



DETERJAN KİMYASINA GİRİŞ

AN INTRODUCTION TO DETERGENT CHEMISTRY

DETERJAN BİLİMİNE KAPSAMLI BİR REHBER:
BİLİMSEL TEMELLER VE PRATİK UYGULAMALAR

KİMYA MÜHENDİSİ
KASIM MUTLAK

Deterjan Kimyasına Giriş

DETERJAN BİLİMİNE KAPSAMLI BİR REHBER: BİLİMSEL TEMELLER VE PRATİK
UYGULAMALAR

Yazan: Kim. Müh. Kasım MUTLAK

Birinci Baskı, 2026

Yazan: Kim. Müh. Kasım MUTLAK

WhatsApp: +90 531 617 95 71

Bismillâhirrahmânirrahîm

Hamd, âlemlerin Rabbi olan Allah'a mahsustur. Salât ve selam O'nun Rasûlü'ne, âline, ashabına ve onlara tâbi olanların üzerine olsun.

Bundan sonra,

Günümüzde temizliğe özen göstermek, insan sağlığı üzerindeki etkisi ve dünyanın birçok ülkesinde yaygın olarak gördüğümüz salgın hastalıkların önlenmesinde temizliğin oynadığı rol nedeniyle, hayatın vazgeçilmez gerekliliklerinden biri haline gelmiştir.

Bu kitapta, sanayi tipi deterjanlar hakkında sade bir dille genel bir bakış sunmaya, bu alanda öğrenim görenlerin ilgisini çekecek konulara ışık tutmaya çalışacağım.

Bu kitabı yazarken çeşitli kaynaklardan ve uzun yıllar boyunca edindiğim deneyimlerden yararlandım.

Allah'tan niyazım, bu eserin bir Müslümana faydalı olmasıdır; ta ki bu, kıyamet gününde bize sorulacak olan "İlminle ne amel ettin?" sorusuna karşı bir delilimiz olsun.

Bu kitabın okuyucusundan da benim, anne babamın ve tüm mümin erkek ve kadınların bağışlanması için dua etmesini rica ediyorum.

Yazan: Kim. Müh. Kasım MUTLAK

WhatsApp: +90 531 617 95 71

İçindekiler

Yüzey Aktif Maddeler	1
Yapıcı Maddeler	56
Ağartma Maddeleri	75
Enzimler.....	87
Parfümler	102
Renklendiriciler	114
Deterjan Formüllerinde Dezenfeksiyon ve Mikrobiyal Koruma.....	123
Genel Kavramlar ("pH – HLB – Viskozite – Yüzey Gerilimi")	158
Kaynakça	174

Yazan: Kim. Müh. Kasım MUTLAK

WhatsApp: +90 531 617 95 71

Giriş

İnsan sağlığıyla sıkı sıkıya bağlantılı olan temizlik, gerek günümüzde gerekse geçmiş çağlarda vazgeçilmez bir zorunluluk olmuştur. Zira kişisel temizliğin korunması, birçok hastalıktan korunmanın ve insan sağlığını sürdürmenin en önemli yollarından biri olarak kabul edilir.

Bilimin gelişip ilerlemesiyle birlikte temizlik yöntemleri de kayda değer bir dönüşüm geçirmiştir. Tarihsel süreçte temizlik araçları; su, toprak ve bazı taş türlerinin mekanik temizlik amacıyla kullanılmasından başlayıp sabun sanayiine, oradan da farklı biçimleriyle sanayi tipi deterjanların geliştirilmesine kadar birçok aşamadan geçmiştir. Deterjanlar günümüzde en çok tüketilen ürünler arasında yer almaktadır.

Okuyucunun aklına şu soru gelebilir: Çeşitli türleriyle ne kadar deterjan tüketiyoruz?

Euromonitor International ve Statista gibi küresel pazar araştırma kuruluşlarının 2021 yılına ait raporlarına göre - ki bunlar okuyucuya tüketim miktarını yaklaşık olarak göstermek amacıyla verilmiştir - kişi başına düşen deterjan tüketimi coğrafi bölgeler arasında belirgin şekilde farklılık göstermektedir. Örneğin:

- Amerika Birleşik Devletleri'nde, kişi başına yıllık tüketimin (ev tipi ve sanayi tipi tüm türler dahil) yaklaşık 28 kg olduğu tahmin edilmektedir.
- Avrupa'da ise bu ortalama yıllık yaklaşık 21 kg'a ulaşmaktadır.

- Birçok gelişmekte olan ÷lkede ve Arap ÷lkelerinde kişi başına yıllık t÷ketim 6,5 ile 8,5 kg arasında değişmektedir.

Örneğin, kişi başına yıllık ortalama t÷ketimin 10 kg olduğunu varsayarsak, günlük ortalama t÷ketim yaklaşık 27,5 gram eder. Nüfusu bir milyon olan bir şehir ölçeğinde ise, bu tahmini t÷ketim günde yaklaşık 27,5-ton deterjana denk gelmektedir.

Bu istatistikler, deterjan sektörünün yüksek düzeyde temizlik ve halk sağlığının korunmasındaki temel dayanaklardan biri olarak önemini ortaya koymakla birlikte, bu sanayinin yatırımcılar açısından ne denli büyük bir fırsat sunduğunu da göstermektedir.

Bölüm 1: Yüzey Aktif Maddeler

Deterjanların Etki Mekanizması:

Katı ve sıvı deterjanların nasıl çalıştığını anlamamıza yardımcı olan birçok mekanizma vardır. Ancak burada, deterjanların etkisini açıklayan iki temel mekanizma üzerinde duracağız.

Birinci Mekanizma: Yüzey Geriliminin Düşürülmesi İlkesi

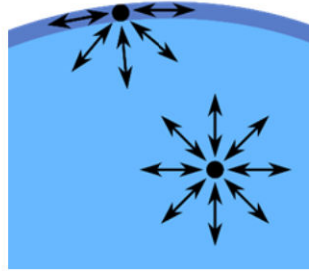
Bir böceğin su üzerinde yürüdüğünü görmüş olabilirsiniz. Yağmur damlalarının düşerken neden küresel bir şekil aldığını ya da bitki yapraklarında biriken çiğ damlalarının neden bu biçimde görüldüğünü de merak etmiş olabilirsiniz. Bu olaylar, yüzey gerilimi adı verilen olgudan kaynaklanır. Yüzey gerilimi, sıvının yüzeyini kenarlarından gerilmiş bir zar gibi davranmaya zorlayan etkidir. Bu sayede böcekler suya batmadan yüzeyde durabilir ve yürüebilir; su damlaları da küresel bir biçim



kazanır. Yüzey geriliminin ölçü birimi metre başına newtondur (N/m).

Yüzey gerilimi yalnızca suda değil, birçok sıvıda görülen bir olgudur. Bununla birlikte, deterjanların etki mekanizmasını incelerken bizi asıl ilgilendiren sıvı sudur; çünkü su, temizleme işleminin temel unsurlarından biridir.

Su yüzeyinde gerilme kuvvetlerinin bulunmasının nedeni, hava ile temas eden yüzey moleküllerinin yalnızca yanlara ve sıvının



içine doğru çekilmesidir. Bu durum su yüzeyinin gerilmiş gibi davranmasına yol açar. Yüzeyin altındaki moleküller ise her yönden birbirine eşit kuvvetlerle etki eder ve sıvı içinde bir denge oluşur.

Böylece suda, sıvı yüzeyini çevreleyen ince bir zara benzeyen yüzey gerilimi olgusu ortaya çıkar.

Yüzey gerilimi, su moleküllerinin kumaşlara ve giysilere hızlı ve etkili biçimde nüfuz etmesine karşı direnç oluşturur; bu da özellikle soğuk suda temizleme gücünü düşürür. Çünkü yüzey

gerilimi sıcaklıktan etkilenir: sıcaklık azaldıkça artar, sıcaklık yükseldikçe azalır.

Temas ara yüzeyi	Sıcaklık (°C)	Yüzey gerilimi (mN/m)
Su-hava	5	74.9
Su-hava	15	73.5
Su-hava	25	71.9
Su-hava	35	70.4
Su-hava	45	68.7
Su-hava	65	65.3
Su-hava	85	61.7

Bu nedenle yüzey gerilimini düşüren, özellikle hidrofobik yüzeylerin ıslanmasını artıran ve böylece temizliği güçlendiren maddelere ihtiyaç duyulmuştur.

Bu maddelerin nasıl çalıştığını anlayabilmek için önce hangi bölümlerden oluştuklarını açıklayalım:

Türleri farklı olsa da yüzey aktif madde molekülleri iki temel bölümden oluşur:

Birinci bölüm: hidrofilik baş

İkinci bölüm: hidrofobik kuyruk

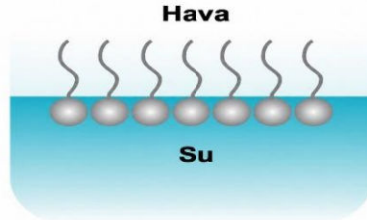


Bu maddeler yüzey gerilimini nasıl düşürür?

Yüzey aktif madde molekülleri su-hava ara yüzeyinde adsorplanır. Böylece su molekülleri arasındaki güçlü etkileşimlerin yerini, su ile deterjan molekülleri arasındaki daha düşük enerjili etkileşimler alır ve yüzey gerilimi azalır.

Su bulunan bir kaba yüzey aktif madde eklediğimizi ve suyun yüzey tabakasını incelediğimizi varsayalım. Hidrofilik başların suyun içine, hidrofobik kuyrukların ise dışarıya yöneldiğini görürüz.

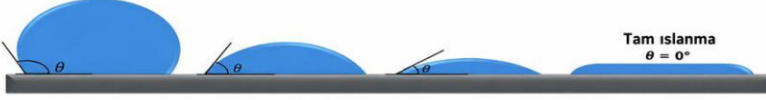
Yüzey aktif maddenin yüzeyde adsorplanması, yüzey serbest enerjisini ve bunun sonucunda yüzey gerilimini düşürür.



Böylece suyun yüzeyleri ıslatma yeteneği artar ve temizlik daha etkili hâle gelir.

Aşağıdaki şekil, yüzey aktif maddelerin su damlasının biçimi üzerindeki etkisini göstermektedir.

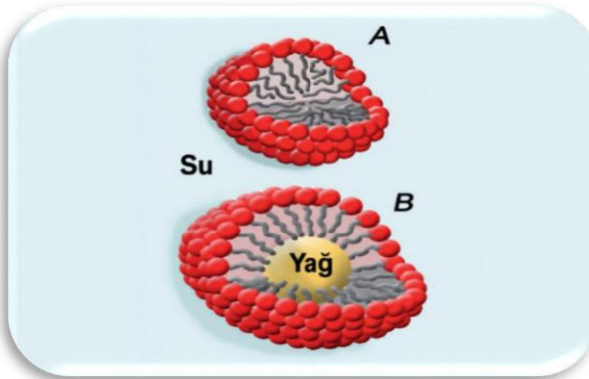
Yüzey aktif madde eklendikten sonra su damlasının küresel biçimi giderek daha yayvan hâle gelir. Temas açısı sıfıra ulaştığında tam ıslanma gerçekleşir.



Yüzey gerilimi azaldıkça temas açısı küçülür

İkinci mekanizma ise misel adı verilen yapıların oluşumuyla ilgilidir. Bu yapıları anlamak için kimyadaki daha basit bir ilkedden, “benzer benzeri çözer” ilkesinden yararlanabiliriz. Daha önce belirttiğimiz gibi deterjan molekülleri, biri hidrofobik diğeri hidrofilik olmak üzere iki bölümden oluşur.

Bu ikili yapı nedeniyle deterjan molekülleri, kritik misel konsantrasyonu adı verilen belirli bir derişime ulaşıldığında kendiliğinden yeniden düzenlenir. Hidrofilik başlar su ortamına dönük olacak biçimde dışa yönelirken, hidrofobik kuyruklar içe doğru toplanır



ve çoğu zaman yaklaşık küresel bir yapı oluşturur. Hidrofobik nitelikte kir ya da yağ bulunduğunda kuyruklar bu maddelere yönelerek onları çevreler ve oluşan kürenin merkezinde hapseder. Böylece kirin uzaklaştırılması ve yıkama sırasında suyla birlikte taşınması kolaylaşır. Aşağıdaki şekil bu süreci göstermektedir.

Yüzey aktif madde molekülleri anlatılırken “baş” ve “kuyruk” terimlerinin sık sık kullanılmasının nedeni, bu moleküllerin yapısal biçimidir:

Hidrofobik bölüm, yani kuyruk; bir yağ asidinden, yağ alkolünden ya da petrol türevinden kaynaklanan uzun bir hidrokarbon zincirinden oluşur. Bu zincir birden fazla karbon atomu içerir; yaygın aralık 8-18 karbon atomudur. Bu bölüm suyu sevmez, yağlara ve sıvı yağlara ilgi gösterir.

Hidrofilik baş ise deterjanın türüne göre değişebilir. Sodyum veya potasyum gibi bir metal iyonu ile ilişkili karboksilat, sülfonat ya da sülfat grubu olabileceği gibi fosfat grubu da olabilir.

Hidrofilik ve hidrofobik bölümler çoğu zaman eter, ester veya amid bağlarıyla birbirine bağlanır; bazı yüzey aktif maddelerde ise bu bağların hiçbiri bulunmaz.

Yüzey aktif maddeler bakteriler üzerinde de etkili olabilir.

Yüzey Aktif Maddelerin Bakteriler Üzerindeki Etki Mekanizması

Deterjanlardaki yüzey aktif maddelerin görevi yalnızca yağ ve kiri uzaklaştırmak değildir; bazı türleri bakterileri öldürebilir veya zayıflatabilir. Bu etkinin derecesi, kullanılan yüzey aktif maddenin türü ve diğer etkenlerin yanı sıra bakteri türüne göre de değişir.

Bakteri hücresi, ona biçim ve koruma sağlayan bir hücre duvarıyla çevrilidir. Bu duvarın arkasında, çift katlı fosfolipitlerden oluşan plazma zarı bulunur. Bu zar; su ve besinlerin hücreye girişini, atıkların ise hücreden çıkışını düzenleyen hassas bir kapı gibi çalışır.

Bazı yüzey aktif maddeler bu zara ulaştığında, lipofilik bölümleri zarın bileşenleri arasına girer; düzenini bozar ve geçirgenliğini artırır. Bunun sonucunda iyonlar ve bazı yaşamsal bileşenler hücre dışına sızabilir; bu durum bakterinin büyümesini durdurabilir veya ölümüne yol açabilir.

Bakterilerin Yapılarına Göre Etkilenme Farklılıkları

Gram-pozitif bakteriler: Kalın bir peptidoglikan hücre duvarına sahiptirler; ancak ilave bir dış zarları yoktur. Bu nedenle çoğu durumda zar üzerinde etkili bazı maddelere karşı daha duyarlıdırlar.

Gram-negatif bakteriler: Koruyucu bir kalkan gibi işlev gören ve birçok kimyasal maddenin girişini sınırlayan ilave bir dış zara sahiptirler. Bu nedenle bazı yüzey aktif maddelere karşı genellikle daha dirençlidirler.

Maddelerin Yük Türlerine Göre Etkileri - Yüzey aktif madde türleri bir sonraki bölümde ele alınacaktır.

Katyonik maddeler: Kuaterner amonyum bileşikleri gibi katyonik yüzey aktif maddeler, bakteriler üzerinde en doğrudan etkiye sahip türler arasındadır. Pozitif yükleri, hücrenin negatif yüklü yüzeyine çekilir; ardından hidrofobik bölümleri zarın içine girerek yapısını bozar ve hücre bileşenlerinin dışarı sızmasına neden olur.

Anyonik maddeler: Sabunlarda, sıvı temizleyicilerde ve çamaşır deterjanlarında yaygın olarak bulunurlar. Temel görevleri; kiri, yağı ve mikroorganizmaları yüzeyden ayırıp yıkama suyuyla uzaklaştırmaktır. Bazı türleri, belirli derişim ve koşullarda antibakteriyel etki de gösterebilir.

Noniyonik maddeler: Başlıca ıslanmayı iyileştirmek, yağları çözmek ve emülsifiye etmek amacıyla kullanılırlar. Çoğunun, normal kullanım derişimlerinde bakteriler üzerindeki etkisi sınırlıdır.

Amfoterik maddeler: Aynı molekül içinde hem pozitif hem de negatif gruplar taşırlar. Genellikle köpüğü geliştirmek ve bazı anyonik maddelerin tahriş edici etkisini azaltmak için kullanılırlar. Bakteriler üzerindeki etkileri; yapılarına, derişimlerine ve ortam koşullarına göre değişir.

Temizlik ile Dezenfeksiyon Arasındaki Fark Nedir?

Temizlik ile dezenfeksiyon arasında temel bir fark vardır. Deterjan; kirleri ve mikroorganizmaları yüzeyden ayırarak yıkama suyuyla uzaklaştırmaya yardımcı olur. Dezenfektan ise belirli bir derişim ve temas süresinde mikroorganizmaları öldürür ya da etkisizleştirir. Bu nedenle her güçlü temizleyici mutlaka dezenfektan değildir.

Yüzey Aktif Madde Türleri:

Yüzey aktif maddeler, elektrik yüklerine göre dört gruba ayrılır:

- 1- Negatif yüklü yüzey aktif maddeler (anyonikler)
- 2- Amfoterik yüzey aktif maddeler
- 3- Pozitif yüklü yüzey aktif maddeler (katyonikler)
- 4- Yüksüz yüzey aktif maddeler (noniyonikler)

Bu dört grubun her birinin farklı üstünlükleri ve sınırlılıkları vardır; ayrıca farklı ortamlarda çalışırlar. Bazıları şampuan ve sıvı sabun gibi kişisel bakım ürünleri için, bazıları yüzey temizleyicileri için, bazıları da çamaşır deterjanları için uygundur. Her madde, türüne ve özelliklerine göre en uygun alanda kullanılır.

Bu maddelerin bir bölümü biyolojik olarak kolayca parçalanırken, bir bölümünün parçalanması güçtür ve bu durum çevreye zarar verebilir. Bu bölümde söz konusu maddelerin özellikleri, en uygun kullanım alanları ve bazı üretim yöntemleri açıklanacaktır.

1- Negatif Yüklü Yüzey Aktif Maddeler (Anyonik Yüzey Aktif Maddeler):

Hidrofilik başı negatif yük taşıyan maddelerdir ve en yaygın kullanılan yüzey aktif madde grubunu oluştururlar.

Anyonik yüzey aktif maddeler neden en yaygın kullanılan yüzey aktif maddelerdir?

- Diğer yüzey aktif madde türlerine göre daha düşük maliyetlidirler.
- Yüksek miktarda köpük oluştururlar.
- Güçlü temizleme etkisine sahiptirler.

Peki bu maddelerin olumsuz yönleri nelerdir?

- Birçoğu cildi tahriş eder ve gözle temas ettiğinde hassasiyete yol açabilir.
- Bazıları su sertliğinden etkilenir ve bu nedenle verimlilikleri düşer.
- Saça ve kumaşlara negatif yük kazandırır.

Başlıca Anyonik Yüzey Aktif Madde Grupları:

1- Karboksilik Asitler ve Tuzları:

- Karboksilik asit tuzları: Bunlar, farklı türleriyle bildiğimiz sabunlardır. 8-18 karbon atomu içeren yağlı karboksilik asitlerin veya sıvı ve katı yağların alkali maddelerle tepkimesi sonucunda sabun oluşur. En yaygın türü



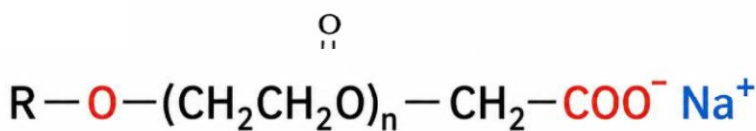
Sodium alkyl carboxylate



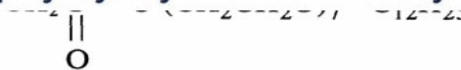
Magnesium alkyl carboxylate

sodyum sabunudur, yani katı kalıp sabundur; burada yağ asidiyle tepkimeye giren alkali madde sodyum hidroksittir. Sabun günümüzde de kullanılmaktadır; ancak sert sudaki iyonlarla suda çözünmeyen tuzlar oluşturması önemli bir dezavantajdır.

- Karboksilik asit esterleri: Yağ alkolü etoksilatlarının sitrik asit gibi çok işlevli bir karboksilik asitle tepkimesi sonucunda oluşurlar. Sodyum dilauret-7 sitrat (Sodium Dilaureth-7 Citrate) bu gruba örnektir. Düşük tahriş potansiyelleri nedeniyle şampuan üretiminde kullanılabilirler.



Sodium alkyl polyoxyethylene ether carboxylate

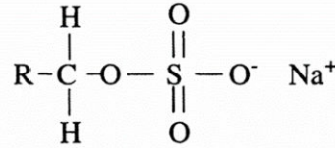


Sodium dilaureth-7 citrate

- **Karboksilik asit eterleri:** Yağ alkolü etoksilatlarının sodyum kloroasetatla tepkimesi sonucunda üretilirler. Sodyum alkil eter karboksilat (Sodium Alkyl Ether Carboxylate) bu gruba örnektir ve emülgatör olarak kullanılır. Asidik temizleyiciler gibi ev bakım ürünlerinde ve cilde karşı nazik olmaları nedeniyle kişisel bakım ürünlerinde de kullanılabilirler.

2- Sülfürik Asit Türevleri (Sülfat Grubu):

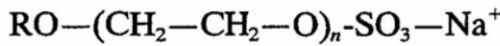
- Alkil sülfatlar: Bu grubun en tanınmış örneklerinden biri



Sodium alkylsulfate

sodyum lauril sülfattır (SLS). Uzun süre deterjan endüstrisinin temel maddelerinden biri olan SLS'nin kullanımı, günümüzde sodyum laureth sülfat lehine azalmıştır.

- Alkil eter sülfatlar: Bu grubun en önemli maddelerinden biri sodyum laureth sülfattır (SLES); BASF bu maddeyi Texapon N70 ticari adıyla üretmektedir. Cilt üzerindeki tahriş edici etkisinin düşük, köpüğünün iyi ve biyolojik parçalanabilirliğinin yüksek olması nedeniyle deterjan endüstrisinin temel hammaddelerinden biridir.



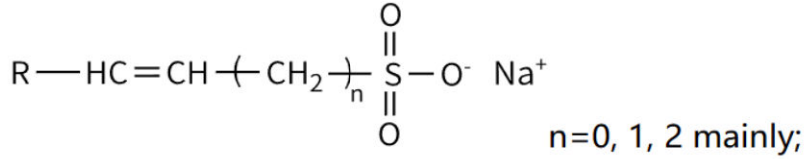
Sodium alkyl ether sulfate

SLES

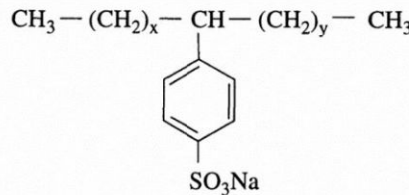
3- Sülfonik Asit ve Türevleri (Sülfonat Grubu):

- Alkil sülfonatlar: Bu grubun en tanınmış bileşiklerinden biri alfa olefin sülfonattır (AOS). Belirgin bir köpük yapısına ve

güçlü temizleme özelliğine sahiptir; SLES'e alternatif olarak kullanılabilir.

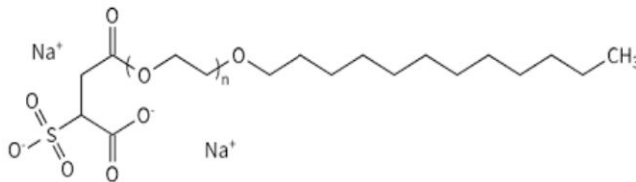


- Alkil aril sülfonatlar: Bu grubun en önemli maddelerinden biri lineer alkil benzen sülfonik asittir (LABSA). Sodyum laureth sülfatı (SLES) deterjan endüstrisinin birinci temel hammadde olarak kabul ettiysek, yüksek köpük oluşturma, güçlü temizleme ve ısıya dayanma özellikleri nedeniyle LABSA da ikinci temel hammadde.



Sodium linear alkylbenzene sulfonate (LAS)

- Sülfosüksinatlar: Maleik asidin bir yağ alkolü veya yağ alkolü etoksilatıyla kondenzasyon tepkimesinden ve

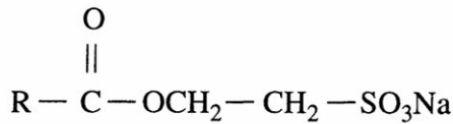


ardından sodyum bisüfit (NaHSO₃) ile sülfonlanmasından elde edilirler. Disodyum laureth sülfosüksinat (Disodium

Laureth Sulfosuccinate) bu gruba örnektir. Cilde karşı nazik olması nedeniyle kişisel bakım ürünlerinde, özellikle şampuanlarda kullanılır.

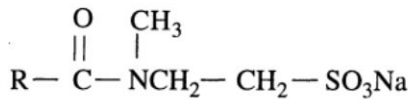
- Yağ asidi izetiyonatları ve tauratları: Yağ asidi klorürlerinin sodyum izetiyonatla tepkimesi sonucunda üretilirler. Sodyum lauroil izetiyonat (Sodium Lauroyl Isethionate) bu gruba örnektir. Asidik ortamlarda hidrolize olabilecekleri dikkate alınmalıdır.

Tauratlar ise yağ asidi klorürünün N-metiltaurinle tepkimesi sonucunda oluşur. Sodyum lauroil metil taurat (Sodium



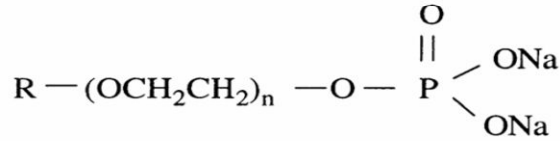
Fatty acid isethionate

Lauroyl Methyl Taurate) bu gruba örnektir. Kişisel bakım ürünlerinde ve kalıp sabunlarda kullanılabilirler.



4- Fosforik Asit ve Tuzları:

- Alkil eter fosfatlar: Yağ alkollerinin veya bunların etoksilatlarının fosforik asitle tepkimesi sonucunda üretilirler. Sodyum laureth fosfat (Sodium Laureth Phosphate) bu bileşiklere örnektir.



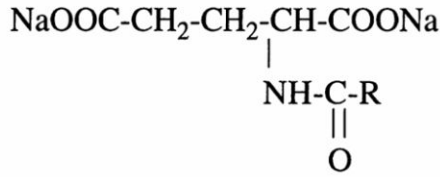
Sodium ethoxylated alkyl phosphate

Alkali ortamı deterjanlarda kullanılırlar. Etoksillenmiş fosfat esterleri yalnızca asidik koşullarda hidrolize olurken, etoksilat grubu içermeyen fosfat esterleri asidik koşullarda da kararlıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklara dayanırlar, antistatik özellik gösterirler ve metal yüzeylerin korozyona karşı korunmasına katkıda bulunurlar.

5- Amino Asit Türevleri ve Tuzları:

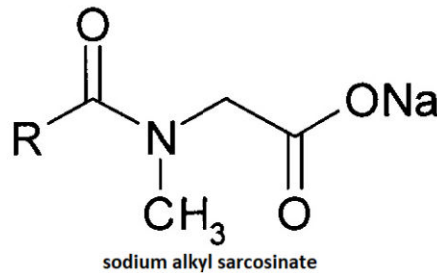
- Açıl glutamatlar: Glutamik asit gibi amino asitlerin açılmesiyle hazırlanırlar. Sodyum lauroil glutamat (Sodium Lauroyl Glutamate) bu bileşiklere örnektir. Ciltle

uyumlu olmaları ve tahrişe yol açmamaları nedeniyle kişisel bakım ürünlerinde kullanılabilirler.



Sodium acylglutamate

- Açıl peptitler: Proteinlerin hidroliziyle hazırlanırlar. Sodyum kokoil hidrolize buğday proteini (Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein) bu gruba örnektir. Saç üzerindeki olumlu etkisi nedeniyle özellikle şampuanlar olmak üzere kişisel bakım ürünleri için uygundur.
- Açıl sarkozinatlar: Sarkozinin bir yağ asidiyle kondenzasyon tepkimesinden elde edilirler. Sodyum lauroil sarkozinat (Sodium Lauroyl Sarcosinate) bu maddelere örnektir. Ciltle uyumlu olması ve köpüğü güçlendirmesi nedeniyle şampuan gibi kişisel bakım ürünlerinde kullanılır.



Aşağıdaki tabloda bu gruptaki başlıca maddelerden bazıları verilmiştir:

BİRİNCİL YÜZEY AKTİF MADDELER	INCI ADI	PERFORMANS ÖZELLİKLERİ
Sodyum dodesil benzen sülfonat	Sodium dodecyl benzenesulfonate	En yaygın anyonik yüzey aktif maddelerden biridir; ancak sert sudan etkilenir.
Sabun / yağ asitlerinin sodyum tuzları	Sodium salts of fatty acids	Sert sudan güçlü biçimde etkilenen anyonik yüzey aktif maddedir; katı sabunun temelini oluşturur.
Alfa olefin sülfonat	Alpha olefin sulfonate	Çok yüksek olmayan viskoziteye sahip ürünler için uygun anyonik yüzey aktif maddedir. Sert suda iyi performans gösterir.
Sodyum laureth sülfat	Sodium laureth sulfate	Yüksek viskoziteli ürünler için uygun anyonik yüzey aktif maddedir. Sert suda iyi performans gösterir.
Sodyum lauril sülfat	Sodium lauryl sulfate	Özellikle düşük sertlikteki suda kremi köpük oluşturan anyonik yüzey aktif maddedir.

BİRİNCİL YÜZEY AKTİF MADELER	INCI ADI	PERFORMANS ÖZELLİKLERİ
Amonyum laureth sülfat	Ammonium laureth sulfate	Tahriş edici etkisi düşük anyonik yüzey aktif maddedir. pH 7,5'in altında çalışır.
Amonyum lauril sülfat	Ammonium lauryl sulfate	Yüksek ve kremi köpük oluşturan anyonik yüzey aktif maddedir. Sert suda kararlılığı düşüktür ve pH 7,5'in altında çalışır.
Magnezyum laureth sülfat	Magnesium laureth sulfate	Bol ve kremi köpük sağlayan; göz ve ciltle uyumu yüksek anyonik yüzey aktif maddedir.
Magnezyum lauril sülfat	Magnesium lauryl sulfate	Bol ve kremi köpük sağlayan; göz ve ciltle uyumu yüksek anyonik yüzey aktif maddedir.
Trietanolamin lauril sülfat	TEA-Lauryl Sulfate	Bol ve kremi köpük veren, düşük sıcaklıkta iyi kararlılık gösteren anyonik yüzey aktif maddedir.
Monoetanolamin lauril sülfat	MEA-Lauryl Sulfate	Bol ve kremi köpük veren anyonik yüzey aktif maddedir; formaldehitte birlikte kullanılmaz.
Sodyum lauroil sarkozinat	Sodium lauroyl sarcosinate	Yüksek köpürme gücüne sahip, yumuşak karakterli anyonik yüzey aktif maddedir.

BİRİNCİL YÜZEY AKTİF MADDELER	INCI ADI	PERFORMANS ÖZELLİKLERİ
Çinko koketh sülfat	Zinc coceth sulphate	Yüksek ve krem köpük veren anyonik yüzey aktif maddedir. Koku giderme, eksfoliasyon ve hijyen sağlamaya uygun biçimde formüle edilmiştir; kepek karşıtı özellikler gösterir.
Çinko koko sülfat	Zinc coco sulphate	Yüksek ve krem köpük veren anyonik yüzey aktif maddedir. Koku giderme, eksfoliasyon ve hijyen sağlamaya uygun biçimde formüle edilmiştir; kepek karşıtı özellikler gösterir.
Disodyum laureth sülfosüksinat	Disodium laureth sulfosuccinate	İyi kabarcıklar ve kararlı köpük sağlayan, kolay durulanan; cilt ve gözlere karşı yumuşak anyonik yüzey aktif maddedir.
Sodyum lauroil glutamat	Sodium lauroyl glutamate	Cildin nemini koruyabilen son derece yumuşak anyonik yüzey aktif maddedir. Ciltte kalıntı bırakmaz ve bebek bakım ürünleri için uygundur.

2- Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Amfoterik yüzey aktif maddeler, aynı bileşikte iki işlevsel grup bulunması nedeniyle suda çözündüklerinde hem pozitif hem de negatif yük taşıyan maddelerdir. Bu gruplardan biri pozitif yüklüdür; örneğin kuaterner amonyum grubu. Diğeri ise karboksilat, sülfonat veya fosfat grubu gibi negatif yüklü bir gruptur. Bu yapı, bileşiğe diğer yüzey aktif maddelerden farklı ve seçkin özellikler kazandırır.

Avantajları

- Anyonik ve katyonik maddelere göre cildi ve gözü daha az tahriş ederler.
- Biyolojik parçalanabilirlikleri iyidir ve sert sudan etkilenmezler.
- Anyonik maddelerin cilt üzerindeki tahriş edici etkisini azaltırlar ve daha yüksek bakım özelliği sağlarlar.
- Negatif yükü azaltır ve saçın bakım özelliklerini iyileştirirler.
- Bu maddelerin çoğu hem asidik hem de alkali ortamlarda çalışır.

Olumsuz yönleri

- Anyonik bileşiklere göre daha pahalıdırlar.
- Temizleme güçleri anyonik bileşiklerden daha düşüktür.

Amfoterik maddelerin yükü, kimyasal yapılarına ve ortamın pH değerine göre değişir. Bazıları asidik ortamda katyonik, alkali

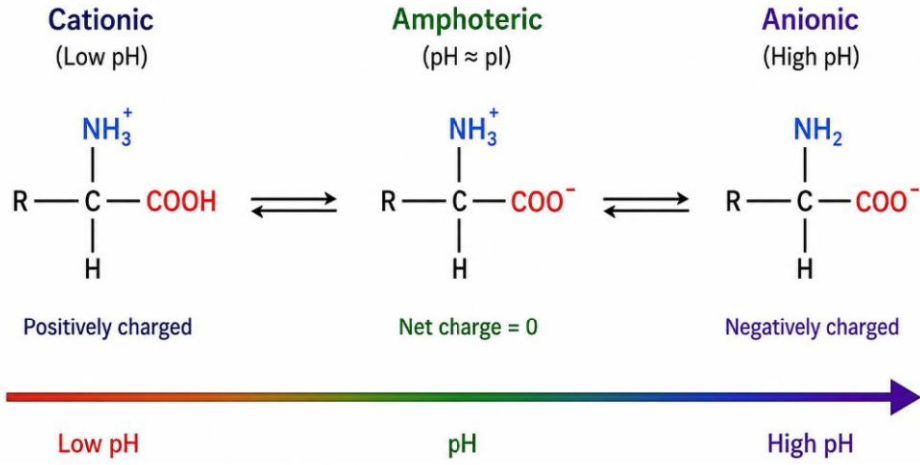
ortamda ise anyonik karakter gösterir. Betainler ise aynı molekül içinde bir pozitif ve bir negatif yük taşıdıkları için çoğu zaman çift kutuplu, yani zwitteriyonik maddeler olarak tanımlanır. Çok kuvvetli asidik ortamda katyonik karakterleri artabilir; ancak bütün koşullarda tümüyle anyonik ya da noniyonik bir maddeye dönüşmezler. Nazik ve ciltle uyumlu özellikleri ile köpük ve temizleme performansını geliştirmeleri sayesinde şampuan, sıvı sabun gibi kişisel bakım ürünlerinde ve ev tipi temizlik ürünlerinde yaygın olarak kullanılırlar.

Bazı amfoterik maddelerin pH değişimine göre nasıl davrandığına ilişkin basit açıklama

Asidik ortamda (düşük pH): Bazik grup bir proton alarak pozitif yük kazanır. Bu durumda yüzey aktif madde ağırlıklı olarak katyonik davranır.

Bazik ortamda (yüksek pH): Asidik grup bir proton kaybederek negatif yük kazanır. Bu durumda yüzey aktif madde ağırlıklı olarak anyonik davranır.

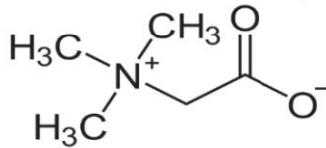
İzoelektrik noktada (nötre yakın pH): Pozitif ve negatif yüklerin birbirini dengelediği aralıkta molekülün net yükü sıfıra yaklaşır. Ancak molekül bütünüyle noniyonik bir maddeye dönüşmez; yapısındaki pozitif ve negatif gruplar, çözünürlüğünü ve yüzeylerle ya da diğer maddelerle etkileşimini etkilemeye devam eder.



Başlıca Amfoterik Yüzey Aktif Madde Türleri

1- Betain Türevleri

Betainler, aynı molekül içinde biri pozitif, diğeri negatif yüklü iki

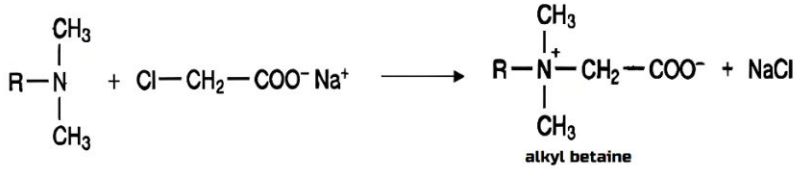


işlevsel grup taşıyan zwitteriyonik bileşiklerdir. Pozitif grup genellikle kuaterner amonyum; negatif grup ise karboksilat, fosfat veya sülfonat grubudur.

Betainin çeşitli türevleri vardır:

- Alkil betainler: Betain türevleridir ve ilk kullanılmaya başlandıkları dönemde büyük ilgi görerek yaygınlaşmışlardır. Bir tersiyer yağ amininin, ortam koşulları ayarlandıktan sonra sodyum kloroasetat veya kloroasetik asitle tepkimesi sonucunda hazırlanırlar. Yağ

zinciri çoğu zaman petrol türevlerinden ya da Hindistan cevizi yağı gibi doğal yağ kaynaklarından elde edilir.



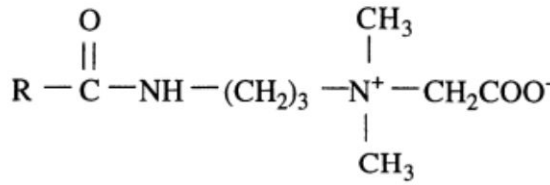
- Alkil amidopropil betainler: Cilde karşı nazik olmaları, mükemmel köpük oluşturma ve köpüğü güçlendirme yetenekleri ve diğer yüzey aktif madde türleriyle uyumlarıyla bilinirler. Bu özellikler sayesinde birçok kişisel bakım ürününün ve endüstriyel temizleyicinin temel bileşenlerinden biri hâline gelmişlerdir.

Alkil amidopropil betainlerde alkil zinciri ile betain grubu arasında bir amidopropil grubu bulunur. Bu yapı bileşiğe kendine özgü özellikler kazandırır. Temel yapısı şu bölümlerden oluşur:

a- Alkil zinciri: Genellikle Hindistan cevizi yağından türetilen asitler (kokamidopropil betain) veya laurik asit (lauramidopropil betain) gibi yağ asitlerinden kaynaklanır. Alkil zincirinin uzunluğu; suda çözünürlük, köpük oluşturma yeteneği ve farklı çözeltilerde kararlılık gibi yüzey aktif madde özelliklerini etkiler.

b- Amidopropil grubu: Alkil zincirini betain grubuna bağlar; ciltte nemlendirme ve yumuşatma özelliklerini güçlendirirken bileşiğin diğer maddelerle uyumunu da artırır.

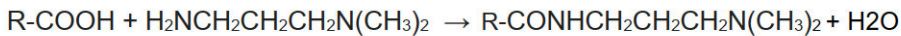
c- Betain grubu: İki metil grubuna, amidopropil zincirine ve karboksimetil grubuna bağlı kuaterner amonyum azotundan oluşur. Bu yük dağılımı, bileşiğin aynı molekül içinde hem pozitif hem de negatif yük taşıyan amfoterik bir yapı kazanmasını sağlar. Böylece yüksek suda çözünürlük, geniş pH aralığında kararlılık ve yüzey gerilimini etkili biçimde düşürme gibi özellikler ortaya çıkar.



Alkylamidopropyl betaine

Alkil amidopropil betain (Alkyl Amidopropyl Betaine) aşağıdaki aşamalı tepkimelerle üretilir:

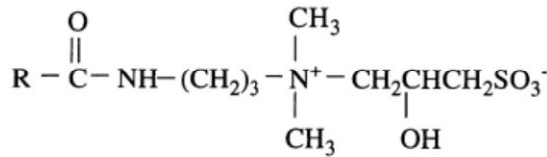
Amidin hazırlanması: Laurik asit gibi bir yağ asidi, dimetilaminopropilamin (DMAPA) ile tepkimeye sokularak alkil amidopropilamin elde edilir.



Kloroasetik asitle tepkime: Alkil amidopropilamin, kloroasetik asit veya onun tuzlarıyla tepkimeye sokularak nihai bileşik elde edilir.

- Sülfö ve fosfobetainler (Sulfo-Phospho Betaine): Amfoterik yüzey aktif maddeler sınıfına giren kimyasal bileşiklerdir. Sülfobetain, pozitif yüklü kuaterner amonyum grubu ile negatif yüklü bir grup içeren betain türevidir; bu bileşikte karboksilat grubunun yerini sülfonat grubu ($-\text{SO}_3^-$) alır.

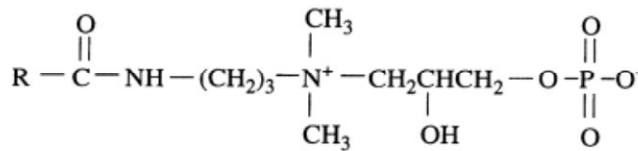
Sülfobetain genellikle uzun bir hidrokarbon zincirinden -çoğu zaman Hindistan cevizi yağı gibi yağ asidi kaynaklarından türetilir- ve bu zincire bağlı pozitif yüklü bir kuaterner amonyum



Alkylamidopropyl hydroxysultaine

grubu ile negatif yüklü bir sülfonat grubundan (SO_3^-) oluşur.

Betaindeki karboksilat grubu fosfat grubuyla değiştirilerek fosfobetain de elde edilebilir.



Alkylamidopropyl hydroxyphostaine

Betainlerin cilt ve göz üzerindeki tahriş edici etkileri düşüktür. Ayrıca betainlerin anyonik maddelerle birlikte bulunması, anyoniklerin yol açabileceği tahrişi azaltır.

Bu özellikleri nedeniyle betainler çoğu zaman tek başına kullanılmak yerine diğer yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılır.

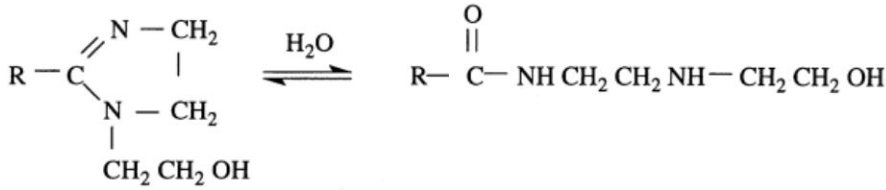
Bu nedenle betainler; şampuan, duş jeli ve sıvı sabun gibi kişisel bakım ürünlerinin yanı sıra elde çamaşır yıkama ürünleri ve bulaşık deterjanları için de son derece uygundur.

2- İmidazolin Türevleri:

Bu yüzey aktif maddeler, alkil imidazolin adı verilen maddenin kloroasetik asit veya akrilik asitle tepkimesi sonucunda hazırlanır.

- Kloroasetik asitle tepkimeye girdiklerinde amfoglisinat adı verilen bileşikler elde edilir.
- Akrilik asitle tepkimeye girdiklerinde ise amfopropiyonat bileşikleri oluşur.

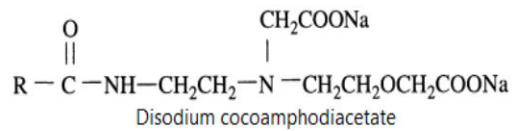
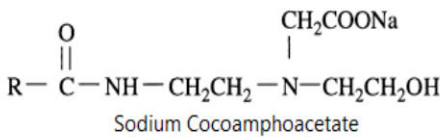
İmidazolin, bir yağ asidinin aminoetiletanolaminle tepkimesi sonucunda hazırlanır. Önce bir amid bileşiği oluşur; ardından bu bileşik, molekül içi kondenzasyon ve suyun ayrılmasıyla kapalı halkalı imidazoline dönüşür.



Kloroasetik asitle tepkime sırasında imidazolin halkası açılır.

Tepkime ilerledikçe bir ya da iki karboksil grubu içeren bileşikler elde edilebilir; ticari ürünler çoğu zaman bu bileşiklerin karışımıdır.

Bu yüzey aktif maddeler amfoterik özellik gösterir; aynı anda pozitif ve negatif yük taşırlar ve bu durum nötre yakın pH değerlerinde belirginleşir. İzoelektrik noktada sudaki çözünürlükleri de azalır. İşlev bakımından betainlere benzerler: cilde karşı naziktirler, ancak yağları emülsifiye etme güçleri çok yüksek değildir. Diğer yüzey aktif maddelerle uyumludurlar; sert suya ve ürünlerdeki yüksek tuz düzeylerine dayanırlar.

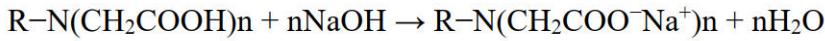
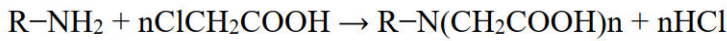


Bu sınıftaki maddeler başlıca kişisel bakım ürünlerinde kullanılır. Bebek şampuanlarına eklendiklerinde göz tahrişini azaltırlar.

Endüstriyel temizleyiciler ve araç temizleme ürünleri de diğer kullanım alanları arasındadır.

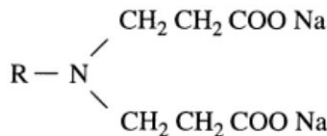
3- Alkil Zincirli Amino Asit Türevleri

Bunlar, kloroasetik asit veya akrilik asidin bir alkil aminle tepkimesi sonucunda üretilen amino asit türevleridir. Birincil amin alkillendiğinde ikincil veya tersiyer amine dönüşür.



Bu bileşiklerin sodyum tuzları hem asidik hem de bazik çözeltilerde kolaylıkla çözünür. Birden fazla karboksil grubu içeren moleküller daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bununla birlikte, özellikle alkil aminopropiyonatlar da izoelektrik nokta civarında bazı çözünürlük sorunları görülebilir.

Bu bileşikler; diğer yüzey aktif maddeler, elektrolitler ve sert su iyonlarıyla mükemmel uyum gösterir. Oksitleyici maddelere, hidrolize, asitlere ve bazlara karşı da yüksek kararlılığa sahiptirler.



Sodium alkyliminodipropionate

Bu yüzey aktif maddeler iyi emülgatörlerdir ve bazik pH değerlerinde etkili ıslatma ve temizleme sağlarlar. Nötr ve bazik koşullarda iyi köpük oluştururlar; asidik koşullarda ise çoğunlukla katyonik davrandıkları için köpük oluşturma yeteneklerini kaybederler. Yüzeylere adsorplanarak antistatik etki sağlarlar ve anyonik maddelerle birlikte kullanıldıklarında cilt ve göz tahrişini azaltırlar.

Ev tipi temizlik ürünlerinde kullanılırlar ve yüksek elektrolit içeren, yani çözünmüş tuz derişimi yüksek sıvılar için özellikle uygundurlar. Ayrıca yangın söndürme köpüklerinde köpürtücü olarak kullanılır; yangını söndürmek için kararlı ve etkili bir köpük oluşmasına yardımcı olurlar.

4- Amin Oksitler

Amin oksitler, tersiyer aminlerin hidrojen peroksit çözeltisi kullanılarak oksitlenmesiyle üretilir. Ticari amin oksitlerde yüzey aktif başlangıç bileşigi çoğu zaman C12-C18 aralığında karbon zinciri taşıyan alkil dimetilamindir.

Bu aminler ilave işlevsel gruplar da içerebilir. Örneğin metil grupları kısmen hidroksietil grubuyla değiştirilebilir veya ana zincirde alkil amidopropil grubu bulunabilir.

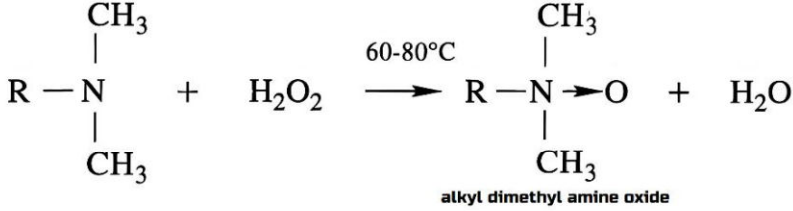
Fiziksel ve Kimyasal Özellikler:

- Oksidasyona karşı yüksek direnç: Amin oksitler, ağartıcı maddeler gibi güçlü oksitleyicilere parçalanmadan dayanabilir.

- Suda çözünme kararlılığı: Bazı yüzey aktif madde sınıflarına göre elektrolitlere daha dayanıklıdırlar.
- Yüksek dipol moment: Amin oksitlerin hidrofilik başı yüksek dipol momente sahiptir. Bu özellik, yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinde viskoziteyi artırma ve kolloidal sistem içinde düzenli yapıların oluşumuna katkı sağlama gibi özgün davranışlar kazandırır.
- Köpüğü güçlendirme ve kararlı hâle getirme: Amin oksitler anyonik yüzey aktif maddelerle karıştırıldığında, kompleksi oluşturan maddelerin tek başlarına gösterdiği etkinlikten daha yüksek yüzey etkinliğine sahip kompleksler oluştururlar.
- Ürünlerin ciltle uyumunu iyileştirme: Amin oksit, deterjanların ciltle uyumunu artırarak tahriş edici etkilerini azaltır.
- Bulutlanma noktasını yükseltme: Noniyonik maddelere amin oksit eklenmesi, bunların bulutlanma noktasını yükseltir.

Temel Kimyasal Tepkime

Amin oksitler aşağıdaki tepkimeye göre üretilir:



Endüstriyel Kullanım Alanları:

- Kişisel bakım ürünlerinde: Viskoziteyi iyileştirmek, cilt tahrişini azaltmak ve köpük özelliklerini güçlendirmek amacıyla şampuanlara eklenirler.
- Ev tipi temizleyicilerde: Elde bulaşık yıkama deterjanlarında, yüzey gerilimini düşürmek ve viskozite ile köpük özelliklerini düzenlemek amacıyla anyonik yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılırlar.
- Sıvı ağartıcı ürünlerde: Oksitleyicilere ve elektrolitlere karşı yüksek dayanımları nedeniyle bu ürünlerde temel yüzey aktif madde olarak kullanılırlar.
- Endüstriyel uygulamalarda: Tekstil endüstrisinde antistatik madde olarak, polimer işlemede ve korozyon önleyici tabakaların oluşturulmasında kullanılırlar. Ayrıca bazı kimyasal

uygulamalarda köpüğün kararlı hâle getirilmesine katkıda bulunurlar.

Başlıca maddeleri ve özelliklerini gösteren tablo:

YARDIMCI YÜZEY AKTİF MADDE	INCI ADI	PERFORMANS ÖZELLİKLERİ
Kokamidopropil betain	Cocamidopropyl Betaine	İyi köpük sağlayan, kıvam artırıcı ve saçın taranmasını kolaylaştıran amfoterik yüzey aktif maddedir.
Lauril betain	Lauryl Betaine	İyi köpük sağlayan, kıvam artırıcı ve saçın taranmasını kolaylaştıran amfoterik yüzey aktif maddedir.
Disodyum laurimino dipropiyonat	Disodium Laurimino Dipropionate	Kıvam ve köpük güçlendirme özellikleri çok iyi olan amfoterik yüzey aktif maddedir; yüksek alkalili ürünlerde ve temizlik ürünlerinde kullanılır.
Sodyum kokoamfoasetat	Sodium Cocoamphoacetate	Nazikliği ve hassas ciltle uyumuyla bilinen amfoterik yüzey aktif maddedir; bebek şampuanlarında ve yumuşak temizleyicilerde kullanılır.
Kokamidopropil hidroksisültain	Cocamidopropyl Hydroxysultaine	Kıvam ve köpük güçlendirme özellikleri çok iyi olan amfoterik yüzey aktif maddedir; kişisel bakım ve temizlik ürünlerinde kullanılır.
Alkil dimetil amin oksit	Alkyl dimethyl amine oxide	Kıvam ve köpük güçlendirme özellikleri çok iyi olan amfoterik yüzey aktif maddedir; kişisel bakım ve temizlik ürünlerinde kullanılır.

3- Pozitif Yüklü Yüzey Aktif Maddeler (Katyonik Yüzey Aktif Maddeler)

Genel açıdan katyonik yüzey aktif maddeleri anyonik ve noniyonik benzerlerinden ayıran temel özellik, pozitif yük taşımalarıdır. İşlevsel açıdan ise çeşitli yüzeylere bağlanma yeteneklerinin çok yüksek olmasıyla tanınırlar. Bunun doğrudan sonucu olarak katyonik maddeler yüzeyin özelliklerini değiştirir; hidrofilik bir yüzeyi hidrofobik davranır hâle getirebilir, hidrofobik bir yüzeye ise ters yönde özellik kazandırabilirler.

Uzun zincirli yağ aminleri ve bunların tuzlarının yanı sıra kuaterner bileşikler ile imidazolinler, mikroorganizmaları öldürme veya en azından büyümelerini geciktirme yeteneğine sahiptir.

Katyonik maddeler, anyonik maddelerle suda çözünmeyen kompleksler oluşturma yetenekleriyle de bilinir. Bu komplekslerin bazıları organik çözücülerde çözünebildiği için yüzey koruma gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir.

Avantajları

- Yüksek yumuşatma ve bakım sağlama gücüne sahiptirler.
- Negatif yükleri dengelerler; bu nedenle kumaş yumuşatıcılarında ve saç kremlerinde kullanılırlar.
- Mikroorganizmaları öldürme veya en azından etkinliklerini zayıflatma yetenekleri vardır; bu nedenle dezenfektan ürünlerde kullanılırlar.

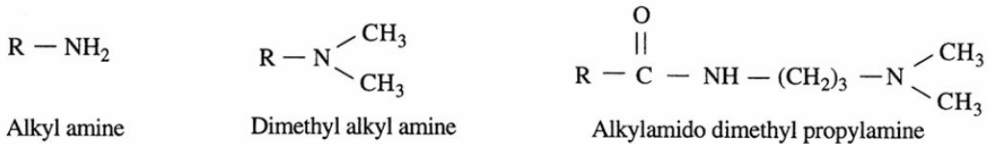
Olumsuz yönleri

- Temizleme ve köpük oluşturma güçleri görece düşüktür.
- Tahriş edici olabilir; gözlerin yaşarmasına ve cilt tahrişine yol açabilirler.
- Birkaç sınırlı istisna dışında negatif yüklü yüzey aktif maddelerle karıştırılamazlar.

Aşağıda bu maddelerden bazılarını ve kullanım alanlarını inceleyeceğiz:

1- Alkil Aminler:

Bu yüzey aktif madde sınıfı, birincil, ikincil ve tersiyer alkil aminleri; özellikle de bunların tuzlarını kapsar. Alkil aminler nötr çözeltilerde yüksüzdür; dolayısıyla tam anlamıyla katyonik değildir. Bu nedenle, tek hidrofilik bölümü amin grubu olan uzun zincirli yağ aminleri; katyonik biçimin oluşmasını desteklemeyen nötr veya alkali pH koşullarında çoğunlukla hidrofobik özellik gösterir.



Tersiyer aminler, organik veya inorganik asitlerle tepkimeye girerek genellikle suda daha iyi çözünen amonyum tuzları oluşturur. Karboksilik asitlerle normal koşullarda amid değil, amonyum karboksilat tuzu oluşur. Bu tuzlar deterjan formülasyonlarında özel amaçlarla kullanılabilir.

Kuaterner olmayan katyonik yüzey aktif maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük ölçüde pH değerine bağlıdır.

Yağ amini tuzları bakterisidal etkinlik gösterebilir; salisilik asit veya orto-klorobenzoik asitle nötrleştirildiklerinde mantar öldürücü etkileri artabilir. Amidoaminler olarak bilinen başka bir yüzey aktif madde türü, yağ asitlerinin veya bunların türevlerinin diaminlerle tepkimesi sonucunda oluşur. Bu bileşikler alkil aminlerden daha polardır; ancak aşırı pH koşullarında hidrolize yatkındırlar. Ürün viskozitesinin zamanla artmasını sınırlamak amacıyla kullanılabilirler.

Uygulamalar:

Özellikle ikincil ve tersiyer aminler ile bunların tuzları, başlıca kumaş işlemede, örneğin antistatik işlemlerde; bazen de kumaş yumuşatıcılarda kullanılır.

Tersiyer aminler ayrıca kuaterner bileşiklerin, amin oksitlerin ve alkil betainlerin üretiminde temel hammaddedir. Amin tuzları, diğer yüzey aktif maddelerle birlikte kozmetik üretiminde de kullanılır. Kullanımları özel uygulamalarla sınırlıdır; saç bakım ürünlerinde bakım sağlayıcı ve antistatik özellik gösterirler.

Amidoaminler de kozmetik ürünlerde kullanılır.

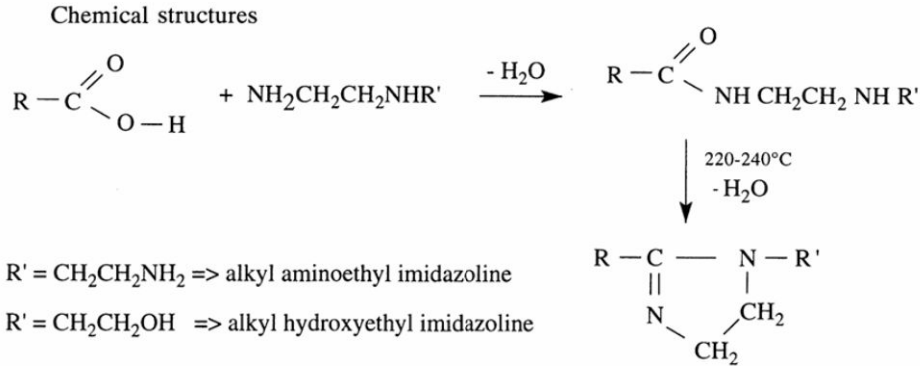
Yağ aminleri, diaminler ve poliaminler, ıslak yüzeylerin boya veya bitümle kaplanması sırasında yapışma artırıcı ve korozyon inhibitörü olarak da kullanılır.

2- Alkil İmidazolinler:

İmidazolin bileşikleri, bir yağ asidinin sübstitüe etilendiaminle tepkimesinden oluşur. Elde edilen amidoetilamin ısıtıldığında beş üyeli, sübstitüe bir halka olan imidazolin meydana gelir. İmidazolinler pH 8'in altında hidrofilik hâle gelir. Bu koşullar halkanın hidrolize olup açılmasına ve yeniden sübstitüe amidoetilamin oluşmasına yol açabilir. Bu nedenle sulu çözeltilerde aktif molekülün artık imidazolin halkası değil, ona karşılık gelen amidoamin olduğu kabul edilir. Tersiyer azot atomu kuaterner amonyum bileşiğine de dönüştürülebilir.

Uygulamalar:

İmidazolinler, su içinde yağ tipi katyonik emülgatörlerdir. Bu yüzey aktif maddeler su uzaklaştırıcı olarak çalışır ve su yerine



metal yüzeylere adsorplanır. Yağlara, mumlara, bitüme veya boyalara eklendiklerinde uygulanacak tabakanın yüzeye yapışmasını güçlendirirler.

Tahriş edici kabul edildikleri için kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde nadiren kullanılırlar.

3- Kuaterner Amonyum Bileşikleri

Kuaterner amonyum bileşikleri, pozitif yüklü bir azot atomunun dört alkil veya aril grubuna bağlı olduğu bir yüzey aktif madde sınıfıdır. Diğer aminlerin ve amfoterik bileşiklerin aksine bu maddelerin pozitif yükü, pH değerinden bağımsız olarak kalıcıdır.

Kuaterner Alkil(-Aril) Amonyum Tuzları

Tanım:

Kuaterner alkil amonyum tuzları $[R_1 R_2 R_3 R_4 N^+]X^-$ genel yapısına sahiptir. Burada R_1 , R_2 , R_3 ve R_4 alkil veya aril gruplarını; X^- ise anyonu temsil eder. R grupları ilave işlevsel gruplar içerebilir; çözünürlük özelliklerini iyileştirmek amacıyla etilen oksit veya propilen oksit zincirleri de eklenebilir. Bu gruplar çoğu zaman iki ya da üç metil grubu içerir.

Kuaterner amonyum bileşikleri, ilgili tersiyer aminlerin metil klorür, benzil klorür, dimetil sülfat veya bazı durumlarda uzun zincirli alkil halojenürler gibi bir alkilleyici maddeyle tepkimesi sonucunda hazırlanır.

Bu bileşiklerin sudaki çözünürlüğü başlıca hidrofobik zincirlerin uzunluğuna, polariteye ve karşı iyonun yapısına bağlıdır.

İki veya daha fazla hidrofobik zincir içeren bileşiklerin sudaki çözünürlüğü düşüktür. Buna karşılık monoalkil trimetil amonyum tuzları ile kısa zincirli dialkil ya da alkil/aril -örneğin benzil alkil-dimetil amonyum tuzları çok daha iyi çözünürlük gösterir.

Düşük çözünürlüğe sahip kuaterner bileşikler farklı yüzeylere adsorplanabilir. Bu özellik onlara yumuşatma, antistatik etki ve korozyonu önleme gibi yararlı işlevler kazandırır.

Genel olarak, monoalkil trimetil amonyum bileşikleri dışında kuaterner yüzey aktif maddeler zayıf temizleme, ıslatma ve emülsifiye etme gücü gösterir. Anyonik maddelerle suda çözünmeyen kompleksler oluşturdukları için onlarla uyumlu değildirler.

Uygulamalar:

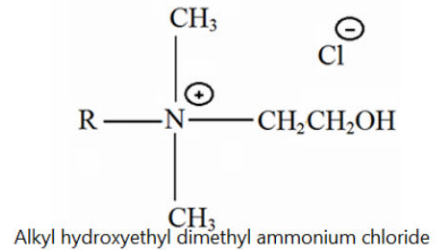
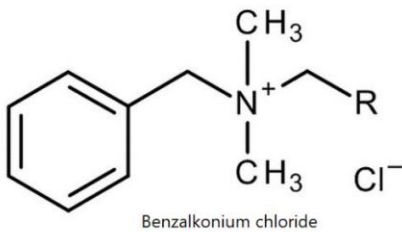
Kuaterner amonyum bileşiklerinin başlıca kullanım alanı, doğal veya sentetik liflere adsorplanabilme yeteneklerine dayanır. Uzun hidrofobik zincir taşıyan ve düşük çözünürlüğe sahip bileşikler -örneğin C16-C18 dialkil dimetil amonyum klorür- liflere adsorplanarak kumaşlara yumuşak ve dolgun bir tutum kazandırır. Bu nedenle kumaş yumuşatıcılarında yaygın olarak kullanılırlar. Yumuşatma ve antistatik özelliklerinden saç bakım şampuanlarında ve şampuan sonrası durulanan saç kremlerinde de yararlanılır.

Bu bileşiklerin kozmetik uygulamalarda ciltte veya gözde yerel tahrişe yol açabileceği; buna karşılık cilde nüfuz etme yeteneklerinin çok düşük olduğu belirtilmelidir.

Bazı kuaterner bileşikler, örneğin C10-C14 alkil dimetil benzil amonyum klorürler ve C12-C16 alkil trimetil amonyum klorürler, bakterisit ve yüzey dezenfektanı olarak kullanılır. Özellikle Gram-pozitif bakterilere karşı etkilidirler; Gram-negatif bakterilere karşı etkileri daha düşüktür. Anyonik maddelerin varlığı antimikrobiyal etkilerini ortadan kaldırır. Yumuşatma ve antistatik etkilerden farklı olarak en yüksek antimikrobiyal etkinlik, suda çözünen kuaterner bileşiklerde görülür.

Kuaterner bileşikler bazı kremlerde emülgatör olarak da kullanılır.

Monoalkil trimetil amonyum tuzları, emülgatörün işlenen yüzeye seçici biçimde adsorplanmasının istendiği uygulamalarda da kullanılır. Islak yol yüzeylerinde bitümün yapışmasını artırmaya yönelik uygulamalar ile pestisit formülasyonları buna örnektir.



4- Esterkuatlar

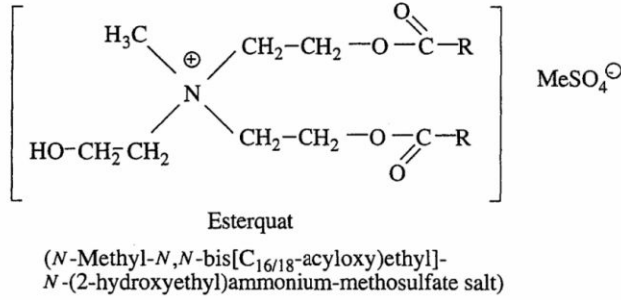
Esterkuatlar, yapılarında ester bağları bulunan kuaterner amonyum bileşikleridir. Genellikle iki aşamada hazırlanırlar.

Önce trietanolamin veya metildietanolamin gibi alkanolaminler uygun yağ asitleriyle esterleştirilerek esteramin adı verilen ürün elde edilir. Ardından esteramin, dimetil sülfat veya metil klorür gibi maddeler kullanılarak alkilleme işlemiyle kuaterner amonyum bileşiğine dönüştürülür.

Esterkuatın pozitif yükü, kumaş liflerinin yüzeyindeki negatif yüklere çekilir. Böylece yağ zincirleri liflerin üzerine tutunur ve lifler arasındaki sürtünmeyi azaltır. Bu nedenle esterkuatlar kumaş yumuşatıcılarında yaygın olarak kullanılır; kumaşa yumuşak bir tutum kazandırır, statik elektriği azaltır ve ütülemeyi kolaylaştırır.

Esterkuatları birçok geleneksel kuaterner amonyum bileşiğinden ayıran özellik, parçalanabilir ester bağları içermeleridir. Bu yapı, birçok esterkuat sınıfına daha iyi biyolojik parçalanabilirlik kazandırır.

Ester bağları, özellikle yüksek sıcaklıkta ve kuvvetli asidik ya da alkali koşullarda hidrolize uğrayabilir. Bu nedenle esterkuat içeren kumaş yumuşatıcıları, kararlılıklarını korumak amacıyla çoğunlukla hafif asidik ortamda hazırlanır.



Uygulamalar:

Esterkuatlar, benzer yumuşatma gücünü korurken daha iyi çevresel özellikler sunmaları nedeniyle geleneksel kuaterner bileşiklere uygun alternatiflerdir. Nitekim, otuz yıl boyunca kumaş yumuşatıcılarının temel hammaddesi olarak kullanılan ancak günümüzde çevresel açıdan tartışılan di-tallow -hayvansal yağ kökenli- dimetil amonyum bileşiğine (DTDMAC) göre daha hızlı parçalanırlar.

Başlıca maddeleri ve özelliklerini gösteren tablo:

BİRİNCİL YÜZEY AKTİF MADDELER	INCI ADI	PERFORMANS ÖZELLİKLERİ
Dihidrojene tallow dimetil amonyum klorür	Dihydrogenated tallow dimethyl ammonium chloride	Asidik ortamda kumaş yumuşatıcı olarak kullanılır.
Di(palmitik karboksietil) hidroksietil metil amonyum metilsülfat	Di(palmiticcarboxyeth yl) Hydroxyethyl Methyl Ammonium Methylsulfate	Asidik ortamda kumaş yumuşatıcı olarak kullanılır.
Setrimonyum klorür	Cetrimonium Chloride	Saç kremlerinde ve bazı kremlerde bakım maddesi olarak kullanılır.
Benzalkonyum klorür	Benzalkonium chloride	İlaç ürünlerinde ve temizleyicilerde dezenfektan ve koruyucu madde olarak kullanılır.

Not: Bazı kaynaklarda, özellikle amfoterik maddelerin sınıflandırılmasında farklı yaklaşımlarla karşılaşabiliriz. Bu maddeler asidik ortamda pozitif yük taşıdıkları için, örneğin kokamidopropil betain kimi zaman katyonik olarak sınıflandırılabilir. Lauril dimetil amin oksit de nötr veya alkali ortamda negatif yük göstermediği için noniyonik kabul edilebilir. Bu kitaptaki sınıflandırmada, üretici firmaların kullandığı ve üreticiler arasında yaygın olarak bilinen sınıflandırma esas alınmıştır.

4- Yüksüz Yüzey Aktif Maddeler (Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler):

Bu yüzey aktif madde türünde hidrofilik baş elektrik yükü taşımaz.

Avantajları

- Görece naziktirler; çoğu cilt tahrişine veya gözlerin yaşarmasına yol açmaz.
- Yağları uzaklaştırma güçleri yüksektir.
- Sert sudan etkilenmezler.
- Saça elektrik yükü kazandırmazlar.

Olumsuz yönleri

- Çoğunun köpük oluşturma gücü düşüktür.
- Suyla bağ kurma yetenekleri negatif yüklü yüzey aktif maddelerden daha zayıftır. Hidrofilik başın suyla kurduğu bağ yüksek sıcaklıklarda zayıflayabilir ve madde çökelmeye başlayabilir. Bu sıcaklık, bulutlanma noktası (Cloud Point) olarak bilinir.

Bu maddeler diğer yüzey aktif madde türleri gibi elektrik yüklü bir baş taşımadığına göre, suda nasıl çözündükleri sorusu ortaya çıkar.

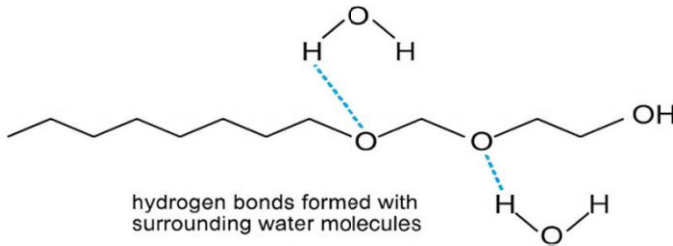
Bu maddelerin yapısında suyla hidrojen bağı kurabilen hidrofilik gruplar bulunur. Suda çözünmelerinin nedeni de bu gruplardır:

1. Hidrofilik baş: Etoksil ($\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ O}$) veya hidroksil (OH) gibi gruplar içerir. Bu gruplar su molekülleriyle hidrojen bağları kurarak maddenin suda çözünmesini sağlar.
2. Hidrofobik kuyruk: Genellikle suda çözünmeyen uzun bir karbon zinciridir.

3. Kuvvetler arasındaki denge: Hidrofilik grupların sayısı arttıkça suyla kurulan hidrojen bağlarının sayısı da artar ve maddenin suda çözünme yeteneği yükselir.

Dolayısıyla bu maddeler, yapılarındaki grupların suyla hidrojen bağları kurabilmesi sayesinde suda çözünür.

Hidrojen bağı nedir? Hidrojen, oksijen veya azot gibi elektronegatifliği yüksek bir atoma bağlandığında kısmi pozitif yük kazanır. Bunun sonucunda aynı molekülde veya başka bir molekülde bulunan elektronegatif atomun serbest elektron



çiftiyle arasında çekim oluşur; buna hidrojen bağı denir.

Örneğin su molekülünde (H_2O) oksijen atomu kısmi negatif, hidrojen atomları ise kısmi pozitif yük taşır. Bu nedenle bir su molekülündeki hidrojen atomu, başka bir su molekülündeki oksijen atomuna çekilir ve aralarında hidrojen bağı oluşur.

Hidrojen bağı, van der Waals etkileşimleri gibi zayıf moleküller arası etkileşimlerden daha güçlü; kovalent veya iyonik bağlardan ise çok daha zayıftır. Suyun, benzer büyüklükteki diğer moleküllere kıyasla daha yüksek kaynama ve erime sıcaklıklarına sahip olması gibi birçok özgün özelliğinde hidrojen bağlarının önemli rolü vardır.

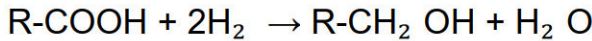
Bu gruptaki başlıca madde sınıfları şunlardır:**a. Yağ Alkolleri (Alcohols)**

Yağ alkolleri suda düşük çözünürlüğe sahip oldukları için güçlü yüzey aktif maddeler değildir. Bununla birlikte yardımcı emülgatör veya yardımcı yüzey aktif madde olarak kullanılırlar. Ayrıca alkol etoksilatları gibi başka yüzey aktif maddelerin üretiminde başlangıç hammaddesidirler.

Doğal yağlardan aşağıdaki yöntemle üretilirler:

- Birinci aşama - yağların hidrolizi: Yağlardaki trigliseritler, yüksek sıcaklık ve basınç altında suyla tepkimeye sokularak serbest yağ asitlerine ve gliserine ayrılır.

- İkinci aşama - doğrudan hidrojenasyon: Serbest yağ asitleri, yüksek basınç altında hidrojenle ve kimyasal bir katalizör - örneğin bakır ve çinko katalizörleri- eşliğinde işlenir. Böylece karboksil grubu doğrudan yağ alkolüne indirgenir ve su oluşur:



Yağ alkolleri petrokimyasal türevlerden de aşağıdaki yöntemlerle üretilir:

- Ziegler işlemi (Ziegler Process): Etilen ve trialkil alüminyum kullanılarak çift sayıda karbon atomu içeren alkoller üretilir.

- Okso işlemi (Oxo Process): Olefinler, hidrojen ve karbon monoksit kullanılarak alkoller üretilir.

Ev tipi temizleyicilerde yardımcı emülgatör olarak kullanılırlar.

b. Alkoksillenmiş Alkoller (Alkoxylated Alcohols)

Bu yüzey aktif madde sınıfı, etoksillenmiş veya propoksillenmiş alkoller kapsar. Etoksillenmiş alkoller, yağ alkollerinin etilen oksitle (EO) tepkimesi sonucunda üretilir. Benzer biçimde, propoksillenmiş alkoller -örneğin polipropilen glikol veya PPG eterleri- propilen oksitle (PO) tepkime sonucunda elde edilir.

Propilen oksit birimlerinin hidrofilikliği düşük olduğu için bu grup suda çözünürlüğü artırmaz; tersine azaltabilir. Bu nedenle PO birimlerinin hidrofobik karakterini dengelemek için aynı moleküle etilen oksit (EO) birimleri de eklenir. Yüzey aktif maddenin hidrofilik-lipofilik dengesi (HLB), PO oranı değiştirilerek ayarlanabilir.

Bu sınıfa benzeyen, ancak doğrudan alkollerden türetilmeyen başka bir noniyonik yüzey aktif madde grubu da vardır. EO ve PO birimlerinin bir araya getirilmesiyle oluşturulan bu maddeler, EO/PO blok kopolimer noniyonikleri (EO/PO Block Copolymer Nonionics) olarak bilinir.

Noniyonik yüzey aktif maddelerin özellikleri, karışımdaki farklı molekül türlerinin toplam etkisine bağlıdır. Bazı uygulamalar

için, müşteri talebine göre dar EO dağılımına sahip ürünler de üretilebilir.

Polioksietilen eterler suda alışılmadık bir çözünürlük davranışı gösterir; belirli bir sıcaklık aralığında sıcaklık arttıkça çözünürlükleri azalır.

Çözünürlük ve Karışma Davranışı Su, etoksillenmiş noniyonik maddelerle karıştırıldığında çözünürlük bütün sıcaklıklarda sabit kalmaz. Bazı sistemlerde çok düşük sıcaklıkta, bazılarında ise ısıtma sırasında karışım iki faza ayrılabilir.

Bu davranışın iki ana türü vardır:

Düşük sıcaklıklarda karışmazlık (UCST - Upper Critical Solution Temperature)

Bazı sistemlerde düşük sıcaklık, madde moleküllerinin birbirleriyle çekimini suyla olan çekimlerinden daha güçlü hâle getirir. Moleküller toplanır ve karışım iki faza ayrılır. Sıcaklık yükseltildiğinde moleküler hareket artar ve karışım yeniden homojen olur.

Yüksek sıcaklıklarda karışmazlık (LCST - Lower Critical Solution Temperature)

Bu davranış, deterjanlarda kullanılan etoksillenmiş maddelerde daha yaygındır. Isıtma sırasında su ile etilen oksit zincirleri arasındaki hidrojen bağları zayıflar ve maddenin çözünürlüğü azalır. Belirli bir sıcaklıkta çözelti bulanıklaşmaya başlar; bu

sıcaklık bulutlanma noktası (Cloud Point) olarak adlandırılır. Sıcaklık yükselmeye devam ederse karışım iki faza ayrılabilir.

Bu olay neden gerçekleşir? Bu davranış aşağıdaki etkenlerle açıklanabilir:

Suyun moleküllere olan çekimi ile moleküllerin birbirlerine olan çekimi arasındaki denge

Moleküllerin suyla çekimi daha güçlüyse madde çözünmüş hâlde kalır.

Moleküllerin birbirleriyle çekimi daha güçlü hâle gelirse toplanırlar ve karışım iki faza ayrılır.

Hidrojen bağlarının rolü

Etoksillenmiş maddelerin çözünürlüğü, su ile etilen oksit grupları arasında oluşan hidrojen bağlarına bağlıdır.

LCST davranışı gösteren sistemlerde ısıtma bu bağları zayıflatır. Moleküllerin suyla etkileşimi azalır, moleküller bir araya toplanır ve bulanıklık ortaya çıkar.

UCST davranışı gösteren sistemlerde ise düşük sıcaklık, madde moleküllerinin kendi aralarındaki çekimi artırır. Bunun sonucunda sudan ayrılarak birbirleriyle ilişki kurarlar; sıcaklık yükseldiğinde karışım yeniden homojenleşir.

Not: Yağ alkolü etoksilatları gibi deterjan endüstrisinde kullanılan etoksillenmiş noniyonik maddelerde LCST davranışı ve bulutlanma noktası olgusu daha yaygın ve uygulama açısından daha önemlidir. UCST davranışı ise daha az sayıda sistem ve formülasyonda görülür.

Etoksillenmiş alkoller, yüksek temizleme ve çözündürme güçleri nedeniyle birçok alanda kullanılır:

- **Endüstriyel ve ev tipi temizleyiciler:**
 - Etkili temizleyicilerdir ve temizleme verimini yükseltmek amacıyla çoğu zaman iyonik yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılırlar.
 - Sertlik iyonlarına karşı iyonik maddelere kıyasla daha az hassastırlar.
- **Kişisel bakım ürünleri:**
 - Doğru tür seçildiğinde alkoksillenmiş alkoller, kişisel bakım ürünlerinde iyi emülgatör ve çözündürücü olarak çalışır.

c. Alkil Poliglukozitler (Alkyl Polyglucosides - APG)
APG kısaltmasıyla bilinen alkil poliglukozitler, glikoz veya türevlerinin yağ alkollerıyla asit katalizör eşliğinde tepkimesi sonucunda endüstriyel olarak hazırlanan noniyonik yüzey aktif maddelerdir. Glikoz ya da glikoz şurubu bir yağ alkolüyle katalizör

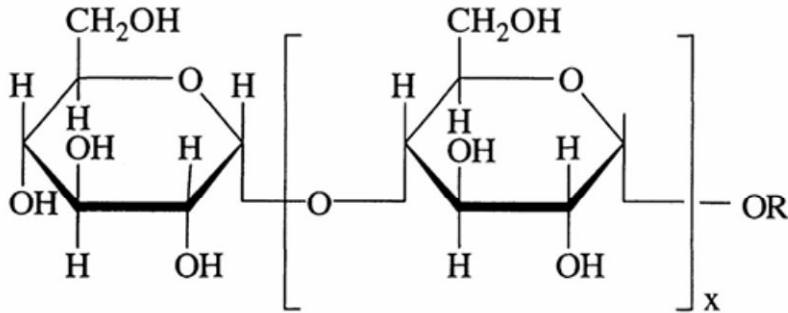
varlığında tepkimeye sokulur; zincir uzunlukları ve glikoz birimi sayıları farklı alkil glukozitlerden oluşan bir karışım elde edilir.

APG tek bir saf bileşik değildir; hidrokarbon zincirine bağlanmış glikoz birimi sayısı değişen homologların karışımıdır. Bu nedenle ortalama polimerleşme derecesi, ürün türüne ve üretim yöntemine bağlı olarak çoğunlukla 1,5-1,7 glikoz birimi aralığındadır. Ticari ürünler, tek bir bileşeni aynı saflıkta elde etmenin güç olduğu karmaşık karışımlardır.

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler:

- Çok sayıda hidroksil grubu içerdikleri için suda iyi çözünürler.
- Bulutlanma noktaları (Cloud Point) genellikle yüksektir ve çoğu zaman 100 °C'nin üzerindedir.
- Tuzlara ve iyonlara görece dayanıklıdırlar; genellikle su sertliğinden etkilenmezler.
- Özellikle doğal sıvı ve katı yağlar gibi polar maddeler için iyi emülgatörlerdir.
- Mükemmel ıslatma ve köpük özellikleri sağlarlar; köpük oluşturma bakımından geleneksel etoksillenmiş alkollerden daha üstündürler.

- Bununla birlikte, özellikle sıcaklığın da etkisiyle asidik ortama karşı görece hassastırlar.



Alkylpolyglucoside

Temizleme Özellikleri ve Kimyasal Kararlılık:

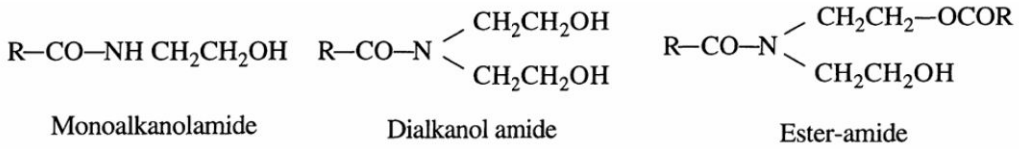
- En yüksek temizleme etkinliğine, ortalama alkil zinciri uzunluğu yaklaşık 13 karbon atomu ve glukozit içeriği yaklaşık %65 olduğunda ulaşılır.
- Nötr ve alkali ortamlarda kimyasal olarak kararlıdır; asidik ortamlarda ise bozunurlar.
- Biyolojik parçalanabilirlikleri mükemmeldir.

Cilde karşı nazik oldukları için şampuan ve temizleyicilerde kullanılırlar.

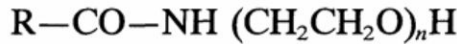
d. Alkanolamidler

Alkanolamidler

Alkanolamidler, bir yağ asidi veya esterin monoetanolamin ya da dietanolamin gibi bir etanolamin bileşiğiyle tepkimesi sonucunda hazırlanır. Tepkime sırasında yan ürün olarak bir alkol veya polihidrik alkol; trigliserit ester kullanıldığında ise gliserin oluşur. Elde edilen bileşiğin özellikleri tepkime ayrıntılarına bağlıdır. Ürün, sudaki çözünürlüğünü etkileyen bir bileşikler karışımı içerebilir. Bazı bileşimler oda sıcaklığında düşük çözünürlük gösterirken, serbest etanolamin varlığı çözünürlüğü artırabilir.



Alkanolamidler, anyonik yüzey aktif maddelerle birlikte kullanıldıklarında köpük oluşumunu ve kararlılığını güçlendirir. Viskoziteyi de artırarak kararlı emülsiyon sistemlerinin kurulmasına katkıda bulunurlar. Ev tipi temizlik ürünleri, şampuanlar ve endüstriyel yüzey temizleyicileri gibi çeşitli uygulamalarda kullanılırlar.



Polyethoxylated monoalkanolamide

Etoksillenmiş Alkanolamidler:

Etoksillenmiş alkanolamidler, alkanolamidin etilen oksitle tepkimesi sonucunda elde edilir ve alkol etoksilatlarına benzer özellikler gösterir. Viskoziteyi artırmaya ve sabun birikintilerini dağıtmaya da katkıda bulunur.

Alkol etoksilatlarından daha pahalı olmalarına karşın, köpüğü kararlı hâle getirmeleri ve yoğun, kararlı bir kıvam oluşturmaları nedeniyle kişisel bakım ürünlerinde kullanılırlar. Araç yıkama formülasyonlarında da yer alırlar.

Bu gruptaki maddelerden bazıları aşağıda verilmiştir:

BİRİNCİL YÜZEY AKTİF MADDELER	INCI ADI	PERFORMANS ÖZELLİKLERİ
9 mol etoksillenmiş nonilfenol	Nonylphenol ethoxylate 9 EO	Toz ve sıvı deterjanlarda temizleme performansını güçlendirmek için kullanılır.
7 mol etoksillenmiş yağ alkolü	Ethoxylated fatty alcohols 7 EO	Toz ve sıvı deterjanlarda temizleme performansını güçlendirmek için kullanılır.
Setearet-25	Cetareth-25	Kremlerde emülgatör olarak kullanılır.
Kokoil metil glukamid	Cocoyl Methyl Glucamide	Kişisel bakım temizleyicilerinde kullanılır; cildi tahriş etmez, yumuşaklık sağlar ve saçın taranmasını kolaylaştırır.
Lauril glukozit	Lauryl Glucoside	Birçok temizlik ürünü, sabun ve deterjanda kullanılır. Yumuşak ancak etkili temizleme özellği ve genel cilt uyumu nedeniyle bazı kişisel bakım ürünlerinde de yer alır.

Bölüm 2: Yapıcı Maddeler

Yaygın kirler, basitleştirilmiş biçimde dört gruba ayrılabilir:

- Birinci grubu, trigliseritler ve mineral yağlar gibi yağlı kirler oluşturur. Trigliseritler alkaliniteden etkilenerken kısmen sabuna dönüşebilirken, kimyasal açıdan daha inert olan mineral yağların yüzey aktif maddeler yardımıyla ıslatılması ve emülsifiye edilmesi gerekir.
- İkinci grup; kurum, kil ve metal oksitleri gibi ince taneciklerden oluşur. Bu taneciklerin bir araya gelmesini veya yeniden kumaşa dönmesini önlemede dispersiyon ve elektrostatik itme önemli rol oynar.
- Üçüncü grupta proteinler, nişastalar ve şekerler yer alır; bunların uzaklaştırılması alkalinite, enzimler ve yüzey aktif maddelerin birlikte çalışmasını gerektirir.
- Dördüncü grup ise renkli lekelerdir. Bu lekeler, yapıcı maddelerin kendisinden çok oksijenli ağartma sistemleriyle giderilir.

Bir çamaşır deterjanına ilk kez baktığımızda bütün işi yüzey aktif maddenin yaptığını düşünebiliriz. Çünkü yüzeyi ıslatan, yağları çevreleyen ve ortamdan uzaklaştırılmalarına yardımcı olan bileşen odur. Ancak uygulamadaki deneyimler, yüzey aktif maddenin tek başına her su koşulunda aynı performansı göstermediğini, kirin kumaşa yeniden dönmesini her zaman

önleyemediğini ve kalsiyum ile magnezyum varlığında etkinliğinin önemli bir bölümünü kaybedebildiğini gösterir. Üstelik kirler de birbirinden farklı yapıdadır.

Yapıcı maddelere duyulan ihtiyaç buradan doğmuştur. Bu maddeler yüzey aktif maddelerle aynı biçimde temizlemez; ancak yüzey aktif maddelerin daha yüksek verimle çalışabileceği bir yıkama ortamı hazırlar. Bazıları su sertliğinin etkisini giderir, bazıları alkaliniteyi yükseltir veya korur, bazıları kristal ve birikintilerin büyümesini engeller, bazıları ise kiri dağılmış hâlde tutarak kumaşa yeniden çökmesini önler.

Bu nedenle deterjana; yüzey aktif madde, enzim ve ağartıcıdan oluşan bütünleşik bir sistem olarak bakmak daha doğrudur. Ürünün başarısı, ne kadar güçlü olursa olsun tek bir maddeden değil, bu bileşenlerin birlikte çalışmasından doğar.

Yapıcı maddeler, yüzey aktif maddelerin etkisini güçlendirmek amacıyla deterjan formüllerine eklenen bileşenlerdir. Başlıca işlevleri şunlardır:

- Su sertliğini gidermek veya azaltmak.
- Alkaliniteyi ve pH değerini yükseltmek; alkalinite rezervi görevi görmek.
- Tampon çözelti oluşmasına katkıda bulunmak.
- Tanecikleri dağıtmak ve yeniden çökmelerini önlemek.
- Toz deterjanlara eklenen sıvı bileşenler için taşıyıcı görevi görmek.

Su sertliği nedir? Su sertliği, suda başlıca kalsiyum (Ca^{2+}) ve magnezyum (Mg^{2+}) iyonlarının bulunmasından kaynaklanan bir özelliktir; diğer çok değerlikli iyonlar özel durumlarda katkıda bulunabilir.

Günlük yaşamda kullandığımız su çoğunlukla kayaçlar ve toprak katmanlarından süzülen yağmur sularından oluşur; bu süreçte söz konusu mineralleri bünyesine alabilir.

Su sertliği iki ana gruba ayrılır:

- Geçici sertlik: Suda çözünmüş kalsiyum ve magnezyum bikarbonatların varlığından kaynaklanır. Su kaynatıldığında bikarbonatlar parçalanır, karbondioksit gazı açığa çıkar ve kalsiyum karbonattan oluşan beyaz bir çökelti meydana gelir; böylece bu sertlik giderilebilir.
- Kalıcı sertlik: Kalsiyum ve magnezyumun sülfat, klorür ve nitrat tuzlarından kaynaklanır. Kaynatma yoluyla giderilemez ve çoğunlukla kimyasal maddelerin kullanılmasını gerektirir.

Su Sertliğinin Etkileri:

Su sertliği çeşitli sonuçlara yol açabilir. Bunların başlıcaları şunlardır:

- Sabunun ve bazı yüzey aktif maddelerin etkinliğinin azalması: Kalsiyum ve magnezyum tuzları sabunla

tepkimeye girerek suda çözünmeyen bileşikler oluşturur; bu da köpük oluşumunu güçleştirir.

- Yüzeylerde birikinti oluşması: Kalsiyum ve magnezyum tuzları yüzeylerde çökelerek kireç tabakası oluşturabilir.
- Ekipmanlarda hasar oluşması: Kalsiyum ve magnezyum tuzları, kazanların veya otomatik çamaşır makinelerindeki elektrikli ısıtıcıların verimini düşürebilir ve zamanla arızalanmalarına yol açabilir.

Su Sertliğinin Ölçülmesi ve İfade Edilmesi

Su sertliği çoğunlukla kalsiyum karbonat esas alınarak litre başına miligram cinsinden ifade edilir ve “CaCO₃ cinsinden mg/L” biçiminde yazılır. Bu gösterim, sudaki bütün tuzların kalsiyum karbonat olduğu anlamına gelmez. Kalsiyum karbonat, kalsiyum ve magnezyumun sertliğe katkısını karşılaştırılabilir tek bir değerde birleştiren ortak bir referans olarak kullanılır. Bu ifade üretici açısından önemlidir; çünkü su analizinin sonucuyla gerekli yapıcı madde miktarı arasında doğrudan bağ kurar.

Toplam sertlik, laboratuvarında uygun bir pH değerinde ve renk indikatörü eşliğinde su örneğinin standart bir EDTA çözeltisiyle titrasyonu yoluyla belirlenebilir. EDTA, kalsiyum ve magnezyum iyonlarına bağlanır. Bu iyonlar tamamen bağlandığında indikatörün rengi değişir; tüketilen EDTA çözeltisinin hacminden su sertliği hesaplanır. Bu yöntem yalnızca sertliğin varlığını

göstermekle kalmaz, formül geliştirme ve test çalışmalarında kullanılabilecek sayısal bir değer de verir.

Uygulamada bir çamaşır deterjanı orta sertlikteki suda çok iyi çalışırken, yüksek sertlikteki suda performans kaybedebilir. Çünkü yüzey aktif maddenin ve alkalinitenin bir bölümü kalsiyum ve magnezyumla etkileşim sırasında tüketilir. Bu nedenle formüller yalnızca demineralize suda değil, farklı sertlik düzeylerindeki sularda da test edilmelidir.

Yapıcı maddeler, kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla dört temel mekanizma üzerinden etkileşir:

Çöktürme

Sodyum karbonat, ortamdaki karbonat derişimini yükseltir. Karbonat iyonları kalsiyumla tepkimeye girerek az çözünen kalsiyum karbonatı oluşturur. Böylece serbest kalsiyum derişimi azalır; ancak meydana gelen çökelti, kumaşa veya yüzeye yapışmaması için iyi biçimde dağıtılmalıdır.



Şelatlama ve Kompleks Oluşturma

Şelatlayıcı madde, kalsiyum ve magnezyum gibi metal iyonlarına bağlanabilen birden fazla bölge içerir. İyon birkaç yönden tutulduğunda, halka yapılı ve daha kararlı bir kompleks meydana gelir. Bunun üstünlüğü, metal iyonunun çözeltide kalabilmesine

karşın tuz çöktürme veya ağartıcıların bozunmasını hızlandırma yeteneğinin büyük ölçüde azalmasıdır.

Şelatlama gücü yalnızca kullanılan maddeye değil; pH değerine, metalin türüne ve şelatlayıcının metale oranına da bağlıdır. EDTA birçok metale karşı güçlüdür. Fosfonatlar ise bütün iyonları bağlamak için gereken stokiometrik miktardan daha düşük dozlarda bile kireç ve tortu oluşumunu engelleyebilmeleriyle öne çıkar.

İyon Değişimi

Zeolit, yapısında değiştirilebilir sodyum bulunan, suda çözünmeyen kristal bir maddedir. Kalsiyum iyonları içeren suyla temas ettiğinde kalsiyum yapıya girerken sodyum yıkama suyuna geçer. Böylece zeolitin kendisi çözünmeden serbest kalsiyum miktarı azalır.

Dispersiyon ve Kristal Büyümesinin Engellenmesi

Poliakrilatlar ve kopolimerler, temel yapıcı maddenin tam bir alternatifi sayılmaz; ancak kritik bir görev üstlenir. Kir ve çökelti taneciklerine tutunarak aralarındaki itmeyi artırır, büyümekte olan kristallerin yüzeyini bozar ve böylece taneciklerin topaklanıp kumaşlara ya da metal parçalara yapışmasını önler.

Mekanizma	Nasıl Çalışır?	Örnekler	Başlıca Üstünlüğü	Sınırlılıkları
Çöktürme	Bazı sertlik iyonlarını az çözünen tuzlara dönüştürür.	Sodyum karbonat	Basit ve ekonomiktir; alkaliniteyi yükseltir.	Çökelti dağıtılmalı, kumaşa veya yüzeye yapışması önlenmelidir.
Kompleks oluşturma veya şelatlama	Metal iyonunu koordinasyon bağlarıyla çevreleyerek çözülmüş hâlde tutar.	STPP, sitratlar, EDTA, MGDA, GLDA	Katı çökelti oluşmaz; bağlanma hızlı gerçekleşebilir.	Etkinlik pH değerine, derişime ve şelatlayıcının seçiciliğine bağlıdır.
İyon Değişimi	Katı yapıdaki sodyumu kalsiyum iyonlarıyla değiştirir.	Zeolit A ve P	Kalsiyuma karşı etkilidir ve toz ürünlere uygundur.	Suda çözünmez; magnezyuma karşı tepkisi genellikle daha yavaştır.
Dispersiyon ve Kristal Büyümesinin Engellenmesi	Tanecik ve kristaller üzerine adsorplanarak büyümelerini ve bir araya gelmelerini önler.	Polimerler	Düşük dozlarda bile yeniden çökmeyi ve kireçlenmeyi azaltır.	Temel sertlik gidericinin her zaman tam bir alternatifi değildir.

Yapıcı maddeler kimyasal yapılarına göre de birkaç gruba ayrılabilir:

- Fosfatlı yapıcı maddeler
- Fosfatsız yapıcı maddeler
- Polimerik yapıcı maddeler ve şelatlayıcılar

Fosfatlı Yapıcı Maddeler:

Bu grubun en yaygın maddeleri şunlardır:

- Sodyum tripolifosfat (STPP)
- Trisodyum fosfat (TSP)
- Tetrasodyum pirofosfat (TSPP)

Sodyum Tripolifosfat (STPP):

Kimyasal formülü: $\text{Na}_5 \text{P}_3 \text{O}_{10}$

Molar kütlesi: 367,8 g/mol

Sudaki çözünürlüğü: 14,5 g/100 mL (25 °C)

Trisodyum Fosfat (TSP):

Kimyasal formülü: $\text{Na}_3 \text{PO}_4$

Molar kütlesi: 163,94 g/mol

Sudaki çözünürlüğü: 14,5 g/100 mL (25 °C)

Tetrasodyum Pirofosfat (TSPP):

Kimyasal formülü: $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_7$

Molar kütlesi: 265,9 g/mol

Sudaki çözünürlüğü: 6,7 g/100 mL (25 °C)

Bununla birlikte birçok ülkede fosfatlı maddelerin kullanımını yasaklayan veya sınırlandıran çeşitli düzenlemeler yürürlüğe konmuştur.

Peki bunun nedeni nedir?

Fosfat bileşikleri, deterjanlarda yaygın biçimde yapıcı madde (builder) olarak kullanılan kimyasal maddelerdir. Suyu yumuşatma, tuzların çökmesini önleme ve kirleri dağıtma yoluyla temizleme verimini artırdıkları için çok işlevlidirler. Ancak kullanımları; özellikle su kirliliği ve aşırı besin zenginleşmesinin yol açtığı alg çoğalması, yani ötrofikasyon gibi ciddi çevre sorunlarına neden olmuştur. Bu durum bilim insanlarını ve sanayiye daha güvenli alternatifler aramaya yöneltmiş; aynı performansı çevreye zarar vermeden sağlayabilmek için daha karmaşık yapıcı madde sistemlerinin geliştirilmesini hızlandırmıştır.

Fosfat bileşikleri deterjanlarda birkaç temel işlevi yerine getirir:

- Suyu yumuşatma (sertliği giderme): Fosfat bileşikleri sert sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarına bağlanır; bu iyonların yüzey aktif maddelerle etkileşmesini önleyerek temizleme performansını artırır.
- Kirleri dağıtma: Yıkama sırasında kirlerin yüzeylere veya kumaşlara yeniden çökmesini önler.
- pH kontrolü: Deterjanın çalışmasına uygun ortamı korumak üzere alkalinite tamponu görevi görür.

Bu özellikleri sayesinde STPP, yüksek verim ve düşük maliyet bakımından ideal bir seçenek olmuş ve onlarca yıl deterjanlarda yaygın biçimde kullanılmıştır.

Bileşik	Başlıca İşlevi	Alkalinite	Sertlikle Etkileşim	Uygulama Notları
TSP - Trisodyum fosfat	Alkaliniteyi yükseltme ve alkali temizleme	Yüksek	Daha çok çöktürme mekanizmasına ve alkali ortama dayanır.	Alkali ve kurumsal temizlik ürünlerinde yaygındır.
TSPP - Tetrasodyum pirofosfat	Alkalinite, kompleks oluşturma ve dispersiyon	Yüksek ile orta arasında	Kompleks oluşturma bakımından ortofosfattan daha etkilidir.	Mevzuata bağlı olarak bazı endüstriyel ve gıda alanı temizleyicilerinde kullanılır.
STPP - Sodyum tripolifosfat	Çok işlevli yapıcı madde sistemi	Orta düzeyde; çamaşır yıkamaya uygun	Kalsiyum ve magnezyuma iyi kompleks oluşturur.	Toz ürünlerde yüksek performans sağlar; ancak bazı pazarlarda çevresel nedenlerle sınırlandırılmıştır.

Fosfat Bileşiklerinin Çevresel Etkisi:

STPP etkili bir madde olmasına karşın içerdiği fosfat nedeniyle önemli çevresel kirliliğe yol açmıştır. Yıkama sonucunda oluşan atık su nehir ve göl gibi su ortamlarına boşaltıldığında fosfat

çevreye taşınır ve aşırı besin zenginleşmesi, yani ötrofikasyon ortaya çıkar.

Ötrofikasyon Mekanizması:

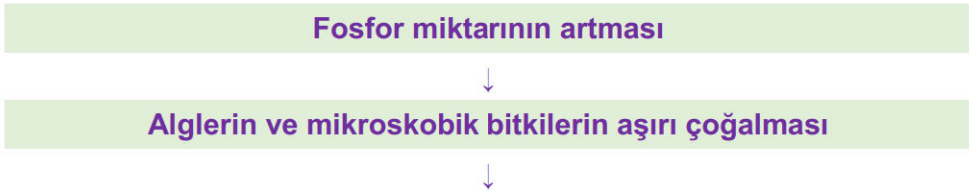
1. Alg gelişiminin hızlanması: Fosfat, alger için temel besin maddelerinden biridir. Sudaki derişimi yükseldiğinde alger aşırı biçimde çoğalır.
2. Oksijen azalması: Alger öldüğünde bakteriler tarafından parçalanır. Bu süreçte oksijen tüketildiği için suda çözünmüş oksijen giderek azalır.
3. Sucul yaşamın etkilenmesi: Oksijen yetersizliği balıkların ve diğer su canlılarının ölümüne yol açarak ekolojik dengeyi bozar.

Fosfat bileşiklerinin oluşturduğu riske işaret eden bazı yayınlar şunlardır:

- *Environmental Science & Technology* dergisinde “Phosphorus and Eutrophication” başlığıyla yayımlanan bir çalışma, deterjanlar gibi kaynaklardan gelen fosfatın ötrofikasyona ve su kalitesinin bozulmasına önemli ölçüde katkıda bulunduğunu açıklamıştır.

- ABD Çevre Koruma Ajansının (EPA) bir raporunda, fosfat içeren deterjanların sulardaki fosfat kirliliğinin başlıca kaynaklarından biri olduğu belirtilmiştir (EPA, 2000).

Ötrofikasyonun Basitleştirilmiş Akış Şeması



Fosfor miktarının artması
Algler ve mikroskobik bitkiler öldükten sonra



Suda çözünmüş oksijenin bakteriler tarafından tüketilmesi



Oksijen azalmasının sucul yaşamı olumsuz etkilemesi

Fosfatsız Yapıcı Maddeler:

Fosfat bileşiklerinin kullanımından doğan olumsuzluklar nedeniyle, bu maddelerin kullanımını durdurmak veya sınırlandırmak amacıyla çeşitli uluslararası toplantılar düzenlenmiş; bunun sonucunda yeni yapıcı maddelere duyulan ihtiyaç artmıştır.

Fosfat bileşiklerinin yerine kullanılabilecek maddelerden bazıları şunlardır:

- Sodyum silikat
- Sodyum karbonat
- Sodyum bikarbonat
- Zeolit
- Sodyum sitrat

Sodyum Silikat:

Kimyasal yapısı: Sodyum silikat, silisyum oksidin (SiO_2) sodyum okside (Na_2O) oranına bağlı olarak değişen birden fazla kimyasal bileşime sahiptir. Kullanım alanına göre değişen bu oranlarda ve farklı derişimlerde sulu çözelti hâlinde piyasaya sunulur.

Yaklaşık genel formülü: $\text{Na}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5$

Molar kütlesi: yaklaşık 182 g/mol

Bu madde formülün alkalinitesini yükseltir ve iyi bir bağlayıcı görevi görür. Ayrıca metal yüzeylerin korozyondan korunmasına katkıda bulunur; kalsiyum ve magnezyum iyonlarını bağlayıp çöktürerek su sertliğini azaltır.

Sodyum Karbonat:

Kimyasal formülü: $\text{Na}_2 \text{CO}_3$

Molar kütlesi: 106 g/mol

Sudaki çözünürlüğü: 30,7 g/100 mL (25 °C)

Sodyum karbonat, eskiden beri deterjan üretiminde kullanılmaktadır. Sabun üretiminin geleneksel hammaddelerinden biridir ve toz deterjanlarda geniş ölçüde yer alır. Alkaliniteyi yükseltir; kalsiyum ve magnezyum iyonlarını çöktürme yeteneği yüksektir.

Sodyum Bikarbonat:

Kimyasal formülü: NaHCO_3

Molar kütlesi: 84 g/mol

Sudaki çözünürlüğü: 10 g/100 mL (25 °C)

Deterjan üretiminde kullanılabilen sodyum bikarbonat, hafif bir alkalinite sağlar. Sert sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarını

çöktürme yeteneği sınırlıdır. 50 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunmaya başlar.

Zeolit:

Zeolitler, suda çözünmeyen alüminyum silikat bileşikleridir. Moleküler yapıları ve bağlı minerallere göre farklı türleri bulunur. Bunlardan biri, $\text{Na}_2 \text{O} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2 \text{O}$ formülüne sahip Zeolit A'dır. Zeolit; alkaliniteyi yükseltmesi ve iyon değişimi yapabilmesi sayesinde yapıcı madde olarak kullanılabilir. Su sertliğine neden olan kalsiyum ve magnezyum iyonlarını alarak bunların yerine sodyum iyonlarını verir. Başlıca sınırlılığı ise suda çözünmemesidir.

Sodyum Sitrat:

Kimyasal formülü: $\text{Na}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7$

Molar kütlesi: 258 g/mol

Sudaki çözünürlüğü: 42,5 g/100 mL (25 °C)

Suda çözünen kompleksler oluşturarak sertliği giderir ve böylece deterjanın etkisini güçlendirir. Bununla birlikte, etkinliği yüksek sıcaklıklardan etkilenir.

Polimerik Yapıcı Maddeler ve Şelatlayıcılar:

Bu maddeler temel yapıcı maddelerin etkisini güçlendirmek amacıyla kullanılır ve genellikle düşük oranlarda eklenir. Buna karşılık diğer yapıcı maddelerin kullanım oranı, toplam formülün %30'una kadar çıkabilir.

Polimerler:

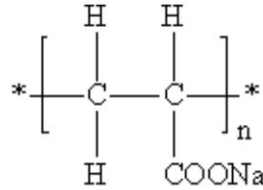
En yaygın kullanılan polimerler arasında poliakrilatlar ile akrilik-maleik kopolimerleri bulunur.

Poliakrilat ve akrilik-maleik kopolimerleri birden fazla işlev üstlendikleri için seçkin yapıcı maddeler arasında yer alır:

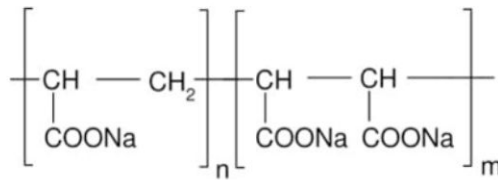
- Çözünmeyen tanecikleri dağıtırlar.
- Kalsiyum karbonat kristallerinin büyümesini engellerler.
- Kirlerin kumaşa yeniden çökmesini önlerler.

Farklı molar kütlelerde üretilirler, suda çözünürler ve hem toz hem de sıvı deterjanlara eklenebilirler.

Poliakrilat polimerinin moleküler yapısı:

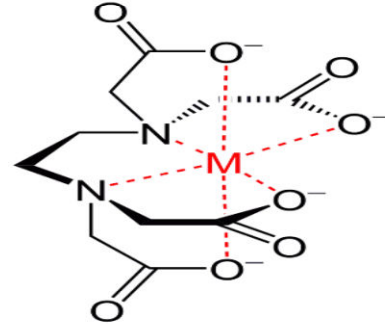


Akrilik-maleik kopolimerinin moleküler yapısı:



Şelatlayıcılar: Bir metal atomuyla koordinasyon bağları kurabilen organik bileşiklerdir. “Şelat” sözcüğü, bu maddelerin metal iyonlarını bir kısıkaç gibi birden fazla noktadan çevreleyip tutmasını anlatır. Bunun sonucunda “kompleks” adı verilen bir yapı oluşur. Bu özellikten kalsiyum ve magnezyum iyonlarının etkisini gidermek için yararlanılır.

Aşağıdaki şekil, M ile gösterilen metal iyonunun EDTA tarafından nasıl çevrelenip tutulduğunu göstermektedir.



Başlıca Şelatlayıcı Maddelerin Uygulamalı Karşılaştırması

Madde	Kimyasal Aile	Deterjanlardaki Başlıca İşlevi	Notlar
EDTA	Aminopolikarboksilat	Çeşitli metalleri güçlü biçimde bağlar ve formülleri kararlılaştırır.	Etkilidir; ancak birçok koşulda biyolojik parçalanabilirliği düşüktür.
DTPA	Aminopolikarboksilat	Demiri ve geçiş metallerini bağlar; peroksidi kararlılaştırır.	EDTA'dan daha fazla bağlanma bölgesine sahiptir.
MGDA	Aminokarboksilat	Sertliği giderir; sıvı ve makine deterjanlarını destekler.	Çözünürlüğü iyidir ve EDTA'ya göre daha iyi biyolojik parçalanabilirlik gösterir.
GLDA	Glutamik asit türevi	Sertliği giderir ve alkali formülleri destekler.	Biyolojik kökenli hammaddelerden üretilebilir ve biyolojik parçalanabilirliği iyidir.

Madde	Kimyasal Aile	Deterjanlardaki Başlıca İşlevi	Notlar
HEDP	Fosfonat	Kireçlenmeyi engeller, metalleri bağlar ve oksitleyicileri kararlılaştırır.	Görece düşük dozlarda etkilidir ve hidrolize dayanıklıdır.
ATMP / DTPMP	Aminofosfonat	Alkali sistemlerde kireçlenmeyi ve metal iyonlarını kontrol eder.	Daha çok endüstriyel ve kurumsal uygulamalarda kullanılır.
Sodyum sitrat	Hidroksikarboksilat	Kalsiyumla orta güçte kompleks oluşturur ve pH'ı düzenler.	Sıvı ürünlere uygundur; ancak güçlü şelatlayıcılardan daha zayıftır.
Sodyum glukonat	Hidroksikarboksilat	Alkali deterjanlarda bazı metalleri bağlar.	Metal temizliğinde ve bazı endüstriyel deterjanlarda yararlıdır.

Ürün Türüne Göre Yapıcı Madde Sisteminin Seçilmesi

Ticari bir formül genellikle teorik olarak en güçlü madde üzerine değil; performans, çözünürlük, maliyet, kararlılık ve ürün biçimi arasındaki denge üzerine kurulur. Suda çözünmeyen katı bir madde toz deterjan için çok uygunken şeffaf bir sıvı ürün için uygun olmayabilir. Benzer biçimde, güçlü bir şelatlayıcıyı geçiş metallerini düşük dozda bağlamak yerine su sertliğinin tamamını gidermek için kullanmak maliyeti gereksiz yere yükseltebilir.

Yapıcı Maddeler İçin Önerilen Uygulama Testleri

- Yalnızca demineralize suyla yetinmeyip farklı sertlik düzeylerindeki sularda performans testi yapmak.
- Sistemin yalnızca teorik kapasitesini değil, etki hızını da belirlemek için belirli bir sürenin sonunda kalan kalsiyum ve magnezyumu ölçmek.
- Standart kir veya karbon siyahı varlığında beyaz kumaş üzerinde yeniden çökeltme testi yapmak.
- Tekrarlanan ısıtma ve buharlaştırma işlemlerinde cam ya da çelik plakalar üzerinde oluşan birikintiyi ölçmek.
- Sıvı deterjanlarda saydamlık ve kararlılık testi yapmak.
- Yapıcı madde sisteminin enzimler, ağartıcılar, parfümler ve yüzey aktif maddelerle uyumunu izlemek.

Bölüm 2'nin Özeti: Yapıcı madde, alkaliniteyi yükselten basit bir tuzdan ibaret değildir; yıkama işleminin kimyasal ortamını tasarlayan sistemin temel parçalarından biridir. En güçlü

formüller, görevleri birden fazla madde arasında dağıtan ve her bileşenin diğerinin zayıf yönünü tamamladığı formüllerdir.

Bölüm 3: Ağartma Maddeleri

Yıkama sistemleri çok farklı kirlerle karşılaşır: yağlar ve gresler, proteinler ve nişastalar, toz ve ince tanecikler ile çay, kahve, meyve suyu ve meyve lekeleri gibi renkli kirler. Yağların ayrılmasında, protein ve nişasta yapılarının parçalanmasında ve taneciklerin dağıtılmasında en büyük görev yüzey aktif maddelere, yapıcı maddelere ve enzimlere düşer. Renkli lekeler ise çoğu zaman, rengi taşıyan ve kromofor (chromophore) adı verilen grubun kimyasal yapısını değiştiren bir ağartma sistemine ihtiyaç duyar.

Kir türü	Baskın bileşenler	Giderilmeye en fazla katkı sağlayan bileşenler
Yağlı ve yağ esaslı kirler	Gıda yağları, sebum, mineral yağlar	Yüzey aktif maddeler, alkalinite ve bazı yağlar için lipaz
Tanecikli kirler	Toz, kurum, kil, metal oksitleri	Yüzey aktif maddelerle birlikte yapıcı maddeler ve dispersan polimerler
Proteinli ve nişastalı kirler	Kan, süt, yumurta, nişasta	Enzimler, alkalinite ve yüzey aktif maddeler
Renkli lekeler	Çay, kahve, meyve, meyve suyu, şarap	Oksijenli ağartıcılar veya aktive edilmiş sistemler

Rengin kaybolması, lekeyi oluşturan bütün bileşenlerin mutlaka uzaklaştırıldığı anlamına gelmez. Oksitleyici, ışığın soğurulmasından sorumlu kimyasal sistemi bozarak renkli maddeyi renksiz ya da daha az renkli ürünlere dönüştürebilir.

Ardından deterjan sisteminin diğer bileşenleri bu ürünlerin kumaştan veya yüzeyden uzaklaştırılmasını sağlar.

Ağartma sistemi iki temel işlev yerine getirir:

- Birincisi, renkli lekeleri gidermek ve beyaz görünümü korumaktır.
- İkincisi ise uygun derişim, sıcaklık ve temas süresi sağlandığında mikroorganizma sayısının azaltılmasına katkıda bulunarak dezenfeksiyon sağlamaktır.

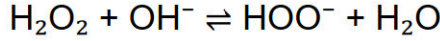
Lekeler ağartıcılara neden farklı tepki verir? Lekenin bileşimi tek etken değildir. Kumaşın yapısı ve lekenin liflere ne ölçüde nüfuz ettiği de rengin giderilme hızını etkiler. Yeni ve yüzeysel bir leke, liflerin içine işlemiş ya da liflere kimyasal olarak bağlanmış eski bir lekeden genellikle daha kolay çıkar. Ağartma; pH değerinden, sıcaklıktan, yıkama süresinden, ağartıcı derişiminden, su kalitesinden ve geçiş metalleri ya da metal bağlayıcı maddelerin varlığından etkilenir.

Oksijenli Ağartıcılar:

Deterjanlarda kullanılan oksijenli ağartıcılar; hidrojen peroksidi, çözüldüğünde hidrojen peroksit açığa çıkaran sodyum perborat ve sodyum perkarbonat gibi katı tuzları ve daha düşük sıcaklıklarda daha etkili olan perasitleri oluşturmak üzere TAED veya NOBS gibi maddelerden yararlanan aktivasyon sistemlerini kapsar.

Ağartma mekanizması yalnızca oksijen açığa çıkmasıyla açıklanamaz. Toz deterjandaki alkali maddelerin oluşturduğu

bazik ortamda hidrojen peroksidin bir bölümü perhidroksil anyonuna dönüşür:



Perhidroksil anyonu (HOO^-), basit alkali çözeltilerde başlıca oksitleyici türdür.

Gerçek performans hassas bir dengeye bağlıdır. pH değerinin yükseltilmesi bazı etkin türlerin oluşumunu artırırken yan tepkimeleri de hızlandırabilir veya bazı bileşenlerin kararlılığını azaltabilir. Demir, bakır, mangan ve diğer geçiş metallerinin eser miktarları, peroksit lekeye ulaşmadan önce parçalanmasını hızlandırabilir. Bu nedenle metal bağlayıcı maddeler kullanılır; suyun ve hammaddelerin kalitesi dikkatle gözetilir.

Deterjanlarda kullanılan başlıca oksijenli ağartıcılar şunlardır:

Sodyum Perborat:

Sodyum perborat başlıca tetrahidrat ve monohidrat biçimlerinde bulunur. Tetrahidratın taşınması ve kullanımı daha kolaydır ve görece iyi bir kararlılık gösterir. Monohidrat ise daha yüksek oranda aktif oksijen sağlar ve daha hızlı çözünür; ancak depolama koşulları ile neme karşı daha fazla özen gerektirir.

Perborat çözüldüğünde hidrojen peroksit açığa çıkar; borat bileşenleri de yıkama ortamının alkalinitesine katkıda bulunur.

Özellik	Tetrahidrat PBS4	Monohidrat PBS1
Basitleştirilmiş formül	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Molar kütle	153,9 g/mol	99,8 g/mol
Yaklaşık aktif oksijen	Yaklaşık %10	Yaklaşık %15,3
20 °C'de sudaki çözünürlük	Yaklaşık 60 g/L	Yaklaşık 120 g/L
Referans testinde 15 °C'de çözünme süresi	Yaklaşık 6–8 dakika	Yaklaşık 30 saniye
Yaklaşık yığın yoğunluğu	0,8–1,0 g/mL	Yaklaşık 0,9 g/mL
Depolama davranışı	Görece daha dayanıklı	Neme ve ısıya daha duyarlı

Sodyum Perkarbonat:

Sodyum perkarbonat, sodyum karbonat ile hidrojen peroksit arasında oluşan bir katılma bileşiğidir ve $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ formülüyle gösterilebilir. Çözündüğünde sodyum karbonat ve hidrojen peroksit açığa çıkar; böylece hem oksitleyici madde sağlar hem de yıkama ortamının alkalinitesine katkıda bulunur.

Sodyum perkarbonatın kimyasal formülü: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

Molar kütlesi: 157 g/mol

Aktif oksijen içeriği: yaklaşık %15 (perkarbonat derişimi %100 olduğunda)

Hidrojen Peroksit:

Sıvı hidrojen peroksit, pH değerinin ve su kalitesinin kontrol edilebildiği sıvı formüller ile uygulamalar için uygundur. Geçiş

metallerinin varlığı sınırlandırılmalıdır; çünkü bunların çok küçük miktarları bile peroksidin parçalanmasını hızlandırarak depolama sırasında aktif oksijen miktarını azaltabilir. Uygun şelatlayıcılar ve stabilizatörler bu kaybın yavaşlatılmasına yardımcı olur.

Kimyasal formülü: H_2O_2

Molar kütlesi: 34 g/mol

Aktif oksijen içeriği: yaklaşık %23,5 (%50 derişimli çözelti için)

Madde	Çözündüğünde ne açığa çıkar?	Belirgin uygulama özellikleri
Sodyum perborat tetrahidrat	Hidrojen peroksit + borat	Görece iyi kararlılık, daha yavaş çözünme, daha düşük aktif oksijen
Sodyum perborat monohidrat	Hidrojen peroksit + borat	Daha hızlı çözünme ve daha yüksek aktif oksijen
Sodyum perkarbonat	Hidrojen peroksit + sodyum karbonat	Hızlı çözünme ve alkaliniteye belirgin katkı
Hidrojen peroksit	Çözeltide doğrudan bulunur	Sıvı ürünlere uygundur; ancak stabilizasyon ve hassas kontrol gerektirir

Toz Deterjanlarda Oksijenli Ağartma Aktivatörleri:

Oksijenli ağartma aktivatörleri (Oxygen Bleach Activators), perborat veya sodyum perkarbonat gibi oksijen esaslı ağartıcıların etkinliğini artırmak amacıyla çamaşır deterjanlarında kullanılır. Bu aktivatörler aktif ağartıcı türlerin daha düşük sıcaklıklarda oluşmasına yardımcı

olur; böylece toz deterjanın leke çıkarma ve kumaşı temizleme gücü artar.

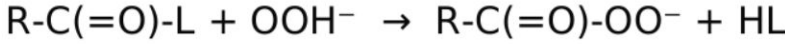
Oksijenli Ağartma Aktivatörlerinin Etki Mekanizması:

Yıkama çevrimi uzun ve sıcaklık yüksek olduğunda (60–90 °C), perkarbonat ve perborat gibi ağartıcılar çok iyi çalışır. Ancak çevrim kısa ya da sıcaklık düşük olduğunda (30–40 °C), oksitleyici türler yeterince hızlı oluşmayabilir ve ağartıcıların lekeler üzerindeki etkisi azalır. Ağartma aktivatörleri bu noktada devreye girer: HOO^- perhidroksil anyonuyla perhidroliz (perhydrolysis) adı verilen tepkimeye girerek renkli lekelerle karşı daha etkin bir oksitleyici olan perasidi veya onun anyonunu oluştururlar.

Bu durum, aktivatörün formüldeki toplam oksijen miktarını artırdığı şeklinde anlaşılmamalıdır. Aktivatör, peroksidin bir bölümünü daha düşük sıcaklıkta daha etkili olan bir kimyasal türe dönüştürür.

İyi bir aktivatörün yüksek perasit verimi sağlaması, yıkama süresi içinde hızla tepkimeye girmesi ve kullanım öncesinde toz ürün içinde kararlı kalması gerekir. Ayrıca toksik, kötü kokulu veya istenmeyen renkte ürünler oluşturmamalı; kumaşlarla ve formülün diğer bileşenleriyle uyumlu olmalıdır. Tepkime ürünlerinin de uygun ölçüde biyolojik olarak parçalanabilir olması beklenir.

Oksijenli ağartıcılar



Aktivatör

Perhidroksil iyonu

Peroksi asit
anyonluAyrılan
grup

Aktivatörün perhidroksil anyonuyla tepkimeye girerek peroksi asit anyonunu oluşturmasını gösteren şema. Şekil, ekli kaynaktan alınmıştır.

En yaygın kullanılan aktivatörler şunlardır:

1. **Tetraasetiletilendiamin (TAED):** En yaygın aktivatördür. Perborat varlığında tepkimeye girerek düşük sıcaklıklarda etkin olan perasetik asidi oluşturur.
2. **NOBS (Nonanoiloksibenzen sülfonat):** TAED'e göre daha az yaygındır; ancak bazı uygulamalarda, özellikle daha düşük sıcaklıklarda, daha etkili olabilir.

TAED ve NOBS:

TAED, çamaşır deterjanlarında en başarılı ve en yaygın ağartma aktivatörüdür. Alkali ortamda bir mol TAED teorik olarak iki mol perhidroksil anyonuyla tepkimeye girer; iki mol perasetat anyonu oluşurken tepkime ürünü olarak diasetiletilendiamin (DAED) meydana gelir. TAED molekülünde dört asetil grubu

bulunmasına karşın, olağan yıkama koşullarında bunların yalnızca ikisi kolaylıkla yer değiştirir.

Tepkime hızı alkali ortamda görece yüksektir. Kaynağa göre peroksit kaynağının perborat ya da perkarbonat olması, tepkimenin temel ilkesini değiştirmez. TAED'in mutlak çözünürlüğü de tek belirleyici etken değildir; çözünürlüğü sınırlı olsa bile tepkime hızlı gerçekleşebilir. Bu özellik, maddenin granül hâline getirilerek toz ürün içinde korunmasını da kolaylaştırır.

TAED'in tepkime hızı sıcaklık ve pH yükseldikçe, ayrıca peroksit kaynağının oranı arttıkça yükselir. Bununla birlikte yaklaşık 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar yan tepkimeleri artırabilir ve perasidin kararlılığını azaltabilir. Bu nedenle TAED'in yararı, düşük ve orta sıcaklıktaki ya da kısa yıkama çevrimlerinde özellikle belirginleşir.

NOBS ise daha uzun zincirli ve daha hidrofobik bir perasit oluşturur; bu nedenle bazı yağlı veya su itici lekelerin giderilmesinde üstünlük sağlayabilir. Bununla birlikte dünya genelinde TAED kadar yaygın değildir ve bazı biçimleri ya da ürünleri belirgin bir kokuyla veya formül koşullarına daha yüksek duyarlılıkla ilişkili olabilir. Bu yüzden aktivatör seçimi; pazarın özelliklerine, yıkama sıcaklığına ve hedeflenen leke türüne göre değişir.

Kullanım:

Oksijenli ağartma aktivatörlerinin kullanım oranı, formüldeki perborat veya perkarbonat miktarına göre değişir. TAED genel olarak toz deterjanın toplam ağırlığının %1–5'i oranında kullanılır. Aktivatör miktarı; hedef sıcaklıkta tepkimeye girecek aktif oksijenle uygun bir oran oluşturacak ve etkinlik, ekonomi ile kumaş üzerindeki etki arasında denge sağlayacak biçimde ayarlanır.

Oksijenli Ağartma Aktivatörlerinin Yararları:

1. **Düşük sıcaklıkta etkinlik:** Oksijenli ağartmanın düşük sıcaklıklı yıkama programlarında gerçekleşmesini sağlayarak enerji tüketimini azaltır.
2. **İnatçı lekelerin giderilmesi:** Güçlü oksidasyon tepkimeleri gerektiren çay, kahve ve kan gibi organik lekelerin uzaklaştırılmasına yardımcı olur.
3. **Peroksidin tek başına ihtiyaç duyduğu sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda mikrobiyal etki sağlar.**
Bunun dört olası yararı vardır: zararlı mikroorganizmaların azaltılması, bunların çoğalmasından kaynaklanan kokuların sınırlandırılması, mikroorganizmaların kumaşta oluşturduğu hasarın azaltılması ve biyofilm birikiminin önlenmesine yardımcı olunması.

Sistem	Üstünlük	Başlıca zorluk
Aktivatörsüz peroksit	Daha basit formül ve kuru tozda iyi kararlılık	Daha yüksek sıcaklık veya daha uzun süre gerektirir
Peroksit + TAED	Orta ve düşük sıcaklıklarda daha iyi ağartma ve dezenfeksiyon	Aktivatörün korunması; pH ve mol oranının ayarlanması gerekir
Peroksit + NOBS	Bazı hidrofobik lekelerle karşı iyi etkinlik	Koku, uyumluluk ve kullanım pazarına göre farklılıklar

Klorlu Ağartıcılar:

Hipokloritli ağartıcılar; güçlü ve hızlı ağartma etkileri, dezenfeksiyon sağlamaları ve kokuları gidermelerıyla öne çıkar. Sodyum hipoklorit, ev tipi sıvı ağartıcılarda en yaygın kullanılan maddedir. Kalsiyum hipoklorit ise çoğunlukla katı biçiminden ve yüksek kullanılabilir klor derişiminden yararlanılan uygulamalarda kullanılır.

Hipoklorit ürünleri çeşitli biçimlerde piyasaya sunulur:

- Temel ağartıcı
- Parfümlü ağartıcı
- Yüzeyde daha uzun süre kalan kıvamlı ağartıcı
- Hipokloritin yanı sıra yüzey aktif maddeler ve aşındırıcılar içeren ağartıcı temizleyiciler

Hipoklorit birçok geleneksel parfümü, boyayı ve yüzey aktif maddeyi oksitlediği için katkı maddeleri dikkatle seçilmelidir. Bu

bileşiklerin en önemlileri aşağıda ele alınmıştır.
Sodyum Hipoklorit:

Kimyasal formülü: NaClO

Molar kütlesi: 74,44 g/mol

Klor içeriği: Farklı derişimlerde bulunur; en yaygın derişik çözelti yaklaşık %15'tir.

Sodyum hipoklorit en yaygın ağartıcı ve yüzey dezenfektanlarından biridir; ticari ürünlerde kullanılabilir klor içeriği çoğunlukla %4–6 arasındadır. Ancak özel depolama koşulları gerektirir. Parçalanmasını yavaşlatmak için 30 °C'nin altında saklanmalıdır. Uygun olmayan depolama nedeniyle gaz oluşursa ambalajın şişmesini önlemek amacıyla kapak tasarımında kontrollü gaz tahliyesi de dikkate alınabilir. Sudaki bakır, nikel ve kobalt gibi metaller hipokloritin parçalanmasını hızlandırır. Bu nedenle kararlı bir ağartıcının üretimi; metal içeriği düşük su ve hammaddelerin kullanılmasına, alkalitenin ayarlanmasına, ısı ve ışığın sınırlandırılmasına ve uyumlu bir ambalajın seçilmesine bağlıdır. Ürün tasarımı gerektiriyorsa, ürün sızıntısına izin vermeden şişme riskini azaltan kontrollü havalandırılmalı kapaklar kullanılabilir.

Kalsiyum Hipoklorit:

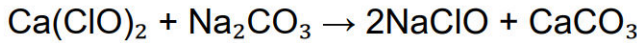
Kimyasal formülü: $\text{Ca}(\text{ClO})_2$

Molar kütlesi: 143 g/mol

Klor içeriği: Farklı derişimlerde bulunur; en yaygın ürün yaklaşık %65 derişimdedir.

Kalsiyum hipoklorit, yüzme havuzlarının ve içme suyunun dezenfeksiyonunda kullanılır. Ancak çözünmeyen kalsiyum karbonat kalıntıları ve çözünmüş kalsiyum tuzlarının su sertliğini artırması nedeniyle, sıvı uygulamalarda genellikle sodyum hipoklorit tercih edilir.

Sodyum hipoklorit, kalsiyum hipokloritin sodyum karbonatla tepkimesinden de elde edilebilir. Bu sırada kalsiyum karbonat çökeleği oluşur:



Bölüm 4: Enzimler

Enzimler, modern çamaşır deterjanlarının önemli bileşenlerindendir. Çok düşük miktarlarda çalışan katalitik proteinlerdir ve yalnızca alkaliniteyi ya da yüzey aktif madde miktarını artırmak yerine belirli kir türlerini hedeflerler. Önemleri, lekelerdeki büyük molekülleri daha küçük, daha kolay çözünen veya liflerden daha kolay ayrılan parçalara ayırabilmelerinden kaynaklanır.

Bu yaklaşım, deterjanın görece düşük sıcaklıklarda daha iyi çalışmasını sağlar ve sınırlı enzim dozlarıyla iyi bir performans elde edilmesine olanak verir. Bununla birlikte enzim sisteminin başarısı yalnızca enzimin varlığına bağlı değildir. Enzimin yüzey aktif maddeler, yapıcı maddeler ve ağartıcılar gibi diğer formül bileşenleriyle uyumu; depolama süresince kararlılığını koruması ve ardından yıkama suyunda etkinleşmesi de belirleyicidir.

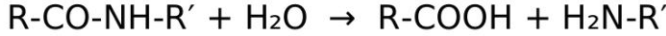
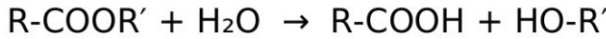
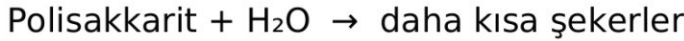
Bu nedenle enzimler, leke çıkarmayı güçlendiren sıradan bir katkı maddesi olarak görülmemelidir. Uygun türün seçilmesini, dozun ayarlanmasını, enzimin nemden, ısıdan ve oksitleyici maddelerden korunmasını ve kullanım koşullarının enzim etkinliğini kaybetmeden önce çalışmasına olanak verdiğinin doğrulanmasını gerektiren teknik bir sistemdir.

Enzimler bütün kir türlerini aynı biçimde temizlemez. Her enzim, belirli bir maddeyi veya madde grubunu daha iyi tanır: proteaz proteinleri, amilaz nişastayı, lipaz ise enzimatik olarak parçalanabilen yağları hedefler.

Enzimler Nedir?

Enzimler; bitkiler, hayvanlar ve bakteriler dâhil olmak üzere canlılarda bulunan doğal proteinlerdir. Canlı sistemlerdeki kimyasal süreçleri hızlandıran biyolojik katalizörler olarak görev yaparlar. Organik maddelerdeki belirli kimyasal bağların kırılmasını katalizleyerek bu maddelerin daha küçük ve parçalanması daha kolay bileşiklere dönüşmesini sağlarlar.

Enzimin işlevi, üç boyutlu yapısını korumasına bağlıdır. Çok yüksek sıcaklığa, uygun olmayan bir pH değerine veya güçlü oksitleyicilere maruz kaldığında bu yapı değişebilir. Bu süreç denatürasyon, yani doğal yapının bozulması olarak adlandırılır. Böyle bir durumda protein ürün içinde varlığını sürdürebilir; ancak artık aynı verimle çalışamaz.

Proteaz: peptit bağının hidrolizi**Lipaz: ester bağının hidrolizi****Amilaz / selüloz: glikozidik bağın hidrolizi**

Deterjan enzimlerinin katalizlediği hidroliz tepkimelerine
örnekler: proteaz, lipaz ve amilaz

Deterjanlarda Enzimler:

Enzimler deterjanlarda ilk kez 1960'lı yıllarda kullanılmaya başlanmış ve o tarihten bu yana pek çok ticari ürünün temel bileşenlerinden biri hâline gelmiştir. Bazı geleneksel deterjanlarda kullanılan sert kimyasallara etkili bir alternatif oluştururlar. Doğal yollarla parçalanırlar ve çevrede zararlı kalıntılar bırakmazlar.

Enzimlerin Deterjanlardaki Yararları:

- İnatçı lekelerin giderilmesi: Enzimler; yağ, protein, nişasta ve kan gibi inatçı lekelerin uzaklaştırılmasında çok etkilidir. Bu lekeleri yıkama suyuyla daha kolay uzaklaştırılabilen küçük moleküllere ayırırlar.

- Yıkama veriminin artırılması: Enzimler birikmiş kirleri parçalayarak ve kumaşın daha iyi temizlenmesine yardımcı olarak genel yıkama verimini yükseltir. Böylece yıkama sonuçları iyileşir ve yüksek miktarda kimyasal deterjan kullanma gereksinimi azalır.
- Enerji ve su tasarrufu: Enzimlerin leke giderme etkinliği sayesinde giysi ve bulaşıkların temizlenmesi için gereken yıkama çevrimi sayısı azaltılabilir. Böylece süreçte kullanılan enerji ve sudan tasarruf edilir.
- Lekelerin ve kötü kokuların etkisinin azaltılması: Proteinli, nişastalı ve yağlı birikintilerin uzaklaştırılması, koku kaynaklarını da azaltabilir. Enzimler kokuya yol açan bileşikler parçalar ve bunların etkin biçimde giderilmesine yardımcı olur.
- Çevreyle uyumluluk: Enzimler büyük ölçüde çevre dostu bileşenlerdir. Doğal yollarla parçalanır ve geleneksel deterjanlarda kullanılan bazı kimyasallar gibi çevrede birikmezler. Bu nedenle enzim içeren deterjanların kullanılması çevrenin temiz ve ekolojik dengenin korunmasına katkıda bulunur.

Deterjan Enzimleriyle İlgili Zorluklar:

Birinci zorluk kararlılıktır. Enzimin depolama sırasında etkin olmayan ya da çok az tepkime veren durumda kalması, deterjan yıkama suyunda çözündüğünde ise hızla etkinlik kazanması gerekir. Oksitleyici içeren, su miktarı yüksek olan veya protein

yapısını değiştirebilecek yüzey aktif maddeler barındıran formüllerde bunu sağlamak daha güçtür.

İkinci zorluk uyumluluktur. Bazı maddeler enzimi korurken bazıları etkinliğini azaltabilir. Özellikle klor olmak üzere oksitleyiciler, enzimin duyarlı amino asitlerini oksitleyebilir. Proteaz da protein yapısında oldukları için diğer enzimlere saldırabilir. Bu nedenle stabilizasyon, granülasyon, kaplama ve daha dayanıklı enzimlerin genetik yöntemlerle seçilmesi gibi tekniklerden yararlanılır.

Üçüncü zorluk doğru dozun belirlenmesidir. Düşük doz yeterli temizleme sağlamayabilir; aşırı doz ise ek yarar sağlamadan maliyeti yükseltebilir. Doz yalnızca hammaddenin etkinliğine göre belirlenemez; enzim, üretim ve depolama sonrasında ürünün içinde ve gerçekçi yıkama koşullarında test edilmelidir.

Etken	Enzim sistemi üzerindeki olası etkisi
Sıcaklık	Tepkime ve çözünme hızını artırır; ancak aşırı yükselmesi enzimin denatürasyonuna yol açabilir.
pH değeri	Her enzimin en uygun çalışma aralığı vardır; büyük sapmalar etkin merkezin yüklerini ve protein yapısını değiştirebilir.
Oksitleyiciler	Duyarlı amino asitleri oksitleyerek depolama veya yıkama sırasında etkinliği azaltabilir.
Nem ve su	Kullanımdan önce ürün içinde istenmeyen tepkimeleri başlatabilir ve enzimin kendi kendini parçalamasını artırabilir.

Etken	Enzim sistemi üzerindeki olası etkisi
Yüzey aktif maddeler ve tuzlar	Tür ve derişime bağılı olarak enzimi kararlılaştırabilir veya yapısını bozabilir.
Süre	Belirli sınırlar içinde daha uzun süre, düşük sıcaklığı veya düşük dozu kısmen telafi edebilir.

Deterjanlarda kullanılabilen çok sayıda enzim türü vardır. Bunların en yaygın olanları şunlardır:

- **Proteaz:** Deterjanlarda en yaygın kullanılan enzimdir ve proteinlerdeki amino asitleri birbirine bağlayan peptit bağlarını parçalar. Bu nedenle kan, süt, yumurta, et ve proteinli salgı lekelerinde; ayrıca proteinin kumaş ile diğer kirler arasında bağlayıcı bir tabaka oluşturduğu karma lekelerde yararlıdır. Protein daha küçük peptitlere ve amino asitlere ayrıldığında bu parçalar daha kolay çözünür veya yıkama suyuyla daha kolay taşınır. Protein tabakasına bağlı yağlar ve tanecikler de yüzey aktif maddelerin ve ağartıcıların etkisine daha açık hâle gelir. Deterjan proteazları genellikle alkali ortamda çalışacak, yıkama sıcaklıklarına ve formül bileşenlerine dayanacak biçimde seçilir. Bununla birlikte çay ve kahve gibi yalnızca protein dışı bileşenlerden oluşan lekeler proteazdan doğrudan etkilenmez; bu lekeler çoğunlukla ağartma sistemlerine veya başka bileşenlere ihtiyaç duyar. Proteaz depolama sırasında kendini parçalayabilir veya protein yapısındaki diğer enzimlere saldırabilir. Bu nedenle çok

enzimli bir sistem kurulurken birbiriyle uyumlu enzim türleri seçilmeli, su ve sıcaklık denetlenmeli ve uygun granüller ya da koruma sistemleri kullanılmalıdır.

- **Lipaz:** Su ile yağ arasındaki ara yüzeyde çalışır ve trigliseritlerdeki ester bağlarının hidrolizini katalizler. Bunun sonucunda yağ asitleri, kısmi gliseritler ve gliserin oluşur. Polariteleri birbirinden farklı olan bu ürünlerin emülsifiye edilmesi ve kumaştan uzaklaştırılması daha kolay olabilir.

Lipaz; gıda yağı kalıntıları, sebum ve bazı yağlı ürünler üzerinde etkilidir. Ancak ester bağı içermeyen mineral yağları aynı mekanizmayla uzaklaştıramaz; bu tür yağların giderilmesi daha çok çözücülere ve yüzey aktif maddelere bağlıdır.

Tepkime ara yüzeyde gerçekleştiği için lipazın performansı yüzey aktif madde sisteminin bileşimine duyarlıdır. Bazı yüzey aktif maddeler yağı yayarak enzime daha geniş bir çalışma alanı sağlayabilirken bazıları yüzeyi örtebilir veya enzimin yapısını değiştirerek etkinliğini azaltabilir.

- **Amilaz:** Amilazlar, başlıca daha doğrusal zincirli amiloz ile dallanmış yapılı amilopektinden oluşan nişastadaki glikozidik bağları parçalar. Nişasta lekeleri soslarda, patatesten, makarnada, çikolatada, pişmiş tahıllarda ve başka birçok gıdada bulunur.

Alfa-amilaz, zincirin içindeki birçok noktada bağlara saldırarak nişastanın molekül büyüklüğünü hızla azaltır; daha kısa zincirler ve oligosakkaritler oluşturur. Beta-amilaz ise zincir uçlarından farklı bir mekanizmayla çalışır ve maltozu daha yüksek verimle üretir; ancak dallanma noktalarını aşma yeteneği sınırlıdır.

Aynı lekede nişasta, protein ve yağ birlikte bulunduğunda çok enzimli bir sistem daha yararlı olur. Her enzim yapının bir bölümünü parçalar; yüzey aktif maddeler ise oluşan ürünleri taşıyarak kumaştan uzaklaştırır. Amilazın depolama sırasında proteaz tarafından parçalanmaya karşı korunması gerekir.

- **Selülaz:** Selülozu parçalayan bir enzimdir. Genellikle pamuk liflerini yok etmek amacıyla değil, kullanım ve yıkama sırasında oluşan ince lifçiklerin ya da tüylerin yüzey tabakasını kontrollü biçimde düzenlemek için eklenir. Bu mikro liflerin bir bölümünün uzaklaştırılması rengin daha belirgin görünmesini sağlayabilir, tüylenmeyi azaltabilir ve kumaşın tutumunu iyileştirebilir.

Selülaz, lifçikler arasında tutulmuş ince kirlerin serbest kalmasına yardımcı olabilir ve bunların bir bölümünün yeniden çökmesini sınırlandırabilir. Etki; pamuğun türüne, kumaşın aşınma derecesine, enzim dozuna ve yıkama süresine göre değişir.

Bu dört temel enzimin yanı sıra deterjanlarda başka enzim türleri de kullanılabilir:

- **Pektinaz:** Pektini parçalayan ve meyve ya da sebze lekeleri gibi bitkisel lekelerin giderilmesinde etkili olan bir enzimdir.
- **Mannanaz:** Fasulye ve bezelye gibi bazı gıdalarda bulunan bir polisakkarit türü olan mannani parçalayan enzimdir.
- **Ksilanaz:** Buğday ve mısır gibi bazı gıdalarda bulunan bir polisakkarit türü olan ksilani parçalayan enzimdir.
- **Laktaz:** Süt ve süt ürünlerinde bulunan laktozu parçalayan enzimdir.
- **Glukoz oksidaz:** Giysilerdeki renkli lekelerin giderilmesinde kullanılan bir enzimdir.

Deterjanda kullanılacak enzim türü, ürünün karşılaşması beklenen leke ve kir türlerine göre seçilir. Örneğin bir çamaşır deterjanı lipaz, amilaz ve proteaz içerebilir; bulaşık deterjanında ise lipaz ve proteaz bulunabilir.

Enzimler protein yapısında biyokatalizörlerdir ve yüksek sıcaklıkta üç boyutlu yapılarını kaybederek denatüre olabilirler; bu durum genellikle geri dönüşümsüz bir aktivite kaybına yol açar. Bu nedenle enzim içeren deterjanların, çoğu ticari enzimin aktivitesini koruyabildiği yaklaşık 60 °C'yi aşmayan sıcaklıklarda kullanılması önerilir. Enzimli ürünlerin depolanmasında durum

farklıdır: uzun süreli yüksek sıcaklık maruziyeti enzim aktivitesinde belirgin bir azalmaya neden olabileceğinden, bu ürünlerin serin ve kuru ortamlarda saklanması tercih edilmelidir. Ayrıca ortam nemi ve oksijen varlığı, depolama sırasında proteinlerin hidrolizi veya oksidatif hasarı yoluyla enzim performansını olumsuz etkileyebilir.

Leke veya sorun türü	Genellikle en uygun enzim	Beklenen işlev
Kan, süt ve yumurta lekeleri	Proteaz	Proteini ve lekeyi bağlayan protein tabakasını parçalamak.
Sos, nişasta ve tahıl lekeleri	Amilaz	Nişasta zincirlerini kısaltarak çözünmelerini ve taşınmalarını kolaylaştırmak.
Sebum ve gıda yağları	Lipaz	Trigliseritleri su/yağ ara yüzeyinde hidroliz etmek.
Tüyenme ve pamuk yüzeyinde soluk görünüm	Selülaz	Mikro liflerin kontrollü bir bölümünü uzaklaştırarak yüzey görünümünü iyileştirmek.
Karma leke	Çok enzimli sistem	Lekeyi bileşenlerine ayırmak; uyumluluk ve kararlılığın sınanması gerekir.

Enzim Etkinliği Nasıl Ölçülür?

Yalnızca ağırlık miktarı, enzim preparatının ne kadar olduğunu gösterir; ancak gücünü doğrudan açıklamaz. İki farklı ürünün birer kilogramı çok farklı etkinlik değerlerine sahip olabilir. Bu nedenle enzimler, standart bir substratın belirli sıcaklık, pH ve süre koşullarında dönüştürülme hızına dayanan etkinlik birimleriyle ölçülür.

Biyokimyada enzim birimi genel olarak, belirli miktardaki substratı birim zamanda dönüştüren enzim miktarı şeklinde tanımlanır. Ancak enzim üreticileri proteaz, amilaz, lipaz veya selüloz için farklı yöntem ve birimler kullanır. Deney yöntemi, substrat ve koşullar bilinmeden farklı iki birime ait sayısal değerler karşılaştırılmaz.

Hammaddenin başlangıç etkinliği ile üretim ve depolama sonrasında deterjan içinde kalan etkinlik de birbirinden ayrılmalıdır. Enzim teslim alındığında yüksek etkinliğe sahip olabilir; ancak ısı, nem veya ağartıcılarla etkileşim nedeniyle bu değer daha sonra düşebilir. Bu nedenle etkinlik son üründe ölçülür veya laboratuvar sonuçları uygulamalı bir yıkama testiyle ilişkilendirilir.

Enzim türü	Deneyin genel ilkesi	Not
Proteaz	Kazein veya hemoglobin gibi standart bir proteinin sindirilmesi	Birim, pH ve sıcaklık tedarikçiler arasında değişebilir.
Amilaz	Nişastanın parçalanması veya iyotla verdiği rengin değişmesi	Ölçüm yönteminde ağartıcıların veya indirgenlerin etkisi kontrol edilmelidir.
Lipaz	Yağ esaslı bir substrattan yağ asitlerinin açığa çıkarılması	Ölçüm, emülsiyonun ve yüzey aktif maddelerin türünden etkilenir.
Selülaz	Bir selüloz türevinin viskozitesinin düşürülmesi veya indirgen şekerlerin açığa çıkarılması	Farklı yöntemler selülaz karışımının etkinliğinin farklı yönlerini gösterir.

Deterjan Enzimlerinin Üretimi

Deterjan enzimlerinin çoğu endüstriyel ölçekte mikrobiyal fermentasyonla üretilir. Mikroorganizmalar büyük miktarda enzimi hücre dışına salgılayabildiği için enzimin fermentasyon sıvısından ayrılması kolaylaşır. Fermentasyon tamamlandıktan sonra hücreler uzaklaştırılır; enzim deriştirilir, kararlı hâle getirilir ve istenen ticari biçimde hazırlanır.

Seçim, genetik iyileştirme ve protein mühendisliği teknikleri; mikroorganizma suşunun verimini artırmaya ve enzimin özelliklerini değiştirmeye olanak verir. Geliştirme çalışmaları pH çalışma aralığını genişletmeyi, ısı kararlılığı yükseltmeyi,

oksitleyicilere dayanıklılığı artırmayı veya düşük sıcaklıktaki etkinliği iyileştirmeyi hedefleyebilir.

Toz ürünlerde enzim çoğunlukla, merkezinde enzim preparatı bulunan ve toz oluşumunu azaltıp neme ve diğer bileşenlere maruz kalmasını geciktiren koruyucu katmanlarla çevrili granüllere dönüştürülür. Partiler kullanımdan önce etkinlik, kararlılık, fiziksel özellikler ve mikrobiyolojik güvenlik testlerinden geçirilir.

Enzimlerle Çalışmada Güvenlik

Deterjan enzimleriyle ilgili tarihsel olarak en önemli mesleki risk, duyarlı kişilerde solunum yolu hassasiyetine yol açabilen yoğun protein tozunun solunmasıdır. Bu nedenle granülasyon, kapalı üretim sistemleri ve daha iyi havalandırma, fabrikalardaki maruziyeti büyük ölçüde azaltmıştır.

Üretim alanlarında tozun havaya yayılması önlenmeli; gerektiğinde yerel emiş, koruyucu giysi, gözlük ve eldiven kullanılmalıdır. Dökülmeler denetlenmeli ve ürünü yeniden havaya dağıtmayacak yöntemlerle temizlenmelidir. Derişik preparatların cilt ve gözlerle temasından da kaçınılmalıdır.

Tüketici ürünlerinde enzim miktarı düşüktür ve enzim çoğunlukla tozu azaltacak biçimde granül hâline getirilmiş ya da çözündürülmüştür. Buna karşın kullanım talimatları ve uygun ambalajlama önemini korur. Özellikle ürün tozu doğrudan

solunmamalı ve ürünler tasarlandıkları amaç dışında kullanılmamalıdır.

Enzimler genel olarak biyolojik olarak parçalanabilir ve düşük dozlarda kullanılır. Bununla birlikte çevresel değerlendirme yalnızca enzimin çevredeki akıbetini değil, üretim sürecini, kullanılan enerjiyi ve hammaddeleri de kapsamalıdır.

Enzimlerin Temizlik Ürünlerindeki Diğer Uygulamaları

Enzimler otomatik bulaşık makinesi deterjanlarında da kullanılır. Proteaz ve amilaz, orta sıcaklıklarda yiyecek kalıntılarının giderilmesine yardımcı olur. Kaynaklar, ciltle tekrarlanan temas olasılığı ve yeterli temas süresi gereksinimi nedeniyle proteazın elde bulaşık yıkama sıvıları için genellikle uygun olmadığını belirtmektedir.

Plak tabakasının giderilmesi amacıyla diş macunlarında, ayrıca özel temizleyicilerde ve endüstriyel temizlik ürünlerinde enzim kullanımı da ele alınmıştır. Her uygulamanın başarısı, enzimin ortamla uyumuna, uygun bir substratın varlığına ve tepkimeye olanak verecek süre ile sıcaklığın sağlanmasına bağlıdır.

Bölüm Özeti

Enzimler; yüzey aktif maddeleri, yapıcı maddeleri ve ağartıcıları tamamlayan seçici araçlardır; bunların tümünün yerini almazlar. Değerleri, lekelerin belirli bileşenlerini ılımlı koşullarda ve düşük dozlarda parçalayabilmelerinden kaynaklanır.

Başarılı bir enzimli deterjan tasarımı; yıkama suyundaki etkinlik ile üretim ve depolama sırasındaki kararlılık, güvenlik ve maliyet arasında denge kurmayı gerektirir. Bu nedenle kimyasal testlere gerçekçi yıkama deneyleri ve raf ömrünün sonuna kadar süren kararlılık çalışmaları eşlik etmelidir.

Bölüm 5: Parfümler

Deterjanlarda kullanılan parfüm tek bir kimyasal madde değil; uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklerden oluşan karmaşık bir karışımdır. Bu karışım onlarca, hatta yüzlerce bileşen içerebilir. Bileşenler arasında hidrokarbonlar, terpenler, alkol, aldehytler, ketonlar, esterler ve eterler bulunur. Bu maddelerin uçuculuğu, çözünürlüğü ve kararlılığı aynı değildir. Bu nedenle bir parfüm yalnızca şişesinden koklanarak değerlendirilemez; deterjanın kendi bazında, üretim, depolama ve kullanım koşulları altında sınanmalıdır.

Parfüm seçimini daha da güçleştiren bir başka unsur, bileşenlerinin birbiriyle veya deterjanın diğer bileşenleriyle tepkimeye girebilmesidir. Bu yönüyle parfüm, kiri doğrudan uzaklaştırmaya bile ürün tasarımının işlevsel bir parçasına dönüşür.

Deterjanlarda Neden Parfüm Kullanılır?

Parfüm, temizleme gücünü artırmak için değil; duyu, pazarlama ile ilgili ve pratik işlevler sağlamak amacıyla eklenir. Hammaddelerin kokusunu veya depolama sırasında oluşan kokuları örter, ürüne tüketicinin ayırt edebileceği bir kimlik kazandırır ve kullanım sırasında ve sonrasında temizlik ile ferahlık izlenimi bırakır. Bazı ürünlerde kumaş ya da yüzey üzerinde hafif bir koku izinin kalması, beklenen performansın bir parçasıdır.

Bununla birlikte parfüm dozunu artırmak, ürünün mutlaka daha iyi olacağı anlamına gelmez. Koku ağır veya rahatsız edici hâle

gelebilir; ürünün viskozitesi, berraklığı ya da kararlılığı değişebilir. Bu nedenle ambalaj içindeki koku şiddeti, kullanım sırasındaki performans, kuruma sonrasında kalan koku ve parfümün formülün diğer bileşenleri üzerindeki etkisi arasında dengeli bir seçim yapılmalıdır.

Açıklama: Hoş bir koku temizlik duygusu verebilir; ancak bu duygu, uzaklaştırılan kir miktarının veya ürünün dezenfeksiyon gücünün kimyasal bir ölçüsü değildir.

Parfümler ile Formül Bileşenleri Arasındaki Kimyasal Etkileşimler:

Araştırmalar, bazı maddelerin ve koşulların parfümler üzerinde belirgin etkiler oluşturabildiğini göstermektedir. Bunların başlıcaları şunlardır:

- Ağır metal iyonları ve eser metal kalıntıları
- Hipokloritler ve peroksijen tuzları gibi oksitleyici maddeler
- Enzimler ve mineral iyonları
- pH değeri

Parfüm kokusu depolama sırasında nasıl değişebilir?



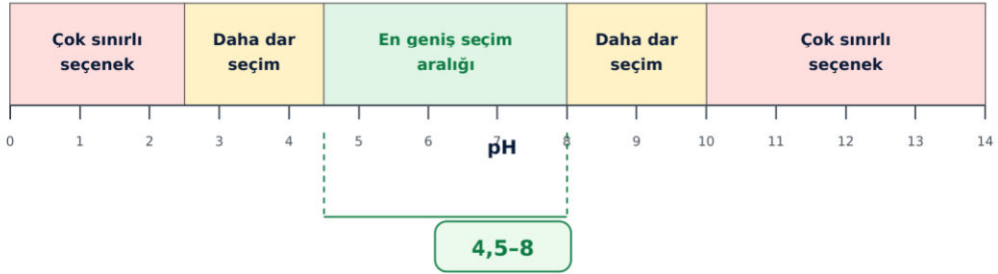
Bazı karışımlarda terpenler oksitlenebilir, esterler grup değişimine uğrayabilir veya aldehitler alkoller ve aminlerle tepkimeye girebilir. Bunun sonucunda zamanla yeni kokular ortaya çıkabilir ya da ürünün rengi değişebilir.

Bu tepkimeler başlangıçta yavaş ilerleyebilir; ancak haftalar veya aylar süren depolamanın ardından belirgin hâle gelebilir.

Bazı kaynaklar, yaklaşık pH 4,5–8 aralığının parfüm tasarımcısına daha geniş bir hammadde seçme olanağı sunduğunu belirtmektedir.

pH 8–10 veya 2,5–4,5 aralıklarına geçildiğinde uygun hammadde sayısı azalır; pH 10'un üzerindeki ya da 2,5'in altındaki ortamlarda seçim daha da güçleşir. Bu sınırlar yol gösterici niteliktedir. Parfümün kararlılığı; sıcaklık, ışık, ambalaj türü, sistemdeki hava miktarı ve hammaddelerde bulunan metallere de etkilenir.

Parfüm hammaddesi seçeneklerinin pH'a göre genişliği



Başlıca Parfüm Şirketleri:

- IFF (International Flavors & Fragrances)
- Givaudan
- dsm-firmenich

Deterjanlarda Kullanılan Parfüm Türleri:

Parfümler, deterjanlara temizlik ve ferahlık duygusu veren ayırt edici bir koku kazandırır. Bu nedenle ürünün önemli bileşenleri arasında yer alırlar. Deterjanlarda kullanılan başlıca parfüm türleri aşağıda özetlenmiştir.

1. Doğal Parfümler:

- Lavanta, nane ve limon gibi bitkilerden ve uçucu yağlardan elde edilir.
- Bazı geleneksel koku hammaddeleri hayvansal kökenlidir; belirli geyik türlerinden elde edilen misk ve ispermeçet balinasıyla ilişkili ambergris buna örnektir.
- Çoğu, doğal ve görece hafif bir koku karakteriyle tanınır.
- Genellikle sentetik seçeneklerden daha pahalıdır.

2. Sentetik Parfümler:

- Kimyasal maddelerden üretilir ve doğal kokuları taklit edebilir.
- Çok geniş bir koku çeşitliliği sunar ve üretimleri daha kolaydır.
- Bazı durumlarda daha yüksek kararlılık ve üretim partileri arasında daha iyi tutarlılık sağlar.

3. Karma Parfümler:

- Doğal ve sentetik koku bileşenlerinin karışımından oluşur.
- Özgün ve ayırt edici kokular oluşturmak için geniş tasarım olanakları sunar.
- Farklı beğeni ve gereksinimlere uyarlanabilir.

Kokunun Yapısı: Üst, Orta ve Dip Notalar

Koku piramidi modeli, kokunun zaman içinde nasıl değiştiğini anlamaya yardımcı olur. Parfümler üç nota veya katman üzerinden ele alınır:

- Üst nota
- Orta nota
- Dip nota

Üst notalar, uçuculuğu en yüksek bileşenlerdir. Ambalaj açıldığında veya kullanım başladığında hızla algılanır, fakat ilk kaybolan katman da onlardır. Orta notalar kokunun iskeletini, gövdesini ve temel kimliğini oluşturur. Dip notalar ise kararlılık ve kokunun yüzey ya da kumaş üzerinde kalmasıyla ilişkilidir.

Bu model açıklayıcıdır; ancak değişmez bir yasa değildir. Gerçekte algılanan koku, ürün bazından, yüzey aktif maddelerden, sıcaklıktan, sudan ve ambalajdan etkilenir. Toz deterjan için tasarlanan bir parfüm, üretim ve depolama sırasında kaybolan kısmı dengelemek amacıyla görece daha yüksek oranda üst nota bileşeni gerektirebilir. Sıvı ürünler ise bu bileşenleri farklı biçimde korur.

Deterjanlarda parfüm nota piramidi



Parfümdeki üst, orta ve dip notaları gösteren basitleştirilmiş model.

4. Deterjan Türüne Göre Parfüm Seçimi:

Parfüm yalnızca kokusuna göre değil, çalışacağı kimyasal ortama göre seçilmelidir. Nötr pH'lı sıvı bir temizleyicide başarılı olan parfüm alkali bir toz deterjanda başarısız olabilir; yumuşatıcıda kararlı kalan bir parfüm ise sodyum hipoklorite dayanamayabilir. Hedef de ürüne göre değişir: ambalajda güçlü bir koku, kullanım sırasında belirgin bir koku veya kuruma sonrasında kalan bir koku istenebilir.

- Toz çamaşır deterjanları: Uzun süre kalabilen, ısıya ve yüksek alkaliliğe dayanıklı parfümler kullanılır. Oksijenli ağartıcıların ve enzimlerin parfüm üzerindeki etkisi de hesaba katılır.
- Bulaşık deterjanları: Limon, elma veya çilek gibi ferah ve gıda kokusunu bastıran parfümler kullanılır. Parfüm kolay

durulanmalı ve bulaşık üzerinde belirgin bir iz bırakmamalıdır.

- Zemin temizleyiciler: Yasemin, lavanta, çam ve sandal ağacı gibi çiçeksi veya odunsu karakter taşıyan, güçlü ve ferahlatıcı parfümler tercih edilir. Kokunun hızla kaybolmaması, birkaç saat boyunca hafif bir iz bırakması beklenir.

- Diğer temizleyici türleri:

Asidik temizleyiciler: Banyo temizleyicileri gibi düşük pH'lı ürünlerde kullanılan parfümler, kuvvetli asidik ortamda koku karakterini koruyabilmelidir.

Alkali temizleyiciler: Mutfak ve fırın temizleyicileri gibi yüksek pH'lı ürünlerde kullanılan parfümler, kuvvetli alkali ortamda kararlı kalabilmelidir.

Klorlu veya oksijenli ağartıcı içeren temizleyiciler: Bu ürünler güçlü oksitleyiciler içerdiğinden, oksitleyici ortamda koku niteliğini koruyabilen özel parfümler kullanılmalıdır.

Ürün Türüne Göre Parfüm Seçimi

Ürün türü	Ortam ve güçlükler	Koku hedefi	Sınanması gereken noktalar
Toz çamaşır deterjanla rı	Alkalilik, ağartıcılar, enzimler; üretim ve ambalajlama sırasında uçucu kayıp	Belirgin bir koku ve kumaş üzerinde uygun kalıcılık	Kararlılık, renk değişimi, yıkama ve kurutma sonrası koku

Ürün türü	Ortam ve güçlükler	Koku hedefi	Sınanması gereken noktalar
Hafif hizmet tipi sıvı deterjanlar	Yüzey aktif maddeler ve miseller; bulanıklık veya viskozite değişimi oluşabilir	Ambalajda ve kullanım sırasında dengeli koku	Berraklık, viskozite, faz ayrılması ve ambalaj kokusu
Kumaş yumuşatıcıları	Asidik ortam, katyonik yüzey aktif madde ve emülsiyon yapısı	Kumaşa iyi tutunma ve kalıcılık	Emülsiyon kararlılığı, viskozite ve kuruma sonrası koku
Yüzey temizleyiciler	Asitler, alkaliler veya solventler; yüzeyde iz oluşabilir	Rahatsız edici kalıntı bırakmadan ferahlık	Çözünme, durulama, yüzeyde iz ve ambalaj uyumu
Elde bulaşık yıkama ürünleri	Yüksek yüzey aktif madde derişimi, köpük ve tekrarlı durulama	Kaplarda yoğun biçimde kalmayan temiz koku	Misellerde çözünme, köpük, ambalaj ve renk değişimi
Hipokloritli ürünler	Yüksek alkalilik, güçlü oksidasyon ve uçucu klorlu türler	Kloru tüketmeden ana kokuyu hafifletmek	Aktif klor kaybı, renk değişimi, gaz oluşumu, kapak ve ambalaj uyumu
Katı sabun	Yüksek pH ve hammadde kokusu taşıyabilen yağlı maddeler	Baz kokusunu örtmek ve depolamada kararlılık	Renklenme, renk göçü, koku değişimi ve yağ hammaddelerinin kalitesi

Aynı parfüm bileşeni ürünün içinde bulunduğu hâlde her aşamada aynı şiddette algılanmayabilir. Bileşenin bir bölümü miseller içinde tutulur, bir bölümü suda çözünür veya yüzeye bağlanır. Buruna hızla ulaşan kısım ise havaya geçen bölümdür.

Kapsüllenmiş Parfümler:

Kapsüllenmiş parfüm kavramı uzun süredir kullanılmaktadır. Bu sistemlerde parfüm, boyutu yaklaşık 1–1000 mikrometre arasında değişebilen kapsüller içine alınır; bazı özel yapılar nanometre ölçeğine kadar küçülebilir. Kapsülün temel görevi parfümü tutmak ve daha uzun bir süre boyunca kontrollü biçimde salmaktır.

Parfüm; kumaştaki sürtünme, su veya nemle temas, sıcaklık artışı ya da taşıyıcı maddenin çözünmesi sonucunda kapsülden salınabilir. Her parçacık nano boyutta değildir; deterjanlarda kullanılan sistemlerin çoğu mikrometre ölçeğindedir. Ayrıca parfüm, gerçek bir kabuk bulunmaksızın bir taşıyıcıya emdirilmiş de olabilir.

Kapsüllenmiş Parfümler Neden Geliştirildi?

- **Üretim veya formül sorunları:** Oksitleyiciler, enzimler, alkali ya da asidik maddeler parfümü olumsuz etkileyebilir.
- **Toz deterjanların uzun süre depolanması:** Parfümün bir bölümü, gözenekli karton ambalajdan geçerek veya plastik ambalajdaki hava kaçakları yoluyla buharlaşıp kaybolabilir.
- **Parfümün formüldeki bazı maddelerle tepkimeye girmesi:** Bu durum kokunun değişmesine veya parfümün oksitlenmesine yol açabilir.
- Tüketicinin, kullanım sonrasında kokunun daha uzun süre kalmasını istemesi.

Bu nedenler, parfümü kapsülleme ve salımını denetleme teknolojilerinin geliştirilmesini sağlamıştır.

Parfüm kapsülü nedir? Parfümü çevreleyen ince bir duvara sahip, çok küçük bir taşıyıcı yapıdır. Boyutu sisteme göre mikrometre ölçeğinde, bazı özel yapılarda ise nanometre ölçeğinde olabilir. Kapsül duvarı aşağıdaki malzemelerden oluşturulabilir:

1. **Organik maddeler:** Bunlar aşağıdaki türlerde olabilen polimerlerdir:
 - Doğal polimerler; örneğin nişasta, bitkisel proteinler ve Arap zıkkı.
 - Sentetik polimerler; örneğin polietilen glikol ve polimetil metakrilat.
2. **İnorganik maddeler:** Nano boyutlu silisyum oksit ve kalsiyum karbonat gibi maddeler.
3. **Organik-inorganik hibrit maddeler:** Kapsül, biri organik diğeri inorganik iki bileşenin birleşiminden oluşur.

Parfümün kapsüllenmesi ve kontrollü salımı



Parfüm ve Kötü Kokular: Örtmek Her Zaman Gidermek Değildir

Parfüm, kötü kokuyu daha güçlü veya daha kabul edilebilir bir kokuyla karıştırarak algılanmasını azaltabilir. Buna örtme ya da maskeleye denir. Ancak bu işlem, kötü kokuyu oluşturan moleküllerin gerçekten ortadan kalktığı anlamına gelmez. Giderme veya nötralizasyon için, koku kaynağına bağlanan, onunla tepkimeye giren ya da oluşmasını engelleyen bir madde gerekir.

Kaynaklar, deterjanlardaki bazı kötü kokuların hammaddelerdeki safsızlıklardan, yüzey aktif maddelerin veya yağların bozunmasından ya da depolama sırasında gerçekleşen tepkimelerden kaynaklanabileceğini belirtmektedir. Bu nedenle en doğru çözüm bazen parfüm dozunu artırmak değil; hammadde kalitesini yükseltmek veya kokunun gerçek nedenini ortadan kaldırmaktır.

Bir Parfümün Deterjandaki Başarısı Nasıl Değerlendirilir?

Parfümü yalnızca hammadde şişesinde koklamak yeterli değildir. Doğru değerlendirme birkaç aşamadan oluşur: ürün üretimden sonra koklanır, depolama boyunca izlenir, seyreltilmiş hâlde veya yıkama sırasında değerlendirilir; ardından kuruma sonrasında kumaş ya da yüzey üzerinde kalan koku ölçülür. Bir parfüm ambalaj içinde çok başarılı görünmesine rağmen kullanım sonrasında zayıf kalabilir; ya da ambalajda hafif algılandığı hâlde kumaş üzerinde iyi bir kalıcılık sağlayabilir.

Bölüm Özeti

Deterjan parfümü, üretimin sonunda eklenen basit bir kokudan ibaret değildir; kimyasal ve duyuşal açıdan karmaşık bir sistemdir. Başarısı; bileşenlerinin kararlılığına, çözünürlüğüne ve fazlar arasındaki dağılımına, pH'a, oksitleyicilere ve ısıya dayanımına, ayrıca ambalaj, yüzey aktif maddeler ve temizlenen yüzeyle kurduğu etkileşimlere bağlıdır.

Bu nedenle parfüm seçimi, ürünün yapısı ve kullanım koşulları dikkate alınarak başlamalı; parfüm nihai formül içinde, depolama ve kullanım boyunca sınanmalıdır. Çözüm bazen parfümü değiştirmek, ekleme yöntemini yeniden düzenlemek veya bir taşıyıcı ya da kapsül kullanmaktır. Bazı durumlarda ise kötü kokuyu yalnızca örtmeye çalışmak yerine kaynağını ortadan kaldırmak gerekir.

Bölüm 6: Renklendiriciler

Renklendiriciler, sabun ve deterjanlara belirgin bir görsel kimlik kazandırmak, görünümlerini iyileştirmek ve tüketicinin farklı türleri, kokuları ve kullanım alanlarını ayırt etmesini kolaylaştırmak için kullanılır. Renk; bazı hammaddelerin istenmeyen doğal rengini gizlemek veya ferahlık ve temizlik izlenimi vermek amacıyla da kullanılabilir. Bununla birlikte bir renklendiricinin başarısı yalnızca üretim anındaki güzelliğiyle ölçülmez. Üretim, depolama ve kullanım boyunca renk tonunu koruması; diğer bileşenlerle tepkimeye girmemesi; çökmemesi ve kumaşları ya da yüzeyleri lekelememesi gerekir. Renklendirici (colorant) terimi; çözünebilen boyar maddeleri (dyes), çözünmeyen pigmentleri (pigments), polimerik renklendiricileri ve diğer türleri kapsayan genel bir addır. Bu nedenle üretici yalnızca estetik açıdan uygun bir renk seçmekle yetinmemeli; ürünün yapısına, pH değerine, saydamlığına, üretim yöntemine ve satılacağı pazarın güvenlik gereklerine uyumlu bir renklendirme sistemi belirlemelidir.

Renge Duyulan İstek

Renk, çok eski dönemlerden beri insanın araçları, giysileri ve yapıları güzelleştirme isteğiyle ilişkilidir; bu işlev zamanla modern sanayi ürünlerine de taşınmıştır. Deterjanlarda renk, süslemenin ötesinde görevler üstlenir: ürünün hızla tanınmasını sağlar, markayı, kokuyu veya kullanım amacını ayırt eder; hammaddelerden kaynaklanan hafif sararmayı ya da bulanıklığı gizleyebilir. Hafif bir renk, ürüne daha homojen ve canlı bir görünüm kazandırmak için de kullanılabilir. Ancak belirli bir renk

ile belirli bir psikolojik duygu arasındaki ilişki değişmez bir kural değildir. Tüketicinin kültürü, önceki deneyimleri, ambalajın rengi, ürünün türü ve pazar bu algıyı etkiler. Örneğin mavi renk bir üründe temizlik ya da serinlik simgesi olarak algılanırken başka bir pazarda farklı bir anlam taşıyabilir. Bu nedenle renk yalnızca üreticinin kişisel izlenimine göre seçilmemeli; tüketici kabul testleriyle desteklenmeli ve ürünün kimliği, ambalajı ve kokusuyla birlikte değerlendirilmelidir.

Renk Algısı ve Renk Psikolojisi

Renk algısı üç temel unsurun etkileşimine dayanır: ışık kaynağı, aydınlatılan nesne ve görsel algılama sistemi olan göz. Yüzeyin pürüzsüz veya pürüzlü oluşu, arka planın rengi ve gözlemcinin önceki deneyimleri ya da izlenimleri de rengin nasıl görüldüğünü etkiler.

Munsell sistemi gibi renk sınıflandırma sistemleri, rengi üç temel özelliğe göre tanımlar:

- Renk tonu (Hue): Kırmızı, mavi veya yeşil gibi rengin adını ifade eder.
- Kroma (Chroma): Rengin saflık veya doygunluk derecesini gösterir.
- Değer (Value): Rengin açıklık-koyuluk düzeyini belirtir.

Bunlara ek olarak CIELAB ve CIELCh gibi renk uzayları, rengin nesnel ve hassas biçimde ölçülmesi amacıyla geliştirilmiştir.

Renk algısı nasıl oluşur?



Görünen renk; aydınlatma, yüzey dokusu, arka plan rengi ve gözlemcinin deneyimiyle değişir.

Bu nedenle numune ve standart aynı aydınlatma koşullarında değerlendirilmelidir.

Sabun ve Deterjan Sanayisinde Rengin Tarihi

Sabun ve deterjanlarda renklendirici kullanımının kökleri doğal boyamacılığın ilk dönemlerine uzanır. Yaklaşık MÖ 3000'lerden itibaren Mısır ve Çin gibi uygarlıklarda renk; safran gibi bitkisel kaynaklardan, hayvansal maddelerden ve minerallerden elde edilmiştir.

William Henry Perkin'in on dokuzuncu yüzyılda sentetik mor boyar madde mauveini keşfetmesi, renk sanayisinde büyük bir dönüşüm yaratmıştır. Ardından farklı renk kuvvetine, kararlılığa ve çözünürlüğe sahip çok sayıda boyar madde ve pigment ailesi geliştirilmiş; renklendirici seçimi uzmanlaşmış bir kimya ve sanayi alanına dönüşmüştür. Çamaşır yıkamada geçmişte beyaz kumaşlardaki görünür sarılığı dengelemek için çok az miktarda mavi renk kullanılmıştır. Daha sonra optik parlaticılar veya floresan beyazlatıcılar (optical brighteners) geliştirilmiştir. Bunlar sıradan boyar maddeler değildir: ultraviyole ışığın bir bölümünü soğurup mavimsi görünür ışık olarak yeniden yayar ve kumaşın daha beyaz görünmesini sağlar. Bu nedenle ürünün kendisini renklendirmek ile yıkama sonrasında kumaşın görünümünü iyileştirmek için floresan madde eklemek birbirinden ayrılmalıdır.

Renklendiricilerin Sınıflandırılması

Renklendiriciler, kimyasal özelliklerine ve kullanım biçimlerine göre birkaç sınıfa ayrılabilir:

1. Boyar Maddeler (Dyes):

- Genellikle düşük ile orta arasında molar kütleye ve kullanıldıkları ortamda yüksek çözünürlüğe sahiptir.
- **Örnek:** Gıda sanayisinde kullanılan C.I. Food Blue 2 boyar maddesi.

2. Pigmentler (Pigments):

- Genellikle daha yüksek molar kütleye sahiptir ve kullanıldıkları ortamda çözünmez.
- Çoğunlukla kuru deterjanlar gibi toz formüllerde kullanılır. Homojen dağılım sağlamak için dağıtıcı maddelere ihtiyaç duyar.

3. Polimerik Renklendiriciler:

- Renkten sorumlu molekülün çözünebilen bir polimer zincirine bağlanmasıyla elde edilir. Bu yapı akışkanlık ve kolay dağılım gibi geliştirilmiş özellikler kazandırabilir.

Renklendiriciler, liflerin boyanmasında kullanılan uygulama yöntemine göre de sınıflandırılabilir:

- Asit boyar maddeler: Karboksil veya sülfon grupları gibi gruplar içerir; ipek ve yün gibi protein liflerinin boyanmasında kullanılır.
- Bazik boyar maddeler: Katyonik yapıdadır ve başta akrilik olmak üzere sentetik liflerin boyanmasında kullanılır.

- Solvent ve dispers boyar maddeler (Disperse Dyes): Poliester gibi suda çözünmeyen liflerin boyanmasında kullanılır.
- Direkt ve reaktif boyar maddeler: Pamuk gibi selülozik liflerin boyanmasında kullanılır; boyar madde life fiziksel veya kimyasal yolla bağlanır.
- Küp boyar maddeler (Vat Dyes): Geleneksel olarak pamuğun boyanmasında kullanılır. Önce çözünebilir biçime indirgenir, ardından lif içinde yeniden oksitlenir.

Renklendiriciler, rengi oluşturan kromojenin kimyasal yapısına göre de sınıflandırılabilir. Başlıca örnekler şunlardır:

- Azo renklendiriciler (Azo Colorants)
- Antrakinin renklendiriciler (Anthraquinone Colorants)
- Polimetin renklendiriciler (Polymethine Colorants)
- Trifenilmetan renklendiriciler (Triphenylmethane Colorants)
- Heterosiklik analoglar (Heterocyclic Analogs)

Renklendiricilerin adlandırma sistemi de önemlidir. Colour Index (C.I.) numarası gibi ortak tanımlayıcılar; şirketler, laboratuvarlar ve düzenleyici kurumlar arasındaki iletişimi kolaylaştırır. Kimyasal maddelerin tanımlanması ve değerlendirilmesi için güvenilir bir başvuru sistemi sunarak renklendirici kalitesinin izlenmesine de katkıda bulunur.

Bu yönüyle Colour Index, boyar madde, boya ve tekstil sanayilerinde temel bir araç; aynı zamanda önemli bir akademik ve bilimsel kaynaktır.

Renklendiricilerin Seçimi ve Performansının Sınanması

Belirli bir uygulama için doğru renklendiriciyi seçerken aşağıdaki etkenler incelenmelidir:

- Çözünürlük:

Gerek saydam sistemlerde gerekse süspansiyonlarda homojen bir renk elde etmek için çözünürlük veya dağılım davranışı uygun olmalıdır.

- Uyumluluk:

Renklendiricinin formüldeki diğer bileşenlerle istenmeyen tepkimelere girmediği doğrulanmalıdır. Örneğin belirli iyonlarla etkileşim, çökelti oluşmasına yol açabilir.

- pH Değişimine Karşı Renk Kararlılığı:

Sabun ve deterjanların pH değeri kuvvetli asidik koşullardan kuvvetli alkali koşullara kadar değişebilir. Bu nedenle kullanılan pH aralığında rengini koruyan bir madde seçilmelidir.

- Isıl Kararlılık:

Üretim veya depolama sırasında yüksek sıcaklıklara çıkılabileceği için renklendiricinin ısı altındaki kararlılığı sınanmalıdır.

- Işığa Karşı Renk Dayanımı (Lightfastness):

Bu özellik özellikle saydam ambalajlarda sunulan sıvı ürünler için önemlidir. Ksenon lambaları veya yapay aydınlatma kullanılarak hızlandırılmış ışık testleri yapılır.

- Depolama ve Kullanım Konuları:

Sıvı renklendiricilere koruyucu eklenmesi ve toz ürünlerde tozuma oluşumunun önlenmesi gibi önlemleri kapsar.

- Lekeleme Olasılığı (Staining):

Giysi veya yüzeyle doğrudan temas edebilen ürünlerde özellikle önemlidir. Kumaş renginde istenmeyen bir değişim oluşmadığını doğrulamak için test yapılmalıdır.

- Üretim adımları da göz önünde bulundurulmalıdır.

Renklendiricinin formüle doğrudan mı ekleneceği, önce seyreltilip seyreltilmeyeceği ve istenen spesifikasyona ulaşmak için dozun nasıl ölçülüp denetleneceği belirlenmelidir.

Test	Ortaya koyduğu özellik	Başarısızlık belirtileri
Çözünürlük ve dağılım	Maddenin ortam içinde yayılma yeteneği	Bulanıklık, renk noktaları veya çökeltme
Uyumluluk	Yüzey aktif maddeler, tuzlar ve polimerlerle etkileşim	Çökelti, viskozite değişimi veya faz ayrılması
pH kararlılığı	Yapının asidik veya alkali ortamda korunması	Renk şiddetinin değişmesi
Isıl kararlılık	Üretim, taşıma ve depolama sıcaklıklarına dayanım	Solma veya renk tonunun değişmesi
Işık dayanımı	Işığa ve saydam ambalaja karşı direnç	Renk şiddetinde azalma
Lekeleme	Rengin kumaşlara veya yüzeylere geçme eğilimi	Durulama sonrasında leke veya kalıcı renk değişimi

Test	Ortaya koyduğu özellik	Başarısızlık belirtileri
Depolama kararlılığı	Nihai ürünün gerçek depolama kararlılığı	Çökelme, mikrobiyal gelişme veya partiler arası farklılık

Rengin Ölçülmesi

İnsan gözü geleneksel olarak renk değerlendirmesinde kullanılsa da cihazlarla yapılan ölçümler daha yüksek doğruluk ve nesnellik sağlar.

Başlıca ölçüm yöntemleri şunlardır:

- Görsel Değerlendirme:

Numune ile standart arasındaki renk karşılaştırması, ASTM standartlarına uygun ışık kabinlerinde (Light Booth) ve standartlaştırılmış aydınlatma koşulları altında yapılır.

- Cihazla Değerlendirme:

Spektrofotometre veya üç boyutlu renk ölçüm cihazı kullanılır. Bu cihazlar CIELAB ve CIELCh gibi sistemlerden yararlanarak renk farkını hassas biçimde ölçer; ΔE renk farkı değeri belirlenebilir ve izin verilen sınır aşıldığında gerekli ayarlamalar yapılabilir.

Sabun ve deterjanlarda renk aynı anda hem işlevsel hem de pazarlamaya yönelik bir unsurdur. Ancak yalnızca ilk görünüme göre seçildiğinde kalite sorunlarına dönüşebilir. Bilimsel seçim; çözünen boyar maddeler, çözünmeyen pigmentler ve polimerik renklendiriciler arasındaki farkı anlamakla başlar. Ardından kimyasal ortam, üretim yöntemi ve ambalaj incelenir; uyumluluk, pH, ısı, ışık ve depolama kararlılığı ile leke bırakmama özellikleri

sınanır. CIELAB gibi sistemlerle yapılan cihaz ölçümleri, renk değerlendirmesini karşılaştırılabilir verilere dönüştürür; ancak standartlaştırılmış aydınlatma altında yapılan görsel değerlendirmenin tamamlayıcısıdır. Teknik testler, güvenlik incelemesi ve yasal gereklilikler birlikte ele alındığında; ürün ömrü boyunca kimliğini koruyan, çekici ve homojen bir renk elde edilebilir, istenmeyen etkilerin önüne geçilebilir.

Bölüm 7

Deterjan Formüllerinde Dezenfeksiyon ve Mikrobiyal Koruma

Günümüzde bazı temizlik ürünlerinin işlevi yağ, toz ve lekeleri uzaklaştırmakla sınırlı değildir. Bu ürünler, mikroorganizma sayısını azaltmak ya da belirli türleri yok etmek amacıyla da tasarlanabilir. Aynı zamanda su bazlı birçok ürünün, depolama ve kullanım sırasında ambalaj içinde bakteri, maya ve küf gelişimini önleyecek içsel bir korumaya ihtiyacı vardır.

Burada birbirinden bütünüyle farklı iki kavramı ayırmak gerekir:

- Dezenfeksiyon: Ürünün zemin, masa veya araç-gereç gibi dış yüzeylerde bulunan mikroorganizmaları öldürmek amacıyla kullanılmasıdır.
- Mikrobiyal koruma: Ambalaj içindeki sıvının, mikroorganizmaların gelişebileceği bir ortama dönüşmesini önlemektir.

Bu nedenle bir temizleyicide koruyucu madde bulunması, o ürünü yüzey dezenfektanı hâline getirmez. Benzer biçimde, ürüne yüzey dezenfeksiyonu özelliği kazandıran bir madde de onu ambalaj içinde yıllarca koruyabilecek nitelikte olmak zorunda değildir.

Birinci Bölüm: Temel Kavramlar

Temizlik, Dezenfeksiyon, Sterilizasyon ve Koruma Arasındaki Fark

Bu alanda birbirine benzeyen çok sayıda terim kullanılır; ancak her birinin anlamı farklıdır.

Terim	Temel anlam	Uygulama alanı
Temizlik (Cleaning)	Kir, yağ ve organik maddelerin uzaklaştırılmasıdır; mikroorganizmaların bir bölümünü mekanik olarak da giderebilir.	Yüzeyler, deri ve araç-gereçler
Sanitasyon (Sanitization)	Mikroorganizma sayısının belirli bir kullanım veya standarda göre kabul edilebilir düzeye indirilmesidir.	Gıdayla temas eden ve diğer yüzeyler
Dezenfeksiyon (Disinfection)	Cansız yüzeylerdeki mikroorganizmaların büyük bölümünün öldürülmesi veya etkisiz hâle getirilmesidir; bütün sporların yok edilmesi şart değildir.	Zeminler, ekipman, mobilyalar ve yüzeyler
Antisepsi (Antisepsis)	Antimikrobiyal bir maddenin deri veya canlı doku üzerinde kullanılmasıdır.	Deri, eller ve tıbbi hazırlık
Sterilizasyon (Sterilization)	Bakteri sporları dâhil canlı kalabilen bütün mikrobiyal yaşam biçimlerinin ortadan kaldırılmasıdır.	Bazı tıbbi ve endüstriyel araçlar
Mikrobiyal koruma (Preservation)	Raf ömrü boyunca ürünün içinde mikroorganizma gelişmesinin önlenmesidir.	Ambalaj içindeki temizleyici veya preparat

Sağlık kaynaklarında dezenfektanlar, cansız nesne ve yüzeylerde kullanılan maddeler olarak tanımlanırken

antiseptikler deri ve canlı dokular üzerinde kullanılır. Sterilizasyon ise dirençli bakteri sporlarını da kapsadığı için dezenfeksiyondan daha ileri bir düzeydir.

Temizlik Neden Dezenfeksiyondan Önce Gelir?

Mikroorganizmalar çoğu zaman yağlara, gıda kalıntılarına, proteinlere, toza ve biyofilmlere tutunur. Bu maddeler dezenfektanın mikrobiyal hücreye ulaşmasını engelleyebilir ya da dezenfektanla tepkimeye girerek etkin maddesinin bir bölümünü tüketebilir.

Bu nedenle çoğu uygulamadaki temel kural şudur:

Önce yüzey temizlenir, ardından dezenfektan belirtilen derişimde ve temas süresinde uygulanır.

Bir ürünün beklenen organik yük altında etkili olduğu kanıtlanmışsa, “tek adımda temizleyen ve dezenfekte eden ürün” olarak kullanılabilir. Ancak bir temizleyici ile dezenfektan maddenin yalnızca aynı formülde bir araya getirilmesi, işlemin kendiliğinden başarılı olacağını göstermez.

Dezenfektanın etkinliği birçok etkene bağlıdır. Bunların başlıcaları şunlardır:

- Etkin madde derişimi.
- Yüzeyin dezenfektanla ıslak kaldığı süre.
- Sıcaklık.
- pH değeri.
- Organik madde ve kir miktarı.
- Su sertliği.
- Mikroorganizmanın türü ve fizyolojik durumu.

- Yüzeyin niteliği ve gözeneklilik derecesi.
- Etkin maddenin formülün diğer bileşenleriyle uyumu.

İkinci Bölüm: Dezenfeksiyonda Kullanılan Maddeler

1. Kuaterner Amonyum Bileşikleri

Kısaca Quats olarak bilinen kuaterner amonyum bileşikleri, dezenfektan yüzey temizleyicilerinde en yaygın kullanılan katyonik maddeler arasındadır.

Başlıca örnekleri şunlardır:

- Benzalkonyum klorür.
- Didesildimetilamonyum klorür.
- Çeşitli alkildimetilbenzilamonyum bileşikleri.

Bu bileşiklerde, organik gruplara bağlı ve kalıcı pozitif yük taşıyan bir azot atomu bulunur. Pozitif yük, molekülün genellikle negatif karakterli mikrobiyal hücre yüzeylerine yönelmesini kolaylaştırır.

Kuaterner amonyum bileşikleri başlıca şu yollarla etki gösterir:

1. Hücre yüzeyine bağlanma.
2. Hücre zarının yapısını bozma.
3. Zar geçirgenliğini artırma.
4. Hücre bileşenlerinin dışarı sızmasına yol açma.
5. Bazı temel enzim ve proteinleri işlevsiz hâle getirme.

Bu bileşiklere dayanan formüller genellikle vejetatif bakterilere, çok sayıda mantara ve lipid zarfı virüslere karşı etkilidir. Bununla birlikte çoğunlukla spor öldürücü değildir; mikobakterilere ve bazı zarfsız virüslere karşı etkinlikleri de daha düşüktür.

Etkinliği Azaltan Etkenler

Quats bileşiklerinin etkinliği şu maddeler ve koşullar nedeniyle azalabilir:

1. Anyonik yüzey aktif maddeler.
2. Sabunlar ve negatif yüklü bazı polimerler.
3. Bazı formüllerde su sertliği.
4. Proteinler ve organik madde kalıntıları.
5. Pamuk ya da selülozik kumaşlar üzerine adsorpsiyon.

Kuaterner amonyum bileşiğinin geleneksel bir anyonik temizleyiciye doğrudan eklenmesi ve etkin kalacağının varsayılması doğru değildir. Pozitif ve negatif yükler arasında çekim oluşabilir; bunun sonucunda kompleksler ya da çöktelti meydana gelir ve dezenfeksiyondan sorumlu serbest madde derişimi azalır.

EDTA gibi şelatlayıcı maddeler, dış zardaki bazı iyonik bağları zayıflatarak belirli dezenfektanların bazı Gram-negatif bakterilere nüfuz etmesini artırabilir.

Benzalkonyum klorür ya da başka bir kuaterner bileşik için bütün ürünlere uygun tek bir kullanım oranı yoktur.

Gerekli derişim; bileşiğin türü, hammaddedeki etkin madde oranı, hedeflenen mikroorganizmalar ve temas süresi gibi birçok etkene bağlıdır.

2. İyodoforlar

İyodoforlar, iyodun polimer veya yüzey aktif madde gibi bir taşıyıcıyla kompleks oluşturduğu sistemlerdir. Taşıyıcı, iyodu tutar ve bir bölümünü çözeltiye kademeli olarak salar.

Povidon-iyot bu grubun en bilinen örneğidir.

Etkinlik, hammaddedeki toplam iyot miktarından çok serbest ya da kullanılabilir iyot miktarına bağlıdır. Kontrollü seyreltme bazen serbest iyot oranını artırabilir; bu nedenle her ürün için belirtilen seyreltme talimatlarına uyulmalıdır.

Deri için ve yüzeyler için ayrı ayrı tasarlanmış iyodoforlar vardır. Deriye yönelik bir ürünün yüzey dezenfeksiyonuna, yüzeye yönelik bir ürünün de deriye kendiliğinden uygun olduğu varsayılmaz.

3. Alkoller

Modern dezenfektanların en önemli sınıflarından biri olan alkoller arasında şunlar bulunur:

- Etanol.
- İzopropanol.

Alkoller, proteinlerin yapısını değiştirerek ve hücre zarlarını bozarak etki gösterir.

Etkinlikleri genellikle su varlığında daha yüksektir. Bu nedenle %100 mutlak alkol, uygun bir sulu çözeltiden mutlaka daha güçlü değildir. Etanol veya izopropanol için birçok dezenfeksiyon uygulamasında yaygın etkin aralık, ürüne ve kullanım amacına bağlı olarak hacimce %60–90'dır.

Alkoller hızlı etki gösterir; ancak bazı sınırlamaları vardır:

- Genellikle bakteri sporlarını öldürmezler.
- Hızla buharlaştıkları için gerekli temas süresini korumak güçleşebilir.

- Yanıcıdır.
- Bazı plastikleri, kauçukları ve yapıştırıcıları etkileyebilirler.
- Derişimleri belirgin ölçüde düştüğünde etkinlikleri azalır.

Bu nedenle bazı küçük ve düzgün yüzeyler için uygun dezenfektanlardır; ancak tam bir sterilizasyon maddesi sayılmazlar.

Oksitleyici Dezenfektanlar

1. Hipokloritler ve Klor Bileşikleri

Sodyum hipoklorit; geniş mikrobiyal etki spektrumu, hızlı etkisi ve düşük maliyeti nedeniyle en yaygın dezenfeksiyon maddelerinden biridir.

Uygun koşullarda hipoklorit şu mikroorganizmalara etki edebilir:

- Bakteriler.
- Mayalar ve küfler.
- Çok sayıda virüs.

Dezavantajları

- Klor, organik maddelerle tepkimeye girer ve etkinliği azalır.
- Özellikle yüksek derişimde veya uzun temas süresinde metalleri aşındırabilir.
- Kumaşların ve yüzeylerin rengini açabilir.
- Isı, ışık ve depolamanın etkisiyle zaman içinde bozunur.
- Asitler veya amonyakla karıştırıldığında zehirli klor gazı açığa çıkarabilir.

Bu nedenle hipoklorit çözeltisi asidik banyo temizleyicileriyle veya amonyak içeren ürünlerle gelişigüzel karıştırılmamalıdır.

Yüzeyde fazla miktarda kan, protein ya da yağ varsa dezenfeksiyondan önce temizlik yapılmalıdır.

Deri üzerinde derişik ev tipi çamaşır suyu kullanılmamalıdır. Hipoklorit içeren bazı seyreltilmiş tıbbi ürünler bulunsa da bunlar bu amaç için özel olarak tasarlanmış ve standardize edilmiş ürünlerdir; ev tipi çamaşır suyuyla aynı değildir.

2. Hidrojen Peroksit

Hidrojen peroksit, hidroksil radikalleri dâhil etkin oksitleyici türler oluşturarak etki gösterir. Bu türler şunlara saldırabilir:

- Zarlarda bulunan lipitler.
- Proteinler ve enzimler.
- Nükleik asitler.
- Diğer temel hücresel bileşenler.

Hidrojen peroksit bakterilere, mayalara, küflere ve virüslere karşı etkili olabilir. Uygun derişim ve temas sürelerinde sporlara karşı da etkinlik gösterebilir.

Bazı hücrelerde hidrojen peroksidi su ve oksijene parçalayan katalaz enzimi bulunur. Ancak dezenfeksiyonda kullanılan derişimler hücrenin koruyucu kapasitesini aşabilir.

Sonunda su ve oksijene parçalanması bir avantajdır; fakat bu özellik, hidrojen peroksit içeren her formülün tahriş edici olmadığı ya da bütün yüzeylerle uyumlu olduğu anlamına gelmez. Yüksek derişimler tahrişe yol açabilir; bazı formüller metalleri, plastikleri ve boyar maddeleri de etkileyebilir.

3. Perasetik Asit

Peroksiasetik asit olarak da adlandırılan perasetik asit, güçlü ve hızlı etkili bir oksitleyicidir.

Çözeltileri çoğunlukla şu bileşenleri içeren kimyasal bir denge sistemi hâlinindedir:

- Perasetik asit.
- Hidrojen peroksit.
- Asetik asit.
- Su.

Perasetik asit; bakterileri, mayaları, küfleri, virüsleri ve sporları kapsayan geniş bir etki spektrumuna sahiptir. Gerekli doz artabilse de organik madde varlığında etkinliğinin önemli bir bölümünü koruyabilir.

Belirli koşullarda bazı paslanmaz çelik kaliteleri ve polimerik malzemelerle uyumlu olabilir. Bununla birlikte bakır, pirinç, normal demir, galvanizli çelik ve bazı başka malzemelerde korozyona yol açabilir.

Perasetik asit bütünüyle kararlı değildir; seyreltmeden sonra bozunma hızı artar.

Üçüncü Bölüm: Dezenfektan Etkinliğinin Değerlendirilmesi

Bir dezenfektan yalnızca kuramsal bileşimine bakılarak değerlendirilemez. Hammadde güçlü görünebilir; ancak parfüm, boyar madde, yüzey aktif madde veya tuzlarla karıştırıldığında etkinliğinin önemli bir bölümünü yitirebilir.

Dezenfeksiyon testlerinin çoğu şu temel aşamalara dayanır:

1. Belirli bir mikroorganizmanın bilinen sayıda hücre içeren süspansiyonunun hazırlanması.
2. Mikroorganizmanın dezenfektan çözeltisine ya da bir yüzey taşıyıcısına yerleştirilmesi.
3. Belirli bir süre ve sıcaklıkta dezenfektana maruz bırakılması.
4. Uygun bir nötralizan kullanılarak dezenfektanın etkisinin durdurulması.
5. Numunenin kültüre alınması ve canlı kalan mikroorganizma sayısının belirlenmesi.
6. Son sayının başlangıç sayısı ile karşılaştırılması.

Nötralizanın Önemi

Temas süresi sona erdiğinde dezenfektanın etkisi durdurulmazsa, mikroorganizmaları deney tüpünde öldürmeye devam edebilir ve gerçektekinden daha yüksek bir etkinlik sonucu ortaya çıkar.

Buna karşılık nötralizan mikroorganizmalar için toksikse onların ölümüne bizzat kendisi yol açabilir.

Bu nedenle iki nokta doğrulanmalıdır:

- Nötralizanın dezenfektanın etkisini gerçekten durdurması.
- Nötralizanın deney mikroorganizmasını öldürmemesi.

Dezenfektanları Test Etme Yöntemleri

1. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Testler

Amerika Birleşik Devletleri'nde cansız yüzeylerin dezenfeksiyonunda kullanılan ürünler, ABD Çevre Koruma

Ajansının (EPA) denetimine tabidir; dezenfektanlar ve sanitasyon ürünleri antimikrobiyal ürün olarak değerlendirilir. Etkinliği kanıtlayan veriler sunulup gerekli tescil alınmadan bir ürün, yüzeyleri dezenfekte ettiği veya belirli mikroorganizmaları yok ettiği iddiasıyla pazarlanamaz.

El dezenfektanları gibi deri üzerinde kullanılan ürünler ise genellikle EPA'nın değil, ABD Gıda ve İlaç Dairesinin (FDA) denetimine tabidir.

Gerekli testler şu etkenlere göre değişir:

- Ürünün türü ve sıvı, sprey ya da mendil gibi uygulama biçimi.
- Yüzeyin türü.
- Hedeflenen mikroorganizmalar.
- Temas süresi.
- Kir ve organik madde varlığı.
- Ambalaj üzerinde yer alması istenen iddia.

Bu nedenle bütün dezenfektanlar için geçerli tek bir test yoktur.

Etkinlik Düzeyine Göre Dezenfektanların Sınıflandırılması

Tıp alanında dezenfeksiyon üç düzeyde sınıflandırılır:

- Düşük düzeyli dezenfeksiyon: Vejetatif bakterilerin çoğunu ve bazı mantarlarla virüsleri yok eder; ancak genellikle mikobakterileri veya sporları ortadan kaldırmaz.

- Orta düzeyli dezenfeksiyon: Vejetatif bakterileri, mikobakterileri ve virüslerle mantarların çoğunu yok eder; fakat bakteri sporlarını öldürmeyi güvence altına almaz.
- Yüksek düzeyli dezenfeksiyon: Mikroorganizmaların neredeyse tamamını yok eder; yalnızca az sayıda, son derece dirençli spor canlı kalabilir.

Bu sınıflandırma temelde sağlık kuruluşlarındaki ekipman ve yüzeylerin dezenfeksiyonuyla ilgilidir; tüm ev tipi temizleyicilere doğrudan uygulanmamalıdır.

Dezenfektanları Test Etme Yöntemleri

A. AOAC Kullanım Seyreltisi Testi (AOAC Use-Dilution Test)

Bu test, sert yüzeylere yönelik sıvı dezenfektanların değerlendirilmesinde kullanılan geleneksel yöntemlerden biridir.

Testin temel aşamaları şöyledir:

1. Bakteriler küçük paslanmaz çelik silindirlerin üzerine yerleştirilir.
2. Bakterilerin yüzeye tutunması için silindirler kurutulur.
3. Silindirler, gerçek kullanım derişimindeki dezenfektan çözeltisine daldırılır.
4. Belirlenen temas süresi boyunca dezenfektanın içinde tutulur.
5. Dezenfektanın etkisini durduran bir madde içeren besiyerine aktarılır.

6. Canlı kalıp gelişebilen bakteri bulunup bulunmadığını belirlemek için numuneler inkübe edilir.

Tüpte gelişme görülmesi, silindir üzerindeki bazı bakterilerin uygulamadan sağ çıktığını gösterir. Gelişme görülmemesi ise dezenfektanın o taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmaları öldürdüğü anlamına gelir.

Yaygın bazı dezenfeksiyon iddialarında ürün 60 taşıyıcıyla sınırlanır ve en az 59'unda başarılı olması istenir. Ancak taşıyıcı sayısı, kabul ölçütü ve kullanılan mikroorganizmalar; iddianın ve test yönteminin türüne göre değişir.

Örneğin hastane dezenfektanları genellikle şu mikroorganizmalara karşı sınırlanır:

- Staphylococcus aureus
- Pseudomonas aeruginosa

Ürünün birden fazla üretim partisi de test edilir. Ürün tek adımda hem temizleme hem dezenfeksiyon iddiası taşıyorsa teste organik madde eklenebilir.

Nötralizanın Önemi

Temas süresi sona erer ermez dezenfektanın etkisi, nötralizan adı verilen uygun bir maddeyle durdurulmalıdır.

Etkisi durdurulmazsa dezenfektan inkübasyon sırasında bakterileri öldürmeyi sürdürebilir ve olduğundan daha etkili

görünebilir. Aynı zamanda nötralizanın kendisinin bakterileri öldürmediği de doğrulanmalıdır.

B. Sert Yüzey Taşıyıcı Testi (Hard Surface Carrier Test - HSCT)

Bu testte belirli miktarda bakteri sert taşıyıcıların üzerine yerleştirilir, kurutulur ve ardından dezenfektana maruz bırakılır.

Temel ilkesi kullanım seyreltisi testine benzer; ancak aşağıdaki değişkenleri denetlemek için daha ayrıntılı işlemler kullanır:

- Taşıyıcı üzerindeki bakteri miktarı.
- Kurutma yöntemi.
- Temas süresi.
- Canlı kalan bakterilerin geri kazanılması.
- Sonucun hesaplanma yöntemi.

Bazı EPA kılavuzlarında sert yüzey taşıyıcı testinde ürünün 60 taşıyıcının en az 58'inde, kullanım seyreltisi testinde ise 60 taşıyıcının en az 59'unda başarılı olması gerekir. Bu nedenle iki yöntemin kabul ölçütleri birbirine karıştırılmamalıdır.

C. MIC ve MBC Testleri

Bu testler çoğunlukla araştırmalarda, klinik laboratuvarlarda ve antimikrobiyal maddelerin incelendiği ilk geliştirme aşamalarında kullanılır.

Minimum İnhibitör Konsantrasyon (Minimum Inhibitory Concentration - MIC)

Gözle görülür bakteri gelişimini engelleyen en düşük madde derişimidir.

Ancak gelişme görülmemesi, bakterilerin mutlaka öldüğü anlamına gelmez; bakteriler canlı kalmış, fakat çoğalmaları geçici olarak durmuş olabilir.

Minimum Bakterisidal Konsantrasyon (Minimum Bactericidal Concentration - MBC)

MIC belirlendikten sonra gelişme görülmeyen derişimlerden numuneler alınır ve antimikrobiyal madde içermeyen yeni bir besiyerine ekilir.

Bakteriler yeniden gelişirse madde yalnızca çoğalmayı baskılamıştır. Yeniden gelişme olmazsa madde bakterileri öldürmüş demektir.

MBC genellikle canlı bakteri sayısında en az %99,9'luk, başka bir deyişle 3 log düzeyinde azalma sağlayan en düşük derişim olarak tanımlanır.

Bu Testlerin Sınırlılıkları

MIC ve MBC testleri etkin maddeleri karşılaştırmak için yararlıdır; ancak nihai temizleyicinin yüzey dezenfektanı olduğunu tek başına kanıtlamaz. Çünkü bu testler genellikle şu koşulları taklit etmez:

- Bakterilerin yüzey üzerinde kuruması.
- Yağ ve proteinlerin varlığı.
- Yüzeyin niteliği.
- Silme veya püskürtmenin etkisi.
- Yüzeyin ıslak kaldığı süre.
- Dezenfektan ile temizleyicinin diğer bileşenleri arasındaki etkileşim.

Bu nedenle nihai ürün, gerçek kullanım biçimine uygun bir yöntemle sınanmalıdır.

D. Nicel Testler

Nicel testlerde yalnızca gelişme olup olmadığı kaydedilmez; dezenfektana maruz kalmadan önceki ve sonraki mikroorganizma sayıları da hesaplanır.

Sonuç genellikle “logaritmik azalma” (Log Reduction) adı verilen birimle ifade edilir.

Sayı bir log düzeyinde azalırsa başlangıç değerinin onda birine iner; başka bir deyişle mikroorganizmaların %90'ı öldürülmüş olur.

Sayı üç log düzeyinde azalırsa başlangıç değerinin binde birine iner; bu da %99,9'luk bir azalmaya karşılık gelir.

Açıklayıcı Örnek

Başlangıç sayısı bir milyon hücre ise:

Logaritmik azalma	Başlangıç sayısı	Azalma katsayısı	Kalan sayı	Azalma oranı
1 Log	1.000.000	10 kat	100.000	%90
2 Log	1.000.000	100 kat	10.000	%99
3 Log	1.000.000	1.000 kat	1.000	%99,9
4 Log	1.000.000	10.000 kat	100	%99,99
5 Log	1.000.000	100.000 kat	10	%99,999
6 Log	1.000.000	1.000.000 kat	1	%99,9999

Tablo, “%99,9 öldürme” ifadesi çok yüksek görünse de başlangıçta bir milyon hücre varsa geride bin hücre kalacağına dikkat çekmektedir.

Gıdayla Temas Etmeyen Yüzeylere Yönelik Sanitasyon Ürünlerinin Testi

ASTM E1153 testi; bazı zemin, duvar ve mobilyalar gibi gıdayla temas etmeyen yüzeylerde kullanılan sanitasyon ürünlerini değerlendirmek amacıyla geliştirilmiştir.

Ürün, bu testte aşağıdaki düzeyin üzerinde bir azalma sağladığında başarılı kabul edilir:

Uygulama yapılmamış kontrol numunesine kıyasla beş dakika içinde %99,9 ya da 3 log azalma.

Ancak bu ölçütün ürünün bir sanitasyon ürünü (Sanitizer) olduğunu gösterdiği, mutlaka bir dezenfektan (Disinfectant) olduğunu kanıtlamadığı unutulmamalıdır. Dezenfeksiyon

iddiasını kanıtlama koşulları daha ağırdır ve ek testler, mikroorganizmalar ve koşullar içerebilir.

2. Avrupa Testleri

Avrupa Teknik Komitesi CEN/TC 216, dezenfektanlar ve antiseptiklerin sınanmasına ilişkin standartları hazırlar ve günceller. EN 14885 standardı, ürünün kullanım alanına ve etkisiz hâle getirdiği iddia edilen mikroorganizma türüne göre hangi testlerin uygun olduğunu açıklayan genel çerçevedir.

Bu standartlar test yöntemlerini birörnek hâle getirerek laboratuvarlar ve ürünler arasında daha doğru ve güvenilir karşılaştırmalar yapılmasını amaçlar.

Avrupa Testlerinin Aşamaları

Testler, maddenin temel etkinliğinin incelenmesiyle başlayan ve gerçek kullanım koşullarına giderek yaklaşan aşamalara ayrılır.

Birinci Aşama: Temel Etkinlik Testi

Bunlar, dezenfektanın belirli sayıda mikroorganizmayla doğrudan karıştırıldığı süspansiyon ortamında gerçekleştirilen ilk testlerdir.

Amaç, madde veya formülün temel antimikrobiyal etkinliğe sahip olup olmadığını belirlemektir. Örneğin en az şu düzeylerde azalma istenebilir:

- **Bakterilerde 5 log; başka bir deyişle bakteri sayısında %99,999 azalma.**

- **Maya veya küflerde 4 log; başka bir deyişle sayılarında %99,99 azalma.**

Ancak temas süresi ve test koşulları, etkinliğin türüne ve kullanılan standarda göre değişir; dolayısıyla bütün testler için geçerli tek bir süre yoktur.

Birinci aşama testleri, ürünün gerçek kullanım koşullarında yüzey veya deri dezenfeksiyonuna uygun olduğunu tek başına kanıtlamaz; yalnızca temel antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğunu gösterir.

İkinci Aşama - Birinci Adım: Kullanım Koşullarını Taklit Eden Süspansiyon Testi

Bu adımda dezenfektan çözelti içinde, ancak gerçeğe daha yakın koşullarda sınanır. Test şu unsurları içerebilir:

- Sertliği belirlenmiş su kullanımı.
- Kir veya protein kalıntılarını temsil eden organik maddelerin varlığı.
- Amaçlanan kullanıma uygun sıcaklık ve temas süresi.
- Ürünün kullanılacağı alanla ilişkili mikroorganizmaların kullanılması.

Başlıca kullanım alanları şunlardır:

1. Hastane ve klinikler gibi tıbbi alanlar.
2. Hayvan çiftlikleri ve veterinerlik kuruluşları gibi veterinerlik alanları.

3. Gıda fabrikaları, mutfaklar, okullar, oteller ve evler gibi gıda, sanayi, ev ve kurumsal kullanım alanları.

Bu alanlar arasındaki fark yalnızca kullanılan bakteri türleriyle sınırlı değildir; test koşulları, temas süresi, kir varlığı ve ürünün uygulama yöntemi de değişir.

İkinci Aşama - İkinci Adım: Pratik Uygulamayı Taklit Eden Test

Bu testler dezenfektanın gerçek kullanım biçimine daha çok yaklaşır. Dezenfektanla mikroorganizmaları yalnızca bir tüpte karıştırmak yerine test, gerçek uygulamaya benzeyen bir model üzerinde yürütülür. Örneğin:

- Sert ve gözeneksiz yüzey.
- Deri veya eller.
- Araç ya da ekipman.
- Kumaşlar ve çamaşırlar.
- Silinerek kullanılan dezenfektan mendiller.

Mikroorganizmaların uzaklaştırılması her zaman yalnızca kimyasal etkiye bağlı olmadığından test, silme ya da ovalama gibi mekanik etkileri de dikkate alabilir.

Örneğin hastane yüzeylerinin dezenfeksiyonuna yönelik bir ürün için genellikle önce tıbbi alana uygun bir süspansiyon testi, ardından ürünün püskürtme, silme veya başka bir yöntemle uygulanışını taklit eden bir yüzey testi gerekir.

Üçüncü Aşama: Saha Testleri

Üçüncü aşama testleri hastaneler, sanayi tesisleri veya veterinerlik işletmeleri gibi gerçek kullanım ortamlarında yapılır.

Amaç, ürünün kontrollü laboratuvar koşulları dışındaki performansını belirlemektir. Ancak Avrupa standartlarında bütün saha testleri için henüz kapsamlı ve birörnek yöntemler bulunmadığından çalışmalar, ürünün niteliğine ve kullanılacağı yere göre tasarlanır.

Test Koşullarının Denetlenmesi

Avrupa standartları, testin aşağıdaki ayrıntılarını titizlikle belirler:

- Kullanılan mikroorganizmaların tür ve suşları.
- Mikrobiyal süspansiyonun hazırlanma yöntemi.
- Mikroorganizmaların başlangıç sayısı.
- Seyreltme suyunun türü ve sertliği.
- Temiz ya da kirli koşulları temsil eden organik maddelerin varlığı.
- Dezenfektanın derişimi.
- Sıcaklık ve temas süresi.
- Belirlenen süre sona erdikten sonra dezenfektanın etkisini durdurma yöntemi.
- Besiyerleri ve inkübasyon koşulları.
- Mikrobiyal azalmanın hesaplanması ve sonucun kabul edilme yöntemi.

Temas süresi bittikten sonra dezenfektanın nötralize edilmesi son derece önemli bir adımdır; çünkü test sırasında mikroorganizmaları öldürmeye devam etmesi, gerçek etkinliğinden daha yüksek bir sonuç verebilir.

Bu koşulların birörnek hâle getirilmesi, testin tekrarlanabilirliğini ve laboratuvarlar arası sonuçların karşılaştırılabilirliğini artırır. Bununla birlikte bir ürünün belirli bir testten geçmesi, bütün koşullarda veya bütün mikroorganizmalara karşı etkili olduğu anlamına gelmez. Kullanım alanına ve ambalaj üzerindeki iddiaya uygun test seçilmelidir.

Etkinlik testlerini geçmek de dezenfektanın pazarlanması için tek başına ruhsat sayılmaz; hedef pazarda geçerli tescil, güvenlik ve mevzuat koşullarının da yerine getirilmesi gerekir.

Dördüncü Bölüm: Deterjanların Mikrobiyal Korunması

Mikrobiyal koruma; ürünün aşağıdaki aşamalarda bakteri, maya ve küf gelişiminden korunmasıdır:

- Üretim.
- Dolum.
- Depolama.
- Taşıma.
- Ambalajın açılması ve ürünün kullanılması.
- Su, eller veya kullanım araçları yoluyla yinelenen bulaşma.

Koruyucu madde kullanımı, iyi üretim uygulamalarının yerini tutmaz. Su, tanklar veya dolum hatları kontamine olmuşsa koruyucu sistem yetersiz endüstriyel hijyeni telafi edemeyebilir.

Temizleyicinin içinde mikrobiyal gelişme şu sonuçlara yol açabilir:

- Kokunun değişmesi.
- Rengin değişmesi.
- Viskozitenin azalması ya da artması.
- Fazların ayrılması.
- Gaz oluşması ve ambalajın şişmesi.
- pH değerinin değişmesi.
- Yüzey aktif maddelerin ya da parfümün bozunması.
- Çökelti veya bulanıklık oluşması.
- Ürün etkinliğinin azalması.
- Bazı durumlarda sağlık riski oluşma olasılığı.

Mikroorganizmalar Ürüne Nasıl Ulaşır?

Başlıca bulaşma kaynakları şunlardır:

- Üretim suyu.
- Hammaddeler.
- Tanklar ve boru hatları.
- Hava ve toz.
- Çalışanlar ve numune alma araçları.
- Ambalajlar ve kapaklar.
- Dökülen ya da sızan ürünün tanka geri verilmesi.
- Uygun olmayan koşullarda dolum yapılması.

Temiz görünen her hammadde mikroorganizmalardan arınmış değildir. Bazı doğal kıvam artırıcılar, parfümler, özütler ve bitkisel kökenli maddeler; saflaştırılmış sentetik maddelere göre daha yüksek mikrobiyal yük taşıyabilir.

Deterjanlarda Kullanılan Koruyucu Maddeler

Koruyucu maddeler, özellikle su bazlı formüllerde, üretim, depolama ve kullanım sırasında ürün içinde bakteri, maya ve küf gelişimini önlemek amacıyla eklenir. Koruyucu madde ilavesi temizleyiciyi yüzey dezenfektanına dönüştürmez; bu maddelerin temel görevi ürünün kendisini mikrobiyal bozulmadan korumaktır.

Koruyucu yalnızca gücüne ya da düşük maliyetine göre seçilmez. Başta şu etkenler dikkate alınmalıdır:

- Ürünün pH değeri.
- Üretim ve depolama sıcaklığı.
- Yüzey aktif madde ve solvent türleri.
- Aminlerin veya oksitleyici ve indirgen maddelerin varlığı.
- Karşı koyulması gereken mikrobiyal spektrum.
- Hedef pazardaki güvenlik ve mevzuat gerekleri.
- Nihai ürün üzerinde yapılan mikrobiyal yüklenme testinin sonuçları.

Suda etkili bir koruyucu, karmaşık bir temizleyiciye eklendiğinde başarısız olabilir. Çünkü bozunabilir, formül bileşenleriyle tepkimeye girebilir veya miseller içinde tutulabilir; böylece mikroorganizmalara karşı etkili olan serbest derişimi azalır.

1. Formaldehit ve Formaldehit Salan Maddeler

Formaldehit, geniş etkinlik spektrumu ve düşük maliyeti nedeniyle geçmişte koruyucu olarak kullanılmıştır. Az miktarda formaldehiti zaman içinde serbest bırakan ve formaldehit salıcılar olarak adlandırılan bileşikler de vardır. Bunlar arasında şunlar bulunur:

- DMDM Hydantoin
- Imidazolidinyl Urea
- Diğer bazı üre ve hidantoin türevleri.

Bu maddeler mikrobiyal hücrenin protein ve enzimleriyle tepkimeye girerek etki gösterir; bu nedenle bakteri, maya ve küflere karşı etkili olabilir.

Tahriş, duyarlanmaya yol açma ve formaldehite maruz kalma olasılığı ile sağlık sınıflandırması ve uyarı etiketi gerekleri nedeniyle formaldehit ve onu salan maddelerin kullanımı giderek daha hassas ve kısıtlı hâle gelmiştir. Bu nedenle etkili ve ekonomik olsalar bile genel olarak en iyi seçenekmiş gibi sunulmamalıdır.

2. Bromonitro Bileşikleri ve Bronopol

Bronopol olarak bilinen 2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol, suda çözünen bir koruyucudur. Bazı temizleyicileri, kumaş yumuşatıcılarını, çamaşır ürünlerini ve ev tipi temizleyicileri bakteriyel bozulmadan korumak için kullanılmıştır. EPA belgelerinde bu ürün grupları için tescilli kullanımlarının bulunduğu belirtilmektedir.

Bronopol birçok bakteriye karşı iyi etkinlik gösterir; ancak maya ve küflere karşı güçlü koruma isteniyorsa başka bir maddeyle birlikte kullanılması gerekebilir.

Kararlılığı pH ve sıcaklıktan etkilenir. Alkali ortamda ve yüksek sıcaklıkta bozunması genellikle hızlanır. Bu nedenle “60 °C'nin altında her zaman kararlıdır” ya da “pH 8'de mutlaka bozunur” biçiminde değişmez bir kural koymak doğru değildir; kararlılık depolama süresine, ürünün bileşimine ve içerdiği safsızlıklara da bağlıdır.

3. İzotiyazolinonlar

İzotiyazolinonlar, ev tipi temizleyiciler, çamaşır ürünleri ve araç bakım ürünleri dâhil su bazlı formüllerde kullanılan en önemli koruyucu sınıflarından biridir. EPA da çeşitli temizlik ürünleri ve endüstriyel uygulamalarda koruyucu olarak kullanıldıklarını belirtmektedir.

Bu sınıf, başlıca şu farklı maddeleri kapsar:

- BIT: Benzizotiyazolinon.
- MIT: Metilizotiyazolinon.
- CMIT/MIT: Klorometilizotiyazolinon ve metilizotiyazolinon karışımı.
- OIT: Oktilizotiyazolinon; daha çok bazı endüstriyel uygulamalarda, filmlerde ve kaplamalarda kullanılır.

Bu maddeler görece düşük derişimlerde etkilidir; ancak kararlılıkları ve mikrobiyal etki spektrumları aynı değildir.

Örneğin:

BIT, çok sayıda su bazlı ürün için uygundur ve bazı alkali formüllerde CMIT/MIT'ye göre daha dayanıklı olabilir.

CMIT/MIT düşük derişimde yüksek etkinlik ve geniş bir spektrum sunar; ancak bazı pH ve sıcaklık koşullarına ve indirgen maddelere karşı daha hassastır.

Su Aktivitesi ve Deterjanların Korunmasındaki Rolü

Sıvı deterjanların mikrobiyal bulaşmaya yatkınlığı incelenirken bakteri, maya ve küf gelişimini üründeki su oranına bağlamak doğal görünebilir. Ancak toplam su miktarı, mikroorganizmaların gelişme yeteneğini tek başına doğru biçimde göstermez. Çünkü mikrobiyal hücre, formüldeki bütün su moleküllerinden aynı ölçüde yararlanamaz. Suyun bir bölümü serbesttir; hareket edebilir ve biyolojik süreçlere katılabilir. Diğer bölümü ise tuzlara, solventlere, yüzey aktif maddelere ya da başka ürün bileşenlerine bağlanmıştır ve mikroorganizmalar için daha az kullanılabilir durumdadır.

Üründeki suyun kullanılabilirlik derecesi “su aktivitesi” kavramıyla ifade edilir ve $a_c w_j$ simgesiyle gösterilir.

Su aktivitesi, üründeki su miktarını değil, suyun bulunduğu durumu, hareket edebilme ve mikrobiyal gelişmede kullanılabilme ölçüsünü gösterir. Bu nedenle su içeriği ile su aktivitesi birbirinden ayrılmalıdır: su içeriği üründeki toplam su oranını, su aktivitesi ise bunun gerçekte kullanılabilir bölümünü açıklar.

Bilimsel olarak su aktivitesi, ürünün üzerindeki su buharı basıncının aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncına oranıdır.

Mikrobiyal hücre, temel işlevlerinin çoğunu sürdürebilmek için suya ihtiyaç duyar. Besinlerin hücreye taşınması, atıkların uzaklaştırılması, enzimlerin çalışması, protein ve nükleik asitlerin sentezi ve hücrenin iç yapısının korunması suya bağlıdır. Su aktivitesi düştüğünde bu süreçler güçleşir; ozmotik fark nedeniyle hücre, suyunun bir bölümünü çevreye kaybedebilir. Bunun sonucunda hücresel etkinlik yavaşlar ve su aktivitesi yeterince düşük olduğunda gelişme durur.

Bununla birlikte gelişmenin durması, mikroorganizmanın mutlaka öldüğü anlamına gelmez. Bazı hücreler veya sporlar çoğalmadan ürün içinde canlı kalabilir ve koşullar değiştiğinde yeniden etkinleşebilir. Örneğin tüketici derişik ürünü suyla seyrelttiğinde veya kullanım sırasında ambalaja su girdiğinde su aktivitesi yeniden yükselir; daha önce durağan durumda bulunan mikroorganizmaların gelişmesine uygun koşullar oluşabilir.

Bütün mikroorganizmalar aynı miktarda kullanılabilir suya ihtiyaç duymaz. Çoğu bakteri, özellikle birçok Gram-negatif bakteri, görece yüksek su aktivitesi ister. Mayalar genellikle daha düşük değerlerde gelişebilir; birçok küf ise su azlığına bakterilerden daha dayanıklıdır. Şeker veya tuz bakımından zengin ve su aktivitesi görece düşük ortamlarda gelişebilen özelleşmiş maya ve küf türleri de vardır.

Yaklaşık olarak, birçok Gram-negatif bakterinin 0,94'ün, çoğu bakterinin ise 0,90'ın üzerindeki su aktivitesine ihtiyaç duyduğu söylenebilir. Bazı mayalar yaklaşık 0,88'de, birçok küf ise 0,80 dolayında gelişebilir. Kuraklığa veya yüksek şeker ve tuz derişimlerine dayanıklı bazı maya ve küfler çok daha düşük

değerlerde, kimi durumlarda yaklaşık 0,60–0,65 aralığında gelişebilir.

Tuzlar, şekerler, suyla karışabilen bazı solventler ve yüksek yüzey aktif madde derişimleri su aktivitesini düşürebilir.

Yüksek viskozite ile düşük su aktivitesini doğrudan ilişkilendirmek yaygın bir hatadır. Gam veya kıvam artırıcı bir polimer çok viskoz bir temizleyici oluşturabilir; buna karşın suyun büyük bölümü mikroorganizmalar için kullanılabilir kalabilir. Viskozite sıvının akmaya karşı direncini, su aktivitesi ise suyun termodinamik durumunu açıklar. Bu nedenle bir ürün koyu kıvamlı olduğu hâlde bakteri ya da küf gelişmesine izin verebilir.

Aynı durum katı madde oranı için de geçerlidir. Bazı maddeler su aktivitesini diğerlerinden daha fazla etkilediği için yüksek katı madde oranı, su aktivitesinin gelişmeyi önleyecek düzeye düştüğünü mutlaka göstermez. Dolayısıyla bir ürünün yalnızca derişik, viskoz veya katı maddece zengin olması, kendi kendini koruduğu sonucuna varmak için yeterli değildir.

Bazı derişik deterjanlar; yüksek yüzey aktif madde, tuz, solvent veya glikol içerikleri nedeniyle seyreltilmiş ürünlere göre bulaşmaya daha dirençli olabilir. Ancak bu mutlak bir kural değildir. Dayanıklı bazı mikroorganizmalar ürün içinde yaşayabilir; gelişmeye daha uygun yerel su bölgeleri oluşabilir veya ürün seyreltikten sonra bulaşmaya açık hâlde gelebilir.

Su içeriği yüksek ve pH değeri ılımlı sıvı temizleyiciler ise, özellikle biyolojik olarak parçalanabilen hammaddeler, doğal kıvam artırıcılar veya bazı mikroorganizmaların besin olarak

kullanabileceği organik safsızlıklar içeriyorsa, genellikle bulaşmaya daha yatkındır.

Su aktivitesi, ürün numunesinin kapalı bir hücreye yerleştirildiği özel cihazlarla ölçülür. Ürün ile üzerindeki hava arasında su alışverişi dengeye ulaşıncaya kadar sürer; cihaz daha sonra denge bağıl nemini ölçer ve bunu su aktivitesi değerine dönüştürür. Numunenin üzerindeki denge bağıl nemi %85 ise su aktivitesi yaklaşık 0,85'tir.

Su aktivitesi ürünün bulaşmaya yatkınlığını değerlendirmede önemli bir araçtır; ancak koruyucu sistemin yeterliliğini tek başına göstermez. Su aktivitesi çoğu bakterinin gelişmesini engelleyecek kadar düşük olsa bile dayanıklı bazı maya veya küflerin gelişmesine izin verebilir. Düşük su aktivitesi, gelişmeye elverişli aralığın dışındaki pH ve koruyucu madde varlığı gibi çeşitli etkenler birlikte çalışarak daha güçlü bir koruma sistemi oluşturabilir.

Koruyucu Sistemin Etkinlik Testi

Üreticinin bilinen bir koruyucu maddeyi temizleyiciye ekleyip ürünün mikrobiyolojik açıdan güvence altına alındığını varsayması yeterli değildir. Koruyucu saf suda etkili olabilir; ancak karmaşık bir formüle girdiğinde bozunma, bazı hammaddelerle tepkime, polimerlere bağlanma, parfüm damlacıklarına geçme veya yüzey aktif madde miselleri içinde tutulma nedeniyle etkinliğinin bir bölümünü kaybedebilir.

Bu nedenle doğru bilimsel soru, “Ürün koruyucu madde içeriyor mu?” değil, “Nihai ürünlerdeki koruyucu sistem raf ömrü boyunca bulaşmaya karşı koyabiliyor mu?” sorusudur.

Bu soruyu yanıtlamak için mikrobiyal yükleme testi (challenge test) kullanılır. Bu test, su bazlı ürünlerde koruyucu etkinliğini değerlendiren en önemli uygulamalı yöntemlerden biridir.

Testin temelinde, ürüne bilinen sayıda mikroorganizmanın bilinçli olarak eklenmesi ve bu mikroorganizmaların sayısının belirli bir süre boyunca izlenmesi vardır. Koruyucu sistem etkiliyse mikroorganizma sayısını azaltmalı ya da çoğalmalarını engellemeli ve testin sonraki aşamalarında yeniden gelişmelerine izin vermemelidir.

Bu işlem yalnızca koruyucu maddeyi değil, koruyucu sistemin tümünü sınar. Sonuç; koruyucu, pH, su aktivitesi, tuzlar, solventler, yüzey aktif maddeler, ambalaj ve mikroorganizmalara direnci artıracak ya da azaltabilecek diğer etkenlerden etkilenir.

Test, koruyucunun basitleştirilmiş bir çözeltisi üzerinde değil, satışa sunulacağı biçimdeki nihai ürün üzerinde yapılır. Koruyucu etkinliğinin zamanla azalmadığını doğrulamak için ürünün üretimin hemen ardından ve depolama ya da yüksek sıcaklığa maruz bırakma sonrasında yeniden sınanması gerekebilir.

Yükleme testlerinde, farklı bulaşma kaynaklarını ve mikroorganizma türlerini temsil eden bir grup kullanılır. En sık kullanılan bakteriler arasında *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli* bulunur. Ayrıca *Candida albicans* mayası ile filamentli küf *Aspergillus brasiliensis* de kullanılır.

Bu mikroorganizmaların seçimi rastlantısal değildir. *Staphylococcus aureus* Gram-pozitif bakterileri temsil eder ve insanlardan ya da çevreden ürüne geçebilir. *Escherichia coli* ise Gram-negatif bakterilerin bir örneğidir; sistemin suyla veya yetersiz hijyen uygulamalarıyla ilişkili bazı bulaşma biçimlerine karşı koyma kapasitesini gösterir.

Pseudomonas aeruginosa, su ve nemli ortamlarda yaygın bulunması ve az miktarda besin içeren ortamlarda gelişebilmesi nedeniyle su bazlı ürünlerde özel önem taşır. Tank, boru ve dolum hatlarında biyofilm oluşturabilir ve bazı koruyucu sistemlere karşı görece yüksek dayanıklılık gösterebilir. Bu nedenle sıvı deterjanların korunması değerlendirilirken en önemli mikroorganizmalardan biridir.

Candida albicans mayaları temsil eder ve sistemin bu tür mikroorganizmaların gelişmesini engelleme yeteneğini ölçmek için kullanılır. *Aspergillus brasiliensis* ise bakteri ve mayalardan farklı davranış ve direnç özellikleri gösteren, spor oluşturan filamentli küfleri temsil eder.

Her mikroorganizma, bilinen sayıda canlı hücre veya spor içeren bir süspansiyon olarak hazırlanır. Başlangıçta, azalmanın açıkça ölçülmesini sağlayacak kadar yüksek bir sayı elde etmek üzere ürüne bu süspansiyondan az miktarda eklenir. Birçok yöntemde başlangıç sayısı mililitre veya gram başına yaklaşık 10^5 – 10^6 koloni oluşturan birimdir; ancak kesin değer yonteme ve ürün türüne bağlıdır.

Eklenen süspansiyonun hacmi, ürün özelliklerini değiştirmeyecek kadar küçük olmalıdır. Mikrobiyal inokulumla

birlikte fazla miktarda su eklenirse koruyucu seyrelir, su aktivitesi veya pH değişebilir; bu durumda test artık özgün ürünü temsil etmez.

İnokülasyondan sonra numuneler belirli koşullarda tutulur ve farklı zamanlarda numune alınır. İzleme birkaç gün veya hafta sürebilir; birçok protokolde çoğunlukla 28 güne kadar uzanır. Birden fazla zaman noktasında numune alınması, mikroorganizma sayısının ne hızla azaldığını belirlemenin yanı sıra, başlangıçtaki azalmadan sonra yeniden gelişme olup olmadığını göstermeyi amaçlar.

Numune alınır alınmaz koruyucunun etkisi durdurulmalıdır; bu adım nötralizasyon olarak adlandırılır. Testin en önemli aşamalarından biridir; çünkü koruyucu numune alındıktan sonra, seyreltme veya ekim sırasında mikroorganizmaları öldürmeyi sürdürebilir. Etkisi durdurulmazsa sonuç, ürünün gerçek performansından daha iyi görünebilir.

Bu amaçla koruyucuyu etkisizleştirirken mikroorganizmaları öldürmeyen bir madde veya madde karışımı kullanılır. Nötralizasyon sisteminin görevini yerine getirdiği, yani koruyucuyu durdurduğu ve aynı zamanda canlı kalan hücrelerin geri kazanılmasına izin verdiği uygulamalı olarak doğrulanmalıdır.

Nötralizasyondan sonra numuneler uygun besiyerlerine ekilir ve canlı kalan mikroorganizmaların gelişebileceği koşullarda inkübe edilir. Her canlı hücre ya da küçük hücre grubu görünür bir koloni oluşturur. Sonuçlar, CFU kısaltmasıyla bilinen koloni oluşturan birim cinsinden ifade edilir.

Her zaman noktadaki mikroorganizma sayısı, testin başlangıcındaki sayıyla karşılaştırılır. Azalma logaritmik ölçekte ifade edilebilir. Test bir milyon hücreyle, yani 10^6 ile başlamış ve sayı bin hücreye, yani 10^3 'e düşmüşse bu üç logluk azalma, başka bir deyişle %99,9'luk düşüş demektir.

Ancak koruyucu sistem yalnızca başlangıçtaki azalmaya göre değerlendirilmez. Mikroorganizma sayısı ilk günlerde düşebilir, ardından bazı hücreler yeniden gelişmeye başlayabilir. Yeniden gelişme, ilk sonuç iyi görünse bile sistemin ürünü sürekli koruyamadığını gösterir.

Standart testlerde, çalışmayı birörnek hâle getirmek ve laboratuvarlar arası sonuçları karşılaştırabilmek için resmî kültür koleksiyonlarında korunan, bilinen laboratuvar suşları kullanılır. Ancak bu suşlar fabrika ortamındaki bütün mikroorganizmaları her zaman temsil etmez.

Tank, boru ve üretim suyundaki mikroorganizmalar; koruyucu veya temizleyici kalıntıları ve besin azlığı gibi ağır ve yinelenen koşullara maruz kalabilir. Bu durum, özellikle kimyasal maddelerden koruyan biyofilmler içinde geliştiklerinde, daha dayanıklı suşların baskın hâle gelmesine yol açabilir.

Bu nedenle belirli bir üründe kontaminasyon yineleniyorsa sorumlu mikroorganizmanın üründen, fabrika suyundan veya ekipmandan izole edilerek ürünle birlikte sınanması yararlıdır. Amaç standart suşların yerini almak değil, fabrikadaki gerçek sorunla daha yakından ilişkili ek bir test yapmaktır.

Ürün standart bir testten geçtiği hâlde dayanıklı bir çevresel mikroorganizma ya da çok yüksek mikrobiyal yük nedeniyle üretim sırasında bozulabilir. Bu nedenle yükleme testi sonuçları; üretim suyu, hammaddeler, tanklar, borular ve dolum hatlarının izlenmesiyle birlikte değerlendirilmelidir.

Ürünün yükleme testinden geçmesi iyi üretim uygulamalarının yerini tutmaz. Koruyucu, makul bulaşma düzeyleriyle baş etmek için tasarlanmıştır; ağır biçimde kontamine tankları veya üretim hatlarındaki kalıcı biyofilmleri telafi etmek için değil.

Bütün deterjan türleri için geçerli tek bir kabul yöntemi yoktur. Derişik alkali temizleyici, elde bulaşık yıkama sıvısından; kumaş yumuşatıcı da zemin temizleyicisinden farklıdır. Ürünlerin su oranı, pH değeri, kullanım biçimi, ambalaj türü ve raf ömrü de değişir. Bu nedenle koruyucu etkinlik testi ve kabul ölçütleri her ürünün taşıdığı riske göre tasarlanmalıdır.

Sonuç olarak su aktivitesi ile mikrobiyal yükleme testi, koruma değerlendirmesinin birbirini tamamlayan iki bölümüdür. Su aktivitesi ürünün mikrobiyal gelişmeye ne ölçüde elverişli olduğunu anlamaya yardımcı olur; yükleme testi ise gerçek koruyucu sistemin bulaşmaya direnip direnemediğini ve depolama ile kullanım süresince yeniden gelişmeyi önleyip önleyemediğini gösterir.

Bölüm 8

Genel Kavramlar: pH - HLB - Viskozite - Yüzey Gerilimi

Deterjan üretimi yalnızca hammaddelerin seçilmesi ve uygun oranlarda karıştırılmasından ibaret değildir. Ürünün üretim, depolama ve kullanım sırasındaki davranışını belirleyen bazı özelliklerin ölçülmesine de dayanır. pH, viskozite ve yüzey gerilimi gibi özellikler birbirinden bağımsız sayılar gibi görünebilir; oysa ürünün kararlılığı, kolay dökülebilmesi, yüzey üzerinde yayılması ve deriyle, ambalajla ve diğer bileşenlerle uyumu doğrudan bu değerlerle ilişkilidir.

Bu bölüm, deterjan üretimine yeni başlayan herkesin bilmesi gereken dört temel kavramı ele alır. Önce ortamın asitlik veya alkaliliğini tanımlayan pH açıklanır. Ardından yüzey aktif maddelerin emülsiyonlardaki davranışını anlamaya yardımcı olan hidrofilik-lipofilik denge (HLB) incelenir. Daha sonra viskozite ve ürünlerin akış davranışı ele alınır; bölüm yüzey gerilimiyle tamamlanır. Amaç denklemleri ezberlemek değil, her ölçümün ne anlama geldiğini ve ürün hakkında hangi bilgileri verdiğini kavramaktır.

Birinci Bölüm: pH Değeri

pH, sulu bir çözeltinin asitlik veya alkalilik derecesini gösteren bir ölçüdür ve çözeltideki hidrojen iyonlarının aktivitesiyle ilişkilidir. Seyreltik çözeltilerde aktivite yaklaşık olarak hidrojen iyonu derişimiyle ifade edilebilir. Bu nedenle temel bağıntı aşağıdaki biçimde yazılır:

$$\text{pH} = -\log_{10} a(\text{H}^+)$$

Yaklaşık pH aralığı	Ortamin niteliği	Açıklayıcı örnekler
7'den düşük	Asidik	Asit çözeltileri ve bazı banyo temizleyicileri
7'ye yakın	Nötr	25 °C'de saf su ve bazı ılımlı temizleyiciler
7'den yüksek	Alkali	Amonyak ve hidrokisit çözeltileri ile birçok çamaşır ve mutfak temizleyicisi

Burada $a(\text{H}^+)$, çözeltideki hidrojen iyonlarının aktivitesini gösterir.

Eğitim amacıyla ve seyreltik çözeltilerde yapılan yaklaşık hesaplarda bağıntı çoğunlukla hidrojen iyonu derişimi kullanılarak aşağıdaki biçimde yazılır:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

Düşük değerler asidik, yüksek değerler ise alkali bir ortamı gösterir. Nötr nokta her koşulda mutlak olarak 7 değildir; ancak 25 °C'deki saf suda yaklaşık 7'dir. Nötr pH değeri sıcaklıkla birlikte bir miktar değişir.

Neden logaritmik bir ölçek olarak adlandırılır?: Ardışık iki değer arasındaki fark basit bir artışı değil, hidrojen iyonu aktivitesinde on katlık değişimi gösterir. Yaklaşık hidrojen iyonu aktivitesi açısından pH = 4 olan bir çözelti, pH = 5 olan çözeltinin on katı; pH = 6 olan çözeltinin ise yüz katı değer taşır.

pH ölçeğinin genellikle 0 ile 14 arasında olduğu söylenir. Bu ifade, normal koşullardaki çoğu seyreltik sulu çözelti için yaygın

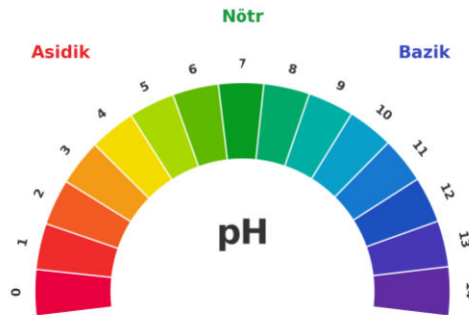
aralığı belirtir; mutlak bir sınır değildir. Çok derişik çözeltilerde 0'ın altında veya 14'ün üzerinde değerler görülebilir.

Deterjan Üretiminde pH'ın Önemi

pH, deterjanın birçok bileşeninin performansını etkiler. Bazı yüzey aktif maddeler yalnızca belirli bir aralıkta daha kararlıdır; bazı koruyucular ise ortam uygun pH aralığından uzaklaştığında etkinliklerinin büyük bölümünü kaybeder. Enzimler, parfümler, boyar maddeler ve ağartıcılar da pH'tan etkilenir. Ayrıca pH, ürünün deri ve yüzeyler üzerindeki güvenliğiyle ve metallerde oluşturabileceği korozyon düzeyiyle ilişkilidir.

pH Nasıl Ölçülür?

pH, ortamın niteliğine göre renk değiştiren boyar maddelerle emdirilmiş indikatör kâğıtlarıyla yaklaşık olarak belirlenebilir. Bu yöntem hızlı kontrol için yararlıdır; ancak üretim kontrolünün gerektirdiği hassasiyeti çoğunlukla sağlamaz. Ürünün kendi rengi veya bulanıklığı da kâğıdın okunmasını güçleştirebilir.



Hassas ölçüm, cam elektrot ve referans elektrodu bulunan elektronik bir pH metreyle yapılır; bu iki elektrot çoğu cihazda tek bir probda birleştirilmiştir. Cihaz, hidrojen iyonu aktivitesiyle ilişkili

potansiyel farkını ölçerek pH değerine dönüştürür. Ancak cihaz doğru biçimde kalibre edilip elektrodun bakımı yapılmadıkça sonuç güvenilir olmaz.



Aşağıdaki tablo, pH metrenin doğru kullanımına ilişkin bazı temel önerileri göstermektedir.

Adım	Ne yapılır?	Neden önemlidir?
Kalibrasyon	Cihaz, numunenin ölçüm aralığına göre pH 4, 7 ve 10 gibi bilinen tampon çözeltilerle kalibre edilir.	Elektrot ve cihazdaki sapmayı düzeltmek için
Sıcaklığın denetlenmesi	Numune ve tamponlar birbirine yakın sıcaklıkta ölçülür ya da sıcaklık telafisi kullanılır.	Elektrot tepkisi ve pH değeri sıcaklıktan etkilendiği için
Elektrodun yıkanması	Elektrot deiyonize suyla durulanır ve ovalamadan, hafifçe kurulanır.	Bir numunenin kalıntılarının diğerine taşınmasını önlemek için

Adım	Ne yapılır?	Neden önemlidir?
Kararlı değerin beklenmesi	Sonuç kaydedilmeden önce okumanın kararlı hâle gelmesi beklenir.	Viskoz veya tuz içeriği yüksek numuneler daha uzun süre gerektirebildiği için
Saklama	Elektrot önerilen saklama çözeltisinde tutulur ve kurumasına izin verilmez.	Ölçüm yapan duyarlı tabakayı korumak için

Numune hazırlama yöntemi belirtilmelidir: Ürün spesifikasyonu hazırlanırken pH'ın ürünün kendisinde mi, yoksa %1 ya da %10'luk çözelti gibi belirli bir seyreltmeden sonra mı ölçüldüğü açıkça yazılmalıdır. Biri derişik üründe, diğeri seyreltilmiş çözeltide ölçülmüş iki değer karşılaştırılmaz.

İkinci Bölüm: Hidrofilik-Lipofilik Denge (HLB)

HLB, yüzey aktif madde molekülünün suyu seven bölümü ile yağ seven bölümü arasındaki dengeyi ifade eder. HLB değeri yükseldikçe hidrofilik karakter artar; düşük değerler ise lipofilik karakterin güçlendiğini gösterir. Bu kavram temelde emülgatör seçimine yardımcı olmak için kullanılır. Temizleme gücünün doğrudan bir ölçüsü değildir ve herhangi bir formülün kararlılığını tek başına öngörmeye yetmez.

Yaklaşık HLB aralığı	Yaygın kullanım
1–3	Bazı sistemlerde köpük kesiciler
3–6	Yağ içinde su (W/O) emülgatörleri
7–9	Bazı uygulamalarda ıslatıcı maddeler
8–18	Su içinde yağ (O/W) emülgatörleri

Yaklaşık HLB aralığı	Yaygın kullanım
13–15	Belirgin hidrofilik karakter taşıyan ve çeşitli temizlik uygulamalarında kullanılan maddeler
15–18	Bazı uçucu yağlar ve az çözünen maddeler için çözündürme yardımcıları

HLB değerini hesaplamak için çeşitli yöntemler vardır. Burada bunlardan ikisi açıklanacaktır.

İyonik Olmayan Maddeler İçin Griffin Yöntemi

Griffin, özellikle birçok iyonik olmayan yüzey aktif madde için kullanılan ve değerleri çoğunlukla 0 ile 20 arasında değişen yaygın bir ölçek geliştirmiştir. HLB, hidrofilik kısmın kütlesinin toplam molekül kütlesine oranından hesaplanabilir:

$$HLB = 20 \times \frac{M_h}{M}$$

Burada M_h hidrofilik bölümün kütlesini, M ise toplam molekül kütlesini gösterir.

Birçok etoksillenmiş iyonik olmayan madde için aşağıdaki basitleştirilmiş bağıntı kullanılabilir. Burada E , moleküldeki etilen oksit gruplarının kütlece yüzdesidir:

$$HLB = \frac{E}{5}$$

Örnek olarak, ortalama yedi mol etilen oksit içeren ve yaklaşık $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_7OH$ formülüyle gösterilen lauril alkol etoksilat ele alınabilir. Yaklaşık molar kütlesi 494,7 g/mol, yedi etilen oksit biriminin toplam kütlesi ise yaklaşık 308,35 g/mol'dür.

$$E = \frac{308.35}{494.7} \times 100 = 62.33\%$$

$$HLB = \frac{62.33}{5} = 12.47$$

Değer yaklaşıktır: Ticari bir madde çoğunlukla birbirinin aynı tek bir molekülden oluşmaz; yağ zinciri uzunlukları ve etoksillenme dereceleri bir dağılım gösterir. Bu nedenle hesaplanan HLB, ticari ortalamayı yaklaşık olarak tanımlar.

Davies Yöntemi

Davies yöntemi, her kimyasal gruba hidrofilik veya lipofilik karaktere katkısını gösteren bir sayı verir. Hidrofilik grupların katkıları toplanır ve lipofilik grupların katkıları bu toplamdan çıkarılır:

$$HLB = 7 + \Sigma(H) - \Sigma(L)$$

H, hidrofilik grupların; L ise lipofilik grupların değerlerini gösterir.

Grup	Yaklaşık Davies değeri
SO ₄ Na	38,7
COOK	21,1
COONa	9,4
COOH	2,1
OH	1,9
–O–	1,3
–COO–	2,4
CH, CH ₂ , CH ₃	Her lipofilik grup için 0,475
C ₆ H ₅	Lipofilik katkı olarak 1,66

Sodyum lauril sülfatta (SLS) değeri 38,7 olan hidrofilik bir sodyum sülfat grubu ile CH_3 ve CH_2 türünde on iki karbon grubu bulunur. Her karbon grubu için 0,475'lik lipofilik katkı alınır. Buna göre hesaplama şöyledir:

$$\text{HLB} = 7 + 38.7 - 12(0.475) = 40.0$$

Değer neden 20'yi aştı?: Davies yöntemi, Griffin yöntemiyle yaygınlaşan aynı aralığı kullanmaz. Değerin 40 olması, maddenin HLB değeri 20 olan başka bir maddeden iki kat daha güçlü olduğu anlamına gelmez; Davies sistemindeki kuvvetli hidrofilik iyonik karakteri gösterir. Bu nedenle iki yöntemin sonuçları tek bir ölçekmiş gibi doğrudan karşılaştırılmamalıdır.

Emülgatörlerin Karıştırılması

Bir yağın, yağın su içinde dağıldığı kararlı bir O/W emülsiyonu oluşturabilmesi için belirli bir gerekli HLB değerine ihtiyaç duyulabilir. Ara bir değere ulaşmak amacıyla iki emülgatör karıştırılabilir. Emülgatörlerin kütle kesirleri w_1 ve w_2 , toplamı da bir ise karışımın HLB değeri yaklaşık olarak aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır:

$$\text{HLB}_{\text{mix}} = w_1\text{HLB}_1 + w_2\text{HLB}_2$$

Bu bağıntı yararlı bir başlangıç noktasıdır; ancak deneyin yerini tutmaz. İki maddenin hesaplanan HLB değerleri uygun görünse bile kimyasal yapı, sıcaklık, yağ oranı veya tuz ve solventlerin varlığı nedeniyle emülsiyon başarısız olabilir.

Üçüncü Bölüm: Viskozite ve Deterjanların Akış Davranışı

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Sıvı katmanlarının birbiri üzerinde kaymasına karşı koyan iç sürtünmeye benzetilebilir. Suyun viskozitesi düşük olduğu için

kolay akar; bal ise yüksek viskozitesi nedeniyle yavaş akar. Bununla birlikte viskozite tek başına temizleme gücünü göstermez; daha koyu kıvamlı bir ürün kiri uzaklaştırmada mutlaka daha etkili değildir.

Dinamik viskozitenin SI birimi paskal-saniyedir. Endüstride milipaskal-saniye veya santipuaaz da kullanılır. Birimler arasındaki ilişki şöyledir:

$$1 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 1 \text{ cP}$$

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1000 \text{ cP}$$

Suyun 20 °C dolayındaki viskozitesi yaklaşık 1 santipuaazdır. Balın ve bazı jellerin viskozitesi ise binlerce, hatta on binlerce santipuaaza ulaşabilir. Bu nedenle viskozite değeri verilirken sıcaklık mutlaka belirtilmelidir.

Newtonyen ve Newtonyen Olmayan Akışkanlar

Newtonyen akışkanlarda, sıcaklık ve basınç sabitken viskozite uygulanan kayma hızından bağımsızdır. Viskozite; birim alana etki eden kuvvet olarak tanımlanan kayma gerilimi ile sıvı katmanlarının hareket hızındaki değişimi ifade eden kayma hızı arasındaki ilişkiyi kurar:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

η viskoziteyi, τ kayma gerilimini ve $\dot{\gamma}$ kayma hızını gösterir.

Newtonyen olmayan akışkanların viskozitesi sabit değildir. Bu sistemlerde “görünür viskozite” olarak adlandırılan değer, kayma hızına veya kaymanın uygulanma süresine bağlı olarak değişir.

Birçok sıvı deterjan ve jel Newtonyen olmayan akışkan olduğundan, dönel viskozimetrelerle yapılan ölçümlerde cihazın dönme hızı veya mil (spindle) boyutu değiştirildiğinde aynı numune için farklı değerler elde edilir. Bunun nedeni, numuneye uygulanan kayma hızının değişmesidir.

Akış davranışı	Bilimsel açıklama	Yaygın örnek
Newtonyen (Newtonian)	Viskozite sabittir; kayma hızındaki değişimden etkilenmez.	Su ve hafif mineral yağlar
Kaymayla incelen (Shear-thinning)	Kayma hızı, örneğin karıştırma veya pompalama sırasında arttıkça görünür viskozite azalır.	Şampuanlar ve jel ürünler
Kaymayla kalınlaşan (Shear-thickening)	Kayma hızı arttıkça görünür viskozite yükselir ve akışa karşı direnç artar.	Sulu nişasta süspansiyonları ve bazı derişik süspansiyonlar
Akma gerilimi (Yield Stress)	Ürün katı gibi davranır ve yalnızca belirli bir eşiği aşan kuvvet uygulandığında akmaya başlar.	Diş macunu ve ketçap
Tiksotropi (Thixotropy)	Zamana bağlı bir davranıştır; karıştırma sürdükçe viskozite düşer, ürün dinlenmeye bırakıldığında yapısını ve viskozitesini kademeli olarak geri kazanır.	Bazı süspansiyon temizleyiciler ve boyalar

Üründe Viskozitenin Önemi

Viskozite; ürünün dökülmesini, pompalanmasını ve ambalaja doldurulmasını, yüzey üzerinde kalma süresini ve tüketicinin

kıvam algısını etkiler. Çok akışkan bir ürün gerekli temas süresi dolmadan yüzeyden akabilir; aşırı viskoz bir ürün ise yayma, durulama veya dolum işlemlerini güçleştirebilir.

Viskozite; etkin madde derişimini değiştirme, bazı anyonik sistemlere tuz ekleme veya polimer, gam ve reoloji düzenleyiciler kullanma gibi çeşitli yollarla ayarlanabilir. Seçilen yöntem pH, tuzlar, solventler, parfüm ve formülün diğer bileşenleriyle uyumlu olmalıdır.

Viskozite Ölçümü: Viskozite aşığıdaki yöntemlerden biriyle ölçülebilir.

Cihaz	Çalışma ilkesi	En uygun kullanım
Brookfield gibi dönel viskozimetre	Numune içinde dönen milin karşılaştığı direnci ölçer.	Deterjanlarda, özellikle Newtonyen olmayan ürünlerde en yaygın yöntem
Düşen bilyeli viskozimetre	Bir bilyenin yerçekimi etkisiyle sıvı içindeki düşme hızını ölçer.	Görece saydam Newtonyen sıvılar
Ford veya Zahn gibi akış kabı	Belirli hacimdeki sıvının tanımlı bir delikten boşalma süresini ölçer.	Düşük ve orta viskoziteli sıvıların hızlı kontrolü
Reometre	Kayma gerilimi, kayma hızı ve zaman arasındaki ilişkinin tamamını ölçer.	İleri geliştirme çalışmaları ile tiksotropi ve akma geriliminin incelenmesi

Brookfield viskozimetreyle alınan bir sonuç kaydedilirken sıcaklık, mil numarası, dönme hızı, ölçüm öncesi bekleme süresi ve numune hazırlama yöntemi belirtilmelidir. Bunlar ikincil ayrıntılar değildir; özellikle Newtonyen olmayan ürünlerde

bunlardan herhangi biri değiştiğinde sonuç önemli ölçüde farklılaşabilir.

Dördüncü Bölüm: Yüzey Gerilimi

Sıvının iç kısmındaki moleküller, çevrelerindeki diğer moleküller tarafından her yönden çekildiği için üzerlerindeki bileşke kuvvet yaklaşık olarak dengededir. Yüzeydeki moleküller ise sıvı molekülleriyle her yönden çevrili değildir; bu nedenle içeri doğru çeken bir kuvvete maruz kalır. Yüzey gerilimi bu durumdan doğar.

Yüzey gerilimi, sıvı ile hava arasındaki ara yüzeyin birim uzunluğuna etki eden kuvvet olarak tanımlanabilir ve birimi newton/metredir. Yüzey alanını artırmak için gereken enerji olarak da düşünülebilir; bu nedenle joule/metrekare birimi buna eşdeğerdir.

Ara yüzey gerilimi ise su ve yağ gibi iki farklı faz arasındaki sınırdaki aynı özelliği tanımlar. Yağın uzaklaştırılması ve emülsifikasyon açısından ara yüzey gerilimi daha doğrudan önem taşırken yüzey gerilimi; çözeltinin yüzey üzerinde yayılması, damla ve köpük oluşumuyla ilişkilidir.

Kohezyon, Adezyon ve Islatma Kuvvetleri

Kohezyon, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerini; adezyon ise sıvı ile katı yüzey arasındaki çekimi tanımlar. Adezyon baskınsa sıvı yüzeye yayılır ve temas açısı küçülür. Kohezyon baskınsa damla toplanır ve temas açısı büyür. Bu nedenle ıslatma davranışını değerlendirmek için yalnızca yüzey gerilimini ölçmek yeterli değildir; yüzeyin niteliği, pürüzlülüğü ve temizliği de sonucu etkileyebilir.

Yüzey Gerilimini Ölçme Yöntemleri

1. Du Noüy Halkası Yöntemi (Du Noüy Ring)

İnce bir metal halka sıvıya daldırılır ve ardından yukarı çekilir. Cihaz, sıvı filmin halkadan kopması için gereken en büyük kuvveti ölçer. Sıvı halkanın hem iç hem dış çevresine temas ettiği için basitleştirilmiş bağıntı aşağıdaki biçimde yazılır:

$$\gamma = f \times \frac{F}{4\pi R}$$

F en büyük kuvveti, R halkanın yarıçapını ve f geometrik düzeltme katsayısını gösterir.

Hassas ölçümlerde düzeltme katsayısı göz ardı edilmemelidir; çünkü halkanın boyutlarından, sıvının yoğunluğundan ve filmin biçiminden etkilenir. Test verileri girildikten sonra bu katsayıyı çoğu cihaz otomatik olarak hesaplar.

2. Wilhelmy Levhası Yöntemi (Wilhelmy Plate)

İnce bir levha sıvı yüzeyine temas ettirilir ve sıvının levhanın ıslanan çevresine uyguladığı kuvvet ölçülür. Genel bağıntı şöyledir:

$$\gamma = \frac{F}{P \cos \theta}$$

P levhanın ıslanan çevresini, θ ise temas açısını gösterir.

İyi hazırlanmış platin levha gibi bütünüyle ıslanan temiz bir levha kullanıldığında temas açısı sıfıra yaklaşır ve kosinüsü bire yakın olur; böylece bağıntı $\gamma = F/P$ biçiminde sadeleşir. Levhanın ağırlığı ile kaldırma kuvveti çıkarılmalı veya cihaz uygun yöntemle sıfırlanmalıdır.

3. Asılı Damla Yöntemi (Pendant Drop)

İnce bir uçtan asılı bir damla oluşturulur ve biçiminin net bir görüntüsü alınır. Damlanın biçimi, yerçekimi ile yüzey gerilimi arasındaki denge tarafından belirlenir. Yazılım, yüzey veya ara yüzey gerilimini hesaplamak için damlanın biçimini Young-Laplace denklemiyle karşılaştırır. Az miktarda numune gerektirmesi ve su-yağ ara yüzey gerilimini ölçebilmesi yöntemin üstünlükleridir; ancak yoğunluk verilerinin doğruluğuna, görüntü boyutlarının kalibrasyonuna ve ucun temizliğine bağlıdır.

4. Kılcal Yükselme Yöntemi

İnce bir tüp, duvarını ıslatan bir sıvıya yerleştirildiğinde sıvı; yüzey gerilimi kuvveti sıvı sütununun ağırlığıyla dengeleninceye kadar tüpün içinde yükselir. Basitleştirilmiş durumda değer aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır:

$$\gamma = \frac{h \Delta \rho g r}{2 \cos \theta}$$

h sıvının yükselme yüksekliğini, $\Delta \rho$ sıvı ile çevresindeki faz arasındaki yoğunluk farkını, r ise tüpün yarıçapını gösterir.

Bu yöntem tüpün temizliğine, yarıçapının doğruluğuna ve temas açısına son derece duyarlıdır. Yüzeye ulaşması zaman alan yüzey aktif maddeleri içeren sistemlerde ölçüm yavaş da olabilir.

Dinamik Yüzey Gerilimi ve Kritik Misel Derişimi

Yüzey aktif madde molekülleri her zaman yüzeye anında ulaşmaz. Bu nedenle saniyenin çok küçük bir bölümünden sonra ölçülen değer ile birkaç dakika sonraki değer farklı olabilir. İlk ölçüm dinamik yüzey gerilimi, kararlı duruma ulaşıldıktan sonraki ölçüm ise denge yüzey gerilimi olarak adlandırılır. Dinamik ölçüm

püskürtme, köpük oluşturma ve baskı gibi hızlı işlemlerde; denge ölçümü ise çözeltinin son özelliklerini incelemeye önem taşır.

Yüzey aktif madde derişimi arttıkça moleküller yüzeyde toplandığı için yüzey gerilimi düşer. Yüzey dolduktan sonra fazla moleküller çözeltinin içinde miseller oluşturmaya başlar ve yüzey gerilimindeki düşüş yavaşlar. Bu değişimin başladığı bölge kritik misel derişimi (CMC) olarak adlandırılır.

Koşullar birörnek hâle getirilmeden sonuçlar karşılaştırılmamalıdır: Sıcaklık, ölçüm süresi, numune derişimi, suyun niteliği ve cihaz temizliği sabit tutulmalıdır. Tuzlar, solventler, parfümler ve safsızlıklar da yüzey gerilimini ve CMC değerini etkiler. Bu nedenle farklı koşullarda elde edilmiş veriler tek bir testin sonuçlarıymış gibi karşılaştırılamaz.

Uygun Ölçüm Yönteminin Seçilmesi

Yöntem	Başlıca üstünlük	En önemli sınırlama
Du Noüy halkası	Düşük ve orta viskoziteli sıvılar için yaygın ve kolaydır.	Düzeltilme katsayısı ve çok temiz bir halka gerektirir.
Wilhelmy levhası	Sürekli izleme ve görece dinamik yüzey gerilimi ölçümü için uygundur.	Temas açısından ve levhanın temizliğinden etkilenir.
Asılı damla	Ara yüzey gerilimi için çok uygundur ve az miktarda numune gerektirir.	Hassas görüntüleme ve analiz ile yoğunlukların bilinmesini gerektirir.
Kılcal yükselme	İlke olarak basittir.	Yarıçap ve temas açısına duyarlıdır; bazı sistemlerde yavaştır.

Kaynakça

1. **Handbook of Industrial Surfactants: An International Guide to More Than 16,000 Products by Tradename, Application, Composition and Manufacturer.** Michael Ash, Irene Ash. Noyes Publications, 1989.
2. **Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Application.** Edited by Jürgen Falbe. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
3. **MR Porter. Handbook of Surfactants.** München: Hanser Publishers, 1994.
4. **Handbook of Surfactants.** M.R. Porter. London: Blackie Academic & Professional, 1991.
5. **Detergent Manufacture.** Marshall Sittig. Noyes Data Corporation, 1979.
6. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 20: Silicon Compounds.** New York: John Wiley & Sons.
7. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 22: Surfactants and Detergent Systems.** New York: John Wiley & Sons.
8. **Rhone-Poulenc Technical Notices.** Internal technical documentation, Rhone-Poulenc.
9. **The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments.** Edited by H.A. Lubs. American Chemical Society Monograph Series. Malabar, FL: Robert E. Krieger, 1955.
10. **The Chemistry of Synthetic Dyes.** Edited by K. Venkataraman. New York: Academic Press, 1978. (8 volumes).
11. **Cosmetic and Drug Preservation: Principles and Practice.** Edited by J.J. Kabara. New York: Marcel Dekker, Inc., 1984.
12. **Reinigung und Desinfektion von Behältern in Spritzreinigungsanlagen.** R. Kreuter. *Seifen, Öle, Fette, Wachse*, Vol. 114, No. 9, 1988.
13. **Russell, A.D., Furr, J.R., & Maillard, J.Y.** "Microbial resistance to biocides: ASM perspective." *ASM News*, American Society for Microbiology, 1997.