



**TARIMDA KULLANILAN BAZI ZİRAİ İLAÇLARIN
POLİÜRETANLA MİKROKAPSÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice YILMAZ

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2019

Bu tez çalışması 18.FEN.BİL.60 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TARIMDA KULLANILAN BAZI ZİRAİ İLAÇLARIN POLİÜRETANLA
MİKROKAPSÜLASYONU

Hatice YILMAZ

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Hatice Yılmaz tarafından hazırlanan "Tarımda Kullanılan Bazı Zirai İlaçların Poliüretanla Mikrokapülasyonu" adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 17/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

Başkan : Doç. Dr. Cemal Çifci
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Hüseyin Enginar
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi. İbrahim BULDUK
Uşak Üniversitesi, Sağlık Yüksek Okulu



Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahimEROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

04/07/2019

Hatice YILMAZ



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TARIMDA KULLANILAN BAZI ZİRAİ İLAÇLARIN POLİÜRETANLA MİKROKAPSÜLASYONU

Hatice YILMAZ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

Bu çalışmada, tarım ilaçlarında kullanılan herbisit (pendimethalin) ve insektisit (lamda-cyhalothrin) poliüretanüre ile mikrokapsülasyonu yapılmıştır. Oluşturulan mikrokapsüllerin boyutları, çeper kalınlıkları, verimleri, aktif madde salım süreleri incelenmiş olup ayrıca insektisit maddesi nane bitkisi üzerindeki 2 noktalı kırmızı örümceğe uygulanmıştır. Kapsül kabuğunun ana bileşeni olan poliüretanüre reçinesi izosiyanat/polialkoller/poliamin mol oranında (5.4/5.5-3.0/1.5-3.9), sıcaklık 55 °C ve 180 dakikada sentezlenmiştir. Tarım ilaçlama endüstrisinde yaygın olarak kullanılan pendimethalin ve lamda-cyhalothrin su içerisinde dört farklı emülsifiye (O/W, yağ/su) edici maddelerle kararlı halleri belirlenmiştir. Emülsifiye edilen karışım toluen diizosiyonat (TDI), farklı glikoller, heksametilen diamin (HMDA) ve hidrazin monohidrat (HYD) ile reaksiyona sokularak belirli süre ve sıcaklıkta karıştırılıp mikron boyutta mikrokapsüller üretilmiştir. Elde edilen bu kapsüllerin karakterizasyonu FTIR spektroskopisinde, emülsifiye edilmiş damlacıkların boyutları ve kararlılıkları optik ışık mikroskopunda, mikrokapsüllerin boyutları ve çeper kalınlığı SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile mikrokapsüllerin termal bozunumları TGA (termo gravimetrik analiz) ile incelenmiştir. Elde edilen mikrokapsüllerde en yüksek verim pendimethalin mikrokapsüller için % 89.1, lamda-cyhalothrin mikrokapsüller için ise % 85.5 ve kapsül çeper kalınlığı 335.6 -1479 nm'dir. 4 saat 20 °C'de alkol-su içinde ve UV ışınlarına maruz kalan mikrokapsüllerin en düşük ve en yüksek salım yüzdeleri sırasıyla insektisit için % 28.52 ve % 40.81 ve herbisit için % 30.79 ve % 40.12 olarak bulunmuştur. İnsektisitli

mikrokapsüller nane bitkisine uygulandığında iki noktalı kırmızı örümceğe karşı iki ay etkili olduğu gözlenmiştir.

2019, xiii + 72 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mikrokapsülasyon, Tarım ilaçları, Poliüretanüre



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

MICROENCAPSULATION OF SOME AGRICULTURAL CHEMICALS WITH POLYURETHANE USED IN AGRICULTURE

Hatice YILMAZ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry Engineering

Supervisor: Prof. Hüseyin ENGİNAR

In this study, herbicide (pendimethalin) and insecticide (lambda cyhalothrin) used in agricultural applications were microencapsulated with polyurethaneurea. The dimensions of the microcapsules, wall thicknesses, yields, duration of active substance release were investigated and the insecticide was applied to the 2-point red spider on the mint plant. The polyurethaneurea resin, the main component of the capsule shell, was synthesized at an isocyanate / polyalcohol / polyamine molar ratio (5.4 / 5.5-3.0 / 1.5-3.9) at 55 °C and 180 minutes. Pendimethalin and lambda-cyhalothrin which are commonly used in agricultural pesticides industry have been determined to be stable by four different emulsifying (O/W, oil/water) agents in water. The emulsified mixture was reacted with toluene diisocyanate (TDI), different glycols, hexamethylene diamine (HMDA) and hydrazine monohydrate (HYD) to form microcapsules in a micron size. Characterization of the obtained capsules In FT-IR spectroscopy, the size and stability of the emulsified droplets were examined by optical light microscopy, the dimensions and the wall thickness of the microcapsules by SEM (scanning electron microscopy), and the thermal decay of the microcapsules by TGA (thermogravimetric analysis). The maximum yield of microcapsules were 89.1 % in the pendimethalin and 85.5 % in the lambda-cyhalothrin, the thickness of the capsule wall was 335.6-1479 nm. The release percentages of the microcapsules in alcohol-water and UV-irradiated for 4 hours at 20 °C were found to be minimum 28.52 % and maximum 40.81 % for insecticide, and minimum 30.79 % and maximum 40.12 % for the herbicide, respectively. Insecticides containing

microcapsules were observed to be effective for two month against to 2 point red spider when applied to mint plants.

2019, xiii + 72 pages

Keywords: Microcapsulation, Pesticides, Polyurethaneurea



TEŐEKKÖR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR hocama teőekkürü bir borç bilirim.

Her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarım Prof. Dr. Meltem DİLEK, Doç. Dr. Arzu YAKAR ve arkadaşlarıma, tez çalışması boyunca laboratuvar imknı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim EROL'a, deney çalışmaları boyunca TGA cihazı kullanımında yardımlarını esirgemeyen Kimya bölümünden Doç. Dr. Sedat YURDAKUL'a, Biyomedikal bölümünden Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a ve laboratuvar teknikeri İbrahim YALÇINKAYA'ya teőekkr ederim.

'Tarımda Kullanılan Bazı Zirai İlaçların Poliüretanla Mikrokapsülasyonu' adlı yüksek lisans tezime ve 18.FEN.BİL.60 numaralı projeye yapılan desteklerden dolayı BAPK'ya ve tez yapım aşamasında kullanılan pendimethalin ve lamda-cyhalothrin maddelerinin temini için 'Biokon Kimya Ltd. şti' ilaç firmasına teőekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sevgi, saygı ve teőekkr ederim.

Hatice YILMAZ

AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Mikrokapsülasyon.....	5
2.2 Mikrokapsülasyon Teknikleri.....	7
2.2.1 Ara Yüzey Polimerizasyonu	8
2.2.2 Püskürterek Kurutma Yöntemi.....	8
2.2.3 Püskürterek Dondurma Yöntemi.....	9
2.2.4 Santrifüj Yöntemi.....	9
2.2.5 Akışkan Yatak Yöntemi.....	10
2.2.6 Faz Ayrımı Metodu (Koaservasyon yöntemi).....	12
2.2.7 İşlem Sürecinde (In-situ Polimerizasyonu).....	14
2.2.8 Ekstrüzyon Yöntemi.....	15
2.3 Tarımda Zararlılarla Mücadele	16
2.4 Mikrokapsüllerle Yapılan Çalışmalar	19
3. MATERYAL ve METOT.....	27
3.1 Materyal.....	27
3.1.1 Cihazlar ve Kimyasallar.....	27
3.2 Metot.....	28
3.2.1 Çekirdek Maddelerinin Su içerisinde Emülsifiye Edilmesi.....	28
3.2.2 Mikrokapsüllerin Oluşturulması	28
3.2.3 Mikrokapsülleme Verim.....	30

3.2.4 Mikrokapsüllerde İlaç Salımı.....	31
3.2.5 Mikrokapsüllerin UV Işını Altında İlaç Salımı.....	31
3.2.6 Üretilmiş Olan Mikrokapsüllerin Nane Bitkisine Uygulanması.....	32
3.2.7 Mirokapsüllerde Boyut Analizi	32
3.2.8 Optik Mikroskobu.....	32
3.2.9 TGA (Termo Gravimetrik Analiz) Analizi.....	33
3.2.10 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR).....	33
3.2.11 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi	33
4.BULGULAR.....	34
4.1 FT-IR Analiz Sonuçları.....	34
4.2 TGA Analiz Sonuçları.....	35
4.2.1 Herbisit (Pendimethalin) İçeren ve İçermeyen Mikrokapsüllerin TGA Sonuçları.....	35
4.2.2 İnsektisit (Lambda Cyhalothrin) İçeren ve İçermeyen Mikrokapsüllerin TGA Sonuçları.....	39
4.3 Mikrokapsüllerin Tane Boyut Analiz Sonuçları.....	42
4.3.1 5000.0 dev./dak. Hızında Yapılan Mikrokapsüllerin Grafiği.....	42
4.3.2 Karıştırma Hızlarının Kapsül Boyutuna Etkisi.....	44
4.3.3 Kapsüllerin Kontrollü Salımı.....	45
4.3.4 Mikrokapsülleme Verim.....	47
4.4 Kapsüllenen Pendimethalinin SEM Görüntüleri.....	49
4.5 Kapsüllenen Lambda-Cyhalothrinin SEM Görüntüleri.....	55
4.6 Mikrokapsülenmiş İnsektisit (Lambda-Cyhalothrin) Nane Bitkisi Üzerine Uygulanması.....	61
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	62
6. KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

dev./dak.	Dakikadaki devir sayısı
mL	Mililitre
nm	Nanometre
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

DBTL	Dibutyltin dilaurate
FAO	Gıda ve tarım örgütü
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HMDA	Hekza metilen diamin
HMDI	Hekza metilen diizosiyonat
HYD	Hidrazin monohidrat
KBr	Potasyum bromür
NP-10	Nonilfenol etoksilat
PEG-400	Polietilen glikol-400
PEG-4000	Polietilen glikol-4000
PÜÜ	Poliüretanüre
PVA	Polivinil alkol
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TDI	Touluen diizosiyonat
TGA	Termo gravimetrik analiz
TUAM	Teknoloji uygulama ve araştırma merkezi
Tween 80	Polisorbat 80
UV	Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi
WHO	Dünya sağlık örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Mikrokapsülün temel yapısı.....5
Şekil 2.2	Mikrokapsüllerin morfolojisi.....6
Şekil 2.3	Püskürterek kurutma yöntemi.....8
Şekil 2.4	Santrifüj yöntemine göre mikrokapsülasyon.....10
Şekil 2.5	Yukarıdan (a), aşağıdan (b) ve teğetsel püskürtmeli (c) akışkan yatak yatak yöntemleri ile mikrokapsülasyonun şematik gösterimi.....11
Şekil 2.6	Faz ayırım metodu (koazervasyon yöntemi).....13
Şekil 2.7	Koazervasyon yöntemi ile mikrokapsül hazırlanması.....14
Şekil 2.8	İşlem sürecinde polimerizasyonu ile mikrokapsül oluşumu.....15
Şekil 2.9	Ekstrüzyon yönteminin şematik gösterimi.....16
Şekil 2.10	Mikrokapsülasyonu yapılan insektisit ve herbisit kimyasal yapısı18
Şekil 2.11	İki noktalı kırmızı örümcek (Tetranychus urticae).....18
Şekil 2.12	İki noktalı kırmızı örümceğin bitki üzerinde ağ örmesi.....19
Şekil 3.1	Mikrokapsülleri oluşturma düzeneği.....29
Şekil 3.2	Mikrokapsüllerin poli (üretan ve üre) kabuğunun oluşum reaksiyonları.....30
Şekil 3.3	Mikrokapsüllere UV ışınları verilmesi.....32
Şekil 4.1	Boş kapsüllerin IR spektrumu.....34
Şekil 4.2	Toluendiizosiyant (TDI) ve herbisit/insektisit içermeyen kapsülün FT-IR spektrumu.....35
Şekil 4.3	Çeper yapısında PEG-400 bulunan, herbisit içeren ve herbisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği36
Şekil 4.4	Çeper yapısında propil glikol bulunan, herbisit içeren ve herbisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.....37
Şekil 4.5	Çeper yapısında bütil glikol bulunan, herbisit içeren ve herbisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.....37
Şekil 4.6	Çeper yapısında etil glikol bulunan, herbisit içeren ve herbisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.....38
Şekil 4.7	Çeper yapısında PEG-400 bulunan, insektisit içeren ve insektisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.....39
Şekil 4.8	Çeper yapısında propil glikol bulunan, insektisit içeren ve

	insektisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.....	40
Şekil 4.9	Çeper yapısında bütül glikol bulunan, insektisit içeren ve insektisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.....	40
Şekil 4.10	Çeper yapısında etil glikol bulunan, insektisit içeren ve insektisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.....	41
Şekil 4.11	Etil glikol, bütül glikol, PEG-400 ve propil glikol ile yapılan pendimethalinli mikrokapsüllerin tane boyut dağılımları.....	42
Şekil 4.12	Etil glikol, bütül glikol, PEG-400 ve propil glikol ile yapılan lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin tane boyut dağılımları.....	43
Şekil 4.13	Pendimethalin içeren kapsüllerin zamanla salımı.....	46
Şekil 4.14	PEG-400, propil glikol, bütül glikol ve etil glikol ile yapılan pendimethalin mikrokapsüllerin yüzde verimleri.....	47
Şekil 4.15	PEG-400, propil glikol, bütül glikol ve etil glikol ile yapılan lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin yüzde verimleri	48
Şekil 4.16	Çeper maddesinde PEG-400 içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü.....	49
Şekil 4.17	Çeper maddesinde PEG-400 içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....	49
Şekil 4.18	Çeper maddesinde PEG-400 içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....	50
Şekil 4.19	Çeper maddesinde propil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü.....	50
Şekil 4.20	Çeper maddesinde propil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....	51
Şekil 4.21	Çeper maddesinde propil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....	51
Şekil 4.22	Çeper maddesinde bütül glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü.....	52
Şekil 4.23	Çeper maddesinde bütül glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....	52
Şekil 4.24	Çeper maddesinde bütül glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün	

	SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....	53
Şekil 4.25	Çeper maddesinde etil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü.....	53
Şekil 4.26	Çeper maddesinde etil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....	54
Şekil 4.27	Çeper maddesinde etil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....	54
Şekil 4.28	Çeper maddesinde PEG-400 içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü.....	55
Şekil 4.29	Çeper maddesinde PEG-400 içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....	55
Şekil 4.30	Çeper maddesinde PEG-400 içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....	56
Şekil 4.31	Çeper maddesinde propil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü.....	56
Şekil 4.32	Çeper maddesinde propil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....	57
Şekil 4.33	Çeper maddesinde propil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....	57
Şekil 4.34	Çeper maddesinde bütil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü.....	58
Şekil 4.35	Çeper maddesinde bütil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....	58
Şekil 4.36	Çeper maddesinde bütil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....	59
Şekil 4.37	Çeper maddesinde etil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü.....	59
Şekil 4.38	Çeper maddesinde etil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.....	60
Şekil 4.39	Çeper maddesinde etil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün	

	SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.....	60
Şekil 4.40	üzerinde iki noktalı kırmızı örümcek bulunan nane yapraklarına lambda- cyhalothrin kapsülleri uygulanan ve uygulanmayan bitki yapraklarının görüntüsü.....	61



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Mikrokapsülasyonda kullanılan örnek polimerler	6
Çizelge 2.2 Mikrokapsülasyon teknikleri	7
Çizelge 2.3 Mikrokapsülasyon teknikleri ile elde edilen kapsüllerin boyutları.....	7
Çizelge 3.1 Değişik oranlarında hazırlanmış PÜÜ (izosiyanat/ polialkol/ poliamin) mol değerleri	29
Çizelge 4.1 Değişik karıştırma hızlarının pendimethalinli mikrokapsüllerin boyutu üzerine etkisi.....	44
Çizelge 4.2 Değişik karıştırma hızlarının pendimethalinli mikrokapsüllerin boyutu üzerine etkisi.....	44
Çizelge 4.3 Pendimethalin içeren mikrokapsüllerin salım yüzdeleri.....	45
Çizelge 4.4 Lambda-cyhalotrin içeren mikrokapsüllerin salım yüzdeleri.....	45

1. GİRİŞ

Günümüzde ilaç, tarım, kozmetik, gıda, tekstil ve inşaat endüstrilerinde yüksek miktarda paralar harcamaktadır. Rekabet ortamının yüksek ve zor olduğu bu endüstrilerde başarı elde edebilmek için ürünlerin hem ekonomik bir şekilde üretilebilmesi hem de ürünlere yenilik kazandırılması lazımdır. Çağımızda teknolojinin gelişmesiyle birlikte inovasyon ürünlerinde de hızlı değişimler görülmektedir. Bu inovasyon ürünlerinde; tüketicinin istekleri doğrultusunda ekonomik ve estetik özelliklerinin olmasının yanı sıra fonksiyonel özelliklerinde ürüne değer katarak pazar payının arttırmaktadır (Ocak 2010). Bunu sağlayan yöntemlerden biri de mikrokapsülasyon yöntemidir. Üretilen mikrokapsülasyonlu ürünlere yeni bir bakış açısı kazandırarak, ürünlerin katma değerinin artması sağlanmıştır.

Mikrokapsülasyon yöntemiyle üretilen mikrokapsüller küçük partiküller olup boyutları 1-1000 µm arasında değişmektedir. 1 µm'den küçük kapsüllü yapılara nanokapsül, 1000 µm'den büyük kapsüllere ise makrokapsül adı verilmektedir. Bunun yanı sıra ticari kapsüllerin boyutları ise 3-800 µm arasında değişmektedir. Mikrokapsüllü yapılar; içerisinde kapsüllenecek çekirdek madde ile doğal veya sentetik polimerlerden yapılmış olan bir kabuk maddesine sahip yapılardır. Kapsüllenmiş maddeye çekirdek veya aktif madde, çekirdek maddeyi kaplayan maddeye ise kabuk veya duvar maddesi adı verilmektedir. Mikrokapsülasyon; katı veya sıvı bir polimerle sıvı, katı ya da gaz maddesinin etrafını katı bir duvar maddesi ile kaplama işlemidir. Bununla birlikte kapsül duvarındaki maddeler ile çekirdek maddesi etkileşime girmemelidir (Erkan 2008, Thies 1996).

Aktif maddelerin mikrokapsüllenmesinin değişik amaçları ve nedenleri vardır. Bunlar;

- Çekirdek maddesinin salınımını kontrol etmek (salınım hızını geciktirmek ya da arttırmak)
- Kararlılığını arttırmak

- Toksitesi yüksek malzemeleri güvenli bir şekilde taşımak
- Çekirdek maddesindeki kötü tat ve kokuları gizlemek
- Çevresel şartlardan korumak (mikroorganizma, nem, sıcaklık ve zararlı UV ışınları)
- Biyolojik elverişliliği arttırmak
- İlacın tahriş etkilerinden korumak
- Sıvı maddeleri daha kolay taşınması için katı hale getirmek
- Uçucu özelliğe sahip maddelerin (örneğin esans ve uçucu yağlar) uçuculuğunu engellemektir.

Bu gibi nedenlerle maddelerin kapsüllemesiyle madde hem dış etkenlere karşı korumuş hem de raf ömrü uzatılmış olur (Ghosh 2006, Alic *et al.* 2012).

Mikrokapsüllemenin bu özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanımı mevcuttur. Bunlar; kozmetik, tıp, tekstil, inşaat, boya, yangın geciktirici, deterjan, sabun, zirai ve tarım endüstrileridir.

Dünya nüfusu sürekli olarak artmakta ve 2050 yılının sonunda 9 milyara ulaşması beklenmektedir. Hızla büyüyen bu nüfusun gıda taleplerini karşılamak için daha verimli tarım uygulamalarının yapılması gerekmektedir (Yearla and Padmasree 2016). Bu tarım uygulamalarında bitkiyi geliştirmeye ve korumaya yönelik kullanılan insektisit ve herbisit ürünlerinin kullanımı giderek artmaktadır. İnsektisitler bitkileri zararlı organizmalardan engellemek, korumak ve ürünün kalitesini arttırmaya yönelik kullanılan kimyasal maddelerdir. İnsektisitler kimyasal bir madde olabileceği gibi, virüs ya da bakteri gibi biyolojik bir ajanda olabilmektedir. Ancak bunlar arasında kimyasal maddelerin kullanım oranları % 95 civarındadır. Herbisitler ise; tarımda ışık, besin maddeleri ve çok yıllık yabancı otları kontrol etmek veya gelişimini engellemek için kullanılan kimyasal maddelerdir.

Dünya üzerinde tarım ilaçlarının yıllık üretimi 3 milyon ton, satış geliri ise 25 ile 30 milyar dolar arasındadır. Türkiye de ise bu kullanım oranı 33 bin ton olup geliri 230-250 milyon dolar arasında değişmektedir. Tarımda mücadele için insektisit veya herbisit kullanılmadığı takdirde verim oranı % 60'lara kadar düşmektedir. Bu nedenle ürünlerde verimliliği arttırmak, ürün kaybına neden olan zararlı mikroorganizmaları ortadan kaldırmak için zirai ilaçların dünyada olduğu gibi Türkiye de de kullanılması zorunlu hale gelmiştir (Tiryaki vd. 2010).

Geleneksel tarım ilaçlamaları, kimyasalların hedef bölgeye püskürtme veya yayma yoluyla uygulanması biçimidir (Akelah 1996). Bu yöntemle uygulanan zirai ilaçların % 90'ı; buharlaşma kaybı, yüzey akıntısı, sızıntı, fotoliz, hidroliz ve aktif bileşen bozunması nedeniyle hedef alanlarda etkileri düşük olmaktadır. Optimum etkiyi elde edebilmek için, insektisitleri ve herbisitleri tekrar tekrar yüksek miktarlarda tarım arazisine püskürterek uygulanması gerekmektedir. Bu tür ilaçlamalarda, toprağa yüksek konsantrasyonlarda zararlı kimyasal verilerle çevreyi kirletmekte, ekolojik sistemlere zarar vermekte, yeraltı sularını kirletmek ve biyolojik çeşitlilik kaybı oluşturmaktadır. Bu çevre kirlenmelerine örnek olarak; 1986 yılında ABD çevre koruma ajansının verilerine göre tarımda kullanılan en az 17 pestisit, 23 eyaletin yeraltı sularında tespit edilmesidir (Patil *et al.* 2015).

Tarımda kullanılan zirai ilaçların çevreye verdiği zararları en aza indirmek, tarımda verimliliği arttırmak ve uygulama maliyetlerini azaltmaya yönelik modifiye salım sistemlerinin kullanımı yönünde artan bir eğilim var. Zirai ilaçları uygun bir taşıyıcı ile kontrollü salım sistemi oluşturarak kullanım alanları arttırılabilir (Dowler *et al.* 1999, Barraclough *et al.* 2005, Patil *et al.* 2015).

Tarım ilaçlarının kapsüllenmesinin amaçları arasında güvenlik ve tasarruf sağlamakla birlikte, insektisitlerin işçiler ve kullanıcılar için daha güvenli bir ortam hazırlamaktadır. Ayrıca üretilen kapsüllerin uygulanmasını sağlayarak hedef organizmalar ve çevre üzerindeki zararlı etkiler azaltmaktadır (Elbahri and Taverdet 2005).

Mikrokapsüllerin üretimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kapsülleme yöntemlerinden bazıları; arayüzey polimerizasyonu, koaservasyon, santrifüj, faz ayırma metodu, ekstrüzyon yöntemi, spreyle kurutma ve arayüzey polimerizasyonudur (Patil *et al.* 2015). Bu yöntemler arasında arayüzey polimerizasyonu, zirai ilaçların mikrokapsüllemesi için oldukça uygun olup yüksek kapsülleme verimi poliüretanüre ile sağlanabilmektedir.

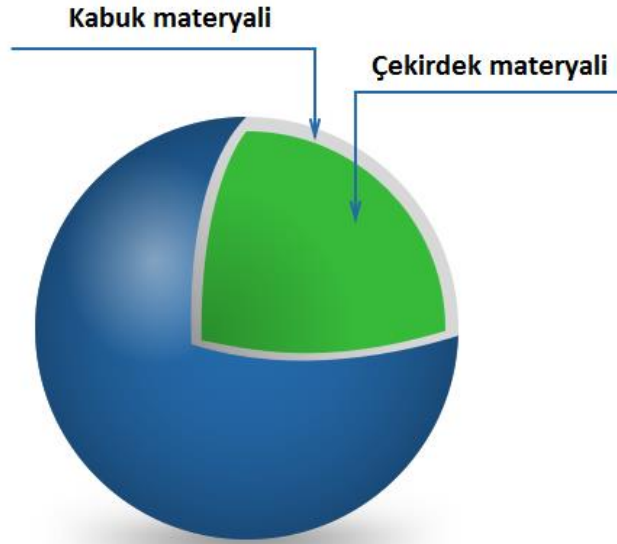
Poliüretanüre, kontrollü salım sistemlerinde yoğun olarak uygulanan kapsülleyici sentetik polimer malzemelerindendir. Literatürde, klorpyrifos, lambda-cyhalothrin, permetrin, pendimethalin değişik kapsülleme maddelerinin yanı sıra çoklukla poliüretanüre ile kapsüllemiştir. Poliüretanüre (PÜÜ) kapsüllerinde genellikle izosiyanat olarak toluen diizosiyanat kullanılmaktadır (Takahashi *et al.* 2008, Scarfato *et al.* 2007, Hedao *et al.* 2014, Patil *et al.* 2015).

PÜÜ kabuğunda çokça toluen-2,4 diizosiyanat (TDI), difenilmetan diizosiyanat (MDI) veya izoforon diizosiyanat (IPDI) gibi izosiyanatlar kullanılır. Bu maddelerin içermiş olduğu izosiyanat grubu kolaylıkla amin ve hidroksil grupları ile reaksiyona girdiği için arayüzey polimerizasyon yönteminde sıklıkla tercih edilmektedir (Pepperman *et al.* 1991, Dailey *et al.* 1993, Patil *et al.* 2015).

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Mikrokapsülasyon

Mikrokapsülasyon sonucunda elde edilen maddelere mikrokapsül adı verilmektedir. Mikrokapsülün dış tarafında polimerik bir duvar ve duvar tarafından kaplanmış (etrafı çevrilmiş) etkin madde (çekirdek maddesi) bulunmaktadır. Çeper maddesi olarak kullanılan polimerler sentetik veya doğal polimerlerden oluşmaktadır. Bu polimerlerin yaygın olarak kullanılanları çizelge 2.1’de verilmektedir. Mikrokapsülün yapısı Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Kapsüllenen maddeye çekirdek, maddeyi koruyan dış maddeye ise kabuk veya çeper maddesi denilmektedir. Mikrokapsülasyonda verimli ve etkili kapsülleme için çekirdek maddesinin yoğunluğu, yüzey alanı, erime noktası, çözünürlük, uçuculuk, kristallenme ve akışkanlığı, kaplama materyalinin konsantrasyonu, çalışma sıcaklığı ve kapsülleme metodu önem göstermektedir (Güler 2015, Çayır 2016).



Şekil 2.1 Mikrokapsülün temel yapısı (İnt.Kyn.1).

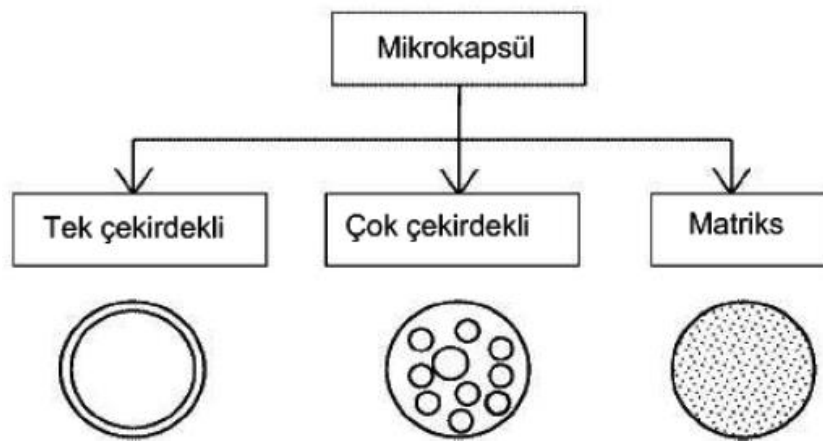
Kapsüllemenin amacı, çekirdek maddesini nem, hava, ışık ve mikroorganizma gibi dış etkilerden korumakla birlikte, istenilmeyen dış etkilerin yanı sıra bir arada buldukları maddelerin fiziksel ve kimyasal etkilerden de korumuş olmaktadır. Mikrokapsülasyonda

yaygın olarak kullanılan etken maddeler kozmetik, ilaç, zirai kimyasallar, tekstil, ısı tutucular ve gıda maddeleridir (Erkan 2008).

Çizelge 2.1 Mikrokapsülasyonda kullanılan bazı polimerler (Erkan 2008).

Doğal Polimerler		Sentetik Polimerler	
Agar agar	Kitosan	Silikonlar	Polivinil alkol
Jelatin	Nişasta	Poliamid (nylon)	Poliamidler
Pektin	Arap zamkı	Poliüretan	Selüloz nitrat
CMC	Melamin formaldehit	Polimetakrilat	
Sodyum aljinat	Kazein	Poliyeten	

Mikrokapsüller tek çekirdekli, çok çekirdekli veya matris yapıda olabilmektedirler. Tek çekirdekli olan mikrokapsüller de aktif madde bir kabuk tarafından sarılırken çok çekirdekli olan mikrokapsüllerde ise çekirdek materyali mikrokapsül içerisinde farklı kısımlarda toplanmış olup etrafı kabuk materyali tarafından sarılmaktadır. Matris tipi mikrokapsüllerde çekirdek materyali kabuk materyali içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Yukarıda belirtilen kapsül yapılarının şekilleri Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Ghosh 2006, Güler 2015).



Şekil 2.2 Mikrokapsüllerin morfolojisi (Ghosh, 2006).

2.2 Mikrokapsülasyon Teknikleri

Mikrokapsülleri elde edebilmek için literatürde birçok mikrokapsülasyon yöntemi bulunmaktadır. Bu kaynaklar incelendiğinde, mikrokapsül elde etme yöntemlerinin fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak ikiye ayrıldığı görülmüştür. Çizelge 2.2’de çok sık kullanılan kimyasal ve fiziksel kapsülleme teknikleri ve Çizelge 2.3’de ise bu metotlarda elde edilen kapsüllerin boyutları verilmektedir. Mikrokapsülasyon tekniği seçiminde parçacık boyutu, çekirdek maddesi farklılığı, kapsülün çeper boyutu, çeper maddesinin geçirgenliği gibi özellikler göz önüne alınarak yapılmaktadır.

Çizelge 2.2 Mikrokapsülasyon teknikleri (Ocak 2010).

Kimyasal Yöntemler	Fiziksel Yöntemler
Ara Yüzey Polimerizasyonu	Püskürterek Dondurma
İşlem Sürecinde Polimerizasyon	Püskürterek Kurutma
Faz Ayrımı Metodu	Akışkan Yatak
Kompleks Koaservasyon	Santrifuj Yöntemi
Basit Koaservasyon	

Çizelge 2.3 Mikrokapsülasyon Teknikleri ile elde edilen kapsüllerin boyutları (Ghosh 2006, Erkan 2008).

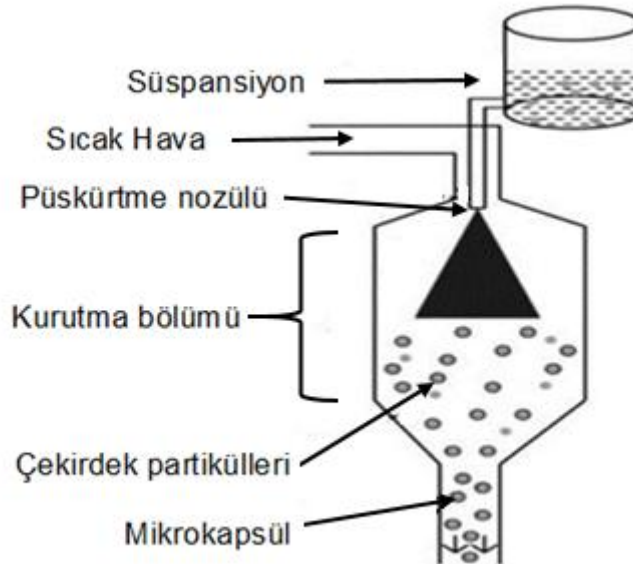
Mikrokapsülasyon Tekniği	Partikül Boyutu (μm)
Püskürterek Kurutma	5–5000
İşlem Sürecinde Polimerizasyon	0.5–1100
Akışkan Yatak Mikrokapsülasyon	20–1500
Döner Disk Metodu	5–1500
Ara Yüzey Polimerizasyonu	0.5–1000
Ekstrüder	250–2500
Koaservasyon	2–1200

2.2.1 Ara Yüzey Polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonunda, birbiri ile karışmayan iki sıvı faz içerisinde çözülmüş olan farklı monomerlerin, yağ/su (O/W) veya su/yağ (W/O) fazlarının ara yüzeyinde birbiri ile reaksiyona girerek çekirdek fazını hapsedecek şekilde kabuk oluşturması olarak tanımlanır. Emülsiyonların oluşturulabilmesi için ortamın durumuna göre uygun bir emülsifiye edici maddenin ilave edilmesi gerekmektedir. Polimerizasyonun süresi, monomerlerin konsantrasyon ve reaktifliğine, ortamın sıcaklığına ve pH'ına bağlıdır (Kaş 2002, Erkan 2008, Ocak 2010).

2.2.2 Püskürterek Kurutma Yöntemi

Şekil 2.3'de gösterilen püskürterek kurutma yönteminin düşük maliyeti sebebiyle özellikle kokuların, yağların, ısıya duyarlı besinlerin, tad vericilerin ve eczacılık alanında ilaç maddelerinin kapsülasyonunda kullanılmaktadır. Bu yöntemde, aktif parçacıklar polimer çözeltisi içerisinde disperse edilir ve belirli bir konsantrasyonda kurutma bölümüne püskürtülür.



Şekil 2.3 Püskürterek kurutma yöntemi (Ghosh 2006, Ocak 2010).

Çekirdek maddesini kaplayan kabuk materyali, sıcaklık ile kullanılan çözücünün uzaklaştırılmasıyla sertleştirilir. Çok çekirdekli ve matriks tipli mikrokapsüller bu yöntemle elde edilebilmektedir. Kabuk materyali olarak genellikle suda çözünebilir polimerler kullanılmaktadır. Bu yöntemde kabuk ve çekirdek madde oran konsantrasyonu, viskozite ve başlangıç çözeltisinin sıcaklığı kapsüllerin oluşumdaki özelliklerini etkilemektedir.

Mikrokapsüllerin boyut dağılımı birçok parametrelere bağlı olmakla beraber genellikle bu yöntemde boyutları 100 µm'den küçük kapsüller elde edilir. Püskürterek kurutma yöntemi diğer kapsülasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında basit ve sürekli bir proses olduğundan mikrokapsüllerin bu yöntemle üretilmesi avantaj sağlamaktadır (Ré 1988).

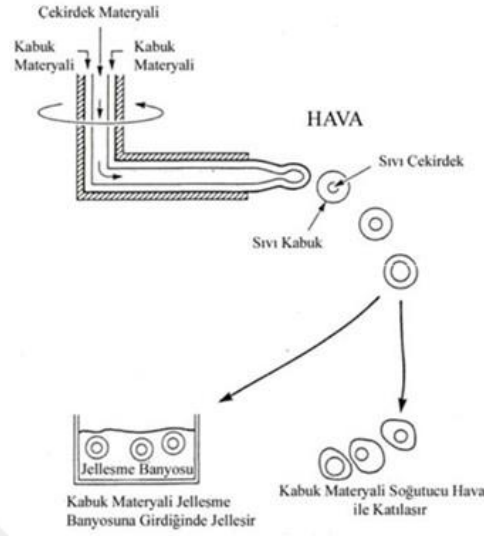
2.2.3 Püskürterek Dondurma Yöntemi

Püskürterek kurutma yöntemi ile püskürterek dondurma yöntemi aynı esasa dayanmaktadır. Ancak püskürterek kurutma yönteminde, püsküren kapsül damlacıklarının kurutma bölgesinde ısı ile karşılaştığında çekirdek maddesinin bulunduğu çözücünün uzaklaştırılması sonucu kaplama meydana gelmektedir. Püskürterek dondurma yönteminde ise, ısı ile erimiş halde bulunan kabuk maddesinin içerisindeki çekirdek maddesi (katı veya sıvı) dağılmış durumda bulunmaktadır. Sıcak karışım soğuk kazana püskürtüldüğünde, çekirdek maddesini kaplayan kabuk materyali donarak çekirdeği kaplamaktadır (Ghosh 2006).

2.2.4 Santrifüj Yöntemi

Mikrokapsülleme yöntemi olarak santrifüj yöntemi, birbiri içerisinde karışmayan iki sıvıyı dönen memeciklerden geçirerek kapsülasyon sağlanır. Memeciklerden çıkan kapsüllerin kabuk materyali hızla soğuyarak katılaşır ve etkin maddenin etrafını kaplanmış olur. Kaplama maddesinin erimiş halde göreceli olarak düşük viskoziteye sahip olması,

soğutma sırasında hızlı kristalizasyonunu sağlar. Çekirdek maddesi olarak en uygun olanlar sulu çözeltiler gibi polar yapıdaki çözeltilerdir.



Şekil 2.4 Santrifüj yöntemine göre mikrokapsülasyon (Ghosh 2006, Erkan 2008).

2.2.5 Akışkan Yatak Yöntemi

Akışkan yatak yöntemi aynı zamanda Wurster yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Toz halindeki etkin madde akışkan yatak kullanılarak havada süspansiyon edilir. Üzerine kapsülün kabuk maddesini oluşturacak çözelti (süspansiyon ve emülsiyon halde) püskürtülür. Kaplama maddesinin çekirdek materyalini kaplaması, çözücünün uzaklaştırılmasıyla sağlanır. Bu yöntemde kaplama maddesi olarak reçine, zambak, stearil alkol, metil selüloz, selüloz asetat, ftalat, etil selüloz ve mumlar kullanılmaktadır. Akışkan yatak yönteminin diğer kapsülleme yöntemlerine göre avantajları mevcuttur. Bunlar; her şekildeki partikülün kapsülasyonu, üretim kapasitesinin yüksek olması ve uygun kurutma koşulları bu yöntemin avantajlarındandır. Bununla birlikte, 75 µm'den küçük partiküllerin kaplanması dispersiyon gücüne bağlıdır.

Akışkan yatak yöntemi; en uygun ısı değişimi ile katı veya gözenekli partiküllerin kapsülasyonunda kullanılmaktadır. Sıvı kaplama maddesi tanecikler üzerine püskürtülür ve hızlı buharlaşma yardımı ile partiküller üzerinde bir kabuk oluşturulur. İsteğe göre

kabuk maddesinin kalınlığı ayarlanabilmektedir. Üç tip akışkan yatak kaplayıcı sistemi mevcut olup bunlar; yukarıdan, aşağıdan ve teğetsel püskürtmedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Yukarıdan (a), aşağıdan (b) ve teğetsel püskürtmeli (c) akışkan yatak yöntemleri ile mikrokapsülasyonun şematik gösterimi (Ghosh 2006, Ocak 2010).

Yukarıdan püskürtmeli akışkan yatak yönteminde, akışkan yatak üzerinden aşağıya doğru kaplanacak maddenin püskürtülmesi, katı veya gözenekli parçacıkların kaplama bölgesine doğru hareket etmesi ile gerçekleşmektedir. Kaplama materyali ve parçacıkların ters yönde akışları kapsülasyonun verimini arttırmaktadır. Aşağıdan ve teğetsel püskürtmeli yöntemlere oranla yukarıdan püskürtmeli akışkan yatak yöntemi daha fazla kapsül ve daha yüksek kapsülasyon verimi sağlamaktadır.

Aşağıdan püskürtmeli akışkan yatak yöntemi, Prof. D.E. Wurster tarafından geliştirilmiştir. Bu yüzden aşağıdan püskürtmeli akışkan yatak yöntemi “Wurster Kaplama” yöntemi olarak da bilinir. Bu kaplama yöntemi bölümünde delikli alt plaka ve silindirik nozül kullanılmaktadır. Silindirik nozül kaplama materyalinin püskürtülmesi amacı ile kullanılmaktadır. Delikli alt plakadan yukarıya hareket eden parçacıklar nozül bölgesinde kaplayıcı madde ile kaplanmaktadır. Kaplama maddesinde kullanılan çözünenin soğutulması veya buharlaştırılması ile parçacık yüzeyine tutunmakta ve parçacıklar kapsüllenmektedir. Bu süreç istenilen boyut, ağırlık ve kalınlığın elde edilmesine kadar sürdürülmektedir. Bu yöntem zaman alıcı bir yöntem olmasına rağmen çok tabakalı kaplama işlemi sayesinde parçacıkların bozulması azaltılmaktadır.

Teğetsel püskürtmeli akışkan yatak yönteminde, kaplama bölgesinin altında kaplama alanı ile aynı boyutlara sahip dönen bir disk içermektedir. İşlem sırasında disk, kabın duvarı ile aralık yaratacak şekilde yükselmektedir. Kaplama maddesinin gönderileceği, dönen disk üzerine teğetsel püskürtme yerleştirilmiştir. Parçacıklar boşluktan püskürtme alanına gönderilir ve böylelikle kaplama gerçekleştirilmiş olmaktadır. Bu yöntemde yüksek kapsülasyon verimi en kısa mesafede elde edilmektedir (Ocak 2010).

2.2.6 Faz Ayrımı Metodu (Koaservasyon yöntemi)

Faz ayırım metoduna ilk yaklaşım, kısmi çözünmeyen homojen polimer çözeltisinde yoğun polimer fazı (koaservat) ve düşük polimer fazında (koaservasyon ortamı) faz ayrışmasının farkına varan Bungenberg ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bungenberg ve arkadaşları metodu “koaservasyon” olarak adlandırmışlardır. Başka literatürde ise koaservasyon metoduna 1930 yılında ilk keşfeden kişilerin ise Jong ve Kruyt tarafından olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bu yöntemi mikrokapsüllerin endüstriyel üretime uyarlandığı ilk yöntem olduğu ifade edilmiştir (Weinbreck *et al.* 2003, Ghosh 2006).

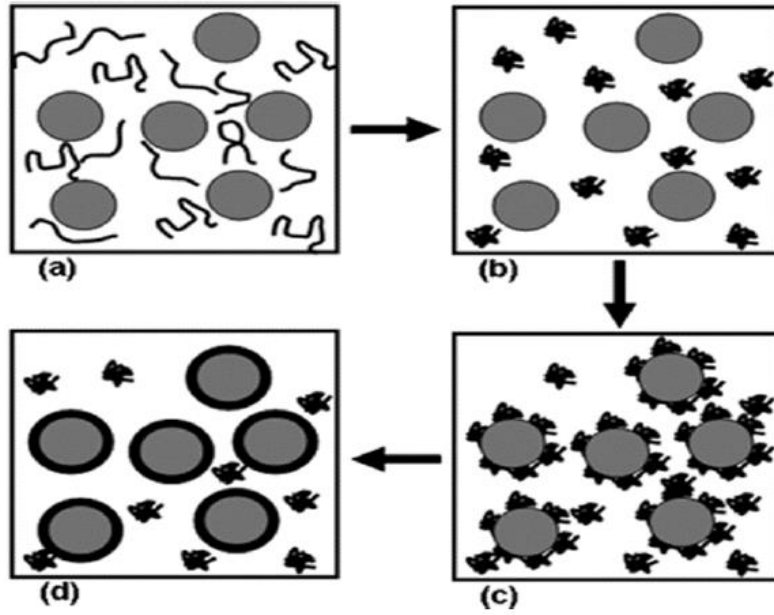
Koaservasyon yöntemi basit ve kompleks koaservasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Basit koaservasyon tek bir kolloid ile, kompleks koaservasyon ise birden fazla kolloid ile yapılmaktadır. Faz ayrışmasının gerçekleşmesi dışında bu iki yöntem içinde mikrokapsül oluşum yöntemi benzerlik göstermektedir. Basit koaservasyonda faz ayrışımı sırasında, ortama çözügen ilavesi gerekirken, kompleks koaservasyonun iki zıt yüklü polimer arasında kompleks oluşumu gerçekleşmektedir.



Şekil 2.6 Faz ayırım metodu (koazervasyon yöntemi) (Çayır 2016).

Basit koazervasyon yapımında, tuz, alkol gibi suya ilgisi yüksek olan maddelerin eklenmesiyle gerçekleşmektedir. Eğer çözücü, tuz, sıcaklık ve pH uygun oranlarda seçilmiş ise herhangi bir sulu polimer çözeltisi basit koazervasyona uğramaktadır. Eklenen maddelerden biri kolloid damlacıklar açısından seyreltik, diğeri ise yoğun iki fazın oluşmasına neden olmaktadır. Ayrı fazların oluşmasından dolayı polimer katılarak aktif maddenin etrafını sarmaktadır. Polimer ve sisteme göre ek çapraz bağlayıcılar yardımıyla kaplayıcı sertleştirilmektedir (Erkan 2008).

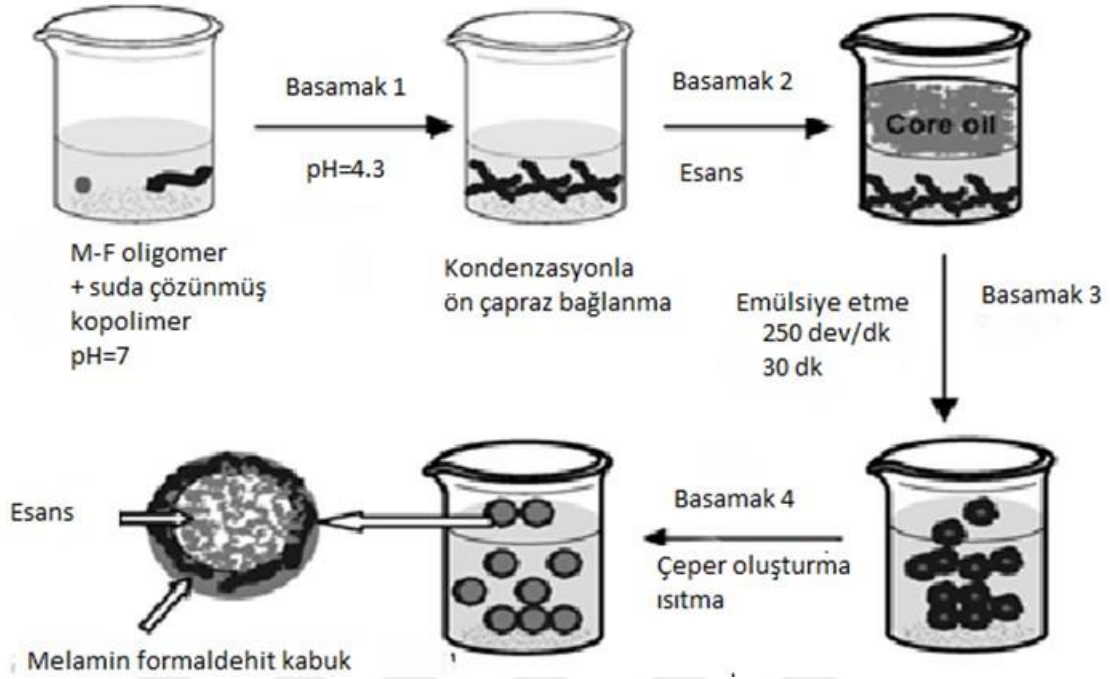
Kompleks koazervasyonda, hidrofilik (suyu seven) kolloidin sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra ortama farklı yükteki ikinci kolloid ilave edilmektedir. Kolloidlerin çekirdek madde etrafına toplanması ikinci kolloidin eklenmesinden sonra gerçekleşmektedir. Böylece kompleks koazervasyona göre mikrokapsülasyon gerçekleşmektedir (Ocak 2010, Topbaş 2011).



Şekil 2.7 Koaservasyon yöntemi ile mikrokapsül hazırlanması (Erkan 2008, Ocak 2010).

2.2.7 İşlem Sürecinde (İn-situ Polimerizasyonu)

Bu metotta monomerlerden veya oligomerlerden en çok kullanılanı melamin formaldehit, üre melamin formaldehit ve üre-formaldehittir. Bu polimerizasyon yönteminde, ilk adım yağ-su (O/W) emülsiyonu yapmakla başlar. Kapsüllenecek çekirdek maddesi, emülsifiye edici madde eşliğinde yüksek devirde karıştırılan su fazı içinde emülsifiye edilir. İkinci aşama olarak ön polimerler (oligomerler) emülsifiye edilmiş çözeltiliye eklenip, pH'ı ayarlanarak ve sıcaklık artırılarak polimerleşme reaksiyonu başlatılmış olur. Ön polimerler yerine direk monomerler de kullanılabilir (Fabien 2011).



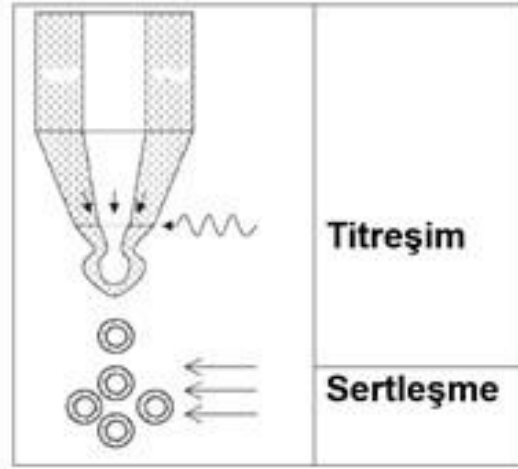
Şekil 2.8 İşlem sürecinde polimerizasyonu ile mikrokapsül oluşumu (Çayır 2016).

İşlem süreci polimerizasyon yöntemi, arayüzey polimerizasyonu oldukça benzerlik göstermektedir. Arayüzey polimerizasyonunda monomer reçineleri her iki fazda bulunmaktadır ve polimerizasyon reaksiyonu kapsülasyon reaktörünün içerisinde meydana gelmektedir. Ancak işlem süreci polimerizasyonunda aktif maddenin olduğu fazda reaktif ajan bulunmamaktadır. Polimerizasyon sadece sürekli fazda ve dispers aktif madde ile sürekli fazın oluşturduğu arayüzeyin devamlı faz kısmında gerçekleşir. Düşük molekül ağırlığındaki ön polimerin polimerleşmeye başlamasıyla boyut büyümekte ve çekirdek maddesinin üzerine çökmekte ve böylece kapsülasyon oluşmaktadır.

2.2.8 Ekstrüzyon Yöntemi

Ekstrüzyon yönteminin çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Yöntemde kapsüllenecek çekirdek maddesi ve kaplama maddesi akışkan formda aynı merkezli tüpe doğru pompalanır ve damlacık formunu alan maddeler titreşim altında elde edilir. (Şekil 2.9). Ardından kaplama maddesi çapraz bağlayıcılar, soğutma ve çözücü uzaklaştırılması

ile sertleştirilir. İşlem optimizasyonu için geliştirilmiştir olan farklı tipte ekstrüzyon nozülleri bulunmaktadır (Ghosh 2006).



Şekil 2.9 Ekstrüzyon yönteminin şematik gösterimi (Ghosh 2006, Ocak 2010).

2.3 Tarımda Zararlılarla Mücadele

Tarımda zararlı organizmalarla mücadele etmek veya azaltmak amacıyla kullanılan kimyasal maddelere pestisit adı verilir. Pestisitler kimyasal, biyolojik ajan, antibakteriyel veya bu yöntemler gibi başka yöntemlerde olabilmektedir. Tarımsal zararlılardan bazıları; virüsler, solucanlar, haşereler, mikroorganizmalar ve istenmeyen bitkilerdir. Pestisit kullanımı tarımda zararlılarla mücadelede faydalı olsa da, pestisitlerin bazıları insanlar ve hayvanlar için zararlı olabilmektedir.

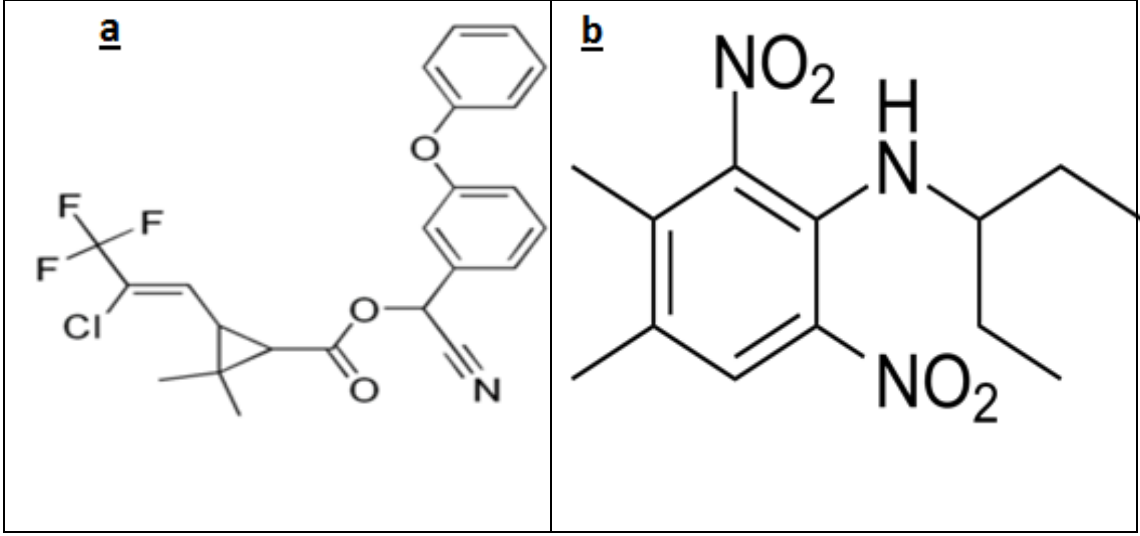
Tarımsal ilaçlamada kullanılan kimyasalların etken maddeleri, bazı katkı maddeleriyle birlikte homojen bir karışım elde edilmesine formülasyon denilmektedir. Formülasyonu uygulamak, çevre ve insan sağlığı ve ekonomik üretim için gereklidir. Formülasyon emülgatör, etken madde, katkı maddeleri ve yardımcı maddelerden oluşmaktadır. Pestisit kararlı, çevreye zararsız, etkili, hedefe dönük toksik, aktif, güvenli, kolay dönüştürülebilmesi ve ucuz olmalıdır. Gıda ve tarım örgütü (FAO) ve dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından pestisitlerin özellikleri belirlenmiş ve metotlar önerilmiştir.

Herbisitler tarımda istenmeyen bitkileri öldüren veya gelişimini yavaşlatan kimyasal ilaçlardır. Herbisitler bitkinin; aminoasit yapısını bozma, fotosentez yapmasını engelleme, kök, gövde ve yaprak gelişimlerini bozup yok etmeyi amaçlayarak kullanılmaktadır. Bazı kimyasal maddeler gibi herbisitlerde suda, toprakta birikebilme özelliklerinden dolayı canlılara zararı olduğundan kullanım açısından üzerinde durulması gereken bir maddedir ve titizlikle kullanılması gerekmektedir. Herbisit kimyasalları insanlarda teratojen (üreme sistemi bozukluğu), kanserojen ve mutajen (genetik bozukluklar) gibi hastalıklara yol açabilmektedir (Gökçe 2019).

Kimyasal yapısı Şekil 2.10'da verilen pendimethalin, çeşitli tarımsal bitkilerde yabancı otların ortaya çıkmasından önce ve sonra, kontrol edilmesinde kullanılan bir herbisittir. Günümüzde kullanılan herbisitlerin çoğu, sudaki çözünürlüklerinin düşük olması, ışıkta kolaylıkla parçalanmaması, çevrede birikim yapması, yeraltı sularına karışması ve akarsular vasıtasıyla gölleri kirleterek ortamda bulunan canlılar için problemler teşkil etmektedir.

Zararlı böceklerle karşı kullanılan insektisitler bir pestisit çeşididir. Tarımda sıklıkla karşılaşılan sorunlardan biri böceklerdir. Bu böceklerden bazıları; sinek larvaları, tırtıllar, çekirgeler ve kurtçuklardır.

Şekil 2.10'da yapısı görülen lambda-cyhalothrin, cyhalothrin izomerlerinden biri olup pestisit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Lambda-cyhalothrin bitkiye uygulandığında, böcekler tarafından emildiği takdirde sinir sistemini bozarak, canlıda felce ve ölüme neden olmaktadır. Bu pestisit kullanıldığı bitkiler buğday, mısır, pirinç, domates, nane vb. Bu bitkilerdeki zararlı organizmalara örnek olarak nane bitkisindeki iki noktalı kırmızı örümcek verilebilir.



Şekil 2.10 Mikrokapsülasyonu yapılan insektisit ve herbisitın kimyasal yapısı (**a**: lambda cyhalothrin (insektisit), **b**: pendimethalini (herbisit)).



Şekil 2.11 İki noktalı kırmızı örümcek (*Tetranychus urticae*) (İnt.Kyn.2).

İki noktalı kırmızı örümcek türlerinin rengi farklılık göstermekle birlikte güneyde bulunan türlerin rengi kırmızılı, kuzeydekiler ise yeşilli sarılı renge sahiptir. Dişi örümceklerin vücut kısmı oval ve vücudunun ortasına doğru iki yanında siyah leke bulunur. Dişiler erkeklerden daha büyüktür. Yumurtalarının çapı 0.1 mm olmakla beraber oval şeklindedir. Yumurtadan çıkan böceklerin ilk dönemine larva denilmektedir. Larvaların vücutlarının rengi açık krem olup siyah lekeye sahip değildir, 3 çift bacakları ve belirgin kılları vardır. Larva döneminin ardından böcekler 8-15 günde erişkinliğe ulaşırlar. Erişkinlik

döneminde üzerlerindeki siyah rengi belirginleşir ve sırtlarında diken gibi kıllar oluşur (Kutlu 2016).



Şekil 2.12 İki noktalı kırmızı örümceğin bitki üzerinde ağ örmesi (Kutlu 2016).

2.4 Mikrokapsüllerle Yapılan Çalışmalar

Yeom ve arkadaşları 2002 yılında yapmış oldukları çalışmada, 3-hidroksi-5-metilizoksazol (herbisit)'i kitosan ile mikrokapsüllemişlerdir. Mikrokapsülleri 12000 dev./dak.'dan daha yüksek karıştırma hızında hazırlamışlardır. Bu çalışmada, mikrokapsül büyüklüğü ve dağılımı, kapsülleme verimliliği, sulu fazdaki polimer konsantrasyonu ve salınım özellikleri üzerinde inceleme yapmışlardır. Mikrokapsüllerin çapı 5 µm'den daha küçük ve aktif materyalin kapsüllerden saf suya salınması 80-160 saat arasında değişmiştir (Yeom *et al.* 2002).

Elbahri ve Taverdet'in 2005 yılında yapmış oldukları çalışmada 2,4-D (2,4-diklorofenoksiasetik asit (herbisit))'i etil selüloz kullanarak kapsüllemişlerdir. 2,4-D yüklü etil selülozlu mikrokapsüller emülsiyon çözücü-buharlaştırma tekniği ile üretmişlerdir. Araştırmacılar karıştırma hızı, polimer-çözücü oranı, ilaç-polimer oranı, sürekli fazın pH'ı gibi koşulları değiştirerek daha yüksek ilaç tutma ve kapsülleme özelliklerinin arttığını belirmişlerdir. İlaç yüklemesi, işlem parametrelerinin değiştirilmesiyle % 7.7'den % 27'ye yükselbileceğini göstermişlerdir. Mikrokapsüllerin tane boyut dağılımına taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile bakmışlardır. Kontrollü salınım işlemi, 25°C'de ve 250

dev./dak. karıştırma hızına sahip bir banyoda (çözünme rektöründe) gerçekleştirmişlerdir. Salım çalışmasında mikroküreleri 1000 gram deiyonize su (pH= 5.5) veya bazik ortam (pH = 9.1) içeren reaktöre bırakmışlardır. Reaktörden alınan 3 mL çözeltiyi filtre tüpünden çekerek UV spektroskopisinde analiz etmişlerdir. Elde edilen tüm etil selülozik mikropartiküller pürüzlü ve gözenekli bir yüzeye sahip olmakla birlikte küresel şekilde bulmuşlardır. Mikrokapsüllerin ortalama büyüklüğü 56.6-796.4 µm arasında değişmiştir. Polimer-çözücü oranını iki katına çıkarıldığında ortalama çapın 3.1 ± 0.3 faktörü ile arttığını göstermişlerdir. Bu sonuçlara dayanarak, polimer-çözücü oranının ve karıştırma hızının, ortalama çapı etkileyen en fazla parametre olduğunu bulmuşlardır. Karıştırma hızı, polimer-çözücü oranı, ilaç-polimer oranı, sürekli fazın pH'ı ve organik faz çözücünün pH'ı olarak bazı koşulları değiştirerek daha yüksek ilaç tutma ve kapsülleme verimi ile istenen mikroküreleri elde etmişlerdir (Elbahri and Taverdet 2005).

Yapılan diğer bir kapsülasyon çalışmasında koazervasyon tekniği ile nem tohum yağı (NTY) (herbisit)'i sodyum karboksimetil selüloz (SCMC) ile kapsüllemişlerdir. SCMC-jelatin çeper maddesi ve glutaraldehid'i çapraz bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Kapsülleme verimliliği, yağ içeriği, yağ miktarı ve mikrokapsüllerin salım davranışları incelenmiştir. Maksimum koaservasyon, SCMC'de jelatin oranı 1.0:2.33 ve pH 3.5'da gerçekleştirmişlerdir. Elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri sonucuna göre mikrokapsüllerin büyüklüğü ile yapısı, polimer ve herbisit konsantrasyonu ile değişmiştir. Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisinde ise polimer ve herbisit etkileşim içinde olmadıklarını göstermişlerdir. Kapsülleme verimi, NTY, glutaraldehid ve SCMC-jelatin kompleksinin konsantrasyonundaki artışla arttığını bulmuşlardır (Devi and Maji 2011).

Lobo ve arkadaşlarının yaptığı (2011) çalışmada atrazini (herbisit) poli hidrosibutirat-ko-hidroksivalerat (PHBV) ile kapsüllemişlerdir. Mikroküreleri, emülsifikasyon / çözücü buharlaştırma yöntemi ile hazırlamışlardır. Kloroform içerisinde çözünen atrazin ve PHBV'ı birlikte karıştırdıktan sonra polivinil alkol (PVA) içeren sulu bir faza katarak emülsifiye etmişlerdir. Elde ettikleri mikrokapsüllerin büyüklüklerini SEM (taramalı

elektron mikroskobu) cihazı kullanarak 9-63 µm arasında ve bu kapsüllerin pürüzlü yüzeye sahip küreler olduğunu göstermişlerdir. Kapsüllerdeki ilaç yükleme oranını % 25 bulup elde ettikleri sonuçları umut verici olarak görmüşlerdir (Lobo *et al.* 2011).

Norida ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada diuronu (herbisit), aljinatın jelleşme özelliklerine dayanarak dolgu maddesi olarak kaolin ile kapsüllemişlerdir. Sodyum aljinat üzerine 3 farklı kaolin oranına sahip % 20'si ilaç (diuron) içeren, su içindeki formülasyondan yapmışlardır. Kapsülleme verimliliğini ortalama olarak % 16.1 olarak bulmuşlardır. 1 mm granüller için, sırasıyla 4: 0, 1: 1 ve 1: 3 aljinatın kaoline oranını kullanmışlardır. Aynı oranı 2 mm granüller için de kullanmışlardır. Salım çalışmalarında, 1 mm'lik granüllerdeki 4: 0, 1: 1 ve 1: 3 oranlarına sahip kapsüller sırasıyla % 11.1, % 15.5, % 8.10 ve % 10.7 oranında diuron saldığını tespit etmişlerdir. 6 gün sonra tüm formülasyonlarda daha fazla diuron salımı olduğunu gözlemişlerdir. İlaç salımını 3 günlük serbest bırakma ile karşılaştırdıklarında 1 ve 2 mm'lik granüllerin 4: 0 aljinat ve kaolin oranlarına sahip kapsülde % 100, 1: 1 için % 60, 1: 3 için ise % 48'den fazla olduğunu belirlemişlerdir. İlacın salım miktarı 15. gün ile 20. gün ile aynı olduğu için, serbest bırakılan diuron miktarı 15. günde maksimuma ulaşmıştır (Norida *et al.* 2012).

Huang ve arkadaşlarının 2017 yılında yapmış oldukları çalışmada spinosad (SP) (insektisit) ve emamektin benzoatı (EM)(insektisit) poli-laktik asit (PLA) ile kapsüllemişlerdir. Diğer taraftan, PLA/PCL karışımındaki emülsiyonun su içeriğinin veya hidrofilik polikaprolakton (PCL) içeriğinin arttırılması halinde ilaç salımını hızlandırdığını gözlemlemişlerdir. İlaç yüklemesinin % 5 olduğu mikrokapsülleri *Plutella xylostella* (Lahana Yaprakgüvesi)'ya uygulamışlardır. Kapsüllerin 17 gün boyunca çoğunlukla sabit bir toksisite sağladığını belirlemişlerdir. Mikrokürelerden insektisit salım sırasında patlamaları azaltmak için, SP-EM mikroküreleri, koruyucu bir kaplama oluşturmak üzere çeşitli miktarlarda jelatin içeren çözeltilere daldırmışlardır. Kaplama maddesi jelatinin konsantrasyonu % 2.5 olduğunda morfolojide önemli bir değişiklik göstermediğini gözlemlemişlerdir. Jelatinin farklı konsantrasyonlarında ve farklı oranlarında aktif madde saldığını tespit etmişlerdir (Huang *et al.* 2017).

Rodrigues'nın 2010 yılında yapmış olduğu tez çalışmasında, tekstil sektöründe erkeklere yönelik parfümlü kıyafet üretimi için parfüm (limonen yağı) içeren poliüretanüre (PÜÜ) mikrokapsüllerini arayüzey polimerizasyon tekniğini kullanarak üretmiştir. Mikrokapsülleri; parçacık büyüklüğü analiz cihazı, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak parçacık büyüklüğü dağılımını ve morfolojisini karakterize etmiştir. Kapsüllerin ortalama boyutları 2 ile 6 µm arasında ve küresel bir şekle sahip oldukları görmüştür. Mikrokapsüllerin duvar kalınlığını SEM cihazı ile inceleyip 1 µm civarında olduğunu ve topak oluşmadığını gözlemlemiştir. Oluşan mikrokapsülleri, poliüretan bazlı bağlayıcı ile kumaşa bağlamıştır. SEM cihazı ile inceleme yapmış olup mikrokapsüller ve tekstil lifleri arasında iyi bir yapışma olduğu görülmüştür. Mikrokapsüllerin bağlanmış olduğu kumaşlara bir takım temizleme işlemi uygulamıştır. Kuru temizleme aşamasındaki ilk yıkamada limonen kaybı % 38, beş yıkama sonrasında ise % 87'ye çıktığını bulmuştur. Kapsülleme verimliliği, kapsülleme işleminde yüklü olan parfümün % 55'i olduğu bulunmuştur. Endüstriyel ölçekli empenye edilmiş tekstiller ayrıca beş kuru temizleme döngüsüne kadar direnç gösterdiği tesbit edilmiştir (Rodrigues 2010).

2011 yılında yapılmış olan diğer bir mikrokapsülasyon çalışmasında; 2-oktil siyanoakrilat (OCA) (doku yapıştırıcı), toluen-2,4-diizosiyanat (TDI) ve polietilen glikol 200 (PEG-200) kullanarak ara yüzey polimerizasyonu tekniği ile poliüretanüre reçineye sahip mikrokapsül oluşturmuştur. Mikrokapsülasyonu etkileyen bazı değişkenleri (çözücü, yüzey aktif madde, sıcaklık, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi) mikrokapsüller üzerindeki etkisini incelemiştir. 450 dev./dak. karıştırma hızında ve 70 °C'de elde ettikleri mikrokapsüllerin ortalama büyüklüğü $225 \pm 56 \mu\text{m}$, kabuk kalınlığı ise $26 \pm 5.2 \mu\text{m}$ 'dir. Çalışma düşük karıştırma hızında yapıldığı için kapsüllerin boyutları çok yüksek bulunmuştur. Mikrokapsüllerin karakterizasyonunu TGA, SEM ve FT-IR cihazları ile yapmıştır (Gandham 2011).

Salaün ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada tatlandırıcı içeren aktif bir maddeyi difenil metilen diizosiyanat (MDI) ve ksilitol arasındaki reaksiyonla ara yüz polimerizasyonu yöntemi ile sentezlemişlerdir. Mikrokapsüllerin ortalama çapları 16000 ve 6500 dev./dak.'lık karıştırma hızı için sırasıyla 11.2-21.6 µm olarak bulmuşlardır. Sonuç da, çekirdek/kabuk ağırlık oranının sadece kabuk oluşum mekanizmasını değil aynı zamanda ortalama çapa, mikrokapsül morfolojisine, kapsülleme verimine ve ksilitol içeriğine de etki ettiğini göstermişlerdir. Bu nedenle, yüksek kapsülleme verimi elde etmek için; 77.0/23.0 çekirdek /kabuk ağırlık oranını en uygun olarak bulmuşlardır (Salaün *et al.* 2011).

Tekin ve arkadaşlarının ara yüzey polimerizasyonu tekniği ile 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada yumuşatıcı kokusunu poliüretanüre mikrokapsülleri ile hazırlamışlardır. Kapsül hazırlama sıcaklığı 60-80 °C arasında olup karıştırma hızları 2000-4000-6000 dev./dak.'dır. Bu karıştırma hızlarına göre kapsül büyüklükleri sırasıyla 50-80 µm, 20-30 µm ve 10-20 µm'dir. Kapsüllerin büyüklüğü, şekli ve morfolojisini optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopunu kullanılarak incelenmiştir. Hazırlamış oldukları mikrokapsüllerin çapları 10 ile 80 µm arasında değişmektedir. Emülsiyon sırasındaki karıştırma hızının arttırılmasının daha küçük boyutlu mikrokapsüllere neden olduğu sonucuna varmışlardır. Koku içeren mikrokapsüller (2000 dev./dak. karıştırma hızına sahip) ve koku içermeyen yumuşatıcı baz ile karıştırılıp, 20cmx20cm boyutlarındaki el havlusuyla birlikte Samsung Ag⁺ Silver Nano teknoloji çamaşır makinesinde yıkamışlardır. El havlularının yıkanmasından sonra havluları kurumaya bırakmışlardır. Kurumanın ardından el havlularını ayrı plastik torbalara koyarak, kokunun salınması için bir hafta beklemişlerdir. Plastik torba içerisindeki biriken gaz fazı örneklerini ve GC-MS'e enjekte ederek, esanslı kapsüllerin kumaştaki kalıcılığını GC-MS ile analiz etmişlerdir (Tekin *et al.* 2013).

2013 yılında yapılan bir diğer çalışmada Podshivalov ve arkadaşları antimikrobiyal aktiviteye sahip galangal esansiyel yağını (GEO) poliüretanüre (PÜÜ) ile kapsüllerin karışma hızı 1000-10000 dev./dak. arasında olup, arayüzey polimerizasyonu tekniğini

kullanarak 80 °C'de mikrokapsüllemişlerdir. Mikrokapsül eldesinde daha yüksek karıştırma oranının, kabuk maddesini daha etkin hale getirerek daha fazla miktarda aktif madde yüklemesi yaptığını gözlemlemişlerdir. Bu gözlemlere dayanarak; 1000-2000-3000-4000-5000-10000 dev./dak. karıştırma hızlarında mikrokapsüllerdeki çekirdek yükleme yüzdelerini sırasıyla % 7-% 9.7-% 10.4-% 10.4-% 15.4-% 15.6 olarak bulmuşlardır. Kapsül boyutlarının ise 4.9 ile 13.8 µm arasında olduğunu gözlemlemişlerdir (Podshivalov *et al.* 2013).

Mačiulytė ve arkadaşlarının 2017 yılında yapmış oldukları çalışmada maltojenik α -amilaz (MG) içeren poliüretanüre mikrokapsüllerini (PÜÜMC), polivinil alkol ve üç farklı diizosiyanat ((1,6-heksametilen diizosiyanat (HMDI), toluen-2,4-diizosiyanat (TDI) ve 4,4-metilen difenil diizosiyanatın (MDI)) ile 30-70 °C arasında ara yüzey polimerizasyonu tekniğiyle hazırlayarak bu üç farklı diizosiyanatın kapsül üzerine etkisini incelemişlerdir. Sentez sıcaklığının ve sentez süresinin arttırılması, PÜÜMC'li kapsüllerin verimlerinin arttırılmasına neden olduğunu gözlemlemişlerdir. PVA, HMDI ve MDI bazlı PÜÜMC'li mikrokapsüllerin yarık biçimli gözeneklere sahip olduğunu bulmuşlardır. Diizosiyanatların sentez zamanındaki ve sıcaklığındaki değişimler MG'nin kapsülleme etkinliğini ve PÜÜMC'den salınımının etkilendiğini göstermişlerdir. PÜÜMC'den enzim salınımının çoğunlukla kullanılan diizosiyanat üzerine bağlı olduğu bulmuşlardır. (Mačiulytė *et al.* 2017).

Maciulyte ve arkadaşlarının 2015 yılında yapmış oldukları çalışmada, maltogenik α -amylase'ı (MG) PÜÜ (poliüretanüre) ile ara yüzey polimerizasyonu tekniğiyle 70 °C'de mikrokapsüllemişlerdir. Mikrokapsüller, heksametilen diizosiyanat (HMDI) ve suda çözünebilir polivinil alkol (PVA) aralarında olan reaksiyon ile elde etmişlerdir (Su/Yağ). Yapılan çalışmadaki mikrokapsüller FT-IR, SEM, termal analiz, yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyut analizi ile karakterize yapmışlardır. PÜÜ mikrokapsülleri için katalizör olarak DBTDL kullanıldığında MG'nin kapsülle verimi % 60, yüzey alanı büyük ve yarık şekilli formdaki kapsülleri elde etmişlerdir. Katalizör miktarı % 0.2'den % 1'e çıkarılması durumunda kapsüllerdeki çekirdek madde yükleniminde azalma görmüşlerdir. PVA ve

HMDI'nin başlangıç molar oranları ve karıştırma hızı mikrokapsüllerin salım sürelerini değiştirmiştir. HMDI'nin konsantrasyonunun artmasıyla kapsüllerdeki salım miktarının azaldığını gözlemlemişlerdir (Maciulyte *et al.* 2015).

2018 yılında He ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada insektisit (pirimifos-metil (PM)) içeren poliüretan (PÜ) mikrokapsülleri, toluen diizosiyanat (TDI) trimeri ile 1, 4-bütandiol arasındaki ara yüzey reaksiyonu ile hazırlamışlardır. Kapsüllerin özelliklerine yapısal olarak Fourier kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), lazer parçacık büyüklüğü analizi (LPSA) ile karakterize etmişlerdir. Yapılan analizlerde PM'nin başarıyla kapsüllenmiş olduğunu ve pürüzsüz küresel şekillere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Çekirdek duvar oranını 5:2'ye yükselttiklerinde mikrokapsüllerin yüzeylerinin kırışmış olduğunu ve küçük gözeneklerin oluştuğunu belirlemişlerdir. Mikrokapsüllerdeki çekirdek maddeyi oluşturan herbisit ilacının kabuk madde sayesinde bozulmaya karşı 45°C'ye korunabildiğini gözlemlemişlerdir. Salım çalışmalarında alkol-su çözeltisinde (% 50:50, v/v) 10-80 saat boyunca kapsülün salınımını incelemişlerdir. Başlarda salım miktarı % 28-45 arasında iken son ölçümde ise %90'ın üzerine bulmuşlardır. 80 saatten sonra artık mikrokapsülden salım olmadığını gözlemlemişlerdir. Genel olarak, çekirdek duvar oranı arttıkça, PM'nin daha hızlı salım yaptığını bulmuşlardır. Kapsüldeki ilaç yüklenmesini % 50'nin üzerinde ve kapsül verimliliği ise % 90'nın üzerinde bulmuşlardır (He *et al.* 2018).

Patil ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada (2015) metribuzini (herbisit) metilen bisdifenil diizosinat (MDI) bazlı diizosiyanat ve etilen diamin arasındaki emülsifiye damlacıkları, bir arayüzey polikondensasyon reaksiyonuyla hazırlanmışlardır. Üretilen mikrokapsüllerin partikül büyüklüğü dağılımı 15-700 µm aralığında ve ortalama parçacık boyutu 250 µm olarak bulmuşlardır. SEM görüntülerinde, mikrokapsüllerin küresel biçimde ve tenis topu gibi görüldüğünü göstermişlerdir. Herbisitin poliüre duvarı boyunca salınım davranışını, belirli zaman aralıklarında bir absorbansın ölçülmesiyle incelemişlerdir. Herbisitin serbest salınım çalışması, çözücü içinde ve ayrıca bir serbest bırakma ortamı olarak suda yapmışlardır. 0.11 g mikrokapsüller kuru bir Gooch

kurezisine aktarılıp üzerine 10 mL ksilen eklenmiş ve oda sıcaklığında hafifçe karıştırılıp çekirdek materyalini yaklaşık 1 saat süreyle çözücü ortama bırakmışlardır. 1 saat sonra üstteki ksilen çözeltilisini alarak UV de ölçmüşlerdir. Benzer şekilde 8 adet numuneye de aynı işlemi uygulamışlardır. İlk aşamada, salınan aktif madde oranının yüksek olduğu, 8 saat sonunda ilaç miktarının yavaşça azaldığını gözlemlemişlerdir (Patil *et al.* 2015).

Hedaoo ve arkadaşlarının 2014 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, pendimethalini poliüretan ile kapsüllemişlerdir. Üretilen mikrokapsüller, farklı ortam koşullarında gaz kromatografisi (GC) ile kontrollü salınım çalışmasını kantitatif olarak hesaplamışlardır. Hazırlanan mikrokapsüller karakterizasyonunu; FT-IR, termogravimetrik analiz, parçacık boyutu analizi, taramalı elektron ile yapmışlardır. Mevcut araştırmada, 5.0 mL çözücü ile % 2.5'lik yüzey aktif madde dozu 400 dev./dak., 1.0 g çekirdek içeren kararlı poliüre mikrokapsüllerin üretimi için optimum koşullar olarak bulmuşlardır. Asidik koşullarda poliüretanlı mikrokapsüllerin, temel ve nötr koşullara kıyasla daha hızlı salınım gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır (Hedaoo *et al.* 2014).

Yukarıdaki çalışmalar genel olarak özetlenecek olursa poliüretanürea, kitosan, etil selüloz ve aljinat gibi kabuk maddesi kullanılmıştır. Ancak bunlardan poliüretanüre reçinesi hem sıcaklık hem de dayanıklılık açısından ayrıcalık sağlamaktadır. Poliüretanüre reçinesinin oluşumunda kullanılan izosiyanat/polialkoller/poliaminlerin kütle oranı, kapsülleme tekniği, emülsiyeye edici madde miktarı, katalizör miktarı, pH, karıştırma hızı ve sıcaklığı mikrokapsüllerin kabuk kalınlığını, kapsül büyüklüğünü, salım hızını ve aktif madde yükleme miktarını etkilemektedir. Pendimethalin ve lamda cyhalothrin zirai mücadelede çokça kullanılan kimyasal maddelerdendirler. Önceki yapılan çalışmalarda pendimethalin ve lamda cyhalothrin değişik kapsülleme materyalleri ile kapsülленerek farklı özelliklerine incelenmiştir. Yapacağımız çalışmada izosiyanatlı kapsülleme maddesi kullanılarak, kapsülleme verimini etkileyen; sıcaklık, karıştırma hızı, kabuk maddesinin miktarı, çapraz bağlayıcılarının miktarı ve çeşitliği incelenmiştir. Ayrıca oluşturulan kapsüllerin salım hızları ve kapsüller üzerine UV ışınlarının etkisi ve böcek üzerindeki etkisine bakılmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Cihazlar ve Kimyasallar

Proje çalışmasında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan aşağıda özellikleri verilen cihazlardan ve laboratuvar malzemelerinden yararlanılmıştır.

- Analitik Hassas terazi (AND. GR200, 0.0001 g'a duyarlı)
- Çeker Ocak
- Değişik hacimlerde otomatik pipet (Ependorf)
- DBTL (Aldrich)
- Etil glikol (Sigma Aldrich)
- Etüv (Nüve)
- FT-IR Spektrofotometre (Shimadzu)
- Herbisit (Biokon Kimya Ltd. Şti)
- HMDA (Hekza metilen diamin, Aldrich)
- HMDI (Hekza metilen diizosiyonat, Aldrich)
- Homojenizatör (IKAE)
- İnsektisit (Biokon Kimya Ltd. Şti)
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Isolab)
- NP-10 (Nonil fenol etoksilat, Sigma)
- Optik Mikroskop (Olympus CH20)
- pH metre (OHAUS starter 3000)
- Polietilen glikol (PEG- 400, Merck)
- Polietilen glikol (PEG- 4000, Merck)
- Propil glikol (Aldrich)
- PVA (Aldrich)

- SEM (LEO 1430 VP)
- TDI (Toluene diizosiyanat, Sigma Aldrich)
- TGA (DTG-60, Shimadzu)
- Trigliserit (Lipesterol)
- Tween 80 (Acar Kimya)
- UV (UV-1700 PharmaSpec, Shimadzu)

3.2 Metot

3.2.1 Çekirdek Maddelerinin Su İçerisinde Emülsifiye Edilmesi

Emülsifiye edici maddelerden 2,0 g (tween 80, NP-10, polietilen glikol 4000) veya 3,5 gram PVA alınıp 100 mL suda çözüldü. Bu çözeltilerden 20 mL alınıp üzerine, 3.0 mL trigliseritte çözülmüş olan 1 gram herbisit/ insektisit ve 0.70 mL toluen diizosiyanat (TDI) ilave edilip, oluşan karışım homojenizatörde 3000-6000 dev./dak. 2 dakika karıştırılıp 1-40 µm boyutunda damlacıklar elde edilmiştir. Bu damlacıkların 20 °C'deki kararlılığına 10., 30., 60. ve 120. dakikadaki bakılmıştır.

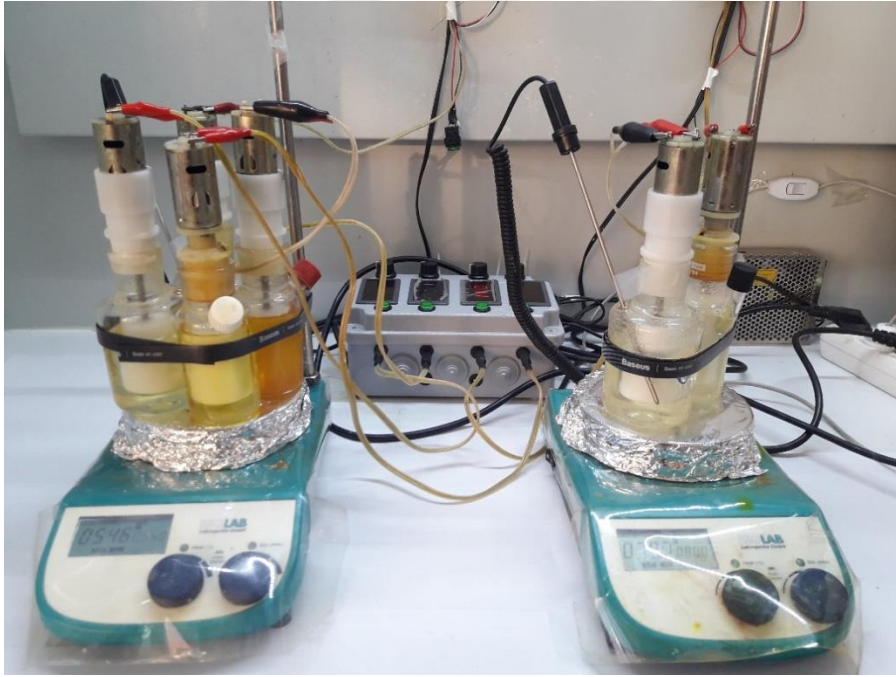
Oluşturulan emülsifiye damlacık çözeltilerin kararlılık testleri; oluşan damlacıkların fiziksel olarak faz ayırımı oluşup oluşmadığı beherde kontrol edilmiş olup ayrıca ışık mikroskopunda lamel üzerine konan damlacıkların patlayıp patlamadıklarına bakılarak karar verilmiştir. Tane boyutları ise ışık mikroskopunda incelenmiştir.

Yukarıda hazırlanmış olan emülsifiye edilmiş damlacıkların en kararlısı % 3.5'luk PVA ile hazırlanmış olan bulunmuştur.

3.2.2 Mikrokapsüllerin Oluşturulması

Poliüretanüre (PÜÜ) mikrokapsülleri hazırlanırken, 20 mL % 3.5'luk PVA ile hazırlanmış kararlı emülsiyeye damlacıklar bir reaktöre konularak 600 dev./dak. karıştırma hızında

sıcaklık 35 °C'de 5 dakika karıştırılır. Sonra üzerine % 10'luk 3.8 mL propil glikol ile 30 µL dibutyltin dilaurate (DBTL) karışımı damla damla ilave edilir ve sıcaklık 55 °C'ye çıkarılıp bir saat bu sıcaklıkta karıştırılır. % 1'lik 4.6 mL hekzametilen diamin (HMDA) çözeltisi hazırlanıp reaktördeki çözeltiliye ilave edilip aynı sıcaklıkta 1 saat bekletilir. Son olarak yüzde üçlük 2.5 mL hidrazin çözeltisi yukardaki reaksiyona ilave edilerek bir saat daha aynı sıcaklıkta karıştırılarak kapsülasyon tamamlanmış olur. Çizelge 3.1'de verilen değişik mol oranlarında bileşenler (izosiyanat/ polialkol/ poliamin; 5.4/5.5-3.0/1.5-3.9) kullanılarak kapsül kabuğu oluşturulmuştur. Boş kapsüllerin oluşturulmasında çekirdek maddesindeki aktif maddeler olan pendimethalin ve lambda-cyhalothrin konmadan yukarıda verilen yöntemin aynısı uygulanmıştır. Şekil 3.1'de mikrokapsüllerin elde edilmesi için kullanılan reaktör ve düzeneği, Şekil 3.2'de ise PÜÜ kabuğunun oluşum reaksiyonları mekanizması verilmiştir.

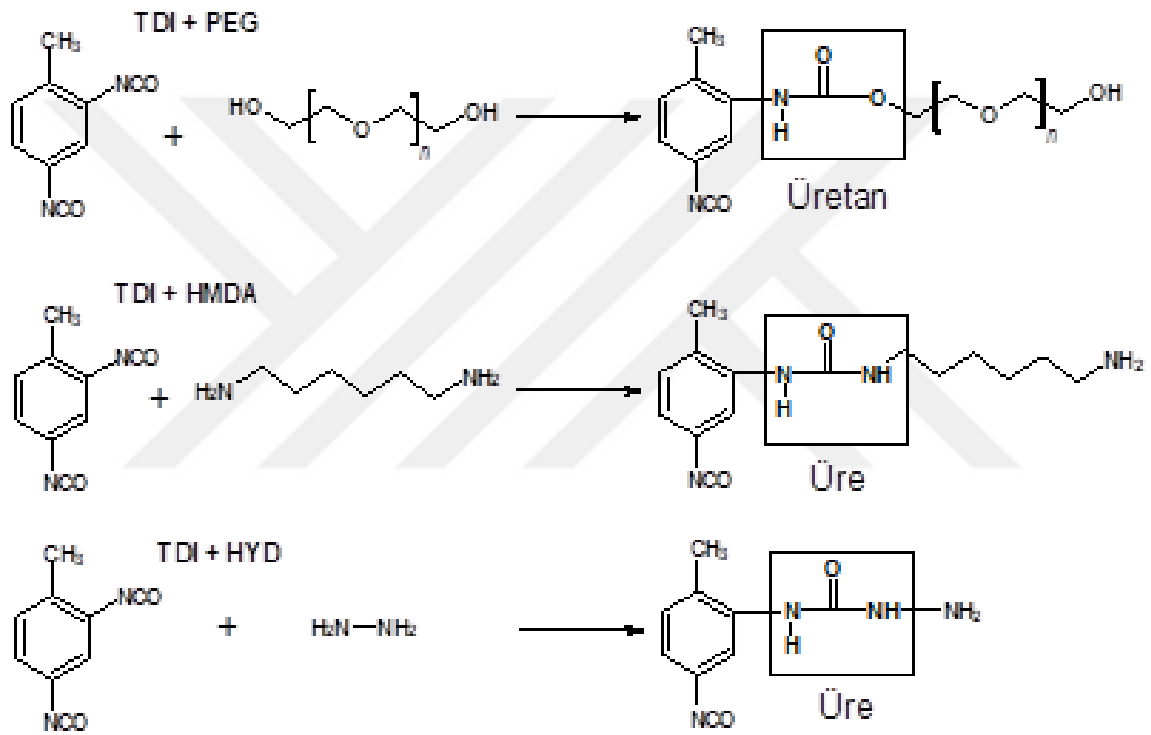


Şekil 3.1 Mikrokapsüllerin oluşturulması için kullanılan reaktör ve düzeneği.

Çizelge 3.1 Değişik oranlarında hazırlanmış PÜÜ (izosiyanat/ polialkol/ poliamin) mol değerleri.

	TDI (mol)	Glikol(mol)	HMDA(mol)(1)	HYD(mol)(2)	Poliamin(mol)(1+2)
1	0.0054	0.0055	-----	0.0015	0.0015
2	0.0054	0.0050	0.0004	0.0015	0.0019
3	0.0054	0.0045	0.0009	0.0015	0.0025
4	0.0054	0.0040	0.0014	0.0015	0.0029
5	0.0054	0.0035	0.0019	0.0015	0.0034
6	0.0054	0.0030	0.0024	0.0015	0.0039

TDI: Toluen diizosiyanat, **Glikol:** polietilen glikol 400/propilen glikol/bütül glikol; **HMDA:** Hekzametilen diamin; **HYD:** Hidazin monohidrat.



Şekil 3.2 Mikrokapsüllerin poli (üretan ve üre) kabuğunun oluşum reaksiyonları.

3.2.3 Mirokapsülleme Verimi

Kapsül çözeltisi mavi bant süzgeç kâğıdından süzülerek kapsüller 75 °C'de 1 gün etüvde kurutuldu. 0.2 g kuru kapsüller kapalı deney tüpüne alınıp üzerine 5 mL hekzan ilave edilerek 24 saat süre içinde kapsül içindeki herbisit/ insektisit'in hekzan fazına geçmesi sağlanmıştır. Deney tüpleri vorteks cihazında 2 dakika çalkalamanın ardından üzerindeki hekzan fazı ayrıldı. Kapsülleme verimlerini ölçebilmek için kalibrasyon grafiği hazırlandı.

Kalibrasyon grafiği hazırlamak için bir deneye tüpüne 0.1 g herbisit/insektisit koyularak üzerine 5 mL hekzan ilave edildi. Bu deney tüpü vorteks cihazında 2 dakika alkalamanın ardından, 100 µL alınıp diğer bir tüpe ilave edilerek 2. tüpün üzerine aynı Şekilde 5 ml hekzan ilave edilmiştir. Bu yöntemi devam ettirerek beş seyreltme yapılıŐ olup UV cihazında okutularak absorbansa karşı konsantrasyon grafiği çıkartılmıŐtır. Kapsül içerisinden hekzan fazına alınan herbisit/insektisit de benzer Şekilde seyreltilerek UV cihazında okunmuŐ olan absorbans değer, kalibrasyon grafiğinde çakıŐtırılarak verimleri hesaplanmıŐtır.

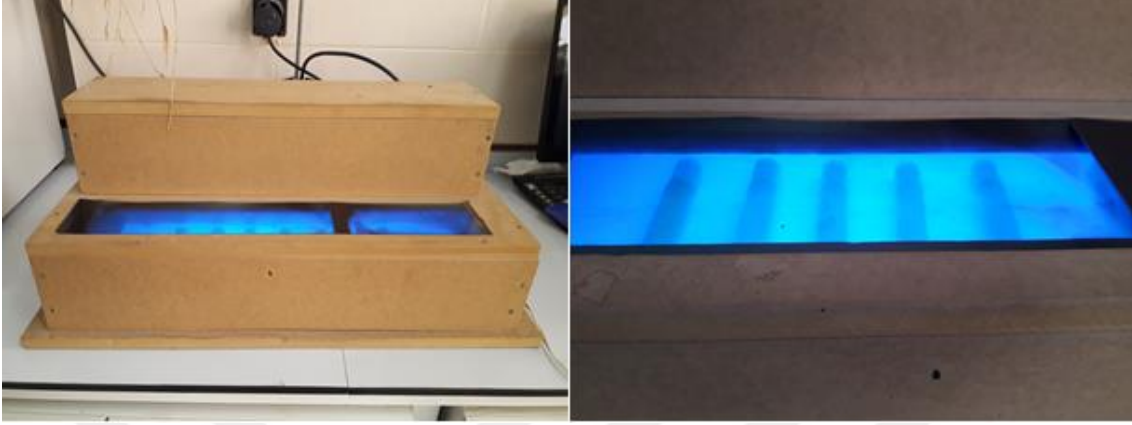
3.2.4 Mirokapsllerde İlaç Salımı

Kapsüllenmiş maddenin kontrollü salınım çalışmasında; 0.1 gram sulu mikrokapsül, 12 ml alkol / su karışımı (50:50, v/v) içeren deney tüpüne konulur. Deney tüpündeki mikrokapsler ışık mikroskobunda incelendiğinde kapsüllerde salım yerine patlamalar görüldü. Bu nedenle mikrokapsüllerin konulacağı ortamın alkol miktarı azaltıldı. Mikrokapsüller, yeniden 12 ml alkol/su karışımı (10:90, v/v) içeren deney tüplerine konuldu. Mikrokapsüllerin bulunduğu çözeltiden saat baŐı 2 mL alınarak 0.45 µm gözeneklere sahip Sep-Pack millipor filtreden geçirilerek, gerekli olduğu durumlarda çözelti seyreltilerek UV spektrofotometre cihazında okutuldu. lm sonuçları, absorbansa karşı konsantrasyon grafiği çıkartılarak bulundu.

3.2.5 Mikrokapsüllerin UV IŞını Altında İlaç Salımı

Farklı karıştırma hızlarında (3000, 4000, 5000 ve 6000 dev./dak.) retilmiŐ olan, çekirdek maddesi herbisit/insektisit olan mikrokapsül çözeltisinden 10'ar gram alınarak 2x18 W güce sahip Şekil 3.3'deki UV ışınlarına konuldu. Her bir saatte 2 mL örnek alınarak 0.45 µm gözeneklere sahip Sep-Pack millipor filtreden geçirildikten sonra bu çözelti üzerine 2 mL hekzan ilave edilerek vorteks cihazında 2 dakika alkalamanın ardından santrifüj cihazına konularak 2500 dev./dak. 5 dakika santrifüjlenip üzerindeki hekzan fazı ayrıldı.

Gerekli seyreltmeler hekzanla yapılarak UV-VIS spektrofotometre cihazında dalga boyuna karşı absorbans değeri ölçülmüştür.



Şekil 3.3 Mikrokapsüllere UV ışınları verilmesi.

3.2.6 Üretilmiş Olan Mikrokapsüllerin Nane Bitkisine Uygulanması

Çeper maddesinde propil glikol içeren insektisit mikrokapsülleri, üzerinde iki noktalı kırmızı örümcek bulunan nane yaprakları üzerine uygulanmıştır. Uygulama için bu mikrokapsüllerden 200 μ L alınarak 200 mL suyun içerisinde seyreltme yapılmıştır. Su içerisinde seyreltilmiş olan mikrokapsüller nane yaprağı üzerine püskürtülerek uygulanmıştır.

3.2.7 Mikrokapsüllerde Boyut Analizi

Boyut analiz ölçümleri SEM ve Malvern Nano-Zs cihazında su ortamında alınmıştır. Malvern Nano-Zs cihazındaki boyut dağılım sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir.

3.2.8 Optik Mikroskobu

Emülsifiye damlalarının kararlılıkları ve oluşturulan mikrokapsüllerin oluşum aşamalarının yapıları, kararlı kapsüllerin oluşma zamanı, kapsül kabuğunun oluşum

aşaması ve ortamda bulunan kirlilikler Olympus CH20 optik mikroskopuyla takip edilmiştir ve görüntüleri 4X ve 10X büyütme ile çekilmiştir.

3.2.9 TGA (Termo Gravimetrik Analiz) Analizi

Herbisit/ insektisit içeren ve içermeyen mikrokapsüllerin bozulma ve buharlaşmadaki kütle değişiminin ölçülmesi amacıyla TGA cihazı kullanılmıştır. Herbisit/ insektisit içeren ve içermeyen (boş kapsül) mikrokapsül maddesinden ayrı ayrı 2-5 mg arasında numune alınarak azot ortamında dakikada 10 °C artacak şekilde sıcaklık 450 °C kadar çıkartılarak kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilmiştir.

3.2.10 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR spekturumları Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan IR cihazında (Shimadzu, Japon) alınmıştır. 3000-400 cm^{-1} çalışma aralığında ve KBr (potasyum bromür) ile paletler oluşturularak yapılmıştır. Herbisit/ insektisit içermeyen boş mikrokapsüller tamamen kurutulduktan sonra bunlardan mg miktarınca madde KBr ile karıştırılarak havan içerisinde toz haline getirilmişlerdir. Basınç altında diskleri oluşturulduktan sonra IR cihazında ölçümleri yapılmıştır. Kapsülün çeper maddesinde kullanılmış olan sıvı maddeler ise basınç altında oluşturulmuş KBr disklerinin üzerine damlatılarak ölçümleri yapılmıştır.

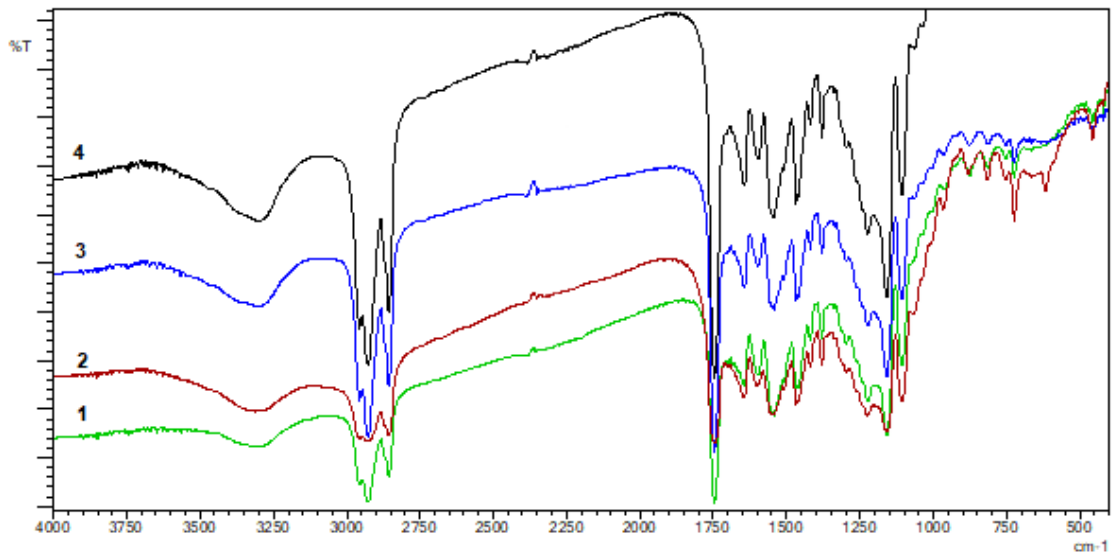
3.2.11 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

SEM analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji ve Araştırma Merkezinde (TUAM) yapılmıştır. Kapsül numuneleri kurutulup üzerlerini karbon ile kaplandıktan sonra analizleri alınmıştır.

4.BULGULAR

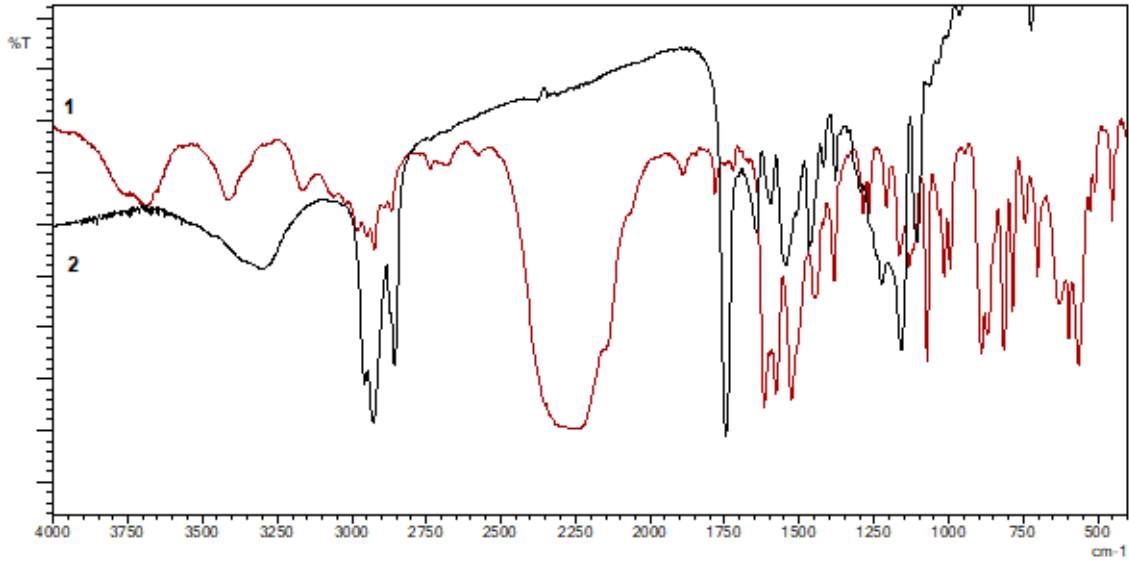
4.1 FT-IR Analiz Sonuçları

Çeper maddesinde farklı glikol ve aminle siyanürün reaksiyonu sonucu elde edilen boş kapsüllerin IR spektrumları Şekil 4.1’de ve boş kapsül ve TDI spektrumunu ise Şekil 4.2 de görülmektedir.



Şekil 4.1 Boş kapsüllerin IR spektrumu (1: PEG-400, 2: bütül glikol, 3: etil glikol 4: propil glikol).

Şekil 4.1’deki herbisit/insektisit içermeyen boş kapsüllerin FT-IR spektrumu incelendiğinde, hepsinin aynı yerlerde pik verdiği gözlenmiştir. Bu şekilde 1 numaralı spektrumlar PEG-400, 2 numaralı spektrum bütül glikol, 3 numaralı spektrum etil glikol ve 4 numaralı spektrum ise propil glikole aittir. Bütün spektrumlar incelendiğinde, N-H gerilmesi, O-H gerilmesi piki 3300cm^{-1} - 3200cm^{-1} arasında, , 1750cm^{-1} pik C=O (karbonil), 1650cm^{-1} ise C=C (Alken) piki görülmüştür.



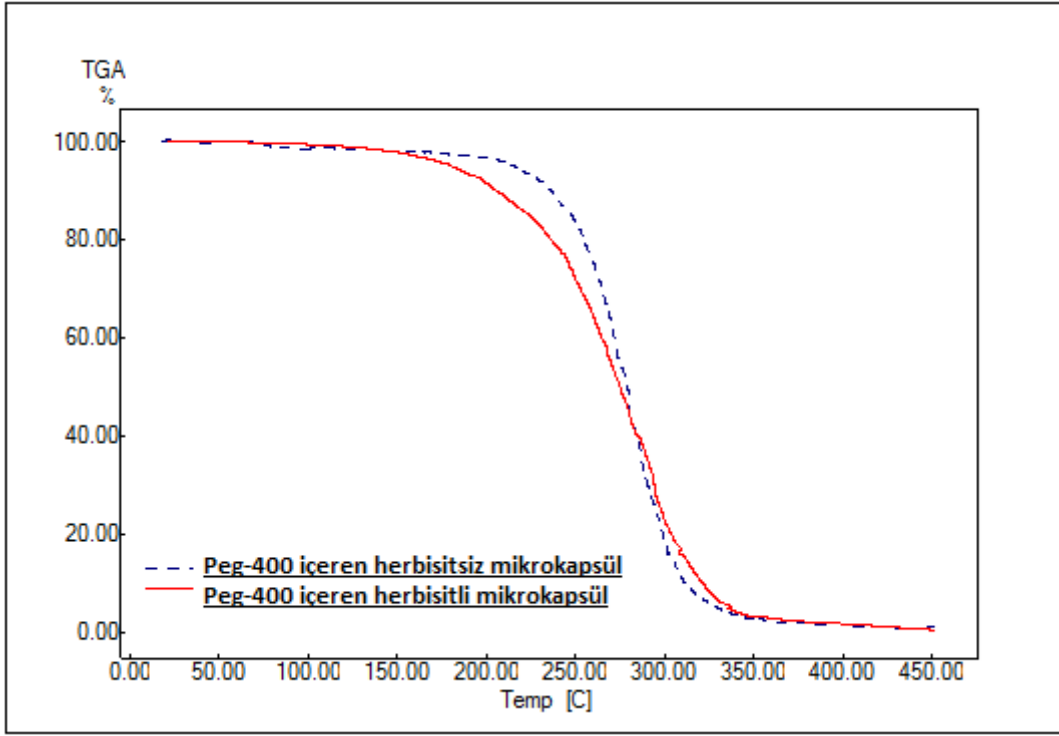
Şekil 4.2 Toluendiizosiyant(TDI) ve herbisit/insektisit içermeyen kapsülün FT-IR spektrumu (1: TDI, 2: herbisit/insektisit içermeyen boş kapsül).

Şekil 4.2 herbisit/insektisit içermeyen PÜÜ boş mikrokapsül ve TDI'nin FT-IR spektrumunu göstermektedir. Çeşitli kızılotesi titreşimleri ise; 3300 cm^{-1} civarında N-H gerilme piki, 1780 ile 1600 cm^{-1} arasında karbonil piki, titreşimin yoğunluğunun güçlü olduğu 1643 cm^{-1} (üre karbonil) ile 1732 cm^{-1} (üretan karbonil) pikleri biri birinin üzerine gelerek poliüretan/üre reaksiyonunu oluştuğunu göstermektedir. 1556 cm^{-1} ve 1244 cm^{-1} olan pikler amit titreşimine aittir. 1106'da görülen titreşim, eter grubu C-O-C gerilmesine aittir. Bu titreşime bağlı düşük yoğunluk aynı zamanda üretilen mikrokapsüllerin üretan karakterini de doğrular, çünkü glikoller birleştirilmesine karşılık gelir. C-H gerilme titreşimleri 2926 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1} 'de bulunmuştur. 2270 cm^{-1} 'de izosiyanat germe titreşiminden pikinin olmaması tüm TDI'nın glikoller, HMDA ve HYD ile tepkimeye girerek tamamen tükendiğini doğrulamaktadır.

4.2 TGA Analiz Sonuçları

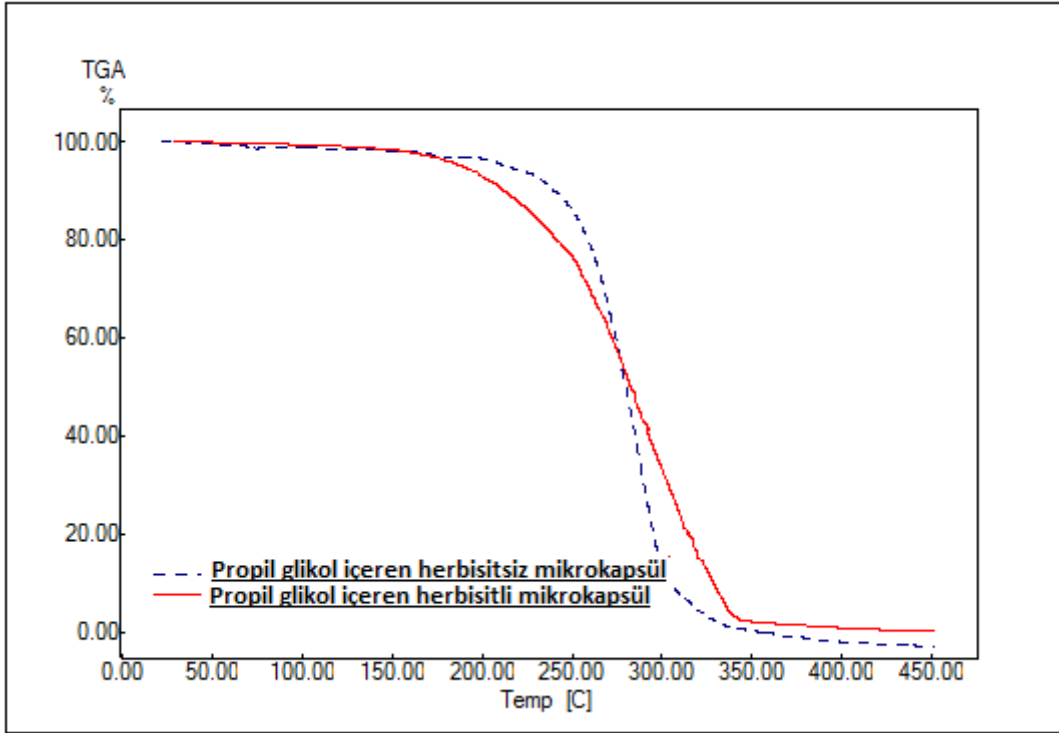
4.2.1 Herbisit (Pendimethalin) İçeren ve İçermeyen Mikrokapsüllerin TGA Sonuçları

Çekirdek maddesi pendimethalin olan ve kabuk maddesinde PEG-400, propil glikol, bütül glikol ve etil glikol kullanılan mikrokapsüllerin TGA grafiği sırasıyla Şekil 4.3-Şekil 4.6 arasında verilmektedir.

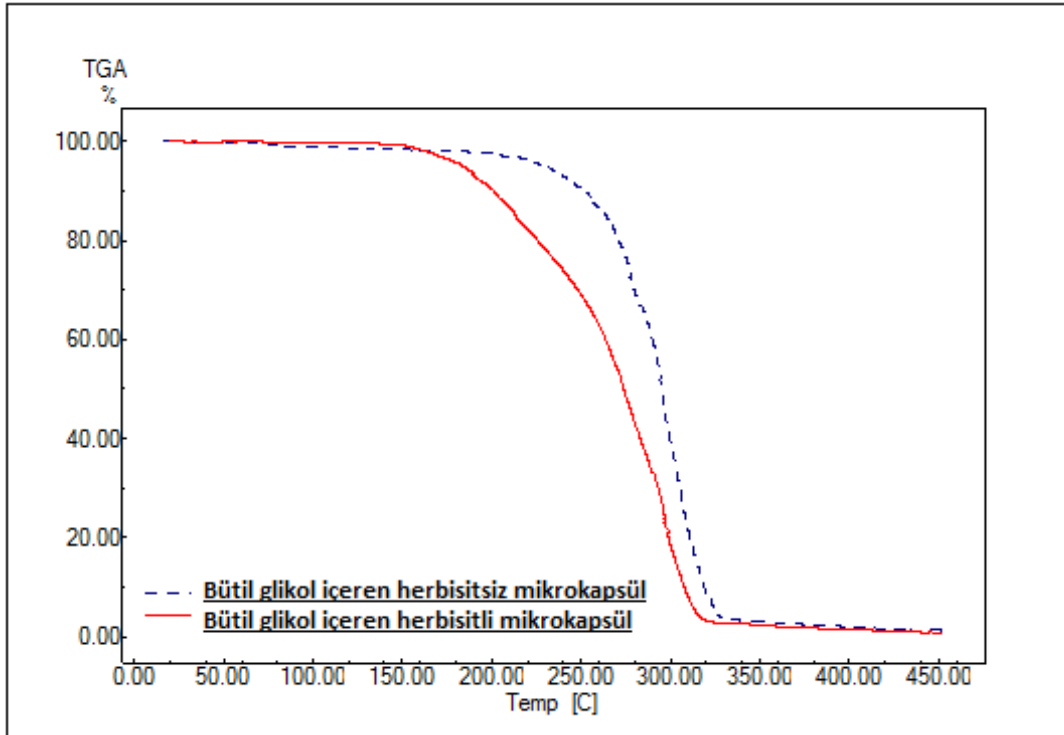


Şekil 4.3 Çeper yapısında PEG-400 bulunan, herbisit içeren ve herbisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.

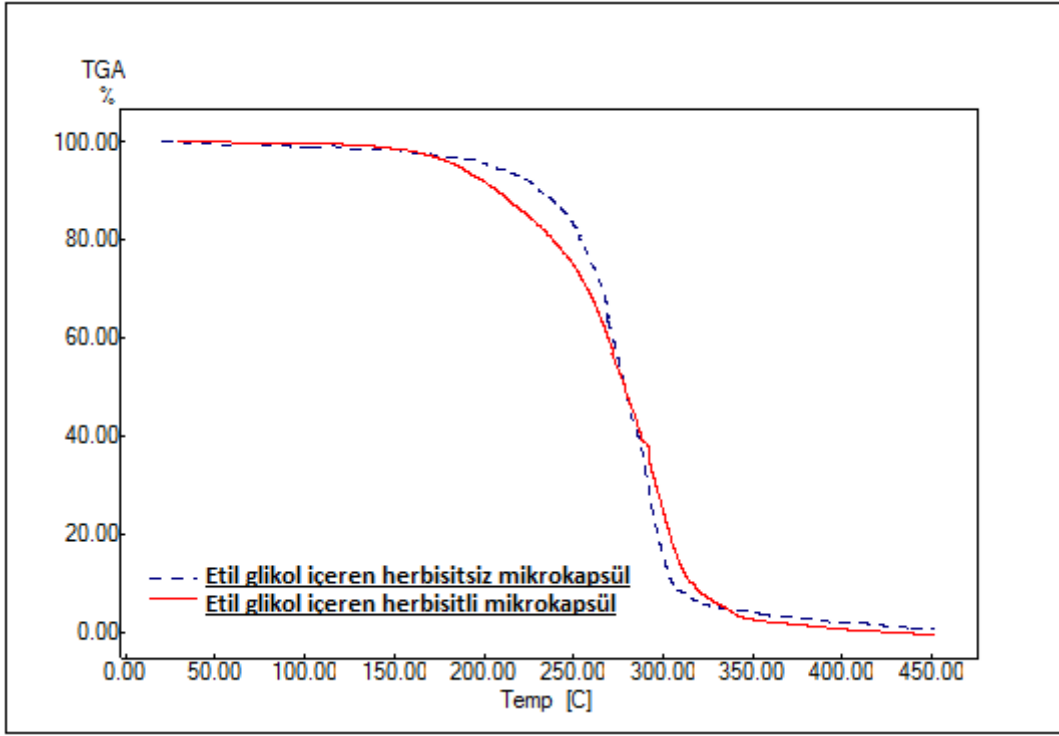
Şekil 4.3 incelendiğinde mikrokapsül çeper yapısında PEG-400 içeren, boş kapsül ve pendimethalinli mikrokapsül yapılarına ait kütle kaybı görülmektedir. Düz çizgi (kırmızı renkli) spektrum eğrisi pendimethalin içeren ve kesik çizgili (kırmızı renkli) ise pendimethalin içermeyen kapsüllerin kütle kaybını vermektedir. Pendimethalin içeren kapsülün kütle kaybı 160 °C ve 200 °C de görülmüş olup bu sıcaklık kayıplarından ilki pendimethalinin kapsülden uzaklaştığı, diğerinin ise polimerin bozulduğu egridir. Çünkü 200 °C'den sonra boş kapsülde de aynı bozulma eğrisi görülmektedir. Boş kapsülün yüzde kütle kaybı % 95.01 olurken pendimethalin içeren mikrokapsülde % 95'lik bir kaybın % 5.61'lik kısmı çekirdek maddesine; % 89.39'luk kısmı ise çeper maddesine aittir.



Şekil 4.4 Çeper yapısında propil glikol bulunan, herbisit içeren ve herbisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.



Şekil 4.5 Çeper yapısında bütil glikol bulunan, herbisit içeren ve herbisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.

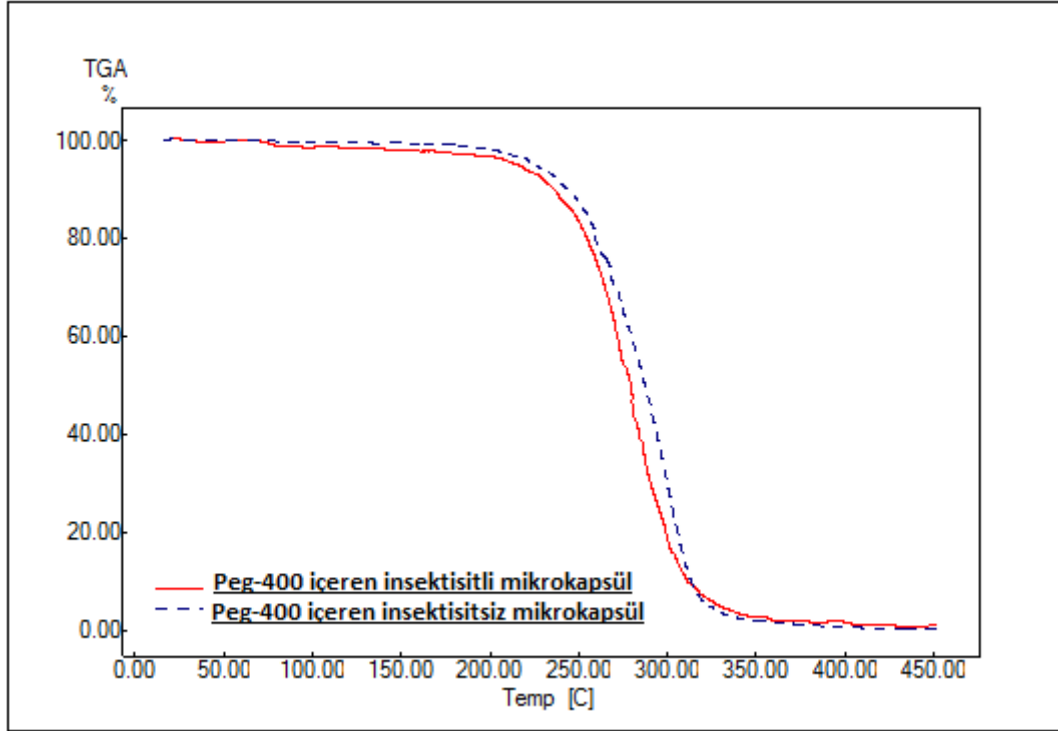


Şekil 4.6 Çeper yapısında etil glikol bulunan, herbisit içeren ve herbisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.

Şekil 4.4'den Şekil 4.6'ya kadar gösterilen TGA grafiklerindeki bozulma olayları Şekil 4.3'dekiyle benzerlik göstermektedir. Pendimethalin içeren mikrokapsüllerden önce pendimethalinin daha sonra çeper maddesinin bozulma eğrisi görülmektedir. Şekil 4.4'de pendimethalin içeren kapsülün kütle kaybı 170 °C ve 280 °C de görülmüş olup bu sıcaklık kayıplarından ilki pendimethalinin kapsülden uzaklaştığı diğer sıcaklık ise çeper maddesinin bozulmasından kaynaklanmıştır. Şekil 4.5'de pendimethalin içeren kapsülün kütle kaybı 160 °C ve 220 °C'de görülmüş olup bu sıcaklık kayıplarından ilki çekirdek maddesinin kapsülden uzaklaşma, diğer sıcaklığın ise çeper maddesinin bozulmasına aittir. Şekil 4.6'da pendimethalin içeren kapsülün kütle kaybı 150 °C ve 230 °C'de olup bu sıcaklık kayıplarından ilki pendimethalinin kapsülden uzaklaşma, diğer sıcaklığın ise çeper maddesinin bozulmasına aittir. Çeper yapısında propil glikol, bütül glikol ve etil glikol içeren mikrokapsüllerden yüzde çekirdek madde kayıpları sırasıyla % 4.341, % 3.751 ve % 4.102'lik çıkarken, çeperine ait yüzde ağırlık kayıpları sırasıyla % 99.53, % 95.53 ve % 96.44 olarak bulunmuştur.

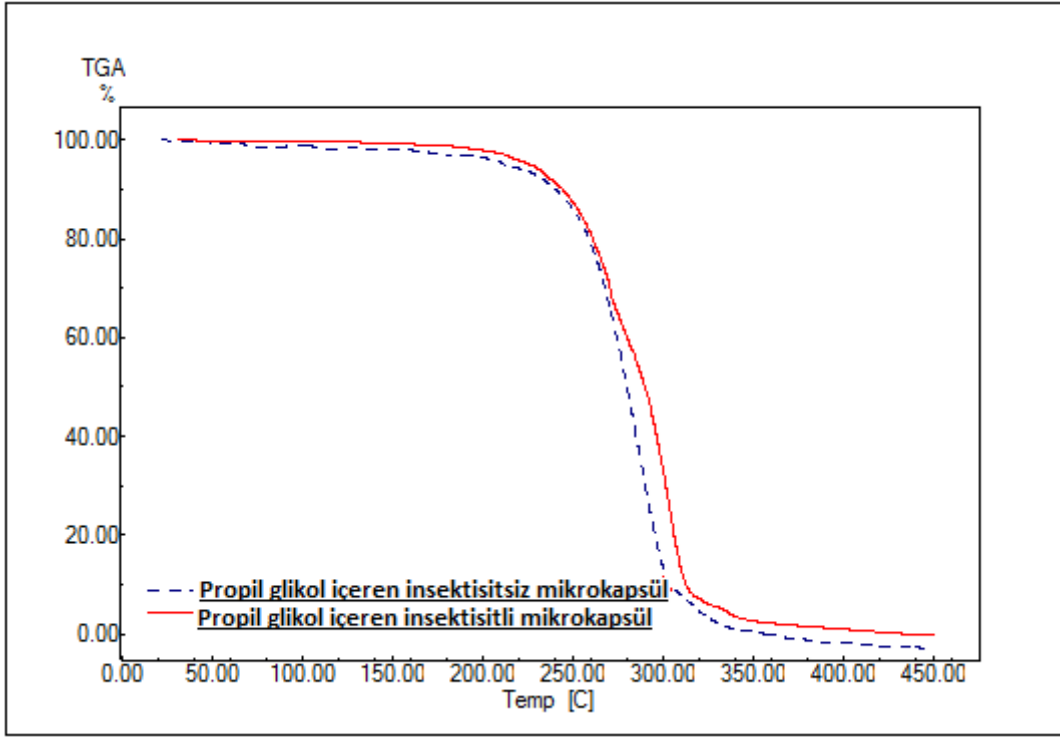
4.2.2 İnsektisit (Lambda-Cyhalothrin) İÇeren ve İÇermeyen Mikro kapsüllerin TGA Sonuçları

Çekirdek maddesi lambda-cyhalothrin olan ve kabuk maddesinde PEG-400, propil glikol, bütül glikol ve etil glikol içeren mikro kapsüllerin TGA grafiği sırasıyla Şekil 4.7-Şekil 4.10 arasında verilmektedir.

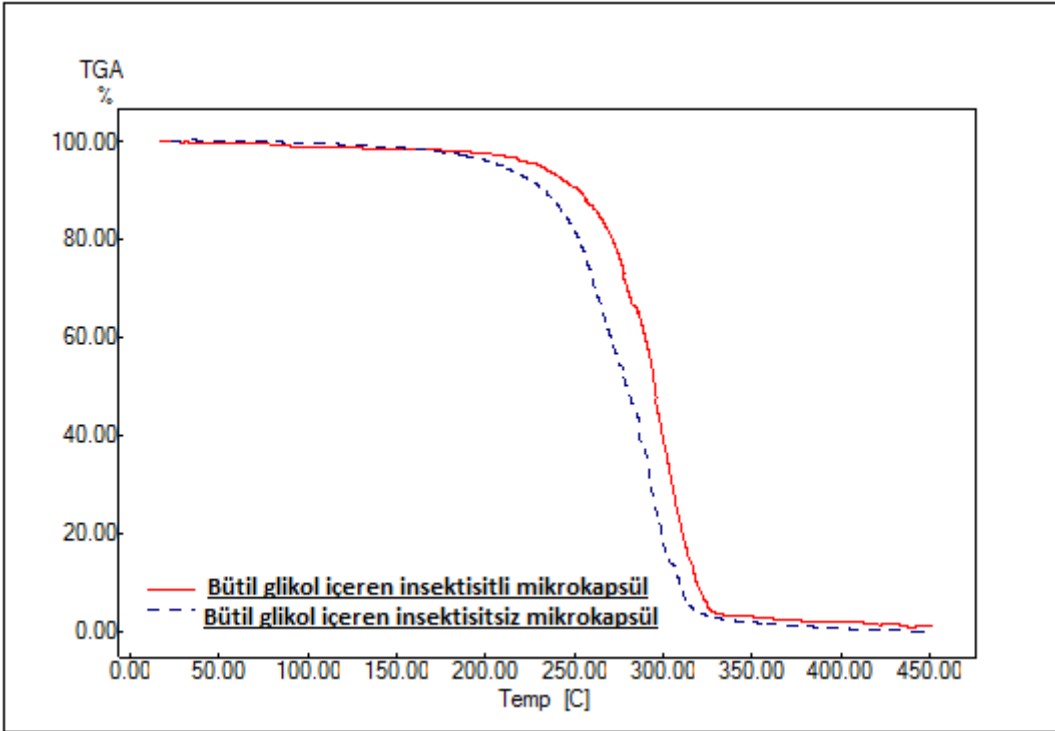


Şekil 4.7 Çeper yapısında PEG-400 bulunan, insektisit içeren ve insektisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.

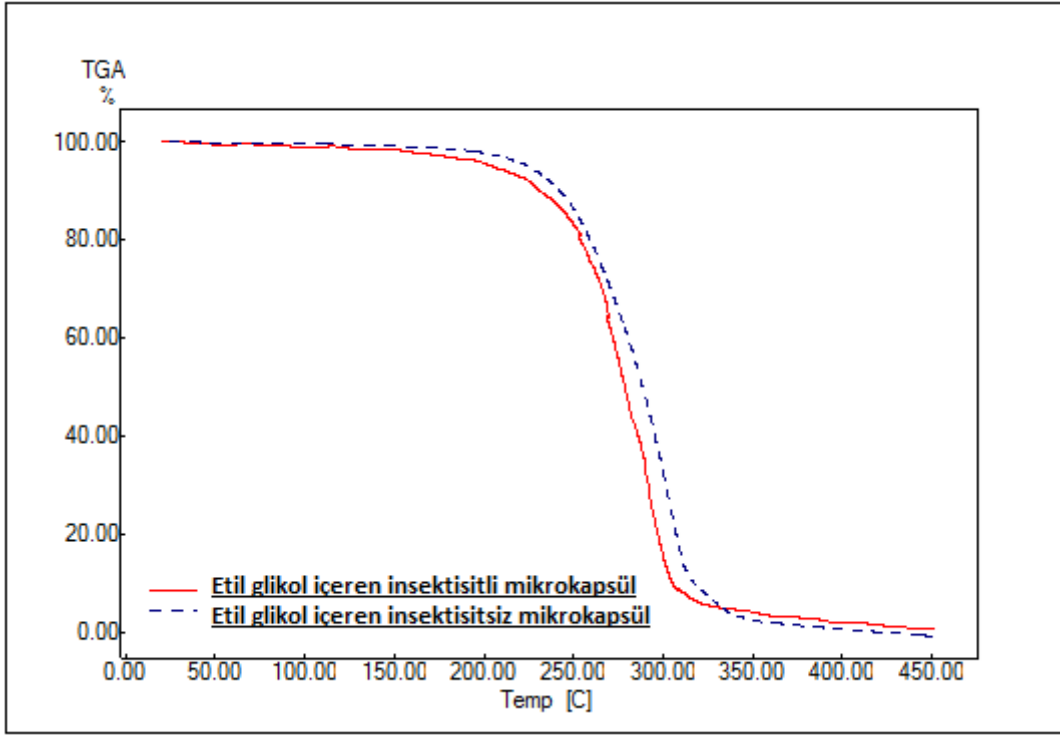
Şekil 4.7 incelendiğinde çeper yapısında PEG-400 bulunan, lambda-cyhalothrin ve lambda-cyhalothrin içermeyen kapsül yapılarına ait kütle kaybı görülmektedir. Düz çizgili (kırmızı renkli) spektrum eğrisi lambda cyhalothrin içeren ve kesik çizgili (mavi renkli) eğri ise lambda cyhalothrin içermeyen kapsüllerin kütle kaybını vermektedir. Grafik incelendiğinde TGA mikro kapsül içeren ve içermeyen yapılar 450°C'ye kadar ısıtıldığında TGA eğrileri birbirine benzer çıkmış olup mikro kapsül içerisindeki aktif madde kaybı gözlenmemiştir. Bunun nedeni ise lambda cyhalothrinin buharlaşma sıcaklığı 498.9 °C olduğundandır. Şekil 4.8-Şekil 4.10 arasında bulunun TGA grafiklerinde de benzer durum gözlenmiştir.



Şekil 4.8 Çeper yapısında propil glikol bulunan, insektisit içeren ve insektisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.



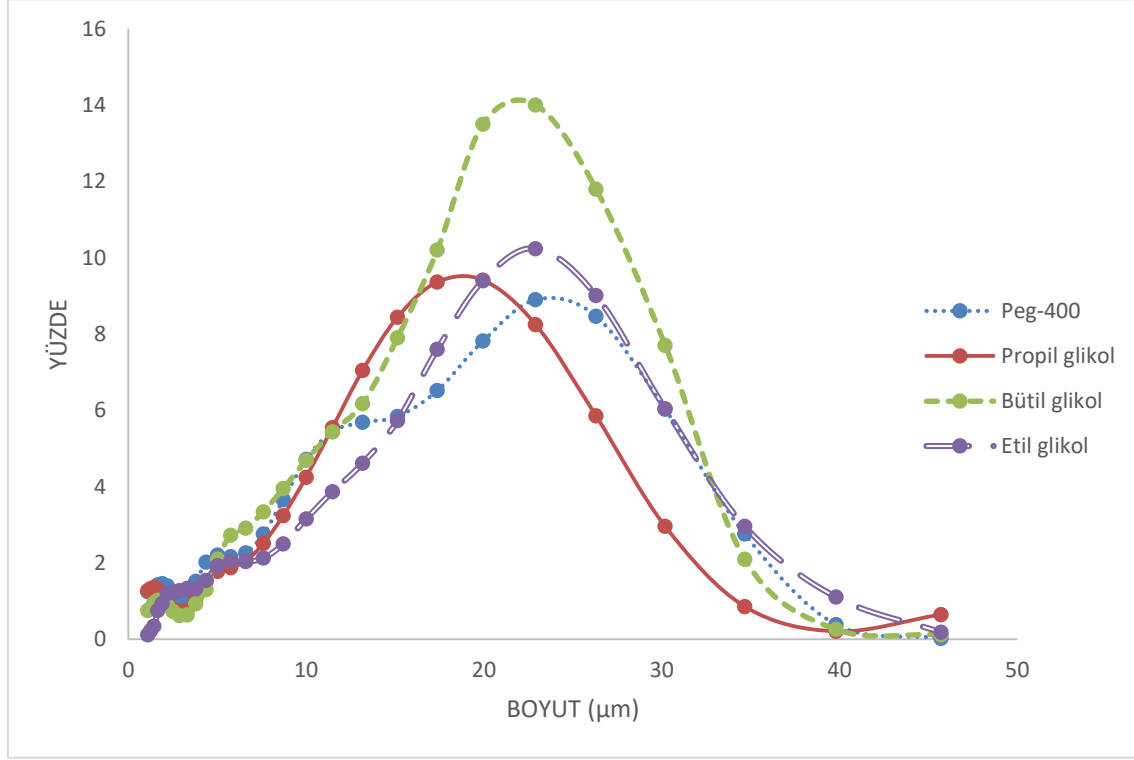
Şekil 4.9 Çeper yapısında bütil glikol bulunan, insektisit içeren ve insektisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.



Şekil 4.10 Çeper yapısında etil glikol bulunan, insektisit içeren ve insektisit içermeyen kapsül yapılarının TGA grafiği.

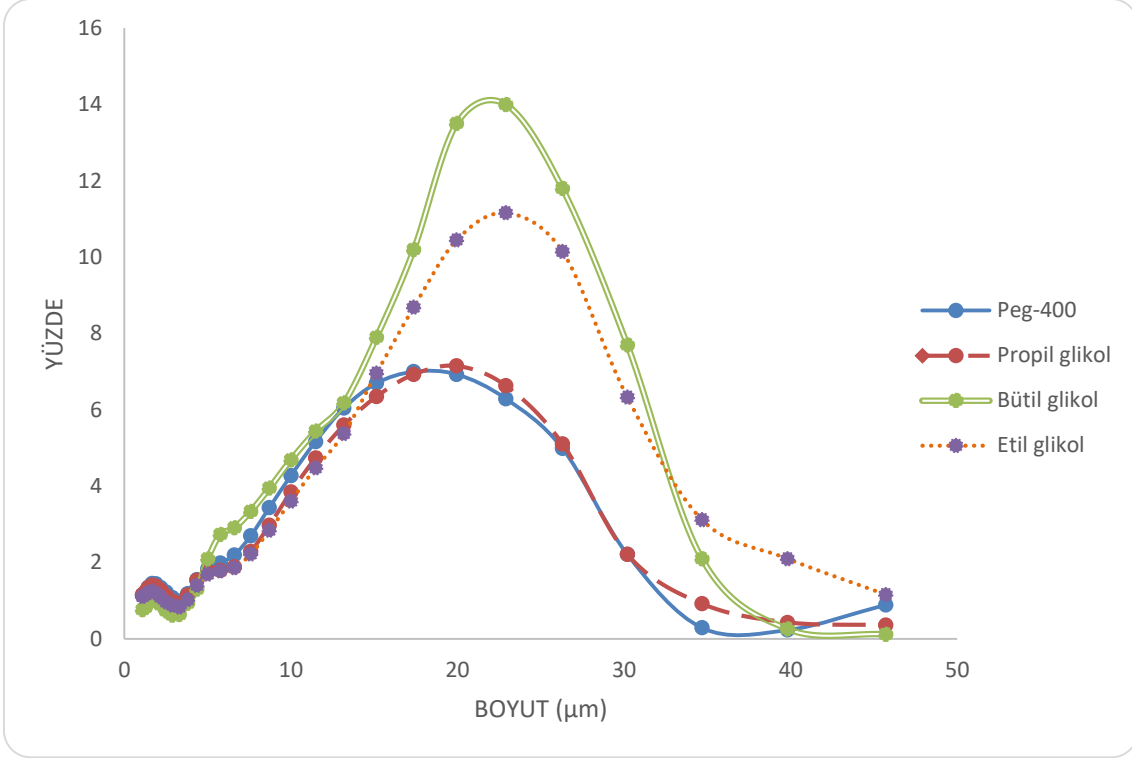
4.3 Mikrokapsüllerin Tane Boyut Analiz Sonuçları

4.3.1 5000.0 dev./dak. Hızında Yapılan Mikrokapsüllerin Grafiği



Şekil 4.11 Etil glikol, bütül glikol, PEG-400 ve propil glikol ile yapılan pendimethalinli mikrokapsüllerin tane boyut dağılımları.

Yukarıdaki Şekil 4.11’de etil glikol, bütül glikol, PEG-400 ve propil glikol ile yapılan mikrokapsüllerin Malvern Nano-Zs cihazında tane boyut dağılım çizelgesi alınmasının ardından oluşturulan grafik görülmektedir. Grafikte gösterilen yuvarlak noktalı (mavi renkli) çizgi PEG-400, düz (kırmızı renkli) çizgi propil glikol, kesik (yeşil renkli) çizgi bütül glikol ve çift (mor renkli) çizgi ise etil glikol içeren mikrokapsüllerin boyut dağılımlarını göstermektedir. Bu mikrokapsüllerin karıştırma hızları 5000 dev./dak.’dır. Grafik incelendiğinde hemen hemen mikrokapsüllerin boyutları birbirine yakın görülmektedir. Fakat bu kapsüllerin bulunma yüzdeleri farklılık göstermiştir. Bütül glikol içeren mikrokapsüllerin diğerleriyle karıştırma hızları aynı olmasına rağmen, aynı boyut büyüklüğüne ait kapsüllerin ortamda bulunma yüzdesi fazla çıkmıştır.



Şekil 4.12 Etil glikol, bütil glikol, PEG-400 ve propil glikol ile yapılan lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin tane boyut dağılımları.

Yukarıdaki Şekil 4.12’de etil glikol, bütil glikol, PEG-400 ve propil glikol ile yapılan mikrokapsüllerin Malvern Nano-Zs cihazında tane boyut dağılım çizelgesi alınmasının ardından oluşturulan grafik görülmektedir. Grafikte gösterilen düz (mavi renkli) çizgi PEG-400, kesikli (kırmızı renkli) çizgi propil glikol, çift (yeşil renkli) çizgi bütil glikol ve yuvarlak noktali (kahverengi renkli) çizgi ise etil glikol içeren mikrokapsüllerin boyut dağılımlarını göstermektedir. Bu mikrokapsüllerin karıştırma hızları 5000 dev./dak’dır. Grafik incelendiğinde hemen hemen mikrokapsüllerin boyutları birbirine yakın görülmektedir. Fakat bu kapsüllerin bulunma yüzdeleri herbisit içeren mikrokapsüllerde de olduğu gibi farklılık göstermiştir. Bütil glikol içeren mikrokapsüllerin diğerleriyle karıştırma hızları aynı olmasına rağmen, aynı boyut büyüklüğüne ait kapsüllerin ortamda bulunma yüzdesi fazla çıkmıştır.

4.3.2 Karıştırma Hızlarının Kapsül Boyutuna Etkisi

Çizelge 4.1 Değişik karıştırma hızlarının pendimethalinli mikrokapsüllerin boyutu üzerine etkisi.

Karıştırma Hızı (dev./dak.)	Etil Glikol	Bütil Glikol	PEG-400	Propil Glikol
3000	26-35 µm	25-31 µm	23-32 µm	25-30 µm
4000	16-23 µm	18-26 µm	17-21 µm	14-20 µm
5000	10-15 µm	8-17 µm	6-13 µm	7-12 µm
6000	3-8 µm	3-8 µm	2-8 µm	1-5 µm

Çizelge 4.2 Değişik karıştırma hızlarının lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin boyutu üzerine etkisi.

Karıştırma Hızı (dev./dak.)	Etil Glikol	Bütil Glikol	PEG-400	Propil Glikol
3000	24-32 µm	22-28 µm	26-31 µm	20-25 µm
4000	15-20 µm	15-21 µm	15-22 µm	12-17 µm
5000	7-13 µm	6-14 µm	8-12 µm	6-10 µm
6000	2-6 µm	2-6 µm	2-7 µm	1-4 µm

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de değişik karıştırma hızlarının kapsül boyutlarına etkisi gösterilmektedir. Karıştırma hızı arttıkça kapsül boyutunda azalma olduğu görülmüştür. Çeper maddesinde propil glikol içeren mikrokapsüller diğer glikollere oranla daha küçük boyutta olduğu görülmüştür. Çekirdek maddesi lambda-cyhalothrinin olan mikrokapsüllerin karıştırma hızının etkisi, pendimethalin içeren mikrokapsüllerin etkisiyle benzerlik göstermiştir.

4.3.3 Kapsüllerin Kontrollü Salımı

Çizelge 4.3 Pendimethalin içeren mikrokapsüllerin salım yüzdeleri.

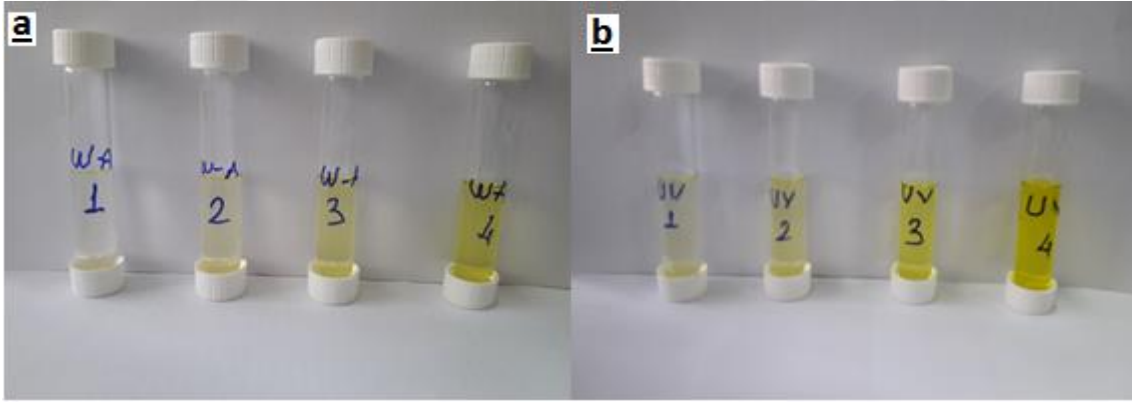
Zaman (Saat)	Alkol-Su Karışımı Ortamında Salım (%)				UV Işını Altında Salım (%)			
	PEG- 400	Propil glikol	Bütil glikol	Etil glikol	PEG- 400	Propil glikol	Bütil glikol	Etil glikol
0	–	–	–	–	–	–	–	–
1	18.01	16.088	15.12	17.16	28.214	24.19	23.523	25.96
2	24.16	21.57	20.29	23.03	33.06	28.35	27.55	30.407
3	28.58	25.52	24.003	27.23	40.12	34.31	32.36	36.87
4	30.79	27.50	25.86	29.35	42.00	36.02	35.02	38.63

Çizelge 4.4 Lambda-cyhalothrin içeren mikrokapsüllerin salım yüzdeleri.

Zaman (Saat)	Alkol-Su Karışımı Ortamında Salım (%)				UV Işını Altında Salım (%)			
	PEG- 400	Propil glikol	Bütil glikol	Etil glikol	PEG- 400	Propil glikol	Bütil glikol	Etil glikol
0	–	–	–	–	–	–	–	–
1	17.33	16.31	15.10	17.23	26.98	23.11	22.48	23.63
2	22.35	21.02	19.49	22.21	31.69	27.14	26.40	27.75
3	26.20	24.91	23.071	26.32	38.50	32.97	33.54	35.24
4	28.70	27.00	25.00	28.52	40.81	34.41	35.00	36.80

Çizelge 4.3 ile Çizelge 4.4 incelendiğinde çekirdek maddesi olarak pendimethalin kullanılan ve çeper maddesinde PEG-400 içeren mikrokapsüllerin alkol-su ortamında 1., 2., 3., ve 4. saate kadar olan sürede salım yüzdeleri sırasıyla % 18.01, % 24.16, % 28.58 ve % 30.79'dur. UV ışını altında salım yüzdeleri aynı sürelerde sırasıyla % 28.214, % 33.06, % 40.12 ve % 42.00 olarak bulunmuştur. Kapsüllerde PEG-400 içeren mikrokapsüller diğer glikol içeren kapsüllere oranla daha fazla salım yapmıştır. Kabuk maddesinde bütil glikol içeren mikrokapsüllerin alkol-su ortamında yüzde salımları sırasıyla % 15.12, % 20.29, % 24.003, % 25.86 olarak 1., 2., 3. ve 4. saatlerde çıkmıştır. UV ışını altında salım yüzdeleri ise % 23.523, % 27.55, % 32.36 ve % 35.02 olarak 1., 2.,

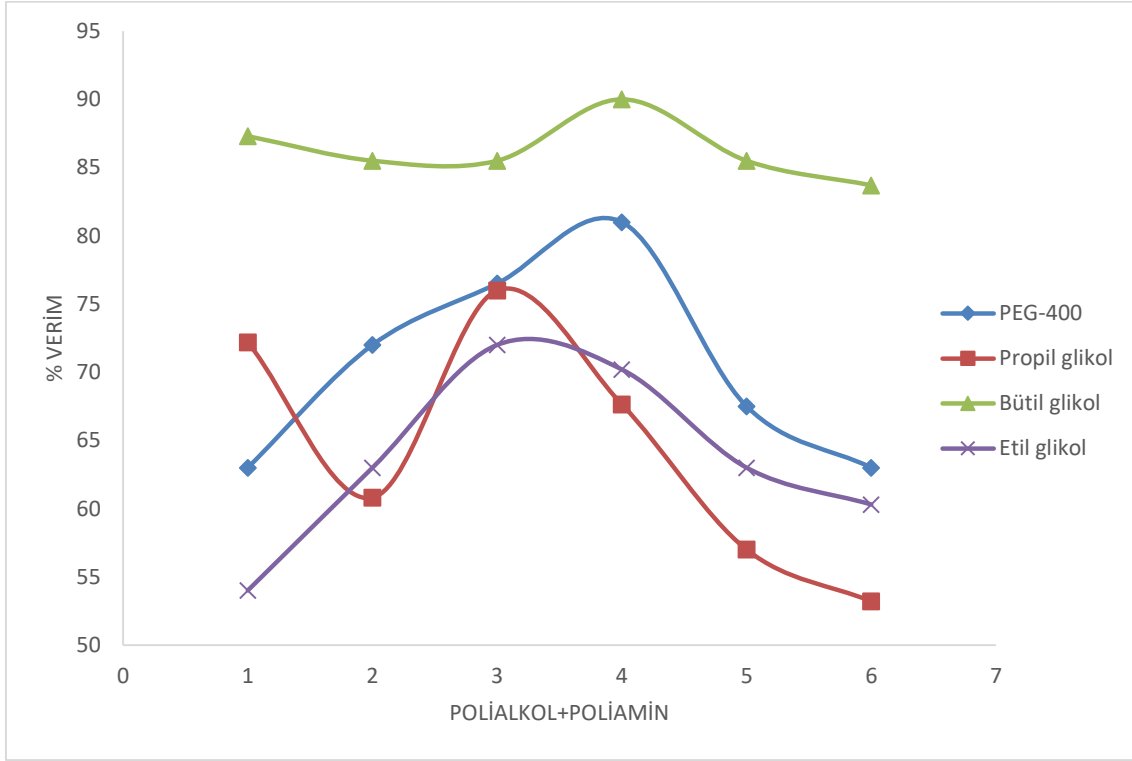
3. ve 4. saatlerde bulunmuştur. Çekirdek maddesi olarak lambda-cyhalothrin kullanıldığında ise en fazla salımın yine PEG-400'de en az salımın ise bütül glikolde olduğu görülmüştür. Bütül glikol içeren mikrokapsüllerin alkol-su ortamında salım yüzdeleri sırasıyla % 15.10, % 19.49, % 23.071 ve % 25.00 olarak 1., 2., 3. ve 4. saatlerde çıkmıştır. UV ışını altında salım yüzdeleri aynı sürelerde % 22.48, % 26.40, % 33.54 ve % 35 olarak bulunmuştur. Kabuk maddesinde PEG-400 bulunan mikrokapsüllerin 1., 2., 3. ve 4. saatlerde alkol-su ortamında salımları sırasıyla % 17.33, % 22.35, % 26.20 ve % 28.70 olarak, UV ışını altında salım yüzdeleri yine aynı saatlerde sırasıyla % 26.98, % 31.69, % 38.50 ve % 40.81 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13 Pendimethalin içeren kapsüllerin zamanla salımı (**a**: alkol-su karışımında, **b**: UV ışınında).

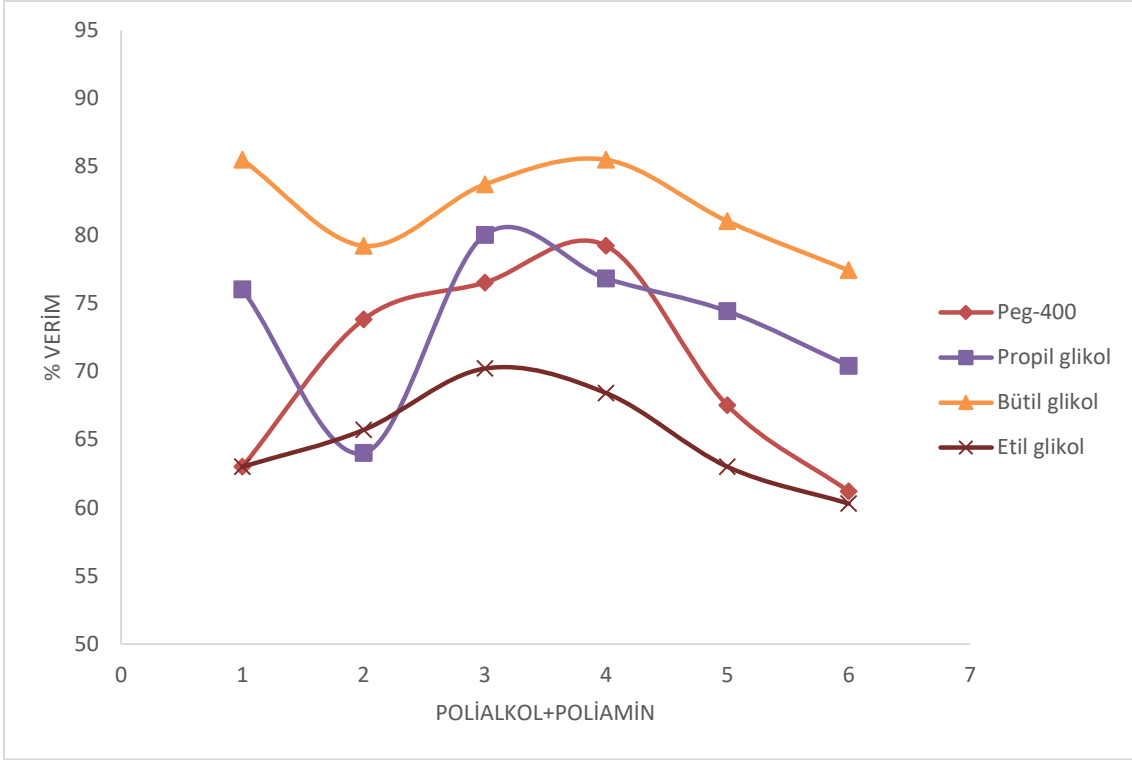
Şekil 4.13'de alkol su ortamına ve UV ışını altına bırakılan kapsüllerin zamanla çekirdek maddesinin kapsül dışına çıkarak ortamın renk değişimi görülmektedir. Pendimethalin maddesi renkli olduğu için salımı gözle görülebilmektedir. Bu renk artışı Şekil 4.12'de de görüldüğü gibi Çizelge 4.1 ve Şekil 4.12'yi desteklemektedir.

4.3.4 Mikrokapsülleme Verim



Şekil 4.14 PEG-400, propil glikol, bütil glikol ve etil glikol ile yapılan pendimethalin mikrokapsüllerin yüzde verimleri (Polialkol/Poliamin, mol/mol (1: 0,0055/0,0015; 2: 0,005/0,0019; 3: 0,0045/0,0025; 4: 0,004/0,0029; 5: 0,0035/0,0034; 6: 0,003/0,0039)).

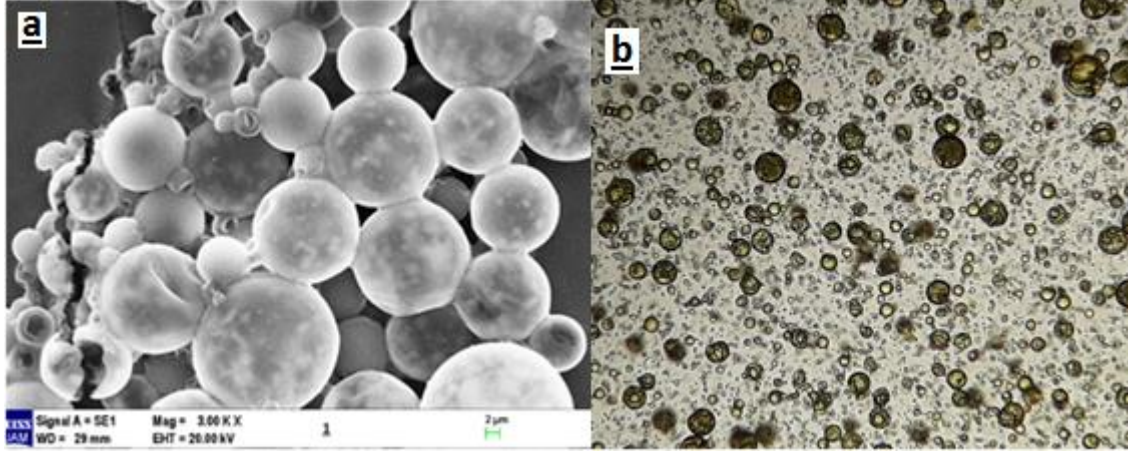
Şekil 4.14'de PEG-400, propil glikol, bütil glikol ve etil glikol ile yapılan pendimethalin mikrokapsüllerin yüzde verimleri verilmiştir. PEG-400 içeren mikrokapsüllerin verimleri 1., 2., 3., 4., 5. ve 6.'da sırasıyla yüzde 63, 72, 76.5, 81, 67.5 ve 63, propil glikol içeren mikrokapsüllerin verimleri 72.2, 60.8, 76, 67.64, 57 ve 53.2, bütil glikol içeren mikrokapsüllerin verimleri 87.3, 85.5, 85.5, 89.1, 85.5, 83.7, etil glikol içeren mikrokapsüllerin verimleri ise 54, 63, 72, 70.2, 63, 60.3 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.15 PEG-400, propil glikol, bütıl glikol ve etil glikol ile yapılan lambda-cyhalothrin mikrokapsüllerin yüzde verimleri (Polialkol/Poliamin, mol/mol (1: 0,0055/0,0015; 2: 0,005/0,0019; 3: 0,0045/0,0025; 4: 0,004/0,0029; 5: 0,0035/0,0034; 6: 0,003/0,0039)).

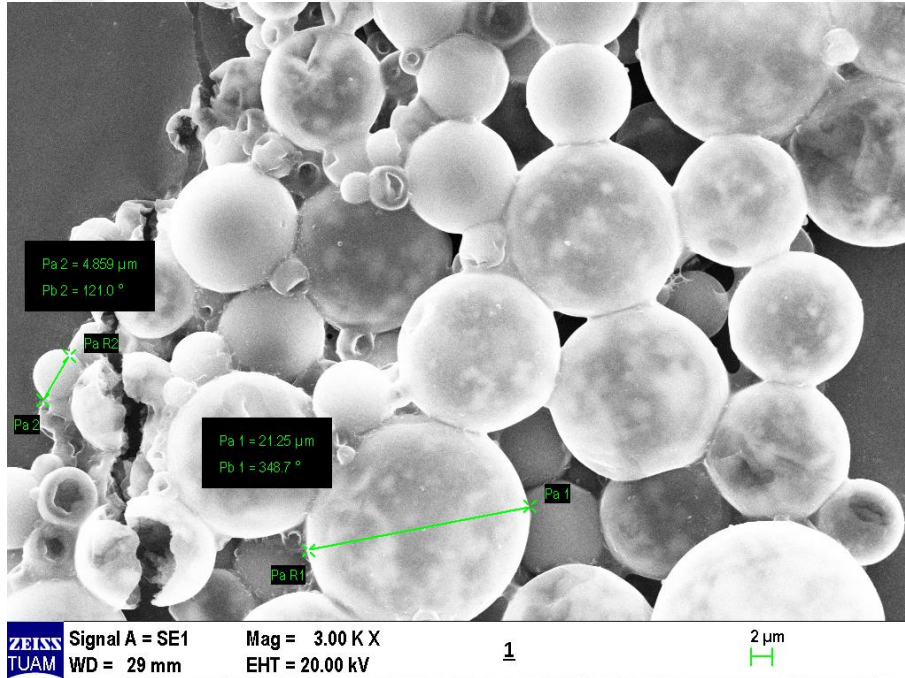
Şekil 4.15’de PEG-400, propil glikol, bütıl glikol ve etil glikol ile yapılan pendimethalin mikrokapsüllerin yüzde verimleri verilmiştir. PEG-400 içeren mikrokapsüllerin verimleri 1., 2., 3., 4., 5. ve 6.’da sırasıyla yüzde 63, 73.8, 76.5, 79.2, 67.5 ve 61.2, propil glikol içeren mikrokapsüllerin verimleri 76, 64, 80, 76.8, 74.4 ve 70.4, bütıl glikol içeren mikrokapsüllerin verimleri 85.5, 79.2, 83.7, 85.5, 81, 77.4, etil glikol içeren mikrokapsüllerin verimleri ise 63, 65.7, 70.2, 68.4, 63, 60.3 olarak bulunmuştur.

4.4 Kapsüllenen Pendimethalinin SEM Görüntüleri



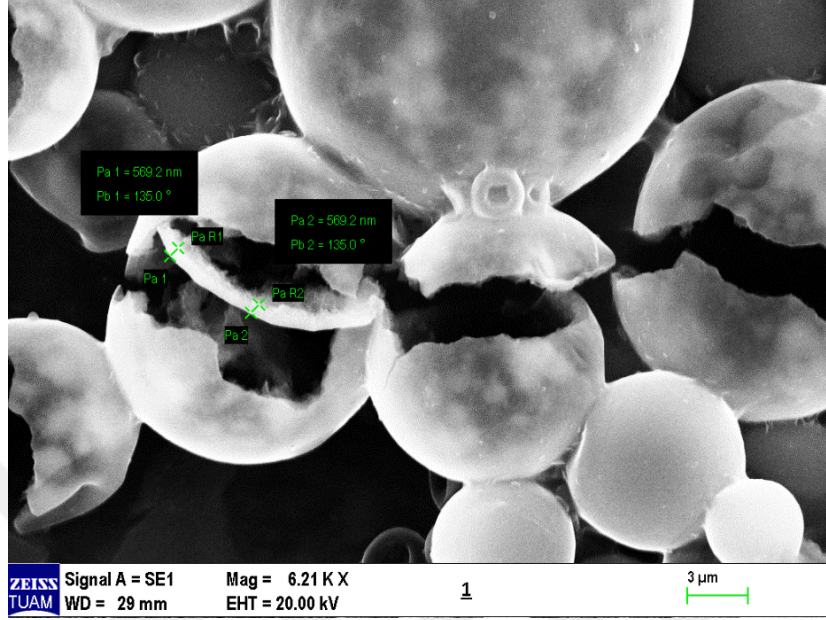
Şekil 4.16 Çeper maddesinde PEG-400 içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskopunda).

Yukarıdaki Şekil 4.16'da PEG-400 ile elde edilen pendimethalinli mikrokapsüllerin SEM ve ışık mikroskobu altındaki görüntüsü verilmektedir. SEM görüntüsünde ortamda biraz kirliliğin olduğu görülmektedir.



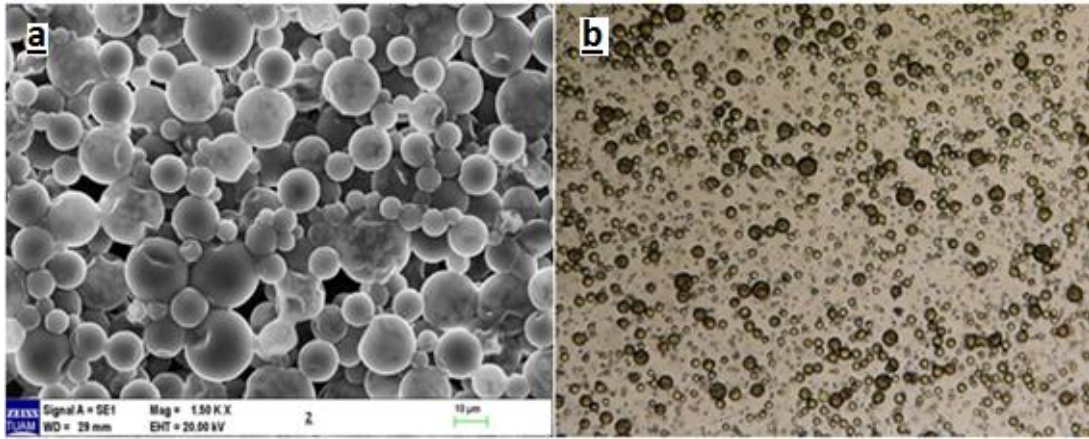
Şekil 4.17 Çeper maddesinde PEG-400 içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

Şekil 4.17'deki SEM görüntüsünde mikrokapsüllerin çaplarının 4.859 µm ile 21.25 µm arasında ve kapsüllerin değişik mikron boyutlarında olduğu görülmüştür.



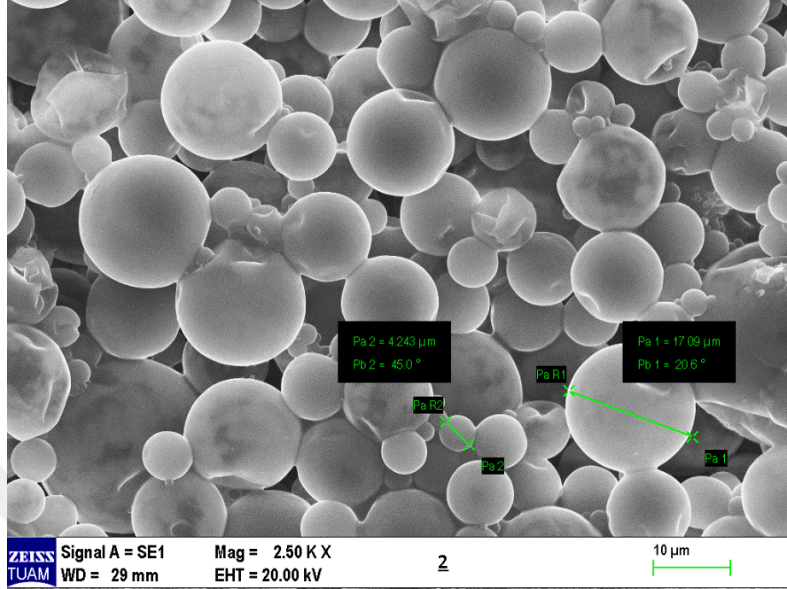
Şekil 4.18 Çeper maddesinde PEG-400 içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.

Yukarıda kırılmış bir mikrokapsülün SEM görüntüsünden alınan kabuk çapının ortalaması 569.2 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.18).



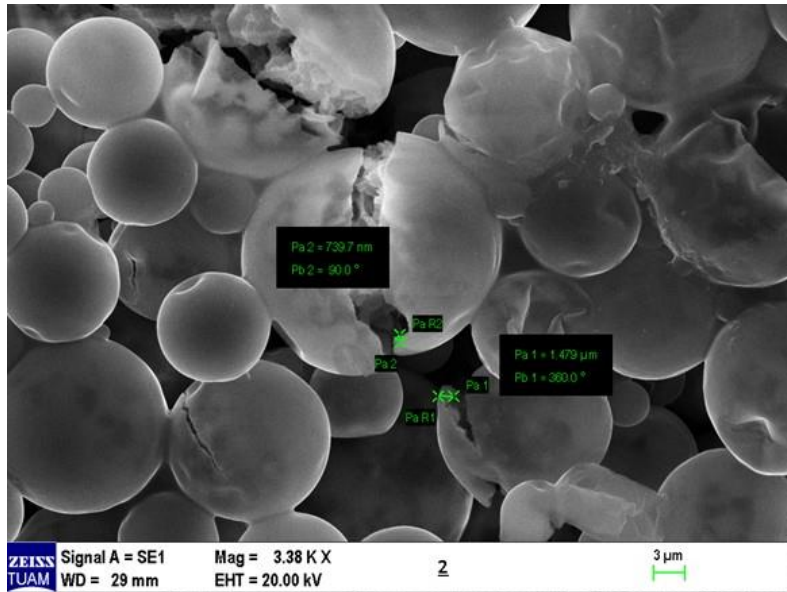
Şekil 4.19 Çeper maddesinde propil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskobunda).

Şekil 4.19’de propil glikol içeren mikrokapsülün ışık mikroskopunda ve SEM görüntüsünde de çözelti ortamının temiz olduğu görülmektedir.



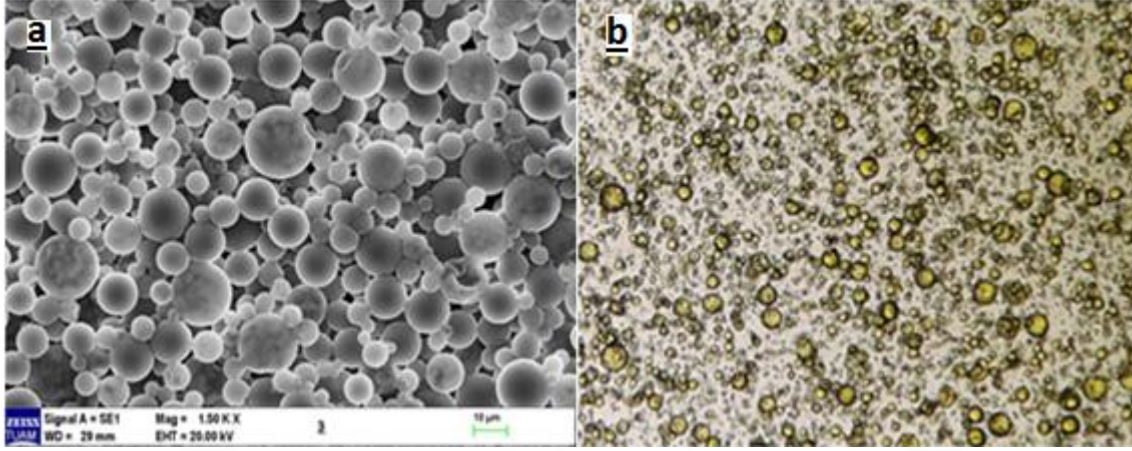
Şekil 4.20 Çeper maddesinde propil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.’daki kapsülün SEM’deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

Propil glikol içeren mikrokapsüllerin ortalama çapları 4.243 µm ile 1.09 µm arasındadır. Şekilde mikrokapsüllerin homojen büyüklükte dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.20).



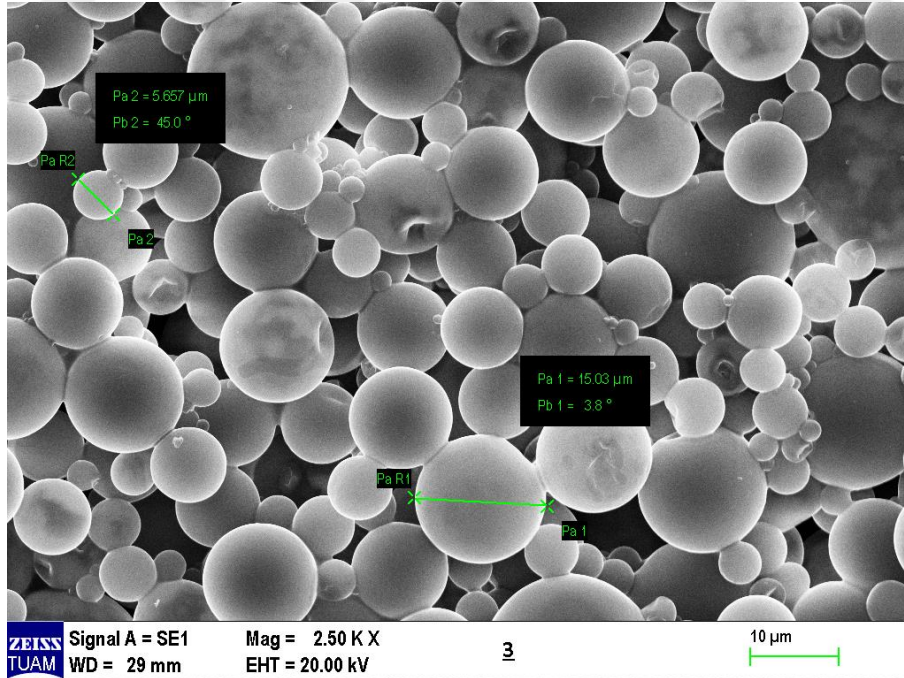
Şekil 4.21 Çeper maddesinde propil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.’daki kapsülün SEM’deki kabuk çapı görüntüsü.

Şekil 4.21’de mikrokapsüllerin kabuk çapları 739.7 nm ile 1.479 µm arasında olduğu bulunmuştur.



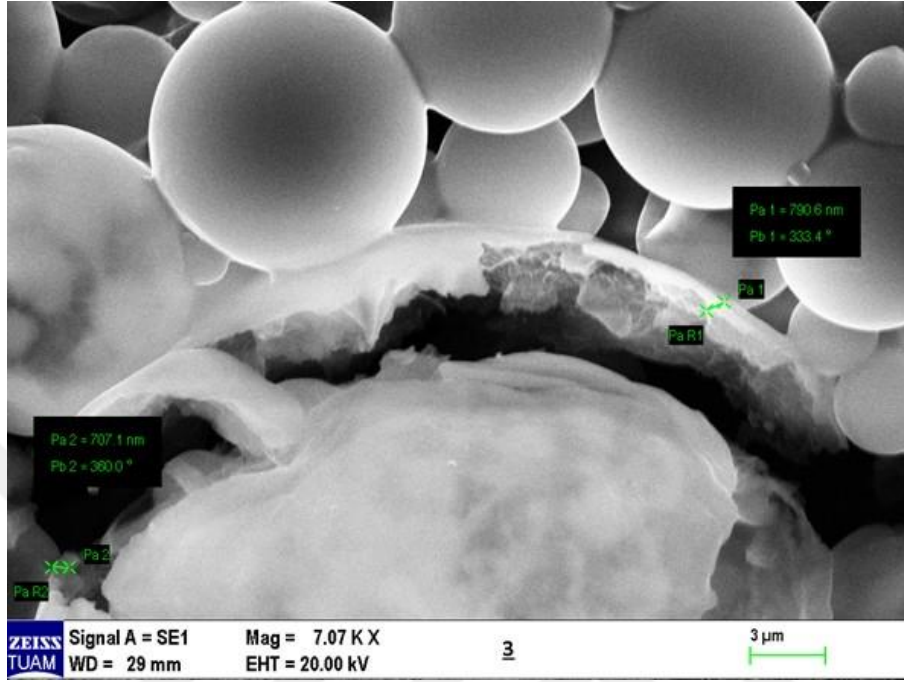
Şekil 4.22 Çeper maddesinde bütül glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.’daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskobunda).

Bütül glikol ile elde edilen mikrokapsüllerin ortamında kirlilik olmayıp homojen dağılmıştır (Şekil 4.22).

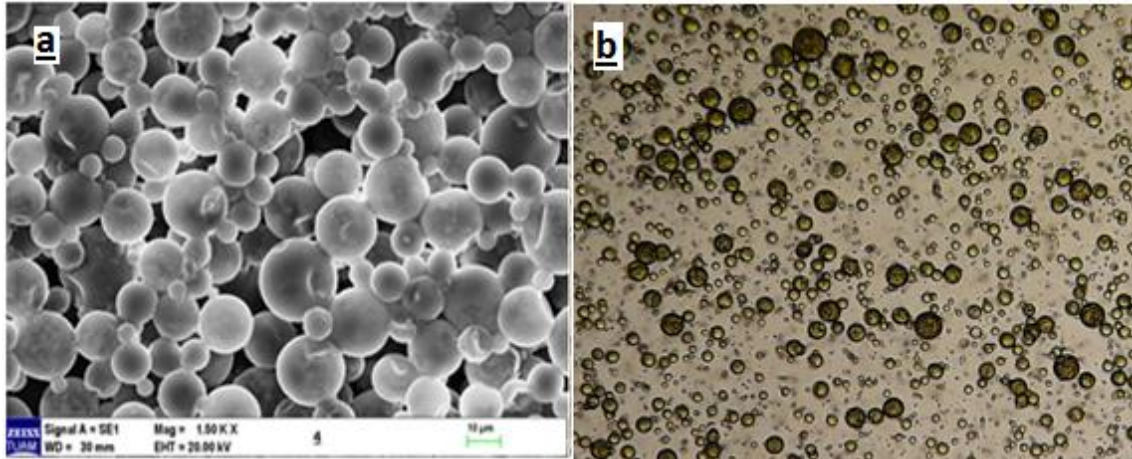


Şekil 4.23 Çeper maddesinde bütül glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.’daki kapsülün SEM’deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

Bütül glikol ile elde edilen mikrokapsülün ortalama boyut büyüklüğü 5.657-15.03 μm , kabuk kalınlığı ise 707.1-790.6 nm arasında değişmektedir (Şekil 4.23-Şekil 4.24).

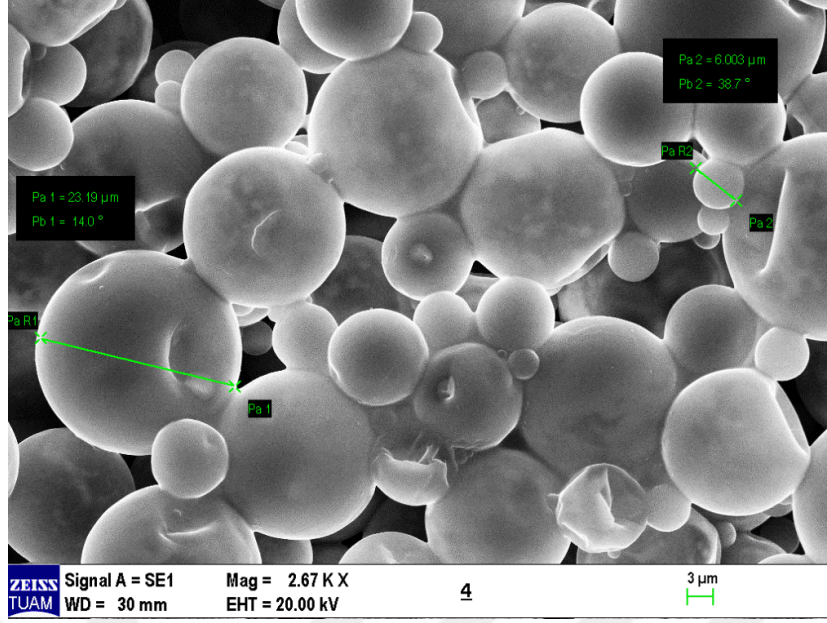


Şekil 4.24 Çeper maddesinde bütül glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.



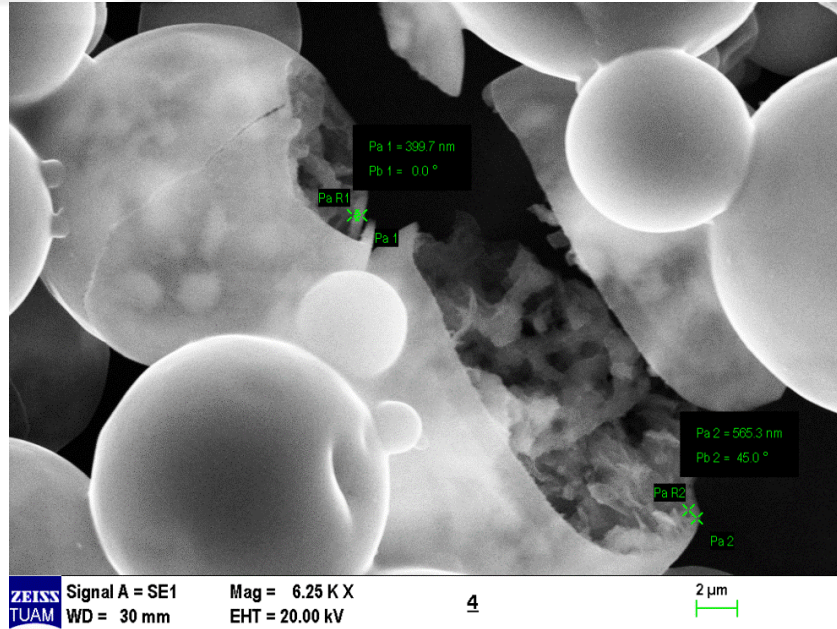
Şekil 4.25 Çeper maddesinde etil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskobunda).

Şekil 4.25 de etil glikol içeren mikrokapsülün ışık mikroskobunda ve SEM görüntüsünde kapsüllemenin irili ufaklı olup, homojen bir şekilde kapsülleme olamamıştır.



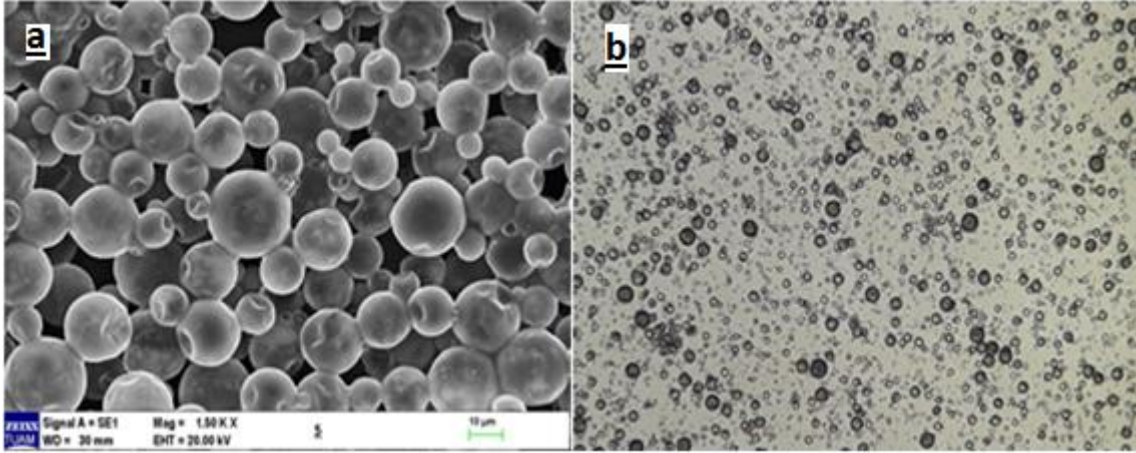
Şekil 4.26 Çeper maddesinde etil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

Etil glikol ile yapılan mikrokapsüllerin ortalama büyüklükleri 6.003-23.19 μm , duvar kalınlığı ise 399.7-565.3 nm arasındadır (Şekil 4.26 ve Şekil 4.27).



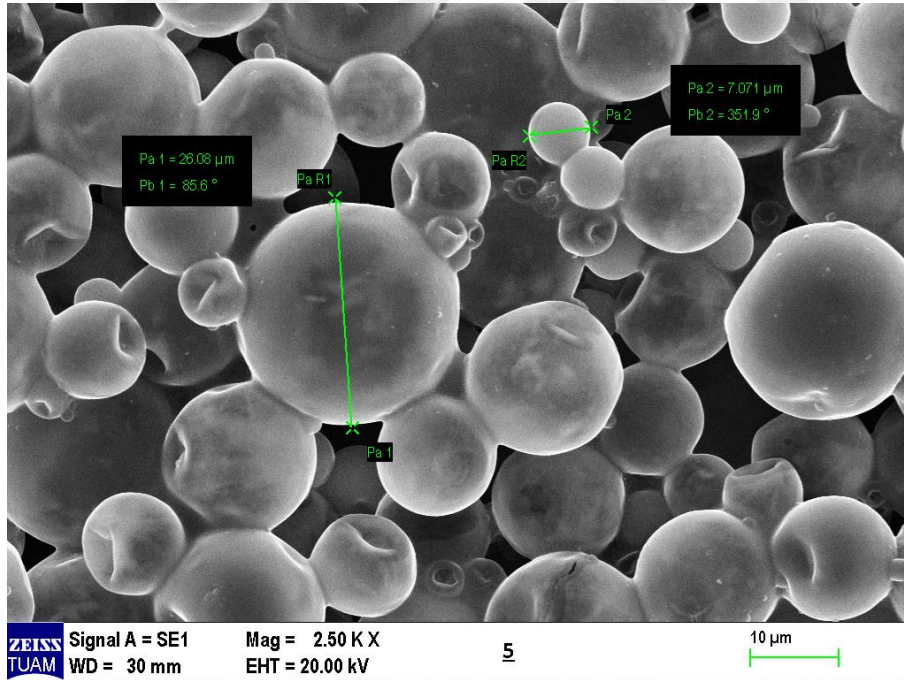
Şekil 4.27 Çeper maddesinde etil glikol içeren pendimethalinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.

4.5 Kapsüllenen Lambda-Cyhalothrinin SEM Görüntüleri



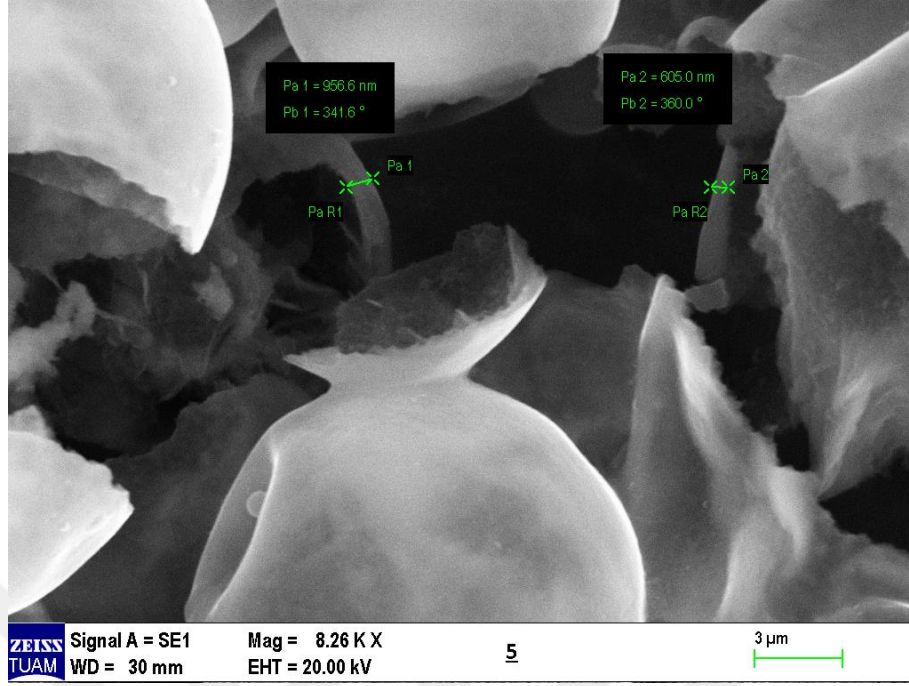
Şekil 4.28 Çeper maddesinde PEG-400 içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü (**a**: SEM ve **b**: ışık mikroskobunda).

Şekil 4.28'de PEG-400 ile yapılan mikrokapsülün SEM ve ışık mikroskobundaki genel görüntüsünde ortamda kirlilikler olmuştur.

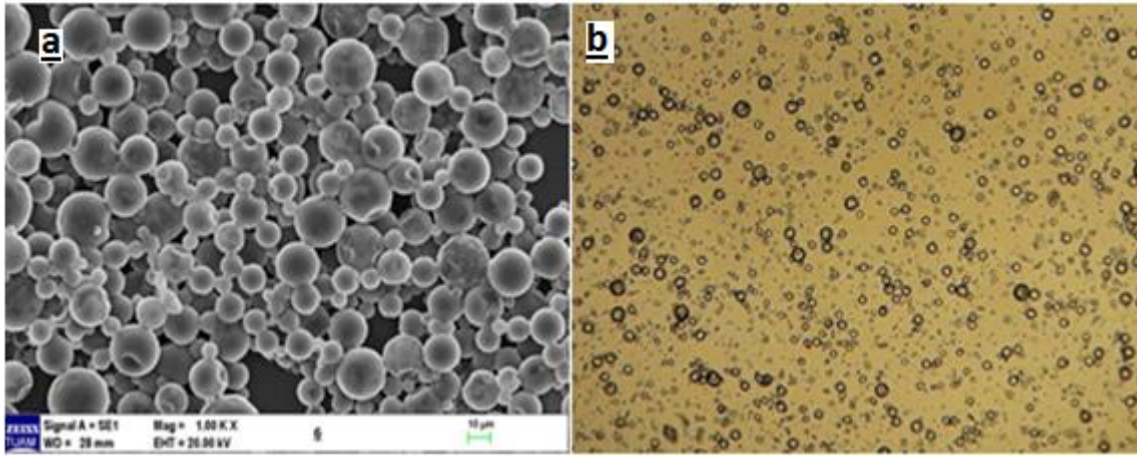


Şekil 4.29 Çeper maddesinde PEG-400 içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

PEG-400 ile yapılan mikrokapsüllerin ortalama boyut büyüklüğü 7.071-26.08 µm, kabuk kalınlığı ise 605-956.6 nm arasında değişmektedir (Şekil 4.29- Şekil 4.30).

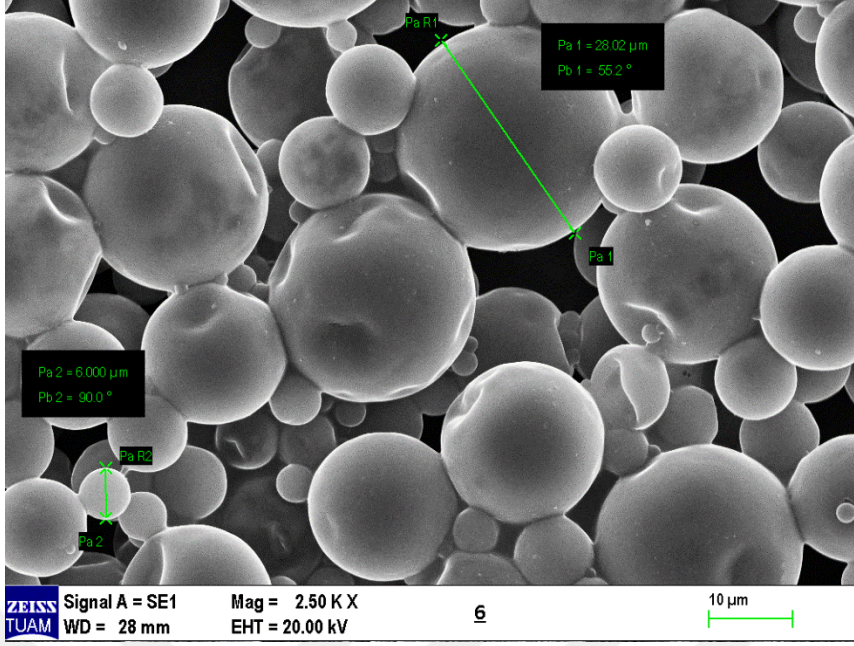


Şekil 4.30 Çeper maddesinde PEG-400 içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.



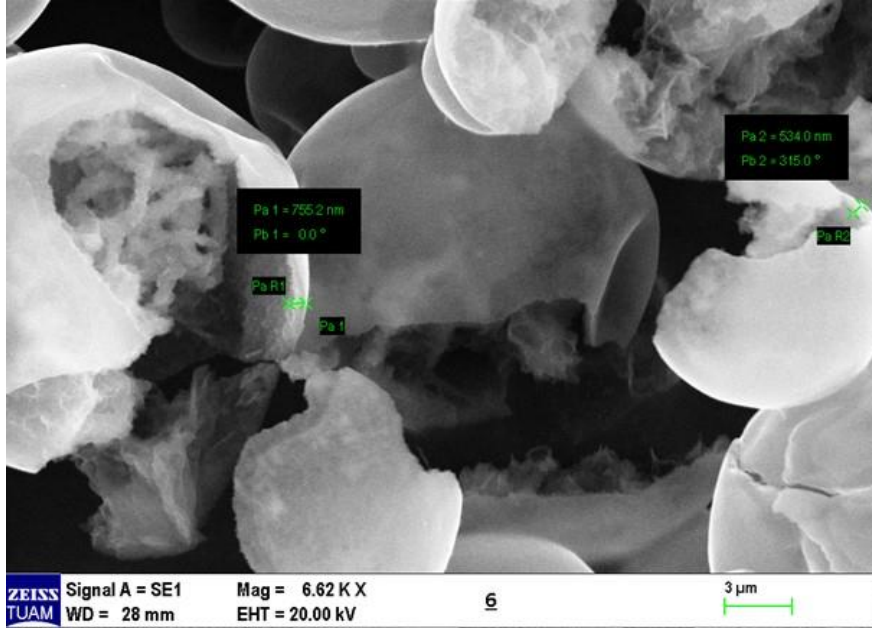
Şekil 4.31 Çeper maddesinde propil glükol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü (**a**: SEM ve **b**: ışık mikroskopunda).

Propil glükol ile elde edilen mikrokapsüllerin ortamında kirlilik olmayıp homojen dağılmıştır (Şekil 4.31).

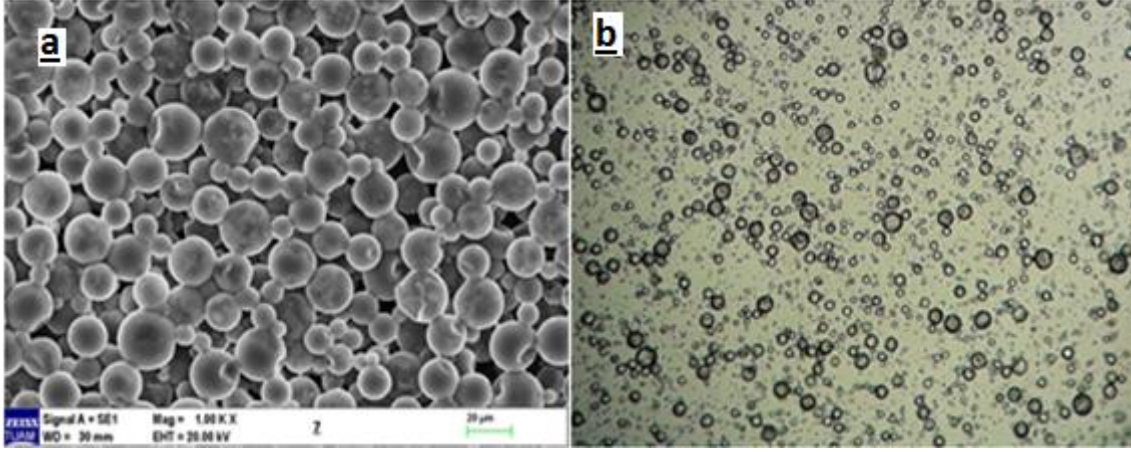


Şekil 4.32 Çeper maddesinde propil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

Propil glikol ile elde edilen mikrokapsülün ortalama boyut büyüklüğü 6-28.02 µm, kabuk kalınlığı ise 534 nm ile 755.2 nm arasında değişmektedir. Işık mikroskopunda ki görüntülerde ise kirlilikler az ve homojen büyüklüktedir (Şekil 4.32- Şekil 4.33).

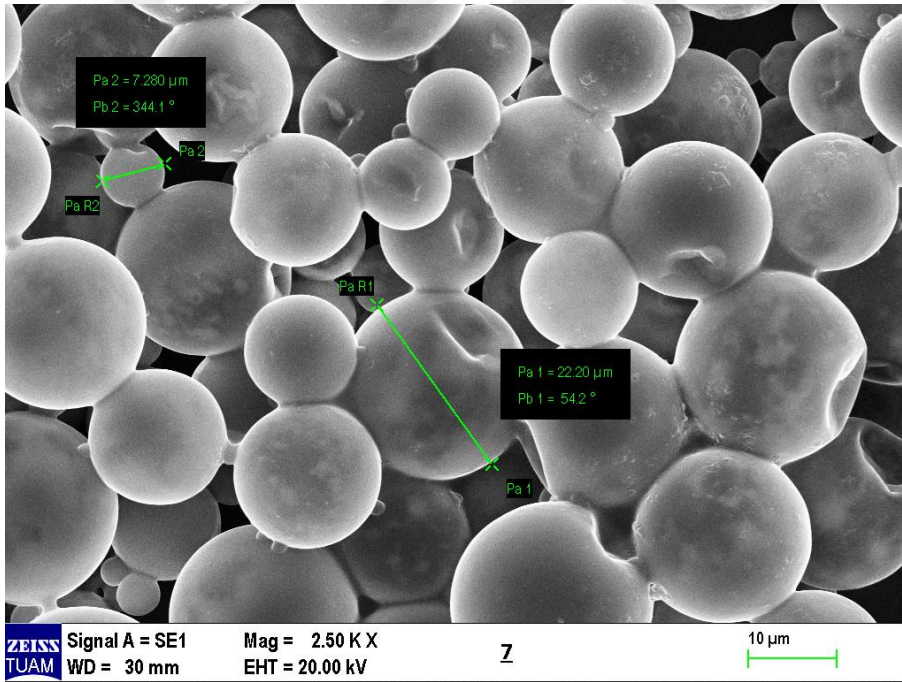


Şekil 4.33 Çeper maddesinde propil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.



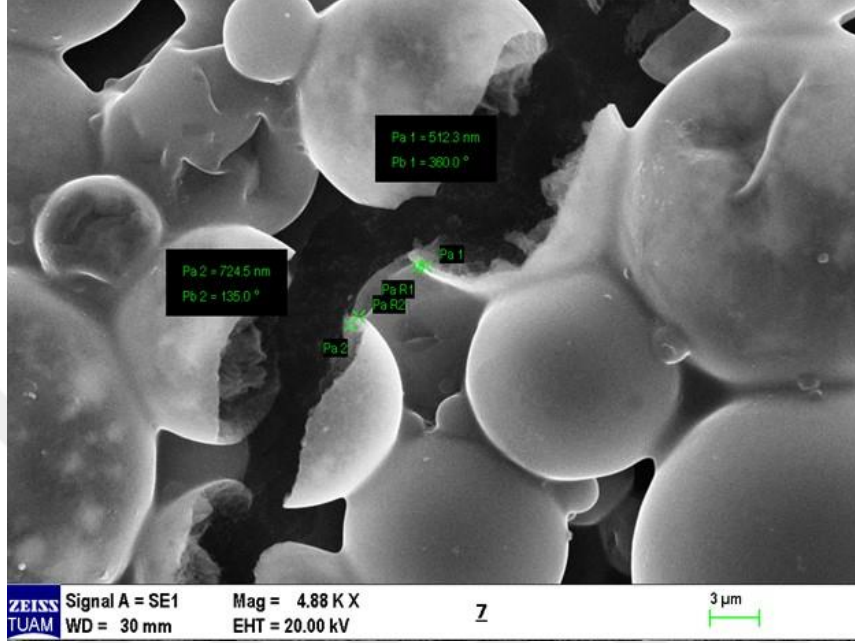
Şekil 4.34 Çeper maddesinde bütül glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü (**a**: SEM ve **b**: ışık mikroskobunda).

Bütül glikol ile kapsüllenen çekirdek maddesinde lambda-cyhalothrin olan mikrokapsüllerin, bütül glikol ile kapsüllenen pendimethalin gibi ortamda kirlilikler olmayıp homojen kapsüllenmiştir (Şekil 4.34).

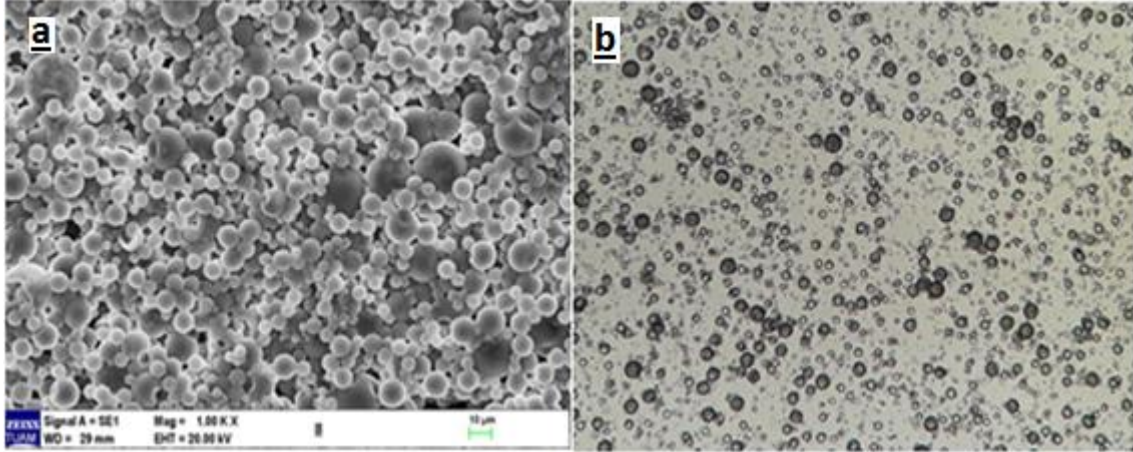


Şekil 4.35 Çeper maddesinde bütül glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

Bütül glkol ile elde edilen mikrokapsülün ortalama boyut büyüklüğü 7.280-22.20 µm, kabuk kalınlığı ise 512.3-7245 nm arasında değişmektedir. Işık mikroskopunda ki görüntülerde ise kirlilikler az ve homojen büyüklüktedir (Şekil 4.35- Şekil 4.36).

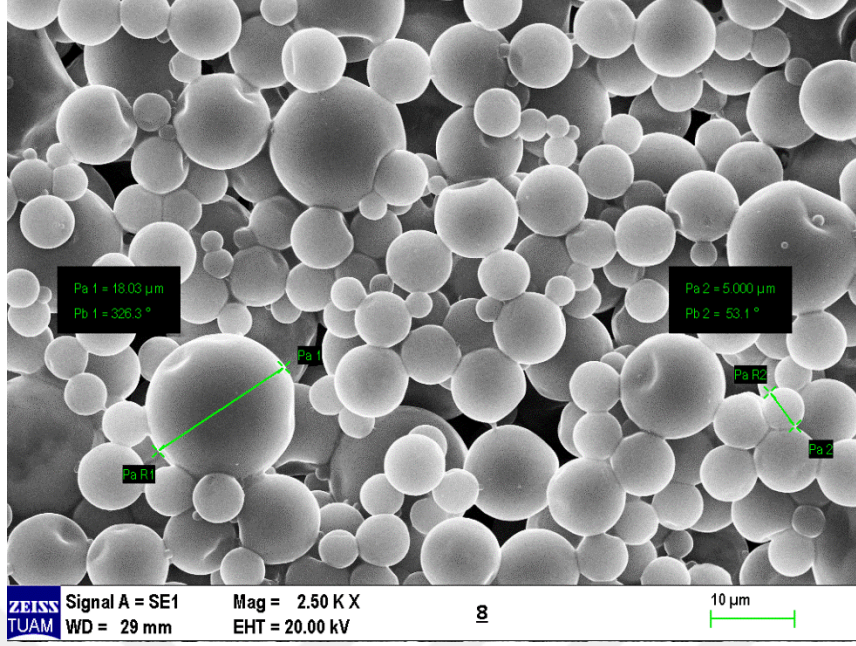


Şekil 4.36 Çeper maddesinde bütül glkol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.



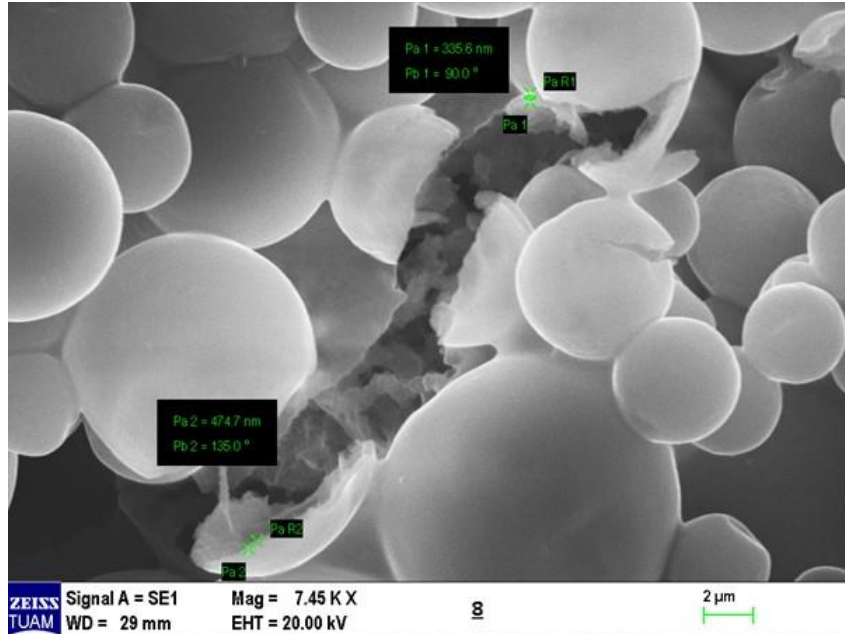
Şekil 4.37 Çeper maddesinde etil glkol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki görüntüsü (a: SEM ve b: ışık mikroskopunda).

Etil glkol ile kapsüllenen lambda-cyhalothrin maddesinin kapsüllemesinde, çözelti ortamında kirlilik az ve homojen dağılım olmuştur (Şekil 4.37).



Şekil 4.38 Çeper maddesinde etil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kapsül çap boyutu görüntüsü.

Etil glikol ile elde edilen mikrokapsüllerin ortalama boyut büyüklüğü 5-18.03 µm, kabuk kalınlığı ise 335.6 nm ile 474.7 nm arasında değişmektedir (Şekil 4.38- Şekil 4.39).



Şekil 4.39 Çeper maddesinde etil glikol içeren lambda-cyhalothrinli mikrokapsüllerin, karıştırma hızı 5000 dev./dak.'daki kapsülün SEM'deki kabuk çapı görüntüsü.

4.6 Mikrokapsüllemiş İnektisit (Lambda-Cyhalothrin) Nane Bitkisi Üzerine Uygulanması



Şekil 4.40 Üzerinde iki noktalı kırmızı örümcek bulunan nane yapraklarına lambda-cyhalothrin kapsülleri uygulanan ve uygulanmayan bitki yapraklarının görüntüsü (**a**: mikrokapsül uygulanmamış yaprak, **b**: mikrokapsül uygulanmış yaprak, okların uçları yaprak üzerindeki mikrokapsülleri göstermektedir, **c**: 8 hafta sonra mikrokapsül uygulanmamış yaprak, **d**: 8 hafta sonra mikrokapsül uygulanmış yaprak).

Şekil 4.40'da verilen üzerinde iki noktalı kırmızı örümcek bulunan nane bitkisinden 7 tane yaprak örneği alınarak ışık mikroskopunda böcekler tek tek sayılmıştır. Yapraklarda ortalama 12 adet böcek bulunmuştur. Kapsül çeperinde 0.0040 mol polialkol / 0.0029 mol poliamin içeren bütül glikollü 5000 dev./dak'da üretilmiş olan lambda-cyhalothrin çekirdek maddesi içeren mikrokapsüller (200 µL/ 200 mL, mikrokapsül/su) bu bitkinin yapraklarına püskürtme yoluyla uygulanmıştır. Mikrokapsüllerin yaprak üzerine uygulanmasından 1 gün sonra böceklerin bir kısmının öldüğü görülmüştür. Nane bitkisi yaprakları 3 gün aralıklarla ışık mikroskopun altında incelenmiş olup, böceklerin tamamının 6 gün sonra öldüğü tespit edilmiştir. 8 hafta süreyle takip edilen nane yapraklarında herhangi bir böcek üremesi olmamıştır.

5.TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışmasında, ara yüzey polimerizasyonu metodu ile çekirdek metaryali olarak herbisit/insektisit (pendimethalin/lambda-cyhalothrin), çeper maddesi poliüretanüre olan mikrokapsüller oluşturulmuştur. Mikrokapsül yapımında PÜÜ reçinesinde mol oranı (izosiyanat/ polialkol/ poliamin, (5.4/5.5-3.0/1.5-3.9) olan değişik glikoller (PEG-400, propil glikol, bütül glikol ve etil glikol), ortam kararlılığını sağlamak için PVA, izosiyanat (TDI ve HMDI) ve katalizör olarak DBTL kullanılmıştır. Elde edilmiş olan mikrokapsüllerin boyut analizleri optik mikroskop, Malvern Nano-Zs ve SEM ile verim analiz çalışmaları ise UV spektroskopisinde yapılmıştır.

Emülsifiye damlacıklar homojenizatörde 2 dakika 3000, 4000, 5000 ve 6000 dev./dak. karıştırma hızlarında elde edildikten sonra reaktöre konarak 2 kanatlı karıştırıcıda 600 dev./dak.'da karıştırmaya devam edilir. Emülsifiye edilmiş damlacıkların daha kararlı olabilmeleri için oda sıcaklığında (20°C civarında) oluşturulması gerekmektedir. Kararlılık oluşturulduktan sonra sıcaklık kademeli olarak 20°C'den 55°C'ye yükseltildiğinde kapsüllerin temiz olduğu, sıcaklığın birden 20°C'den 55°C'ye yükseltilmesinde ise ortamın kirli olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise emülsifiye edilmiş damlacıkların kararlılığını koruyacak olan PVA çözeltilisinin yüksek sıcaklıklarda bu damlacıkların kararlılığını koruyamamasından kaynaklanmaktadır. Patlayan bu damlacıklar düşük karıştırma hızında (600 dev./dak.) belli bir süre sonra büyük çaplı emisifiye damlacıklar oluşturmaktadır. Oluşan bu damlacıkların çeperleri yeterince sağlam olmadığı için gerek kapsül üretilirken gerekse kapsül üretildikten sonra içerisindeki aktif maddeyi kolaylıkla ortama vererek kırılan kapsül çeperleri ortamda kirlilik oluşturmaktadır. Ortam kirliliğine neden olan diğer bir etmen ise; kapsül boyutunun küçültülmesi için karıştırma hızının arttırılması sırasında ortamda hıza bağlı olarak emülsifiye edici madde köpürme yaptığı için, ortamda kararlı etrafı polimerle çevrili hava kabarcıkları oluşmasıdır. Bunlar ısıtılma esnasında zamanla patlayarak ortamda kirlilikler oluşturmaktadır.

Rodrigues ve arkadaşları tarafından çekirdek materyali olarak limon yağı içeren poliüretanüre mikrokapsülleri oluştururken izosiyanat olarak HMDI kullanarak ara yüzey polimerizasyon metodu ile kararlı yapıda % 55 verimle mikrokapsüller üretmişlerdir. Bizim HMDI ile yapmış olduğumuz çalışmalarda yeterli kararlılıkta kapsül oluşturulamamıştır. Bunun temel nedeni ise HMDI'nin hem yağ fazında hem de su fazda çözünmesidir. Su fazında çözünen HMDI glikoller ve diaminlerle reaksiyona girerek polimer oluşturduktan sonra kabuk üzerinden ziyade ortamda kirlilik olarak kalmıştır. HMDI ile yeterince mikrokapsül oluşturulmadığı için bu maddenin kapsül çeper yapımında kullanımından vazgeçilmiştir. TDI ile yaptığımız kapsüller kararlı olup ortamda kirliliklerin oluşmadığı saptanmıştır. Bunun nedeni ise TDI'nin sadece yağ fazda çözünmesi, glikoller ve diaminlerle reaksiyona girerek polimer oluşumunu kabuk üzerinde meydana getirmesidir.

Poliüretanüre ile yumuşatıcı kokusunun kapsüllendiği bir çalışmada; kapsül boyutu ile karıştırma hızı arasında ters orantı olduğunu, karıştırma hızı arttıkça kapsül boyutlarında küçülmeler görmüşlerdir (Tekin *et al.* 2013). Yapılan diğer bir çalışmada ise esansiyel yağ poliüretanüre ile kapsüllenirken karıştırma hızı arttıkça kapsül boyutunun azaldığını gözlemlemişlerdir (Podshivalov *et al.* 2013). Bizim yapmış olduğumuz çalışmada da yukarıdaki 2 çalışmada kullanılan poliüretanüre ile kapsülleme yapılırken karıştırma hızı ile kapsül boyutu arasında ters bir orantının olduğu yukarıdaki çalışmalar ile benzerlik gösterdiği bulunmuştur (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2).

Şekil 4.1'de farklı glikollere ait boş kapsüllerin Şekil 4.2'de ise TDI ve örnek boş kapsülün IR spektrumları incelendiğinde; mikrokapsül kabuk oluşturulması için ortama verilen TDI'nin ortamda bulunan glikoller ve aminle olan reaksiyonu FT-IR spektrumuyla takip edilmiştir. TDI'ye ait izosiyanat grubundan kaynaklanan 2270 cm^{-1} kuvvetli keskin bir pik bulunurken, kapsül kabuğu oluşturduktan sonra bu pikin kaybolduğu ve TDI'de bulunan izosiyanat grubunun tam olarak reaksiyona girdiği görülmüştür.

Mikrokapsüllerin çevresel şartlara dayanıklı, raf ömrünün uzun ve çekirdek maddesini kolay bir şekilde taşımak için kapsül duvarının belirli bir kalınlıkta olması gerekmektedir. Elde ettiğimiz mikrokapsüllerin çeper kalınlıkları ise 335.6-1479 nm arasında bulunmuştur.

TGA analiz sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.3 ve Şekil 4.10) kapsül kabuğunu oluşturmak için kullanılan glikollerin (PEG-400, bütül glikol, propil glikol ve etil glikol) kararlılıklarının birbirine yakın olduğu bulunmuştur. Ancak içlerinden propil glikol içeren yapının diğerlerine oranla daha yüksek sıcaklıkta bozulduğu için daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Pendimethalin içeren mikrokapsüllerin polimer yapılı kabuktan daha önce bozulduğu (Şekil 4.3 ve Şekil 4.6) görülmektedir. Ancak lambda-cyhalothrin içeren ve içermeyen mikrokapsülleri 450°C'ye kadar ısıtıldığında TGA eğrileri birbirine benzer çıkmış olup mikrokapsül içerisindeki aktif madde kaybı gözlenmemiştir. Bunun nedeni lambda cyhalothrinin kaynama sıcaklığının 498.9 °C olmasındandır (Şekil 4.7-Şekil 4.10).

Üretilen mikrokapsüllerin parçacık büyüklüğü dağılımı, lazer dispersiyon tekniği ve SEM kullanılarak belirlendi. Elde edilen kapsüllerin 3000 dev./dak. ortalama parçacık büyüklüğü herbisit maddesini içeren mikrokapsüller için 23-35 µm arasında, insektisit maddesini içeren mikrokapsüllerin ise 22-32 µm'dir. 6000 dev./dak. elde edilen kapsüllerin boyutları ise insektisit maddesini içeren mikrokapsüller için 1-7 µm arasında, herbisit maddesini içeren mikrokapsüller için ise 1-8 µm olduğu bulunmuştur. Üretilen mikrokapsüllerin çeper kalınlığı yaklaşık 335.6 -1479 nm arasında değiştiği ve şekillerinin ise küresel formda olduğu gerek optik mikroskop gerekse SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

UV ve alkol-su ortamındaki salım çalışmalarından elde edilen sonuçlar incelendiğinde çeper maddesinde bütül glikol içeren mikrokapsüllerin (herbisit/insektisit) diğer glikoller içeren çeper maddeli kapsüllere göre en az salım yaptığı bulunurken en fazla salım yapan mikrokapsüllerin ise çeper yapısında PEG-400 içeren mikrokapsülleri olduğu bulunmuştur. Şekil 4.13 incelendiğinde mikrokapsüllerdeki salım miktarı arttıkça ortam

renginin koyulaştığı görülmüştür. Aynı süreler içerisinde alkol-su ve UV ışınları altındaki salımlar karşılaştırıldığı zaman UV ışınlarının daha fazla mikrokapsül üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin UV ışınlarının mikrokapsül çeper bağlarını parçalayarak aktif maddenin dış ortama salımını arttırmıştır.

200 µL/200 mL konsantrasyondaki lambda-cyhalothrin mikrokapsülleri her bir yaprağında ortalama 12 iki noktalı kırmızı örümcek içeren nane yaprakları üzerine uygulanarak 8 hafta boyunca takip edilmiştir. Mikrokapsüller yaprağa uygulandıktan 1 hafta sonunda örümceklerin öldüğü, 7 hafta boyunca yapraklar üzerinde herhangi bir böcek oluşumu gözlenmemiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada; tarım ilaçlamalarında kullanılan herbisit ve insektisit kapsülasyonu ve nane bitkisi üzerine uygulanması yapılmıştır. Bu amaçla herbisit/ insektisit (pendimethalin/lambda-cyhalothrin) PÜÜ reçinesi ile ara yüzey polimerizasyonu yöntemi kullanılarak başarıyla kapsüllenmişlerdir. Mikrokapsüller elde edilirken oluşum aşamaları optik mikroskobu ve oluşturulan mikrokapsüllerin yüzey morfolojileri SEM mikroskobunda bakılmıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin boyutları (1 µm- 50 µm) arasında, kapsül çeperleri ise 335.6 - 1479 nm arasındaki boyutlarında elde edilmişlerdir. Kapsüllenmiş olan herbisit/ insektisit kapsüllenmedeki en yüksek verimleri çeper maddesinde bütil glikol bulunan mikrokapsüller olup, verimleri sırasıyla % 89.1-85.5 olarak bulunmuştur. Mikrokapsüllerde en yüksek salım 4 saat boyunca alkol ortamında % 30.79, UV ışınları altında ise % 42 olarak bulunmuştur. Bunun nedeni ise UV ışınlarının kapsül çeperini parçalayarak çekirdek maddesini ortama salmasıdır. 3000, 4000, 5000 ve 6000 dev./dak. karıştırma hızında kapsüllemiş olduğumuz herbisit/insektisit mikrokapsüllerinin karıştırma hızı arttıkça kabuk çap boyutunda da küçülme olduğu bulunmuştur. Böylelikle kapsül boyutu ile karıştırma hızı arasında ters bağlantı olduğunu görülmüştür. TGA analizlerinde ise elde edilen sonuçlara göre çekirdek maddesini en iyi tutan mikrokapsüllerin propil glikol olduğu, hızlı bozunan mikrokapsülün ise PEG-400 olduğu tespit edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Akelah, A. (1996). Novel utilizations of conventional agrochemicals by controlled release formulations. *Materials Science and Engineering*, **4**: 83–98.
- Alic, B., Sebenik, U. and Krajnc, M. (2012). Microencapsulation of Butyl Stearate with Melamineformaldehyde Resin: Effect of Decreasing the pH Value on the Composition and Thermal Stability of Microcapsules. *Express Polymer Letters*, **6**: 826–836.
- Barracough, D., Kearney, T. and Croxford, A. (2005). Bound residues: environmental solution or future problem?. *Environmental Pollution*, **133**: 85–90.
- Çayır, M. (2016). Esansiyel Kokuların Melamin Üre Formaldehit Reçinesiyle Mikrokapsülasyonu Ve Kumaş Üzerine Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Dailey, O.D., Dowler, C.C. and Mullinix, B.G. (1993). Polymeric Microcapsules of the Herbicides Atrazine and Metribuzin: Preparation and Evaluation of Controlled-Release Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **41**: 1517-1522.
- Devi, N. and Maji, T.K. (2011). Study of Complex Coacervation of Gelatin A with Sodium Carboxymethyl Cellulose: Microencapsulation of Neem (*Azadirachta indica* A. Juss.) Seed Oil (NSO). *International Journal of Polymeric Materials*, **60**: 1091-1105
- Dowler, C.C., Dailey, O.D. and Mullinix, B.G. (1999). Polymeric Microcapsules of Alachlor and Metolachlor: Preparation and Evaluation of Controlled-Release Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**: 2908-2913.
- Elbahri, Z. and Taverdet, J.L. (2005). Optimization of an herbicide release from ethylcellulose microspheres. *Polymer Bulletin*, **54**: 353–363.
- Erkan, G., 2008. Bazı Antifungal Ajanların Mikrokapsülasyonu ve Tekstil Materyallerine Aplikasyonu. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- Fabien, S., (2011). The Manufacture of Microencapsulated Thermal Energy Storage Compounds Suitable for Smart Textile. *Developments in Heat Transfer*, **10**: 171-198.
- Gandham, V.D. (2011). Microencapsulation of Liquid Cyanoacrylate via In situ Polymerization for Self-Healing Bone Cement Application. Yüksek Lisans Tezi, Duke University, Amerika Birleşik Devletleri.
- Ghosh, S.K., (2006). Functional coatings and microencapsulation: *a general perspective*. Editör: Ghosh, S.K. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA içinde (1-28). Weinheim, Germany.
- Gökçe S. (2019). Tarım Sektöründe Çalışanların Kimyasal Risk Etmenlerine Maruziyetinin Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Uşak Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uşak.
- He, R., Wang, J., Wang, X., Li, W. and Zhang, X. (2018). Fabrication and characterization of core-shell novel PU microcapsule using TDI trimer for release system. *Colloids and Surfaces A*, **550**: 138-144
- Hedaoo, R.K., Tatiya, P.D., Mahulikar, P.P. and Gite, V.V. (2014). Fabrication of dendritic O G PAMAM-based novel polyurea microcapsules for encapsulation of herbicide and release rate from polymer shell in different environment. *Designed Monomers and Polymers*, **17**: 111-125.
- Huang, B.B., Zhang, S.F., Chen, P.H. and Wu, H. (2017). Release and Degradation of Microencapsulated Spinosad and Emamectin Benzoate. *Scientific Reports*, **7**: 10864
- Kaş, S.H. (2002). İlaç Taşıyıcı Partiküler Sistemler. A.Z. Gürsoy (Ed.), Kontrollü Salım Sistemleri. Kontrollü Salım Sistemleri Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- Kesici Güler, H. (2015). Bazı Bitki Ekstraktlarının Eldesi, Mikrokapsülasyonu Ve Pamuklu Kumaşa Aplikasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- Kutlu S. (2016). Edirne İli Sebze Alanlarında Bulunan Fitofag ve Predatör Akar Türlerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Lobo, F.A., Aguirre, C.L., Silva, M.S., Grillo, R., Melo, N.F.S., Oliveira, L.K., Morais, L.C., Campos, V., Rosa, A.H. and Fraceto, L.F. (2011). Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) microspheres loaded with atrazine herbicide: screening of conditions for preparation, physico-chemical characterization, and in vitro release studies. *Polymer Bulletin*, **67**: 479–495.
- Mačiulytė, S., Gutauskienė, G., Niedritis, J., Kochanė, T. and Budrienė, S. (2017). PVA and various diisocyanates based poly(urethane–urea) microcapsules for encapsulation of enzyme in water/butyl acetate emulsion: synthesis and study. *CHEMIJA*, **28**: 74–84.
- Maciulyte, S., Kochane, T. and Budriene, S. (2015). Microencapsulation of maltogenic α -amylase in poly(urethane–urea) shell: inverse emulsion method. *Journal of Microencapsulation*, **32**: 547–558
- Norida, M., Omar, D. and Mohamad, R.B. (2012). Bioefficacy of Controlled Release Formulations of Diuron on Brassica rapa. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, **35**: 71-78.
- Ocak B. (2010). Antifungal Ayakkabı Üretiminde Mikrokapsülasyon Yönteminin Kullanımı Üzerine Araştırmalar. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Patil, D. K., Agrawal, D. S., Mahire, R.R. and More, D.H. (2015). Synthesis, Characterization, and Controlled Release Study of Polyurea Microcapsules Containing Metribuzin Herbicide. *Russian Journal Of Applied Chemistry*, **88**: 1692–1700.
- Pepperman, A.B., Kuan, J. and McCombs, C. (1991). Alginate Controlled Release Formulations Of Metribuzin. *Journal Of Controlled Release*, **17**: 105-112.
- Podshivalov, A.V., Bronnikov, S., Zuev, V.V, Jiamrungraksa, T. and Charuchinda, S. (2013). Synthesis and characterization of polyurethane–urea microcapsules containing

- galangal essential oil: statistical analysis of encapsulation. *Journal of Microencapsulation*, **30**: 198–203
- Ré, M.I. (1998). Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology*, **16**: 1195-1236.
- Rodrigues, C.S.N., (2010). Microencapsulation of Perfumes for Application in Textile Industry. Doktora Tezi, Universidade Do Porto, Kimya Mühendisliği, Portekiz.
- Salaün, F., Bedek, G., Devaux, E., Dupont, D. and Gengembre, L. (2011). Microencapsulation of a cooling agent by interfacial polymerization: Influence of the parameters of encapsulation on poly(urethane–urea) microparticles characteristics. *Journal of Membrane Science*, **370**: 23–33.
- Scarfato, P., Avallone, E., Iannelli, P., Feo, V. and Acierno, D. (2007). Synthesis and Characterization of Polyurea Microcapsules Containing Essential Oils With Antigerminative Activity. *Journal of Applied Polymer Science*, **105**: 568–3577.
- Takahashi, T., Taguchi, Y. and Tanaka, M. (2008). Preparation of Polyurea Microcapsules Containing Pyrethroid Insecticide with Hexamethylene Diisocyanate Isocyanurate. *Journal of Applied Polymer Science*, **107**: 2000–2006.
- Tekin, R., Bac, N. and Erdogmus, H. (2013). Microencapsulation of Fragrance and Natural Volatile Oils for Application in Cosmetics, and Household Cleaning Products. *Macromolecular Symposia*, **333**: 35–40.
- Thies, C. (1996). A Survey of Microencapsulation Processes. S. Benita, (Ed.), *Microencapsulation Methods and Industrial Applications* içinde (1-21). New York, USA; Marcel Dekker Incorporated.
- Tiryaki, O., Canhilal, R. ve Horuz, S. (2010). Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **26**: 154-169.
- Topbaş, Ö. (2011). Mikrokapsülasyon Tekniği İle İyileştirici Bandaj Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Weinbreck, F., Vries, R., Schrooyen, P. and Kruif, C.G. (2003). Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. *Biomacromolecules*, **4**: 293-303.

Yearla, S.R. and Padmasree, K. (2016). Exploitation of subabul stem lignin as a matrix in controlled release agrochemical nanoformulations: a case study with herbicide diuron. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**: 18085–18098.

Yeom, C.K., Kim, Y.H. and Lee, J.M. (2002). Microencapsulation of Water-Soluble Herbicide by Interfacial Reaction. II. Release Properties of Microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science*, **84**: 1025-1034.



İnternet Kaynaklar

- 1- <https://www.watson-inc.com/our-capabilities/microencapsulation/>, 30.04.2019
- 2- [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tetranychus_urticae_females_with_egg_\(4883543313\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tetranychus_urticae_females_with_egg_(4883543313).jpg) 30.04.2019



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice YILMAZ
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar 01.05.1995
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0507 891 62 71/nurylmaz03@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Cumhuriyet Anadolu Lisesi, (2009-2013)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
Bölümü, (2013-2017)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (2017-2019)