit ilavesi çifte tabakanın kalınlığını azaltır. Kısa bir mesafede potansiyel sıfıra düşer. Yüzey potansiyel sabit kalır, zeta potansiyel düşer. Benzer yüklü iki partikül birbirine yaklaştığı zaman, elektrostatik etkileşimlerden dolayı birbirlerini iterler. Çözeltideki elektrolit derişiminin düşmesi bu itme etkileşmesinin düşmesine yardımcı olur²⁶.

Kaynaklar

- 1) Hem SL, Feldkamp JR, White JL, "Basic chemical principles related to emulsion and suspension Dosage Forms" The Theory and Practice of Industrial Pharmacy, 3rd ed., (Ed: Lachman, L, Lieberman, HA, Kanig, JL), Lea&Febiger, Philadelphia, 3rd ed., 1986, s. 100-110.
- 2) Martin A, Bustamante P, Chun AHC, "Interfacial phenomena", Physical Pharmacy 4th ed., (Ed: A Martin, P Bustamante, AHC Chun), Williams&Wilkins, Maryland, 1993, s. 362-367.
- 3) Corrigan OI, Healy AM, "Surfactants in Pharmaceutical Products and Systems", Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, 2nd Ed., (Ed: J Swarbrick, JC Boylan), Marcel Dekker Inc. New York, 2nd Ed., 2002, s. 2639-2653.
- 4) Bummer PM, "Interfacial Phenomena", Remington's Pharmaceutical Sciences, 20th Ed., (Ed: AR Gennaro), Lippincott Williams&Wilkins, Baltimore Maryland, 2000, s. 275-284.
- 5) Hıncal A, Kaş S, Yüzey ve Yüzeylerarası Olaylar, "Farmasötik Teknoloji II, Temel Kavramlar", Ankara, 1985, s.22-37.
- 6) Gönül, N., Yüzey ve Yüzeylerarası Olaylar Yüzey kimyası ve Kolloitler, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 2000, s.33-81.
- 7) Peppas NA, Buri PA, "Surface interfacial and molecular aspects of polymer bioadhesion on soft tissue", J. Cont. Rel., 2, 257-275, 1985.
- 8) Kamer HW, "Adhesion between polymers", Acta Polym., 34, 112-118, 1983.
- 9) Ponchel G, Touchard F, Duchene D, Peppas NA, "Bioadhesive analysis of controlled release systems.I. Fracture and interpretation analysis in poly(acrylic acid)-containing systems", J.Cont. Rel., 5, 129-141, 1987.
- 10) Natalie E, Hortum NE, Stuart MAC, Vliet T, Aken GA, "Spreading of partially crystallized oil droplets on an air/water interface", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 240, 83-92, 2004.
- 11) Abdullatif M. Alteraifi AM, Sherif D, Moet A, "Interfacial effects in the spreading kinetics of liquid droplets on solid substrates", J. Coll. Int. Sci, 264, 221-227, 2003.
- 12) Thanh D, Pham K, Hirasak GJ, "Wettabilityspreading of alkanes at the water-gas interface at elevated temperatures and pressures", J. Pet. Sci. Eng, 20, 239-246, 1998.
- 13) Nieto-Su'arez, M, Vila-Romeu N, Dynarowicz-Latka P, Prieto I, "The influence of inorganic ions on the properties of nonionic Langmuir monolayers", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 249, 11-14, 2004.
- 14) Gaffo L, Constantino CJL, Moreira WC, Aroca RF, Oliveira OR, "Surface-enhanced Raman scattering and micro-Raman imaging of Langmuir-Blodgett films of rhodium phthalocyanine", Spectrochimica Acta Part A, 60, 321-327, 2004.
- 15) Seidel-Morgenster A, "Review: Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms", J. Chromatog. A, 1037, 255-272, 2004.
- 16) Prasertmanukitch S, Tierney MJ, Waszkiewicz SD, Saidani H, Richeh I, "Measurement of the adsorptive capacity of a powder", Sep. Pur. Tech. 40, 267-277, 2004.
- 17) Smith RP, Gosselin RE, Henderson JA and Anderson DM., "Comparison of the adsorptive properties of activated charcoal and Alaskan montmorillonite for some common poisons", Tox. App. Pharm., 10, 95-104, 1967.
- 18) Khalil SAH, Mortada LM and El-Khawas M., "The uptake of ampicillin and amoxycillin by some adsorbents", Int. J. Pharm., 18, 157-167, 1984.
- 19) Nakano M., "Effects of interaction with surfactants, adsorbents, and other substances on the permeation of chlorpromazine through a dimethyl polysiloxane membrane". J. Pharm. Sci., 60, 571-575, 1971.
- 20) Moustafa MA, Babhair SA and Kouta HI, "Decreased bioavailability of some antipsychotic phenothiazines due to interactions with adsorbent antacid and antidiarrhoeal mixtures", Int. J. Pharm., 36, 185-189, 1987.
- 21) Naggar VF, "An *in vitro* study of the interaction between diazepam and some antacids or excipients", Pharmazie, 36, 114-117, 1981.
- 22) Jackson K, Young D and Pant S, "Drug-excipient interactions and their effect on absorption", PSTT, 3, 336-345, 2000.
- 23) Schott H, "Collardal dispersions" Remington's Pharmaceutical Sciences, 20th. Ed. (Ed. AR Gennaro), Lippincott Williams&Wilkins, Baltimore Maryland, 2000, s. 288-315.
- 24) Shaw DJ, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 2th Ed., Butterworths, London, 1970, s. 117-132.
- 25) Cheng-ju K, Advanced Pharmaceutics: Physicochemical Principles, CRC Press, Florida, 2004, s. 193-255.
- 26) Sarıkaya Y, Fizikokimya, 4. Baskı, Fersa Matbaacılık, Ankara, 2003, s. 625-679.