

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KOKULU MİKROKAPSÜLLER

Kıymet KEBAPÇI

Danışman: Doç. Dr. Fethiye GÖDE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2012**

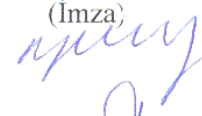
TEZ ONAYI

Kıymet KEBAPÇI tarafından hazırlanan “**Kokulu Mikrokapsüller**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

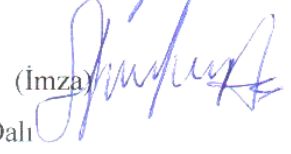
Danışman : Doç. Dr. Fethiye Göde
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

(İmza)


Jüri Üyeleri :
Doç. Dr. Mustafa YAVUZ
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

(İmza)


Yrd. Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY
Süleyman Demirel Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

(İmza)


Prof.Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Mikrokapsüller	1
1.2. Mikrokapsül Üretiminde Fiziko Kimyasal Yöntemler	3
1.2.1. Koaservasyon	3
1.2.1.1. Basit koaservasyon.....	3
1.2.1.2. Kompleks koaservasyon.....	3
1.2.2. Fotoelektrolit çok tabaka ile enkapsülasyon	5
1.2.3. Süper kritik akışkanların hızlı genişmesi ile polimer enkapsülasyonu	5
1.3. Mikrokapsül üretiminde Fiziko Mekanik Yöntemler	6
1.3.1. Eş-ekstrüksiyon	6
1.3.2. Sprey kurutma	6
1.3.3. Akışkan yataklı teknoloji	6
1.3.4. Eğirme Diski	7
1.4. Mikrokapsül Üretiminde Kimyasal Yöntemler.....	7
1.4.1. Konvansiyonel emülsiyon.....	7
1.4.2. Miniemülsiyon	8
1.4.3. Mikroemülsiyon	8
1.4.4. Ters emülsiyon	8
1.4.5. Süspansiyon	9

1.4.6. Dispersiyon	9
1.4.7. Polikondenzasyon	9
1.5. Mikrokapsül Üretiminde Duvar Materyalleri.....	10
1.5.1. Arap zankı.....	10
1.5.2. Jelatin.....	11
1.6. Mikrokapsül Kullanım Alanları.....	13
1.7. Mikrokapsüllemeye Gül ve Faydaları.....	14
2. KAYNAK ÖZETLERİ	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Materyal	19
3.1.1. Mikrokapsülleme için kullanılacak malzemeler	19
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	20
3.2. Yöntem	20
3.2.1. Mikrokapsül üretimi	20
3.2.2. Optimizasyon koşullarının belirlenmesi	21
3.2.3. Üretilen Mikrokapsüllerin Yapılarının Aydınlatılmasında Kullanılan Yöntemler.....	22
3.2.3.1. TGA (Termogravimetrik analiz).....	22
3.2.3.2. FT-IR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi)	22
3.2.3.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	23
3.2.3.4. Optik Mikroskop ile Görüntüleme	23
3.2.3.5. GC-MS (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi)	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	24
4.1. Mikrokapsül Üretim Parametrelerinin Değiştirilmesi.....	24
4.1.1. Gül Yağı Miktarı.....	24
4.1.2. Gül Esansı ve Markası	26

4.1.3. Çapraz bağlayıcının cinsinin ve miktarının değişimi.....	28
4.1.4. Çekirdek Materyali olan Kokunun Değişimi	31
4.1.5. Karıştırıcının Tipi.....	33
4.1.6. Karıştırma Hızları.....	34
4.1.7. pH değişimi ve Zaman	35
4.1.8. Yüzey Aktif Madde Miktarları.....	37
4.1.9. Polimer Oranları.....	41
4.2. FT-IR Analiz Sonuçları.....	44
4.3. TGA Analiz Sonuçları.....	47
4.4. GC-MS Analiz Sonuçları.....	48
5. SONUÇ	51
6. KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	55

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOKULU MİKROKAPSÜLLER

Kıymet KEBAPÇI

Süleyman Demirel Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fethiye GÖDE

Bu tez çalışmasında, kompleks koaservasyon metodu ile jelatin- arap zankı duvar materyaline sahip çekirdek materyali gül esansı olan mikrokapsüller üretilmiştir. Çekirdek materyalinin değişimi, esansın markası, polimer oranları, yüzey aktif madde miktarları, yüzey aktif maddenin cinsi, çapraz bağlayıcının cinsi ve miktarı, karıştırıcının tipi ve cinsi, çözelti pH'ı ve proses süresi gibi parametrelerin mikrokapsüllenmeye olan etkileri araştırılmıştır. Kokulu mikrokapsül üretimi için en uygun çekirdek materyalinin gül esansı, çapraz bağlayıcının glutaraldehit ve en uygun polimer oranlarının 1:1 olduğu belirlenmiştir.

Üretimi yapılan mikrokapsüllerin morfoloji ve oluşumları optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir. Ayrıca gül kokusunun kapsüllenmesini açıklama ve mikrokapsüllerin yapısını kimyasal olarak incelemek için fouier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA), gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) analizleri uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mikrokapsül, kompleks koaservasyon, gül, jelatin-arap zankı

2012, 55 Sayfa

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

FLAVOR MICROCAPSULES

Kıymet KEBAPÇI

**Suleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assos. Prof. Dr. Fethiye GÖDE

In this thesis, microcapsules with gelatin and gum arabic shell and essence of rose core material were prepared by complex coacervation. The effects of the parameters such as core material type, essence brand, polymer ratio, surfactant quantity and type, cross-linker quantity and type, mixer quantity and type, pH of solution and processes time on microencapsulation were investigated. Essence rose as the most suitable core material, glutaraldehyde as the most suitable cross-linker and 1:1 as the most suitable polymer ratio were determined for flavor microcapsule production.

Morphology and formation of microcapsules were investigated by optical microscope and scanning electron microscopy (SEM). In addition fourier transformation infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis were carried out to explain the microencapsulation of rose essence and investigate the microcapsule structure chemically.

Key Words: Microcapsule, complex coacervation, rose, gelatin- gum arabic

2012, 55 Pages

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, bilgi ve tecrübeleri ile karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan, yol göstericiliğine ve desteklerine her zaman ihtiyaç duyacağım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Fethiye GÖDE'ye teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca mikrokapsüllerin TGA analizlerinde yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Ayşegül UYGUN'a, üretilen mikrokapsüllerin optik mikroskop ile görüntüleme işlemlerinde yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Selma TABUR'a teşekkür ederim.

3036-YL-11 No'lu, "Kokulu Mikrokapsüller" konulu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında da beni yalnız bırakmayan, maddi ve manevi her konuda destek olan canım annem ve babama sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Kıymet KEBAPÇI
ISPARTA, 2012

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Mikrokapsül görüntüsü	2
Şekil 1.2. Kompleks koaservasyon metodunun genel gösterimi.....	4
Şekil 1.3. Kompleks koaservasyon metodu akış şeması	5
Şekil 1.4. Arap zamburakının genel yapısı	11
Şekil 1.5. Jelatinin Kimyasal Yapısı	13
Şekil 2.1. Nane yağlı mikrokapsüllerin SEM görüntüsü	18
Şekil 4.1. 12 g gül yağı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü.....	25
Şekil 4.2. 8 g gül yağı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü.....	25
Şekil 4.3. 4 g gül yağı kullanılarak üretilen mikrokapsülün SEM görüntüsü	26
Şekil 4.4. Gül yağı kullanılarak üretilen mikrokapsülün optik mikroskop görüntüsü	26
Şekil 4.5. Birinci firmadan temin edilen gül esansı ile gerçekleştirilen deneyin optik mikroskop görüntüsü.....	27
Şekil 4.6. İkinci firmadan temin edilen gül esansı ile gerçekleştirilen deneyin optik mikroskop görüntüsü.....	27
Şekil 4.7. 3mL formaldehit kullanılarak üretilen mikrokapsülün SEM görüntüsü....	29
Şekil 4.8. 5mL formaldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü.....	29
Şekil 4.9. 7mL formaldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü.....	29
Şekil 4.10. 3mLglutaraldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü	30
Şekil 4.11. 5mL glutaraldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü	30
Şekil 4.12. 7mL glutaraldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü	30
Şekil 4.13. Zeytinyağı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü	31
Şekil 4.14. İğde çiçeği kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü	32
Şekil 4.15. Limon esansı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü	32
Şekil 4.16. Nane esansı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü.....	32
Şekil 4.17. Mekanik karıştırıcı ile yapılan deneyin SEM görüntüsü	33
Şekil 4.18. Mikserle yapılan deneyin SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.19. Mikser ve manyetik karıştırıcı ile yapılan mikrokapsüllerin SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.20. Karıştırma hızı yaklaşık 1500 rpm olan mikrokapsüllerin SEM görüntüsü	35
Şekil 4.21. pH 6 ile gerçekleştirilen deneyin SEM görüntüsü	36

Şekil 4.22. pH 9 ile gerçekleştirilen mikrokapsüllerin SEM görüntüsü	36
Şekil 4.23. 1 saat süreyle karışmaya bırakılan mikrokapsüllerin SEM görüntüsü	37
Şekil 4.24. 12 saat süreyle karışmaya bırakılan deneyin SEM görüntüsü	37
Şekil 4.25. SDS % 0,1 olan deneyin SEM görüntüsü	38
Şekil 4.26. SDS % 0,2 olan deneyin SEM görüntüsü	38
Şekil 4.27. SDS % 0,3 olan deneyin SEM görüntüsü	39
Şekil 4.28. SDS % 0,4 olan deneyin SEM görüntüsü	39
Şekil 4.29. SDS % 0,5 olan deneyin SEM görüntüsü	39
Şekil 4.30. SDS % 0,6 olan deneyin SEM görüntüsü	40
Şekil 4.31. SDS % 0,7 olan deneyin SEM görüntüsü	40
Şekil 4.32. SDS % 0,8 olan deneyin SEM görüntüsü	40
Şekil 4.33. SDS % 0,9 olan deneyin SEM görüntüsü	41
Şekil 4.34. Polimer oranı 3:1 olan deneyin SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.35. Polimer oranı 1:3 olan deneyin SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.36. Polimer oranı 1:2 olan deneyin SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.37. Polimer oranı 2:1 olan deneyin SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.38. Polimer oranı 1:1 olan deneyin SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.39. Polimer oranı 1:1 olan deneyin optik mikroskop görüntüsü.....	44
Şekil 4.40. Mikrokapsül ve gül esansının FTIR spektrumu.....	44
Şekil 4.41. Jelatinin FTIR spektrumu	45
Şekil 4.42. Arapzamkının FTIR spektrumu	45
Şekil 4.43. Polimer oranı 1:1 olan mikrokapsülün TGA diyagramı	47
Şekil 4.44. Polimer oranı 1:2 olan mikrokapsülün TGA diyagramı	47
Şekil 4.45. Polimer oranı 1:1 olan mikrokapsüllerin GC-MS kromatogramı	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Tip A ve Tip B Jelatinlerinin Kimyasal Özellikleri.....	12
Çizelge 3.1. Mikrokapsülleme için kullanılacak malzemelerin özellikleri.....	19
Çizelge 3.2. Optimizasyon koşulları	21
Çizelge 4.1. Polimer oranı 1:1 olan mikrokapsüllerin GC-MS kromatogramda yer alan maddeler	49

1. GİRİŞ

1.1. Mikrokapsüller

Mikrokapsülleme, bir katı partikülün, sıvı damlasının veya gaz kabarcığının bir film tabaka oluşturacak maddeyle kaplanmasıdır (Çimen, 2007). Mikrokapsül, polimerik bir duvar ve bu duvar içerisinde hapsedilmiş sıvı maddesinden oluşur. Kapsül duvarı içindeki sıvıya inert olan maddedir. Mikrokapsüllerin boyutları 1-1000 mm arasındadır (Övez ve Yüksel, 2002).

Mikrokapsüller maddelerin mikroskobik seviyede depolanmasını sağlar. Mikrokapsülleme işleminin tamamı esasen birbirinden ayrı üç farklı süreci kapsar. İlk süreç, içerdeki materyalin etrafında bir duvar katmanı oluşturmaktır. İkincisi, içerideki materyalin oluşturulan bu dış duvar katmanından dışarı çıkışını engellemektir. Yanı sıra, dış duvar katmanı içerideki materyale zarar verebilecek istenmeyen materyallerin içeri girişini de engellemelidir. İçerideki materyali dışarıya doğru zaman başlangıcında ve doğru oranda almak ise üçüncü süreç esnasında gerçekleşir (Erikçi, 2010).

Mikrokapsülleme, iç malzemenin yani çekirdeğin iyi bir şekilde kaplanıp çevreden korunmasını sağlayan özel bir paketleme şeklidir. Tarihsel olarak mikrokapsülleme çalışmaları 1930' ların sonunda Dayton, (Ohio)'da bir laboratuvar da Baret Green adlı kimyacının çalışmalarıyla başlamıştır (Çimen, 2007). Kompleks koaservasyonla kapsülleme işlemi 1957' de Green ve Schleicher tarafından başlamıştır, bugün hala kapsül metodu Green ve Schleicher' in metodunu izler (Thies, 2008).

Kokuların mikrokapsüllemesi ise kokunun saklanması amacının yanında var olan kokunun uzun süre kullanılması, çevresel bozunmaya karşı dengeleme, sıvı parfümün katılaşma sayesinde kolay kullanımı, kokunun korunması ya da kokunun yavaş salgılanması amacı ile gerçekleştirilir (Park et al, 2001; Övez ve Yüksel, 2002).



Şekil 1.1. Mikrokapsüle ait şematik görüntü (Çimen, 2007)

Şekil 1.1’de mikrokapsüle ait şematik görüntü yer almaktadır. Görüntüyü incelediğimizde, çekirdek kısmında su sevmez yağ tanecikleri veya parafin, vaks karışımları, kabuk dediğimiz dış kısımda ise polimerik yapı yer almaktadır.

Mikrokapsüllemenin amacını ve nedenlerini genel olarak ifade edecek olursak;

- Sıvıların kolay taşınması için katı hale getirmek
- Uçucu maddelerin buharlaşma kaybını önlemek
- İstenmeyen tat ve kokuyu gizlemek
- Geçimsizliği gidermek
- Atmosfer koşullarından korumak
- Stabilitayı arttırmak

Etki süresini uzatmak gibi nedenlerle kapsüller hazırlanmaktadır (<http://www.bilecik.edu.tr>). Genel olarak mikrokapsülleme yöntemi fiziksel ve kimyasal kapsülleme olarak ikiye ayrılır (Çimen, 2007). Ancak günümüzde fiziksel yöntemler fiziko-kimyasal ve fizikomekanik yöntemler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

1.2. Mikrokapsül Üretiminde Fiziko Kimyasal Yöntemler

1.2.1. Koaservasyon

Koaservasyon, sıcaklık değişmesi, non-solvent ya da tuz eklenmesi, geçimli olmayan başka bir polimerin eklenmesi ya da polimer-polimer etkileşimi sonucu oluşur (<http://www.bilecik.edu.tr>). Polimer-polimer fazının beraberce ayrıldığı bu yöntem, suda çözünmeyen yağların kaplanmasında yani kapsüllenmesinde en uygun yöntemdir (Övez ve Yüksel, 2002). Bu yöntem ilk olarak Jong ve Kruyt tarafından 1930 yılında keşfedilmiş ve iki sisteme ayrılmıştır (Çimen, 2007).

1.2.1.1. Basit koaservasyon

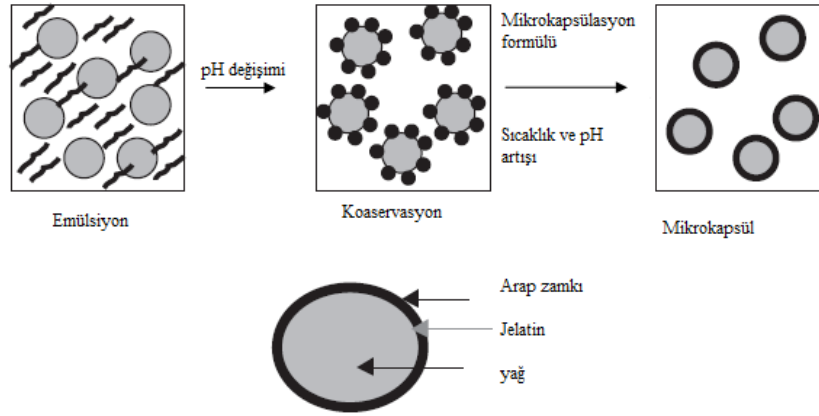
Bu yöntemde suda çözünebilen bir polimer veya solvent olmayan bir çözelti kullanılabilir. Proteinler katı ve sıvı çekirdek malzemesi etrafında suda çözünmeyen duvar oluşumunda kullanılan en yaygın maddedir. Basit koaservasyon yöntemi aşağıdaki gibi sağlanabilir:

- % 10' luk protein çözeltisi suda hazırlanır.
- Yaklaşık 40°C' de çekirdek malzemesi karıştırılarak ilave edilir.
- Son hacme göre % 50-60 oranında % 20' lik sodyum sülfat veya etanol koaservasyonu başlatmak için eklenir.
- Çözeltiyi çözünmez hale getirip ayırmak için sertleştirici olarak gluteraldehit ilavesi yapılır ve pH ayarlanır.
- Oluşan kapsüller yıkanır, kurulanır ve toplanır (Çimen, 2007).

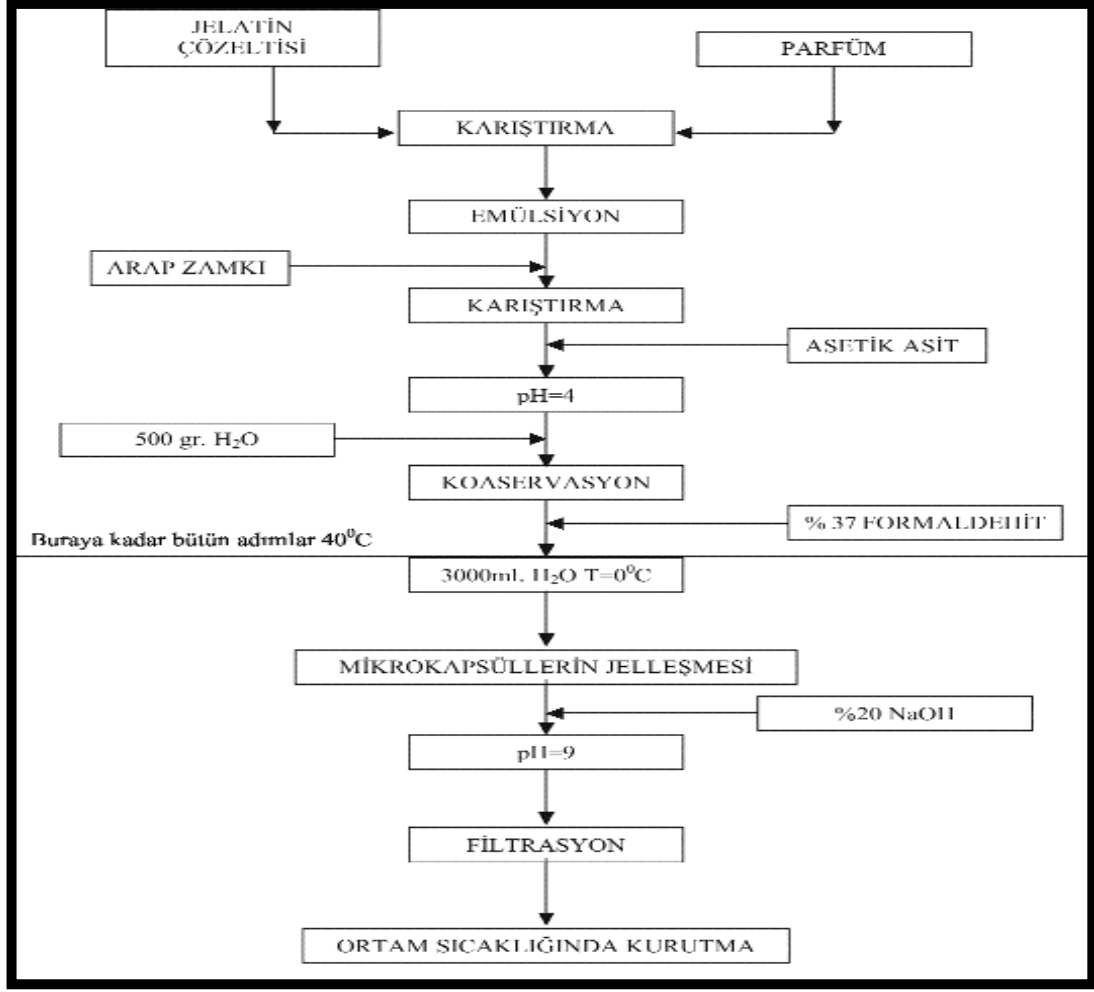
1.2.1.2. Kompleks koaservasyon

Farklı yüklere sahip iki kolloid kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Hidrofilik kolloidin sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra ortama farklı yükteki ikinci kolloid ilave edilmektedir. İkinci kolloidin ilavesinden sonra kolloidler çekirdek malzemesinin etrafında toplanmaktadır (Erkan, 2008). Jelatin-arap zankı, polivinilalkol-kitosan, jelatin-sodyumaljinat, polivinilalkol-sodyumaljinat, polisülfon-N,N-dimetilformamit gibi zıt yüklü kolloidlerle kompleks koaservasyona göre mikrokapsülasyon gerçekleşmektedir.

Bu sistemde önemli nokta, sistemin pH'nın iki kolloidin zıt yüklü olacağı pH aralığında olmasıdır. Çekirdeği saran duvar oluşumu pH ayarı ile sağlanır (Çimen, 2007). Şekil 1.2'de pH değişimi ile oluşan mikrokapsüllerin genel oluşumu yer almaktadır. Şekil 1.2 incelendiğinde ilk olarak duvar materyali ve çekirdek materyali emülsiyon oluşturulmuş, diğer duvar materyali ortama ilave edilerek uygun pH değişimi ile çekirdeği saran kabuk oluşumu sağlanılmıştır. Son aşamada ise mikrokapsülasyon formülü, uygun sıcaklık ve pH ayarı ile mikrokapsül oluşumu sağlanılmıştır. Şekil 1.3'de kompleks koaservasyon metodunun akış şeması (formülü) yer almaktadır.



Şekil 1.2. Kompleks koaservasyon metodunun genel gösterimi (Madene et al., 2006)



Şekil 1.3. Kompleks koaservasyon metodu akış şeması (Övez ve Yüksel, 2002)

1.2.2. Fotoelektrolit çok tabaka ile enkapsülasyon

Elektrik yüklü taneciklerin tabaka elektrostatik kaplama yöntemi ile kaplanmasıdır. Bu tekniği kullanılarak nano taneciklerin, iyonik boyaların ve metal iyonlarının kaplanması mümkündür. Fotoelektrolit tekniği kullanılarak çekirdek içerikli kapsüller üretilebileceği gibi, organik, inorganik veya hibrid taneciklerin içi boşluklu kapsülleri de oluşturulabilir (Alay, 2010).

1.2.3. Süper kritik akışkanların hızlı genişmesi ile polimer enkapsülasyonu

Süper kritik akışkanlar hem gaz hem de sıvıların bazı avantajlı özelliklerine sahip, fazla bir şekilde sıkıştırılmış gazlardır. Örnek olarak süper kritik CO₂, alkanlar (C₂ ile

C4) ve azot oksit (N₂O) son yıllarda dikkat çeken süper kritik akışkanlardır. Bu maddeler çoğu çözelti içinde hidrokarbon benzeri düşük çözünürlüğe sahiptirler ve hidrojen ve azot gibi gazlarla karıştırılabilirler. Basınç veya sıcaklıktaki çok küçük bir değişme süper kritik akışkanların yoğunluklarında büyük değişikliklere neden olmaktadır. Pestisit, pigment, vitamin, tat ve boya gibi değişik maddelerin bu yöntem ile kapsüllenmesi mümkündür. Ayrıca süperkritik CO₂ içerisinde çözünen (parafin vaks, akrilat, polietilen glikol) veya çözünmeyen (protein, polisakkarit) maddeler duvar maddesi olarak kullanılabilirler (Alay,2010).

1.3. Mikrokapsül Üretiminde Fiziko Mekanik Yöntemler

1.3.1. Eş-ekstrüksiyon

Bu yöntemde, es merkezli bir tüp içerisinde merkezde çekirdek, kenarlarda ise duvar maddesi olacak şekilde her iki madde aynı anda bir pompa vasıtasıyla püskürtülmekte ve tüpün ucundaki titreşim hareketi ile damlalar oluşturulmaktadır. Daha sonra duvar, çapraz bağlayıcı, soğutma veya çözelti buharlaştırma ile sertleştirilmektedir (Alay, 2010).

1.3.2. Sprey kurutma

1927 başlarında A. Bolk Roberts tarafından sakız ile yağı sprey kurutmaya kaplanmış ve daha sonraki yıllarda bu alanda büyük gelişmeler yaşanmıştır. Sprey kurutma yöntemi çok yönlü ve uygulama olarak çok kolaydır fakat yüksek hammadde ve işletim maliyeti, yüksek sıcaklık ve çözücü kullanımı gibi dezavantajları vardır (Çimen, 2007).

1.3.3. Akışkan yataklı teknoloji

Katı veya gözenekli taneciklerin enkapsülasyonu için kullanılmaktadır. Sıvı kaplama maddesi taneciklerin üzerine püskürtülmekte ve hızlı buharlaşma tanecikler üzerindeki dış tabakanın oluşumuna yardımcı olmaktadır.

Üstten püskürtme, alttan püskürtme ve teğetsel püskürtme olmak üzere farklı akışkan yataklı mikrokapsülasyon yöntemi mevcuttur (Alay, 2010).

1.3.4. Eğirme Diski

Kapsül malzemesi ve öz malzeme eş zamanlı eğirme diskinden damla formundan ayrılır. Diskin altından toplanan malzemelerden kapsüller boyutlama yöntemiyle ayrılır (Çimen, 2007).

1.4. Mikrokapsül Üretiminde Kimyasal Yöntemler

Emülsiyon, süspansiyon veya dispersiyon gibi in-situ polimerizasyon yöntemleri yanında ara yüzey polikondenzasyon yöntemleri en önemli kimyasal mikrokapsülasyon teknikleridir.

Emülsiyon polimerizasyonları heterojen polimerizasyon yöntemleridir. Reaksiyon ortamının her yerinde oluşum üniform değildir. Daha ziyade inert sulu ortamda polimerize olan disperse olmuş kolloid tanecikler içerirler. Üç temel emülsiyon polimerizasyon tipi vardır. Bunlar; konvansiyonel, miniemülsiyon ve mikroemülsiyon polimerizasyonudur (Alay, 2010).

1.4.1. Konvansiyonel emülsiyon

Çoğu emülsiyon polimerleri konvansiyonel emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmektedirler. Bu yöntemde, monomer damlaları sürekli sulu fazda disperse edilir ve yüzey aktif madde kullanılarak kümeleşmeye karşı kolloid olarak kararlı şekilde tutulur. Yüzey aktif madde ayrıca, polimer taneciklerinin başlatıcı üzerinde homojen veya miseller çekirdeklenme oluşturmasını da sağlar.

Konvansiyonel emülsiyon polimerizasyonunda, monomer en azından çok az suda çözünebilir olmalıdır ki böylece, polimer taneciğinin büyümesinde polimerizasyon bölgesine damlalardan monomerin difüzyonuna olanak sunulmuş olsun. Tanecik boyutu mevcut yüzey aktif madde miktarı artırılarak kontrol edilebilmesine rağmen, emülsiyon polimerizasyonunda düşük yüzey aktif madde (tipik olarak % 1-3) gereklidir. Yüzey aktif madde miktarı ne kadar fazlaysa o kadar büyük ara yüzey alanı ve daha küçük tanecik boyutu sağlanır. Baslatıcı derisimi ve katı içeriği (yani monomer fazın sürekli faza oranı) tanecik çapını kontrol etmek için ayarlanabilir. Konvansiyonel emülsion polimerizasyonu ile üretilen taneciklerin tipik boyut oranı

50-500 nm çapına sahiptir. Akrilikler, metakrilatlar, stiren ve vinil asetat monomerler, boya, tekstil bağlayıcı ve yardımcı kimyasalları üretiminde kullanılan en yaygın monomerlerdir (Alay, 2010).

1.4.2. Miniemülsiyon

Miniemülsiyonlar mikron seviyesinin altında (50-500 nm ortalama damla çapı) monomer dispersiyonlardır. Yüzey aktif madde kullanılarak kümeleşmeye karşı kararlı hale getirilirler. Hekzadekan gibi yardımcı stabilize edici madde kullanılarak difüzyonel olarak stabilize edilirler. Miniemülsiyonlar homojenleştirme ile oluşturulurlar. Yoğun kuvvetler ve enerji uygulamaları ile büyük emülsiyonlar daha küçük, çok sayıda damlalara parçalanır. Miniemülsiyon lateks tanecikler tipik olarak 50-500 nm çapında hazırlanırlar. Miniemülsiyonlar genellikle suda sınırlı çözünürlüğe sahip monomerler ile hazırlanırlar. Stiren, metilmetakrilat veya bütül akrilat bunlara örnektir. Miniemülsiyon polimerizasyonu, aşırı hidrofobik monomerler ve diğer suda çözünebilir maddelerin karıştırılabilmesi avantajını sunmaktadır. Bu ise latekslerle birleştirilebilecek geniş bir ürün sınıfında potansiyel olarak faydalı olmasını sağlar (Alay, 2010).

1.4.3. Mikroemülsiyon

Mikroemülsiyonlar termodinamik olarak (süresiz olarak) 100 nm çapından daha küçük kararlı dispersiyon damlalarıdır. Mikroemülsiyonlar çok fazla miktarda (yaklaşık % 10) yüzey aktif madde içeren, monomer ve su karışımından aniden oluşur. Mikroemülsiyon hazırlamak için gerekli yüksek yüzey aktif madde derişimi uygulama açısından dezavantaj olabilir. Mikroemülsiyon polimerizasyonu ile tüm heterojen polimerizasyon metotları içinde en küçük tanecik boyutunu (10 nm'nin altında) üretmek mümkündür (Alay, 2010).

1.4.4. Ters emülsiyon

Ters emülsiyonlar sulu fazın sürekli organik fazda disperse edildiği emülsiyonlardır. Bu sistem aslında konvansiyonel emülsiyonun tersidir. Bu yüzden ters emülsiyon olarak adlandırılır. Organik faz genellikle inert bir hidrokarbondur ve sulu faz akrilamid gibi suda çözünen monomer içerir (Alay, 2010).

1.4.5. Süspansiyon

Süspansiyon polimerizasyonu emülsiyon polimerizasyonu ile ilişkili fakat aynı olmayan heterojen polimerizasyon yöntemidir. Süspansiyon polimerizasyonun konvansiyonel emülsiyon polimerizasyonundan farkı, polimerizasyonu başlatmak için yağda çözünen baslatıcı kullanılmasıdır.

Süspansiyon hazırlamak için suda düşük çözünürlüğe sahip monomerler, su içinde stabilize edici ile karıştırılarak disperse edilirler. Stabilize edici, kümeleşme (bir araya gelme) ihtimalini azaltarak damlaların kolloid kararlılığını sağlar. Süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen tanecikler genellikle 100 µm'den daha büyük çaplıdırlar ve milimetrik çaplara ulaşabilirler (Alay, 2010).

1.4.6. Dispersiyon

Dispersiyon polimerizasyonu başka bir heterojen polimerizasyon sistemidir ve emülsiyon polimerizasyonundan farkı, monomerin sürekli fazda çözünmesi fakat oluşan polimerin çözünmemesidir. Başlatıcının üzerinde, sürekli fazda polimerizasyon baslar ve polimerizasyon ilerlerken oluşan oligomerler çöker ve tanecik oluşturacak şekilde bir araya gelirler. Oluşan tanecikler noniyonik yüzey aktif madde kullanılarak stabilize edilir. Tüm reaksiyon ile kıyaslandığında çekirdeklenme periyodu kısadır ve neticede üniform tanecik boyut dağılımı elde edilir. Dispersiyon polimerizasyonu, konvansiyonel emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen tanecik boyutları arasında boyutlara sahip polimer tanecikleri (1-20 nm) üretmek için kullanılabilir (Alay,2010).

1.4.7. Polikondenzasyon

Mikrokapsül hazırlamak için kullanılan yöntemlerden birisi de emülsiyon sisteminde ara yüzey polimerizasyonudur. Bu işlemde ilk olarak sulu bir fazda, yağ fazında çözünebilir reaktif bir A monomeri ve çekirdek maddesi içeren organik fazın emülsiyonlaştırılması ile damlalar (droplets) oluşturulur. Bu ortama suda çözünebilir monomer B ilave edilerek, monomer A ve monomer B'nin duvar maddesi oluşturmak için misel ara yüzeyinde birbiri ile reaksiyona girmesi sağlanır (Alay, 2010).

1.5. Mikrokapsül Üretiminde Yer Alan Duvar Materyalleri

Polielektrolitler, iyonik olmayan polimerlerden farklı olarak, ana zincire bağlı halde yüklü gruplar bulundurlar. Yüklü grupların tümü eksi yüklü ise bu polimer polianyon, tümü artı yüklü ise polikasyon adını alırlar.

Sentetik yapıda olabildiği gibi polisakkaritler, proteinler ve nükleik asitler gibi doğal polielektrolitler de mevcuttur. Bunların yanı sıra karboksimetilselüloz gibi yarı sentetik polielektrolitler, doğal polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için modifiye edilmesiyle elde edilirler (Çelikkan, 2003).

Mikrokapsül üretiminde aljinatlar, arap zamkı, jelatin gibi doğal polimerler ile polivinil alkol, β -siklodekstrin gibi sentetik polimerler duvar materyali olarak kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında, kokulu mikrokapsüllerin sentezinde doğal polimerlerden olan jelatin ve arap zamkı kullanılmıştır. Bu yüzden polielektrolitlerden yalnızca bu iki polimer hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

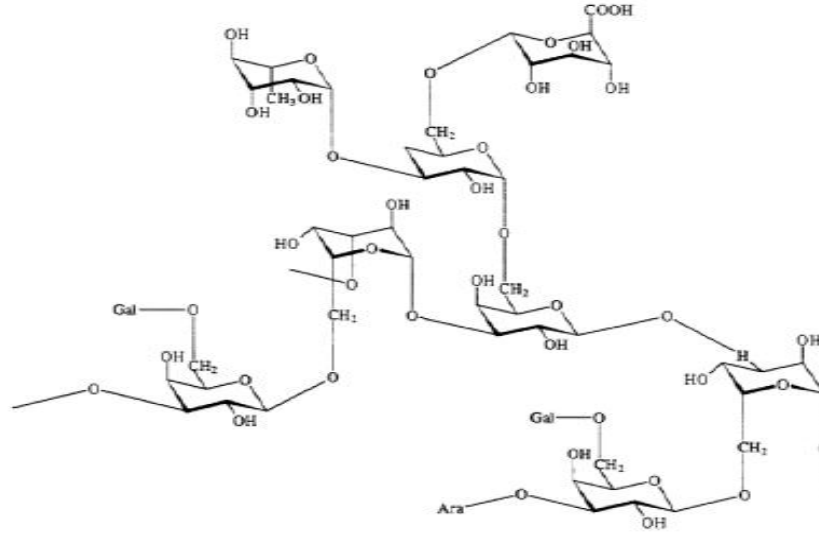
1.5.1. Arap Zamkı

Arabik gum veya arap zamkı olarak bilinen bu madde doğal bir polisakkarit olup, tropikal Afrika’ da bulunan Acacia Senegal ve Acacia Seyal ağaçlarından üretilir. Yapısında çok az protein bulunduran arap zamkı, yüksek oranda suda çözünürlüğe sahip olup, % 50-55 konsantrasyonlarına kadar çözeltiler hazırlanmaktadır. % 40’ ın altındaki konsantrasyonlarda düşük viskozite sergilemektedir. Düşük viskozitede çözeltiler vermesinden dolayı yağ-su emülsiyonlarında önemli kullanım alanı bulmaktadır. Mürekkep ve tekstil sektöründe viskoziteyi kontrol etmek amacı ile kullanılır (<http://www.hammaddeler.com>).

Arap zamkı yumuşak ve tatsızdır. Parfüm ve gıdalarda belirgin bir etkiye sahiptir. Genellikle hidrokolloidlerin difüzyonunu engeller, viskozitelerini düşürür.

Arap zamkı en sık olarak kokuları kapsüllemeye kullanılır. Çözünürlüğü kolay ve düşük viskoziteye sahip olduğu için kapsülleme yönteminde uçucu bileşikleri kaplamada çok iyidir. Ancak arap zamkı gıda da uygulama alanı için sınırlıdır. Çünkü arap zamkı maltodextrin gibi polimerik maddelerden daha pahalıdır.

Arap zımkı ve maltodextrinin karıştırılmasıyla uygun viskozitede kuru spreyleme metodu ile kokulu yağlar mikrokapsülleme yöntemi ile kaplanmıştır. Bu yöntemde duvar materyalleri olan arap zımkı ve maltodextrin partiküllerinin tanecik boyutu 10-200 µm arasındadır (Modene et al., 2006). Şekil 1.4' de arap zımkının yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Arap zımkının genel yapısı(<http://www.habbytakt.com>)

1.5.2. Jelatin

Jelatin, kollajenin hidrolizi ile elde edilen bir proteindir. Yapısal olarak yüksek oranda glisin, prolin ve hidroksprolin aminoasitlerinin içerir. Bu aminoasitler jelatinin üçlü heliks bir yapı oluşturmasında ve jelleşme özelliği kazanmasında oldukça etkilidir (Şekil 1.5).

Termal ve mekanik kararlılığın artması amacıyla çoğunlukla çapraz bağlayıcı olan glutaraldehit ile kullanılır (Akbayırılı, 2007).

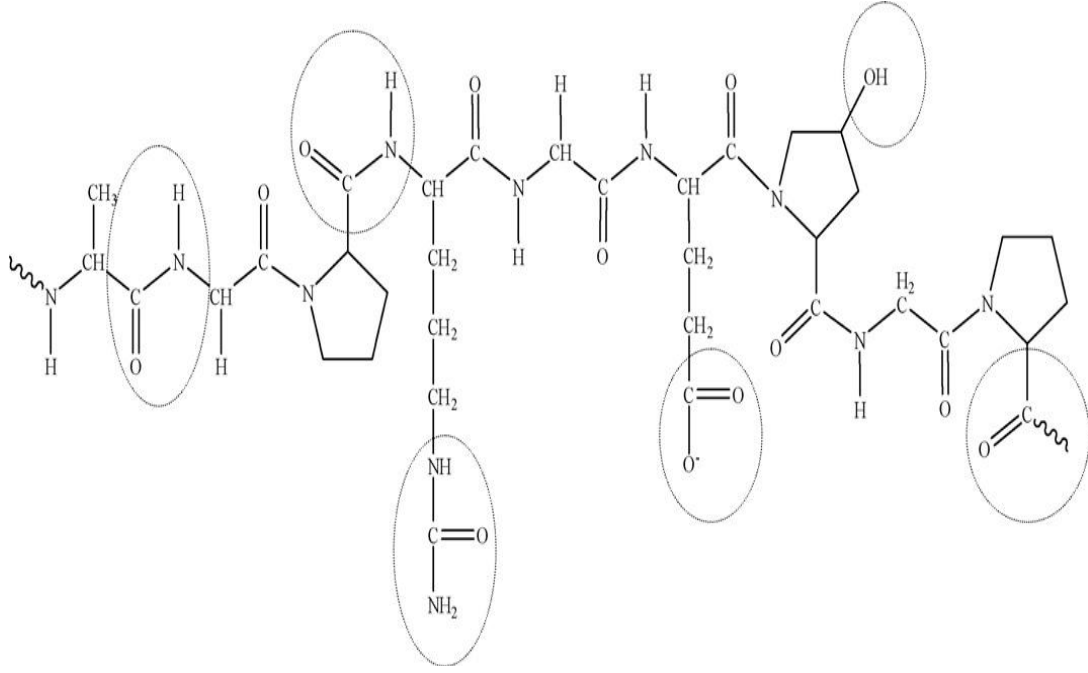
Jelatinin güçlü Şekil alma kabiliyeti, Őeffaf jel oluşturması, esnek film haline gelmesi, hazmının kolay olması, sıcak suda eriyebilmesi ve Şekil alma hassası gıda işlemede, ilaç ve kozmetik ürünlerinde, fotoğrafılıktaki ve kağıt ürünlerinde kullanılan kıymetli bir madde olmasını sağlamıştır. Sulu solusyonda hidrofilik kolloid özellik

göstermektedir. Genellikle tatsız, kokusuz, camsı, kırılğan ve sarı renklidir. En önemli iki özelliği, elastik ve dayanıklı olmasıdır.

Domuz derisi ve kemiğe asidik işlem uygulanarak elde edilen jelatin Tip A ve sığır derisi ve kemiklerden alkali işlem uygulanarak elde edilen jelatin de Tip B olarak adlandırılmaktadır. Jelatin genellikle %84-90 protein, % 1-2 mineral tuzlar, % 8-15 su içermektedir (<http://www.helalvedogal.com>). Çizelge 1.1' de tip A ve tip B jelatinlerinin kimyasal özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Tip A ve Tip B Jelatinlerinin Kimyasal Özellikleri

	Tip A	Tip B
pH	3.8-5.5	5.0-7.5
İzoelektrik nokta	7.0-9.0	4.7-6.0
Jel kuvveti(Bloom)	50-300	50-300
Viskozite(mps)	15-75	20-75



Şekil 1.5. Jelatinin Kimyasal Yapısı (kompleks koaservasyon boyunca polimerizasyondan sorumlu gruplar yuvarlak içindedir) (Güler ve Kut, 2011)

1.6. Mikrokapsüllerin Kullanım Alanları

Eczacılıkta, sağlıkla ilgili ilaç, vitamin, krem, kozmetik gibi bütün ürünlerde, mikrokapsüller son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır (Övez ve Yüksel, 2002).

Günümüzde parfümlerin oksidasyona karşı korunmasında kokulu-parfümlü eşyalarda, basınca hassas kaplama kâğıtlarında, daktilo şeritlerinde, fotoğraf malzemelerinde, gıda ürünlerindeki tat ve koku verici maddelerde, tarımda ilaçlamada, böcek ilaçlarında, yavaş salgılanması istenen gübrelere, boya malzemelerinde, tütün ürünlerinde, korozyon inhibitörlerinin ve canlı hücrelerin kapsüllemesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır (Övez ve Yüksel, 2002).

Tekstille mikrokapsülleri birleştiren akıllı tekstil uygulamaları ile askerlerin ve sporcuların kullandığı ürünlerden ev tekstil sektöründe kullanılan ürünlere (Anti-bakteriyel, stres alıcı, tedavi edici özellik taşıyan yastık, nevresim kılıfı ve çarşaf lar kir, su yağ itici; kötü kokuları absorbe eden döşemelik ve perdelik kumaşlar) vücudu dış etkilere karşı koruyan giysilerden vitamin esanslı kimyasallarla üretilen, cilt bakımı yapan giysilerden ısı yalıtımı ve ısı yönetimi yapan tekstil ürünleri gibi birçok

ürüne son zamanlarda talep artmak da tüketici bu ürünlere daha çok alaka duymaktadır (<http://www.butekom.com>).

Kozmetik ürünlere verilen önem, insanoğlunun gelir düzeyinin artmasıyla ilerleme göstermektedir. Özellikle son yıllarda modanın öncüleri olan bazı firmalar, kendi markalarıyla koku üretmekte ve satmaktadırlar. Ayrıca bu kokuların kendi tasarladıkları kıyafetlerin kumaşları içerisinde hapsolmasını ve her an bu kokuyu yaymasını istemektedirler. İşte bu aşamada, mikrokapsül teknolojisinden faydalanılarak, kötü kokular mikrokapsüller içerisinde hapsedilir ve yine mikrokapsüller içerisinde olan güzel kokular, fiziksel etki sonucunda dışarı salınır. Bu konuda birçok firma, arge çalışmaları yapmakta ve yeni ürünlerini piyasaya sunmaktadır.

Konuyla ilgili olarak araştırmalarını sürdüren Cognis firmasının üretmiş olduğu Cyclofresh™ kötü kokuları daha oluşmadan önlemektedir. Bunu da deride kötü kokuya neden olan teri önleme özelliği ile yapmaktadır. Buradaki mekanizma nişastadan alınan dairesel glikoz molekülleri olan siklodekstrine dayanmaktadır. Bu depolama özelliğini optimum şekilde kullanabilmek için Cyclofresh™ siklodekstrini iki amaçla kullanır: Birincisi güzel kokuları daha sonra açığa vermek için depolamak, ikincisi ise terin rahatsız edici koku salgılamasına neden olan organik molekülleri alıkoymaktır (Coşkun, 2007).

1.7. Mikrokapsüllemeye Gül ve Faydaları

Günümüzde koku ile tedavi yöntemleri oldukça revaçtadır. Türk tıp tarihinde İbn-i Sina ve Biruni gibi ünlü tıp âlimleri, birçok bitki ve kokusu gibi, gülün de birçok hastalığı önleyici ve giderici olduğunu söylemiş ve hastalar üzerinde uygulamışlardır. Bu âlimler, gülü akıl hastalarının tedavisinde kullanmış ve hafızayı açtığını, belleği güçlendirdiğini görmüşlerdir. Nitekim bir Alman araştırma grubu, denekleri gül kokulu bir odada uyuttuktan sonra zekâ ve algılama seviyelerinin arttığını görmüş, daha sonra bir Türk araştırma grubu da gülle beslenen farelerin hafızalarının güçlendiğini ispatlamıştır (<http://m.on5yirmi5.com>).

Gül suyu ciltteki yaralanmalarda ve cilt hastalıklarının iyileştirilmesinde büyük etkiye sahiptir. Çağımızın hastalığı strese karşı da iyi geldiği belirtilmektedir. Osmanlılarda gül yağı psikolojik tedavilerde kullanılmıştır. Sakinleştirici ve hafızayı güçleştirici etkilerinin olduğu söylenmektedir (<http://www.bitkilerlesifa.blogcu.com>).

Gül yağında yapılan çeşitli analizler sonucunda gül yağının en önemli koku bileşenlerinin linalool, sitronellol, nerol ve geraniol gibi asiklik monoterpen alkoller, nonadesan, nonadesen, eikosan, heneikosan, ve trikosan gibi uzun zincirli hidrokarbonlar, metil öjenol gibi eterler, geranil asetat ve geranial gibi ester ve aldehitler ile öjenol gibi fenoller bulunduğu saptanmıştır. Gaz kromatografisinde miktarları belirlenemeyecek kadar düşük düzeylerde çıkan β -damasenon, β -damasen, β -iyonen gibi gülyanın karakteristik koku oluşumuna büyük katkı sağlayan komponentler de mevcuttur (Baydar vd., 2007).

Yapılan literatür taramasına göre gül kokusunun mikrokapsüllenmesine ait çalışmalara rastlanılmamıştır. Isparta'nın gülü ve gül kokusunun başka alanlarda da kullanılabilirliğini sağlamak, gülün faydalı özelliklerinden yararlanmak amacıyla bu çalışmada Isparta gülünden elde edilen esansın mikrokapsüllemeye kullanılması hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu tez çalışmasında kompleks koaservasyon metodu ile jelatin-arap zımkı duvar materyaline sahip gül kokusu içeren mikrokapsüller üretilmiştir. Bu bölümde çeşitli duvar materyalleri ile üretilmiş koku içeren mikrokapsüller ile içi boş ya da farklı etken maddeler barındıran mikrokapsül çalışmalarına değinilecektir.

Hong et al. (2002) yılındaki çalışmalarında duvar materyalleri poli(L-laktid) ve poli (bütilen süksinat), çekirdek materyali sodyum tartarat dihidrat olan mikrokapsül üretmişlerdir. Bu mikrokapsüllerin yapısını, tanecik büyüklüğünü incelemişlerdir.

Wei et al. (2007) yılındaki çalışmalarında n-oktadekan çekirdek materyaline sahip in-situ polimerizasyonu yöntemiyle düşük formaldehit atık içeren, melamin-formaldehit tabanlı mikrokapsüller üretmişler. Ürettikleri mikrokapsüllerin karakterizasyonlarını ve morfolojilerini incelemişlerdir.

Fang ve arkadaşları (2008) yılındaki çalışmalarında in situ polimerizasyon yöntemiyle, çekirdek materyali n-oktadekan içeren 100-123 nm boyutlarında nano boyutlu kapsül üretmişlerdir. Üretimi yapılan nano boyuttaki kapsüllerin morfolojilerini, ısı özelliklerini, kimyasal yapılarını incelemişlerdir.

Sarı ve arkadaşları (2009) yılındaki çalışmalarında ısı enerji depolayıcı olarak kullanılmak üzere, faz değıştiren madde olan n-oktakosan içeren, polimetil metakrilat mikrokapsüllerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Üretilen mikrokapsüllerin ısı enerji depolama kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Alay ve arkadaşları (2009) yılındaki çalışmalarında ısı depolama için kullanılmak üzere, polimerizasyon metoduyla n-hekzadekan içeren, polietil akrilat mikrokapsüllerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Üretilen mikrokapsüllerin SEM ile parçacık boyutlarını, DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) ile yeterli derecede enerji depolama maddesini hapsedebileceklerini belirtmişlerdir.

Pariot et al. (2000) yılındaki çalışmalarında β -siklodekstrin tabanlı mikrokapsül üretmişler ve üretilen mikrokapsülün özelliklerini incelemişlerdir. Siklodekstrinler tekstil terbiye işlemlerinde, özellikle boya ve bitim işlemlerinde sıklıkla

kullanılmaktadır. Bitim işlemleri olarak giysilik kumaşların konfor özelliklerin arttırılmasında ve tıbbi tekstillerde de hijyen özelliklerinin kazandırılmasında yoğun olarak kullanılmaktadır. Kompleks oluşturdıkları kimyasallarla tekstil yüzeyinin bir veya daha fazla fonksiyonel özellik kazanmasını sağlar. Bu özellikler arasında antibakteriyel, antimikrobiyal, UV koruyucu, buruşmazlık, güzel koku salınımı sayılabilmektedir (Şengöz, Yıl 16).

Park et al. (2001) yılındaki çalışmalarında üre-formaldehit mikrokapsüllerini ara yüzey polimerizasyonu ile çekirdek maddesi limon yağı olan dört farklı emülsifiyer jelatin, span80, polivinil alkol, sodyum dodesil sülfat kullanılarak hazırlamışlardır. Üretimi yapılan mikrokapsüllerin karakterizasyonunu ve farklı hızlardaki partikül büyüklüklerini incelemişlerdir.

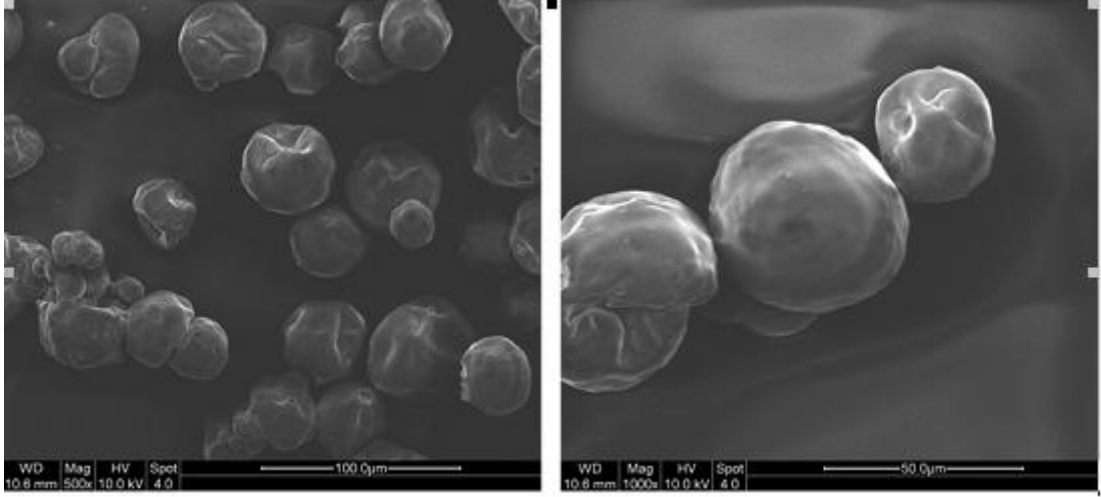
Pena et al. (2012) yılındaki çalışmalarında Polisülfon ve N,N-Dimetilformamid kullanarak vanilya kokusu içeren mikrokapsül üretmişlerdir. Ürettikleri bu mikrokapsüllerin morfolojilerini incelemişlerdir.

Maya et al. (2003) yılındaki çalışmalarında kompleks koaservasyonla üretilen mikrokapsüllerin yüzey aktif madde etkisini incelemişlerdir. Yüzey aktif madde miktarını değiştirerek üretilen kapsüllerin verimini karşılaştırmışlardır.

Övez ve Yüksel (2002) yılındaki çalışmalarında kompleks koaservasyonla üretilen mikrokapsüllerin, formaldehit ve üre miktarlarını değiştirerek mikrokapsül içine saklanan parfümlerin dış ortama salımlarını incelemişlerdir.

Hong and Park (1999) yılındaki çalışmalarında migrin yağlı melamin reçineli mikrokapsüller üretmişler ve bunların karakterizasyonlarını ve yapılarını incelemişlerdir.

Dong et al. (2011) yılındaki çalışmalarında kompleks koaservasyon metoduyla duvar materyali jelatin ve arap zıncı olan nane yağı içeren mikrokapsül üretmişler. Üretilen bu mikrokapsüllerden nane yağının salınımını ve morfolojilerini incelemişler. Şekil 2.1'de sentezledikleri mikrokapsüllerin SEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 2.1. Nane yağlı mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

Li et al. (2009) yılındaki çalışmalarında kompleks koaservasyon metodu ile duvar materyali jelatin ve sodyum karboksimetilselüloz olan mikrokapsül üretmişler. Ürettikleri bu mikrokapsüllerin karakterizasyonlarını, tanecik büyüklüklerini, yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat ilavesiyle ve miktarının değiştirilmesiyle oluşan ürün verimini karşılaştırmışlardır.

Badulescu et al. (2008) yılındaki çalışmalarında çekirdek materyali biberiye yağı olan etilselüloz tabanlı mikrokapsül üretimi gerçekleştirmişler, ürettikleri mikrokapsüllerin karakterizasyonlarını, morfolojilerini incelemişler ve bunları tekstil yüzeyine aşılamışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Mikrokapsülleme için kullanılacak malzemeler

Koku içeren mikrokapsüller kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Mikrokapsül üretimi için başlıca çizelge 3.1’de özellikleri verilen malzemeler kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır.

Çizelge 3.1. Mikrokapsülleme için kullanılacak malzemelerin özellikleri

Adı	Kullanım amacı	Açıklama
Jelatin	Mikrokapsül üretiminde duvar materyali, polikasyon	Merck,
Arap zankı	Mikrokapsül üretiminde duvar materyali, polianyon	Merck
Gül yağı	Mikrokapsül üretiminde çekirdek materyali	
Glutaraldehit	Mikrokapsül duvarının çözünmez özellik kazanması için çapraz bağlayıcı kullanılır	Merck
Sodyum dodesil sülfat	Emülsiyon oluşturmak için	Merck
Asetik asit	pH ayarlama	Merck
Sodyum hidroksit	pH ayarlama	Merck

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Mikser	Sinbo Smx 2720, ev tipi
pH-metre	Eutech Instruments Ion 510 Cyberscan
FT-IR Spektrofotometre	Perkin Elmer, Massachusetts
GC-MS (Gaz kromatografisi-Kütle spektroskopisi)	Shimadzu Gc-17A
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Zeiss EVO Ls10
Optik Mikroskop	Olympus CX31
Termogravimetri (TGA)	Perkin Elmer Diamond TG/DTA
Analitik terazi	Pioneer Ohaus
Isıtıcı ve manyetik karıştırıcı	Wisestir Daihan scientific
Buzdolabı	Beko BK7121T, ev tipi

3.2. Yöntem

3.2.1. Mikrokapsül üretimi

% 8-12,5 (a/v) ağırlığındaki 1.polimer çözeltisi (jelatin) manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1500 rpm karıştırılmaya başlandıktan sonra polimer çözeltisine eşdeğer oranda gül yağı eklenir. Karışıma sodyumdodesil sülfat (SDS) çözeltisi damla damla ilave edilir ve emülsiyon oluşturulur. Emülsiyon oluşturulduktan 15 dakika sonra % 8-12,5 (a/v) ağırlığındaki duvar materyali olarak 2. polimer çözeltisi olan arap zamkı ilave edilerek yaklaşık 15 dakika karıştırılmaya bırakılır. Bu sürenin sonunda karışımın pH'ı asit ilavesi ile 4-4,5 arasına getirilir. Bundan sonra manyetik karıştırıcı yaklaşık 500 rpm düşürülür. Karışımın seyrelmesi için saf su ilave edilir. Çapraz bağ oluşumu için glutaraldehit veya formaldehit çapraz bağlayıcı ilavesi

yapılır. Karışım, içinde soğuk saf su bulunan başka bir reaktöre aktarılır. Bir saat boyunca bu şekilde aynı devirde karıştırılmaya bırakılır. Bir saatin sonunda karışımın pH'ı baz ilavesi ile 9-11 arasına ayarlanarak bir saat daha karıştırılmaya bırakılır. Bir saatin sonunda işleme son verilerek oluşan kapsüller süzülerek ayrılır, toplanır, yıkanır ve kurumaya bırakılır.

3.2.2. Optimizasyon koşullarının belirlenmesi

Çizelge 3.2. Optimizasyon koşulları

Değişen parametreler	Koku maddesi ve miktarı	Polimer Konsantrasyonları (a/v)	Polimer Oranları	Çapraz bağlayıcı ve miktarı	SDS konsantrasyonları (a/v)
Gül yağı miktarı	Gül yağı	% 12,5	1:1	Formaldehit 5mL	% 0,5
	4g 8g 12g				
Gül esansı	Gül esansı	% 12,5	1:1	Glutaraldehit 3mL	% 0,5
	4g				
Çapraz bağlayıcı miktarı	Gül esansı	% 12,5	1:1	Glutaraldehit, Formaldehit	% 0,5
	4g				
Kokunun değişimi	Lavanta, limon, zeytinyağı, nane,iğde çiçeği	% 12,5	1:1	Formaldehit 5mL	% 0,5
	8g				
Manyetik k.	Gül esansı	% 12,5	1:1	Formaldehit	% 0,5
Mekanik k.	8g			5mL	

Çizelge 3.2. (devam)

Mikser k.					
Manyetik+mikser	Gül esansı 4g	%12,5	1:1	Glutaraldehit 3mL	%0,5
Karıştırma hızları, pH değişimi ve zaman	Gül esansı 4g	% 12,5	1:1	Formaldehit 5mL	% 0,5
SDS miktarları (yüzey aktif madde)	Gül esansı	% 12,5	1:1	Glutaraldehit 3mL	% 0,1-% 1
Polimer oranları	Gül esansı 4g	% 12,5, %6,25, %4,16	1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1	Glutaraldehit 3mL	% 0,5

Çizelge 3.2’de birçok parametre değiştirilerek üretilen mikrokapsüller için optimizasyon koşulları verilmiştir.

3.2.3. Üretilen Mikrokapsüllerin Yapılarının Aydınlatılmasında Kullanılan Yöntemler

3.2.3.1. TGA (Termogravimetrik analiz)

Elde edilen mikrokapsüllerin gerçekleşme derecelerinin belirlenmesinde TGA analizi kullanılmıştır. TGA (PerkinElmer Diamond TG/DTA) çalışmaları azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. Analizler 25 °C- 900 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

3.2.3.2. FT-IR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi)

Etken maddenin sistemdeki varlığının belirlenmesi ve elde edilen üründe etken maddenin spektrum değişiminin gözlenmesi için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR çalışmaları Perkin Elmer Spectrum BX cihazında KBr pellet yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma Merkezinde yapılmıştır.

3.2.3.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Jelatin-arap zankı duvar materyallerine sahip mikrokapsüllerin morfolojik özelliklerinin belirlenebilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen mikrokapsüller SEM de görüntülenmeden önce altın ile kaplanmıştır. SEM çalışmaları Zeiss EVO Ls10 marka taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde alınmıştır.

3.2.3.4. Optik Mikroskop ile Görüntüleme

Jelatin-arap zankı duvar materyaline sahip mikrokapsüllerin optik mikroskop görüntüleri, Olympus CX31 marka mikroskop ile elde edilmiştir.

3.2.3.5. GC-MS (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi)

Gaz kromatografisi tekniği uçucu olan ya da uçucu hale gelebilen maddelerin belirli bir sıcaklıkta, taşıyıcı bir gazın yardımıyla, sabit faz içinde ayrılmaları esasına dayanır.

Çekirdek materyali gül esansı olan jelatin-arap zankı duvar materyaline sahip mikrokapsüllerin GC-MS analizleri Shimadzu Gc-17A marka cihaz ile Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma Merkezinde yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

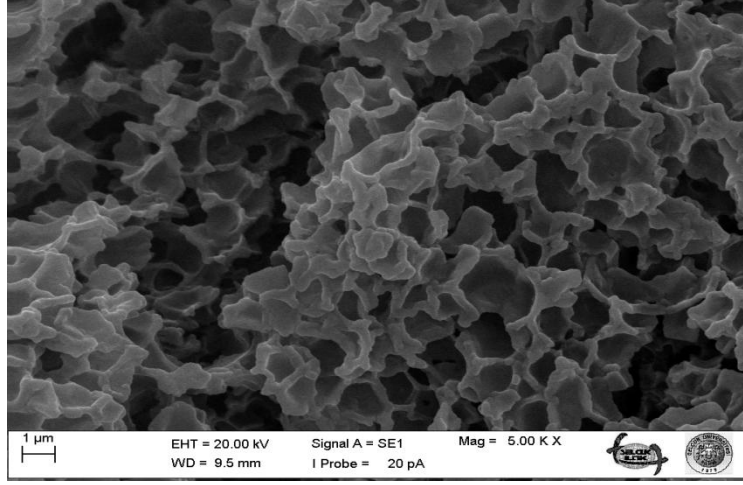
Kompleks koaservasyon metodu ile çekirdek materyali gül esansı, duvar materyalleri jelatin ve arap zankı olan mikrokapsüller üretilmiştir. Birçok parametrelerin değiştirilmesi ile mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunlar: Gül esansı miktarı, gül esansının markası, duvar materyallerinin birbirine oranı (polimer oranları), çapraz bağlayıcı miktarı, karıştırıcının tipi, yüzey aktif madde miktarları, çekirdek materyali (kokunun değişimi), karıştırma hızları, çapraz bağlayıcı cinsinin değişimi, pH değişimi ve zamandır.

4.1. Mikrokapsül Üretim Parametrelerinin Değiştirilmesi

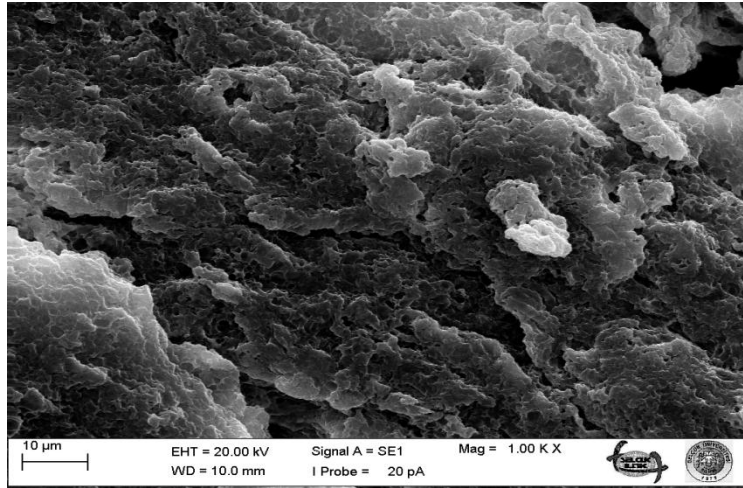
4.1.1. Gül yağı miktarı

Mikrokapsül üretiminde çekirdek materyali olarak kullanmayı planladığımız gül yağını Isparta'da gül ürünleri üretimi yapan firmadan satın alarak deneylere başlanmıştır. Polimer (duvar materyali) miktarının gül yağı miktarına oranı 1:2, 1:4, 1:6 (gül yağı miktarları 4, 8, 12 g) alınarak ayrı ayrı mikrokapsül üretimleri yapılmaya çalışılmıştır. Gül yağının miktarı arttırıldığında duvar materyali ile emülsiyonunu tam olarak oluşturamadığı ve deney sonucunda yüzeyde halen kapsüllenmemiş gül yağı gözlemlendiği görülmüştür. Gül yağı ile gerçekleştirdiğimiz deneylerin SEM görüntülerinde küresel formda taneciklere rastlanmamıştır. Şekil 4.1-4.3. optik mikroskopla da incelendiğinde emülsiyonu başlangıçta tam oluşturamadığı açıkça görülmektedir ve üretim sonunda oluşan yapı optik mikroskopla incelendiğinde mikrokapsül oluşumu görülmemiştir (Şekil 4.4.). Bunun nedeni gül yağının molekül yapısının büyük olması ve böylelikle jelatin ve arap zankı duvar materyallerinin bu büyük moleküllü yağ taneciklerini kaplayamamış olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.1.'de gül yağı miktarı 12 g (polimer:yağ oranı 1:6) olarak kullanılan deneyin SEM görüntüsü şekil 4.2.'de gül yağı miktarı 8 g (polimer:yağ oranı 1:4) olarak kullanılan deneyin SEM görüntüsü ve şekil 4.3.'de gül yağı miktarı 4 g (polimer:yağ oranı 1:2) olarak kullanılan deneyin SEM görüntüsü yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde kapsüllere hiç rastlanılmadığı açıkça gözlenmektedir. Şekil 4.3. ve 4.1.'de kapsülün yuvarlak halini tam alamayıp, içi boş fakat dışı kaplanamamış görüntüler hakimdir. Jelatin-arap

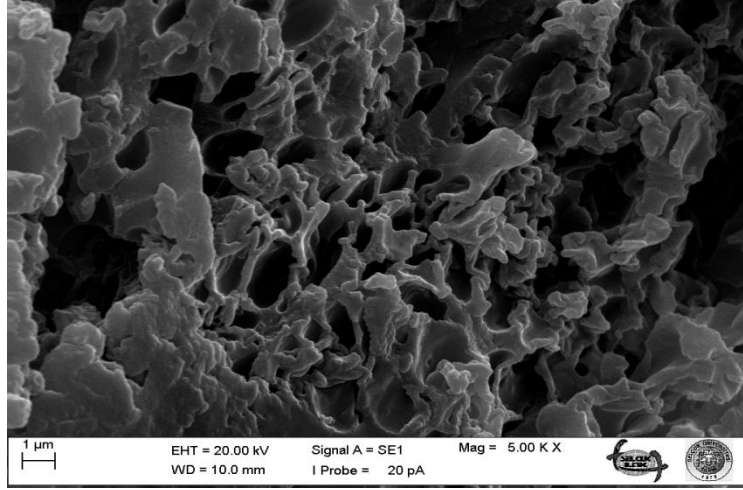
zamkı kompleksi olmuş fakat bunlar kapsül haline gelememiş gözükmektedir. SEM görüntüleri ile kapsüllerin oluşmadığını desteklemektedir.



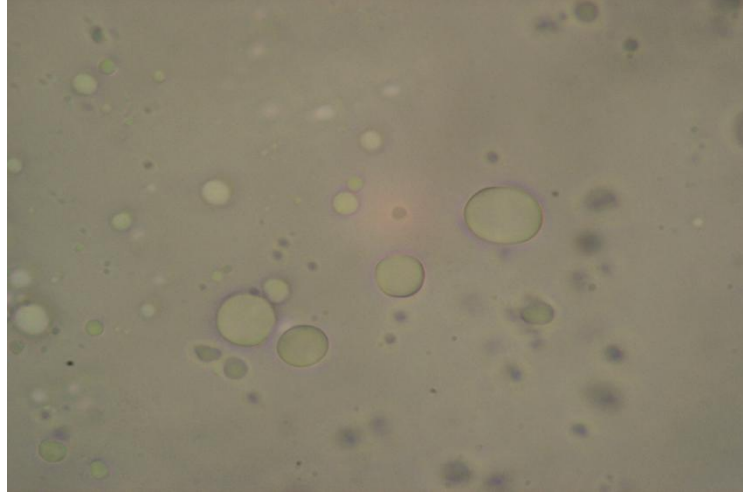
Şekil 4.1. 12 g gül yağı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü



Şekil 4.2. 8 g gül yağı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü



Şekil 4.3. 4 g gül yağı kullanılarak sentezlenen mikrokapsülün SEM görüntüsü

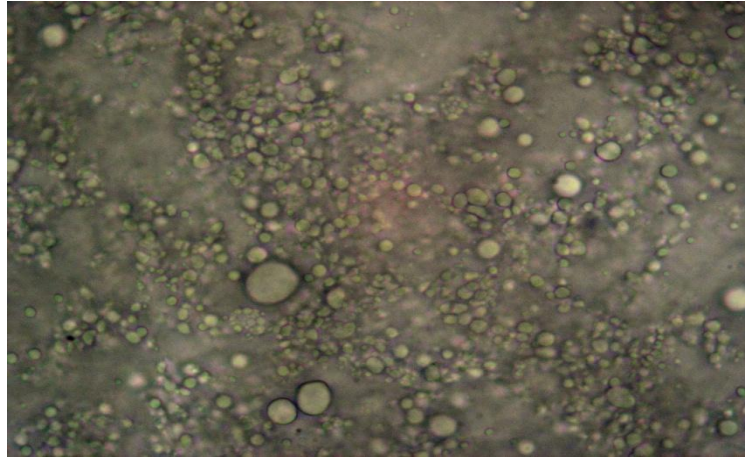


Şekil 4.4. Gül yağı kullanılarak üretilen mikrokapsülün optik mikroskop görüntüsü

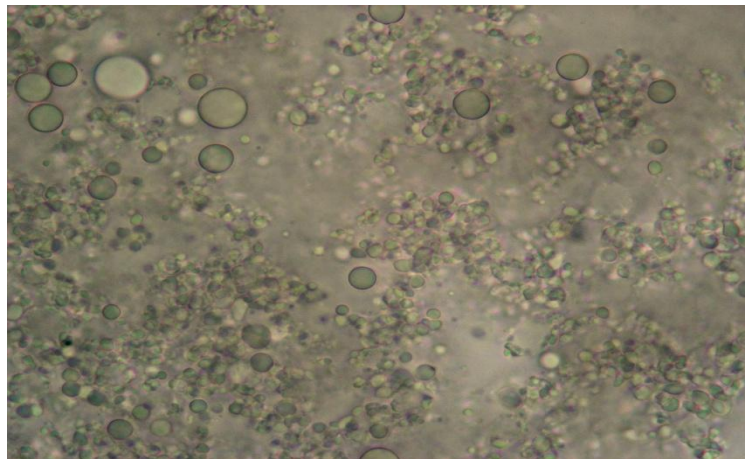
4.1.2. Gül Esansı ve Markası

Gül yağıyla mikrokapsüller oluşturulamadığı için daha sonraki deneylerde çekirdek materyali olarak gül yağını kullanmak yerine daha küçük molekül yapısına sahip olan gül esansını kullanarak mikrokapsül üretimine devam edilmiştir. Çekirdek materyalinin az miktarda olduğunda kolay kaplanacağı düşüncesiyle gül esansı miktarı yaklaşık 4g kullanılarak mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde iki farklı firmadan gül esansı tedarik edilmiş ve her iki madde için üretim verimliliği değerlendirilmiştir. Birinci firmadan alınan gül esansı ile deneyler yapılmış gözlemler kaydedilmiştir. Bir başka firmadan temin edilen gül esansı ile de aynı şekilde deneyler tekrarlanmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. İki farklı markanın gül esansı kullanılarak gerçekleştirilen mikrokapsül üretiminde, kapsülleme verimliliğinin farklı olduğu gözlemlenmiştir. Sonraki deneylerde verimliliğin yüksek olduğu gül esansı kullanılmıştır. İki farklı esans ile elde edilen ürünlere ait optik mikroskop görüntüleri şekil 4.5 ve şekil 4.6’da verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, küresel tanecik şeklinde kapsül oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.5. Birinci firmadan temin edilen gül esansı ile gerçekleştirilen deneyin optik mikroskop görüntüsü

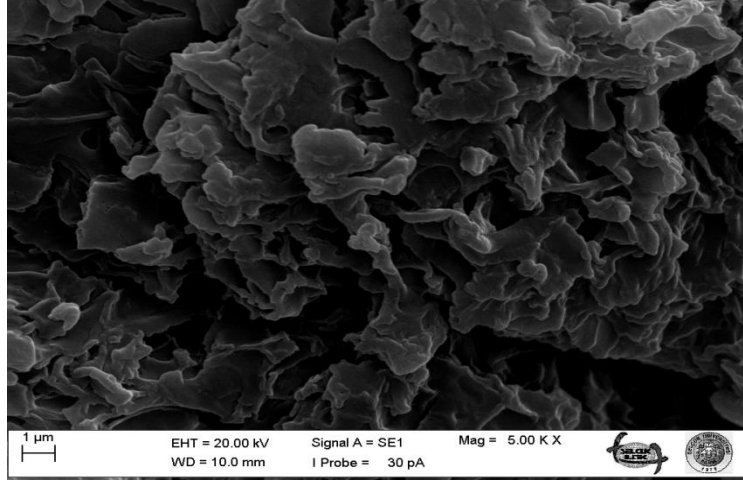


Şekil 4.6. İkinci firmadan temin edilen gül esansı ile gerçekleştirilen deneyin optik mikroskop görüntüsü

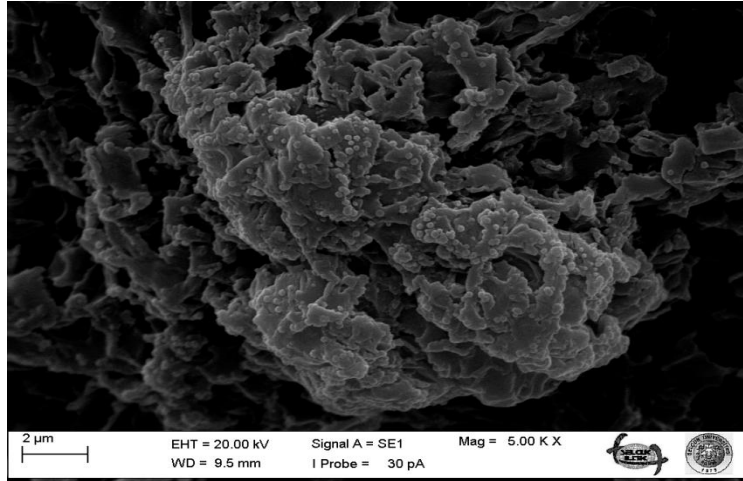
4.1.3. Çapraz bağlayıcının cinsinin ve miktarının değişimi

Mikrokapsül üretiminde formaldehit ve glutaraldehit olmak üzere iki farklı tür çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak formaldehit kullanıldığında mikrokapsül üretimi gerekleştiremezken, glutaraldehit kullanıldığında mikrokapsüller elde edilmiştir.

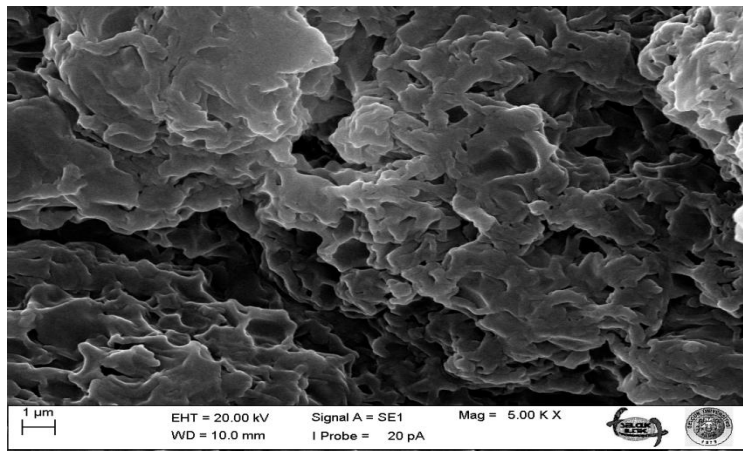
Formaldehit ve glutaraldehitten 3, 5, 7'şer mL alınarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7 ve 4.9 incelendiğinde 3 ve 7 mL formaldehit kullanıldığında yine mikrokapsüller gözükmezken 5 mL formaldehit kullanımında (şekil 4.8.) kapsül formunda taneciklerin oluştuğu görülmüştür. Formaldehit için en iyi çapraz bağlayıcı miktarının 5 mL olduğu bulunmuştur. Fakat elde ettiğimiz mikrokapsüllerin farklı alanlarda kullanımlarının araştırılabileceğini düşünerek, insan sağlığı içinde zararı olmayan bir başka çapraz bağlayıcı ile de çalışmak istenilmiştir. Böylelikle glutaraldehitte üretimler tekrar edilmiştir. Farklı glutaraldehit miktarlarında (3, 5, 7 mL) elde edilen SEM görüntülerinden (şekil 4.10, 4.11, 4.12) en iyi sonucun 3 mL glutaraldehit kullanıldığında elde edildiği gözlenmiştir. Glutaraldehite ait SEM görüntüleri incelendiğinde hepsinde kompleks oluştuğu fakat 3 mL glutaraldehit kullanıldığında küresel form şeklinde tanecikler oluştuğu görülmektedir. Bu tanecikli yapıların yüzeyle şekilde görüldüğü gibi düzgün değildir. Bundan sonraki çalışmalarda çapraz bağlayıcı olan glutaraldehitten 3 mL alınarak mikrokapsül üretimine devam edilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda mikrokapsül üretimi için en uygun çapraz bağlayıcının glutaraldehit ve en uygun miktarı 3 mL olarak belirlenmiştir. Şekil 4.10, 4.11, 4.12'da sırasıyla 3, 5, 7 mL glutaraldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.7, 4.8, 4.9'de sırasıyla 3, 5, 7 mL formaldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüleri yer almaktadır.



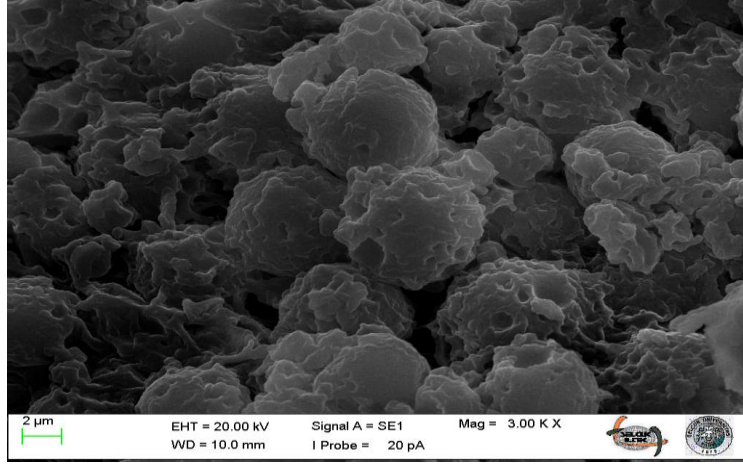
Şekil 4.7. 3mL formaldehit kullanılarak sentezlenen mikrokapsülün SEM görüntüsü



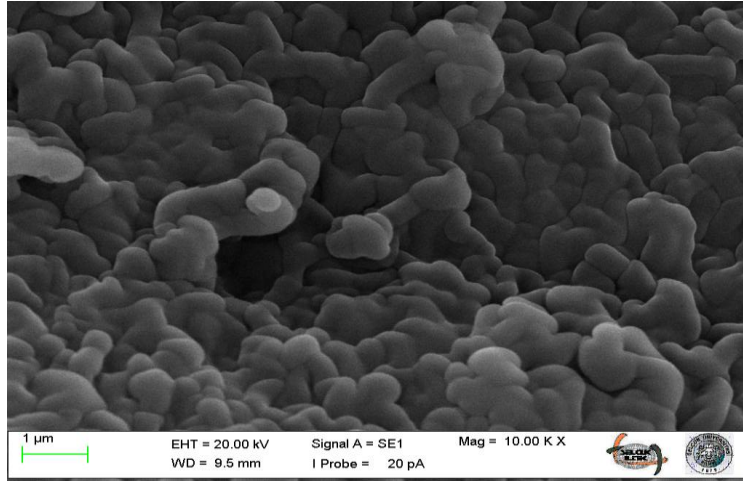
Şekil 4.8. 5mL formaldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü



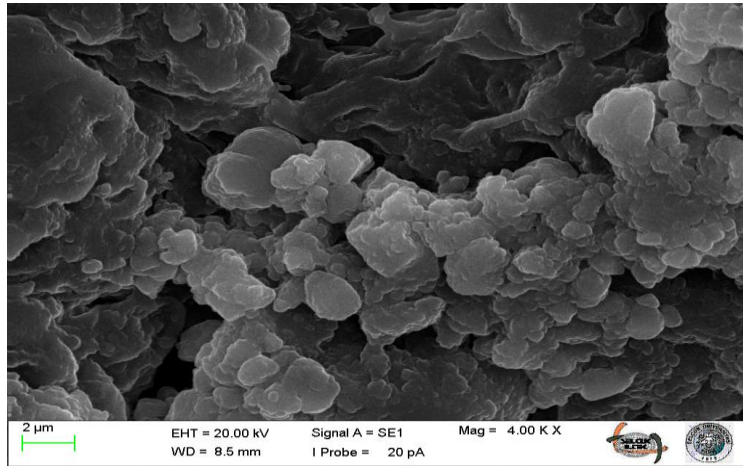
Şekil 4.9. 7mL formaldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü



Şekil 4.10. 3mL glutaraldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü



Şekil 4.11. 5mL glutaraldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü

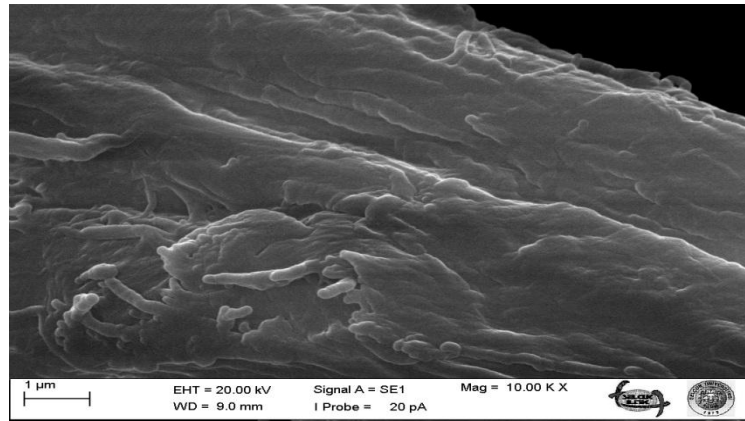


Şekil 4.12. 7mL glutaraldehit kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü

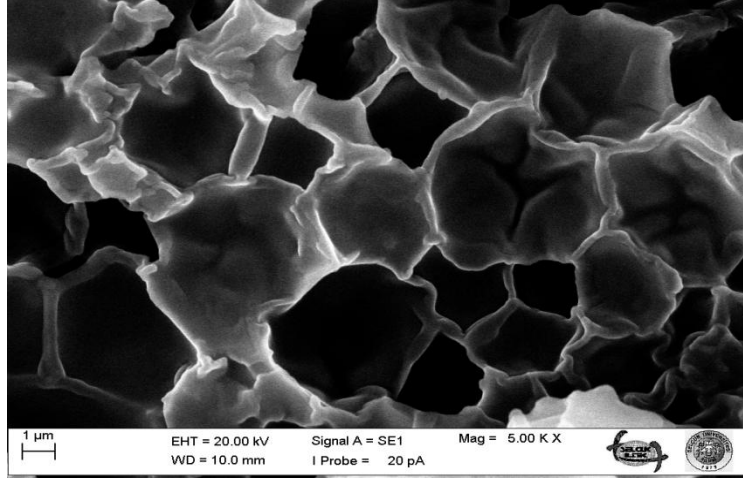
4.1.4. Çekirdek Materyali olan Kokunun Değişimi

Mikrokapsül üretirken gül esansından farklı olarak iğde çiçeği, limon esansı, nane esansı, zeytinyağı, lavanta yağı gibi çeşitli çekirdek materyalleri ile mikrokapsül üretimleri denenmiştir. Bu kokular ile deneyler gerçekleştirilmiş olup kapsül formunda tanecik gözlemlenememiştir. Lavanta yağı kullandığımız deneyde verim çok düşük ve emülsiyon tam oluşamadığı için SEM görüntüsü alınamamıştır.

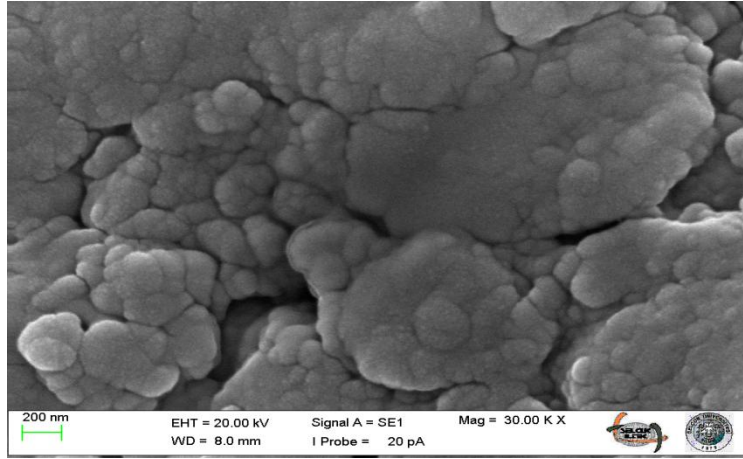
Zeytinyağı ile yapılan üretimin görüntüsü incelendiğinde tanecikli yapının oluşumuna rastlanılmamıştır. Tanecikli yapı oluştuysa bile duvar materyalimizin (jelatin-arap zamkı) altında kaldığı düşünülmektedir. Şekil 4.14 ve 4.16 incelendiğinde çekirdek materyalinin kapsüllenemediği, tam bir kapanmanın (yuvarlanmanın) olmadığı görülmektedir. Mikrokapsüller çok kısa sürede patlayıp parçalanmış olabilirler ya da hiç kapsüllenme gerçekleşmemiş de olabilir. Ama şekil 4.15’de limon esansı ile yapılan çalışmada tanecikli yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Tanecikli yapı elde edilmesine rağmen mikrokapsüller birbirinden tam olarak ayırlanamamıştır. Polimerik yapı içerisinde birbirine yapışık şekilde bulunmaktadır. Diğer kokularla böyle yapılar elde edilememesinin en önemli nedeni uygun üretim şartlarının sağlanamamış olması olabilir. Bu şartlar uygun çapraz bağlayıcı, çapraz bağlayıcı miktarı, yüzey aktif madde miktarı gibi etkenler olabilir. Şekil 4.13’de zeytinyağı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü şekil 4.14’de iğde çiçeği kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü şekil 4.15’de limon esansı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü ve şekil 4.16’de nane esansı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü yer almaktadır.



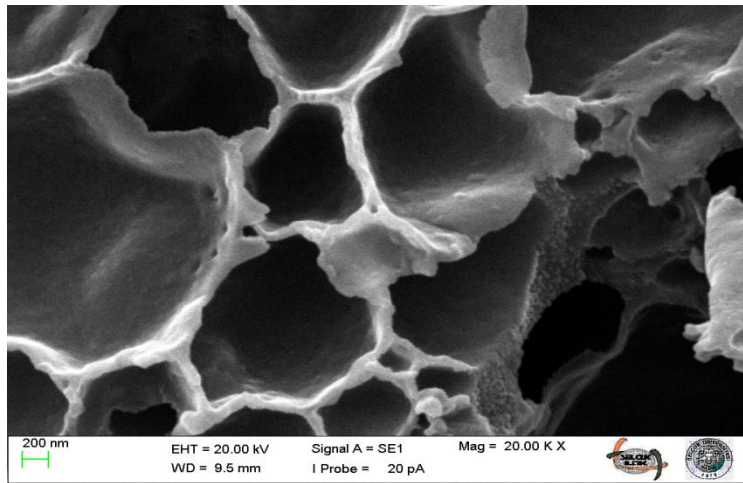
Şekil 4.13. Zeytinyağı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü



Şekil 4.14. İğde çiçeği kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü



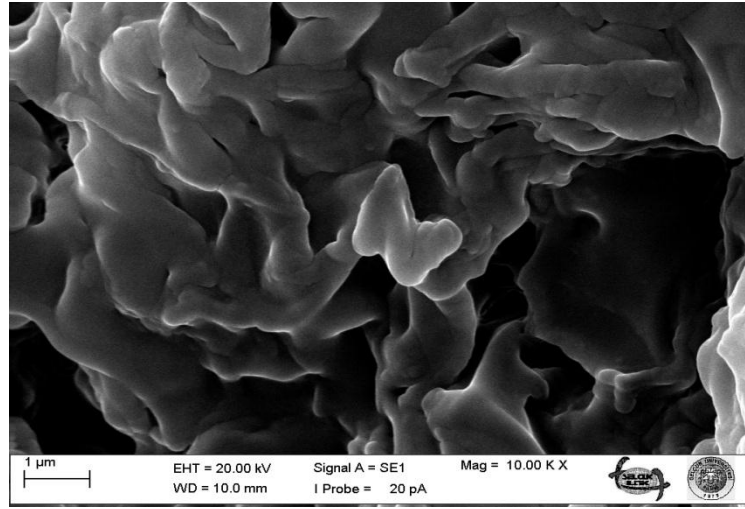
Şekil 4.15. Limon esansı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü



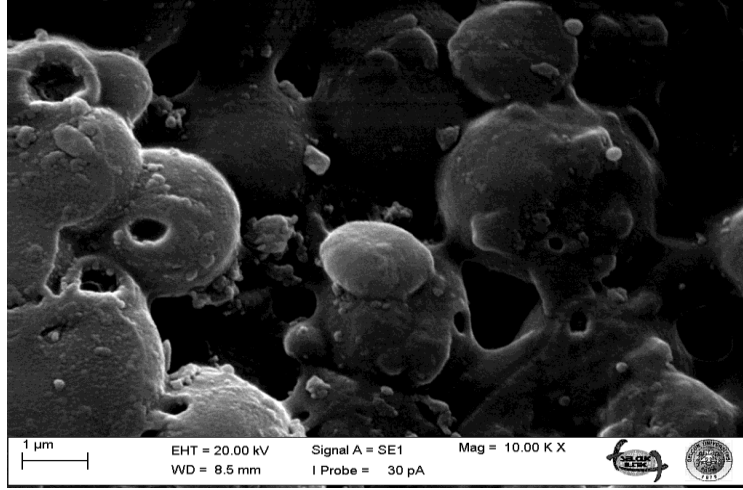
Şekil 4.16. Nane esansı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü

4.1.5. Karıştırıcının Tipi

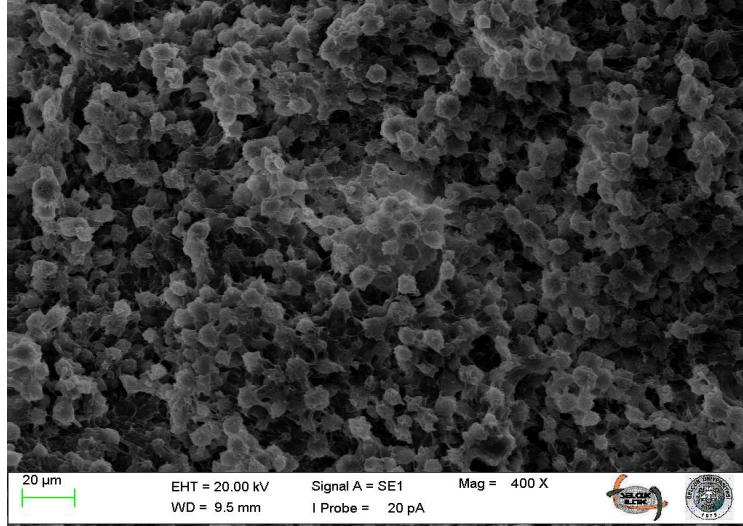
Mikrokapsül üretiminde mekanik karıştırıcı, manyetik karıştırıcı, ev tipi mikser olmak üzere üç tip karıştırıcı denenmiştir. Şekil 4.17. mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 4.18. mikser kullanılarak yapılan deneyin SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 4.19. mikser ve manyetik karıştırıcı kullanılarak üretilen mikrokapsülün SEM görüntüsü yer almaktadır. Mekanik karıştırıcı ile deneyleri gerçekleştirdiğimizde kompleks oluşumu sağlanmış fakat kapsül formunda tanecikler görüntülenememiştir. Sadece mikser ile karıştırma işlemini gerçekleştirirken madde kaybı çok olduğu için tercih edilmemiştir. Sadece manyetik karıştırıcı kullanıldığında ise karıştırma hızı yeterli olmadığı için tercih edilmemiştir. Deneyde emülsiyon oluşumu mikser ile emülsiyon oluşumundan sonraki süreçte manyetik karıştırıcı kullanılarak mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.17. Mekanik karıştırıcı ile yapılan deneyin SEM görüntüsü



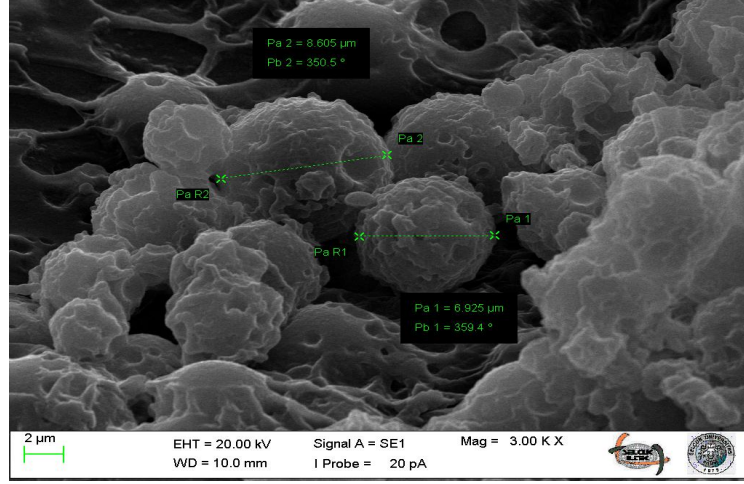
Şekil 4.18. Mikserle yapılan deneyin SEM görüntüsü



Şekil 4.19. Mikser ve manyetik karıştırıcı ile yapılan mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

4.1.6. Karıştırma Hızları

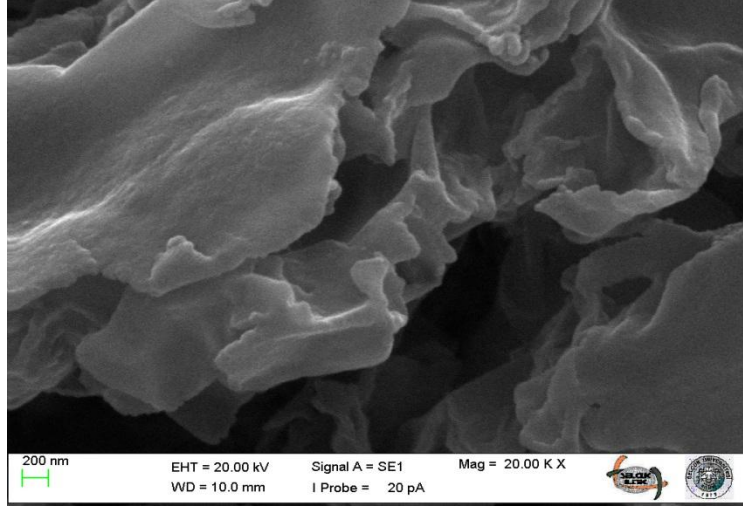
Karıştırma hızının kapsül boyutuna etki ettiği, karıştırma hızı artırıldığında taneciklerin boyutunun küçüldüğü, hızı azaltıldığında ise tanecik boyutunun büyüdüğü literatürlerde yer almaktadır. Gül esansı içeren mikrokapsüllerin üretiminde karıştırma hızı yaklaşık 1500 rpm olarak çalışılmıştır. Şekil 4.20.'de karıştırma hızı yaklaşık 1500 rpm olan mikrokapsüllerin SEM görüntüsü yer almaktadır. Mikrokapsüllerin SEM görüntüsü incelendiğinde şekil 4.20.'de tanecik boyutlarının 6-8 µm arasında değiştiği görülmektedir.



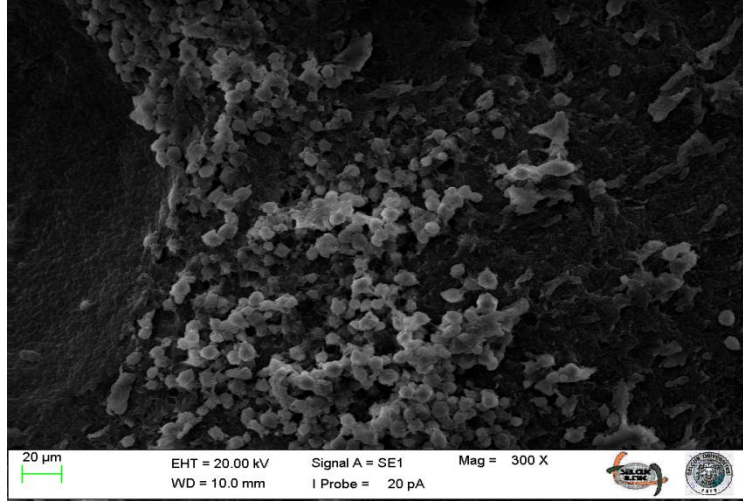
Şekil 4.20. Karıştırma hızı yaklaşık 1500 rpm olan mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

4.1.7. pH değişimi ve Zaman

Kompleks koaservasyon yönteminde polielektrolitlerin (duvar materyali) zıt yüklü olacağı pH'nın ayarlanması büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden mikrokapsül üretiminin gerçekleştirilmesinde kullandığımız duvar materyalleri olan jelatin ve arap zamkının zıt yüklü olacakları pH aralığında çalışma yapılmıştır. Asit ilavesi ile beraber en uygun pH değeri iki farklı elektrolitin zıt yüklü olacağı 4-4,5 aralığı olarak belirlenmiştir ve bu bilgi literatürle de uyum içindedir (Thies, 2008). Mikrokapsül üretiminde baz ilavesiyle birlikte reaksiyonun sonlandırıldığı 2. pH ayarında pH 6 ve pH 9 çalışılmıştır. Literatürde yer alan bilgilerden dolayı 2. pH ayarı farklı değerlerde çalışılmıştır. Yapılan deneylerin SEM görüntülerinde pH 6 ile gerçekleştirdiğimiz deneylerde mikrokapsüle ait küresel formda tanecikler gözlenememiştir. pH 9 ile gerçekleştirdiğimiz deneylerin SEM görüntülerinde ise küresel formda tanecikler gözlemlenmektedir. Şekil 4.21 pH 6 ile gerçekleştirilmiş deneyin SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 4.22'de pH 9 ile gerçekleştirilmiş deneyin SEM görüntüsü yer almaktadır.

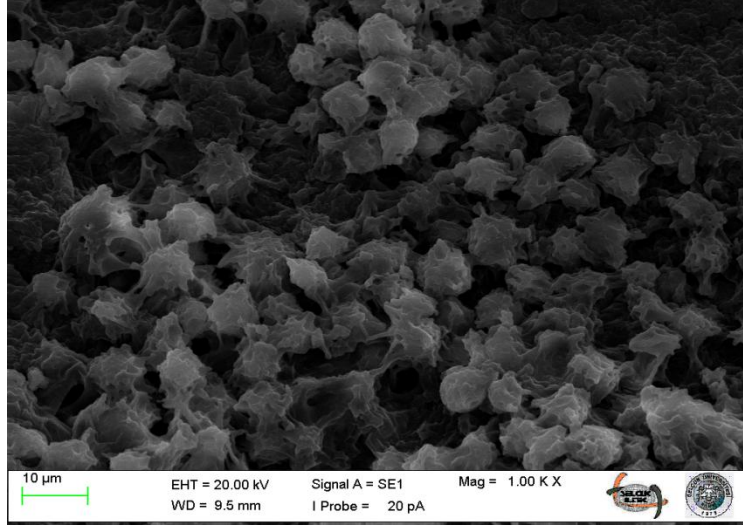


Şekil 4.21. pH 6 ile gerçekleştirilen deneyin SEM görüntüsü

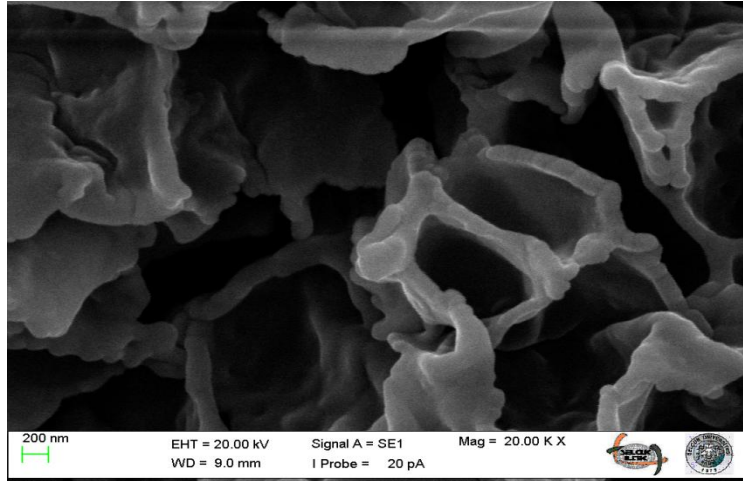


Şekil 4.22. pH 9 ile gerçekleştirilen mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

Bu bölümde ayrıca mikrokapsül üretim süresi de değiştirilerek mikrokapsül oluşumu incelenmiştir. Prosesin son aşamasında 1 saat ve 12 saat süreyle mikrokapsüller karışmaya bırakılmıştır. 1 saat süre ile karışmaya bırakılan mikrokapsüllerin SEM görüntülerinde küresel formda tanecikler gözlemlenmekte iken 12 saat süreyle karışmaya bırakılan mikrokapsüllerin SEM görüntülerinde küresel formda tanecikler gözlemlenememiştir. Şekil 4.23 1 saat süreyle karışmaya bırakılan mikrokapsüllerin SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 4.24 12 saat süreyle karışmaya bırakılan deneyin SEM görüntüsü yer almaktadır. Son karışma esnasındaki sürenin (12 saat) uzun tutulmasıyla mikrokapsüllerin oluşamamasının sebebi, polimerleşmenin reaksiyon ortamında hala devam ediyor olabileceğinden kaynaklanabilir.



Şekil 4.23. 1 saat süreyle karışmaya bırakılan mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

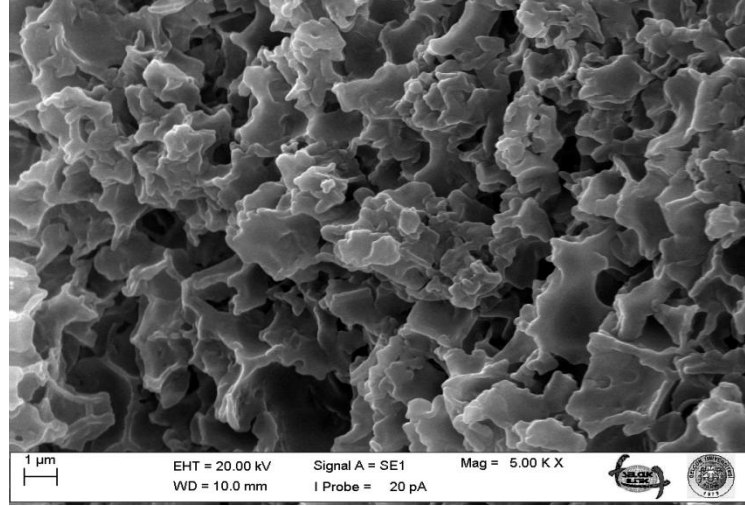


Şekil 4.24. 12 saat süreyle karışmaya bırakılan deneyin SEM görüntüsü

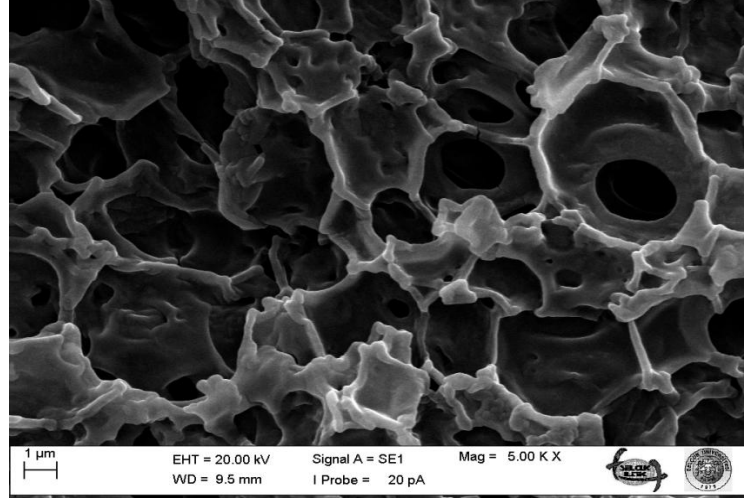
4.1.8. Yüzey Aktif Madde Miktarları

Mikrokapsül üretiminde sodyum dodesil sülfat (SDS) yüzey aktif madde olarak seçilmiştir. Yüzey aktif madde miktarı olarak % 0,1- % 1 arasında çalışılmıştır. Mikrokapsül üretiminde, deneylerin SEM görüntülerinden yola çıkılarak en uygun SDS miktarı % 0,5 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.25- 33 incelendiğinde SDS miktarı % 0,5 kullanılarak gerçekleştirilen deneyin SEM görüntüsünde kapsül formunda tanecikler yer alırken, diğer SEM görüntülerinde kompleks oluşmuş fakat böyle tanecikli yapılara rastlanılmamıştır. Yüzey aktif madde miktarı % 1 olarak kullanılan deneyde ürün oluşmadığı için SEM görüntüsü alınamamıştır. Şekil 4.25- 33 yüzey

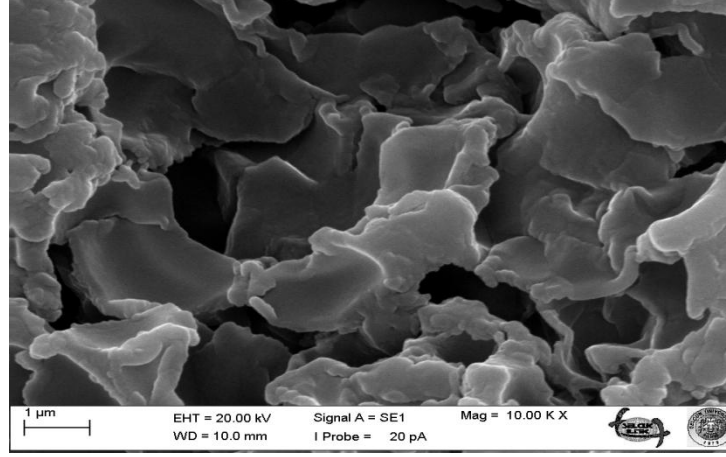
aktif madde miktarları % 0,1- % 0,9 arasında değişen miktarlarda kullanılan deneylerin SEM görüntüleri yer almaktadır. En uygun SDS miktarı SEM görüntülerine göre % 0,5 olarak belirlenmiştir.



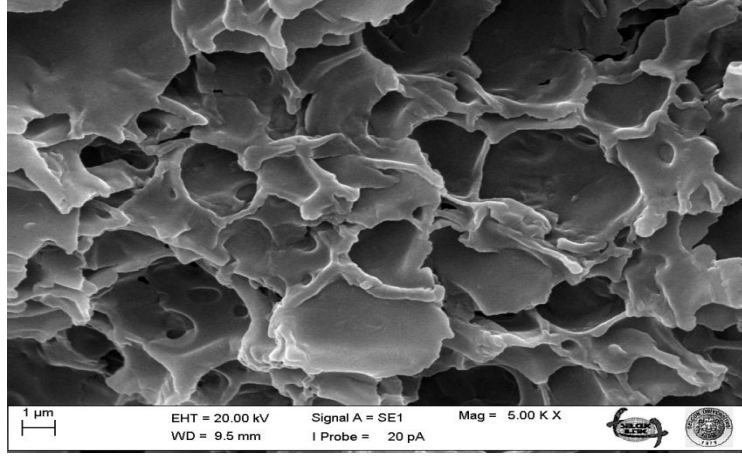
Şekil 4.25. SDS % 0,1 olan deneyin SEM görüntüsü



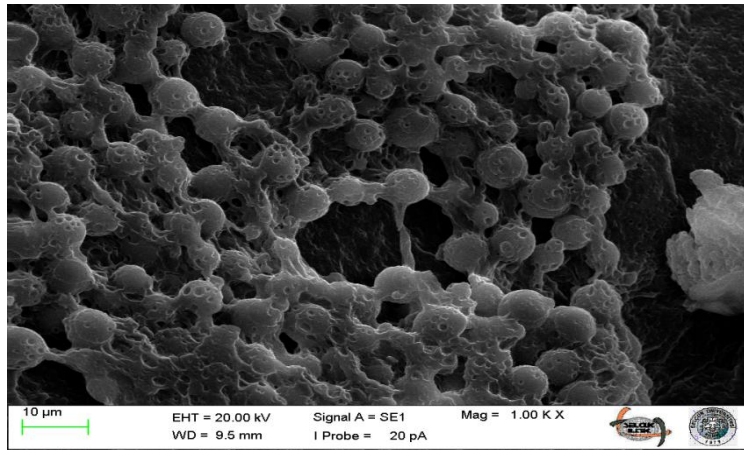
Şekil 4.26. SDS % 0,2 olan deneyin SEM görüntüsü



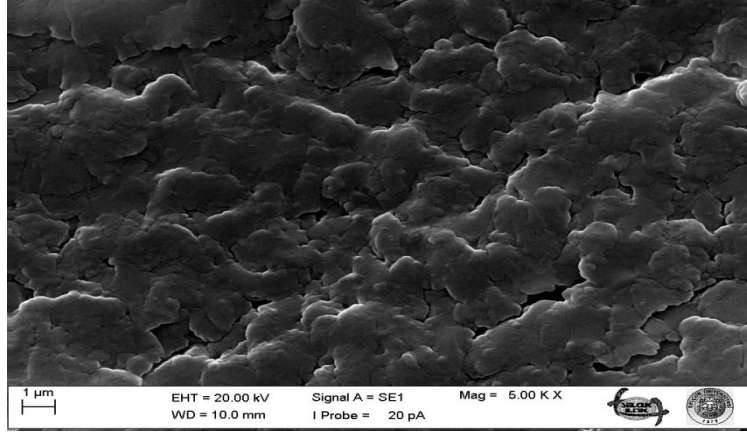
Şekil 4.27. SDS % 0,3 olan deneyin SEM görüntüsü



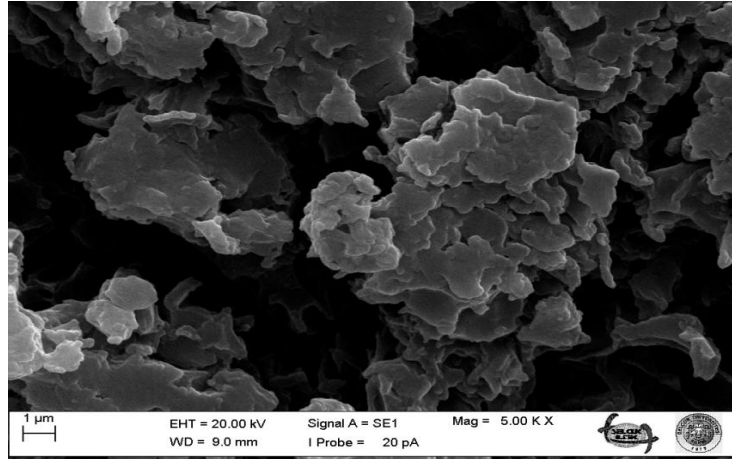
Şekil 4.28. SDS % 0,4 olan deneyin SEM görüntüsü



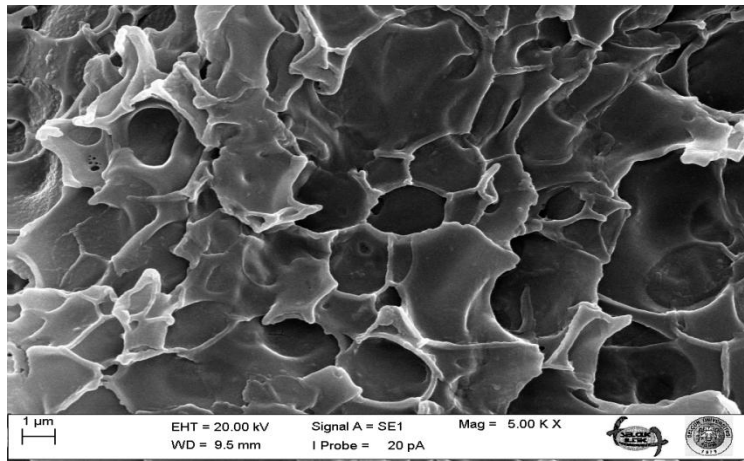
Şekil 4.29. SDS % 0,5 olan deneyin SEM görüntüsü



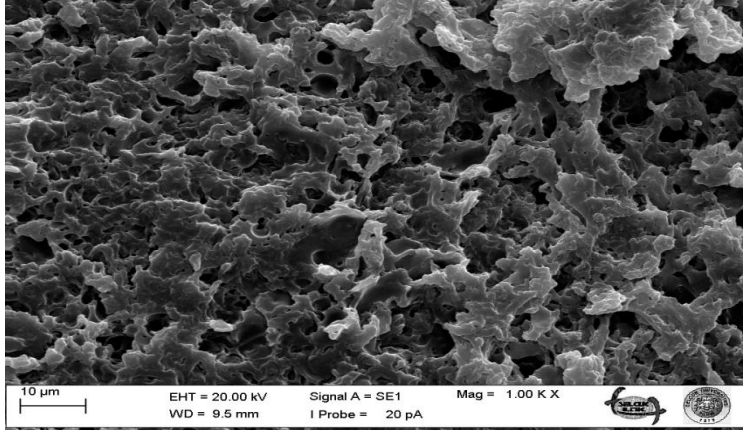
Şekil 4.30. SDS % 0,6 olan deneyin SEM görüntüsü



Şekil 4.31. SDS % 0,7 olan deneyin SEM görüntüsü



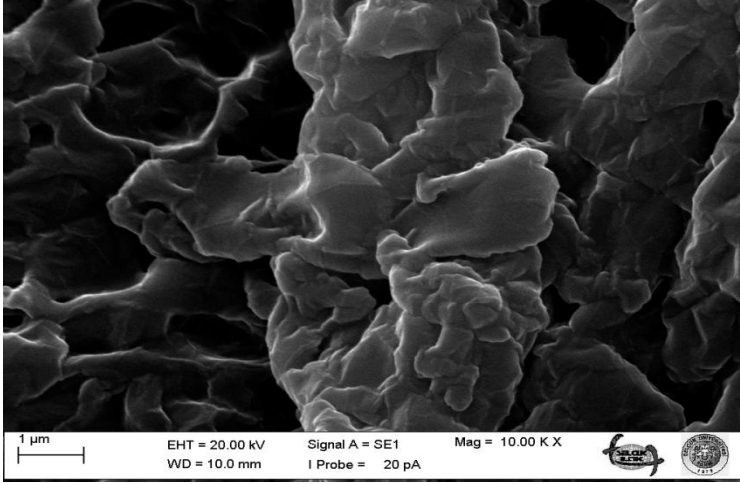
Şekil 4.32. SDS % 0,8 olan deneyin SEM görüntüsü



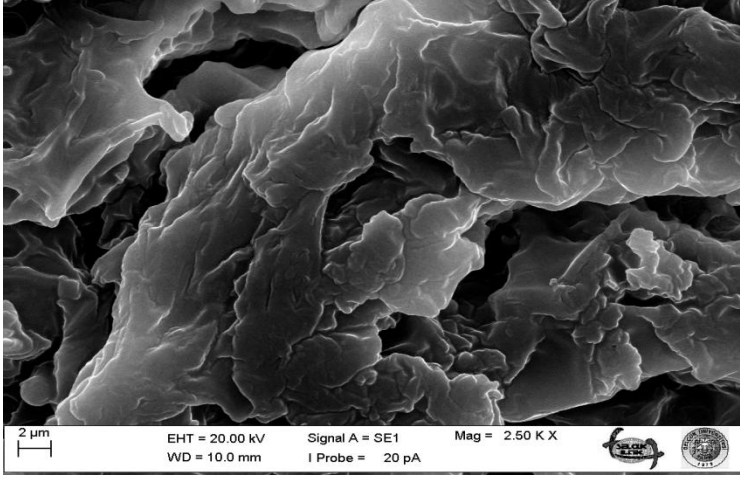
Şekil 4.33. SDS % 0,9 olan deneyin SEM görüntüsü

4.1.9. Polimer Oranları

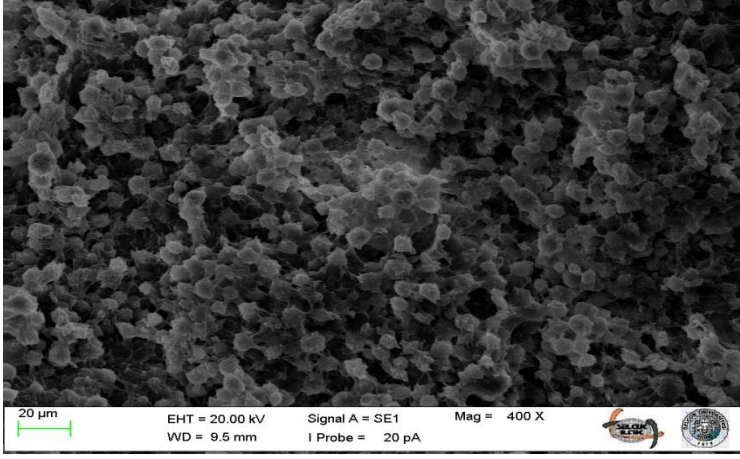
Mikrokapsülleme işleminde duvar materyallerinin (jelatin-arap zıncı) birbirine oranları olan polimer oranları 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1 olarak çalışılmıştır. Mikrokapsül üretiminde, deneylerin SEM görüntülerinden yola çıkarak en iyi polimer oranı 1:1 olarak belirlenmiş ve bu polimer oranında çalışılarak üretimi yapılan mikrokapsüllerin SEM görüntüleri haricinde, optik mikroskop, GC-MS (gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi), TGA (Termogravimetrik analiz), FT-IR (Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi) analizleri yapılmıştır. TGA analizinde SEM görüntüsünden yola çıkarak kapsül formunda tanecikler 1:2 oranında da yer aldığı için bu orana sahip mikrokapsüllerinde TGA analizi yapılmıştır. Deneylerin SEM görüntüleri incelendiğinde en iyi kapsül oluşumunun polimer oranı 1:1 olarak alındığında olduğu görülmektedir. Şekil 4.34. ve 4.35’de mikrokapsülleme işleminde polimer oranları 1:3, 3:1 olarak çalışılmış deneylerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.36. ve 4.37’de mikrokapsülleme işleminde polimer oranları 1:2, 2:1 olarak çalışılmış deneylerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.38’de ise polimer oranı 1:1 olan mikrokapsüllerin SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 4.39’da polimer oranı 1:1 olan mikrokapsüllerin optik mikroskop görüntüsü yer almaktadır.



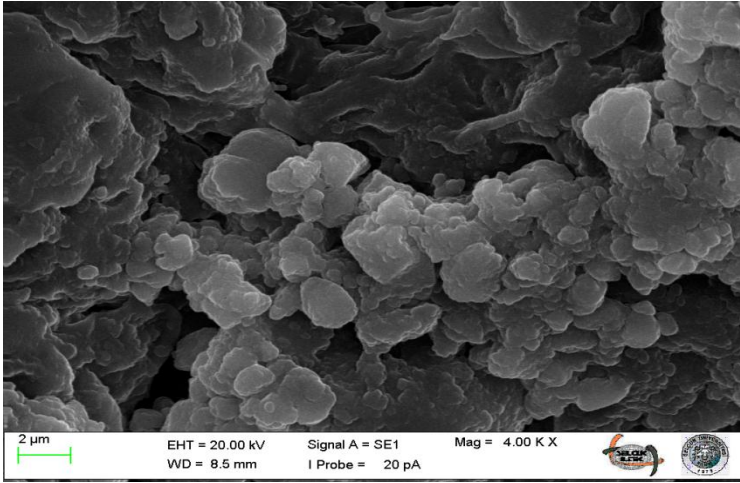
Şekil 4.34. Polimer oranı 3:1 olan deneyin SEM görüntüsü



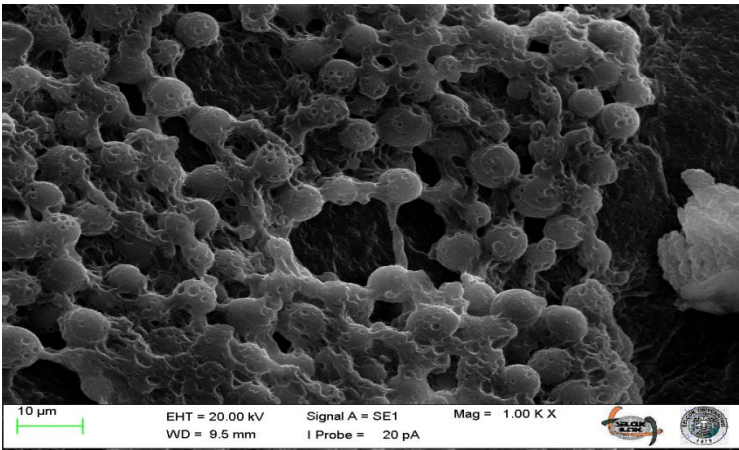
Şekil 4.35. Polimer oranı 1:3 olan deneyin SEM görüntüsü



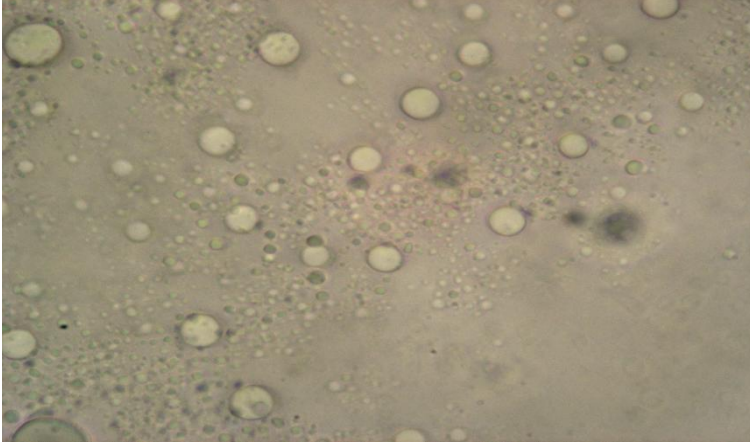
Şekil 4.36. Polimer oranı 1:2 olan deneyin SEM görüntüsü



Şekil 4.37. Polimer oranı 2:1 olan deneyin SEM görüntüsü

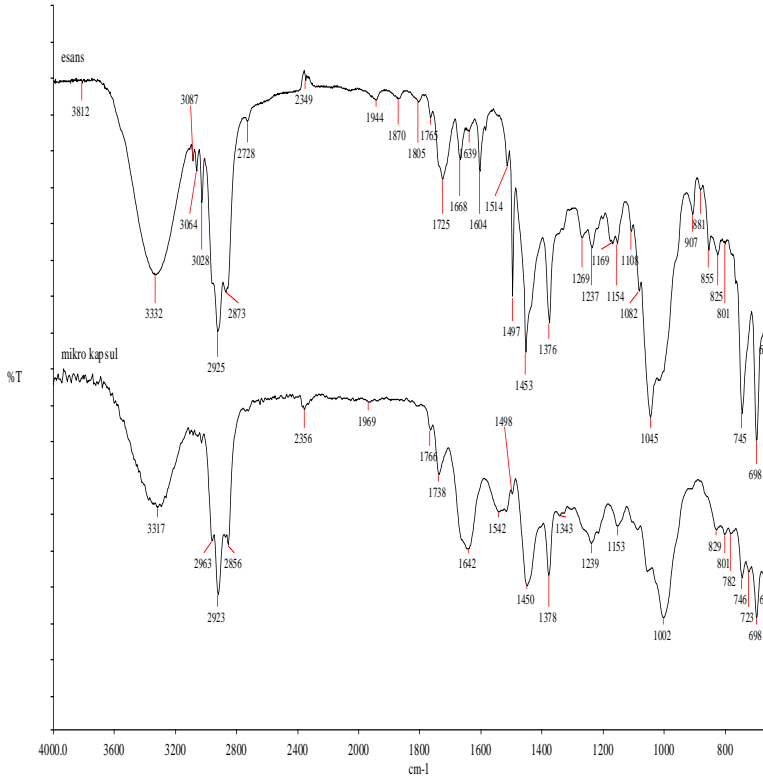


Şekil 4.38. Polimer oranı 1:1 olan deneyin SEM görüntüsü

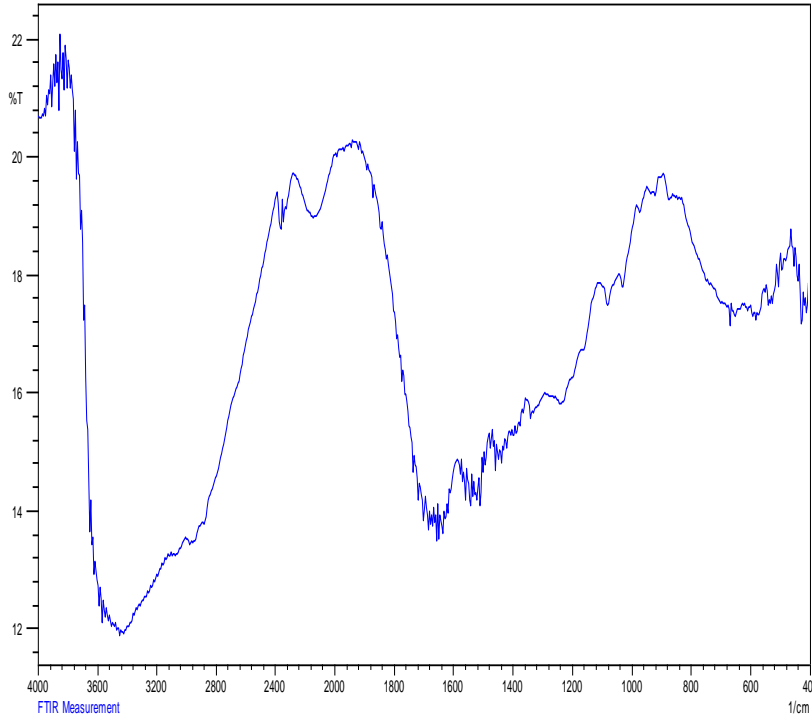


Şekil 4.39. Polimer oranı 1:1 olan deneyin optik mikroskop görüntüsü

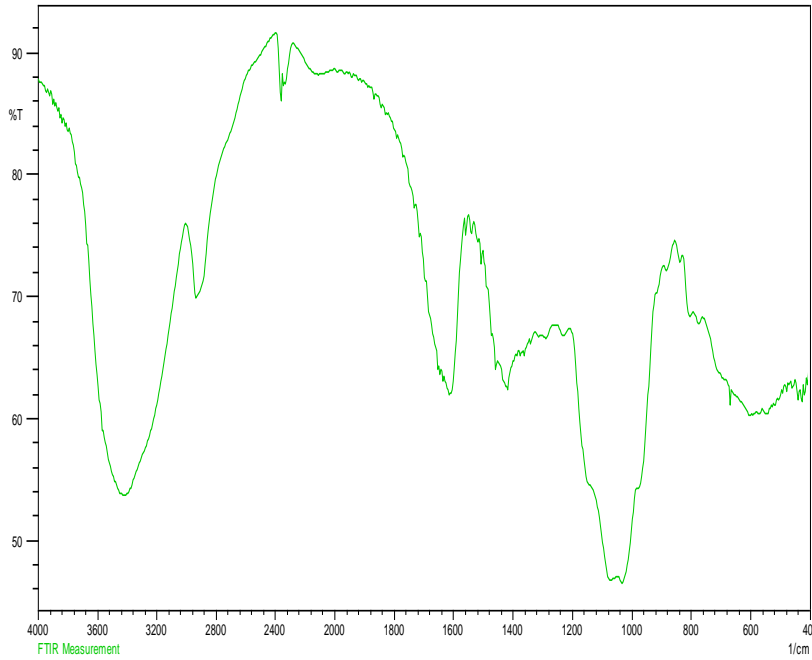
4.2. FT-IR Analiz Sonuçları



Şekil 4.40. Mikro kapsül ve gül esansının FTIR spektrumu



Şekil 4.41. Jelatinin FTIR spektrumu



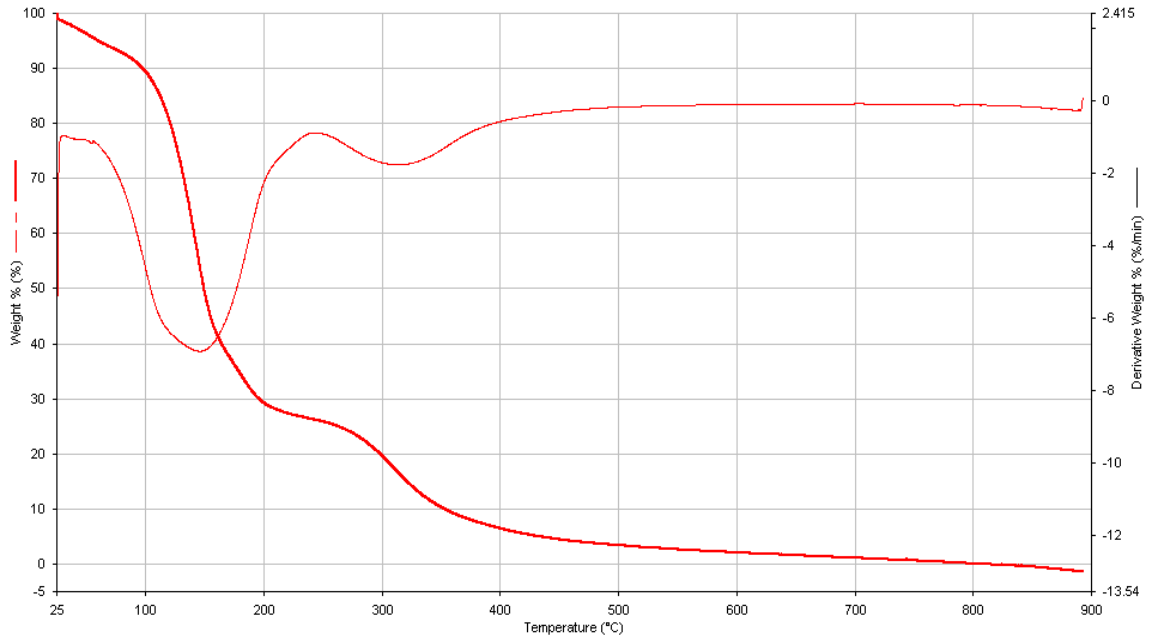
Şekil 4.42. Arapzamkının FTIR spektrumu

Şekil 4.40-42’de üretilen mikrokapsül ve gül esansı, jelatin ve arap zamkına ait FT-IR spektrumundan aşağıdaki bilgilere ulaşılmıştır:

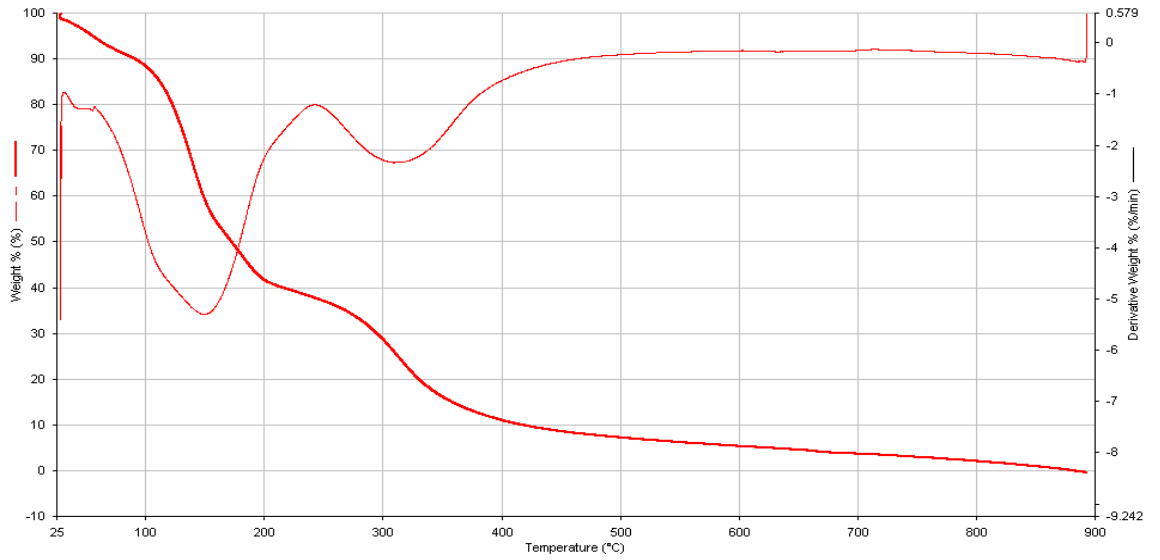
FT-IR analizi kompleks oluşturma hakkında kesin bir bilgi vermemektedir. Fakat kompleks oluştuğunda bazı bantların kaydığı gözlenmektedir. Şekil 4.40’da üretilen mikrokapsülün ve gül esansının FT-IR spektrumu gösterilmektedir. Şekil 4.41. ve 4.42.’de jelatin ve arapzamkına ait FT-IR spektrumu gösterilmektedir. Şekil 4.40.’daki spektrumu incelediğimizde jelatin ve arap zamkının spektrumlarında ~ 2800-2900 cm^{-1} civarında olmayan bantlar mikrokapsülde ve güle ait spektrumunda yer almaktadır. Bu da ürettiğimiz maddenin içinde gül esansının varlığının ispatıdır. Mikrokapsülün spektrumuna bakıldığında ~ 1000 cm^{-1} ’deki bant arap zamkına ait banttır. Mikrokapsülün yapısına arap zamkının girdiği görülmektedir. Ayrıca gülün parmak izi bölgesine, jelatin ve arap zamkının parmak izi bölgesine baktığımız da gülün mikrokapsülün yapısına girdiğini söyleyebiliriz. Jelatin ve arapzamkına ait spektrumlarda yer alan pikler, mikrokapsüle ait spektrumda da bu piklerin kayarak yer aldığını görülmektedir.

Jelatin ve arapzamkına ait FT-IR spektrumları incelendiğinde bu spektrumlarda yer alan bazı bantların kayıp kompleks oluştuğu görülmektedir. Jelatinin fonksiyonel grubunda yer alan alkolün ortamda bulunan asitle reaksiyona girmesi sonucu esterleşme oluşmuştur. Bu pik mikrokapsülün FT-IR spektrumunda ~1600 cm^{-1} de görülmektedir. Mikrokapsüle ait spektruma bakıldığında 2356 cm^{-1} da yapıda yer alan C=C bağlarını, 2856 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 2963 cm^{-1} yapıda yer alan C-H bağlarını, 1642 cm^{-1} de ise yapıda yer alan C=O grubunu göstermektedir. Arap zamkına ait spektrum incelendiğinde ~3414 cm^{-1} de görülen pikin OH gerilimine, ~2931 cm^{-1} de görülen pikin C-H gerilimine, ~1610 cm^{-1} de görülen pikin C=O gerilimine ait olduğu spektrumda görülmektedir. Jelatine ait spektrum incelendiğinde ~3500 cm^{-1} de görülen pikin yapıda yer alan OH bağına, ~1678 cm^{-1} de yer alan pik topluluğunun yapıdaki C=O gruplarının varlığını göstermektedir.

4.3. TGA Analiz Sonuçları



Şekil 4.43. Polimer oranı 1:1 olan mikrokapsülün TGA diyagramı



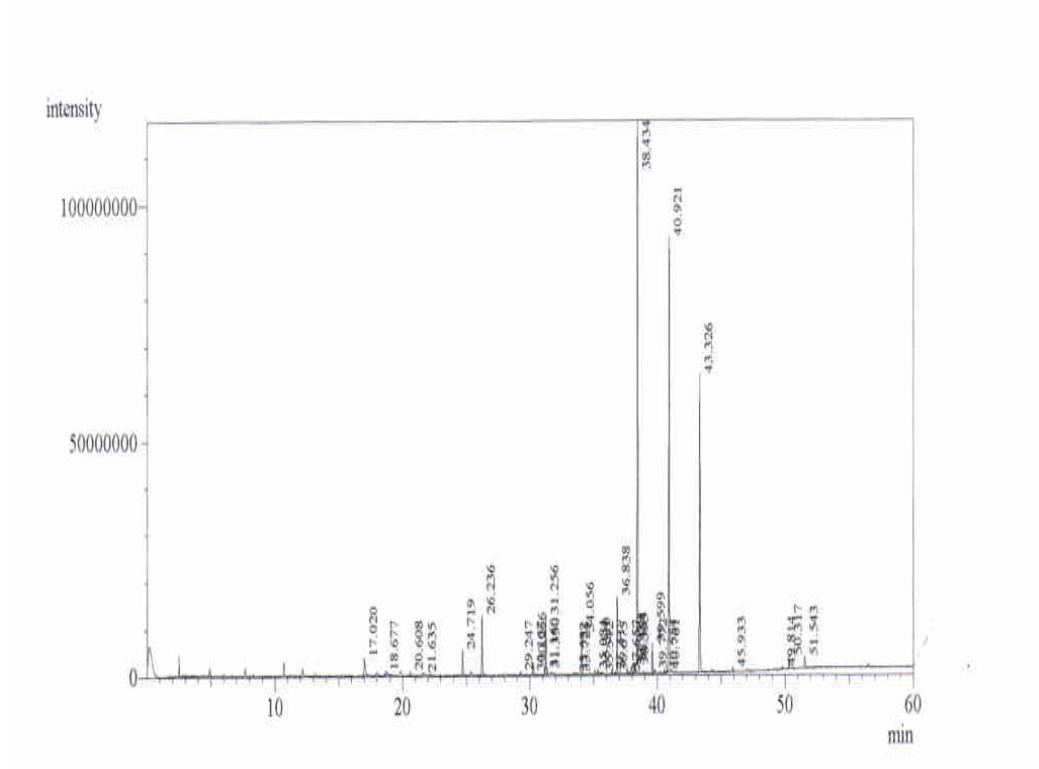
Şekil 4.44. Polimer oranı 1:2 olan mikrokapsülün TGA diyagramı

Termogravimetrik analiz sıcaklık doğrusal olarak artırıldığında analizi yapılan maddenin ağırlığını ölçmektedir. Yöntem numunenin ağırlık kaybına uğradığı sıcaklığı saptar. Bu kayıp örneğin bozunduğunu ya da buharlaştığını gösterir. Ayrıca, ağırlık kaybının olmadığı sıcaklık aralığını da gösterir. Bu da materyalin kararlı olduğu durumu ifade eder (<http://www.scribd.com>).

Şekil 4.43’de polimer oranı 1:1 olan mikrokapsülün, şekil 4.44’de polimer oranı 1:2 olan mikrokapsülün TGA diyagramları yer almaktadır.

Her iki diyagrama bakıldığında sıcaklığın yaklaşık 50°C den sonra madde miktarında azalma görülmektedir. Polimer oranı 1:2 olan mikrokapsülün TGA eğrisine bakıldığında sıcaklık arttıkça madde kaybının, polimer oranı 1:1 olandan daha fazla olduğu görülmektedir. Her iki TGA eğrisinde sıcaklık azaldıkça madde miktarının azaldığı görülmektedir.

4.4. GC-MS Analiz Sonuçları



Şekil 4.45. Polimer oranı 1:1 olan mikrokapsüllerin GC-MS kromatogramı

Çizelge 4.1. Polimer oranı 1:1 olan mikrokapsüllerin GC-MS kromatogramda yer alan maddeler

GCMS Peak Report						
Peak#	R.Time	Area	Height	A/H	%Total	Name
1	17.020	24995305	3870484	6.45	1.65	Beta-Myrcene
2	18.677	5698768	837457	6.80	0.38	Limonene
3	20.608	3895828	866111	4.49	0.26	Beta-Ocimene
4	21.635	1681432	329386	5.10	0.11	p-Cymene
5	24.719	20853166	5346541	3.90	1.38	Rose oxide
6	26.236	52807594	12666492	4.16	3.48	1-Decanol
7	29.247	2618317	683300	3.83	0.17	Isooctanol
8	30.167	2085111	594887	3.50	0.14	Alpha-Copaene
9	30.266	10273109	2514529	4.08	0.68	p-Menthone
10	31.160	4864988	1216403	3.99	0.32	Beta Bourbonene
11	31.256	45701100	12429047	3.67	3.01	Linalool
12	31.350	5027686	1295483	3.88	0.33	Benzaldehyde
13	33.522	1863833	458546	4.06	0.12	Alpha-Guaiene
14	33.725	1854810	367875	5.04	0.12	4-Terpineol
15	34.056	38821003	8839467	4.39	2.56	Citronellyl formate
16	35.084	3547631	833642	4.25	0.23	1-Undecene
17	35.310	6631778	1257878	5.27	0.44	Citronellyl acetate
18	35.542	3847884	355793	10.81	0.25	Undecenal
19	36.417	3693367	878510	4.20	0.24	Alpha-Bisabolene
20	36.675	1799350	321361	5.59	0.12	Terpenol
21	36.838	60886854	16141752	3.77	4.02	trans-Geraniol
22	37.657	3369977	609887	5.52	0.22	Germaacrene D
23	37.959	6494016	1536770	4.22	0.43	Z-Citral
24	38.184	8591975	2327301	3.69	0.57	Alpha Citronellol
25	38.303	5920344	1731926	3.41	0.39	Geranyl acetate
26	38.434	450205619	117071962	3.84	29.70	Beta-Citronellol
27	39.599	25673100	6364634	4.03	1.69	Nerol
28	39.772	4762828	877859	5.42	0.31	Phenethyl alcohol, formate
29	40.554	2700862	706957	3.82	0.18	Phenethyl acetate
30	40.761	2281748	663246	3.44	0.15	Beta Damascone

Çizelge 4.1. (devam)

Peak#	R. Time	Area	Height	A/H	%Total	Name
31	40.921	385049755	92140782	4.17	25.40	Geraniol
32	43.326	287706598	63454952	4.53	18.98	Phenethyl alcohol
33	45.933	3330984	851414	3.91	0.22	Methyl Eugenol
34	49.814	2141488	584756	3.66	0.14	1-Hexadecanol □□1-Hexadecanol □□1-Hexadecanol □□1-Hexadecanol
35	50.317	11332478	2724545	4.15	0.75	Eugenol
36	51.543	13046514	2515215	5.18	0.86	Rose Acetate
		1516057200	366267150		100.00	

Polimer oranı 1:1 olan mikrokapsüllerin GC-MS kromatogramına şekil 4.45 ve çizelge 4.1'e bakıldığında gül esansında yer alan geraniol, geranyl acetate, nerol, eugenol gibi maddeler ile, gül esansının karakteristik koku oluşumuna büyük katkı sağlayan β -damascone, β -citronellol gibi maddelerin üretimi yapılan mikrokapsüllerin GC-MS kromatogramında yer aldığı gözlenmektedir. Bu da ürettiğimiz mikrokapsüllerde etken madde olan gül esansının varlığını ispatlamaktadır.

Çizelge incelendiğinde gül esansına has olan bileşenlerin miktarları da ayrıca görülmektedir.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, kompleks koaservasyon metodu ile çekirdek materyali gül esansı olan mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsülün duvar maddesi olarak jelatin ve arap zımkı kullanılmıştır. Çalışma sırasında çekirdek materyalinin değişimi, esansın markasının değişimi, polimer oranları, karıştırma hızları ve karıştırıcının cinsi, pH değişimi ve zaman, çapraz bağlayıcı miktarları ve cinsi, kokunun değişimi gibi birçok parametre değiştirilerek mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir.

Üretimi yapılan mikrokapsüllerin SEM, FT-IR, optik mikroskop, TGA, GC-MS analizleri yapılmıştır.

Farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin tanecik oluşumu, boyutları ve boyut dağılımları SEM ile analiz edilmiştir. Glutaraldehit çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin SEM görüntülerinde tanecik formunda yapılar oluştuğu belirlenmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin tanecik boyutları 6-8 µm arasındadır.

Duvar materyallerinin birbirine oranları (polimer oranları) 1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1 olarak çalışılmıştır. SEM görüntülerinden yola çıkarak mikrokapsüller için en iyi duvar materyali (polimer oranı) oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. Polimer oranı 1:1 olan mikrokapsüllerin GC-MS analizinde mikrokapsülün içinde gül esansına ait yapıların yer aldığı belirlenmiştir. Polimer oranları 1:1 ve 1:2 olan mikrokapsüllerin TGA analizlerinde ise polimer oranı 1:2 olanın hemen hemen aynı sıcaklıklara varıldığında madde kaybının daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Çekirdek materyali olarak gül yağı kullanıldığında üretimi yapılan mikrokapsüllere ait SEM görüntülerinde tanecikli bir yapı gözlenmediği için çekirdek materyali gül esansı kullanılarak mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, kompleks koaservasyon metodu ile gül kokusu içeren mikrokapsül üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Akbayırlı, P., 2007. Aktivasyon Temeline Dayalı Amperometrik Biyosensör Sistemleri Geliştirilmesi ve Uygulamaları. Ege Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 98s, İzmir.
- Alay, S., Göde, F., Alkan, C., 2009. Isıl Enerji Depolama İçin Poli(etil akrilat)/Hekzadekan Mikrokapsüllerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3(3), 33-46.
- Alay, S., 2010. Isıl Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Doktora Tezi, 203s, Isparta.
- Badulescu, R., Vivod, V., Jausovec, D., Voncina, B., 2008. Grafting of Ethylcellulose Microcapsules Onto Cotton Fibers. Carbohydrate Polymers, 71, 85-91.
- Baydar, H., Erbaş, S., Kıneci, S., Kazaz, S., 2007. Yağ Gülü (Rosa Damascena Mill.) Damıtma Suyuna Katılan Tween-20'nin Taze ve Fermente Olmuş Çiçeklerin Gül Yağı Verimi ve Kalitesi Üzerine Etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 2(1), 15-20.
- Butekom 2011. <http://www.butekom.com> Erişim Tarihi: 15.03.2011.
- Coşkun, E., 2007. Akıllı Tekstiller ve Genel Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 104s, Adana.
- Çelikkan, H., 2003. Suda Çözünen Polimerler. Gazi Üniversitesi, Polimer Teknolojisi Yüksek Lisans Ders Ödevi, 17s, Ankara.
- Çimen, E., 2007. Mikrokapsülleme Yöntemiyle Dokuma Kumaşlara Yeni Özellikler Katma Olanakları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 62s, İstanbul.
- Dong, Z., Ma, Y., Hayat, K., Jia, C., Xia, S., Zhang, X., 2011. Morphology and Release Prpfile of Microcapsules Encapsulating Peppermint Oil By Complex Coacervation. Journal of Food Engineering, 104, 455-460.
- Erikci, T., Kalaoğlu, F., 2010. Mikrokapsül Uygulanmış Kumaşı Chitosan ile Kaplamanın Mikrokapsüllerin Yıkama Dayanımı Üzerine Etkileri. İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi, 9(2), 135-146.
- Erkan, G., 2008. Bazı Antifungal Ajanların Mikrokapsülasyonu ve Tekstil Materyallerine Aplikasyonu. Dokuz Eylül Üniversitesi, Doktora Tezi, 146s, İzmir.
- Fang, Y., Kuang, S., Gao, X., Zhang, Z., 2008. Preparation and Characterization of Novel Nanoencapsulated Phase Change Materials. Energy Conversion and Management, 49, 3704-3707.

- Güler, Z., Kut, D., 2011. Poliester Perdelik Kumaşta Isıl Regülasyon Sağlamaya Yönelik Mikrokapsül Hazırlanması ve Uygulanması. Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi, 16(1), 1-13.
- Habbytakt 2012. <http://www.habbytakt.com/products/3856466109.pdf> Erişim Tarihi: 07.04.2012.
- Hammaddeler 2011. <http://www.hammaddeler.com/index.php?option=com-content&view=article&id=1910&Itemid=24> Erişim Tarihi. 15.03.2011.
- Hong, K., Park, S., 1999. Melamine Resin Microcapsules Containing Fragrant Oil: Synthesis and Characterization. Material Chemistry and Physics, 58, 128-131.
- Hong, K., Nakayama, K., Park, S., 2002. Effects of Protective Colloids on The Preparation of Poly (L-lactide)/ Poly (butylene succinate) Microcapsules. European Polymer Journal, 38, 305-311.
- Küçüköner, E., 2010. Proteinler. <http://www.helalvedogalcom/jelatin> Erişim Tarihi: 15.03.2011.
- Li, W., Wu, G., Chen, H., Wang, M., 2009. Preparation and Characterization of Gelatin/SDS/NaCMC Microcapsules with Compact Wall Structure By Complex Coacervation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 333, 133-137.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S., 2006. Flavour Encapsulation and Controlled Release-a Review. International Journal of Food Science and Technology, 41, 1-21.
- Mayya, KS., Bhattacharyya, A., Argillier, J-F., 2003. Micro-encapsulation By Complex Coacervation: Influence of Surfactant. Polymer International, 52, 644-647.
- Övez, B., Yüksel, M., 2002. Parfümlerin Çapraz Bağlı Mikrokapsüllerden Yavaş Salgılanmaları. Ekoloji Dergisi, 43(10), 26-29.
- Pariot, N., Levy, F., Andry, M-C., Levy, M-C., 2000. Cross-linked β -cyclodextrin Microcapsules: Preparation and Properties. International Journal of Pharmaceutics, 211, 19-27.
- Park, S., Shin, Y., Lee, J., 2001. Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Lemon Oil. Journal of Colloid and Interface Science, 241, 502-508.

- Pena, B., Panisello, C., Areste, G., Volls, R., Gumi, T., 2012. Preparation and Characterization of Polysulfone Microcapsules for Perfume Release. Chemical Engineering Journal, 179, 394-403.
- Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A., Uzun, O., 2009. Microencapsulated n-octacosane as Phase Change Material for Thermal Energy Storage. Solar Energy, 83(10), 1757-1763.
- Scribd 2012. <http://www.scribd.com/doc/9417633/Enstrumental-Analizde-Seçme-Konular-Thermal-Analiz-Ders-1> Erişim Tarihi: 20.05.2012.
- Şengöz, N., Öztanır, İ., Yıl 16. Siklodekstrinler ve Tekstil Uygulamaları. Tekstil Mühendisliği Odası, 73-74, 35s.
- Thies, C., 2008. Microencapsulation of Flavors By Complex Coacervation. Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems, 256p, 149-169, Hoboken, NJ, USA.
- Wei, L., Xiang, Z., Chen, W., Jin, N., 2007. Preparation and Characterization of Microencapsulated Phase Change Material with Low Remnant formaldehyde Content. Material Chemistry and Physis, 106, 437-442.
- <http://www.bilecik.edu.tr/myogida/dkmlnr/257.pdf> Erişim tarihi: 20.04.2012.
- <http://m.on5yirmi5.com/haber/17670.htm> Erişim Tarihi:15.03.2011.
- <http://www.bitkilerlesifa.blogcu.com/gulun-faydalari/3629467> Erişim Tarihi: 15.03.2011.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Kıymet Kebapçı

Doğum yeri ve Yılı: Kastamonu, 1987

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce



Eğitim Durumu

Lise: Şişli-Mecidiyeköy Lisesi, 2001-2004

Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi, 2005-2010

Yayınları (SCI ve diğer makaleler)

1-Göde, F., Kebapçı, K., Osmanlı Saray Kokulu Mikrokapsüller, KD76, Kimyevi Maddeler ve Mamülleri Sektöründe 1. Ar-Ge Proje Pazarı, 2011, İstanbul.

2-Göde, F., Eryılmaz, K., Kebapçı, K., 2011. Aroma Terapi Kokulu Mikrokapsüller, KD143, Kimyevi Maddeler ve Mamülleri Sektöründe 1. Ar-Ge Proje Pazarı, İstanbul.

3- Göde, F., Kebapçı, K., Eryılmaz, K., 2012. Koku İçeren Mikrokapsüllerin Tekstile Uygulanması, 443-444, UTİB Türkiye Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe IV. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı, Bursa.

4- Göde, F., Kebapçı, K., 2012. Gül Kokusu İçeren Mikrokapsüller, Her Yönüyle Gül Sempozyumu 7, 8, 9 Haziran, Isparta.