



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KOASERVASYON YÖNTEMİ İLE FAZ DEĞİŞİM MADDESİ İÇEREN
MİKROKAPSÜLLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Meryem İLYA

DANIŞMAN

Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı, Tezli Yüksek Lisans Programı

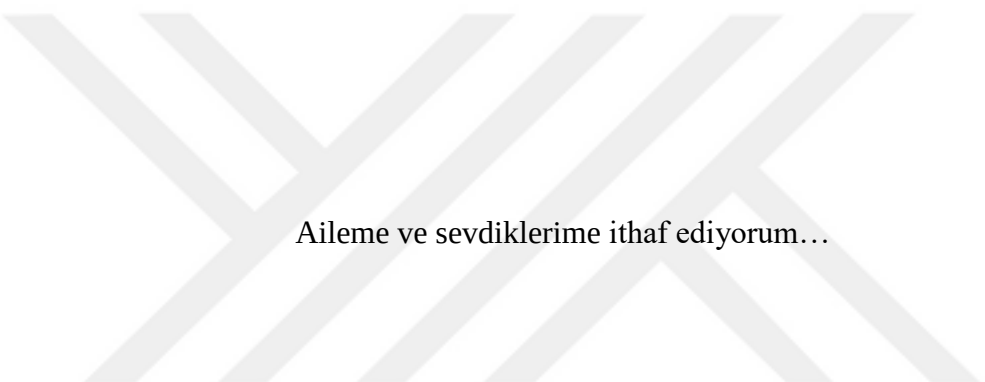
Ocak, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Meryem İLYA tarafından, Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI danışmanlığında hazırlanan " KOASERVASYON YÖNTEMİ İLE FAZ DEĞİŞİM MADDESİ İÇEREN MİKROKAPSÜLLERİN GELİŞTİRİLMESİ " başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 19/01/2024 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

	İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI	☒
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa	Kabul
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ	☒
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa	Kabul
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Neslihan ALEMDAR	☒
	YAYLA	Kabul
	Marmara Üniversitesi	☐ Ret
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	



Aileme ve sevdiklerime ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

KOASERVASYON YÖNTEMİ İLE FAZ DEĞİŞİM MADDESİ İÇEREN MİKROKAPSÜLLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince değerli bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, ilgi ve anlayışını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI' ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince anlayışları ve destekleriyle yardımcı olan bünyesinde çalıştığım Sinan-son Lab. ve Sağ. Malz. San. Tic. Ltd. Şti. firmasının sayın yöneticileri Serdar ELMADAĞLI, Yahya VAR, Yasin ADIBELLİ' ye ve mesai arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi her konuda destek olup beni motive eden canım aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2024

Meryem İLYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI.....	ii
BEYAN	iii
BÜTÇE DESTEKLERİ	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xiii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	3
2.1. ENERJİ DEPOLAMA YÖNTEMLERİ.....	3
2.1.1. Isıl Enerji Depolama Yöntemi.....	5
2.1.1.1. Termokimyasal Isı Depolama.....	7
2.1.1.2. Duyulur Isı Depolama.....	8
2.1.1.3. Gizli Isı Depolama.....	10
2.2. FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ (FDM).....	13
2.2.1. Faz Değişim Malzemelerin Özellikleri.....	13
2.3. FDM'LERİN SINIFLANDIRILMASI.....	16
2.3.1. Organik Faz Değişim Malzemeleri.....	17
2.3.1.1. Parafinler	17
2.3.1.2. Parafin Olmayan Organik Malzemeler	19
2.3.2. İnorganik Faz Değişim Malzemeleri.....	21
2.3.2.1. Tuz Hidratlar	22
2.3.3. Ötektik Karışımlar.....	24

2.4. FDM'LERİN UYGULAMA ALANLARI.....	26
2.5. FDM'LERİN KAPSÜLLENMESİ.....	27
2.5.1. Makrokapsülleme Tanımı.....	28
2.5.2. Mikrokapsülleme Tanımı.....	28
2.5.2.1. Çekirdek Malzemeleri.....	30
2.5.2.2. Kabuk Malzemeleri.....	30
2.5.2.3. Mikrokapsüllerin Uygulama Alanları.....	32
2.6. MİKROKAPSÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	32
2.6.1. Fiziksel Yöntemler.....	33
2.6.2. Kimyasal Yöntemler.....	34
2.6.3. Fizikokimyasal Yöntemler.....	37
2.7. KOASERVASYON (FAZ AYRIMI) YÖNTEMİ.....	38
2.7.1. Basit Koaservasyon Yöntemi.....	39
2.7.2. Kompleks Koaservasyon Yöntemi.....	40
2.8. LİTERATÜRDEKİ İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	41
3. YÖNTEM	48
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER.....	48
3.2. MİKROKAPSÜL ÜRETİMİ.....	48
3.3. MİKROKAPSÜL KARAKTERİZASYONU.....	54
3.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....	54
3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektrometresi Analizi.....	55
3.3.3. Termogravimetrik (TGA) analizi.....	56
3.3.4. Optik Mikroskop Analizi.....	57
4. BULGULAR	58
4.1. Optik Mikroskop Sonuçları.....	58
4.2. FT-IR Analiz Sonuçları.....	62
4.3. TGA Analiz Sonuçları.....	68
4.4. DSC Analiz Sonuçları.....	73
5. TARTIŞMA.....	81
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	85

KAYNAKLAR.....	86
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	999
ETİK KURUL İZİN YAZISI	1000
KURUM İZNİ YAZILARI.....	101
ÖZGEÇMİŞ	1022



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Enerji depolama yöntemleri (Mofijur ve ark., 2019).....	3
Şekil 2.2: Isıl enerji depolama yöntemleri (Zeinelabdein ve ark., 2018).....	6
Şekil 2.3: Sıcaklık değişimi ile duyulur ve gizli enerji depolama (Bruno vd., 2014).....	11
Şekil 2.4: Faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması.....	16
Şekil 4.1: Farklı oranda palm yağı-kitosan emülsiyonlarının optik görüntüleri.....	58
Şekil 4.2: PCO (10:1:1) optik mikroskop görüntüleri.....	59
Şekil 4.3: PCO (10:1:2) optik mikroskop görüntüleri.....	60
Şekil 4.4: PCO (10:1:0) optik mikroskop görüntüleri.....	60
Şekil 4.5: PCO (10:2:1) optik mikroskop görüntüleri.....	60
Şekil 4.6: Saf oleik asit, palm yağı ve kitosanın karşılaştırmalı FT-IR spektraları.....	62
Şekil 4.7: Saf palm yağı, kitosan ve PCO (10:1:0) numunesinin karşılaştırmalı spektraları.....	63
Şekil 4.8: Saf oleik asit, PCO (0:1:1), PCO (0:2:1) ve PCO (0:1:2) numunelerin FT-IR spektraları.....	64
Şekil 4.9: PCO (10:1:0), PCO (10:1:1), PCO (10:1:2) ve PCO (10:2:1) numunelerine ait FT-IR spektraları.....	65
Şekil 4.10: PCCm'e ait FT-IR spektrası.....	66
Şekil 4.11: Kitosan ve karboksimetil selülozün kimyasal yapısı.....	67
Şekil 4.12: Palm yağı ve CHI TG eğrileri.....	68
Şekil 4.13: Oleik asit TG eğrisi.....	68
Şekil 4.14: Oleik asit-CHI mikrokapsüllerin TG eğrileri.....	69
Şekil 4.15: Palm yağı-Oleik asit-CHI mikrokapsüllerinin TG eğrileri.....	70
Şekil 4.16: PCCm ve PCO (10:1:0) mikrokapsüllerinin karşılaştırmalı TG eğrileri.....	72

Şekil 4.17: a-Saf palm yağı DSC erime eğrisi b- Saf palm yağı erime-katılaşma eğrisi.....	73
Şekil 4.18: Saf oleik asit DSC erime-katılaşma eğrisi.....	74
Şekil 4.19: Çapraz bağlı kitosana ait DSC eğrisi.....	75
Şekil 4.20: Saf palm yağı ve kitosan-palm yağı mikrokapsülüne ait DSC eğrileri.....	76
Şekil 4.21: Oleik asit-Kitosan mikrokapsüllerine ait DSC erime eğrileri.....	76
Şekil 4.22: Oleik asit-Kitosan mikrokapsüllerine ait DSC katılaşma eğrileri.....	77
Şekil 4.23: Palm yağı-Oleik asit-Kitosan mikrokapsüllere ait DSC erime eğrileri.....	78
Şekil 4.24: Palm yağı-Oleik asit-Kitosan mikrokapsüllere ait DSC kristallenme eğrileri.....	78
Şekil 4.25: PCCm mikrokapsüllerinin DSC eğrileri.....	79



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Parafinlerin erime sıcaklıkları ve faz değişim entalpileri (Sharma, 1999).....	18
Tablo 2.2: Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları ve gizli ısıları (Sharma, 2005; İnce ve ark., 2015).....	20
Tablo 2.3: Bazı yağ asidi ötektik karışımları ve ısı-fiziksel özellikleri (Sarı, 2005).....	22
Tablo 2.4: Bazı tuz hidratların ısı ve fiziksel özellikleri (Sharma, 1999).	25
Tablo 3.1: Mikrokapsülenmiş FDM'lerin hazırlanma reçetesi.....	49
Tablo 4.1: Palm yağı bileşenleri ve yağ asitlerinin erime sıcaklıkları.....	74
Tablo 4.2: Mikrokapsüllerin ısı özellikleri.....	80

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
cm	: Santimetre
Cp	: Özgöl Isı (J/g)
°C	: Santigrat derece
dT	: Sıcaklık değişimi (K)
dk	: Dakika
a _r	: Tepkiyen madde kesri
g	: Gram
kJ	: Kilokalori
k	: Isıl iletkenlik katsayısı (W/mK)
mL	: Mililitre
ΔH _r	: Birm kütlenin reaksiyon ısısı
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
λ	: Dalga boyu
nm	: Nanometre
μm	: Mikrometre
μ	: Mikron
s	: Saniye
Pa	: Pascal
Rpm	: Rotor dönüş hızı
Q	: Depolanan ısı
T	: Geçirgenlik

Kısaltmalar	Açıklama
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FDM	: Faz Değiştiren Madde
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz

PCO (0:1:1) : Basit Koaservasyon yöntemi ile 1. deneme
PCO (0:2:1) : Basit Koaservasyon yöntemi ile 2. deneme
PCO (0:1:2) : Basit Koaservasyon yöntemi ile 3. deneme
PCO (10:1:0) : Basit Koaservasyon yöntemi ile 4. deneme
PCO (10:1:1) : Basit Koaservasyon yöntemi ile 5. deneme
PCO (10:1:2) : Basit Koaservasyon yöntemi ile 6. deneme
PCO (10:2:1) : Basit Koaservasyon yöntemi ile 7. deneme
PCCm(10:1:0,2) : Kompleks Koaservasyon yöntemi ile 8. deneme



ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[KOASERVASYON YÖNTEMİ İLE FAZ DEĞİŞİM MADDESİ İÇEREN MİKROKAPSÜLLERİN GELİŞTİRİLMESİ]

[Meryem İLYA]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı, Tezli Yüksek Lisans Programı

[Danışman : Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI]

Enerji tasarrufu için son zamanlarda enerjinin depolanması konusuna yönelim olmuştur. Enerji depolama yöntemleri arasında en ekonomik ve verimli olan yöntem ısııl enerji depolamadır. Isıl enerji depolama yöntemlerinden olan gizli ısı depolama yöntemi, faz değiştiren maddeler (FDM, Phase Changing Materials-PCM) ile gerçekleştirilir. Faz değişim maddeleri belirli sıcaklık aralıklarında bir fazdan başka bir faza geçiş yaparak ısııl enerjiyi gizli ısı şeklinde depolama yeteneğine sahiptirler. Enerji, bir faz değişim maddesinin erimesi veya buharlaşması sırasında depolanır. İhtiyaç duyulduğunda faz değişim maddesinin katılaşması veya yoğunlaşması ile geri kazanılır. FDM' lerin daha etkili kullanılması için mikrokapsülleme yöntemleri geliştirilmiştir. FDM' nin kapsüllenmesindeki amaç, etken maddenin kapsül içinde hapsedilerek faz değişimini kapsül içerisinde gerçekleştirmesidir. Mikrokapsüller tekstil, inşaat, gıda, medikal, lojistik gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında basit koaservasyon ve kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak mikrokapsülleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler için duvar malzemesi

olarak kitosan ve karboksimetil selüloz, çekirdek malzemesi olarak oleik asit ve palm yağı kullanılmıştır. Morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde optik mikroskop analizi gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde su içinde dağılan yağ fazını oluşturan palm yağı ve oleik asitin küresel damlacıklar oluşturarak dağıldığı, yağ miktarı arttıkça damlacık boyutlarının küçüldüğü belirlenmiştir. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) sonuçları literatür ile karşılaştırıldığında hem kompleks hem de basit koaservasyon ile palm yağı ve palm yağı-oleik asit karışımının başarılı bir şekilde kapsüle edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri gerçekleştirilerek ısı özellikleri belirlenmiştir. Hem mikrokapsüle oleik asitin hem de palm yağı-oleik asit mikrokapsüllerinin erime entalpileri kapsülasyon ile birlikte büyük düşüş göstermiştir. |

Ocak 2024 , |120| sayfa.

Anahtar kelimeler: |Faz Değişim Maddesi, Mikrokapsülasyon, Palm Yağı, Oleik Asit, Kompleks Koaservasyon, Basit Koaservasyon |

ABSTRACT

[M.Sc. THESIS]

**[DEVELOPMENT OF MICROCAPSULES CONTAINING PHASE CHANGE MATERIAL
BY COACERVATION METHOD]**

[Meryem İLYA]

İstanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Process and Reactor Design Program

[Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI]

In recent times, there has been a growing interest in the storage of energy for energy efficiency. Among the energy storage methods, thermal energy storage is the most economical and efficient. The latent heat storage method, a type of thermal energy storage, is implemented using Phase Changing Materials (PCMs). Phase Changing Materials undergo a transition from one phase to another within specific temperature ranges, enabling them to store thermal energy in the form of latent heat. Energy is stored during the melting or vaporization of a phase change material. When needed, the energy is recovered by the solidification or condensation of the phase change material. Microencapsulation has been developed to enhance the effective use of PCMs. The purpose of encapsulating Phase Changing Materials is to trap the active substance inside capsules, facilitating the phase change within the capsule. Microcapsules find applications in various fields such as textiles, construction, food, medical, logistics, and more.

In the context of this thesis, microencapsulation processes were carried out using simple coacervation and complex coacervation methods. Chitosan and carboxymethyl cellulose were

used as wall materials, while oleic acid and palm oil were used as core materials. Optical microscope analysis was conducted to determine the morphological features. Examination of the optical microscope images revealed that palm oil and oleic acid, forming the oil phase dispersed in water, created spherical droplets that dispersed, and as the oil content increased, the droplet sizes decreased. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Thermogravimetric Analysis (TGA) results, when compared with the literature, indicated successful encapsulation of both palm oil and a mixture of palm oil and oleic acid through both simple and complex coacervation methods. Thermal properties of the obtained microcapsules were determined by performing Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis. The melting enthalpies of both microencapsulated oleic acid and palm oil-oleic acid microcapsules decreased significantly with encapsulation. |

January 2024, |120| pages.

Keywords: |Phase Change Material, Microencapsulation, Palm Oil, Oleic Acid, Complex Coacervation, Simple Coacervation |

1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesi, artan nüfus, sanayileşme ile enerjiye duyulan ihtiyaç artmakta bununla birlikte mevcut enerji kaynakları hızlı bir şekilde tükenmektedir. Enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan fosil yakıtlar aynı zamanda zehirli gaz birikimine sebep olduklarından çevreye zarar vermektedir. Bu sebepler yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi başlatmıştır. Bir diğer etkili yol ise enerjinin depolanmasıdır. Enerjinin depolanması ile mevcut enerji kaynakları daha etkili şekilde kullanılmaktadır. Enerjinin fazla olduğu zamanlarda depolanan enerji ihtiyaç duyulduğunda sisteme geri kazandırılır. Bu şekilde güvenilir, ekonomik ve verimli bir şekilde enerji ihtiyacı karşılanmış olur. Üretilen enerjinin birden fazla depolanma yöntemi bulunmaktadır. Bu enerji depolama yöntemleri arasında en ekonomik ve verimli olan ısıl enerji depolama yöntemidir.

Isıl enerji depolama yöntemlerinden olan gizli ısı depolama yöntemi, bir maddenin katı-sıvı, sıvı-gaz ya da tersine bir şekilde faz değiştirmesiyle enerjinin depolanması veya salınması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem, yüksek ısı depolama yoğunluğu, küçük sıcaklık aralıklarında etkili olması ve enerjinin hızlı bir şekilde depolanması ve boşaltılması özellikleri nedeniyle diğer ısı depolama yöntemleri arasında en çok tercih edilen yöntemdir. Gizli ısı depolama özelliği olan malzemeler, faz değiştiren malzemeler (FDM, Phase Changing Materials-PCM) olarak adlandırılmaktadır. Bu malzemeler belirli sıcaklık aralıklarında bir fazdan başka bir faza geçiş yaparak ısıl enerjiyi gizli ısı şeklinde depolama yeteneğine sahiptirler. Katı veya sıvı bir faz değişim malzemesi, ısıtıldığında iç enerjisindeki değişim ile sıcaklığı artış gösterir. Ortamın sıcaklığı maddenin faz değişim sıcaklığına geldiğinde erime veya buharlaşma gerçekleşir. Bu erime veya buharlaşma işlemi tamamlanana kadar sıcaklık sabit kalır ve meydana gelen ısı maddenin bünyesinde depolanır. Tam tersi soğutma işleminde de maddenin bünyesinde depolanan ısı, çevreye salınarak ortam sıcaklığının istenilen sıcaklık aralığında sabit kalmasını sağlar. FDM'ler organik malzemeler, inorganik malzemeler ve ötektikler şeklinde sınıflandırılır ve kendi içlerinde alt gruba ayrılırlar. Isıl enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılan FDM'ler parafinler, yağ asitleri ve tuz hidratlardır.

FDM'ler enerji tasarrufu ve ısı depolama amacıyla tekstil, inşaat, gıda, medikal, lojistik gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. FDM'lerin kullanımında; aşırı soğuma, düşük ısı

iletkenlik, korozyon etki, toksik etki, faz değişimi sırasındaki hacim değişiklikleri, sızıntı, diğer malzemeler ile tepkimeye girme gibi dezavantajlara karşılaşılabilir. Bu dezavantajları engelleyip FDM 'lerin kullanım alanlarını genişletmek amacıyla kapsülleme yapılmaktadır. FDM' nin kapsüllenmesindeki amaç, etken maddenin kapsül içinde hapsedilerek faz değişimini kapsül içerisinde gerçekteştirmesidir. Böylelikle etken madde, olumsuz çevre koşullarına karşı korunmuş olur. Mikrokapsülleme ile FDM'nin yüzey alanı arttığından iyi bir ısı transferi sağlayacaktır. Bu çalışmada yüksek kapsül verimliliği, basit olması, çözücü, sıcaklık ve pH faktörlerine bağlı olarak kapsül özelliklerinin ayarlanabilmesi, çevre dostu olması gibi avantajlarından dolayı koaservasyon yöntemi tercih edilmiştir. Koaservasyon yönteminde, polimer çözeltisi içinde çekirdek materyali dispers hale getirilir. Polimer çözeltisi, koaservasyon yöntemi kullanılarak faz ayrışmasına uğrar. Sıcaklık veya pH değişmesi, non-solvent veya tuz eklenmesi, uyumlu olmayan başka bir polimerin eklenmesi ile yöntemlerle polimer çözeltisinde faz ayrımı gerçekteştirilerek kabuk materyali oluşabilmektedir. Sulu çözücünden koaservasyon yöntemi, basit koaservasyon ve kompleks koaservasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İki yöntem arasındaki fark, faz ayrımının gerçekteşme biçimidir. Basit koaservasyon yönteminde, tek tip polimer kullanılır. Kompleks koaservasyonda ise zıt yüklü polimerler kullanılır.

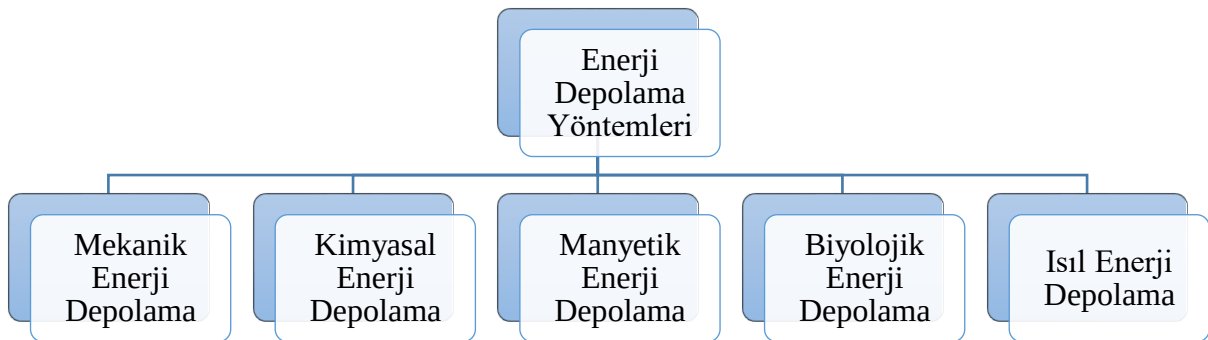
Bu tez çalışması kapsamında basit koaservasyon ve kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak mikrokapsülleme işlemi gerçekteştirilmiştir. Bu işlemler için duvar malzemesi olarak kitosan ve karboksimetil selüloz, çekirdek malzemesi olarak oleik asit ve palm yağı kullanılmıştır. Mikrokapsülasyon işleminde farklı kombinasyon denenmiş, bu değişkenlerin kapsülasyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin karakterizasyonu için farklı analizler uygulanmıştır. Mikrokapsüllerin kimyasal yapılarının tanımlanması amacıyla Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), ısı özelliklerinin değerlendirilmesinde Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), ısı kararlılıklarının tespit edilmesinde Termogravimetrik Analiz (TGA), morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde optik mikroskop analizi gerçekteştirilmiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. ENERJİ DEPOLAMA YÖNTEMLERİ

Günümüzde artan nüfus ve sanayileşme sonucu enerjiye olan ihtiyaç artmakta, mevcut kaynakların sınırlılığı sebebiyle enerji talebi tam karşılanamamaktadır. Bunun yanı sıra enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan fosil yakıtlar atmosferde zehirli gaz birikimine neden olup çevreye zarar vermektedir. Bu sorunlara en etkin çözüm yolu yenilebilir enerji kaynaklarının kullanılmasıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji gibi çeşitli kaynaklar bulunmaktadır. Doğa olaylarına bağlı olarak yeterli enerjinin karşılanmadığı durumlarda ise enerjinin depolanması önem kazanmaktadır. Enerjinin depolanması ile mevcut enerji kaynakları daha etkili şekilde kullanılmaktadır. Enerjinin fazla olduğu zamanlarda depolanan enerji ihtiyaç duyulduğunda sisteme geri kazandırılır. Bu şekilde güvenilir, ekonomik ve verimli bir şekilde enerji ihtiyacı karşılanmış olur (Mofijur ve ark., 2019).

Üretilen enerjinin birden fazla depolama yöntemi bulunmaktadır. Enerji manyetik, kimyasal, mekanik, biyolojik ve ısı enerjisi gibi farklı şekillerde depolanabilir. Bu enerji depolama yöntemleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Enerji depolama yöntemleri (Mofijur ve ark., 2019).

Mekanik enerji depolama, mekanik bir sistemdeki kinetik ve potansiyel enerjinin depolanmasına denir. Bu yöntem ile, bir cismin dönme hareketinden oluşan kinetik enerji, yüksek konumlara taşınması ile oluşan potansiyel enerji veya elastik bir maddenin sıkışmasıyla oluşan mekanik enerji depolanmış olur. Mekanik enerji depolama sistemleri; pompa depolamalı hidroelektrik sistemler, sıkıştırılmış hava tabanlı enerji depolama ve volan sistemlerini içerir. Volan sistemleri, orta seviyedeki enerji depolama uygulamaları için uygunken, pompalanmış su gücü (PHPS) ve sıkıştırılmış hava enerjisi depolama (CAES) gibi teknolojiler geniş ölçekli enerji depolama uygulamalarında daha etkili bir şekilde kullanılabilir.

Kimyasal enerji, maddelerin birbiri ile tepkimeye girmesiyle ortaya çıkan enerjiye denir. Bu enerjinin depolama işlemi, elektrokimyasal ve termokimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Pil, akü, rüzgar türbinleri gibi sistemlerde depolanan enerji elektrokimyasal enerjidir. Tersinir kimyasal bir reaksiyonda moleküller arası bağların kırılması ve oluşması sırasında ortaya çıkan enerji de termokimyasal olarak tanımlanır (Sharma vd., 2009).

Manyetik enerji depolama, manyetik alan içerisinde enerjinin depolanması ve daha sonra ihtiyaç duyulduğunda kullanılmasıdır. Manyetik enerji depolama (SMES) sistemi, temel olarak üç ana bileşen içerir: bir bobin (cryostat) yapısı, enerji dönüşüm sistemi (enerjinin bobin içine ve dışına transfer edilmesi için) ve bir soğutma sistemi gibidir. Manyetik enerji depolama, elektrik şebeke sistemlerindeki pik yükleri yönetmek, frekans kontrolünü sağlamak, sistem kararlılığını artırmak ve yük akışını kontrol etmek için kullanılabilen bir yöntemdir (Kuşdoğan vd., 2002).

Biyolojik enerji depolama, enerjinin biyolojik işlemlere tabi tutulup kimyasal olarak depolanma yöntemidir. Bu yöntem, uzun vadeli enerji depolama ihtiyaçları için önemli bir potansiyele sahiptir ancak bu alanda henüz yeterince araştırma yapılmamıştır. Gelecekte yapılacak çalışmalar, biyolojik enerji depolama konusuna olan ilgiyi artırabilir ve bu alandaki potansiyeli daha iyi anlamamıza olanak tanıyabilir (Canlı, 2017; Dincer & Rosen, 2011).

Isıl enerji depolama, enerji depolama yöntemleri arasında hem en ekonomik hem de en verimli olan bir yöntemdir. Bu yöntem, bir maddenin iç yapısındaki sıcaklık değişiklikleri ile oluşan ısı enerjinin depolanması prensibine dayanır. Maddenin iç enerjisinde meydana gelen değişikliklerle enerji depolanır ve bu depolanan enerji, ihtiyaç duyulduğunda tekrar kullanılabilir. Isıl enerji depolama, çevresel sorunlara çözüm bulma ve alternatif enerji kaynaklarının kullanımında önemli bir rol oynar (Dincer & Rosen, 2011). Bu depolama

yöntemi, enerji tasarrufuna katkıda bulunması nedeniyle sanayi, yapı, tarım, ulaştırma gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır (Paksoy & Dikici, 2008; Yılmazoğlu, 2010).

2.1.1. Isıl Enerji Depolama Yöntemi

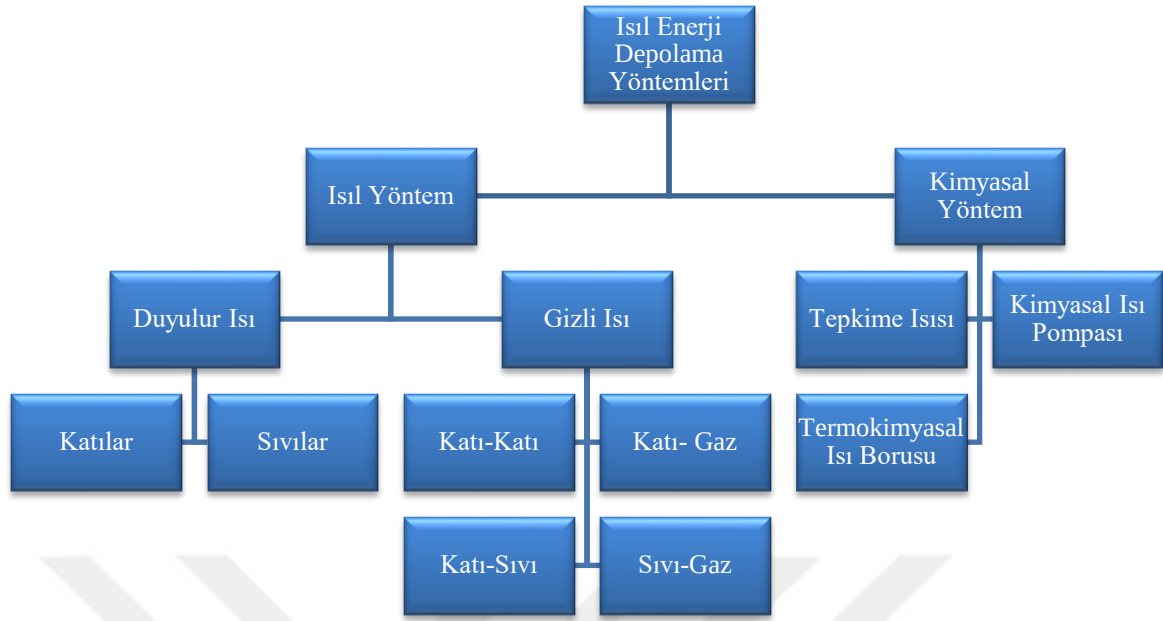
Isıl enerji, bir maddenin iç enerjisi olarak da adlandırılan, maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır (Yılmazoğlu, 2010). Bu enerji, sistemin moleküllerinin veya atomlarının rastgele hareketleri sonucu oluşur. Bir sistemin sıcaklık farkından kaynaklı olarak ısı akışı, sıcaklığı yüksek olan bir sistemden sıcaklığı düşük olan bir sisteme doğru hareket etmesi sonucu gerçekleşir. Isıl enerji sistemin ortamla etkileşimine bağlı olarak transfer edilir.

Isıl enerji depolama sistemlerinin temeli; sisteme enerji sağlanması, sağlanan bu enerjinin depolanması ve ihtiyaç duyulan zamanlarda depolanan enerjinin kullanılması prensibine dayanmakta olup; yükleme, depolama, geri kazanma süreçlerinden oluşur. Bu süreçler ile depolama sistemi, enerji talebi olmadığı zamanlarda enerji depolayarak, talep arttığında ise depolanan enerjiyi geri kazanarak sisteme enerji sağlar. Böylece, enerji talebi ile arzı dengelenip enerji kesintisi önlenmektedir (Mondal, 2008).

Isıl enerji depolama yöntemleri;

- gizli ısı depolama,
- duyulur ısı depolama,
- termokimyasal ısı depolama

olmak üzere Şekil 2.2’de görüldüğü gibi üç başlık altında incelenir (Lane 1983).



Şekil 2.2: Isıl enerji depolama yöntemleri (Zeinelabdein ve ark., 2018)

Isıl enerji depolama, maddenin iç enerjisindeki değişimi ile enerji depolanması esasına dayanır ve depolama yöntemleri birim hacimde depolayabilecekleri enerji miktarı açısından birbirlerinden farklılık gösterir. Genellikle, iç enerjisi birim hacimde sıcaklıkla artan maddeler, yüksek enerji depolama kapasitesine sahip oldukları için ısı depolama malzemesi olarak tercih edilirler. Bu malzemeler, istenilen miktarda ısıyı depolamak için daha az hacim gerektirirler.

Duyulur ısı depolamada ısı enerjisi bir sıvı ya da katının sıcaklığının artırılması yoluyla depolanır. Isıl enerji, maddenin ısı kapasitesinden yararlanılarak depolanır. Gizli ısı depolamada ısı enerjisi, sabit bir sıcaklıkta maddenin faz değişimine uğramasıyla depolanır (Kılıç ve Öztürk, 1983). Gizli ısı depolama yöntemi, bir maddenin katı-sıvı, sıvı-gaz ya da tersine bir şekilde faz değiştirmesiyle enerjinin depolanması veya salınması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem, yüksek ısı depolama yoğunluğu, küçük sıcaklık aralıklarında etkili olması, enerjinin hızlı bir şekilde depolanması ve boşaltılması özellikleri nedeniyle diğer ısı depolama yöntemleri arasında en çok tercih edilen yöntemdir (Arslan, 1993). Termokimyasal ısı depolama ise tersinir bir kimyasal tepkime aracılığıyla gerçekleşen depolama yöntemidir. Tepkimede kopan ve yeniden oluşan bağlarda enerjinin depolanması ve salınması esasına dayanır. Sistemde depolanan ısı; reaksiyonun dönüşüm derecesi,

endotermik ısı ve depolama maddesinin miktarı gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterir.

Isıl enerji depolama, çevresel sorunları giderme konusunda ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımında önemli rol oynamaktadır. Isıl enerji depolama kullanımı ile daha etkin, çevreye zararsız, sürdürülebilir ve ekonomik enerji kullanımı gerçekleşir (Dinçer, 2006).

Isıl enerji depolama yöntemlerinin yararları aşağıda belirtildiği gibidir:

- 1) Düşük enerji talebi olan zamanlarda enerjinin depolanmasına izin verir ve ihtiyaç duyulduğu zamanlarda depolanan enerjinin sisteme geri verilmesi ile enerji üretimine katkı sağlamaktadır (Hawes ve ark., 1990),
- 2) Isıtma ve soğutma sistemlerinin enerji sarfiyatını azaltmakta kullanılabilir.
- 3) Sistemde kullanılmayan düşük enerjinin gerektiğinde kullanılmasına olanak verir.
- 4) Enerji üretim kapasitesini arttırarak enerji verimliliğini sağlar.
- 5) Diğer ekipman ve sistemlerle fonksiyonel uyum sağlar ve çalışan sistemlerden atılan ısıyı israf edilmesini önleyerek enerji tasarrufuna katkıda bulunur.
- 6) Elektrik enerjisine duyulan ihtiyaç azaltılıp, elektriğin en çok kullanıldığı zamanlarda aşırı yüklenme engellenir.
- 7) Fosil yakıt tüketimi azaltarak çevre kirliliğini önler ve sera gazları yayılımları düşürülebilir. (Dikici, 2004).

2.1.1.1. Termokimyasal Isı Depolama

Termokimyasal ısı depolama, kimyasal reaksiyon sırasında ortamdan alınan ve verilen ısıyı daha sonra kullanılmak üzere depolanmasıdır. Bu depolama yöntemi; kimyasal bileşiklerde, tepkimeler sırasında oluşan veya ayrılan moleküler bağlarda enerjinin depolanması ve salınması esasına dayanmaktadır. Reaksiyondaki ısı enerjisi bir bileşiğin bağ enerjisi olarak depolanabilir ve tersinir tepkimelerle serbest bırakılabilir. Termokimyasal ısı depolama yöntemi, özellikle tersinir tepkimelerin kullanıldığı bir yöntemdir. Bu yöntemde, tepkime sırasında açığa çıkan veya emilen ısı, tersinir tepkimelerin özelliği sayesinde depolanabilir veya geri kazanılabilir. Tepkime, endotermik yönde gerçekleştiğinde ısı depolanırken, ekzotermik yönde gerçekleştiğinde ise depolanan ısı geri kazanılabilir.

Termokimyasal ısı depolama sistemi ile depolanan enerji; tepkime ısına, dönüşüm derecesine ve depolanan madde miktarına bağlıdır. (Sharma vd., 2009). Maddenin yoğunluğu

ve hacmi ile de yakından ilişkilidir. Termokimyasal ısı depolama yöntemi, termokimyasal boru hattı, ısı pompası ve tepkime ısısı yöntemleri olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleştirilir. Bu yöntemler, enerji depolama ve geri kazanımı için etkili bir şekilde kullanılabilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımını artırabilir (Azpiazu, Morquillas, & Vazquez, 2003; Dheep & Sreekumar, 2014).

$$Q = a_r \cdot m \cdot \Delta H_r \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte a_r , tepkiyen madde kesrini, m depolama maddesinin miktarını ve ΔH_r , birim kütlenin reaksiyon ısısını ifade etmektedir.

Kimyasal tepkimeler tersinir olduğundan, bağların oluşumu veya kırılması esnasında büyük miktarda ısınin açığa çıkması veya soğurması meydana gelir. Bu yöntemin depolama kapasitesi genellikle yüksektir. Ancak, termokimyasal yöntemle ısı depolayan sistemler, diğer depolama sistemlerine kıyasla daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Kimyasal tepkimedeki bileşenlerin kendi aralarındaki olası etkileşimleri de önem arz eder.

2.1.1.2. Duyulur Isı Depolama

Duyulur ısı depolama, ısı enerji depolaması yöntemleri arasında iyi bilinen yöntemlerinden biridir. Duyulur ısı depolama yöntemi, katı veya sıvı maddelerin sıcaklıklarının değişimi sırasında oluşan ısı enerjinin depolanmasıdır (Huang, & Fang, 2017).

Bu depolama yönteminde, enerjinin depolanması ve salınması sırasında maddenin sıcaklık değişiminden ve ısı depolama kapasitesinden faydalanılır.

Duyulur ısı depolamasında kullanılan sıvılar arasında su, etilen glikol, su-etilen glikol karışımı, ötektik karışımlar ve bazı alkoller bulunmaktadır (Paksoy, 1992). Kullanılan katılara örnek olarak da kum, kaya, beton, çakıl, metal alaşımları örnek verilebilir (Alva vd., 2017). Su ve çakıl taşı düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir malzemeler olması sebebiyle, duyulur ısı depolamada sıklıkla tercih edilirler. Su, birim hacimde oldukça yüksek miktarda ısı depolayabilir.

Duyulur ısı depolamada, sistemin sıcaklığı sürekli değişir. Depolanan ısı enerji miktarı (Q); depolama maddesinin özgül ısısına (C_p), sıcaklık değişimine (ΔT) ve depolama maddesinin miktarına (m) bağlıdır (Sarı 2011). Herhangi bir T_i sıcaklığındaki ve kütlesi m olan bir madde

T_s sıcaklığına kadar ısıtıldığında, maddenin özgül ısı özelliğinden dolayı duyulur ısı yoluyla depolanan ısı enerji miktarı aşağıdaki Eşitlik (2.2) ile hesaplanabilir.

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T = m \cdot C_p \cdot (T_s - T_i) = v \cdot \rho \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (2.2)$$

Eşitlikte v (m^3) maddenin hacmini, ρ (kg/m^3) maddenin yoğunluğunu ve C_p ($kJ/kg \cdot K$) sabit basınçtaki özgül ısıyı ifade etmektedir. Duyulur ısı depolama sistemlerinde depolan enerji miktarı ortamın özelliklerine bağlıdır. Depolama ortamının ısı kapasitesi ve hacmi ne kadar büyükse doğru orantılı olarak depolayacağı enerji de o kadar büyüktür (Dinçer ve Dost, 1996). Aynı zamanda depolanan ısı miktarı, depolanan madde miktarıyla ilişkili olduğundan maddenin yoğunluk ve hacmi ile de doğru orantılıdır.

Duyulur ısı depolamada belli bir hacimde daha fazla ısı enerjisi depolayabilmek için kullanılan maddenin yüksek ısı kapasitesine sahip olması istenir. Bunun yanı sıra, madde yanma ve alevlenme özelliği taşımamalı, uzun süre özelliklerini koruyabilmeli, zehirli ve korozif olmamalıdır. Ayrıca, depolama maddesinin kolay elde edilebilir ve uygun maliyetli olması da önemlidir (Dinçer, 2002; Kılış ve Kakaç, 1989; Yang, 1989).

Duyulur ısı depolama sistemlerinin en cazip özelliklerinden birisi, çok sayıda depolama ve geri kazanma döngüsünün gerçekleşebilmesidir. Isı depolama sistemleri, tasarımında kullanılan malzemelerin özelliklerine bağlı olarak ısıyı depolama ve boşaltma özelliklerini sürekli olarak koruyabilirler. Duyulur ısı depolama sistemleri bazı dezavantajlara da sahiptir. Bunlardan bazıları şu şekilde belirtilebilir (Karaipekli, A., 2006):

Sistemdeki ısının ortama salınması sırasında depolama sıcaklığı sürekli düştüğünden sıcaklık farkından kaynaklanan ısı transferi azalır ve ısı akışı düzensiz gerçekleşir.

Isı depolamak için gereksinim duyulan depo hacmi gizli ısı depolamaya göre büyüktür (Konuklu 2008).

Isı depolama esnasında daha fazla hacim gerektirdiğinden sistemdeki ısı kaybı da hacim arttığında dolayı artacaktır.

Isı depolama sisteminin sıcaklığı çevre sıcaklığından oldukça yüksek olduğundan ısı kaybını engellemek için iyi bir yalıtım gereklidir (Keleş, 2003).

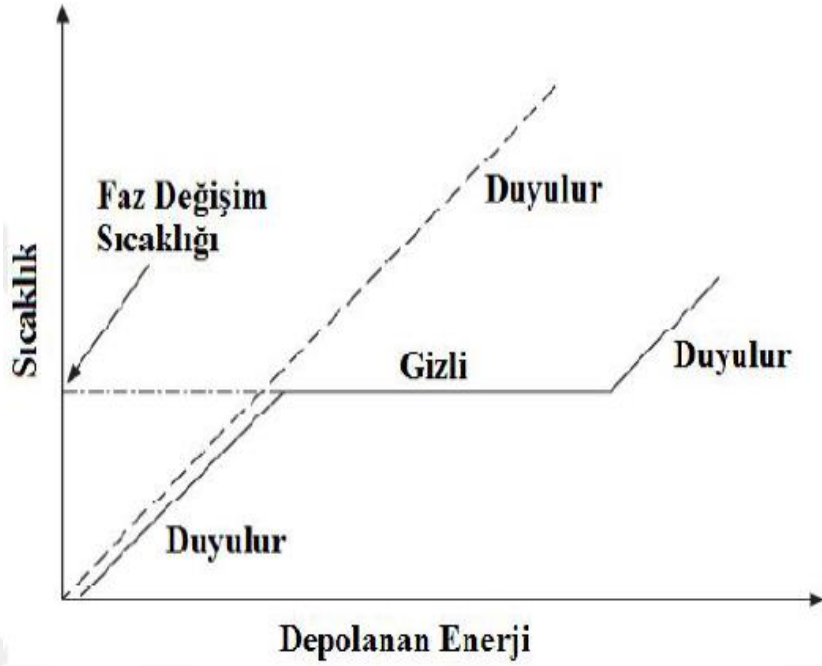
Duyulur ısı depolama uygulamaları, genellikle uzun süreli olarak gerçekleştirilir ve farklı şekillerde depolanır. Bunlar, yer altı kanallarında (toprak, kaya) ısı enerji depolama, akiferde ısı enerji depolama, yer altı mağaralarında ısı enerji depolama, çukur ve tanklarda ısı enerji depolama gibi belirtilebilir. Hangi şekilde depolanacağı, depolama maddesinin özelliklerine ve depolama süresine bağlı olarak seçilmektedir (Doğangüzel, 2010).

2.1.1.3. Gizli Isı Depolama

Gizli ısı depolama, bir depolama malzemesinin sabit bir sıcaklıkta faz değişimi sırasında iç enerjisindeki artışla enerji depolamasına denir. Isı depolama malzemesinin iç enerjisinin değişmesi, bu malzemenin faz değiştirmesine neden olur. Sabit bir faz geçiş sıcaklığında, faz değişimi ile ortaya çıkan enerji gizli ısı olarak depolanır.

Gizli ısı depolama özelliği olan malzemeler, faz değiştiren malzemeler (FDM, Phase Changing Materials-PCM) olarak adlandırılmaktadır (Mondal, 2008). Bu malzemeler belirli sıcaklık aralıklarında bir fazdan başka bir faza geçiş yaparak termal enerjiyi gizli ısı şeklinde depolama yeteneğine sahiptirler. Gizli ısı depolamada enerji, bir faz değişim maddesinin erimesi veya buharlaşması sırasında depolanır. İhtiyaç duyulduğunda da faz değişim maddesinin katılaşması veya yoğuşması ile geri kazanılır (Abhat, 1983; Zalba ve ark., 2003).

Gizli ısı enerji depolama yöntemi, yüksek enerji depolama kapasitesine ve küçük sıcaklık aralığında verimli ısı depolama ve boşaltma özelliklerine sahip olduğu için ısııl enerji depolama yöntemleri arasında en etkili yöntemdir (Omara ve Abuelnour, 2019). Bu yöntemin gücü, birim ağırlık başına erimeyi gerçekleştirmek için gereken ısıının diğer yöntemlere kıyasla daha fazla olmasıdır. Tamamen eridiğinde, fazla ısı yalnızca depolama ortamının duyulur ısıısını arttırmaktadır. (Dinçer and Rosen, 2011). Belirli bir sıcaklıkta FDM hal değiştirirken gizli bir şekilde ısı depolamaktadır. Bu hal değişimi öncesinde sıcaklığın artmasıyla birlikte az miktarda duyulur ısı da depolanır. Bu durumu belirten grafik Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3: Sıcaklık değişimi ile duyulur ve gizli enerji depolama (Bruno vd., 2014).

Faz değişimi ile gerçekleşen bir gizli ısı enerji depolama sisteminde kimyasal bir değişme meydana gelmiyorsa, termodinamiğin birinci kanununa göre sabit basınçta ısı enerji depolama kapasitesi:

$$Q_d = \int_{T_o}^{T_e} m C_k dT + m H_E + \int_{T_e}^{T_s} m C_s dT \quad (2.3)$$

$$= m [H_E + C_k (T_e - T_o) + C_s (T_s - T_e)] \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir.

Depolanan ısı Q_d ; C_k ve C_s sırasıyla katı ve sıvının sabit basınçtaki özgül ısıları (kJ/kg K); H_E erime gizli ısı (kJ/kg), T_e erime sıcaklığı, T_o ve T_s sırasıyla FDM'nin ilk ve son sıcaklığını (K) göstermektedir.

Bu eşitliğe göre enerji; maddenin ısı kapasitesiyle (sıcaklığı arttırılarak) ve maddenin erime gizli ısıyla (sabit sıcaklıkta) depolanmaktadır. İlk ve son terim FDM' nin duyulur ısısını, orta terim ise, erime gizli ısısını ifade eder.

Gizli ısı depolama, faz değişimin aşamalarına göre sınıflandırılabilir. Maddeler katı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz ve katı-katı olmak üzere dört tür temel faz değişimi göstermektedirler (Regin et al., 2007). Katı-gaz ve sıvı-gaz faz değişiminde açığa çıkan gizli ısı miktarı yüksek bir değere sahiptir. Fakat, faz değişimi sırasında hacim değişimi büyük olduğundan depolama problemleriyle karşılaşılır. Hacim değişimlerini büyük olması sistemlerin karmaşık olmasını sağlar. Bu sebeple uygulanabilirliği sınırlıdır ve pek tercih edilmemektedir (Abhat, 1981). Sıvı-sıvı dönüşümlerinde depolanabilecek enerji miktarı çok azdır. Katı-katı faz dönüşümlerinde ise; katı haldeki bir madde, kristalleşerek diğer bir katı faza dönüşürken ısıyı kristalleşme enerjisi olarak depolar. Katı-katı faz değişimi, genellikle katı-sıvı faz değişimine kıyasla daha düşük gizli ısı değerine ve hacim değişimine sahiptir (Wang ve ark., 2000, Pillai ve Brinkwarth, 1976). Katı-sıvı dönüşümleri, uygulamada en çok tercih edilen faz değişim türüdür (Sharma vd., 2009). Katı-sıvı faz değişimine uğrayan maddeler yüksek depolama kapasitesine ve yoğunluğuna sahiptir. Diğer dönüşümlere oranla daha az hacim değişikliği göstererek sınırlı sıcaklık aralığında enerji depolarlar. Bu tür katı-sıvı depolamada, herhangi bir kaynaktan katı ortama aktarılan ısı, faz değiştiren malzemenin erimesiyle sistemde depolanır. Isıya ihtiyaç duyulduğunda depolanan ısı enerjisi uygun bir sistem aracılığıyla ortama geri kazandırılır (Sarı, 2000). FDM'lerin ısı iletme katsayıları düşük olduğu için katı-sıvı faz değişim malzemelerinin kullanıldığı depolama sistemlerinde ısı transferini artırmak için bir ısı kaynağı ve FDM arasında daha etkili bir ısı iletimini sağlamak amacıyla yüksek ısı iletkenliğine sahip bir ısı iletici malzeme kullanılması gerekmektedir. Ayrıca FDM'lerin gösterdikleri hacim değişimleri sebebiyle depolama kapları özel olarak tasarlanmalıdır. Bu depolama kapları aynı zamanda FDM ile kimyasal reaksiyon vermemeli, sızdırmaz olmalı, korozif özellik göstermemeli ve uzun ömürlü olmalıdır.

Gizli ısı depolama metodunun diğer metotlara göre üstün özelliklerini şöyle sıralamak mümkündür:

- 1) Duyulur ısıya göre yüksek enerji depolama kapasitesine sahiptir ve ısı depolama için gereken hacim daha küçüktür.
- 2) FDM'nin birim kütle ya da hacim başına ısı depolama yoğunluğu daha yüksektir.
- 3) FDM'nin faz değişim sıcaklığı, sabit sıcaklıkta enerji depolama ve geri kazanım için uygundur.

4) Enerji depolama süresince FDM'nin sıcaklığı sabit kaldığından, sabit sıcaklıkta ısı gerektiren uygulamalar için uygundur (Mazman, 2000).

2.2. FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ (FDM)

Faz değişim malzemeleri (FDM), gizli ısı depolama sistemlerinde kullanılan, enerji depolama potansiyeli yüksek olan malzemelerdir. Bu malzemeler belirli sıcaklık aralıklarında bir fazdan başka bir faza geçiş yaparak ısı enerjisiyi gizli ısı şeklinde depolama yeteneğine sahiptirler. FDM'ler, sabit sıcaklıkta faz değişimi ile yüksek miktarda gizli ısıyı depolama ve salma özelliklerinden dolayı ısıtma ve soğutma sistemlerinde kullanıma uygundur (Süpüren, 2007).

Katı veya sıvı bir faz değişim malzemesi, ısıtıldığında iç enerjisindeki değişim ile sıcaklığı artış gösterir. Ortamın sıcaklığı maddenin faz değişim sıcaklığına geldiğinde erime veya buharlaşma gerçekleşir. Bu erime veya buharlaşma işlemi tamamlanana kadar sıcaklık sabit kalır ve meydana gelen ısı maddenin bünyesinde depolanır. Tam tersi soğutma işleminde de maddenin bünyesinde depolanan ısı, çevreye salınarak ortam sıcaklığının istenilen sıcaklık aralığında sabit kalmasını sağlar (Karaipekli, 2006).

2.2.1. Faz Değişim Malzemelerin Özellikleri

Isıl enerji depolama sistemlerinde kullanılacak faz değişim malzemelerinin kullanım amacına göre kinetik, termodinamik, ekonomik ve kimyasal özelliklere sahip olması gerekir (Hale ve ark., 1971; Budhi ve ark., 1994).

FDM'lerin uygulamada kullanılabilmesi için erime sıcaklığı, özgül ısı, ısı iletkenlik, kimyasal kararlılık, aşırı soğuma, korozif etki, yanıcılık, toksik etki ve maliyet gibi özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir. FDM'lerin seçiminde önemli olan bu özelliklerin detayları aşağıda belirtilmiştir.

FDM'nin faz değişim sıcaklığı, ısıtma ve soğutma sistemlerinde ısıнын depolanmasını ya da geri kazanılmasını sağlayabilecek uygun bir sıcaklık aralığında olmalıdır (Castell ve Solé, 2015). Faz değişim sıcaklığı, malzemenin etkinliği ve performansı açısından önemli bir kriterdir. Uygulamada kullanılmak üzere FDM seçilirken malzemenin faz değişim sıcaklığı ile sistem sıcaklığı karşılaştırılmalıdır (Lane, 1983; Sarı, 2000).

FDM'ler daha verimli ve etkili enerji depolayabilmek için yüksek erime gizli ısısına sahip olmalıdır. Böylelikle birim kütle ve hacim başına düşen depolama kapasitesi artar ve daha fazla miktarda ısı depolanmış olur. Erime gizli ısısı, sistemde ihtiyaç duyulan malzeme miktarının da belirlenmesinde önemli bir etkidir.

FDM seçiminde öz ısı ile özkütle değerlerine de dikkat edilir ve bu değerlerin yüksek olması istenir. Öz ısı değeri, malzemenin ısı depolama kapasitesini belirler. Bu değerlerin yüksek olması, sistemde önemli miktarda enerji depolanmasını sağlayacaktır (Ravikumar and Srinivasan, 2005). FDM' nin özkütle değerinin yüksek olması da birim hacim başına depolanabilecek enerji miktarını arttıracaktır. Böylelikle FDM toplam sistem içinde daha az hacim kaplar ve küçük hacimdeki depolar kullanılır hale gelir.

FDM' lerin faz değişimi sırasında mümkün olduğunca az hacim değişimi göstermesi ve düşük buhar basıncına sahip olmaları istenir. Bu özellikler, malzemenin uzun süreli depolanması sırasında oluşabilecek problemleri azaltacaktır. Ayrıca malzemenin depolandığı kabın hacmi, faz değişiminden kaynaklanan hacim farkını kaldırabilecek bir değerde olmalıdır (Kenisarin and Mahkamov, 2007).

FDM için diğer önemli kriter aşırı soğuma durumudur. Sıvı madde, donma noktasının altında bir sıcaklığa kadar soğutulduğunda donmaya başlar. Ancak aşırı soğuma durumunda, donma noktası altındaki sıcaklıklarda kristalleşme işlemi gerçekleşmez ve sıvı halde kalır. Faz değişimi beklenen sıcaklık aralığında gerçekleşmemiş olur. Sistemlerden istenilen miktarda ısı çekilmesini zorlaştırdığı için FDM'nin aşırı soğuma göstermemesi istenir. Aşırı soğuma durumunu engellemek için ayrıca sisteme FDM ile benzer kristal örgüye sahip çekirdekletiriciler eklenebilir. Çekirdekletirici madde; depolama malzemesiyle reaksiyon vermemeli, farklı erime sıcaklığında olmalı ve suda çözünmemelidir.

FDM'nin sahip olduğu kinetik özelliklerden olan kristal büyüme hızı, bir kristalin boyutunu zaman içinde ne kadar hızlı arttırdığını ifade eder. Isının sisteme hızlı ve verimli bir şekilde geri kazandırılması için FDM' nin kristal büyüme hızının yüksek olması istenir.

FDM'ler düzenli bir erime ve katılaşma davranışı göstermelidir. Faz değişimi sırasında katı-sıvı faz arasında bir faz ayrımı olmadan homojen bir geçiş yapabilmelidir. Malzemenin düzenli bir şekilde kullanılabilmesi için bu özelliğini korumalıdır. Düzensiz erime ve katılaşma davranışında faz ayrışması ve kristal yapıda çökelmeler meydana gelir. Bu durum

depolamada sıkıntılar oluşturacağı için malzemenin düzenli erime ve katılaşma davranışı göstermesi önemli bir kriterdir (Mazman, 2006).

Aynı zamanda FDM ısı enerjisi depolama ve salınım döngüsü boyunca tersinir erime ve donma özelliğine sahip olmalıdır. Tekrarlayan erime ve donma çevrimlerinde kimyasal kararlılık gösterebilmeli, kimyasal bozunmaya uğramamalıdır. Isıl enerji depolama sisteminde kullanılacak FDM'lerin kararlılıkları tekrarlayan ısı işlemler sonrasında belirlenmeli ve analiz edilmelidir (Rathod ve Banerjee, 2013). Bu çevrimler boyunca kararlılık özelliğini koruyan FDM'lerin sistemde kullanım ömrü uzun olacaktır.

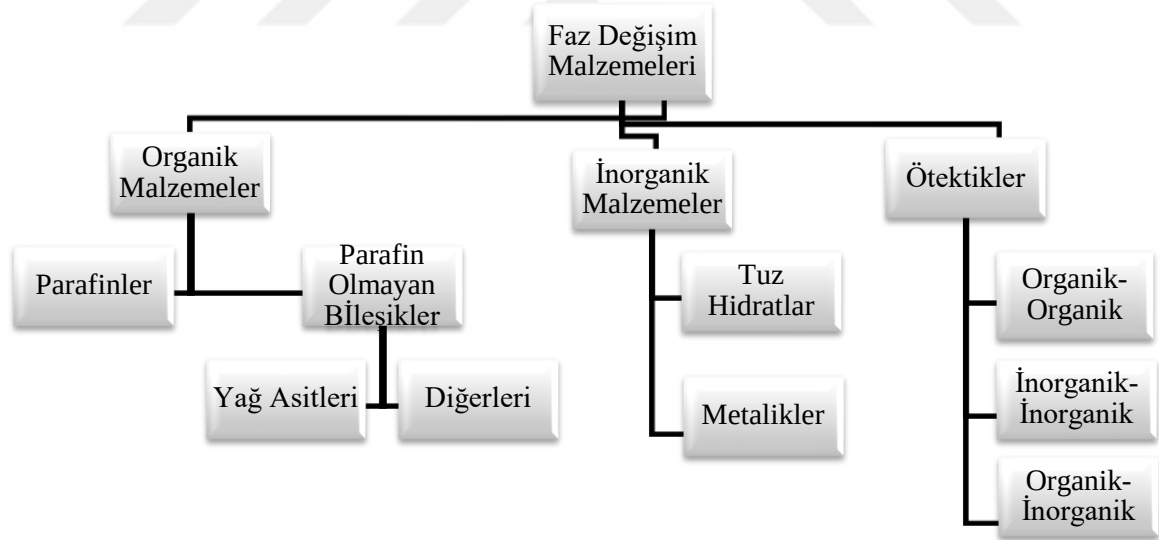
Faz değişim malzemelerinin ısı iletkenliği, depolanan veya salınan ısının hızlı bir şekilde transfer edilmesi için önemlidir. Bu nedenle, faz değişim malzemelerinin yüksek bir ısı iletkenliğe sahip olmaları istenir (Farid ve ark., 2004). Faz değişimi sırasında, katı-sıvı yüzeyi ısı transferinin yapıldığı yüzeyden uzaklaşır ve yüzeydeki ısı akış hızı, yüzey kalınlığındaki artan ısı direnç nedeniyle azalır. Katılaşma sırasında ısı, malzemenin yüzeyinden iletim yoluyla (kondüksiyon) dışarıya transfer edilir. Isı transferi genellikle yavaştır. Erime sırasında ise doğal taşınım (konveksiyon) yoluyla ısı transferi gerçekleşir. Katılaşma işlemine göre ısı transferi hızlıdır fakat sistemin etkin olması için yeterli değildir. Uygulamada faz değişim malzemelerinin ısı iletkenliğini arttırmak için metal plakalar, gözenekli metaller veya yüksek ısı iletkenlikte toz maddeler ekleme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bunun yanı sıra, faz değişim malzemeleri metal yapıya entegre edilebilir veya mikrokapsüle edilebilmektedir. Sistemde ısı iletimini arttırmak için, birçok araştırmacı sisteme grafitin farklı formlarının eklenmesini önermektedir (Xiao ve ark., 2002; Fukai ve ark., 2002; Zalba ve ark., 2003; Py ve ark., 2001; Cabeza ve ark., 2006; Mehling ve ark., 2003).

FDM'ler birlikte kullanıldığı diğer malzemelerle temas halinde olduğundan korozyona karşı dirençli olmalıdır. FDM, kullanıldığı diğer malzemelerle kimyasal tepkimeye girmemeli, malzemeden dışarı sızmamalıdır. Ayrıca maruz kalabileceği yüksek sıcaklıklara, kimyasallara ve diğer çevresel faktörlere karşı dayanıklı olmalıdır. Uyumluluk gösterip malzemenin uzun ömürlülüğünü sağlayabilmelidir. İnsan sağlığı ve çevre açısından da toksik, patlayıcı ve yanıcı özellikte olmamalıdır (Cabeza, 2019; Miró ve ark., 2016; Cabeza ve Tay, 2018; Barreneche ve ark., 2014).

Ekonomik özellikler bakımından değerlendirildiğinde ise uygun faz değişim malzemesi kolay temin edilebilmeli ve bol miktarda bulunabilir olmalıdır. Bunun yanı sıra, düşük maliyetli ve geniş uygulama alanlarına sahip olması da önemlidir (Nomura et al., 2010).

2.3. FDM'LERİN SINIFLANDIRILMASI

Isıtma ve soğutma sistemlerinde kullanılan -20°C ile $+150^{\circ}\text{C}$ aralığında faz değiştiren çok sayıda FDM mevcuttur. FDM seçimi yapılırken dikkate alınması gereken parametreler; faz değişim sıcaklığı, ısı iletkenlik, erime ısısı ve ısı kapasitesi şeklindedir (Zhou ve ark., 2012). Bu FDM'ler organik malzemeler, inorganik malzemeler ve ötektikler şeklinde sınıflandırılır ve kendi içlerinde alt gruba ayrılırlar (Farid et al, 2004). Bu faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması Şekil 2.4'de görülmektedir. Isıl enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılan FDM'ler parafinler, yağ asitleri ve tuz hidratlarıdır.



Şekil 2.4: Faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması

Yapılan ilk çalışmalarda, yüksek füzyon ısısı ve düşük maliyet ile avantajlı olan tuz hidratları kullanılmıştır. Tuz hidratlarının aşırı soğuma, düzensiz erime gibi olumsuz özelliklerine sebebiyle parafinler, yağ asitleri gibi organik malzemelere yönelim olmuştur. Organik

malzemeler, başlangıçta daha maliyetli ve birim hacim başına daha düşük ısı depolama kapasitesine sahip olduklarından dolayı tercih edilmeseler de, uygun faz değişim sıcaklığı, ısı kararlılık, iyi ısı davranış, çevreye zararsız olması gibi avantajlarından dolayı yaygın kullanım alanı bulmuşlardır. Sonraki yıllarda istenilen sıcaklık aralığında FDM elde etmek iki veya daha fazla malzemeyi karıştırarak ötektik karışımlar kullanılmıştır (Farid ve ark. 2004).

İdeal bir depolama sisteminde tüm özelliklere sahip FDM mevcut olmadığından sistemin kullanımı için iyileştirmeler yapılabilmektedir. Bunlar; istenilen sıcaklık aralığında ötektik karışım elde edilmesi, ısı iletkenliğinin artırılması için metal eklenmesi, aşırı soğumayı önlemek için çekirdekletirici eklenmesi olacak şekilde belirtilebilir (Pasupathy ve ark., 2008).

2.3.1. Organik Faz Değişim Malzemeleri

Organik faz değişim malzemeleri, ısı enerji depolama ve ısı yönetimi uygulamalarında yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Organik faz değişim malzemeleri; geniş erime sıcaklığı aralığı, yüksek gizli erime ısısı, iyi termal kararlılık, yapı malzemeleriyle uyumluluk, ihmal edilebilir aşırı soğuma davranışı, korozyon olmama, düşük hacim değişimi gibi olumlu özelliklerinde dolayı tercih edilmektedir. Bunların yanı sıra düşük ısı iletkenlik ve kısmen alevlenme gibi olumsuz özelliklere de sahiptir (Baetens ve ark., 2010).

Organik faz değişim malzemeleri, parafin ve parafin olmayan (yağ asitleri, şeker alkoller gibi) faz değişim malzemeleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

2.3.1.1. Parafinler

Parafinler, petrol türevleri olup, lineer uzun zincirli hidrokarbonlardan oluşan mumsu yapıya sahip maddelerdir. Genel formülleri C_nH_{2n+2} şeklindedir (Önder ve Sarier, 2006).

Parafinler düz zincirli veya dallanmış zincirli yapıda bulunmaktadır. Yapıda bulunan CH_3 zincirinin kristalleşmesiyle büyük miktarda ısı ortaya çıkmaktadır. Parafinlerin erime ve noktası ve erime gizli ısısı karbon zincirine bağlı olarak değişmektedir. Karbon sayıları C_1 ve C_4 arasındaki (metan, etan, propan, butan, pentan) parafinler gaz, $C_5 - C_{15}$ arasındakiler sıvı halde olup diğer parafinler mumsu katı halde bulunurlar (Karaipekli, 2006). Sadece alkanlardan oluşan saf parafinler 14-40 karbon atomu içerirken, parafin vakslar 8-15 karbon içermektedir. Parafin vakslar en çok kullanılan ticari organik ısı depolama malzemesidir.

Birçok hidrokarbonun karışımı ile oluşan saf olmayan parafin vaksların erime sıcaklıkları 23-67°C arasında değişmektedir (Hittle, 2002).

Parafinler, birçok endüstriyel uygulamada faz değişim malzemesi olarak kullanılmaktadır. Geniş sıcaklık aralığında kullanıma uygun malzemelerdir. Parafinlerin, yüksek erime ısısına sahip olmaları sistemdeki depolanan enerji yoğunluğu arttırmaktadır. Erime sırasında küçük hacim değişikliği ve düşük buhar basıncı göstermektedirler. Kimyasal olarak inert olmalarından dolayı kullanıldığı sisteme uyumludur (Zalba ve ark., 2013; Farid ve ark., 2004; Sari ve ark., 2008). Parafinler tekrarlayan erime ve katılaşma işlemlerinde düzenli davranış gösterip faz ayrımına uğramazlar. Ayrıca metal yapıları depolama kaplarında korozyona neden olmadıklarında güvenli bir şekilde kullanılabilir. Maliyet açısından da uygun olduğu için teknik sınıftaki parafinler gizli ısı depolama sistemlerinde tercih edilir (Akgun ve ark., 2007). Tablo 2.1’de bazı parafinlere ait ısı özellikler yer almaktadır.

Tablo 2.1: Parafinlerin erime sıcaklıkları ve faz değişim entalpileri (Sharma, 1999).

Bileşik	“C” atomu sayısı	Erime noktası (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Gizli ısı (kJ/kg)
n-Dodekan	12	-12	750	0,21 ^K	-
n-Tridekan	13	-6	756		-
n-Tetradekan	14	4,5-5,6	771		231
n-Pentadekan	15	10	768	0,17	207
n-Hekzadekan	16	18,2	774	0,21 ^K	238
n-Heptadekan	17	22	778		215
n-Oktadekan	18	28,2	814 ^K , 775 ^S	0,149 ^K , 0,35 ^S	245
n-Nonadekan	19	31,9	912 ^K , 769 ^S	0,21 ^K	222
n-Eikosan	20	37			247
n-Heneikosan	21	41			215
n-Dokosan	22	44			249
n-Trikosan	23	47			234
n-Tetrakosan	24	51			255
n-Pentakosan	25	54			238
Parafin Mumu	-	32	785 ^K , 749 ^S	0,224 ^K , 0,35 ^S	251
n-Hekzakosan	26	56	770	0,21	257

n-Heptakosan	27	59	773		236
n-Oktakosan	28	61	910 ^K , 765 ^S		255
n-Nonakosan	29	64			240
n-Triakontan	30	65			252
n-Hentri akontan	31		930 ^K , 830 ^S		-
n-Dotrikontan	32	70			-
n-Tritrikontan	33	71			189

K: katı; S : sıvı

Bunların yanında ısı enerji depolama sistemlerinde parafinlerin kullanılmasının bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar, parafinlerin plastik kaplara uyumlu olmamaları, orta derecede alevlenme özellikleri ve düşük ısı iletkenliğe sahip olmaları şeklinde belirtilir. Düşük ısı iletkenlik problemini çözmek için metal dolgular, metal matris yapılar, kanatçıklı dolgular kullanılmaktadır (Baetens ve ark., 2010).

2.3.1.2. Parafin Olmayan Organik Malzemeler

Parafin olmayan organik malzemeler, ısı enerji depolama sistemlerinde geniş kullanım alanı bulan FDM'lerdir. FDM olarak kullanılan parafin olmayan organik malzemeler yağ asitleri, esterler, alkoller ve glikoller olarak belirlenmiştir. Yağ asitleri ve diğer parafin olmayan organik malzemeler olarak iki alt grupta sınıflandırılabilir (Budhi ve ark, 1994)

Yağ asitleri, kimyasal formülü $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{COOH}$ şeklinde olan yağ asitleri organik yapılı faz değiştiren malzemeleridir. Yağ asitleri, organik ve inorganik faz değişim malzemelerine alternatif olarak piyasada kullanılabilir (Suppes, 2003).

Yağ asitleri, bir karboksil grubuna ($-\text{COOH}$) sahip uzun alifatik zincirlerinden oluşan organik bileşiklerdir. Alifatik zincir, birbirine bağlı karbonlardan oluşur ve bu karbonlara da hidrojen bağlanır. Karbon zincirleri tek bağla bağlı ise doymuş, bir ya da daha fazla çift bağ ile bağlı ise doymamış yağ asidi olarak tanımlanır. Yağ asitleri, hidrokarbon zincirindeki karbon sayısına göre farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Zincirde düşük karbon sayısına sahip olan yağ asitleri, oda sıcaklığında sıvı halde bulunurlar. Karbon sayısı arttıkça, yağ asitlerinin

viskozitesi de artar ve yüksek karbon sayısına sahip olanlar oda sıcaklığında katı halde bulunurlar. Ayrıca yağ asitlerinin yapısında çift sayıda karbon atomu bulunanlar, tek sayıda karbon atomuna sahip olanlara kıyasla daha yüksek ısı parametre değerlerine sahiptirler. Çift sayıda karbon içeren yağ asitleri, moleküller arasındaki hidrojen bağından dolayı daha yoğun bir kristal örgü oluştururlar (Pielichowski ve Flejtuch, 2003).

Yağ asitlerinin ham maddeleri bitkisel ve hayvansal kaynaklardır (Demirbas, 2006), Gizli ısı depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılan yağ asitleri; kaprilik, kaprik, laurik, miristik, palmitik ve stearik asit şeklindedir (Yuan ve ark., 2014). Gizli ısı depolama sisteminde kullanılan yağ asitlerinin erime sıcaklıkları 30-65°C, gizli ısı değerleri ise 153-182 J/g arasında değişiklik göstermektedir (Mondal, 2008). Isıl enerji depolama sistemlerinde sıklıkla kullanılan bazı yağ asitlerinin ısı-fiziksel özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları ve gizli ısıları (Sharma, 2005; İnce ve ark., 2015)

FDM	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı (kJ/kg)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Yoğunluk (kg/m ³)
Oleik asit	13,5-16,3	75 100	0,1886 ^{72,5°C} , 1783 ^{90°C}	863 ^{60°C}
Kaprilik asit	16 16,3	148 149	0,149 ^{39°C} 0,145 ^{67,7°C} , 0,148 ^{20°C}	901 ^{30°C} , 862 ^{80°C} 981 ^{13°C} , 1033 ^{10°C}
Kaprik asit	32 31,5	152,7 153	0,153 ^{38,5°C} , 0,152 ^{55,5°C} 0,149 ^{40°C}	878 ^{45°C} 886 ^{40°C} , 1004 ^{24°C}
Laurik asit	42-44	178	0,1921 ^{72,5°C} , 0,1852 ^{90°C}	862 ^{60°C} , 1007 ^{24°C}
Miristik asit	49-51 54	205 187	0,150 ^{55°C}	861 ^{55°C} 844 ^{80°C}
Palmitik asit	64 61	185,4 203,4	0,162 ^{68,4°C} , 0,159 ^{80,1°C}	850 ^{65°C} 847 ^{80°C}
Stearik asit	69 60-61	202,5 186	0,172 ^{70°C}	848 ^{70°C} 965 ^{24°C}

Yağ asitleri, ısı enerji depolama sistemlerinde kullanılan üstün özelliklere sahip organik malzemelerdir. Bu malzemeler; yüksek erime gizili ısı, düşük buhar basıncı, faz değişimi esnasında küçük hacim değişimi gibi avantajlı özelliklere sahiptirler. Ayrıca erime esnasında faz ayrımı göstermezler. Aşırı soğuma göstermeksizin tekrarlanan faz değişimlerinde düzenli erime katılaşma davranışı gösterirler. Zehirli olmayıp kolaylıkla temin edilebilirler (Kenar, 2014; Sharma vd., 2007). Bunların yanı sıra sahip oldukları dezavantajlar; düşük ısı iletkenlik, düşük alevlenme noktası, yüksek sıcaklıklarda patlayıcı olmaları, parafinlere kıyasla yüksek maliyet olarak belirtilmiştir (Yuan ve ark., 2014).

Halen devam edilen çalışmalarda yağ asitleri ve bunların karışımı ile oluşan ötektiklerin kullanılabilirliği üzerinde yoğunlaşmıştır (Sarı ve ark. (2001b), Godolfo ve ark. (2003), Zhang ve ark. (2001)).

2.3.2. İnorganik Faz Değişim Malzemeleri

İnorganik faz değişim malzemeleri metaller, tuzlar ve tuz hidratlar şeklinde sınıflandırılır (Sharma et al., 2009). Tuzlar ve tuz hidratları benzer özelliklere sahiptirler. Tuz hidratlar, tuzların sulu çözeltilerindeki hidrat formlarıdır. Faz değişim malzemesi olarak yaygın kullanılan tuzlar ve tuz hidratları; magnezyum klorür heksahidrat, sodyum sülfat dekahidrat (Glauber tuzu), kalsiyum klorür heksahidrat, sodyum tiosülfat pentahidrat, baryum hidroksit oktahidrat, sodyum asetat trihidrat, sodyum klorür, sodyum nitrat, magnezyum klorür şeklindedir. Metaller ve metallerin alaşımları da FDM olarak kullanılmaktadır (Verma ark, 2008). Bu metaller, birim ağırlık başına düşük erime entalpileri nedeniyle ısı depolama uygulamalarında pek tercih edilmezler (Ge ve ark., 2013).

İnorganik maddeler organik maddelere kıyasla birim hacim ve kütle başına iki kat daha fazla depolama kapasitesine ve yüksek ısı iletkenliğe sahiptirler. Maliyet olarak uygun ve kolay erişilebilir malzemelerdir. İnorganik faz değişim malzemeleri yüksek sıcaklıklı çalışmalara uygundur. Ayrıca yanıcı olmamaları sebebiyle de güvenli bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu avantajların yanı sıra inorganik malzemelerin aşırı soğuma davranışı göstermeleri, faz ayrımına uğramaları, metallere karşı korozif etkiye sahip olmaları gibi olumsuz özellikleri de mevcuttur (Tyagi ve Buddhi, 2007).

2.3.2.1. Tuz Hidratlar

Tuz hidratlar ısı enerji depolama sisteminde uzun yıllardır kullanılan faz değişim malzemesidir (Lane, 1983). $M.nH_2O$ formülü ile gösterilen tuz hidratlar inorganik yapıdadırlar. Kristalimsi yapı 'n mol' su içermektedir. Tuz hidratlar, tuzların sulu çözeltilerindeki hidrat formlarıdır. Tuz hidratların ısı enerji depolama amacıyla kullanılabileceğini göstermek için araştırma çalışmaları yürütülmüştür (Al-Abbasi ve ark., 2017). 15-117°C sıcaklık aralığında erime noktasına sahip çok farklı sayıda tuz hidratlar vardır (Lane, 1983). Tablo 2.3'de ısı enerji depolama sistemleri için kullanılan bazı tuz hidratların ısı ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.3: Bazı tuz hidratların ısı ve fiziksel özellikleri (Sharma, 1999).

FDM	Erime sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Gizli ısı (kJ/kg)	Erime davranışı
KF.4H ₂ O	18	-	-	330	Düzenli
K ₂ HO ₄ .4H ₂ O	18,5	1447 ^{20°C} 1455 ^{18°C}	-	231	-
CaCl ₂ .6H ₂ O	29-30	1562 ^{32°C} 1802 ^{24°C}	0,561 ^{61,2°C} 1,008 ^{23°C}	170-192	Düzensiz
LiNO ₃ .3H ₂ O	30	-	-	189-296	Düzenli
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	32	1485 ^{24°C}	0,544	251-254	Düzensiz
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	33-36	1442	-	247	Düzensiz
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	35	1522	-	256-281	Düzensiz

Tuz hidratların gizli ısı depolama yönteminde kullanımı tuzun dehidrasyon ve hidrasyon olayıdır (Prasad vd., 2019; Sharma vd., 2007). Hidrat kristalleri erime işlemiyle susuz tuzlara ya da daha az su içeren formuna dönüşür (Rai ve Kumar, 2012). Bu işlem yani hidratların

dehidrasyonu ile enerjinin depolanması sağlanır. Ters hidrolyasyon işleminde ise tuz hidratlar su molekülleri tarafından çevrelenerek kristal yapılar oluşturur. Hidrolyasyon, hidratların enerji depolama potansiyelini de artırır. Enerjiyi depolamak için hidratların dehidrasyonunu ve hidrolyasyonunu tekrarlayan bir döngü olarak devam eder.

Tuz hidratlar erime davranışları açısından düzenli, düzensiz ve yarı düzenli olmak üzere üç farklı şekilde incelenir (Sharma ve ark., 2009). Tuz hidratların düzenli erime özelliği, susuz tuzun erime sıcaklığında hidrat suyunda tamamen çözünmesidir. Tuz hidratlar kristal yapılarını koruyarak erime gösterir. Düzensiz erime, susuz tuzun erime sıcaklığında hidrat suyunda tamamen çözünmemesi durumunda oluşur. Tuz hidratların yarı düzenli erime davranışı ise, hidratların erime sürecinde daha az su kaybıyla erimesi ve hidratın kristal yapısının bir kısmının korunmasıdır. Faz değişimi esnasında katı ve sıvı fazların dengede olduğu farklı bir erime davranışdır.

Tuz hidratların enerji depolama sistemlerinde faz değişim malzemesi olarak kullanılmasının birçok avantajı vardır. Yüksek erime ısısına ve ısı iletkenliğe sahip olan tuz hidratlar, 0-150°C sıcaklık aralığında kullanıma uygundur (Alay, 2010). Birim hacim başına yüksek ısı depolama kapasitesine sahiptirler. Daha fazla gizli ısı depolanmasını sağladıklarından daha küçük hacimli depolarda kullanıma uygundurlar. Organik FDM'lere göre küçük hacim değişimine uğrarlar. Tuz hidratlar genellikle korozyon değililerdir. Plastik veya diğer malzemelerle temas ettiklerinde oksidasyon veya korozyon oluşumuna neden olmazlar (Noro ve ark., F. 2014). Ayrıca tuz hidratlar düşük maliyetli, kolaylıkla bulunabilen, toksik özellik taşımayan malzemelerdir.

Tuz hidratların ısı enerji depolama sisteminde kullanılmaları sırasında karşılaşılan en önemli problem düzensiz erime davranışdır. Bu maddelerin düzensiz erimeleri sebebiyle faz ayrışması meydana gelmektedir (Önder ve Sarier, 2006). Erime sıcaklığında ortama salınan hidrat su, tuzu çözmek için yeterli olmadığından oluşan çözelti aşırı doymuştur. Erime esnasında yoğunluk farkından kaynaklı çözünmeyen susuz tuz dibe çöker (Rai ve Kumar, 2012). Donma sırasında ise çöken tuz su ile yeniden birleşerek düzenli hal oluşturmaz (Sharma et al., 2009). Bu düzensiz erime davranışı her bir ısı depolama ve boşaltma işlemiyle tuz hidratın ömrünün azalmasına neden olur (El- Sabaii ve ark., 2011). Düzensiz erime problemi; tuz hidratların kapsüllenmesi, kalınlaştırıcı maddeler eklenmesi ve mekanik karıştırma ile giderilebilir (Lane ve Rossow, 1976).

Tuz hidratlarının diğ er önemli problemi zayıf çekirdekleşme özelliklerinden dolayı aşırı soğuma göstermeleridir (Bruno, 2005). Aşırı soğuma durumunda donma noktasında kristalleşme işlemleri gerçekleşmez. Tuz hidratlar aşırı soğumaya maruz kaldıklarında, kristal yapısı bozulabilir ve bir sonraki faz değışiminde beklenen erime noktasından daha düşük bir sıcaklıkta eriyebilirler. Bu durum tuz hidratların depolanması ve taşınması sırasında sorun teşkil eder. Aşırı soğuma durumunu engellemek için ısı depolama sistemine tuz hidratlar ile benzer kristal örgüye sahip  ekirdekleştiriciler eklenebilir (Mehling and Cabeza, 2007).

Tuz hidratların faz değışim özelliklerini etkileyebilecek diğ er durum ise metal kaplarda aşındırıcı etki göstermesidir (Abhat, 1983). Tuz hidratlarının kullanımı öncesinde malzeme uyumluluğı test edilmeli ve korozif etkiye karşı uygun önlemler alınmalıdır.

2.3.3. Ötektik Karışımlar

Ötektik karışım, benzer erime ve donma noktalarına sahip en az iki maddenin belirli oranlarda bileşimiyle oluşan düşük erime noktasına sahip karışımdır. Bu metod ile düşük molekül ağırlığına sahip bir FDM ile yüksek molekül ağırlığına sahip bir FDM'nin belirli oranlarda karıştırılmasını içermektedir. Bu karışım ile istenilen erime sıcaklığına sahip bir FDM elde edilmiş olur. Karışım oranları literatür verileri dikkate alınarak ayarlanır. Hazırlanan karışımların erime ısıları ve erime sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenir. Ötektik karışımlar, yüksek ısıl iletkenlik ve yüksek yoğunluğına sahiptirler. Ötektik karışımları oluşturan bileşenler, faz ayırımına uğramadan eş zamanlı olarak erime ve katılaşma davranışı gösterirler. Bu şekilde karışımın termal özelliklerinde bir değışim olmadığından ısıl enerji depolama sistemlerinde kullanıma uygundur (Lane, 1989; Sharma, 2005; Sarı ve ark., 2005). Bu amaçla, organik ve inorganik maddelerin ötektik karışımları hazırlanmıştır (Takgil, 1999).

Yağ asitleri diğ er organik FDM'lere kıyasla ısıl, fiziksel ve kimyasal özellikler bakımında daha üstün özelliklere sahiptir. Yağ asitlerinin ötektik karışımlarında benzer özellik göstermesi beklenir. Bu sebeple organik ötektik karışımlar arasında literatürde en çok çalışma yapılan karışımlar yağ asidi ötektik karışımlarıdır (Akçay, 2006). Yağ asitleri ötektik karışımları ile istenilen erime sıcaklığını sahip FDM'ler hazırlanıp ısıl enerji depolama sisteminde kullanılabilir. Literatürde teorik olarak 15 adet ötektik yağ asidi karışımlarının faz değışim sıcaklıkları ve entalpileri hesaplanmıştır. Bu karışımlar arasında minimum ve maksimum erime sıcaklıkları sırasıyla 10,2 ve 51,5 C, gizli ısı değıerleri ise sırasıyla 138,6 ve 187,5 J/g olarak belirlenmiştir (Yuan ve ark., 2014). Dimaano (1998); laurik asit ve kaprik

asit karışımının soğutma amaçlı ısı enerji depolama sistemleri için uygun bir FDM olduğunu belirlemiştir. Bazı yağ asidi karışımları ve ısı-fiziksel özellikleri Tablo 2.4’de verilmiştir.

İnorganik ötektik karışımlar arasında ise en çok çalışma tuz hidrat ötektik karışımlara aittir. Uygun erime sıcaklığına sahip tuz hidrat ötektik karışımlar; binaların yalıtımı, sıcak su sistemleri gibi birçok ısı enerji depolama sistemlerinde kullanıma uygundur (Zalba ve ark., 2003).

Tablo 2.4: Bazı yağ asidi ötektik karışımları ve ısı-fiziksel özellikleri (Sarı, 2005)

Yağ asit karışımı	Bileşim oranı (% wt)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime ısısı (J/g)
Kaprik asit – laurik asit	61,5- 38,5	19,1	132,0
Kaprik asit – miristik asit	73,5- 26,5	21,4	152,0
Kaprik asit – palmitik asit	75,2- 24,8	22,1	152,0
Kaprik asit – stearik asit	86,6- 13,4	26,8	160,0
Laurik asit – miristik asit	62,6- 37,4	32,6	156,0
Laurik asit – palmitik asit	64,0- 36,0	32,8	165,0
Laurik asit – stearik asit	75,5- 24,5	37,3	171,0
Miristik asit– palmitik asit	51,0- 49,0	39,8	174,0
Miristik asit – stearik asit	65,7– 34,3	44,2	181,0

2.4. FDM'LERİN UYGULAMA ALANLARI

FDM'ler enerji tasarrufu ve ısı depolama amacıyla tekstil, inşaat, gıda, medikal, lojistik gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Adinberg ve ark., 2010; Kenisarin, 2010).

Faz değişim malzemelerinin tekstilde kullanımı, 1970'li yıllarda NASA tarafından astronot kıyafetlere uygulanarak gerçekleştirilmiştir. FDM'li giysiler uzaydaki sıcaklık değişimlerine karşı ısıl dayanım sağlamaktadır (Nelson, 2002; Mondal, 2008). Araştırmalara yoğun bir şekilde devam edilerek akıllı tekstil ürünleri geliştirilmiştir. FDM'lerin kumaşların içine ilave edilmesiyle aşırı soğuğa ve aşırı sığağa karşı dayanım ve ısı düzenleme özellikli akıllı tekstil ürünleri hazırlanmaktadır (Salaün 2010). Tekstil uygulamaları için seçilen FDM'lerin faz değişim sıcaklıkları vücut sıcaklığına yakın değerlerde olmalıdır. En çok tercih edilen FDM'ler parafinler ve polietilen glikoldür. FDM içeren mikrokapsüllerin tekstil uygulamalarında kullanımı; dalgıç kıyafetleri, kayak giysileri, itfaiyeci giysileri, termal iç giysiler, özel ısıya dayanıklı eldivenler, askeri giysiler şeklindedir. Bunlar dışında yatak, nevresim, perde, uyku tulumları, otomotiv iç döşemeler gibi tekstil ürünlerinde de kullanım alanı bulmuşlardır (Dai ve Shen 2006).

FDM'ler binanın ısıtılıp soğutulması, klima ve havalandırma sistemlerinde, ısı pompalarında, ısı dağıtım sistemler gibi alanlarda kullanılmaktadır. FDM'ler ısıl konforu sağlamak ve enerji tasarrufu sağlamak amacıyla bina yapı malzemelere entegre edilmektedir. FDM kullanımı, binalarda ısı yalıtımını sağlayarak enerji tüketimini ve ısıtma-soğutma yüklerini azaltmaktadır. FDM'ler binaların duvar, tavan ve zemin kısımlarında kullanılmaktadır. Seçilecek FDM için yapı malzemesine uygunluk, faz değişim sıcaklığı ve iklim özellikleri dikkate alınmalıdır. Bina uygulamaları için uygun sıcaklık aralığı 20-28°C arasındadır. Dış duvarda kullanılan FDM'ler erime ve katılaşma döngüsünü sıcaklık değişimine göre kendiliğinden gerçekleştirmektedir. Bina zeminlerinde depolanan enerjiler ise depolanarak ihtiyaç anında kullanılmaktadır. Bina çatısına entegre edilen FDM ile de güneş enerjili hava ısıtma-depolama sistemi kullanılmaktadır. Güneşin olduğu sürelerde su ısınmakta ve FDM faz değiştirerek enerji depolamaktadır. Gece vakitlerinde de suyun sıcaklığını korumak için FDM katılaşarak depoladığı enerjiyi suya vermektedir (Sunliang, 2010; Socaciu, 2012).

FDM'lerin sıcaklık kontrolü için tıbbi uygulamalarda ve gıda sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. FDM kullanımı ilaç, kan ve organ, aşılarda gibi sıcaklığa duyarlı hassas ürünlerin taşınmasını ve muhafaza edilmesini sağlamaktadır. Isıtma ve soğutma pedlerinde,

sıcak bandajlarda, vücut zırhlarında da kullanım alanı bulmaktadır (Lachenbruch ve Barnett, 2003e). Gıda sektöründe ise FDM kullanımı dondurulmuş gıdaların ve sıcak gıda ürünlerin taşınmasında, taze sebzelerin depolanmasında ve nakliyesinde gerçekleşmektedir (Johntson ve ark.2008).

FDM'ler seralarda kurutma işlemlerinde ve bitki üretiminde enerjiyi depolamak amacıyla kullanılmaktadır. FDM'ler bitkilerin yetişebilmesi için uygun olan sıcaklık aralığını sağlayarak iklimsel değişikliklerden bitkilerin etkilenmesini önlemektedir (Mishra vd.,2015)

FDM'lerin kullanıldığı diğer uygulamalar; lityum iyon ve diğer piller, uçak fren disklerinde kullanılan karbon maddeler, uzay sistemleri, otomotivde ısıtma ve soğutma sistemleri ve atık geri dönüşüm sistemleri olarak belirtilebilir (Yimer ve Adami, 1997; Wu ve ark., 2013). Elektronik soğutma sistemlerinde cihazların fazla ısınmasını önleyerek soğutma amacıyla kullanılmaktadır (URL-1, 2020).

2.5. FDM'LERİN KAPSÜLLENMESİ

Mikrokapsülasyon yöntemi ile ilgili ilk çalışmalar, Green ve Scheicher'in kompleks koaservasyon metodu ile 1954 yılında geliştirdikleri karbonsuz kopya kağıdı üretimiyle başlamıştır. 1957 yılında B.K. Green tarafından "Yağ İçeren Mikrokapsüller ve Mikrokapsül Yapımı" adlı ilk patentler (Bryant Y.G. ve Colvin D.P. 1988; Bryant Y.G. ve Colvin D.P. 1994; Bryant, Y.G. ve Colvin, D.P. 1995; Bryant, Y.G. ve Colvin, D.P. 1997) alınmıştır.

Isıl enerji depolama sistemlerinde verimliliği arttırmak amacıyla FDM'lerden yararlanılmaktadır. Bu FDM'lerin bazılarının kullanımı ile ilgili dezavantajlar söz konusudur. Bunlar, aşırı soğuma, düşük ısıl iletkenlik, korozyon etkisi, toksik etki, faz değişimi sırasındaki hacim değişiklikleri, sızıntı, diğer malzemeler ile tepkimeye girme olarak sıralandırılabilir. Bu dezavantajları engelleyip FDM'lerin kullanım alanlarını genişletmek amacıyla kapsülleme yapılmaktadır. Kapsülleme, bir malzemenin inert bir kabuk ile kaplanması olarak tanımlanır. Kapsülleme için kullanılan yöntemler, makrokapsülleme ve mikrokapsülleme olmak üzere ikiye ayrılır (Zhao ve Zhang., 2011; Su ve ark., 2015).

Kapsülün boyutu azaldıkça ısı transfer alanı artmakta daha iyi ısı transferi sağlayarak sistemin verimliliği arttırmaktadır. Dolayısıyla mikrokapsülleme yöntemi, makrokapsülleme

yöntemine göre daha avantajlıdır. FDM' lerin mikro boyutta kapsüllemesi enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Liu ve ark., 2018).

2.5.1. Makrokapsülleme Tanımı

Makrokapsülleme, etken maddenin tüp, torba, panel, metal veya plastik kapsüller içerisine dahil edilmesidir. Bu yöntem, küçük miktarlarda bileşenleri büyük bir kapsül içinde saklayarak, bileşenlerin daha uzun süre saklanmasını ve daha yavaş bir şekilde serbest bırakılmasını sağlar. Makrokapsülleme, uygulamada kolaylığı sebebiyle tercih edilen bir kapsülleme yöntemidir (Cabeza et al., 2008).

Yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilen makrokapsülleme yöntemi, düşük ısı iletkenliğe sahip olan FDM'lerin ısı transfer hızını arttırarak sistemin daha verimli olmasını sağlar. Makrokapsülleme işlemi, malzemelerin çevresel faktörlere karşı dayanıklılığını artırır. Faz değişim malzemesinin sistemdeki diğer malzemelerden ayrılmasını sağlar, faz değişim malzemesi için koruyucu bir tabaka oluşturur (Pendyala, 2012). Fakat makrokapsüllerin hasardan korunması ya da yapı malzemeleri için entegre edilmesi pahalı işlemler olduğundan makrokapsül kullanımı için sorun teşkil eder. Diğer bir sorun ise katılaşma sürecinde öncelikle malzemenin dış yüzeyi donması, ısı transferinin iç kısımdaki sıvı maddeye ulaşmasını zorlaştırarak ısı transfer hızını azaltmasıdır (Schossing, 2005).

2.5.2. Mikrokapsülleme Tanımı

Mikrokapsülleme, katı, sıvı veya gaz fazındaki maddelerin mikro boyutlu olarak bir polimerik bir kaplama malzemesi ile kapsüllemesi işlemidir (Dubey, 2009; Jhothi, 2010; Umer, 2011). Kapsüllenen etken maddeler çekirdek, iç faz, dolgu; kaplayan maddeler ise kabuk, çeper, duvar, membran olarak adlandırılır. FDM' nin mikrokapsüllemesinde; çekirdek malzemesi olarak FDM parçacıkları ya da damlacıkları, bir kabuk içerisinde fiziksel veya kimyasal yöntemlerle kapsülendir.

Mikrokapsülleme işlemi sonucu oluşan kapsüllerin boyutları kullanılan malzeme ve yöntemle göre değişiklik göstermektedir. Mikrokapsül boyutu 1-1000 μm arasındadır. 1000 μm 'den büyük kapsüller makrokapsüller, 1 μm ' den küçük olanlar nanokapsüller olarak adlandırılır (Sharma ve ark. 2002) (Karataş, 1989).

FDM' nin kapsüllemesindeki amaç, etken maddenin kapsül içinde hapsedilerek faz değişimini kapsül içerisinde gerçekleştirmesidir. Böylelikle etken madde, olumsuz çevre koşullarına karşı korunmuş olur. (Dubey vd., 2009). Uygulamada yaygın olarak kullanılan

mikrokapsüllenmiş FDM'lerin sağladıkları avantajlar aşağıda belirtildiği gibidir (Ghosh, 2006):

- Faz değişimi kapsül içinde gerçekleştiğinden dış çevre ile olan etkileşimi azaltmaktadır. Yüksek sıcaklık, ısı, nem, ışık gibi etken maddeyi olumsuz etkileyecek çevre koşullarına karşı korumaktadır.
- Mikrokapsüller, sıvı malzemeleri katı formda içerisinde tutarak daha kolay kullanılmasını sağlar.
- Kabuk malzemesi, çekirdek için bariyer oluşturarak faz değişimi sırasında oluşabilecek sızıntıyı önlemektedir.
- Mikrokapsüller, gıda ve kozmetikte kötü koku ve tatları maskeleyerek için kullanılabilir.
- FDM'nin korozyon etkisini önleyerek, güvenli bir şekilde muhafaza edilmesini sağlar.
- Depolama açısından ek bir depolama işlemi gerektirmeden doğrudan kullanım avantajı sağlarlar.
- Mikrokapsülleme, FDM'nin istenilen ortama kontrollü bir şekilde salınımını gerçekleştirir.
- Mikrokapsülleme ile FDM'nin yüzey alanı arttığından iyi bir ısı transferi sağlayacaktır. Böylelikle ısı enerjisi depolama sistemi için verimli bir ısı geçişi olacaktır (Al-Shannaq ve ark., 2016).
- Çekirdek malzemesinin uçucu olduğu durumlarda buharlaşmasını engelleyerek madde kaybını önlemektedir.

FDM kapsüllenmesi sırasında bazı sıkıntılarla da karşılaşılabilir. Örneğin; faz değişimi sırasında gerçekleşen hacim değişimi, kapsülde termal gerilimlere neden olup malzemenin mekanik özelliklerini etkileyebilir. Ayrıca inorganik tuzlar ile metal kabukların kullanılması korozyona neden olabilir. Polimer kabuk malzemesi ise bazı durumlarda ısı transferini azaltabilir. Doğru malzeme seçimi ve kapsülleme yöntemi bu bahsedilen problemler engellenebilmektedir (Khudhair ve Farid, 2004).

Mikrokapsüllerin morfolojisi çekirdek, duvar malzemesi ve kapsülleme yöntemine bağlı olarak değişebilmektedir. Üretildikleri ortamın fiziksel özellikleri de mikrokapsüllerin çeşitli yapılarda olmasında etkilidir. Mikrokapsüller düzenli veya düzensiz bir dağılım gösterebilirler. Genel olarak mikrokapsüller morfolojilerine göre tek çekirdekli, çok çekirdekli ve matriks yapı olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılır. Tek çekirdekli mikrokapsüller,

çekirdek etrafını kaplayan bir çeperden oluşan küresel yapılardır. Çok çekirdekli mikrokapsüller, bir kabuk içinde farklı kısımlarda toplanmış birden fazla çekirdeği içeren yapılardır. Matriks yapılı mikrokapsüller ise, polimerik bir matriks kabuk içinde bir veya daha fazla çekirdeğin homojen dağıldığı yapılar olarak adlandırılır (Ghosh, 2006; Alay, 2010).

Mikrokapsüller, çekirdek ve kabuk olarak adlandırılan iki kısımdan oluşur. Mikrokapsülün kullanım amacına yönelik uygun olan çekirdek ve kabuk malzemesi seçilir. Mikrokapsülün verimliliği açısından çekirdek ve kabuk malzemesinin birbirleriyle olan uyumu önemlidir. (Alay, 2010). Örneğin; çekirdek hidrofilik özellikte ise kabuk malzemesi de hidrofilik olmalıdır.

2.5.2.1. Çekirdek Malzemeleri

Kapsüllenen çekirdek malzemesi kristal, emülsiyon, süspansiyon veya çözelti şeklinde olabilmektedir (Gökmen ve diğ. 2012). Uygulama alanına göre enzim, katalizör, parfüm, ilaç, gıda, faz değişim malzemesi gibi birçok çekirdek maddesi mikrokapsüllenebilmektedir. Mikrokapsülleme yöntemi belirlenirken çekirdeğin özellikleri dikkati alınır (Karataş, 1989). Çekirdek malzemesinin boyutu, kontrollü salınım uygulamalarında önemli rol oynamaktadır.

2.5.2.2. Kabuk Malzemeleri

Mikrokapsülün kabuk malzemeleri; kapsülün yapısı, mekanik dayanıklılığı, ısı kararlılığını açısından önemli rol oynamaktadır. Uygun kabuk malzemesi seçimi, istenen kapsül özelliklerinin elde edilmesinde kritik bir faktördür. Bu seçim kapsülleme işlemi için seçilen çekirdek malzemesine, kapsülleme yöntemine, uygulama alanına bağlı olarak değişebilir (Jamekhorshid ve ark., 2014).

İdeal bir kabuk malzemesinin de sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Kabuk malzemesi, çekirdek malzemesini kaplayabilmeli, kapsülleme esnasında kolaylıkla işlenebilmelidir. Çekirdek malzemesinin özellikleri olumsuz etkileyecek şekilde reaksiyona girmemelidir. Kabuk malzemesi, yeterli ısı iletkenliğe ve emülsiyon ile dispersiyon özelliğine sahip olmalıdır (Fang ve ark., 2008). Ayrıca emülsiyon özelliğinin meydana gelen değişimlere karşı gösterdiği dayanıklılık iyi olmalıdır (Karataş, 1989).

Kabuk malzemeleri, kimyasal yapılarına göre üç ayrı şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar; organik, inorganik ve organik-inorganik hibrit malzemelerdir (Agyenim ve ark., 2010).

Organik kabuk malzemeleri, doğal ve sentetik polimerlerden oluşur ve kapsüllerin üretimi için en yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Bu malzemelerin özellikleri, polimerin

kimyasal yapısına, moleküler ağırlığına ve dağılımına bağlıdır. Organik kabuk malzemeleri, tekrar eden faz değişimleri sırasında ısı kararlılık, iyi sızdırmazlık özelliğine sahiptirler. Ayrıca hacim değişikliklerine karşı mekanik dayanıklılık gösterirler (Umair ve ark.,2019). Kullanılan doğal polimerlere örnek olarak kitosan, arap zıncısı, nişasta, aljinat, albumin, jelatin, dekstran, kollajen, pektin, zein, vb.; sentetik polimerlere örnek olarak da akrilik polimerler, polistiren, silikonlar, polivinil pirolidon (PVP), poliortoesterler, polietilen glikol (PEG), alifatik poliestherler, poliüretanlar, polivinilalkol (PVA), selüloz ve türevleri vb verilebilir (Gönülşen 2013). Son yıllarda organik kabuk malzemesi olarak melamin, üre veya formaldehitin ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Fakat bu maddelerin toksik etkilerinden dolayı doğal polimerlere tekrardan yönelim olmuştur.

Inorganik kabuk malzemeleri; silikatlar, metal oksitler gibi organik olmayan malzemelerden oluşur. Bu malzemeler, organik kabuk malzemelerin özellikleri ile karşılaştırıldığında; yüksek sertlik, yüksek termal iletkenlik, mekanik dayanıklılık ve kimyasal inertlik gibi özelliklere sahiptir (Umair ve ark.,2019). Uygulamada inorganik kabuk malzemeleri olarak genellikle silika (SiO_2), kalsiyum karbonat (CaCO_3), çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO_2) kullanılmaktadır. Silika; yüksek ısı iletkenliği, dayanıklılık, kimyasal direnç, kolay hazırlanma gibi özelliklerinden dolayı en çok kullanılan inorganik kabuk malzemesidir. Kalsiyum karbonat (CaCO_3) silika ile mukayese edildiğinden sertliği ve dayanıklılığı daha yüksektir (Yu ve ark., 2014). ZnO ve TiO_2 gibi metal oksit kristalleri; katalitik, fotokimyasal ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle tercih edilirler. Mikrokapsüllerin içinde metal oksit kristalleri yer aldığına, bu kristaller bulunduğu ortamdaki kimyasal reaksiyonları hızlandırır. Ayrıca, güneş ışığına maruz kaldıklarında fotokimyasal reaksiyonlar gerçekleştirirler ve böylece dezenfeksiyon ve sterilizasyon için antibakteriyel özellikler sağlarlar (Li ve ark.,2015).

Organik-inorganik hibrit malzemeler, organik ve inorganik malzemelerin birleştirilmesiyle oluşur. Organik ve inorganik kabuk malzemesinin avantajlı özellikleri birleştirerek dezavantajların ortadan kaldırılması hedeflenmiştir. Organik malzemelerin esnekliği sayesinde kabuklar, çeşitli şekillerde şekillendirilebilir, inorganik malzemelerin özellikleri sayesinde kabuklar, yüksek mukavemet, ısı kararlılık ve iyi bir ısı iletkenlik özelliği kazanırlar (Palkovits vd., 2005; Shchukina vd. 2018). Bu özellikler ile hibrit kabuklar birçok endüstriyel ve biyolojik uygulamada kullanıma uygundur. Uygulamada genellikle poli metilmetakrilat (PMMA) ve poli melamin formaldehit (PMF) gibi polimerik yapılara SiO_2

veya TiO_2 katkılanmasıyla oluşturulan kabuk yapıları kullanılır (Palkovitsve ark., 2005, Wang ve ark., 2018, Li ve ark., 2019).

2.5.2.3. Mikrokapsüllerin Uygulama Alanları

Mikrokapsülleme yöntemi gıda, ilaç, kozmetik, boya, tekstil, inşaat vb. birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Övez ve Yüksel, 2002). Ürünlerin daha etkili olmasını, kontrollü salınmasını, çevresel faktörlere karşı korunmasını ve uzun süre aktif kalmasını sağlar. Kozmetik alanında kullanılan mikrokapsüllü bileşenlere cilt bakım ürünleri, diş macunu, parfümler, kremler, losyonlar örnek verilebilir. Mikrokapsülleme uçucu aromaların korunmasını, oksidasyonun önlenmesi, kokuların kalıcılığını arttırmasını sağlamaktadır (Konuklu ve Paksoy 2011; Konuklu 2008).

Gıda endüstrisinde mikrokapsülasyon yöntemi, oksidatif reaksiyonları engellemek, kötü koku ve tadı maskeleyerek, raf ömrünü uzatmak gibi birçok amaç için kullanılmaktadır (Burgain ve diğ., 2011). İlaçlarda ise mikrokapsülleme etken maddenin vücuda kontrolü verilmesini, ilacın istenilen etki süresinde aktif olmasını sağlamaktadır.

Tekstil sektöründe kullanılan FDM'ler, mikro kapsüller içinde hapsedilerek lif, iplik veya kumaş yapısına uygulanmaktadır. FDM'ler kumaşa direkt olarak katıldıklarında, faz değişimi sırasında sıvı faza geçtiklerinde kumaştan uzaklaşmaktadırlar. Mikrokapsülleme bu problemin önüne geçip FDM' nin yapıda kalıcılığını sağlamaktadır. Mikrokapsüllerin apliedildiği kumaşların termal özelliklerinde iyileşme, ısı depolama kapasitelerinde artış meydana gelir. Ayrıca mikrokapsülleme yöntemi, tekstil ürünlerinin istenilen sıcaklık aralığında kalmasını, ısı dalgalanmalarının azalmasını sağlamaktadır (Alay ve ark. 2009).

Binalarda enerji tasarrufu sağlamak, bina sıcaklığını optimize etmek amacıyla da mikrokapsüllenmiş FDM'ler kullanılmaya başlamıştır. Mikrokapsüllenmiş FDM; duvarlar, döşeme, çatı, asma tavan gibi farklı yapı elemanlarının yalıtımında etkilidir (Sivanathan vd. 2020). Bu şekilde bina içindeki sıcaklık değişimlerini düzenlenerek enerjinin daha verimli kullanılması sağlanmıştır.

2.6. MİKROKAPSÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Mikrokapsül üretimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılacak yöntemin seçiminde; çekirdek malzemesinin fiziksel özellikleri, istenilen kapsül boyutu, duvar malzemesin geçirgenliği, kapsülün kullanım amacı gibi bazı parametreler esas alınmaktadır

(Erkan, 2008). Bu yöntemler fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal olmak üzere üç grup altında incelenmektedir. (Jhothi vd., 2010).

2.6.1. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel yöntemlerde mikrokapsül kabuklarının oluşturulması için yapışma, kurutma, buharlaştırma gibi fiziksel işlemlerden yararlanılır.

Mikrokapsülleme için sık kullanılan yöntemler; spreya kurutma, çözücü buharlaştırma yöntemi, santrifüj yöntemi, döner disk yöntemi, akışkan yatak yöntemi şeklindedir.

Fiziksel mikrokapsülleme yöntemleriyle kimyasal yöntemle kıyasla daha büyük kapsüller elde edilmektedir.

Spreya Kurutma Yöntemi

Spreya kurutma yöntemi; çoğunlukla gıda, kozmetik ve ilaç alanında maddelerin kapsüllemesi için kullanılan bir yöntemdir.

Spreya kurutma yönteminde ilk aşamada çekirdek ve kabuk malzemesinden oluşan emülsiyon hazırlanır. Bu emülsiyon atomizer kullanılarak sıcak hava bulunan kurutma odasına püskürtülür. Bu sayede püskürtülen damlacıklardan çözücü uzaklaşarak kurutma gerçekleşir ve mikrokapsül oluşmuş olur (Karagönlü 2011). Çekirdek ile kabuk madde oranı, konsantrasyon, sıcaklık, vizkozite gibi faktörler mikrokapsülün özellikleri belirlemektedir. (Celep, 2007). Bu yöntemle oluşan düzgün boyutlara sahip mikrokapsüllerin çapları 10-300 µm aralığındadır. Spreya kurutma yöntemi uygulama kolaylığı sağlamaktadır. Fakat yüksek sıcaklık, işletme maliyeti, çözücü kullanımı gibi dezavantajlara da sahiptir (Çimen 2007).

Çözücü Buharlaştırma Yöntemi

Çözücü buharlaştırma yönteminde, kabuk malzemesinin uçucu bir çözücü içinde çözünmesiyle polimer çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiye çekirdek malzemesi eklenerek emülsiyon oluşturulur. Ortamdan çözücüyü buharlaştırarak çekirdek üzerinde kabuk malzemesinin çökmesi ve mikrokapsül oluşması sağlanır (Guangjian, 2020; Su vd. 2011).

Santrifüj Yöntemi

Mikrokapsülleme santrifüj yöntemi; ilaç, kozmetik ve gıda endüstrilerinde kullanılan bir yöntemdir. Mikrokapsülleme işleminin santrifüj kullanılarak gerçekleştirilmesidir.

Bu yöntemde, çekirdek madde bir kabuk malzemesi ile kaplanır ve daha sonra santrifüj ile döndürülür. Santrifüj, maddelerin homojen dağılmasını, kapsülün istenen boyutlarda ayrışmasını sağlar.

Döner Disk Yöntemi

Bu yöntem sprey kurutma ve santrifüj yöntemine benzetilmektedir.

Çekirdek ve kabuk malzemesinden oluşan dispersiyon döner disk üzerine püskürtülür. Merkezkaç kuvvetinin etkisiyle diskin kenarına doğru fırlayan tanecikler soğutma işleminden geçirilir. Kabuk malzemesinin katılaşmasıyla mikrokapsülasyon gerçekleşmiş olur. En iyi sonuç için, çekirdek malzemesini küre formunda olması, kabuk malzemesinin düşük viskoziteye sahip olması istenir. Döner disk metodu düşük maliyetli, hızlı, basit ve verimliliği yüksek olan bir yöntemdir (Ghosh, 2006; Alay, 2010).

Akışkan Yatak Yöntemi

Akışkan yatak yönteminde, çekirdek malzemesi olarak katı ve gözenekli tanecikler kullanılmaktadır. Yatak içerisinde bulunan taneciklere sıvı kaplama malzemesi püskürtülmektedir. Çözücü ortamdan uzaklaştırılarak çekirdek malzemesinin kapsüllenmesi sağlanır. Kabuk malzemesi olarak stearil alkol, metil selüloz, etil selüloz, selüloz asetat ftalat, mumlar ve reçineler kullanılabilir. Üstten, alttan ve teğetsel püskürtme olmak üzere 3 farklı akışkan yataklı kaplama yöntemi vardır.

İlaçların kontrollü salınım için kaplanması, gıda ürünlerin tat ve aroma özelliklerini korumada, raf ömrünü arttırmada ve kimyasal ürünlerin taşınıp depolanmasında akışkan yatak kaplamı yöntemi kullanılmaktadır (Koç vd., 2010).

2.6.2. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal mikrokapsülleme yöntemi, polimerizasyon işlemi ile yağ-su ara yüzeyinde bulunan monomerler, oligomerler veya prepolimerlerin kapsül haline getirilmesi işlemidir. Bu tekniklerin fiziksel yöntemlere göre avantajı daha küçük boyutlu ve daha akışkan maddelerin kapsüllenebilmesine izin verir. Polimerizasyon sürecinde kontrol edilmesi mümkün olduğundan istenilen özelliklerin elde edilmesine olanak sağlar.

Kimyasal mikrokapsülleme teknikleri temelde in-situ polimerizasyon, ara yüzey polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu olmak üzere dörde ayrılır.

Ara Yüzey Polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonu, birbiri ile karışmayan iki sıvı fazın ara yüzeyinde bulunan çeşitli monomerlerin birbirleriyle reaksiyona girerek film oluşturmalarıdır. Bu yöntemde iki reaktif monomer ayrı ayrı su ve yağ fazında çözünerek polimerize edilmektedir. Öncelikle çekirdek malzeme ve hidrofobik monomer ile yağ/su emülsiyonu oluşturulur. Bu ortama hidrofilik bir monomer ve başlatıcı ilave edilerek polimerizasyon başlatılır. İki farklı monomer birbiriyle reaksiyona girerek misel ara yüzeyinde kapsül kabuğunu oluştururlar (Kebapçı 2012).

Bu yöntem kullanılarak, poliüre, polyester, poliamid ve poliüretan gibi polimer kabuk malzemesinden oluşan mikrokapsüller üretilmektedir (Alva ve ark., 2017).

Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu en yaygın kullanılan heterojen polimerizasyon yöntemlerinden biridir.

Emülsiyon polimerizasyonunda su, çekirdek malzemesi, monomerler, stabilizatörden oluşan emülsiyona başlatıcı eklenerek monomerlerin polimerleşmesi ve mikrokapsül üretimi gerçekleşmektedir (Shchukina vd. 2018; Guangjian vd., 2020). Çekirdek malzeme ve monomer taşıyıcı faz içerisinde yüzey aktif madde yardımıyla disperse edilir. Yüzey aktif maddeler monomerin kararlı hale getirilmesi sağlar ve su içerisinde misel adı verilen damlacıkları oluşturur (Anonim, 2008). Monomerin bir kısmı suya çözünürken, bir kısmı misellerin içine girerek onları şişirir. Daha sonra emülsiyona suda çözünebilen başlatıcı eklenerek polimerizasyon başlatılır. Monomerler ortamdaki diğer monomerlere bağlanarak polimer zinciri oluşturur. Misellerin içindeki bütün monomerler kullanıldığında uzun zincirli radikaller birleşerek polimerizasyonun tamamlanmasını sağlar (Akgün, 2010). Polimerizasyon tamamlandıktan sonra, ortamdaki polimerle kaplanmış kapsüller stabil hale getirilip ortamdan uzaklaştırılır. Emülsiyon polimerizasyonunda oluşan, polimer içerikli tanecikler lateks veya emülsiyon olarak isimlendirilir (Kiparissides et al., 1998).

Emülsiyon polimerizasyonunda; yüksek polimerizasyon hızda yüksek moleküler ağırlıklı polimerizasyon gerçekleşir ve başlatıcı madde taşıyıcı fazda çözünmektedir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu çok yüksek olan bu yöntemde polimerizasyon sıcaklığı zamanla

azaldığından diğer yöntemlere göre daha düşük (0-80°C) sıcaklıklarda gerçekleşir. Ayrıca ortam yoğunluğu düşük olduğundan karıştırma, filtreleme, kurutma gibi işlemler kolaylıkla yapılır (Deasy, 1984).

Emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak poli(metil metakrilat) kabuk malzemeli n-alkan veya yağ asidi çekirdekli mikrokapsül üretimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Wang ve diğ. 2012; Shi 2015).

Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu heterojen polimerizasyon yöntemidir (Giro-Paloma ve diğ. 2016). Süspansiyon polimerizasyonu yönteminde FDM, monomer ve başlatıcı, su bazlı bir taşıyıcı ortamda stabilizatör yardımıyla disperse edilir. Stabilizatör, taneciklerin birbirlerine yapışmasını engelleyerek ortamı stabil hale getirir. Polimerizasyon için seçilen monomerlerin suda düşük çözünürlüğe sahip olmaları, başlatıcıların ise yağda çözünebilir özellikte olmaları istenir (Wang ve ark., 2016). Süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen taneciklerin çapları, stabilizatöre veya karıştırma hızına bağlı olarak değişir ve genellikle 100 µm'den büyük değerlerdedir (Andeson and Daniels, 2003).

Dispersiyon Polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyonu da heterojen bir polimerizasyon yöntemidir. Emülsiyon polimerizasyonundan farkı, polimerin sürekli fazda çözünmemesidir. Dispersiyon polimerizasyonunda, monomerler sürekli fazda çözünmeyen küçük parçacıklar halinde dağıtılır ve bu sistemde polimerizasyon gerçekleştirilir. Monomerler polimerize oldukça, küçük boyutlu polimer parçacıkları oluşur. Polimer parçacıklarının çekirdek malzemesini sarması sonucu 1-20 µm aralığında çapa sahip mikrokapsüller oluşur (Giro-Paloma ve diğ. 2016).

N-situ Polimerizasyonu

N-situ polimerizasyonu, arayüzey polimerizasyonuna ile benzer özellikler göstermektedir. N-situ polimerizasyonunda farklı olarak çekirdek malzemesinin olduğu fazda başka reaktif ajan bulunmamaktadır. N-situ polimerizasyonu mikrokapsülleme yönteminde ilk olarak yüzey aktif madde kullanılarak ile çekirdek malzemesinin su içinde yağ emülsiyonu oluşturulur. Emülsiyonun oluşumu sırasında uygun pH ve sıcaklık şartlarında ön polimer çözeltisi eklenir. Polimerizasyon başlatıcısının da eklenmesiyle birlikte, ön polimer büyüyerek sürekli fazda

dağılan çekirdek malzemeleri üzerinde polimer tabakaları oluşturur. Böylelikle, çekirdek maddeleri polimer bir tabaka tarafından kaplanmış mikrokapsüller oluşmaktadır (Erkan 2008). N-situ polimerizasyon yönteminde en çok kullanılan monomerler üre-melamin formaldehit, üre-formaldehit ve melamin-formaldehittir.

2.6.3. Fizikokimyasal Yöntemler

Mikrokapsülasyon elde etmek için fiziksel ve kimyasal işlemlerin bir birleşimi olan fiziksel-kimyasal yöntem kullanılır. Bu yöntem, faz ayırma, ısıtma, soğutma, hidroliz, çapraz bağlama ve yoğunlaşma gibi işlemleri içerir. Bu işlemler, birlikte uygulanarak daha dayanıklı ve stabil kapsüller oluşmasını sağlamaktadır. En yaygın kullanılan fizikokimyasal yöntemler süperkritik akışkan, koaservasyon ve sol-jel yöntemidir.

Süperkritik Akışkan Yöntemi

Süperkritik akışkanlar, sıvı ve gazların özellikleri bir arada taşıyan, sıkıştırılabilir gazlardır. Yüksek basınç ve sıcaklık altında oluşturulan bu akışkanlar, birçok uygulamada çözücü olarak kullanılabilir. Mikrokapsül üretiminde en çok kullanılan süperkritik bileşikler karbondioksit (CO_2), alkanlar ($\text{C}_2 - \text{C}_4$) ve azot oksitlerdir (N_2O) (Kebapçı, 2012).

Bu işlemde, çekirdek ve kabuk malzemesi yüksek basınç altında süperkritik akışkan ile birlikte bulunmaktadır. Basıncın düşürülmesiyle kabuk malzemesinin akışkan içerisindeki çözünürlüğü azalmaktadır. Katılarak çekirdek malzemesinin üzerine çöker ve mikrokapsülasyon gerçekleşmiş olur.

Sol-jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi; metal alkoksit veya metal tuzu gibi başlatıcı maddelerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarına dayanan bir yöntemdir. Metal alkoksit veya metal tuzu başlatıcı maddeler, bir çözücü içinde çözünür ve asit veya baz katalizörlüğünde hidrolize uğrayarak koloidal bir çözelti oluşturur. Hidroksi grupları, kabuk malzemesinin oluşumunu sağlamak için kondenzasyon reaksiyonuna katılır. Monomerlerin polimerizasyonu ile partiküller büyümeye başlar ve üç boyutlu ağ yapısına sahip jelleşme gerçekleşir. Jelleşen yapıya kurutma, sinterleme ve sertleştirme işlemleri uygulanarak kapsül halini alması sağlanır. Arshad ve ark.,(2019). Sol-jel işlemi SiO_2 ve TiO_2 gibi inorganik kabukları elde etmek için kullanılmaktadır (Kavaz, 2011).

Sol-jel yönteminin avantajları; düşük sıcaklıklarda çalışma kolaylığı, yöntemin basitliği, kontrollü bir şekilde yapının oluşması şeklinde belirtilebilir. Deze avantajları ise; verimin az olması, jellerin kurutulduğu sırada büzülmenin meydana gelmesi, ortamdaki organik kalıntıların ayrılmasının zor olması şeklindedir. Sol-jel yöntemi ile nano boyutlu toz elde edilebilir. Eczacılık, gıda, seramik ve cam endüstrisi, kompozit malzeme üretimi gibi farklı uygulama alanlarında sol-jel yöntemi kullanılmaktadır

2.7. KOASERVASYON (FAZ AYRIMI) YÖNTEMİ

Koaservasyon yöntemi, Green ve Scheicer (1955)'in basınca duyarlı karbonsuz kopya kağıdı üretim çalışmalarında kullandıkları ilk mikrokapsülleme yöntemidir (Koç vd., 2010).

Yüksek kapsül verimliliği, basit olması, çözücü, sıcaklık ve pH faktörlerine bağlı olarak kapsül özelliklerinin ayarlanabilmesi, çevre dostu olması gibi avantajlarından dolayı tercih edilen bir yöntemdir (Oliveira ve diğ., 2007).

Koaservasyon yönteminde, polimer çözeltisi içinde çekirdek materyali dispers hale getirilir. Polimer çözeltisi, koaservasyon yöntemi kullanılarak faz ayrışmasına uğrar. Sıcaklık veya pH değişmesi, non-solvent veya tuz eklenmesi, uyumlu olmayan başka bir polimerin eklenmesi ile yöntemlerle polimer çözeltisinde faz ayrımı gerçekleştirilerek kabuk materyali oluşabilmektedir. Faz ayrışması, polimer çözeltisinin kısmen polimerce zengin (koaservat) ve polimerce daha zayıf faza (süpernatant yani koaservasyon ortamı) dönüşmesi şeklinde gerçekleşir (Singh et al., 2007). Yoğun koaservat fazı, süpernatant adı verilen ve daha seyreltik olan faz ile denge halindedir.

Koaservasyon yöntemi, sulu ve organik çözücülerde gerçekleştirilen faz ayrımı olmak üzere iki gruba ayrılır (Karataş, 1989; Bozkır vd., 1983). Sulu çözücülerden faz ayrımı yöntemi, polimerlerin sulu çözeltiye çözündüğü ve faz ayrımının bu çözelti içinde gerçekleştiği bir yöntemdir. Hidrofobik çekirdek maddesi bu çözeltide dispers edilir. Organik çözücülerden faz ayrımı yöntemi ise, polimerlerin organik çözücülerde çözündüğü ve faz ayrımının organik çözücü ile su arasındaki arayüzde gerçekleştiği bir yöntemdir. Bu yöntemde çeper maddesi hidrofobik, çekirdek maddesi ise hidrofilik özelliktedir.

Sulu çözücülerden koaservasyon yöntemi, basit koaservasyon ve kompleks koaservasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İki yöntem arasındaki fark, faz ayrımının gerçekleşme biçimidir. Basit koaservasyon yönteminde, tek tip polimer kullanılır. Faz ayrışmasını hızlandırmak için,

anti çözündürücü ajanlar (tuz veya alkol gibi) eklenir. Kompleks koaservasyonda ise zıt yüklü polimerler kullanılır. Zıt yüklü polimerler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri faz ayrışmasını sağlar (Ghosh, 2006). Kompleks koaservasyon yöntemiyle üretilen mikrokapsüller morfoloji ve kararlılık açısından daha iyi olduklarından bu yöntem daha yaygın olarak kullanılır.

2.7.1. Basit Koaservasyon Yöntemi

Basit koaservasyon yöntemi, çözelti içinde jelatin, kitosan gibi bir kolloidal çözünen maddenin kullanıldığı bir mikrokapsülleme yöntemidir.

Bu yöntemde, ilk aşamada emülsiyon oluşturabilmek için çekirdek malzemesi, karıştırıcı ve yüzey aktif madde yardımıyla polimer çözeltisi içinde küçük damlalar halinde dağıtılır. Çekirdeğin etrafında bir kapsül oluşturmak için çevresel şartlarda (ph, sıcaklık, konsantrasyon, iyonik kuvvet) değişiklik yapılarak polimerin çekirdeğin etrafında çökmesi sağlanmaktadır. Çözelti ortamına anti-çözündürücü maddelerin (tuz veya alkol gibi) eklenmesiyle de bu durum gerçekleşmektedir. Anti-çözündürücü maddeler, suya ilgisi yüksek olan maddelerdir ve polimer çözeltisinin kolloid damlacıklar açısından yoğun ve seyreltik olmak üzere iki faza ayrılmasına neden olurlar. Polimerce yoğun olan koaservat dağınık haldeki çekirdek damlacıklarının üzerinde birikerek mikrokapsül formunu oluşturur (Kas, 2002). Oluşturulan mikrokapsüllerin kabuk kısmının stabilitesini arttırmak için ortama çapraz bağlayıcılar ilave edilir. Çapraz bağlayıcılar polimer zincirini birbirine bağlayarak üç boyutlu ağısı yapıyı oluşturur. Böylelikle kabuk malzemesinin daha dayanıklı ve sert olmasını sağlar. Sonrasında soğutma işlemi uygulanarak kapsülün katılaşması sağlanmaktadır. Bu şekilde mikrokapsül oluşumu gerçekleşmiş olur. Bu yöntemdeki en önemli nokta çekirdek malzemesinin su ve alkolde çözünmemesidir (Kaş, 2002). Basit koaservasyon; oldukça basit, maliyeti düşük, yüksek sıcaklık gerektirmeyen bir yöntem olduğundan uygulamada tercih edilmektedir. Bu yöntemde en çok çalışma yapılan alan aroma yağlarının mikrokapsüllenmesidir (Se, 2004).

2.7.2. Kompleks Koaservasyon Yöntemi

Kompleks koaservasyon yöntemi, fizikokimyasal mikrokapsülleme yöntemleri arasında en eski ve en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntem, özellikle suda çözünmeyen yağların kapsüllenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Kompleks koaservasyon yöntemi, zıt yüklü polielektrolitlerin ortam şartlarının değişmesi ile birbirleriyle etkileşime girerek kompleks oluşturması yöntemidir. Bu şekilde faz ayrışması meydana gelmektedir (Favaro-Trindade ve diğ., 2011). Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken durum, ortam pH' nin iki polimerinde zıt yüklü olabileceği pH aralığında olmasıdır. Kullanılan elektrolitler suda çözünebilme yeteneğine sahip anyonik ve katyonik polimerlerdir. Bu polimerler kabuk malzemesini oluşturmak için etkileşime girer. Polimerlerin etkileşimi sonucu polimerce zengin ve fakir olmak üzere iki faz oluşmaktadır. Polimerce zengin olan faz kompleks koaservat, seyreltik olan faz denge fazı olarak adlandırılır (Övez ve Yüksel, 2002). Kompleks koaservat dağılan faz, denge fazı ise devamlı faz olarak davranış göstermektedir. Kompleks koaservat, çekirdek maddesini ince bir film tabakası şeklinde kaplayarak mikrokapsül oluşumunu gerçekleştirir (Alay, 2010).

Kompleks koaservasyon ile kapsülleme işleminde kullanılan çekirdek maddesi genellikle suda çözünmeyen bir özellik gösterir. Kullanılacak kabuk malzemeleri için çekirdek maddesine uygunluğu, çözücüdeki çözünürlüğü, iyon durumları, reaksiyona girme eğilimleri gibi özellikler dikkate alınır. Kabuk malzemesi olarak polivinilalkol-kitosan, jelatin-arap zımkı, jelatin-sodyumaljinat, polivinilalkol-sodyumaljinat gibi zıt yüklü polimerler kullanılmaktadır. (Saravanan ve Rao, 2010). Kompleks koaservasyonun oluşmasını sağlayan etkileşimler ise; kovalent bağlar, hidrojen bağları ve hidrofob etkileşimlerdir. Bu etkileşimler, elektrostatik olmayan etkileşimler olarak da adlandırılır (Karagönlü 2011; Giro-Paloma ve diğ. 2016).

Kompleks koaservasyon yöntemi ile mikrokapsül oluşumu aşağıda belirtilen işlemler ile gerçekleştirilir (Arshad ve ark.,2019);

İlk aşamada emülsiyon oluşturabilmek için çekirdek malzemesi, karıştırıcı ve yüzey aktif madde yardımıyla elektrolit özellikteki polimer çözeltisi içinde küçük damlalar halinde dağıtılır (Övez, 1992).

Daha sonra hazırlanan emülsiyona karşıt yüklü ikinci bir elektrolit polimer çözeltisi eklenerek karıştırma işlemine devam edilir ve emülsiyonun iki polimer tarafından dengelenmesi sağlanır. Emülsiyonda elektrostatik çekim kuvveti ile zıt yüklü polimerler etkileşime girerek

kompleks oluşturur. Kompleks oluşumu pH veya sıcaklığı değiştirme, seyreltme, tuz ilavesi gibi etkilerle tetiklenmektedir (Choi et al., 2001; Ghosh, 2006). Bu şekilde polimerce yoğun olan koaservat fazı ve seyreltik denge fazı olmak üzere iki faz oluşur. Polimerce yoğun olan koaservat dağınık haldeki çekirdek damlacıklarının üzerinde birikerek mikrokapsül formunu oluşturur (Kas, 2002). Oluşturulan mikrokapsüllerin kabuk kısmının stabilitesini arttırmak için ortama çapraz bağlayıcılar ilave edilir. Çapraz bağlayıcılar polimer zincirini birbirine bağlayarak üç boyutlu ağı yapıyı oluşturur. Böylelikle kabuk malzemesinin daha dayanıklı ve sert olmasını sağlar. Sonrasında soğutma işlemi uygulanarak kapsülün katılaşması sağlanmaktadır (Sarier, 2012).

Son aşamada, mikrokapsüller bir filtre yardımıyla süzülür. Ardından mikrokapsül içinde kalan malzemelerin uzaklaşması için yıkanır ve tekrar süzülerek kurutma işlemine tabi tutulur. Mikrokapsül bu işlemler sonucu son halini alarak gerçekleşmiş olur (Hawlder et al., 2003).

Kompleks koaservasyon yöntemi mikrokapsül üretiminde birçok avantaja sahiptir. Bu yöntem çok yönlü bir işlemdir. Birçok farklı malzeme sentezleme işlemi için kullanılabilir. Yavaş ilerleyen proseslerde daha iyi sonuç vermektedir. Karmaşık koaservasyon yöntemi ile üretilen mikrokapsüller daha iyi bir morfoloji ve stabiliteye sahiptir. Ayrıca iyonik etkileşimlerin kullanıldığı bir yöntem olması sebebiyle, malzeme sentezlenmesi için yüksek sıcaklık ve basınç gibi koşullar gerektirmez. Kompleks koaservasyon yönteminin dezavantajı olarak ise pahalı bir yöntem olması, kullanılan çapraz bağlayıcıların toksik özellikte olması belirtilebilir (Çimen, 2007).

2.8. LİTERATÜRDEKİ İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Dağılmış bir yağ fazının (hekzadekan) kapsülleme işlemi, soya glisinin duvar malzeme olarak kullanıldığı basit koaservasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsül duvarının oluşumunu destekleyen uygun emülsifikasyon ve koaservasyon koşulları belirlenmiş ve incelenmiştir. Sürekli fazdaki glisinin konsantrasyonu, dağılmış fazın özel yüzeyi ve mikrokapsülleme verimliliği arasında belirgin bir korelasyonda gözlemlenmiştir. Mikrokapsüllerin morfolojisi, reaksiyon ortamının uzun süreli karıştırılmasından önemli ölçüde etkilendiği için koaservasyon süreleri, mikrokapsül boyut dağılımının ve mikrokapsülleme verimliliğinin homojenliğini korumak için optimize edilmiştir (Lazko ve ark.,2004).

Bu çalışmada, termal enerji depolama uygulamaları için uygun olan kaprilik asit; üre-formaldehit reçine, melamin-formaldehit reçine ve üre+melamin-formaldehit reçine duvar malzemeleri ile basit koaservasyon yöntemi kullanılarak mikrokapsüllenmiştir. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin morfolojisi ve parçacık boyutları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, ısı depolama kapasiteleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile, kimyasal karakterizasyonu Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ile belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, üre-formaldehit reçinenin kaprilik asit için en iyi kapsül duvar malzemesi olduğu sonucuna varılmıştır (Konuklu ve ark., 2014).

Başka bir çalışmada limon otu yağı, basit koaservasyon yöntemi ile mikrokapsüllenmiştir. Duvar malzemesi olarak Poly (vinil alkol) kullanılmıştır. Mikrokapsülleme sürecinde mikrokapsül aglomerasyonunu önlemek için sodyum dodesil sülfat (SDS) ve poli(vinil pirolidon) test edilmiştir. Deneysel koşullara bağlı olarak, 10 µm ile 250 µm arasında değişen mikrokapsüller elde edilmiştir. SDS'nin %0,03 ağırlıkça kullanıldığı durumda aglomerasyon olmayan mikrokapsüller elde edilmiştir. Çalışma parametrelerinin mikrokapsül ve yağın antimikrobiyal özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir (Leimann ve ark.,2009).

Çekirdek malzeme olarak meksika papatya özleri ve neem, duvar malzemesi olarak akasya kullanıldığı çalışmada mikrokapsülleme yöntemi olarak basit koaservasyon kullanılmıştır. Üretilen mikrokapsüller pamuklu kumaşa uygulanarak antimikrobiyal özellik kazandırılmıştır. Kumaşların 15 yıkama döngüsünden sonra da mikroplara karşı iyi bir dayanımda olduğu tespit edilmiştir (Taşbaşı, 2016).

İzgü ve diğerleri (1976) tarafından gerçekleştirilen çalışma, B tipi jelatinin ve bu jelatinin amin gruplarının süksinik asit anhidriti aracılığıyla kapatılmasından elde edilen türevin kullanılarak mikrokapsül üretimini gerçekleştirilmiştir. Bu mikrokapsül üretimi için basit koaservasyon yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin çeşitli özellikleri ve kullanılan etken madde etken madde sulfisoksazolun salınım yetenekleri incelenmiştir. Koaservasyonun başlaması için gerekli olan komponent oranlarını belirlemek amacıyla, belirli bir jelatin içeren çözeltiye %20'lik sodyum sülfat çözeltisi eklenerek 40 °C'de bulanıklığın başlangıcı gözlemlenmiştir. Elde edilen mikrokapsüller optik mikroskop ile incelendiğinde jelatin türevi ile üretilen mikrokapsüllerin daha küresel, akıcı ve homojen bir görünüme sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca jelatin türevinden yapılan mikrokapsüllerde etken madde salınımının daha hızlı gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Udin ve ark, basit koaservasyon tekniği kullanılarak hazırlanan mikrokapsüllenmiş parafin, döngüsel işlemlere tabi tutulduğunda morfolojisi ve kimyasal yapısı olarak SEM ve FTIR analiz cihazları kullanılarak değerlendirilmiştir. DSC cihazı ile elde edilen enerji depolama ve salma kapasitesi üzerinde performans özellikleri incelenmiştir. Mikrokapsüllerin enerji depolama kapasitesi 56-58 J/g) ölçülmüştür. Isıl döngüler sonucu mikrokapsüllerin kimyasal ve ısıl özelliklerini koruduğu belirlenmiştir (Udin vd., 2002).

Karataş'ın (1989) çalışmasında, Asetaminofenin mikrokapsül formunu elde etmek amacıyla Eudrogit RL ve Eudrogit RS grubu akrilik reçineler kullanılmıştır. Basit koaservasyon yöntemi ile ortama nonsolvent ilave etmiş, faz ayrışmasından faydalanmıştır.

Bu çalışmada, ozonlanmış bitkisel yağ basit koaservasyon yöntemi kullanılarak arap zambak ile mikrokapsüllenmiştir. tekstil yüzeylerine antibakteriyel özellik kazandırabilmek için farklı reçeteler hazırlanmış ve pamuklu kumaşlara aktarılmıştır. Kapsülasyon ve kumaşa aktarım başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Yapılan analizlerde ozonun bitkisel yağdaki çift bağlarla kolaylıkla reaksiyona girdiği ve bu durumun yağın antimikrobiyel aktivitesinin arttırdığı belirlenmiştir (Sancar Beşen ve ark., 2016).

Maji ve arkadaşları, duvar malzemesi olarak jelatin kullanarak Zanthoxylum limonella yağını basit koaservasyon yöntemi ile mikrokapsüllemişlerdir. Mikrokapsül üretim sürecindeki değişkenlerin, özellikle jelatin konsantrasyonu, yağ yükleme miktarı ve çapraz bağlama miktarı gibi parametrelerin, elde edilen mikrokapsüllerin salınım hızı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Kutsal fesleğen esansiyel yağı, uçuculuk ve oksidasyona karşı korunmak amacıyla jelatin kaplama malzemesi ile basit koaservasyon yöntemiyle kapsüllenmiştir. Yapılan analizlerde kapsülasyon verimi %95,41 olarak belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerinde esansiyel yağın homojen bir şekilde dağıldığı gözükmemektedir. 49 gün boyunca 60°C depolama koşullarında, yağın antioksidan aktivitesinde küçük azalmalar olmuştur. Geliştirilen mikrokapsül formülasyonunun, diğer uçucu bileşenlere de uygulanma potansiyeline sahip olduğu öngörülmektedir (Sutaphanit, 2014).

Başka bir çalışmada, limonen ekstraktı etil selüloz duvar malzemesi kullanılarak mikrokapsüllenmiştir. Kapsülleme için verimliliği yüksek ve basit bir yöntem olan koaservasyon kullanılmıştır. Çalışmada, duvar ve çekirdek oranları farklı kombinasyonlarda (1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1) belirlenmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin ısıya karşı değişimleri, tanecik

boyutu ve kimyasal yapısı incelenmiştir. Böcek kovucu etkisi olan limonenin etkisi mikrokapsüller kumaşa aktarılarak test edilmiştir. 14 farklı deneme yapılmış en etkili mikrokapsülün 1:4 oranında olduğu belirtilmiştir. 20 yıkama sonunda da kumaşın böcek kovucu etkisi devam etmektedir (Türkoğlu ve ark., 2013).

Eyüpoğlu 2018 yılında yaptığı çalışmasında etken madde olarak rexene, defne yağı ve N,N-dietil m-toluamid (DEET) , duvar malzeme olarak arap zatkı kullanarak basit koaservasyon yöntemiyle mikrokapsül üretmiştir. Çekirdek/ duvar madde oranlarını değiştirerek denemeler yapmıştır. Mikrokapsüllerin karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü infrared spektrometre (FTIR), optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır. Doğal yağlardan elde edilen mikrokapsüllerin tekstil ürünlerinde arı kovucu özelliği bakımından umut vadettiği sonucuna ulaşılmıştır.

Mantar 2014 yılındaki çalışmasında aloe vera jelini basit koaservasyon yöntemi ile mikrokapsülleyerek pamuk kumaşa aktarmıştır. Kumaşa antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla yapılan çalışmada kumaş numuneleri üzerinde aşınma dayanımı, kopma mukavemeti, su buharı geçirgenliği, sürtme haslığı gibi testler gerçekleştirilmiştir.

Hawlder ve diğ. (2000) çalışmalarında parafini kompleks koaservasyon yöntemi ile kapsüllemişlerdir. Duvar malzemesi olarak jelatin/arap zatkı polimerleri, çapraz bağlayıcı olarak formaldehit kullanılmıştır. Hidrofiliklik, kapsülleme oranı, enerji depolama kapasitesi, boyut dağılımı açısından kapsülleme işleminin performansı değerlendirilmiştir. Parafin/polimer oranı arttıkça kapsülleme oranının arttığı, yüksek kapsülleme oranının hidrofilliği düşürdüğü sonucuna ulaşmışlardır. Mikrokapsüllemiş parçacık boyutunun 50-100 µm, ısı kapasitesinin 20-90 J/g aralığında değiştiği belirtilmiştir. Araştırmacıların, basit koaservasyon yöntemiyle mikrokapsül üretimi yaptıkları başka bir çalışmada, mikrokapsüllerin özelliklerine periyodik çalışmanın etkisini incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda, mikrokapsüllemiş parafin vaksların boyutlarının yaklaşık 500 µm olduğu ve enerji depolama kapasitelerinin 56-58 J/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, 100 ısı devir sonrasında da mikrokapsüllerin yapıları, kimyasal özellikleri ve ısı depolama kapasiteleri korunmuştur.

Hawlder ve ark. (2002) başka bir çalışmada sprey kurutma ve kompleks koaservasyon yöntemleri ile parafininin kapsüllemesini gerçekleştirmişleridir. Koaservasyon yöntemi aşamasında çeper malzemesi olarak arap zatkı ve jelatin kullanılmıştır. Farklı parametrelerin

kapsülleme performansları üzerindeki etkisi incelenmişlerdir. Koasevasyon yönteminde, optimum homojenleştirme süresi 10 dakika ve çapraz bağlama maddesi miktarı 6-8 mL olarak belirtilmiştir. DSC ile iki farklı yöntemle hazırlanan mikrokapsüllerin ısı enerji depolama ve salım kapasiteleri ve SEM ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile elde edilen sonuçlar, koasevasyon veya sprey kurutma yöntemiyle hazırlanan mikrokapsüllerin yaklaşık 145-240 J/g'lik bir termal enerji depolama/salınım kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Kapsüllenmiş parafinin güneş enerjisi depolama malzemesi olarak iyi bir potansiyele sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Övez ile diğ. 2002 yılında yaptıkları çalışmada jelatin ve arap zamk polimerleri ile çapraz bağlayıcı formaldehit ve formaldehit/üre kullanarak koaservasyon yöntemi ile mikrokapsüller oluşturulmuşlardır. Çapraz bağlayıcılarının türü ve miktarları değiştirilerek menekşe, limon ve şeftali parfümlerinin ortama salınımları incelenmiştir. Formaldehit miktarının artmasıyla birlikte, mikrokapsüllerden salınan parfüm konsantrasyonunun azaldığı gözlemlenmiş; ayrıca, formaldehit ortamına üre eklenmesi durumunda bu salınmanın daha da azaldığı tespit edilmiştir. Parfüm türlerine göre yapılan değerlendirmede ise, salınmanın en fazla menekşede, en az ise şeftali ile hazırlanmış mikrokapsüllerde olduğu belirlenmiştir.

Mayya ve ark. (2003) yaptığı çalışmada parafin bir yüzey aktif madde varlığında arap zamk ve jelatin içerisinde kompleks koaservasyon yöntemi ile kapsüllenmiştir. Yüzey aktif madde varlığı ve konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Parafinin iki katmanlı bir kapsüllemesi gerçekleşmiştir. Birincil katman, arayüz aktif polielektrolit-yüzey aktif madde kompleksi üzerine oluşurken, ikincil katman ise konjuge polielektrolit-polielektrolit kompleksinden oluşmaktadır. Ters yüklü bir yüzey aktif madde varlığında, kapsülleme verimi %35'ten %70'e kadar artmıştır. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun mikrokapsüllerin performansı açısından ve optimal verimin elde edilmesi için önemli bir parametre olduğu bulunmuştur.

Özonur ve ark. (2006), ısı enerji depolama sistemlerinde kompleks koaservasyon yöntemiyle faz değişim malzemesi olarak parafin ve koko yağ asidi karışımlarını kullanarak çalışma yapmışlardır. Kapsüllemede üre formaldehit, melamin formaldehit, b-naftol-formaldehit reçineleri ve Arap zamk-jelatin gibi farklı duvar malzemeleri kullanılarak geometrik şekilleri, partükül büyüklükleri, ısı kararlılıkları karakterize edilmiştir. 22-34 °C erime katılaşma sıcaklığında 50 defa tekrarlanan termal döngüde kapsüller kararlılık gösterip geometrik şekillerini korumuşlardır. Kapsüllemede en iyi duvar malzemesi olarak da jelatin-arap zamkının olduğu belirlenmiştir.

Deveci ve Başal (2009) çalışmalarında kompleks koaservasyon yöntemiyle n- eykosan çekirdek maddesini kitosan (CHI) ve ipek fibroini (SF) polimerleri ile kapsüllemişlerdir. Çalışma kapsamında n- eykosan içeriğinin, çapraz bağlayıcı miktarının ve polimer oranlarının mikrokapsülleme özelliklerine etkileri incelenmiştir. SF/CHI polimer oranının artması mikrokapsül boyutu ve mikrokapsülasyon verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir; yüksek SF/CHI oranları, hem mikrokapsülasyon verimliliğini hem de mikrokapsül boyutunu arttırmaktadır. En yüksek mikrokapsülasyon veriminin, SF/CHI oranının 20, çapraz bağlayıcının %0,9, n-eykosan içeriğinin %1,5 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Li ve arkadaşları (2008), çalışmalarında şeffaf ve stabil kapsüller elde etmek için kompleks koaservasyon yöntemiyle tetrakloroetileni sodyum deodesil sülfat (SDS), jelatin ve karboksimetil selüloz (NaCMC) duvar malzemeleri ile kapsüllemişlerdir. Oluşturulan mikrokapsüllerin karakterizasyonu için optik mikroskop, SEM ve TGA analizleri yapılmıştır. SDS'nin varlığının jelatin ve NaCMC arasındaki etkileşimi arttırdığı ve mikrokapsülasyon sürecini kolaylaştırdığı gösterilmiştir. Mikrokapsüllerin ortalama çapının, SDS konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı sonucuna ulaşmışlardır. Jelatin/SDS/NaCMC mikrokapsülleri yüksek termal stabilite ve iyi bariyer özelliği göstermektedir.

Kayahan ve diğ. (2013) çalışmalarında tekstil ürünleri için antibakteriyel özelliği olan mikrokapsüller elde etmişlerdir. Bu doğrultuda karanfil yağı, kitosan ve arap zatkı duvar malzemeleri ile kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak kapsüllenmiştir. Elde edilen mikrokapsüllerin kimyasal yapıları için FT-IR analizi, morfolojisi için optik mikroskop analizi yapılmıştır. Test sonuçlarına göre üretilen mikrokapsüllerin nano boyutlarda düzgün küresel bir şekle sahip oldukları tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra başarılı bir şekilde gerçekleşen mikrokapsüllerin gram pozitif bakterilere karşı etkili antibakteriyel özelliklere sahip oldukları tespit edilmiştir.

Butstraen ve arkadaşının (2013) çalışmalarında kompleks koaservasyon yöntemi ile çekirdek faz olarak Miglyol 812 K adlı ticari trigliserit karışımını, duvar malzemesi olarak arap Zatkı-kitosan içeren polimer çözeltisi ile kapsüllemişlerdir. Karıştırma hızı, reaksiyon süresi, pH, polimer oranı gibi faktörlerin mikrokapsülleme sürecine etkileri incelenmiştir. Çalışmada 5 il 10 µm arasında değişen mikrokapsüllerin oluşumu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Emülsiyon adımı için uygun karıştırma hızı 11.000 pm, süre ise 15 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca en verimli mikrokapsül eldesi için kitosan/arap zatkı oranının 0.25, pH değerinin de 3,6 olduğu tespit edilmiştir.

Jun-Xiaa ve diğ. (2011) çalışmalarında soya proteini izolatu (SPI) ve arap zamkını duvar malzemesi olarak kullanarak portakal yağını kapsüllemişlerdir. Bu işlem için kompleks koaservasyon yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada pH, iyoniklik gücü, SPI/arap zamk oranı, mikromoleküllerin fonksiyonları incelenmiştir. SPI/arap zamk koaservasyonu için en uygun oran 1:1, optimum pH değeri 4 olarak tespit edilmiştir. SEM görüntü sonuçlarına göre küresel yapıda, iyi koruma özelliği sağlayacak mikrokapsüller elde edilmiştir.

Badulescu ve arkadaşları (2008), pamuklu kumaşa koaservasyon yöntemiyle elde edilen mikrokapsülleri işlemişlerdir. Çekirdek malzemesi olarak biberiye yağı, kabuk malzemesi olarak etil selüloz kullanılmıştır. 10-90 µm boyut aralığındaki düzenli küresel şekilli mikrokapsüller, 1,2,3,4-butanetetrakarboksilik asit (BTCA) çapraz bağlama reaktifi ve katalizörlerin varlığında pamuklu kumaşa aktarılmıştır. Katalizör olarak kullanılan siyanamid (CA) ve N,N'-dikikloheksilkarbodiimid (DCC) in çapraz bağlama verimliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. DCC katalizörü kullanıldığında, esterleşme oda sıcaklığında yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. CA kullanıldığında, birkaç dakikalık işlem sonrasında mikrokapsüller pamuk liflere bağlanmıştır.

Yanga ve arkadaşları (2013) çalışmalarında kontrollü salımı sağlamak ve gıda endüstrisinde baharat uygulamaları için vanilya yağı (VO) içeren mikrokapsülleri kompleks koaservasyon yöntemi ile üretmişlerdir. Kabuk malzemesi olarak kitosan ve arap zamk kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM), kızılötesi spektrometresi (FT-IR), termal analiz ve parçacık boyutu analizi kullanılmıştır. Vanilya yağı/kitosan oranının 2:1 olduğu çalışmada mikrokapsülün verimi %92,4 olarak bulunmuştur ve vanilya yağının 30 gün boyunca mikrokapsüllerin yaklaşık %60'ında kalarak yüksek kalitede gıda baharatı olma potansiyeline sahip olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Altam ile ark ((2021) çalışmalarında doğal kaynaklı polimerlerden yapılmış küresel boncuklar elde etmişlerdir. Burada, karboksimetil selüloz (CMC) ve kitosan (CHI) bileşiminden oluşan boncukların en uygun parametreleri, çözelti pH'sı ve polimer konsantrasyonları incelenmiştir. Çalışma mesafesi 15 cm ve pH:4,5 olduğunda boncuklar oluşmuştur. Hazırlanan boncukların FTIR spektrumunda 1723 cm^{-1} ve 1592 cm^{-1} dalga sayısında iki yeni tepe noktasının gözlemlenmesi, CMC ve CHI arasındaki elektrostatik etkileşim olduğunu göstermektedir. 35°C ısıtıl işlem ile boncukların kararlılığı artmaktadır ve şişme derecelerinde %220 yükselme görülmektedir.

3. YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

Deneylerde mikrokapsülleme için çekirdek malzemesi olarak oleik asit (%65-88, Aldrich) ve Sinanson firmasından temin edilen palm yağı kullanılmıştır. Duvar malzemesi olarak kitosan (Mw:125700 g/mol, Aldrich), karboksimetil selüloz (Merck), çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehit (%25, Merck), yüzey aktif madde olarak Triton X-100 (Mw:647 g/mol, Sigma) kullanılmıştır. Ayrıca pH ayarı için asetik asit (glacial %100, Merck) ve sodyum hidroksit (%99, Merck) kullanılmıştır.

3.2. MİKROKAPSÜL ÜRETİMİ

Çalışma kapsamında basit koaservasyon ve kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak mikrokapsülleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler için duvar malzemesi olarak kitosan ve karboksimetil selüloz, çekirdek malzemesi olarak oleik asit ve palm yağı kullanılmıştır.

Bu çalışmada mikrokapsülasyon işleminde 8 farklı kombinasyon denenmiş, bu değişkenlerin kapsülasyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Mikrokapsülenmiş FDM'lerin hazırlanma reçetesi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Koaservasyon için ilk olarak polimer sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 5 g kitosan, 500 ml %2 (v/v)'lik asetik asit çözeltisinde manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 1 gün boyunca karıştırılmıştır ve duvar malzemesi olarak kullanılacak %1 (w/v)'lik kitosan çözeltisi elde edilmiştir.

Emülsiyon oluşturulacak çekirdek-kabuk oranının belirlenmesi amacıyla ön emülsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla palm yağı: kitosan ağırlık oranı 10:1; 20:1 ve 100:1 oranında olacak şekilde aynı miktarda yüzey aktif madde kullanılarak ve eşit karıştırma hızlarında emülsiyonlar hazırlanarak optik mikroskop ile görüntülenmiştir. Kapsülasyon işlemi yapılacak olması ve elde edilecek kapsüllerin faz değişim maddesi olarak özelliklerinin değerlendirilecek olması nedeniyle görece daha büyük damlacıkların olduğu 10:1 palm yağı:kitosan oranında çalışmalara devam edilmiştir.

Tablo 3.1: Mikrokapsüllenmiş FDM'lerin hazırlanma reçetesi.

	Deney Kodları	Palm oil (P) (g)	Kitosan (C) (g)	Oleik asit (O) (g)	Karboksimetilselüloz (Cm) (g)
1	PCO (0:1:1)	-	1	1	-
2	PCO (0:2:1)	-	2	1	-
3	PCO (0:1:2)	-	1	2	-
4	PCO (10:1:0)	10	1	0	-
5	PCO (10:1:1)	10	1	1	-
6	PCO (10:1:2)	10	1	2	-
7	PCO (10:2:1)	10	2	1	-
8	PCCm(10:1:0,2)	10	1	-	0,2

Basit Koaservasyon yöntemi ile 1. deneme PCO (0:1:1)

İlk olarak çekirdek malzemesi olarak oleik asit, duvar malzemesi olarak kitosan kullanılmıştır. Palm yağı kullanılmamış ve kitosan/oleik asit oranı 1:1 olacak şekilde deneme yapılmıştır. Bu numune PCO (0:1:1) olarak adlandırılmıştır.

İç faz oluşturmak için 0,25 g oleik asit ve 10 ml distile su 35°C sıcaklıkta 350 rpm hızda 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra ortama 0,25 g yüzey aktif madde (Triton X-100) eklenerek emülsiyon oluşturulmuştur. 20 dakika karıştırma işlemi sonunda emülsiyonun başarılı olduğunu gösteren beyaz renk gözlemlenmiş ve optik mikroskop ile incelenmiştir.

İkinci aşamada, emülsiyona 50 ml %0,5 (w/v)'lik kitosan çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. 350 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırılarak koaservat oluşturulmuştur. Bu süre sonunda 1 M NaOH çözeltisi ile karışım pH'sı 4.50 'den 9.00 'a ayarlanmıştır. pH dengesi sağlandıktan sonra karışım 10°C' ye soğutulmak üzere buz banyosuna alınmış, aynı hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Çapraz bağ oluşumu için soğutulan bu karışıma 1 ml %25' lik gluteraldehit çözeltisi damla damla eklenmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra karıştırma işlemi sonlandırılarak karışım oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son aşamada elde edilen karışımın filtrasyon işlemi ile mikrokapsüllerin ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemleri ile de mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır.

Basit Koaservasyon yöntemi ile 2. deneme PCO (0:2:1)

Bu denemede çekirdek malzemesi olarak oleik asit, duvar malzemesi olarak kitosan kullanılmıştır. Palm yağı kullanılmamış ve kitosan/oleik asit oranı 2:1 olacak şekilde deneme yapılmıştır. Bu numune PCO (0:2:1) olarak numuralandırılmıştır.

İç faz oluşturmak için 0,25 g oleik asit ve 10 ml distile su 35°C sıcaklıkta 350 rpm hızda 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra ortama 0,25 g yüzey aktif madde (Triton X-100) eklenerek emülsiyon oluşturulmuştur. 20 dakika karıştırma işlemi sonunda emülsiyonun başarılı olduğunu gösteren beyaz renk gözlemlenmiş ve optik mikroskop ile incelenmiştir.

İkinci aşamada, emülsiyona 50 ml %1 (w/v)'lik kitosan çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. 350 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırılarak koaservat oluşturulmuştur. Bu süre sonunda 1 M NaOH çözeltisi ile karışım pH'sı 4.50 'den 9.00 'a ayarlanmıştır. pH dengesi sağlandıktan sonra karışım 10°C' ye soğutulmak üzere buz banyosuna alınmış, aynı hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Çapraz bağ oluşumu için soğutulan bu karışıma 1 ml %25' lik glutraldehit çözeltisi damla damla eklenmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra karıştırma işlemi sonlandırılarak karışım oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son aşamada elde edilen karışımın filtrasyon işlemi ile mikrokapsüllerin ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemleri ile de mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır.

Basit Koaservasyon yöntemi ile 3. deneme PCO (0:1:2)

Bu denemede çekirdek malzemesi olarak oleik asit, duvar malzemesi olarak kitosan kullanılmıştır. Palm yağı kullanılmamış ve kitosan/oleik asit oranı 1:2 olacak şekilde deneme yapılmıştır. Bu numune PCO (0:1:2) olarak adlandırılmıştır.

İç faz oluşturmak için 0,50 g oleik asit ve 10 ml distile su 35°C sıcaklıkta 350 rpm hızda 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra ortama 0,25 g yüzey aktif madde (Triton X-100) eklenerek emülsiyon oluşturulmuştur. 20 dakika karıştırma işlemi sonunda emülsiyonun başarılı olduğunu gösteren beyaz renk gözlemlenmiş ve optik mikroskop ile incelenmiştir.

İkinci aşamada, emülsiyona 50 ml %0,5 (w/v)'lik kitosan çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. 350 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırılarak koaservat oluşturulmuştur. Bu süre sonunda 1 M NaOH çözeltisi ile karışım pH'sı 4.50 'den 9.00 'a ayarlanmıştır. pH dengesi

sağlandıktan sonra karışım 10°C' ye soğutulmak üzere buz banyosuna alınmış, aynı hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Çapraz bağ oluşumu için soğutulan bu karışıma 1 ml %25' lik glutraldehit çözeltisi damla damla eklenmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra karıştırma işlemi sonlandırılarak karışım oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son aşamada elde edilen karışımın filtrasyon işlemi ile mikrokapsüllerin ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemleri ile de mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır.

Basit Koaservasyon yöntemi ile 4. deneme PCO (10:1:0)

Bu denemede çekirdek malzemesi olarak palm yağı, duvar malzemesi olarak kitosan kullanılmıştır. Oleik asit kullanılmamış ve palm yağı/kitosan oranı 10:1 olacak şekilde deneme yapılmıştır. Bu numune PCO (10:1:0) olarak numaralandırılmıştır.

İç faz oluşturmak için 2,5 g palm yağı ve 10 ml distile su 35°C sıcaklıkta 350 rpm hızda 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra ortama 0,25 gr yüzey aktif madde (Triton X-100) eklenerek emülsiyon oluşturulmuştur. 20 dakika karıştırma işlemi sonunda emülsiyonun başarılı olduğunu gösteren beyaz renk gözlemlenmiş ve optik mikroskop ile incelenmiştir.

İkinci aşamada, emülsiyona 50 ml %0,5 (w/v)'lik kitosan çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. 350 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırılarak koaservat oluşturulmuştur. Bu süre sonunda 1 M NaOH çözeltisi ile karışım pH'sı 4.50 'den 9.00 'a ayarlanmıştır. pH dengesi sağlandıktan sonra karışım 10°C' ye soğutulmak üzere buz banyosuna alınmış, aynı hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Çapraz bağ oluşumu için soğutulan bu karışıma 1 ml %25' lik glutraldehit çözeltisi damla damla eklenmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra karıştırma işlemi sonlandırılarak karışım oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son aşamada elde edilen karışımın filtrasyon işlemi ile mikrokapsüllerin ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemleri ile de mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır.

Basit Koaservasyon yöntemi ile 5. deneme PCO (10:1:1)

Bu denemede çekirdek malzemesi olarak oleik asit ve palm yağı, duvar malzemesi olarak kitosan kullanılmıştır. Palm yağı/kitosan/oleik asit oranı 10:1:1 olacak şekilde deneme yapılmıştır. Bu numune PCO (10:1:1) olarak numaralandırılmıştır.

İç faz oluşturmak için 2,5 g palm yağı, 0,25 g oleik asit ve 10 ml distile su 35°C sıcaklıkta 350 rpm hızda 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra ortama 0,25 gr

yüzey aktif madde (Triton X-100) eklenerek emülsiyon oluşturulmuştur. 20 dakika karıştırma işlemi sonunda emülsiyonun başarılı olduğunu gösteren beyaz renk gözlemlenmiş ve optik mikroskop ile incelenmiştir.

İkinci aşamada, emülsiyona 50 ml %0,5 (w/v)'lik kitosan çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. 350 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırılarak koaservat oluşturulmuştur. Bu süre sonunda 1 M NaOH çözeltisi ile karışım pH'sı 4.50 'den 9.00 'a ayarlanmıştır. pH dengesi sağlandıktan sonra karışım 10°C' ye soğutulmak üzere buz banyosuna alınmış, aynı hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Çapraz bağ oluşumu için soğutulan bu karışıma 1 ml %25' lik gluteraldehit çözeltisi damla damla eklenmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra karıştırma işlemi sonlandırılarak karışım oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son aşamada elde edilen karışımın filtrasyon işlemi ile mikrokapsüllerin ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemleri ile de mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır.

Basit Koaservasyon yöntemi ile 6. deneme PCO (10:1:2)

Bu denemede çekirdek malzemesi olarak oleik asit ve palm yağı, duvar malzemesi olarak kitosan kullanılmıştır. Palm yağı/kitosan/oleik asit oranı 10:1:2 olacak şekilde deneme yapılmıştır. Bu numune PCO (10:1:2) olarak numuralandırılmıştır.

İç faz oluşturmak için 2,5 g palm yağı, 0,50 g oleik asit ve 10 ml distile su 35°C sıcaklıkta 350 rpm hızda 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra ortama 0,25 g yüzey aktif madde (Triton X-100) eklenerek emülsiyon oluşturulmuştur. 20 dakika karıştırma işlemi sonunda emülsiyonun başarılı olduğunu gösteren beyaz renk gözlemlenmiş ve optik mikroskop ile incelenmiştir.

İkinci aşamada, emülsiyona 50 ml %0,5 (w/v)'lik kitosan çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. 350 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırılarak koaservat oluşturulmuştur. Bu süre sonunda 1 M NaOH çözeltisi ile karışım pH'sı 4.50 'den 9.00 'a ayarlanmıştır. pH dengesi sağlandıktan sonra karışım 10°C' ye soğutulmak üzere buz banyosuna alınmış, aynı hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Çapraz bağ oluşumu için soğutulan bu karışıma 1 ml %25' lik gluteraldehit çözeltisi damla damla eklenmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra karıştırma işlemi sonlandırılarak karışım oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son aşamada elde edilen karışımın filtrasyon işlemi ile mikrokapsüllerin ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemleri ile de mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır.

Basit Koaservasyon yöntemi ile 7. deneme PCO (10:2:1)

Bu denemede çekirdek malzemesi olarak oleik asit ve palm yağı, duvar malzemesi olarak kitosan kullanılmıştır. Palm yağı/kitosan/oleik asit oranı 10:2:1 olacak şekilde deneme yapılmıştır. Bu numune PCO (10:2:1) olarak numaralandırılmıştır.

İç faz oluşturmak için 2,5 g palm yağı, 0,25 g oleik asit ve 10 ml distile su 35°C sıcaklıkta 350 rpm hızda 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra ortama 0,25 g yüzey aktif madde (Triton X-100) eklenerek emülsiyon oluşturulmuştur. 20 dakika karıştırma işlemi sonunda emülsiyonun başarılı olduğunu gösteren beyaz renk gözlemlenmiş ve optik mikroskop ile incelenmiştir.

İkinci aşamada, emülsiyona 50 ml %1 (w/v)'lik kitosan çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. 350 rpm hızında 3 saat boyunca karıştırılarak koaservat oluşturulmuştur. Bu süre sonunda 1 M NaOH çözeltisi ile karışım pH'sı 4.50 'den 9.00 'a ayarlanmıştır. pH dengesi sağlandıktan sonra karışım 10°C' ye soğutulmak üzere buz banyosuna alınmış, aynı hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Çapraz bağ oluşumu için soğutulan bu karışıma 1 ml %25' lik gluteraldehit çözeltisi damla damla eklenmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra karıştırma işlemi sonlandırılarak karışım oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son aşamada elde edilen karışımın filtrasyon işlemi ile mikrokapsüllerin ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemleri ile de mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır.

Kompleks Koaservasyon Yöntemi ile 8. Deneme PCCm (10:1:0,2)

Bu denemede mikrokapsül üretimi için kompleks koaservasyon yöntemi uygulanmıştır. Çekirdek malzemesi olarak palm yağı, duvar malzemesi olarak kitosan ve karboksimetil selüloz kullanılmıştır. Palm yağı/kitosan/karboksimetil selüloz oranı 10:1:0,2 olacak şekilde deneme yapılmıştır. Bu numune PCCm (10:1:0,2) olarak numaralandırılmıştır.

İlk aşamada 350 rpm hızında 35°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karışmakta olan 20 ml %0,5 (w/v) 'lik kitosan çözeltisine 1 g palm yağı damla damla ilave edilmiştir. Karıştırmanın etkisiyle palm yağı, kitosan çözeltisi içinde damlalar halinde dağıtılmıştır. 5 dk karıştırıldıktan sonra ortama 0,25 g yüzey aktif madde (Triton X-100) eklenerek su içinde yağ emülsiyonu oluşturulmuştur. 20 dakika karıştırma işlemi sonunda emülsiyonun başarılı olduğunu gösteren beyaz renk gözlemlenmiş ve optik mikroskop ile incelenmiştir.

Daha sonra hazırlanan emülsiyona karşıt yüklü ikinci bir elektrolit polimer çözeltisi eklenerek karıştırma işlemine devam edilir ve emülsiyonun iki polimer tarafından dengelenmesi sağlanır. Bu çalışmada emülsiyona hazırlanan 20 ml %0,1 (w/v)'lik karboksimetil selüloz çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Emülsiyonda elektrostatik çekim kuvveti ile zıt yüklü polimerler etkileşime girerek kompleks oluşturmuşlardır. 350 rpm hızında 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra 1 M NaOH çözeltisi ile karışım pH'ı 9.00 'a ayarlanarak kompleks oluşumu durdurulmuştur. pH dengesi sağlandıktan sonra karışım 10°C' ye soğutulmak üzere buz banyosuna alınmış, aynı hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Çapraz bağ oluşumu için soğutulan bu karışıma 1 ml %25' lik gluteralehit çözeltisi damla damla eklenmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra karıştırma işlemi sonlandırılarak karışım oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son aşamada elde edilen karışımın filtrasyon işlemi ile mikrokapsüllerin ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Yıkama ve kurutma işlemleri ile de mikrokapsül üretimi tamamlanmıştır.

3.3. MİKROKAPSÜL KARAKTERİZASYONU

Üretilen mikrokapsüllerin karakterizasyonu için farklı analizler uygulanmıştır. Mikrokapsüllerin kimyasal yapılarının tanımlanması amacıyla Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), ısıl özelliklerinin değerlendirilmesinde Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), ısıl kararlılıkların tespit edilmesinde Termogravimetrik Analiz (TGA), morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde optik mikroskop ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Faz değiştiren madde içeren mikrokapsüllerin faz değişim sıcaklığı, entalpi değeri, ısı kapasitesi gibi ısıl fiziksel özelliklerinin incelenmesi için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılmıştır. Çalışma kapsamındaki DSC analizleri NEXTA DSC200 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Termal Karakterizasyon, malzemeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin fiziksel (erime ve diğer faz geçişleri, camsı geçiş) ya da kimyasal (bozunma, oksidasyon) özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi işlemidir. Bu işlem için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemidir. Diferansiyel

Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi, ısıtma ya da soğutma işlemleri ile numune ve referans arasındaki oluşan enerji farkının, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendiği bir yöntemdir.

Analiz işleminde; krozelere konulan numune ve referans maddeler, önceden belirlenmiş bir programa göre iki farklı ısıtıcı ile aynı anda ısıtılmaktadır. Referans madde olarak genellikle alüminyum oksit, magnezyum oksit gibi verilen ısı ile herhangi kimyasal ve fiziksel değişimin olmadığı maddeler tercih edilir. DSC analiz yönteminde numune ile referans madde sıcaklıkları eşit olacak şekilde tutulmaktadır. Numune ile referans arasında herhangi bir sıcaklık farkı meydana gelirse, sıcaklığı eşitlemek amacıyla numuneye uygulanan enerji miktarı ayarlanmaktadır. Referansa veya numuneye uygulanan diferansiyel ısı akışı sıcaklık sensörleri ile takip edilir. Bu şekilde değişen enerji miktarları farkı hesaplanarak numunedeki faz değişimi sırasında gerçekleşen ısı transfer miktarı ölçülmüş olur.

Analiz işlemleri sonucunda elde edilen DCS eğrilerindeki düşey eksen ısı akışını, yatay eksen ise numune sıcaklığını göstermektedir. DSC termogramı, içerdiği endotermik ve ekzotermik eğrilerle erime ve kristalizasyonun başlangıç ve tepe sıcaklıkları, faz değişim entalpisi gibi termal özelliklere ait bilgileri sunan bir grafikdir. Eğriler değerlendirilirken ilk olarak eğriler üzerindeki genel eğilimi belirlemek amacıyla temel çizgi çizilir. Elde edilen pikin maksimum eğimli kısmından çizilen teğet ile temel çizginin kesiştiği nokta numunenin faz değişim sıcaklığı olarak belirlenir. Piklerin altındaki alanın integrasyonu ile de faz değişimi sırasında absorbe edilen veya salınan ısı belirlenir ve numunenin faz değişim entalpisi olarak değerlendirilir. Böylelikle DSC cihazı ile mikrokapsüllerin faz değişim davranışları incelenmiş olacaktır.

3.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektrometresi Analizi

Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, malzemelerin kimyasal karakterizasyonu için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile mikrokapsüllenmiş FDM' lerin kimyasal yapıları analiz edilebilmektedir. Böylelikle bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, bağların durumu, bağlanma yerleri belirlenir. Her bir molekülün kendine özel bir spektrumu vardır. 22.000 spektrum içeren geniş bir kütüphane sayesinde çeşitli organik ve inorganik moleküller tanımlanabilmekte, malzemelerin teşhisi kolaylıkla yapılabilmektedir.

Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) cihazı, matematiksel Fourier dönüşümü kullanarak, ışığın kızılötesi yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçmektedir. Infrared (IR) ışınları, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinden daha uzun dalga boylarına sahiptir. FT-IR spektroskopisinde numuneleri incelemek için orta kızılötesi enerjiden yararlanılır.

FT-IR analizinde, numunelere ait infrared absorpsiyon spektrumu alınır. Numuneye gönderilen IR ışınları, moleküller tarafından absorplanır. Kızılötesi (IR) ışının absorpsiyonu, moleküllerin titreşim ve dönme enerji seviyelerini uyarır. Kızılötesi ışımanın enerjisi; atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. IR ışığını soğurabilmek için molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Bu değişim sonucu olarak belirli frekans değerlerinde karakteristik sinyaller (bantlar) oluşmaktadır. Bu sinyallerin şiddeti, bant genişliği ve frekans değerlerinin hesaplanması ile analiz edilen numune hakkında yapısal bilgiler elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada üretilen mikrokapsüllerin kimyasal yapılarının belirlenmesi amacıyla Perkin Elmer Spectrum 100 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) cihazı kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin IR spektrumları $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

3.3.3. Termogravimetrik (TGA) analizi

Çalışmada elde edilen mikrokapsüllerin ısı kararlılıklarının belirlenmesinde termogravimetrik (TGA) analiz yöntemi kullanılmıştır. Termogravimetrik (TGA) analiz, bir numuneye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, malzemenin kütlesinde meydana gelen değişimlerin zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir yöntemdir.

Termogravimetrik analiz (TGA) cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, sıcaklığı kontrol edici, programlayıcı ve kaydedici bulunur. Analiz için numune özel bir kroze içine konularak fırın bölmesine yerleştirilir. Numune belirli bir sıcaklık aralığında kontrollü bir şekilde ısıtılırken kütlesinde meydana gelen değişimler izlenir. Genellikle, ısıtma sürecinde numune kütlesinde değişimlere neden olan reaksiyonlar bozunma, oksidasyon ya da dehidrasyondur.

Numune kütlesinin ve kütle yüzdesinin sıcaklık veya zamana karşı grafiği "termogram" veya "termal bozunma eğrisi" olarak isimlendirilir. Bu grafik ile numunenin karakteristik bozunma

davranışları analiz edilerek ısı kararlılığı, bozunma sıcaklığı, içerdiği su miktarı gibi özellikleri belirlenir.

Çalışma kapsamında üretilen mikrokapsüllerin TGA analizleri SEIKO EXSTAR SII TG / DTA 6300 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler statik hava atmosferi ortamında 30°C-550°C bir sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Optik Mikroskop Analizi

Çalışmada üretilen mikrokapsüllerin mikroyapılarını incelemek amacıyla Olympus GX41 model optik mikroskop kullanılmıştır.

Optik mikroskop, maddeleri çok küçük detaylarıyla incelemek için görünür ışığın kullanıldığı bir mikroskop çeşididir. Işık mikroskobu olarak da adlandırılan optik mikroskoplar; mekanik, optik ve aydınlatma kısımlarından oluşmaktadır. Mekanik kısım; oküler ve objektifleri taşıyan tüp, kullanıcının mikroskobu taşımamasını sağlayan kol, numune yerleştirmek için tabla ve mikroskobun sağlam bir şekilde zemine oturmasını sağlayan tabandan oluşur. Optik kısım, oküler (göz merceği) ve objektiften oluşan mikroskobun en önemli bölümüdür. Objektif, numune üzerindeki detayları farklı büyütme seviyesine sahip birçok mercekten oluşmaktadır. Oküler (göz merceği), optik kısmın göz ile bakılan üst kısmıdır. Kullanıcının objektif tarafından büyütülmüş görüntüye odaklanmasını ve görüntüyü görmesini sağlamaktadır. Aydınlatma kısmı ise örneği aydınlatmak için ışık kaynağı, ışığı yansıtmak için ayna ve ışığın örnek üzerinde toplanmasını sağlayan kondansatörden oluşmaktadır.

Optik mikroskoplarda, ışık kaynağından çıkan ışık kondansatör tarafından toplanarak numunede yansıtılır. Işığın ilk olarak objektif lenslerin odak noktasında sonrasında oküler lenste kırılması ile örneğin büyütülmüş görüntüsü oluşur. Objektif lensin en yaygın kullanılan büyüte oranları 4X, 10X 40X ve 100X şeklindedir. Büyütme oranının artması örneğin daha detaylı incelenmesini sağlar. Optik mikroskoplarda diğer önemli özellik çözünürlüktür. Işığın dalga boyuna göre çözünürlük değişmektedir. Optik mikroskobunun çözünürlük sınırı 0.2 µm şeklindedir.

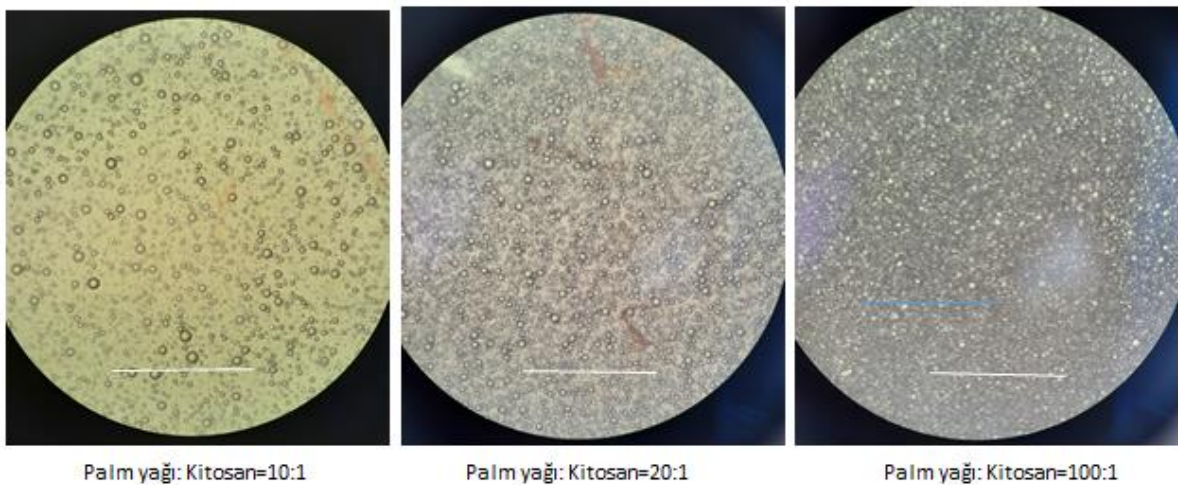
4. BULGULAR

Mikrokapsül üretimi için koaservasyon yöntemi kullanılarak 8 farklı kombinasyon denenmiş, bu değişkenlerin kapsülasyon üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Üretilen mikrokapsüllerin karakterizasyonu için farklı analizler uygulanmıştır. Mikrokapsüllerin kimyasal yapılarının tanımlanması amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), ısı özelliklerinin değerlendirilmesinde Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), ısı kararlılıklarının tespit edilmesinde Termogravimetrik Analiz (TGA), morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde optik mikroskop analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar literatürde mevcut bulgular göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

4.1. Optik Mikroskop Sonuçları

Tez çalışmalarının başlangıcında mikrokapsülasyon çalışmalarında emülsiyon oluşturulacak çekirdek-kabuk oranının belirlenmesi amacıyla ön emülsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla palm yağı: kitosan ağırlık oranı 10:1; 20:1 ve 100:1 oranında olacak şekilde aynı miktarda yüzey aktif madde kullanılarak ve eşit karıştırma hızlarında emülsiyonlar hazırlanarak optik mikroskop ile görüntüleme yapılmıştır. Şekil 4.1’de emülsiyonların 20X büyütme görüntüleri verilmiştir.



Palm yağı: Kitosan=10:1

Palm yağı: Kitosan=20:1

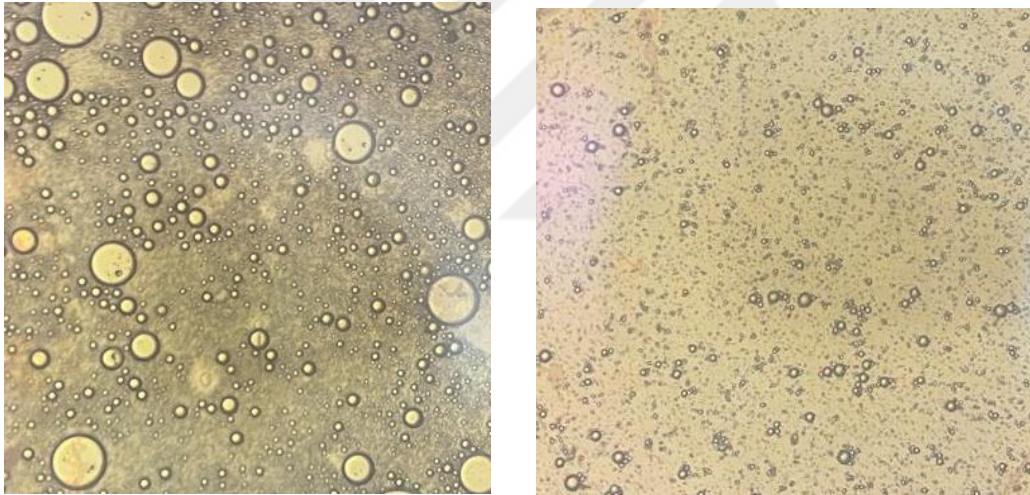
Palm yağı: Kitosan=100:1

Şekil 4.1: Farklı oranda palm yağı-kitosan emülsiyonlarının optik görüntüleri

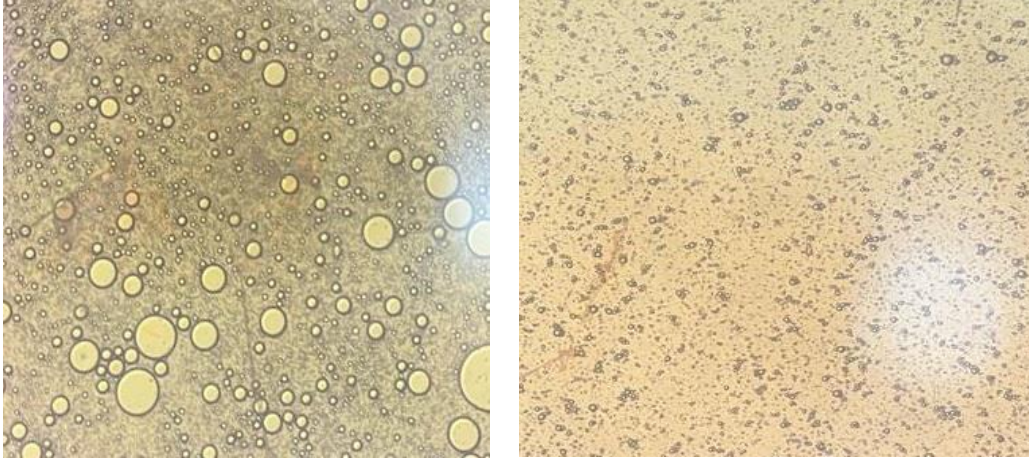
Yağ oranı arttırıldıkça yağ damlacığının boyutu küçüldüğü tespit edilmiştir. Kapsülasyon işlemi yapılacak olması ve elde edilecek kapsüllerin faz değişim maddesi olarak özelliklerinin değerlendirilecek olması nedeniyle görece daha büyük damlacıkların olduğu 10:1 palm yağı:kitosan oranında çalışmalara devam edilmiştir.

Basit koaservasyon ve kompleks koaservasyon yöntemi ile üretilen mikrokapsüllerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.2-4.5 arasında verilmiştir.

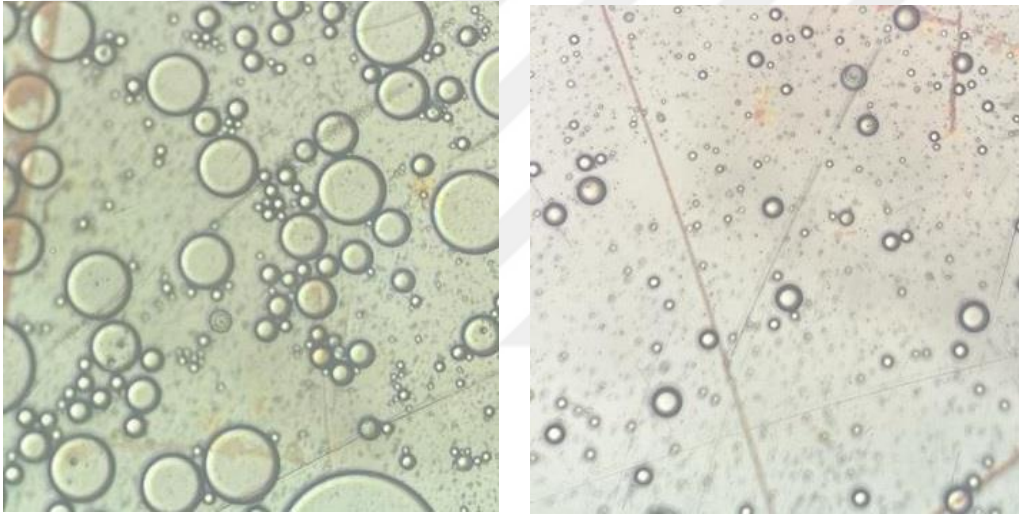
Optik mikroskop görüntüleri yüzey aktif madde katılıp emülsiyon oluşturulduktan sonra ve basit koaservasyon çalışmaları için kitosan çözeltisi emülsiyona eklenip 3 saat karıştırıldıktan sonra, kompleks koaservasyon çalışması için karboksimetil selüloz çözeltisi emülsiyona eklenip 1 saat karıştırıldıktan sonra alınmıştır. 20X büyütme oranında görüntüleme yapılmıştır.



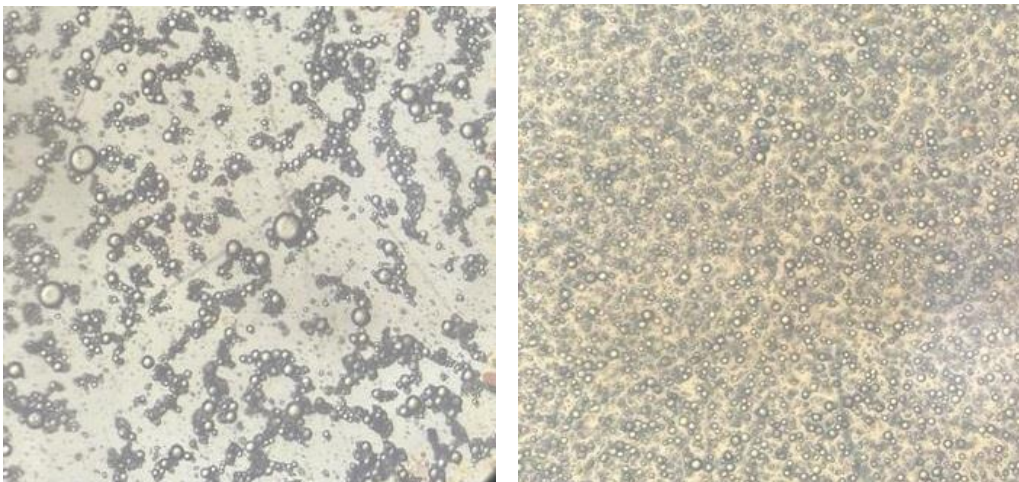
Şekil 4.2: PCO (10:1:1) optik mikroskop görüntüleri
(Sol: Palm yağı-oleik asit emülsiyonu, Sağ; Koaservasyon reaksiyonu)



Şekil 4.3: PCO (10:1:2) optik mikroskop görüntüleri
(Sol: Palm yağı-oleik asit emülsiyonu, Sağ; Koaservasyon reaksiyonu)



Şekil 4.4: PCO (10:1:0) optik mikroskop görüntüleri
(Sol: Palm yağı emülsiyonu, Sağ; Koaservasyon reaksiyonu)



Şekil 4.5: PCO (10:2:1) optik mikroskop görüntüleri
(Sol: Palm yağı-oleik asit emülsiyonu, Sağ; Koaservasyon reaksiyonu)

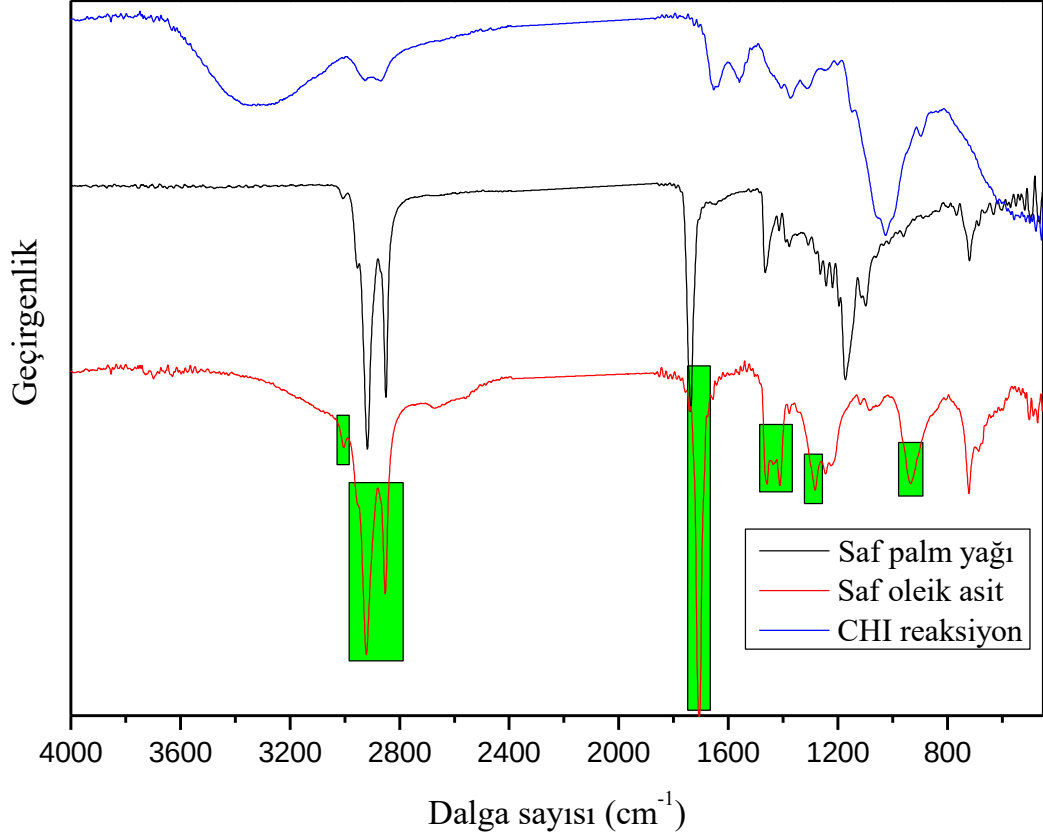
Optik mikroskop görüntüleri incelenerek emülsiyon durumunda ve kitosan çözeltisi eklendikten sonraki görüntüler karşılaştırıldığında damlacık boyutlarının kitosan çözeltisi eklendikten sonra küçüldüğü ve damlacık sayısının arttığı görülmektedir.

Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4 kıyaslandığında yağ fazını oluşturan palm yağı ve oleik asit miktarının artması ile daha fazla sayıda ve daha küçük damlacıkların oluştuğu görülmüştür. Kitosan miktarının daha fazla olduğu Şekil 4.5 'de gösterilen örnekte damlacık sayısının ve ölçüm yüzeyindeki damlacık sayısı yoğunluğunun daha düşük kitosan içeren örneklerle göre çok fazla arttığı görülmüştür.

Genel olarak optik mikroskop görüntülerin incelendiğinde su içinde dağılan yağ fazını oluşturan palm yağı ve oleik asit damlacıklarının küresel bir morfolojiye sahip oldukları emülsiyon ortamında homojen bir boyut dağılımına sahip olmayıp, koaservasyon sürecinde daha dar bir boyut dağılımı gösterdikleri belirlenmiştir.

4.2. FT-IR Analizi Sonuçları

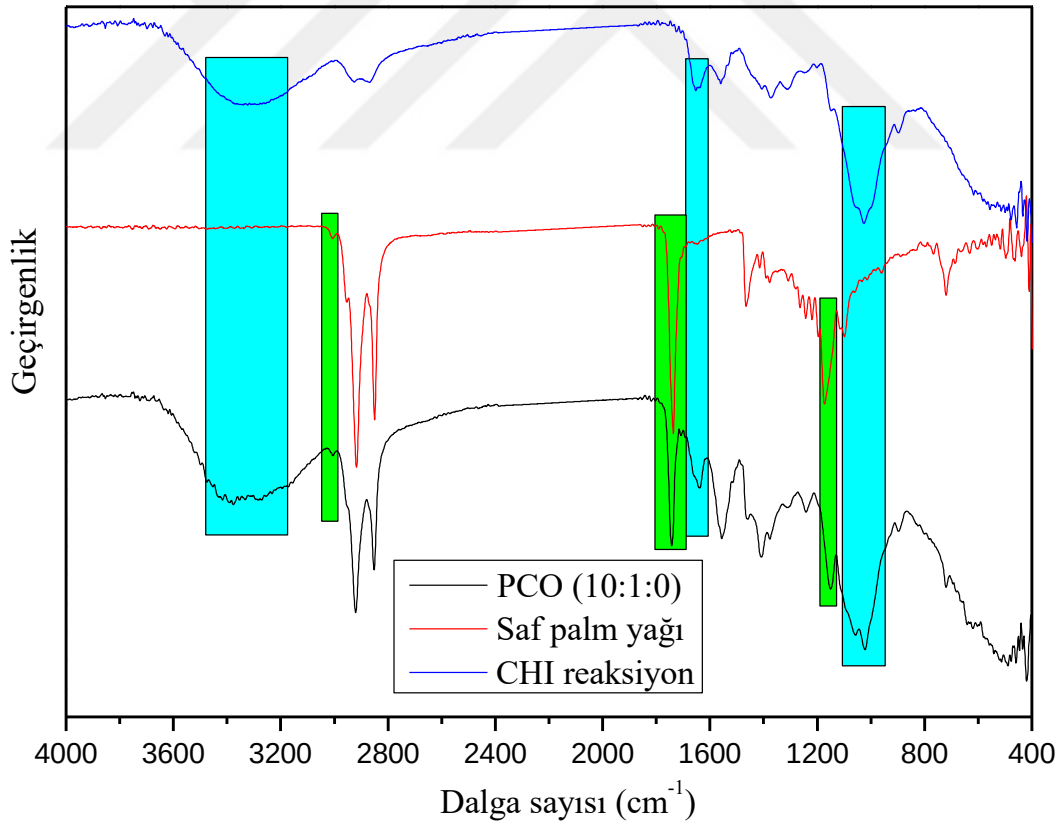
Çalışmada üretilen mikrokapsüllerin kimyasal karakterizyonu Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi analizi ile gerçekleştirilmiştir. Farklı formülasyonlar kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin spektrumları karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.6: Saf oleik asit, palm yağı ve kitosanın karşılaştırmalı FT-IR spektralleri.

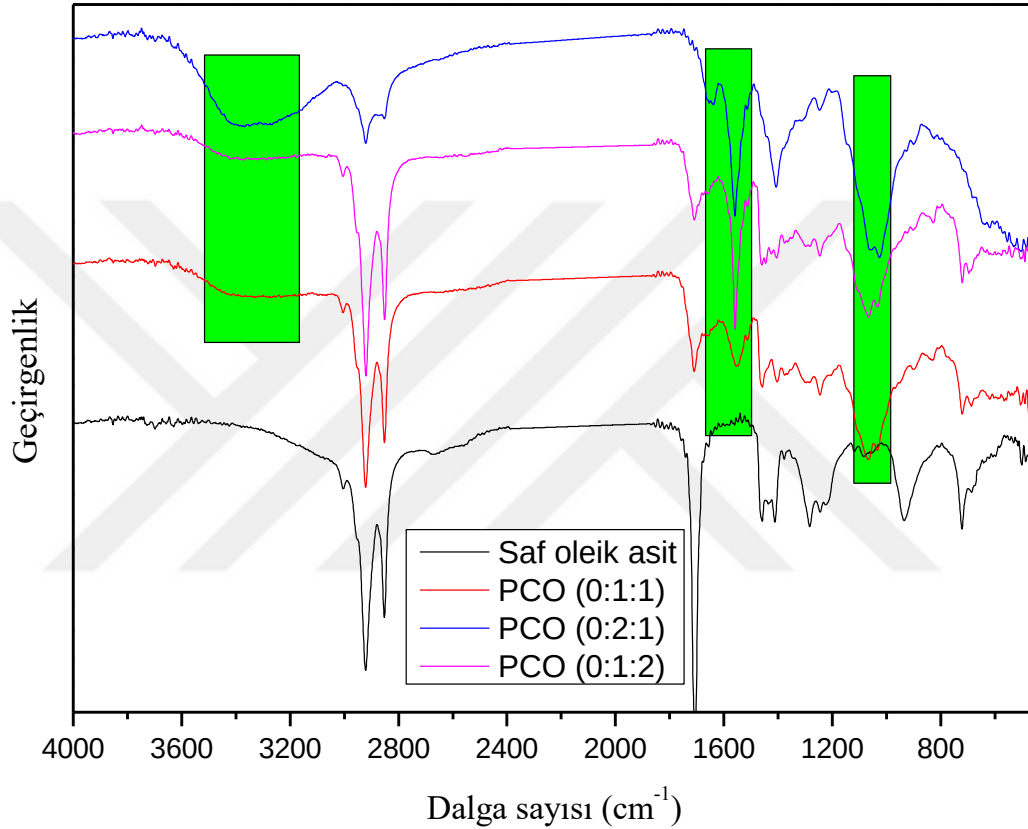
Oleik asitin FT-IR spektrumu, özellikle karboksil grubu (COOH) ve çift bağlarına ait karakteristik pikler içerir. Şekil 4.6’da verilen oleik asidin FT-IR spektrasında 3000 cm^{-1} CH=CH, 2930 ve 2850 cm^{-1} CH₂, 1710 cm^{-1} C=O, 1460 ve 1410 cm^{-1} CH₂ ve CH, 1280 cm^{-1} C-O, 930 cm^{-1} OH gerilmelerine ait karakteristik pikleri görülmektedir (Neto vd 2018). 720 cm^{-1} de görülen pik de CH₂ salınma titreşimine karşılık gelmektedir. Palm yağı spektrası incelendiğinde 2900 , 1700 , 1400 ve 1250 cm^{-1} civarındaki dalga boylarında keskin pikler görülmüştür. Palm yağının kaynağına bağlı olarak değişmekle birlikte ağırlıklı olarak oleik asit ve palmitik asitten oluşması dolayısıyla oleik asitin spektrasına benzer karakteristik piklerin gözlenmesi beklenmektedir. Literatürde palmitik asitin karakteristik pikleri incelendiğinde oleik asit ile benzer pikler verdiği, palmitik asitin CH=CH bağı içermediği için

3000 cm^{-1} 'de pik gözlenmediği, C-O gerilmesine ait pikin 1100 cm^{-1} dalga boyuna kaydığı görülmüştür (Chen vd, 2016). Tez çalışması kapsamında kullanılan oleik asitin FT-IR spektrası ve palmitik asitin literatürdeki spektraları ile birlikte değerlendirildiğinde tez kapsamında kullanılan palm yağının ağırlıklı olarak oleik asit ve palmitik asit karışımından oluştuğu düşünülmektedir. Reaksiyon ortamında çapraz bağlanmış kitosana ait spektra incelendiğinde 3285-3363 cm^{-1} bölgesindeki güçlü bant, molekül içi hidrojen bağlarının yanı sıra N-H ve O-H gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Yaklaşık 2919 cm^{-1} ve 2863 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon pikleri alifatik CH_2 gruplarına ait sırasıyla C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir. 1657 cm^{-1} 'deki bant kitosanın yapısında deasetillenmeden kalan N-asetil gruplarındaki C=O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1574 cm^{-1} 'deki bant, $-\text{NH}_2$ gruplarındaki N-H eğilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1000-1150 cm^{-1} arasında da sakkarit yapısı gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Akgün vd, 2007).



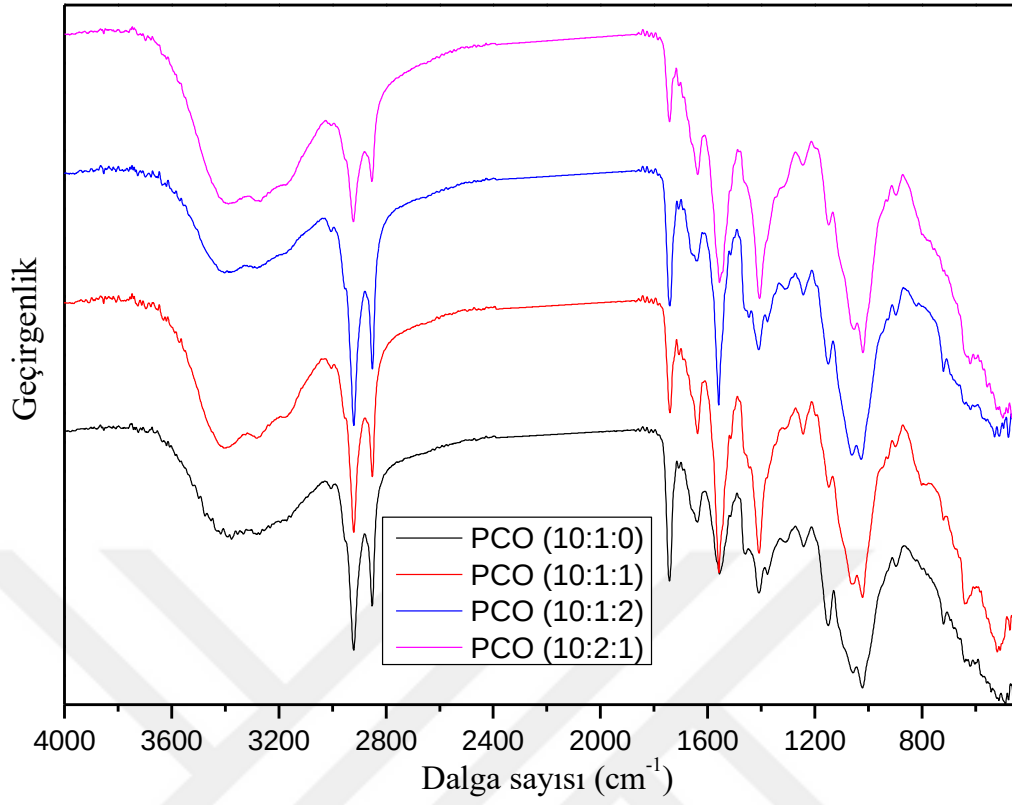
Şekil 4.7: Saf palm yağı, kitosan ve PCO (10:1:0) numunesinin karşılaştırmalı spektraları.

Basit koaservasyon ile hazırlanan palm yağı-kitosan mikrokapsüllerinin FT-IR spektrası (Şekil 4.7) incelendiğinde 3200-3400, 3000, 1700, 1650, 1200 ve 1000-1100 cm^{-1} görülen geniş/dar piklerin sırası ile O-H, CH=CH, C=O, NH₂, C-O ve sakkarit yapısına ait pikler olduğu, hem saf palm yağına hem de kitosana ait karakteristik piklerin mikrokapsülün spektrasında görüldüğü belirlenmiştir. Bu durum palm yağının kitosan ile kaplanabildiğini göstermiştir.



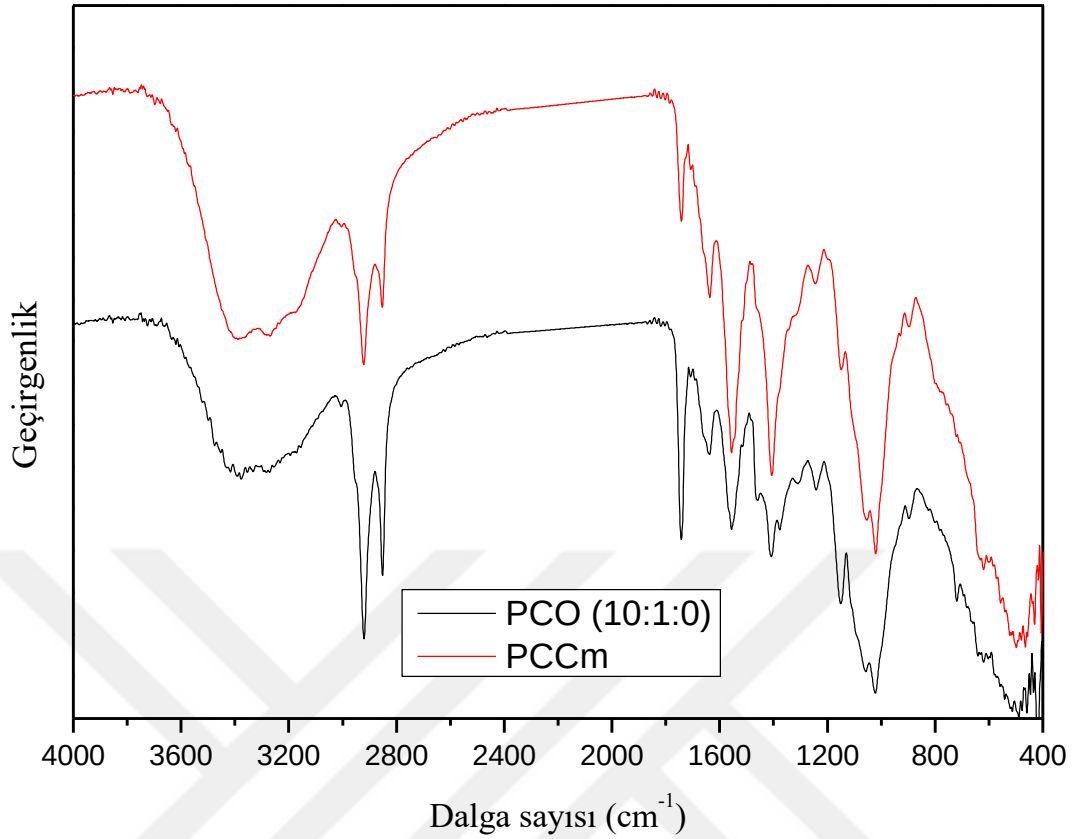
Şekil 4.8: Saf oleik asit, PCO (0:1:1), PCO (0:2:1) ve PCO (0:1:2) numunelerin FT-IR spektraları.

Basit koaservasyon ile hazırlanan oleik asit-kitosan mikrokapsüllerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Farklı miktarda oleik asit/kitosan içeren mikrokapsüllerin spektrumlarının hem saf oleik asit hem de kitosana ait karakteristik pikleri sergilediği görülmektedir. Oleik asite ait 2900-2800, 1700 ve 1450 cm^{-1} ’de CH₂, C=O ve C-H piklerine ilave olarak 3400-3200, 1650 ve 1100-1000 cm^{-1} dalga sayılarında kitosan yapısına ait O-H, NH₂ ve sakkarit bağlarının pikleri tespit edilmiştir. Bu durum oleik asitin kitosan ile kaplanabildiğini göstermiştir.



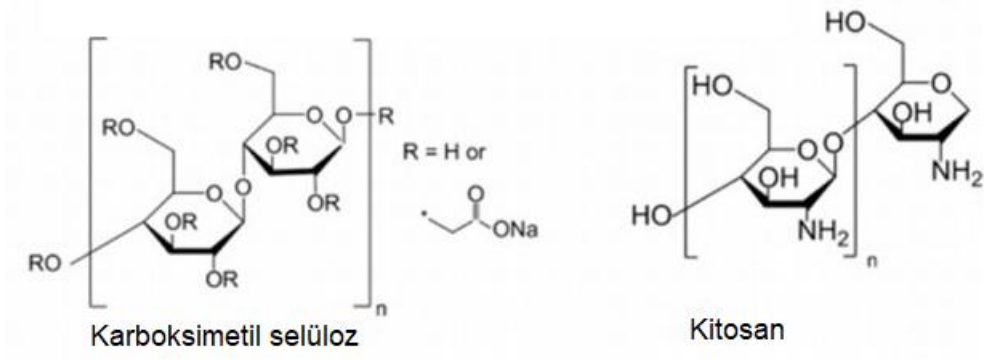
Şekil 4.9: PCO (10:1:0), PCO (10:1:1), PCO (10:1:2) ve PCO (10:2:1) numunelerine ait FT-IR spektralleri

Palm yağı-kitosan-oleik asit mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Farklı miktarlarda kitosan/oleik asit içeren bütün mikrokapsüller benzer dalga sayılarında pikler sergilemiştir. Hem kitosana ait hem de palm yağı-oleik asit karakteristik pikleri mikrokapsül spektrumlarında görülmekte olup, kaplamanın gerçekleştirilebildiğini göstermiştir.



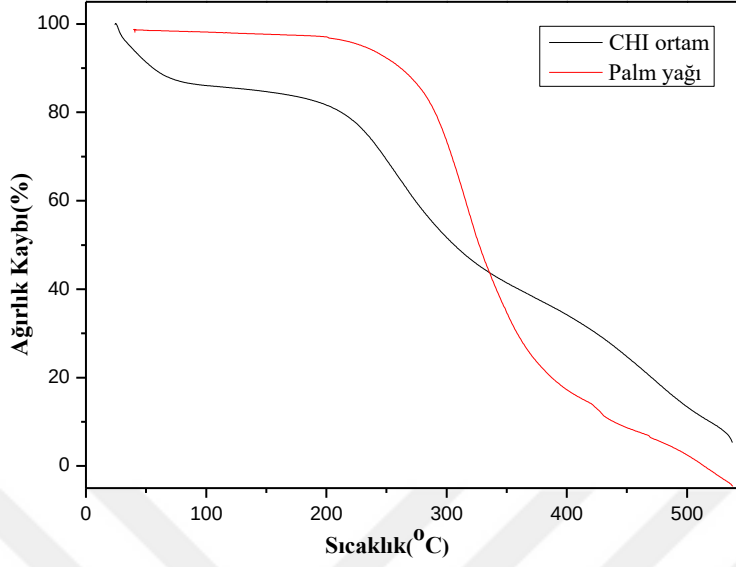
Şekil 4.10: PCCm'e ait FT-IR spektrası.

Kitosan ve karboksimetil selüloz (CCm) ile kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak hazırlanan palm yağı mikrokapsülü ile kitosan ile basit koaservasyon yöntemi kullanılarak hazırlanan palm yağı mikrokapsülünün karşılaştırmalı spektrumları Şekil 4.10'de verilmiştir. Mikrokapsüllerin benzer pikler sergiledikleri görülmüştür. Bu durum palm yağının basit koaservasyona benzer şekilde kompleks koaservasyon yöntemi ile de kaplanabildiğini göstermiştir. Şekil 4.11'de verilen kitosan ve karboksimetil selülozün kimyasal şekillerinden görüldüğü gibi iki yapı birbirine benzemekte olup FT-IR analizlerinde benzer karakteristik pikler sergilemektedir. İki yapının spektrumları arasındaki başlıca farklılık kitosana ait 1650-1550 cm⁻¹'de NH₂ bağına ait pikin yerine karboksimetil selülozda 1600 cm⁻¹'de COO⁻ bağına ait pikin görülmesidir (He, 2015). Tez çalışması kapsamında kompleks koaservasyon için çok düşük miktarda karboksimetil selüloz (P:C:CCm=10:1:0,2) kullanılmıştır. Hem benzer karakteristik piklerin varlığı hem de az miktarda karboksimetil selüloz kullanılması nedeni ile PCCm'e ait spektrada PCO (10:1:0)'a göre farklılık gözlenemediği düşünülmektedir.

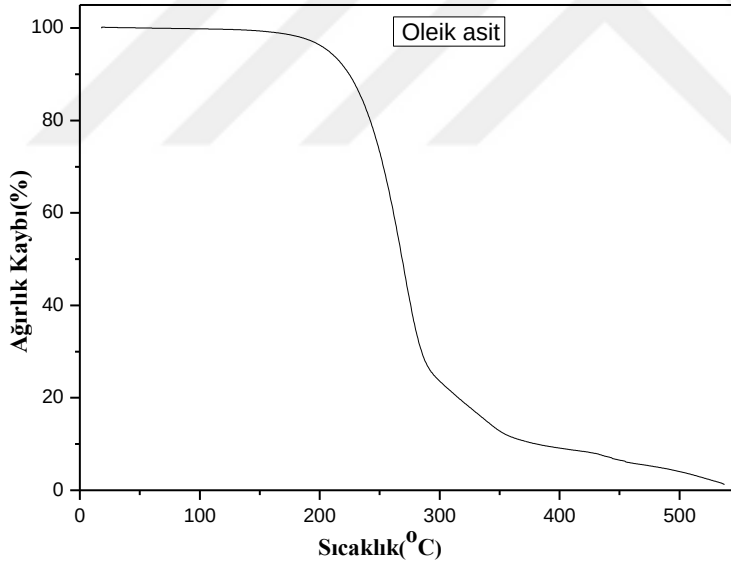


Şekil 4.11: Kitosan ve karboksimetil selülozün kimyasal yapısı.

4.3. TGA Analiz Sonuçları



Şekil 4.12: Palm yağı ve CHI TG eğrileri.

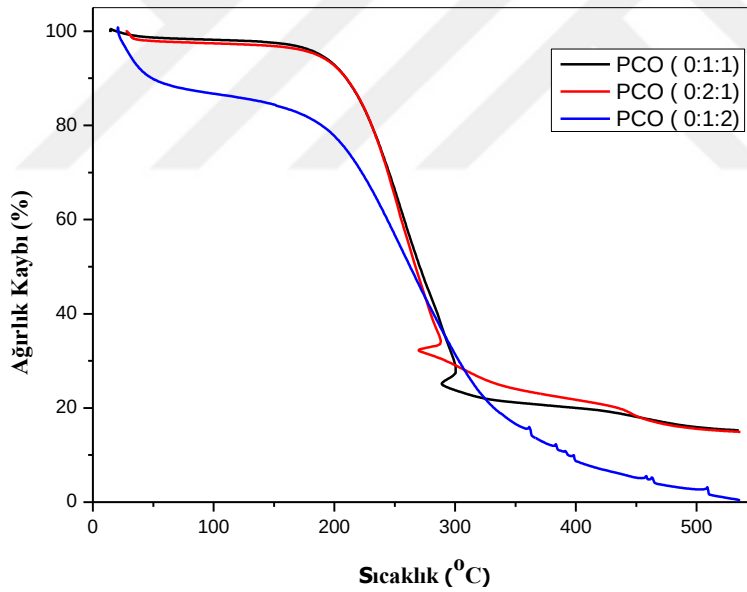


Şekil 4.13: Oleik asit TG eğrisi.

Palm yağı ve reaksiyon ortamındaki CHI'a ait TG eğrisi Şekil 4.12 'de gösterilmiştir. Palm yağı 205°C'ye kadar yüksek ısıl dayanım göstermiş olup, bu sıcaklığa kadar yalnızca %3'lük bir ağırlık kaybı oluşmuştur. 205°C'de başlayan ve 420°C'ye kadar devam eden bozunmada %86 ağırlık kaybı ve 500°C'de toplam %98 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Palm yağı yapısındaki selülozik ve hemiselülozik içeriklerin bozunması sonucu 200-420°C arasında hızlı bir ağırlık kaybı görülmektedir (Babinszki vd 2021).

Çapraz bağlı CHI'nın 100°C'ye kadar olan ağırlık kaybı %14 olup, bu ağırlık kaybı serbest suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 100-200°C arasında %4'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Isıl bozunma başlangıç sıcaklığı 175°C olarak belirlenmiş olup TG analizini gerçekleştirdiğimiz ölçüm sıcaklığı üst sınırı olan 550°C'ye kadar devam eden ağırlık kaybı (%94) polimerin dekompozisyonu sonucu oluşmuştur. Bozunma davranışı literatür ile uyumludur (Xing, 2020).

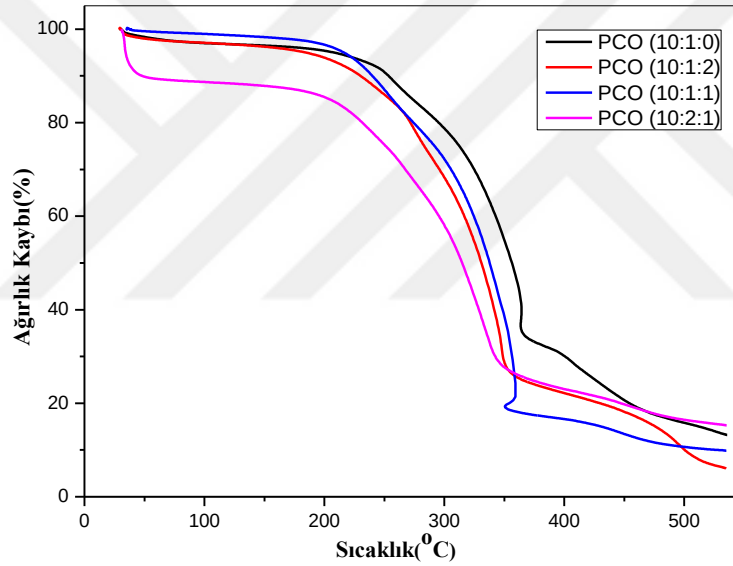
Oleik asit tek basamaklı ısıl bozunma göstermekte olup (Şekil 4.13), 150°C'de başlayan 370°C'ye kadar süren şiddetli ağırlık kaybı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında %90 oranında ağırlık kaybı meydana gelmiş olup, 550°C'de %1 kalıntı oluşmuştur. Elde edilen TG eğrisi ve oleik asidin ısıl davranışı literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Niu vd 2017) (Peters vd 2022).



Şekil 4.14: Oleik asit-CHI mikrokapsüllerin TG eğrileri.

Şekil 4.14'de görülen TG eğrilerinden kitosan miktarının artışının ısıl bozunma davranışı üzerine etkisi olmadığı görülmektedir. PCO (0:1:1) mikrokapsüllerinin 160°C'de başlayan ısıl bozunması 330°C'ye kadar devam ederek, %80'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. PCO (0:2:1) mikrokapsüllerinde de benzer şekilde 160-330°C arasında hızlı bir ağırlık düşüşü meydana gelerek %75 bir ağırlık kaybı oluşmuştur. Şekil 4.12'de 200-400°C arasında CHI için, oleik asite göre daha düşük miktarda bir ağırlık kaybı meydana geldiği ve düşüşün

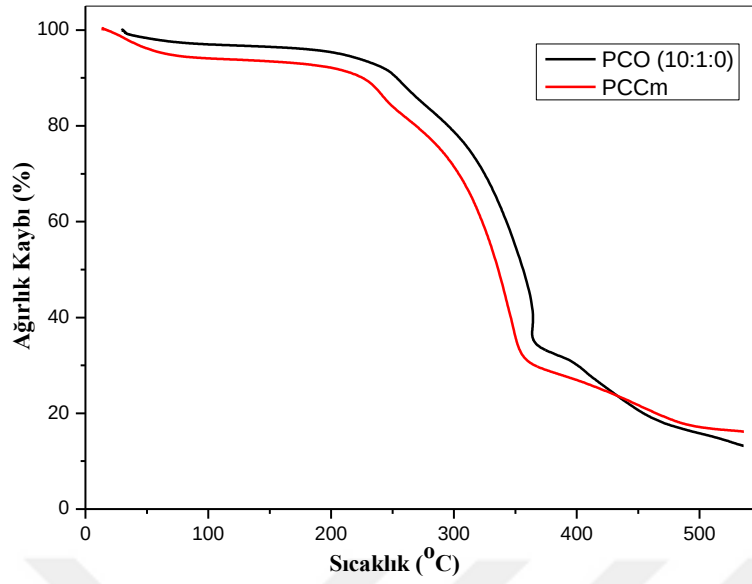
sıcaklık aralığında daha yavaş bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Bu nedenle 200-400°C aralığında daha fazla miktarda CHI içeren PCO (0:2:1) mikrokapsüllerinde PCO (0:1:1)'e göre bir miktar daha az ağırlık kaybı (%75-80) gerçekleştiği düşünülmektedir. Oleik asit miktarının fazla olduğu PCO (0:1:2) mikrokapsülünün TG eğrisinde serbest suyun uzaklaşması sonucu 20-120°C aralığında %14 ağırlık kaybının meydana geldiği, 140°C'de başlayan ağırlık kaybının 550°C'de %100'e ulaştığı görülmektedir. Daha fazla miktarda oleik asit ile hazırlanan mikrokapsüllerdeki bu yüksek miktarda ve hızlı bir şekilde gerçekleşen ağırlık kaybının oleik asitin CHI'a göre daha düşük ısıl kararlılığa sahip olması ve PCO (0:1:1) ve (0:2:1)'e göre daha fazla oleik asit içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.15: Palm yağı-Oleik asit-CHI mikrokapsüllerinin TG eğrileri.

Şekil 4.15'te gösterilen TG eğrileri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde oleik asit içeren mikrokapsüllerin daha düşük ısıl kararlılık sergiledikleri görülmektedir. PCO (10:1:0) mikrokapsülünün 220°C'de başlayan ağırlık kaybının 370°C'ye kadar devam ettiği ve yaklaşık %66 ağırlık kaybının meydana geldiği görülmektedir. 400°C'de başlayan ikinci hızlı ağırlık kaybı adımının ölçüm sıcaklığı üst sınır olan 550°C'ye kadar devam ettiği ve bu sıcaklıkta ağırlık kaybının %87 olduğu tespit edilmiştir. Eşit miktarda palm yağı ve CHI içeren PCO (10:1:1) ve (10:1:2) mikrokapsüllerinin TG eğrileri karşılaştırıldığında benzer davranış sergiledikleri görülmektedir. Bu mikrokapsüllerin ısıl bozunma başlangıç ve bitiş

sıcaklıkları çok yakın olmakla birlikte 350°C'deki ağırlık kaybının PCO (10:1:2)'de daha yüksek olduğu görülmektedir. Daha düşük ısıl karaklılığına sahip olan oleik asidin miktarının daha fazla olması nedeniyle bu sonucun oluştuğu düşünülmektedir. 550°C yakınlarında oleik asidin fazla olduğu mikrokapsülün ağırlık kaybının daha yüksek olması da bu sonucu doğrulamaktadır. CHI miktarı fazla olan PCO (10:2:1) mikrokapsülleri diğer iki mikrokapsüle benzer ısıl bozunma başlangıç-bitiş sıcaklıklarına sahip olmakla birlikte ağırlık kaybı miktarları büyük farklılık sergilemektedir. Eşit miktarda palm yağı ve oleik asit içeren PCO (10:1:1) ve (10:2:1) karşılaştırıldığında 200°C'ye kadar olan ağırlık kaybının PCO (10:2:1) mikrokapsülünde daha yüksek, 360°C'ye kadar gerçekleşen toplam ağırlık kaybının ise PCO (10:1:1) mikrokapsülünde daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.12'de CHI-Palm yağı karşılaştırmalı TG eğrisinden de görüleceği gibi 350°C'den sonra CHI yapısındaki ağırlık kaybı palm yağına göre daha düşük meydana gelmiştir. Aynı zamanda oleik asitte bu sıcaklık yakınında tamamen bozunmaktadır. Bu nedenlerle CHI içeriğinin fazla olması nedeniyle daha fazla nem içermesi sonucu düşük sıcaklıklarda daha yüksek ağırlık kaybının meydana geldiği ancak PCO (10:2:1) mikrokapsülünün 360°C sıcaklıkta %74 ağırlık kaybına sahip olmasına karşılık PCO (10:1:1) mikrokapsülün %82'lik ağırlık kaybına uğradığı düşünülmektedir.



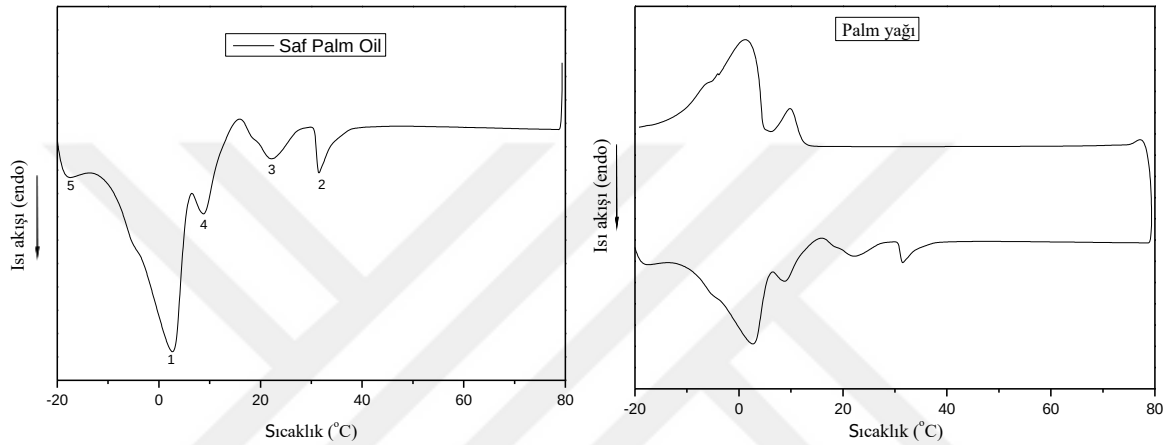
Şekil 4.16: PCCm ve PCO (10:1:0) mikrokapsüllerinin karşılaştırmalı TG eğrileri.

Şekil 4.16’da basit koaservasyon (PCO (10:1:0)) ve kompleks koaservasyon (PCO (10:1:0,2)) ile hazırlanmış mikrokapsüllerin karşılaştırmalı TG eğrileri gösterilmiştir. PCCm mikrokapsüllerinin 100°C’ye kadar olan ağırlık kaybı %6, PCO (10:1:0) mikrokapsülünün ise %3 olarak ölçülmüştür. Her iki mikrokapsül için de ısıl bozunmanın başladığı yaklaşık 200°C ile 360°C arasında meydana gelen ağırlık kayıpları birbirine eş meydana gelmiş olup, 365°C’deki ağırlık kayıpları sırası ile %70 ve %65’tir. PCCm mikrokapsüllerine ön ısıtma yapılarak uzaklaştırılacak su içeriği sonrası her iki mikrokapsülünde aynı ısıl bozunma davranışı sergilemesi beklenmektedir.

Tüm TG analiz sonuçları incelendiğinde ağırlık kayıplarının palm yağı, oleik asit ve CHI’nın ısıl bozunma davranışları ile uyumlu olduğu görülmüş olup, mikrokapsülasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.

4.4. DSC Analiz Sonuçları

Saf palm yağı, oleik asit, hazırlanan mikrokapsüller ve mikrokapsülayon ortamında çapraz bağlanmış kitosanın (-50/-20) – (80)°C sıcaklık aralığındaki ısı davranışları incelenmiş, DSC eğrileri Şekil 4.17-4.25’de ısı özellikleri ise Tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.17: a-Saf palm yağı DSC erime eğrisi b- Saf palm yağı erime-katılaşma eğrisi.

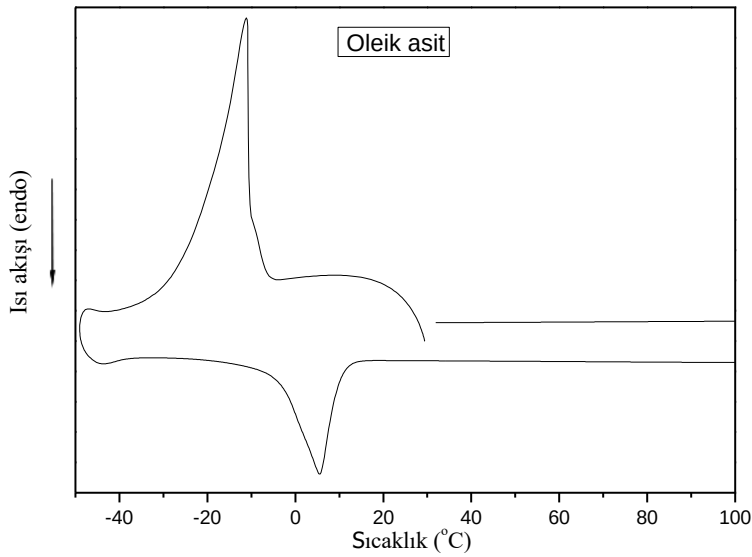
Tez çalışması için kullanılan saf Palm yağının DSC erime eğrisinde (Şekil 4.17) beş belirgin erime noktası sıcaklığı tespit edilmiştir. Sırası -18; 2,5; 8,7; 22 ve 31,5°C de pikler görülmüş olup, 2,5°C sıcaklıkta en şiddetli pik görülmektedir. Saf Palm Yağı, başlıca palmitik, oleik, stearik ve lineoik asitlerin karışımından oluşmakla birlikte, palm yağındaki yağ asidi kompozisyonu palm türüne, yetiştirme koşullarına ve işlenme prosesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Genel olarak palm yağı kompozisyonu ve içerdiği başlıca yağ asitlerinin özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir (Koushki vd 2015). Tez çalışmasında kullanılan palm yağının erime eğrisinde görülen sıcaklıkların palm yağını oluşturan yağ asitlerinin erime sıcaklıklarından farklı değerler olduğu görülmektedir. Cedeno vd (2001) tarafından gerçekleştirilen çalışmada; yağ asitlerinin ikili-üçlü karışımlarının erime sıcaklık ve entalpilerinin, saf hallerine göre daha düşük değerlere kaydığı rapor edilmiştir. Ayrıca aynı çalışmada palmitik, oleik ve stearik asit karışımlarında yağ asidi türünün miktarına bağlı olarak DSC eğrisinde görülen erime piki şiddeti ve alanı değerlerinin de değiştiği rapor

edilmiştir. Tez çalışmamız kapsamında gerçekleştirilen DSC analizinden elde edilen eğriden, kullanılan palm yağının kompozisyonunu ağırlıklı olarak oleik asitin oluşturduğu söylenebilir.

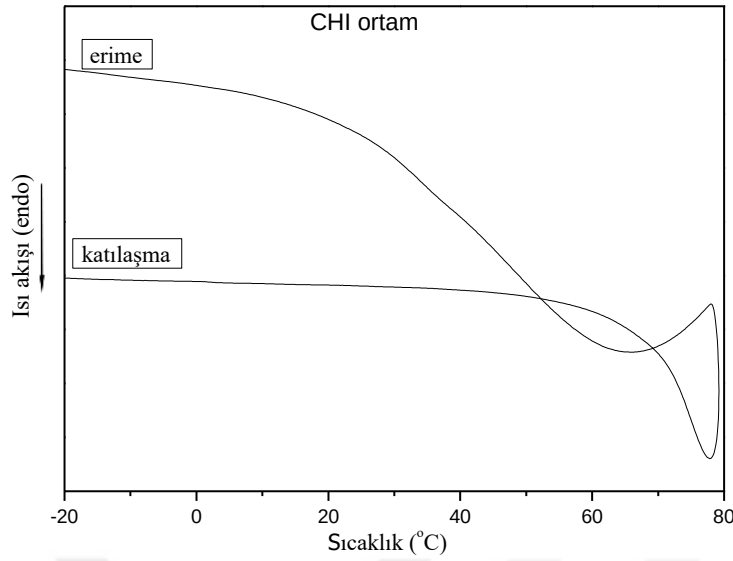
Palm yağının katılaşma eğrisi (Şekil 4.17-b) incelendiğinde erime eğrisinde görülen çoklu endotermik pik yapısının aksine 1 ve 9,5°C’de katılaşmayı temsil eden iki ekzotermik pik görülmektedir. Çalışmamızdaki sonuca benzer şekilde literatürde de çoklu ve omuzlu erime pikleri sergileyen palm yağının sadece iki katılaşma piki gösterdiği ve bu piklerden daha yüksek sıcaklıkta olan pikin yüksek erime sıcaklığına sahip triaçilgliserol içeriğinden, daha düşük sıcaklıktaki pikin de düşük erime sıcaklığına sahip triaçilgliserollerden kaynaklandığı rapor edilmiştir (Zaliha vd. 2004, Tarabukina vd. 2009). Palm yağına ait toplam erime entalpisinin (ΔH_e) 21,68 J/g olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.1: Palm yağı bileşenleri ve yağ asitlerinin erime sıcaklıkları.

Yağ asidi (C:Çift bağ sayıları)	Palm oildeki miktarı (%)	Erime Sıcaklığı (T _m) (°C)
Palmitik asit (16:0)	38-42	63-64
Oleik asit (18:1)	40-44	13-14
Linoleik asit (18:2)	10-13	-5
Stearik asit (18:0)	4-5	69-70
Miristik asit (14:0)	0,9-1,4	54-55



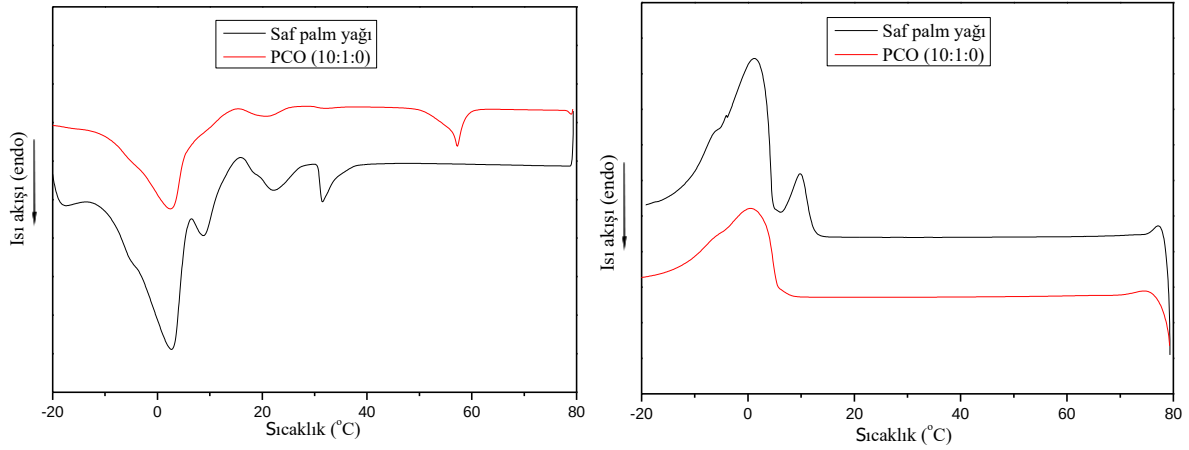
Şekil 4.18: Saf oleik asit DSC erime-katılaşma eğrisi.



Şekil 4.19: Çapraz bağlı kitosana ait DSC eğrisi.

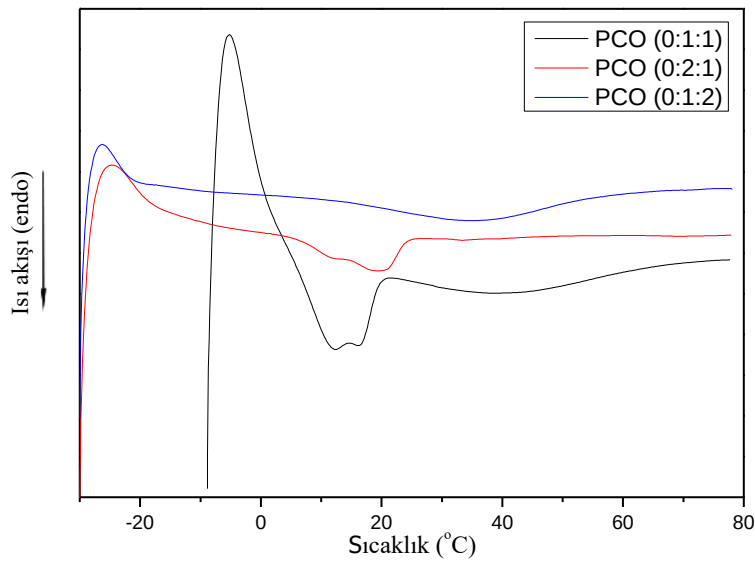
Saf oleik asitin DSC eğrisi Şekil 4.18’de verilmiştir. OA’in 9-16°C arasında erime sıcaklığına sahip olduğu bilinmektedir (Inoue vd 2004, Beyhan vd 2013, Garcia vd 2013). Tez kapsamında gerçekleştirilen analizde (-20)-14°C sıcaklık aralığında erimenin gerçekleştiği ve erime sıcaklığının 5,2°C olduğu ve katılmanın ise (-35)-(-5)°C arasında gerçekleştiği ve katılma sıcaklığının -11°C olduğu görülmektedir. Saf oleik asit ΔH_e değerinin 96,1 J/g olduğu bulunmuştur.

Mikrokapsülasyon reaksiyon ortamında, bir yağ asidi olmadan sadece kitosan varlığında gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen ürünün DSC erime eğrisi Şekil 4.19’da sunulmuştur. Yaklaşık 50°C üzerindeki sıcaklıkta erimenin başladığı ve ölçüm sıcaklık aralığı olan 80°C’ye kadar erimenin devam ettiği erime sıcaklığının yaklaşık 65°C, katılma sıcaklığının ise 79°C olduğu görülmüştür. Kulkarni vd (2006) hazırladıkları glutaraldehit ile çapraz bağlanmış filmin DSC analizi sonucu erime sıcaklığının 68,7°C olduğunu rapor etmişlerdir. Bir başka çalışmada glutaraldehit ile çapraz bağlı CHI mikrokürelerin kontrollü ilaç salınım özelliklerini inceledikleri çalışmada mikrokapsülün erime sıcaklığı 123°C olarak bildirilmiştir (Nayak vd. 2009). Literatürde görülmekte olan farklı erime sıcaklıkları ile birlikte tez çalışmamızda 65°C civarında görülen geniş endotermik pikin erimeye ait olduğu düşünülmektedir.



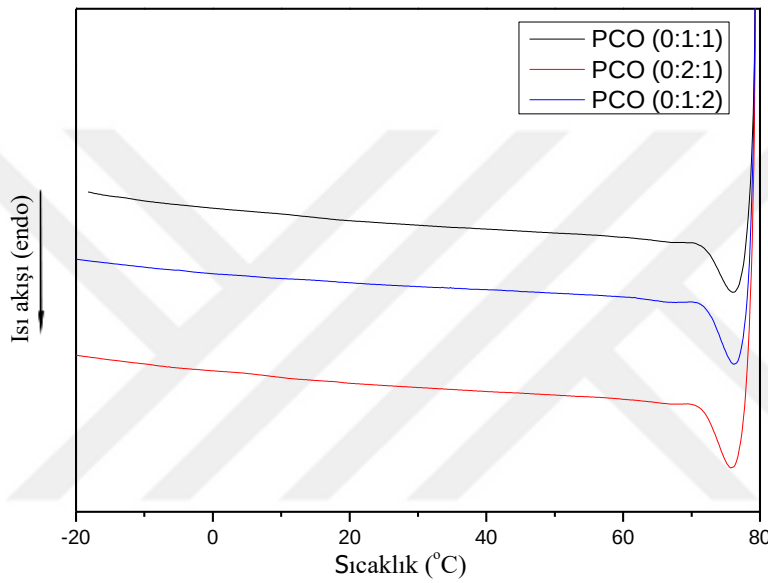
Şekil 4.20: Saf palm yağı ve kitosan-palm yağı mikrokapsülüne ait DSC eğrileri.
(sol: erime; sağ: katılaşma)

Basit koaservasyon ile hazırlanan palm yağı-kitosan mikrokapsüllerinin DSC erime eğrileri incelendiğinde, mikrokapsülün 3 ve 57°C’lerde belirgin, 20°C’de civarında geniş erime piki sergilediği görülmektedir. Katılaşma eğrilerinde ise saf palm yağının 1 ve 10°C’de katılaşma gösterdiği, mikrokapsülün ise sadece 1°C’de pik verdiği görülmüştür. ΔH_e ve ΔH_k değerlerin de 5,5 ve 5,31 J/g olduğu bulunmuştur. CHI ile kaplama sonucu ısı enerjisi değerinin düştüğü görülmüştür. Kapsülasyon ile çekirdeğin hem erime/katılaşma sıcaklıklarında hem de entalpi değerlerinde değişim meydana geldiği literatürde yer alan çalışmalarda da rapor edilmiştir (Ma vd 2021).



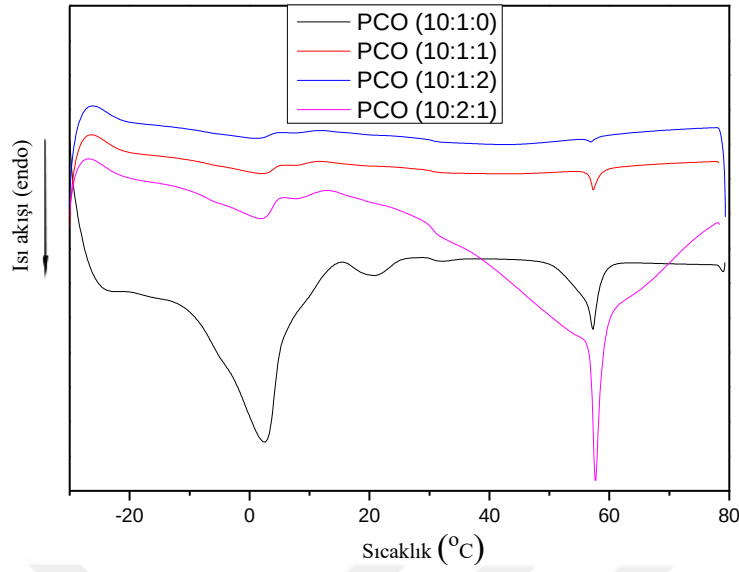
Şekil 4.21: Oleik asit-Kitosan mikrokapsüllerine ait DSC erime eğrileri.

Basit koaservasyon ile hazırlanan oleik asit-kitosan mikrokapsüllerinin hazırlanmasında kullanılan kitosan-oleik asit miktarının değişimine bağlı olarak 20 ve 40°C aralığında geniş erime pikleri sergiledikleri görülmüştür. PCO (0:1:1) ve PCO (0:2:1) örneklerinin birbirlerine yakın sıcaklıklarda erime davranışı sergiledikleri, kitosanın daha fazla kullanıldığı PCO (0:2:1) örneğinde daha az miktarda oleik asit mikrokapsülasyonu sonucu daha düşük miktarda enerji harcanması ile erime entalpisinin daha düşük olduğu düşünülmektedir (Tablo 4.2).



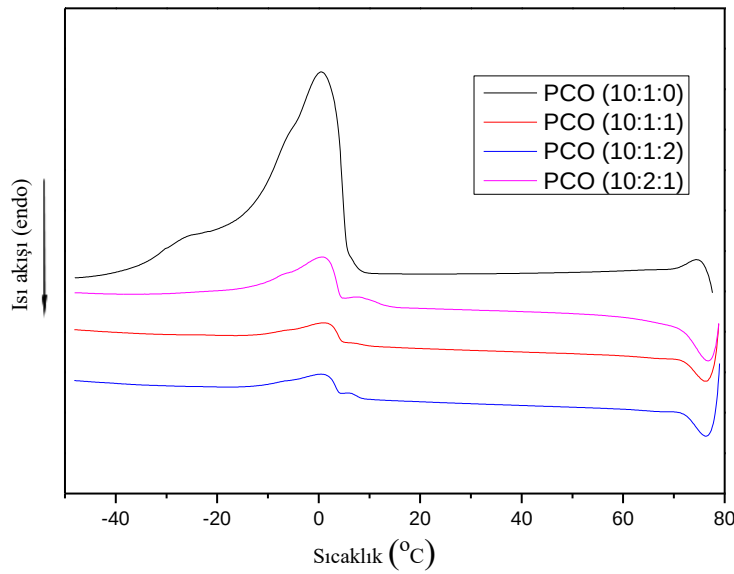
Şekil 4.22: Oleik asit-Kitosan mikrokapsüllerine ait DSC katılma eğrileri.

Oleik asit-kitosan mikrokapsüllerinin katılma eğrileri incelendiğinde mikrokapsüllerin erime sonrası tekrar soğutulduğunda -40°C'lere kadar kristallenmeye ait bir pik oluşmadığı görülmektedir. Saf oleik asidin (-35)-(-5)°C sıcaklık aralığında katılaştığı düşünüldüğünde mikrokapsüllerin ölçüm sıcaklık aralığından daha düşük sıcaklıkta katılma gerçekleşmesi sonucu ekzotermik bir pikin oluşmadığı düşünülmektedir. Çekirdek-kapsül miktarının değişimi ile hem erime/katılma sıcaklıklarında hem de entalpi değerlerinde değişim meydana geldiği literatürde yer alan çalışmalarda da rapor edilmiştir (Ma vd 2021).

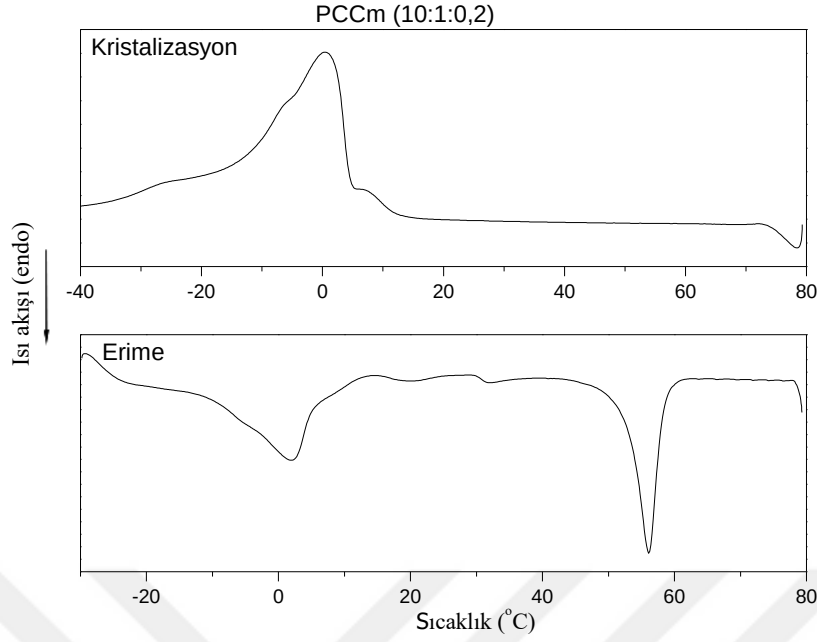


Şekil 4.23: Palm yağı-Oleik asit-Kitosan mikrokapsüllere ait DSC erime eğrileri.

Palm yağı-kitosan mikrokapsüllerine oleik asit ilavesi ile erime sıcaklıklarında büyük bir değişim olmadığı (0-5°C) ancak entalpi değerlerini gösteren pik şiddetlerinin çok düştüğü görülmüştür. Benzer eğilim katılaşma eğrilerinde de görülmüştür. Kitosan miktarı arttıkça kabuk kalınlığı artışı ile palm yağı/oleik asit miktarının daha düşük kalması ve faz değişimi esnasında daha az enerji adsorplama/yayılması sonucu endo-ve ekzo termik piklerin şiddetinde düşüş olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.24: Palm yağı-Oleik asit-Kitosan mikrokapsüllere ait DSC kristallenme eğrileri.



Şekil 4.25: PCCm mikrokapsüllerinin DSC eğrileri.

Genç ve Aksoy tarafından (2016) yapılan, çekirdek malzemesi olan eikosan'ınn CHI ve nanokil ile kompleks koaservasyon metodu kullanılarak kapsüle edildiği ve özelliklerinin belirlendiği çalışmada mikrokapsüllerin 60°C'ye kadar gerçekleştirilen DSC analizlerinde erime ve katılaşma eğrilerinin tek endo- ve ekzo-termik pik sergiledikleri belirtilmiştir. Benzer şekilde Cengiz vd (2018) çalışmalarında 60°C'ye kadar gerçekleştirdikleri DSC analizlerinde birer tane end- ve ekzo-termik pik gözleendiği rapor edilmiştir. Tez çalışması kapsamında kompleks koaservasyon ile elde edilen mikrokapsüllerin 2 ve 56°C'de erime sıcaklığı gösterdikleri, 0,5°C civarında da katılaşma sıcaklığı sergiledikleri görülmüştür. ΔH_e ΔH_k değerlerinin de yaklaşık 2 ve 4 J/g olarak bulunmuştur.

Tablo 4.2: Mikroapsüllerin ısı özellikleri.

Deney Kodları	T _e (°C)	ΔH _e (J/g)	T _k (°C)	ΔH _k (J/g)
Saf Palm yağı	-18; 2,5; 8,7; 22;31,5	21,68	1 ; 9,5 (Aralık:(-18) – 13)	25,14
Saf Oleik asit	5,2 (Aralık:(-20) – 14)	96,10	-11 (Aralık:(-35) – (-5))	93,80
CHI Ortam	65 (Aralık: 50-80)	4,2	79	2,60
PCO (0:1:1)	12 ; 16,5 (Aralık: 7-20)	0,70	76 (Aralık:70-78)	0,21
PCO (0:2:1)	20 (Aralık: 3-26)	0,37	76 (Aralık:70-78)	0,23
PCO (0:1:2)	35 (Aralık: 3-60)	0,58	76 (Aralık:70-78)	0,20
PCO (10:1:0)	3 ; 21 ; 57	5,5	1 (Aralık: 9-16)	5,31
PCO (10:1:1)	2,5 ; 8 ; 57 (Aralık: (-6) -12)	0,18-0,70	1 ; 76 (Aralık:(-16) – 6)	0,39-0,20
PCO (10:1:2)	1,5 ; 7 (Aralık: (-7) - 11)	0,25	1 ;76 (Aralık:(-14) – 10)	0,40-0,21
PCO (10:2:1)	2,5 ; 57 (Aralık: (-7)- 5)	0,67-1,64	1; 76 (Aralık:(-21) – 4) (Aralık: 4 – 15)	1,08-0,20
PCCm(10:1:0,2)	2 ; 56 (Aralık: (-18)- 7)	1,95-2,17	0,5 ; 7 (Aralık: (-34)- 13)	4,23

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında palm yağı ve oleik asitin; CHI ile basit koaservasyon ve CHI-CMC ile kompleks koaservasyonu yöntemi ile mikrokapsülasyonu gerçekleştirilmiş, elde edilen mikrokapsüllerin FT-IR, TGA ve DSC analizleri gerçekleştirilerek ısıl davranışlarının FDM kullanımları için uygun olup olmayacağı belirlenmeye çalışılmıştır. Mikrokapsüllerin sentezi aşamasında emülsiyon hazırlanmasında su içinde yağ dağılımının gözlenebilmesi için optik mikroskop ile görüntüleme yapılmıştır.

Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde su içinde dağılan yağ fazını oluşturan palm yağı ve oleik asitin küresel damlacıklar oluşturarak dağıldığı, yağ miktarı arttıkça damlacık boyutlarının küçüldüğü belirlenmiştir. Emülsiyon ortamında damlacıkların homojen bir boyut dağılımı sergilemedikleri görülmüştür. Bununla birlikte CHI ilavesi ile başlayan koaservasyon sürecinde daha dar bir damlacık boyut dağılımı olduğu gözlenmiştir.

Basit koaservasyon ile hazırlanan palm yağı-kitosan mikrokapsüllerinin spektrasında 3200-3400, 3000, 1700, 1650, 1200 ve 1000-1100 cm^{-1} dalga sayılarında görülen geniş/dar piklerin sırası ile O-H, CH=CH, C=O, NH_2 , C-O ve sakkarit yapısına ait pikler olduğu, hem saf palm yağına hem de kitosana ait karakteristik pikler görülmüş olup, kapsülasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir (Chen vd, 2016) (Akgün vd, 2007). Benzer şekilde hazırlanan oleik asit-kitosan mikrokapsüllerinin FT-IR spektrumlarında oleik asite ait 2900-2800, 1700 ve 1450 cm^{-1} 'de CH_2 , C=O ve C-H piklerine ilave olarak 3400-3200, 1650 ve 1100-1000 cm^{-1} dalga sayılarında kitosan yapısına ait O-H, NH_2 ve sakkarit bağlarının pikleri tespit edilmiştir (Neto vd 2018; Akgün vd, 2007). Palm yağı-kitosan-oleik asit mikrokapsüllerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde farklı miktarlarda kitosan/oleik asit içeren bütün mikrokapsüllerin benzer dalga sayılarında pikler gösterdiği ve hem kitosana ait hem de palm yağı-oleik asite ait karakteristik pikler mikrokapsül spektrumlarında görülmüştür. Kitosan ve karboksimetil selüloz (CCm) ile kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak hazırlanan palm yağı mikrokapsülü basit koaservasyon mikrokapsülleri ile benzer FT-IR spektrası sergilemiştir. CCm'ün CHI ile benzer yapısı ve az miktarda kullanılması nedeniyle pik farklılıkları gözlenmemiştir.

Mikrokapsüller oluştukları çekirdek ve kabuk malzemesinin ısı davranışlarına bağlı olarak ısı özellikler sergilerler (Huo vd, 2018). Mert vd tarafından (2019) yapılan çalışmada sentezlenen mikrokapsüle yapının, hem kabuk hem de çekirdek malzemesinden daha düşük sıcaklıkta fakat her iki yapının ısı bozunma adımlarını içerecek şekilde ısı bozunmaya uğradığı rapor edilmiştir. Shahabudin vd tarafından (2015) gerçekleştirilen bir çalışmada ise mikrokapsüle yapının 300°C'ye kadar çekirdek ve kabuk yapısının arasında bir ısı bozunma gösterdiği, 300°C'nin üstünde ise mikrokapsüle yapınındaha düşük ısı dayanımı sergilediği görülmektedir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen mikrokapsüle yapıların TG analizleri incelendiğinde elde edilen mikrokapsüllerin sıcaklık-ağırlık kaybı değişimlerinin, çekirdek malzemesi olan palm yağı ve oleik asit ile kabuk malzemesi olan çapraz bağlı CHI'nın ısı davranışlarına benzer şekilde meydana geldiği tespit edilmiştir. Kompleks koaservasyonla hazırlanan PCCm mikrokapsüllerinin de ısı bozunmalarının palm yağı ve CHI yapılarının bozunmasına benzer şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Literatür sonuçları ile karşılaştırıldığında hem kompleks hem de basit koaservasyon ile plam yağı ve palm yağı-oleik asit karışımının başarılı bir şekilde kapsüle edilebildikleri sonucuna ulaşılmıştır.

Mikrokapsül sentezinde kullanılan palm yağı, oleik asit ve sadece kitosan ile gerçekleştirilen reaksiyon ürününün (CHI ortam) DSC analizleri gerçekleştirilerek ısı özellikleri belirlenmiştir. Saf palm yağı, başlıca palmitik, oleik, stearik ve lineoik asitlerin karışımından oluşmakla birlikte, palm yağındaki yağ asidi kompozisyonu palm türüne, yetiştirme koşullarına ve işleme prosesine bağlı olarak değişiklik göstermekte, bu nedenle de palm yağının elde edildiği palm türüne bağlı olarak ısı özellikler değişkenlik göstermektedir (Koushki vd 2015).

Basit koaservasyon yöntemi ile hazırlanan palm yağı-kitosan mikrokapsülünün erime ve katılma DSC eğrileri incelendiğinde bazı endo ve ekzo-termik piklerin yok olduğu ancak palm yağının yüksek şiddetli pikinin mikrokapsül DSC eğrilerinde de var olduğu görülmektedir. Saf palm yağının toplam erime entalpisi (ΔH_e) 21,68 J/g, PCO (10:1:0)'ın 5,5 J/g olduğu görülmektedir. FDM'lerinin kapsülasyon sonrası kabuk malzemesinin yapısına ve mikrokapsül içerisinde hapsedilen çekirdek miktarına (kapsülasyon derecesi) bağlı olarak entalpi değerlerinin değiştiği bilinmekte olup, tez çalışmamız kapsamında şiddetli bir düşüş (%75) görülmüştür (Huo, 2018). Benzer şekilde katılma davranışında %80'lik bir entalpi düşüşü meydana gelerek mikrokapsülün ΔH_k değeri 5,31 J/g bulunmuştur. Bu durumun kabuk-çekirdek kompozit yapısındaki çekirdek miktarının az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Oleik asit çekirdek malzemesi ile hazırlanan mikrokapsüllerin ΔH_e ve ΔH_k değerleri saf oleik asidinkinden çok düşük olarak ölçülmüştür. Şöyle ki PCO (0:1:1) ve (0:2:1) mikrokapsüllerinde erime entalpileri 0,70 ve 0,37 J/g olarak, katılaşma entalpileri ise 0,21-0,23 J/g olarak ölçülmüştür. Saf oleik asidin ΔH_e ve ΔH_k değerleri sırası ile 96,1 ve 93,8 J/g olarak ölçülmüştür. Palm yapına göre oldukça düşük değerler elde edilmesindeki başlıca sebebin kullanılan CHI:oleik asit oranının palm yağı içeren mikrokapsüllerin 1/10'u kadar olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katılaşma eğrileri incelendiğinde oleik asitin tez çalışması kapsamında uygun DSC sıcaklık ölçüm aralığında (alt sınır -20°C) belirlenemediği görülmüştür. Saf oleik asidin $(-35)-(-5)^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında katılaştığı düşünüldüğünde mikrokapsüllerin ölçüm sıcaklık aralığından daha düşük sıcaklıkta katılaşma gerçekleşmesi sonucu ekzotermik bir pikin oluşmadığı düşünülmektedir.

Palm yağı-oleik asit-kitosan ile hazırlanan mikrokapsüllerde oleik asidin miktarının artması ile erime piklerinin genişliğinin arttığı şiddetinin ise çok düştüğü görülmektedir. Palm yağı-oleik asit miktarı aynı olan mikrokapsüllerde kitosan miktarının artması ile hem erime hem de katılaşma entalpilerinin bir miktar azaldığı görülmektedir.

Kompleks koaservasyon ile hazırlanan PCCm mikrokapsülünün 2°C civarında erime sıcaklığı sergilediği, erime entalpisinin 1,95 J/g olduğu, $0,5^{\circ}\text{C}$ 'de katılaşmanın gerçekleştiği ve entalpi değerinin 4,23 J/g olduğu görülmüştür. PCO (10:1:0) ile karşılaştırıldığında yaklaşık sıcaklıklarda erime ve katılaşma meydana gelirken entalpi değerlerinin de düştüğü görülmektedir.

FDM olarak kullanılacak çekirdek yapısının ısı depolama kapasitesinin yüksek olabilmesi için erime gizli ısı değerinin yüksek olması istenmektedir. Tez çalışması kapsamında çekirdek malzemesi olarak palm yağının seçilmesindeki başlıca sebep literatür taramalarında palm yağı yapısında %35-50 oranında yüksek erime entalpisi değerine sahip palmitik asitin (208 J/g) bulunduğu bilgisinin edinilmesidir (Koushki vd 2015; Kant vd 2016). Palm yağının diğer bir yüksek miktarda içerdiği bileşeni ise oleik asit olup (%40-45) erime entalpisi literatürde 75-100 J/g olarak rapor edilmiştir (Koushki vd 2015). Çalışmamız kapsamında gerçekleştirilen DSC analizlerinde temin edilen palm yağının entalpi değerlerinin literatüre göre çok düşük kaldığı görülmüştür. Kapsülasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesine rağmen elde edilen mikrokapsüllerin ısıl özelliklerinin FDM olarak kullanım için uygun olmadığı belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamındaki en önemli çıktılardan biri FDM malzemeleri hakkında detaylı bir bilgi birikimi oluşması olarak görülmekle birlikte diğer önemli bir çıktı

ise basit ve kompleks koaservasyon yönteminin tecrübe edilerek yöntemin uygulaması üzerine etki eden parametrelerin irdenelerek öğrenilmesi olmuştur.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Palm yağı-Kitosan ve Palm yağı-Oleik asit-Kitosan mikrokapsülleri basit koaservasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenebildiği FT-IR ve TGA analizlerinden görülmüştür. Palm yağı-Kitosan-Karboksimetil selüloz ile kompleks koaservasyon yöntemi ile mikrokapsüller başarılı bir şekilde sentezlenebilmiştir. Sentezlenen mikrokapsüller arasında Palm yağı-kitosan (PCO (10:1:0)) mikrokapsüllerinin en yüksek ısı depolama değerlerine sahip olduğu görülmüştür. FDM olarak kullanım için sentezlenen mikrokapsüllerin yeterli ısı depolama özelliğine sahip olmadığı gözlenmekle birlikte tez açılışması kapsamında gerçekleştirilen literatür araştırması ve deneysel çalışmalar yeni çalışmalar için bilgi birikimi oluşmasına katkı sağlamıştır. Bu bağlamda, palm yağının daha yüksek erime sıcaklığı ve ısı depolama enerjisine sahip stearik asit ve palmitik asit gibi yağ asitleri ile karışımlarının hazırlanarak ısı özelliklerinin belirlenmesi, FDM uygulaması için uygun ısı özelliklerin elde edilmesi durumunda bu karışımların farklı metotlarla kapsülasyonlarının gerçekleştirilmesi gelecek çalışma planı olarak düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abhat, A. (1983). Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*, 313-332.
- Agyenim, F. & Hewitt, N. & Eames, P. & Smyth, M. (2010). *A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage system (LHTESS)*. Science Direct, Vol: 14, No: 2, pp:615-628.
- Akçay, M. (2006). *Isıl enerji depolama amaçlı bazı polimer/yağ asidi karışımlarının hazırlanması ve ısıl özelliklerinin belirlenmesi*. Yayınlanmamış yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Akgün, Ü., 2010. Farklı Hlb Değerlerinin Vinil Asetat-Ko-Butil Akrilat Emülsiyon Polimerizasyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, İstanbul.
- Aksoy, K., & Alkan, C. (2016). Kompleks Koaservasyon Metoduyla Kitosan-Poli (vinil alkol) Duvarlı N-hekzadekan Çekirdekli Mikrokapsüllerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(2).
- Al-Abbasi, O.; Abdelkefi, A. ve Ghommam, M., 2017. Modeling and assessment of a thermochemical energy storage using salt hydrates. *Int. J. Energy Res.*, 41, 2149–2161.
- Alay, S., 2010. Isıl Enerji Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi. (Doktora Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Al-Shannaq R., Kurdi J., Al-Muhtaseb S., and Farid M., (2016). Innovative method of metal coating of microcapsules containing phase change materials, *Solar Energy*, vol. 129, pp. 54–64.
- Altam, A. A., Zhu, L., Huang, W., Huang, H., & Yang, S. (2021). Polyelectrolyte complex beads of carboxymethylcellulose and chitosan: The controlled formation and improved properties. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100100.
- Alva G., Lin Y., Liu L., and Fang G., (2017). Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: a review, *Energy and Buildings*, vol. 144, pp. 276–294.
- Anderson, C. D., Daniels, E.S., 2003. Emulsion Polymerization and Latex Applications. *Rapra Review Reports*, 14 (4), 153p. Billingham.
- Arshad, A. & Jabbal, M. & Yan, Y. & Darkwa, J. (2019). *The micro/nano FDM for thermal energy storage systems: a state of art review*. International Journal of Energy Research, Vol: 43, No: 11, pp: 5572-5620.

ARSLAN, Ö., 1993. Enerjinin faz değişimi ile tuz hidratlarda depolanması. F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.

Azpiazu, M. N., Morquillas, J. M., & Vazquez, A. (2003). Heat recovery from a thermal energy storage based on the $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ cycle. *Applied Thermal Engineering*, 23(6), 733–741.

Babinszki, B., Jakab, E., Terjék, V., Sebestyén, Z., Várhegyi, G., May, Z., ... & Czégény, Z. 2021. Thermal decomposition of biomass wastes derived from palm oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105069.

BADULESCU R., V_VOD V., JAUSOVEC D., VONC_NA B., (2007) Grafting Of Ethylcellulose Microcapsules Onto Cotton Fibers

Baetens, R., Jelle, B. P., & Gustavsen, A. (2010). Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings*, 42(9), 1361–1368.

Barreneche, C., Solé, A., Martorell, I., Martínez, M., Cabeza, L.F. ve Fernández, A.I., 2014. Thermal Energy Storage (TES): Requirements and constraints for a material-based design. In: *Materials Science and Technology Conference and Exhibition*, 3, 1651–1658.

Beyhan, B., Paksoy, H. and Daşgan, Y., 2013. Root zone temperature control with thermal energy storage in phase change materials for soilless greenhouse applications. *Energy Conversion and Management*, 74, pp.446-453.

Bozkır, A., Karataş, A., Hasçıçek, C., Canefe, K., Kılıçarslan, M., Tarımcı, N., Yüksel, N., Gönül, N., Özdemir, N., Baykara, T., Kılınç, T., Çomoğlu, Ş.T. *Farmasötik Teknoloji Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları 330s*, Ankara.

Bruno F., 2005, “Using Phase Change Materials (PCMs) for Space Heating and Cooling in Buildings”, *EcoLibrium*, Journal of Australian Institute of Refrigeration, Air conditioning and Heating, 4(2): 26-31pp.

Bryant, Y.G., Colvin, D.P. (1988), Fiber with Reverseible Enhanced Thermal Storage Properties and Fabrics Made Therefrom, US Patent 4, 756, 958.

Bryant, Y.G. and Colvin, D.P. (1995), Micro-Climate Cooling Garment, US Patent 5, 415, 222.

Buddhi, D., Sawhney, R.L., 1994. Proceeding of Thermal energy storage and energy conversions, School of energy and environmental studies. February 24–25, Devi Ahilya University. Indore, India.

Burgain, J., Gaiani, C., Linder, M. and Scher, J. (2011). Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. *Journal of Food Engineering*, 104: 467–483.

Butstraen, C., and Salaün, F., “Preparation of Microcapsules by Complex Coacervation of Gum Arabic and Chitosan”, *Carbohydrate Polymers*, 99, 608- 616 (2013).

Cabeza L.F., Ibanez, M., Sole, C., Roca, J., Nogues, M., 2006. Experimentation with a water tank including a PCM module. *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 90(9), 1273-1282.

Cabeza L.F., Mehling H., Hiebler S., Ziegler F. (2002), "Heat Transfer Enhancement in Water When used as PCM in Thermal Energy Storage", *Applied Thermal Engineering*, 22, 1141-1151.

Canlı, M. E. (2017). *Güneş ışınımı altında faz değiştiren malzemenin ısı depolama davranışının deneysel incelenmesi. (Yüksek lisans tezi)*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Castell, A. ve Solé, C., 2015. Design of latent heat storage systems using phase change materials (PCMs). *Adv. Therm. Energy Storage Systems-Methods Appl.*, 11, 285-305.

Cedeño, F.O., Prieto, M.M., Espina, A. and García, J.R., 2001. Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry. *Thermochimica acta*, 369(1-2), pp.39-50.

Celep, H., 2007, Nano teknoloji ve tekstil uygulama alanları, Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 182s.

CENGİZ, Ö.F., ERKALE, İ., ÖZKAYALAR, S., AKSOY, S.A. and BOYACI, B., 2018. Characterization and Textile Application of Microcapsules Containing/N-Octadecane and Produced From Nano Zinc Oxide Dopped Gelatin/Gum Arabic and Chitosan/Gum Arabic <https://doi.org/10.7216/1300759920182511003>. 2018 (Volume: 25), 110.

Choi, J., Lee, J.G., Kim, J.H. and Yang, H., 2001. Preparation of microcapsules containing phase change materials as heat transfer media by in-situ polymerization, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 7(6):358-362.

CHOW L.C., ZHONG J.K., BEAM J.E., 1996, Thermal conductivity enhancement for phase change storage media, *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, vol. 23, 91-100

Colvin D., Cartwright D., (2000).Microclimate environmental control on vegetation and seeds employing microencapsulated water and phase change materials and method, US patent 6057266, Delta Thermal Systems.

Çimen, E., "Mikrokapsülleme Yöntemiyle Dokuma Kumaşlara Yeni Özellikler Katma Olanakları", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2007).

DAI, X., SHEN, X. 2006. Research On Microcapsules Of Phase Change Materials. *Rare Metals*. Vol. 25. Spec. Issue. p .393.

Deasy, P. B., 1984. Microencapsulation and related drug processes. Markel Dekker Incorporated, USA

Demirbaş, M.F., 2006. Thermal energy storage and phase change materials: an overview. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 1, 85-95.

- Deveci, S.S., Basal, G., 2009. Preparation of PCM Microcapsules by Complex Coacervation of Silk Fibroin and Chitosan. *Colloid Polymer Science*, 287 (12), 1455-1467.
- Dheep, G. R., & Sreekumar, A. (2014). Influence of Nanomaterials on Properties of Latent Heat Solar Thermalenergy Storage Materials – A Review. *Energy Conversion and Management*, (83), 133-148.
- DİKİCİ D., 2004, Doğal soğuk kaynaklardan yararlanan yer altı kanallarında termal enerji depolanması (KTED), Doktora tezi, Ç.Ü. Fen Bil. Enst., Adana
- Dimaano, M. N. R., Watanabe, T., 2002, Performance investigation of the capric acid and lauric acid mixture as latent heat storage for a cooling system, *Solar Energy*, 72(3): 205-215 pp.
- DİNÇER, İ., DOST, S., 1996. A perspective on Thermal Energy Storage Systems for Solar Energy Applications. *International Journal of Energy Research*, 20 (6): 547-557.
- Dincer, I., & Rosen, M. A. (2011). *Thermal Energy Storage Systems and Applications (2nd ed)*. Ontario, CA: Wiley.
- Dubey, R., Shami, T.C. ve Bhasker Rao, K.U., 2009. Microencapsulation Technology and Applications. *Microencapsulation Technology and Application*. Defence Science Journal, 59(1), 82-95.
- Ebru, G.E.N.Ç. and Aksoy, S.A., 2016. Fabrication of microencapsulated PCMs with nanoclay doped chitosan shell and their application to cotton fabric. *Textile and Apparel*, 26(2), pp.180-188.
- El-Sebaii, A.A., Al-Heniti, S., Al-Agel, F., Al-Ghamdi, A.A. ve Al-Marzoviki, F., 2011. One Thousand Thermal Cycles of Magnesium Chloride Hexahydrate as a Promising PCM for Indoor Solar Cooking. *Energy Conversion and Management*, 52, 1771-1777.
- Erkan, G., 2008, Bazı antifungal ajanların mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine uygulaması, Dokuz Eylül Üniversitesi, Doktora Tezi, İzmir, 156s.
- Fang Y., Kuang S., Gao X., Zhang Z., 2008. Preparation and characterization of novel nanoencapsulated phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 49(12), 3704-3707.
- Farid, M. M., Khudhair, A. M., Razack, S. A. K., & Al-Hallaj, S. (2004). A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy conversion and management*, 45(9-10), 1597-1615.
- Favaro-Trindade, C. S., Heinemann R. J. B. and Pedroso D. L. (2011). Developments in probiotic encapsulation. *CAB Reviews: Perspectives in Agriculture, Veterinary Science, Nutrition and Natural Resources*, 6, No. 004.
- Flejtuch, K., 2004. Badanie przemian fazowych wybranych układów polimerów pod kątem akumulacji energii cieplnej. PhD thesis. Cracow University of Technology, Cracow.

- Fukai, J., Hamada, Y., Morozumi, Y ve Miyatake, O., 2002. Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials. *Int J Heat Mass Transfer*, 45, 4781-4792.
- Garg, H.P., Mullick, S.C., Bhargava, A.K., 1985. *Solar Thermal Energy Storage*. D. Reidel Publishing Co. Dordrecht, Holland.
- García-Zapateiro, L.A., Franco, J.M., Valencia, C., Delgado, M.A. and Gallegos, C., 2013. Viscous, thermal and tribological characterization of oleic and ricinoleic acids-derived estolides and their blends with vegetable oils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), pp.1289-1298.
- Ge, H., Liu, J. 2013. Keeping smartphones cool with gallium phase change material. *Journal of Heat Transfer*, 135 (5): 054503.
- Ghosh, S.K. (2006). *Functional coatings and microencapsulation: A general perspective*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Giro-Paloma, J., Martínez, M., Cabeza, L. F., and Fernández, A. I., "Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1059-1075, (2016).
- GONDOLFO F.G., BOT G., FLÖTER E., 2003, Phase diagram of mixtures of stearic acid and stearyl alcohol, *Thermochimica Acta* 44, 9-17
- Gönülşen, İ. "Portakal yağı içeren mikro ve moleküler kapsüllerin salım davranışlarının incelenmesi", Doktora Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, (2013).
- Green, B.K., Schleicher, L., 1957. Oil Containing Microscopic Capsules and Method of making them. US Patent 2 730 457.
- Güler, Z. (2010). *Ev Tekstilinde Kullanılacak Materyallerde Isıl Regülasyon Sağlamaya Yönelik Mikrokapsül Hazırlanması ve Uygulanması* (Doctoral dissertation, Bursa Uludağ University (Turkey)).
- H Abedin, A., ve A Rosen, M. (2011). A critical review of thermochemical energy storage systems. *The open renewable energy journal*, 4(1).
- Hale, D. & Hoover M. & O'Neill, M. (1971). *Phase change materials hand book*. Marshall space flight center, Alabama, 232.
- Hawes, D. W., Banu, D., ve Feldman, D. (1990). Latent heat storage in concrete II. *Solar Energy Materials*, 21, 1, Ekim 1990, 61-80.
- Hawladar, M. N. A., Uddin, M. S., and Zhu, H.J., "Preparation and Evaluation of A Novel Solar Storage Material: Microencapsulated Paraffin", *International Journal of Sustainable Energy*, 20(4), 227-238, (2000).
- Hawladar, M. N. A., Uddin, M. S., & Khin, M. M. (2003). Microencapsulated PCM thermal-energy storage system. *Applied energy*, 74(1-2), 195-202.

Hittle, D., 2002, Phase Change Materials in Floor Tiles for Thermal Energy Storage, Colorado State University Fort Collins.

Huo, X., Li, W., Wang, Y., Han, N., Wang, J., Wang, N. and Zhang, X., 2018. Chitosan composite microencapsulated comb-like polymeric phase change material via coacervation microencapsulation. *Carbohydrate polymers*, 200, pp.602-610

Inoue, T., Hisatsugu, Y., Ishikawa, R. and Suzuki, M., 2004. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures: 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid. *Chemistry and physics of lipids*, 127(2), pp.161-173.

Jamekhorshid A., Sadrameli S. M., and Farid M., (2014). A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 31, pp. 531–542.

Johnston J., Grindrod J., Dodds M., Schimitschek K., 2008. “Composite nano-structured calcium silicate phase change materials for thermal buffering in food packaging”, *Current Applied Physics* 8, 508–511.

Jun-xiaa, X., Hai-Yana, Y., and Jiana Y., “Microencapsulation Of Sweet Orange Oil By Complex Coacervation With Soybean Protein Isolate/Gum Arabic” *Food Chemistry*, 125(4), 1267–1272, (2011).

Jyothi, N.V., Prasanna, P.M., Sakarkar, S.N., Prabha, K.S., Ramaiah, P.S., Srawan P.S., 2010. Microencapsulation Techniques, Factors Influencing Encapsulation Efficiency. *Journal of Microencapsulation*, 27(3), 187–197.

Kant, K., Shukla, A., Sharma, A., Kumar, A., & Jain, A. (2016). Thermal energy storage based solar drying systems: A review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 34, 86–99.

Kant, K., Shukla, A. and Sharma, A., 2016. Ternary mixture of fatty acids as phase change materials for thermal energy storage applications. *Energy Reports*, 2, pp.274-279.

Karagönlü, S., 2011. Medikal Tekstil Uygulamaları için Antibakteriyel Ajan İçeren Mikrokapsüllerin Hazırlanması. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 116, İzmir.

Karaipekli, A. (2006). *Faz değişimli enerji depolama maddelerinde ısı iletkenliğinin zenginleştirilmesi*. Yüksek lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Osman Paşa Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı.

Karataş, A., 1989. Asetaminofenin Koaservasyonu-Faz Ayırışması Yöntemiyle Mikrokapsüllerinin Hazırlanması. Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 143s, Ankara.

Kavaz, D., 2011. Nanopartiküller. *Nanobülten*, 12, 12-20.

Kayahan, E., Aksoy, K. and Önem, E., “Preparation of Antibacterial Microcapsules Containing Clove Oil for Textile Applications”, *8th International Conference TEXSCI*, Liberec, Czech Republic. (2013).

Kebapçı, K.,2012. Kokulu Mikrokapsüller. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66s, Isparta.

Keleş, S., 2003. Laurik-miristik asit ötektik karışımlarının enerji depolama özelliklerinin belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon

Kenar, J. (2014). *Feature the use of lipids phase change materials for thermal energy storage*. Journal of Experimental Biology, 208, 1469–1480, Vol:26, No:7.

Kenisarin, M.M. 2010. High-temperature phase change materials for thermal energy storage. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14 (3): 955-970.

Khudhair AM, Farid MM, Zalba B., 2004, A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials, *Energy Convers Management*, 45:263– 75.

Kılıç, A., Öztürk, A., 1983. Güneş Enerjisi, Kipaş Basımevi, 207 s, İstanbul.

KILKIŞ, B., KAKAÇ, S., 1989. "Importance of Energy Storage", Energy Storage Systems, NATO ASI Series, Kluwer Academic Pub., The Netherlands.

Kiparissides, C., Alexopoulos, A., Kamona, O., Parouti, S., Vassiliadou, M., 1998. Modeling of Particle Size Distribution and Rheological Properties of Acrylic Latexes in Emulsion Polymerization Reactors.

Koç, M., Sakin, M. ve Kaymak, F. (2010), Mikroenkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(1), 77-86.

Konuklu, Y. (2008). *Mikrokapsüllenmiş faz değiştiren maddelerde termal enerji depolama ile binalarda enerji tasarrufu. (Doktora tezi)*. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Konuklu, Y. & Unal, M. & Paksoy, H.O. (2014). *Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage*. Science Direct, Vol:120, pp. 536–542.

Koushki, M., Nahidi, M. and Cheraghali, F., 2015. Physico-chemical properties, fatty acid profile and nutrition in palm oil. *Archives of Advances in Biosciences*, 6(3), pp.117-134.

Kulkarni, V. H., Kulkarni, P. V., & Keshavayya, J. 2007. Glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads for controlled release of diclofenac sodium. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 211-217.

Kuşdoğan, Ş., Kurt, G. ve Arsoy, A., 2002. Süperiletken Manyetik Enerji Depolama Sisteminin incelenmesi ve Teknolojik Değerlendirilmesi, Bursa Elektrik, Elektronik ve Bilgisayar Mühendisliği Sempozyumu ve Fuarı, 8-12 Kasım 2000, TMMOB Elektrik Mühendisleri Odası, Bursa.

Lachenbruch C., Barnett R., 2003. Support surface with phase change material or heat tubes, US patent 20030109908A1.

Lafdi, K., Mesalhy, O. ve Elgafy, A., 2008. Graphite foams infiltrated with phase change materials as alternative materials for space and terrestrial thermal energy storage applications. *Carbon* N Y, 46, 159-168.

LANE G. A., 1983a, Solar heat storage latent heat material, Volume I, CRC Pres Inc. Boca Raton/Florida, 450

Li,W,Wu, G.,Chen, H. ve Wang, M., 2008.Preparation and Characterization of Gelatin/SDS/NaCMC Microcapsules with Compact Wall Structure by Complex Coacervation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 133–137.

Lin Y., Zhu C., Alva G., and Fang G., (2018). Microencapsulation and thermal properties of myristic acid with ethyl cellulose shell for thermal energy storage, *Applied Energy*, vol. 231, pp. 494–501.

LİU Z., SUN X., CHONGFANG M., 2005, Experimetal study of charactheristics of solidification of stearic acid in annulus and its thermal conductivity enheancement, *Eneyg Con.&Mang.* 46, 971-984

Ma, Z., Jiang, Q., Lv, W. and Song, Z., 2021. Novel phase separation method for the microencapsulation of oxalic acid dihydrate/boric acid eutectic system in a hybrid polymer shell for thermal energy storage. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 628, p.127369.

MAYYA, K. S., BHATTACHARYYA, A., ARGILLIER, J-F. 2003. MicroEncapsulation By Complex Coacervation: Influence Of Surfactant. *Polym Int.* 52:644– 647.

Mazman, M., Cabeza, L. F., Mehling, H., Paksoy, H. Ö., & Evliya, H. (2008). Heat transfer enhancement of fatty acids when used as PCMs in thermal energy storage. *International Journal of Energy Research*, 32(2), 135-143.

Mazman, M., 2000. Güneş Enerjisinin Faz Değiştiren Organik Kimyasallarda Gizli Isı Şeklinde Depolanması (Y. Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Adana.

Mehling, H., ve Cabeza, L. F. (2008). Heat and cold storage with PCM. *Heat and mass transfer*, 11-55.

Mehling, H., Cabeza, L.F., Hippeli, S., Hiebler, S., 2003. PCM-module to improve hot water heat stores with stratification. *Renewable Energy*, 28(5), 699-711.

Mehling H, Cabeza LF., 2008, Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications, New York: Springer.

Mert, M.S., Mert, H.H. and Sert, M., 2019. Microencapsulated oleic–capric acid/hexadecane mixture as phase change material for thermal energy storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136(4), pp.1551-1561.

Miró, L., Barreneche, C., Ferrer, G., Solé, A., Martorell, I. ve Cabeza, L.F., 2016. Health hazard, cycling and thermal stability as key parameters when selecting a suitable phase change material (PCM). *Thermochim Acta* 627–629,39–47.

Mishra, A. & Shukla, A. & Sharm A. (2015). *Latent heat storage through phase change materials*. Doktora tezi, Devi Ahilya Üniversitesi, Hindistan/İndore.

Mofijur, M., Mahlia, T.M.I. Silitonga, A.S., Ong, H.C. Silakhori, M., Hasan, M.H., Putra, N. ve Rahman, S.M.A., 2019. Phase change materials (PCM) for solar energy usages and storage: an overview. *Energies*, 12, 3167.

MONDAL, S., 2008, “Phase Change Materials for Smart Textiles-An Overview”, *Applied Thermal Engineering*, 28, 1536-1550

Mulligan J. C., 1996. Microencapsulated phase-change material suspensions for heat transfer in spacecraft thermal systems. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 33, 278-284.

Nayak, U. Y., Gopal, S., Mutalik, S., Ranjith, A. K., Reddy, M. S., Gupta, P., & Udupa, N. 2009. Glutaraldehyde cross-linked chitosan microspheres for controlled delivery of zidovudine. *Journal of microencapsulation*, 26(3), 214-222.

Nelson, G., 2002. Application of microencapsulation in textiles. *Int J Pharm*, 242, 55-62.

Niu, S., Zhou, Y., Yu, H., Lu, C., & Han, K. (2017). Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR. *Energy conversion and management*, 149, 495-504.

Noro, M.; Lazzarin, R.M. ve Busato, F., 2014. Solar cooling and heating plants: An energy and economic analysis of liquid sensible vs. phase change material (PCM) heat storage. *Int. J. Refrig.* 39, 104–116.

Omara, A.A. ve Abuelnour, A.A., 2019. Improving the performance of air conditioning systems by using phase change materials: a review. *Int J Energy Res.*, 43(10), 5175–98.

Önder, E., Sarier, N., 2006, Sıcaklık Düzenleme Görevi Olan Akıllı Tekstil Ürünlerinin Tasarımı, TÜBİTAK, Proje no: MGSAG 238

Övez, B. ve Yüksel, M., 2002. Parfümlerin çapraz bağlı mikrokapsüllerden yavaş salgılanmaları, *Çevre Koruma Dergisi*, 43(10):26-29.

ÖZONUR Y., MAZMAN M., PAKSOY H.Ö., EVL_YA H., (2006) Microencapsulation Of Coco Fatty Acid Mixture For Thermal Energy Storage With Phase Change Material

Paksoy, H., & Dikici, D. (2008). *Kanalda termal enerji depolama ile temiz soğutma, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008, İstanbul.*

Palkovits, R. & Althues, H. & Ruplecker, A. (2005). *Polymerization of w/o microemulsions for the preparation of transparent SiO2/PMMA nanocomposites*. *Langmuir Journal*, Vol. 21, No. 13, pp. 6048–6053.

Pasupathy, A., ve Velraj, R. (2008). Effect of double layer phase change material in building roof for year round thermal management. *Energy and Buildings*, 40, 193–203.

Pendyala, S., 2012, Macroencapsulation of phase change materials for thermal energy storage, University of South Florida, Graduate Theses and Dissertations.

Peters, M.A., Alves, C.T., Wang, J. and Onwudili, J.A., 2022. Subcritical Water Hydrolysis of Fresh and Waste Cooking Oils to Fatty Acids Followed by Esterification to Fatty Acid Methyl Esters: Detailed Characterization of Feedstocks and Products. *ACS omega*, 7(50), pp.46870-46883.

PIELICHOWSKI, K., FLEJTUCH, K., 2002. Differential Scanning Calorimetry Studies On Poly(Ethylene Glycole) With Different Molecular Weights For Thermal Energy Storage Materials. *Polymers for Advanced Technologies* 13:690-696.

Pillai, K.K., Brinkwarth, B.J., 1976. The storage of low grade thermal energy using phase change materials. *Applied Energy*, 2, 205-216.

Prasad, D. & Senthilkumar, R. & Lakshmanarao, G. & Krishnan, S. & Prasad, N. (2019). *A critical review on thermal energy storage materials and systems for solar applications*. *Aims energy*, 7(4):507-526.

Py, X., Olives, R. ve Mauran, S., 2001. Parafin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 44, 2727–2737.

Rai, A.K. ve Kumar, A., 2012. A Review on Phase Change Materials & Their Applications. *International Journal of Advanced Reserch in Engineering and Technology (IJARET)*, 3 (2), 214-225.

Rathod, A. & Bandela, C. & Rehman, A. (2017). *Experimental study on phase change material based thermal energy storage system*. *International research journal of engineering and technology*, ISSN: 2395-0056-0072.

Ravikumar, M. and Srinivasan, PSS., 2005, Phase change material as a thermal energystorage material for cooling of building, *Journal of Theoretical and Applied Information Technology*, 503-511pp.

Regin, A.F., Solanki, S.C. ve Saini, J.S., 2008. Heat transfer characteristics of thermal energy storage systems using PCM capsules: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 12, 2438–2458.

Salaün, F., Bourbigot, S. ve Rumeau, P., 2010. Thermoregulating response of cotton fabric containing microencapsulated phase change materials. *Thermochim Acta*, 506, 82-93.

Saravanan, M. and Rao, K., P. (2010). Pectin–gelatin and alginate–gelatin complex coacervation for controlled drug delivery: Influence of anionic polysaccharides and drugs being encapsulated on physicochemical properties of microcapsules. *Carbohydrate Polymers*, 80: 808-816.

Sarbu, I. ve Sebarchievici C., 2018. A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage. Sustainability, 10(2), 191.

SARI A., 2000, Bazı yağ asitleri ve ötektik karışımlarının enerji depolayıcı madde olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Gaziosman Paşa Ü. Fen Bil. Ens., Tokat

Sarı, A., 2005. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability. Applied Thermal Engineering 25 (2005) 2100–2107

Sarıer N., Onder E., 2006. The manufacture of microencapsulated phase change materials, suitable for the design of thermally enhanced fabrics, Thermochimica Acta, 452, 149–160.

Schossig, P., Henning, H.M., Gschwander, S., Haussmann, T., 2005. Microencapsulated phase change materials integrated into construction materials. Solar Energy Materials and Solar Cells, 89, 297-306.

Shahabudin, N., Yahya, R. and Gan, S.N., 2015, August. Microencapsulation of a Palm Oil-based Alkyd by Amino Resins. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 354, No. 1, pp. 305-313).

Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R., ve Buddhi, D. (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 13(2), 318-345.

Shchukina, E. & Graham, M. & Zheng, Z. Shchukin, D. (2018). *Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems*. Royal society of chemistry, 47;4156.

Shi, J., Wu, X., Fu, X., and Sun, R., “Synthesis and Thermal Properties of a Novel Nanoencapsulated Phase Change Material with Pmma and Sio2 As Hybrid Shell Materials”, *Thermochimica Acta*, 617, 90–94, (2015).

Singh, S.S., Siddhanta, A.K., Meena, R., Prasad, K., Bandyopadhyay, S., Bohidar, H.B., 2007. Intermolecular complexation and phase separation in aqueous solutions of oppositely charged biopolymers, International Journal of Biological Macromolecules, 41, 185-192.

Sivanathan, A., Dou, Q., Wang, Y., Li, Y., Corker, J., Zhou, Y., ve Fan, M. (2020). Phase change materials for building construction: An overview of nano-/micro-encapsulation. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 896-921.

Socaciu, L.G. (2012). *Thermal energy storage with phase change material*. Leonardo electronic journal of practices and technologies, ISSN 1583-1078, 75-98.

Su, J.F. & Wang, S.B. & Zhou, J.W. (2011). *Fabrication and interfacial morphologies of methanol-melamine-formaldehyde (MMF) shell microPCMs/epoxy composites*. Research Gate, Vol. 289, No. 2, pp. 169–177.

Sunliang C. (2010). *State of the art thermal energy storage solutions for high performance buildings*. Yüksek Lisans Tezi, Fizik bölümü, Jyväskylä Üniversitesi, Finlandiya.

SUPPES G.J., GOFF M.J., LOPES S., 2003, Latent heat characteristic of fatty acid derivatives pursuant phase change material applications, *Chemical Engineering Science*, V.58, 1751-1763

Süpüren, G., “Faz Degistiren Maddelerle Kombine Edilen Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, (2007).

Takgil, F., 1999, Düşük sıcaklıklardaki enerjinin faz değişim malzemesi kullanarak depolanmasında ergime ve katılaşma süresine etki eden parametrelerin deneysel olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum Üniversitesi, Erzurum.

Tarabukina, E., Jegu, F., Haudin, J. M., Navard, P., & Peuvrel-Disdier, E. 2009. Effect of shear on the rheology and crystallization of palm oil. *Journal of food science*, 74(8), E405-E416.

Tyagi VV, Buddhi D. 2007. PCM thermal storage in buildings: a state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11:1146–66.

Umair, M. M., Zhang, Y., Iqbal, K., Zhang, S., ve Tang, B. (2019). Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage—A review. *Applied energy*, 235, 846-873.

Umer, H., Nigam, H., Tamboli, A.M., Nainar, M.S., 2011. Microencapsulation: Process, Techniques and Applications. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 474-481.

URL-1 <http://www.pcmproducts.net/files/PCM%20Products%20General.pdf> .(Erişim tarihi: 20.04.2020).

Verma, P., Varun, & Singal, S. (2008). Review of mathematical modeling on latent heat thermal energy storage systems using phase-change material. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(4), 999–1031.

Wang, X., Lu, E., Lin, W., Wang C., 2000. Micromechanism of heat storage in a binary system of two kinds of polyalcohols as a solid-solid phase change material. *Energy Conversion & Management*, 41, 135-144.

Wu, W., Liu, N., Cheng, W. ve Liu, Y., 2013. Study on the effect of shape-stabilized phase change materials on spacecraft thermal control in extreme thermal environment. *Energy Convers. Manag.*, 69, 174-180.

Xiao, M., Feng, B., & Gong, K. (2002). Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity. *Energy conversion and management*, 43(1), 103-108.

XIAO, M., FENG, B., GONG, K., 2002. Preparation and performance of shape-stabilized phase change thermal storage materials with high thermal Conductivity. *Energy Conversion and Management*, 43: 103-108.

Xing, Y., Li, X., Guo, X., Li, W., Chen, J., Liu, Q., Xu, Q., Wang, Q., Yang, H., Shui, Y. and Bi, X., 2020. Effects of different TiO₂ nanoparticles concentrations on the physical and antibacterial activities of chitosan-based coating film. *Nanomaterials*, 10(7), p.1365

Yang, W. J. (1989). Thermal energy storage systems and their dynamic behavior. *Energy Storage Systems*, 11-35.

Yanga Z., Penga Z., Li J., Li S., Kongc L., Li P., Wang Q., 2013, Development and Evaluation Of Novel Flavour Microcapsules Containing Vanilla Oil Using Complex Coacervation Approach, *Food Chemistry*,) 272–277.

Yılmazoğlu, M. Z., 2010, “Isı Enerjisi Depolama Yöntemleri ve Binalarda Uygulanması”, *Politeknik Dergi*, 13(1), 33-42

Yu, S. & Jeong, S.G. & Chung, O. & Kim, S., (2014). *Bio-based PCM/carbon nanomaterials composites with enhanced thermal conductivity*. Science Direct, Vol:120, 549-54.

Yuan, Y., Chesnutt, B. M., Utturkar, G., Haggard, W. O., Yang, Y., Ong, J. L. and Bumgardner, J. D. (2007). The effect of cross-linking of chitosan microspheres with genipin on protein release. *Carbohydrate Polymers*, 68: 561-567.

Zalba, B., Marin, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H. (2003), “Review on thermal energy storage with phase changing materials, heat transfer analysis and applications”, *Applied Thermal Engineering*, 23, 251-283.

Zaliha, O., Chong, C. L., Cheow, C. S., Norizzah, A. R., & Kellens, M. J. 2004. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. *Food Chemistry*, 86(2), 245-250.

Zhang, J. J., Zhang, J. L., He, S. M., Wu, K.Z., Liu, X. D., 2001. Thermal Studies on The Solid Liquid Phase Transition Binary System of Fatty Acids, *Thermochim Acta*, 369 Pp.157-160.

Zhao, C., Zhang, G., 2011, Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3813-3832.

Zhou, D., Zhao, C. Y., ve Tian, Y. 2012. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Applied energy*, 92, 593-605.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Meryem İlya Yüksek Lisans Tezi			
ORIGINALITY REPORT			
18%	17%	2%	4%
SIMILARITY INDEX	INTERNET SOURCES	PUBLICATIONS	STUDENT PAPERS
PRIMARY SOURCES			
1	acikbilim.yok.gov.tr Internet Source	8%	
2	9lib.net Internet Source	2%	
3	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Student Paper	2%	
4	tez.sdu.edu.tr Internet Source	2%	
5	earsiv.anadolu.edu.tr Internet Source	1%	
6	paperzz.com Internet Source	1%	
7	acikerisim.pau.edu.tr:8080 Internet Source	1%	
8	acikkaynak.bilecik.edu.tr Internet Source	<1%	
9	dergipark.org.tr Internet Source	<1%	

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

- ☐ Kurum izni gerekmektedir.
- ☒ Kurum izni gerekmemektedir.

Meryem İLYA
(İmza)

