

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PORTAKAL YAĞI İÇEREN MİKRO VE
MOLEKÜLER KAPSÜLLERİN SALIM
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

İrşah GÖNÜLŞEN

Nisan, 2013

İZMİR

**PORTAKAL YAĞI İÇEREN MİKRO VE
MOLEKÜLER KAPSÜLLERİN SALIM
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekstil Mühendisliği Programı

İrşah GÖNÜLŞEN

Nisan, 2013

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

İRŞAH GÖNÜLŞEN , tarafından **PROF. DR. A. MERİH SARIŞIK** yönetiminde hazırlanan **“KOKU İÇEREN MİKROKAPSÜLLERİN SALIM DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. A. Merih SARIŞIK

Danışman

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmamın her aşamasında olduğu gibi hayatımın diğer alanlarında da karşılaştığım güçlüklerde yanımda olan danışman hocam Prof.Dr. A. Merih SARIŞIK'a şükranlarımı sunarım. Tez çalışmam sırasında karşılaştığım sorunlarda her an danışabildiğim ve değerli görüşleriyle tezime katkıda bulunan Prof. Dr. Salih OKUR'a ve Yrd.Doç.Dr. Hüseyin Ata KARAVANA'ya destekleri için teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım esnasında bilgi ve deneyimleriyle bana destek olan Dr. Gökhan ERKAN' a ve Abdullah BAYRAM'a teşekkürü borç bilirim. FTIR, XRD analizlerimin yorumlanmasında bana yardımcı olan sevgili Tülay AKSUN'a, çalışmam sırasında destekleri ile her zaman yanımda olan bütün arkadaşlarıma ve sevgili Gülseren KARABULUT'a ayrıca teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi, manevi desteğini ve sevgisini benden esirgemeyen sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

İrşah GÖNÜLŞEN

PORTAKAL YAĞI İÇEREN MİKRO VE MOLEKÜLER KAPSÜLLERİN SALIM DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada; koku içeren mikrokapsülleri ve beta siklodekstrin moleküler kapsülleri karşılaştırılarak salım davranışları incelenmiştir.

Bu amaçla uçucu portakal yağının etil selüloz esaslı mikrokapsülleri ve beta siklodekstrin ile inklüzyon kompleksleri oluşturulmuştur. Elde edilen mikrokapsüllerin ve komplekslerin Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X ışını difraktometresi (XRD), Elektron Mikroskobu (SEM) ve Gaz kromatografisi- Kütle spektrometresi (GC- MS) analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Toz formdaki kompleksler yüzde yüz pamuklu örme kumaşa applike edilmiş ve kumaşların yıkama dayanımları incelenmiştir. Portakal yağı ile oluşturulan mikrokapsüllerin ve inklüzyon komplekslerinin tekstil materyallerine aktarılması sonrası, 1 ve 5 yıkama sonrası koku salım davranışları mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Siklodekstrin, etil selüloz, portakal yağı

ANALYSING RELEASING ATTITUDE OF MICRO AND MOLECULAR CAPSULES CONTAINING ORANGE OIL

ABSTRACT

In this study we aim to analyse the releasing attitude of microcapsules and beta cyclodextrin molecular capsules containing perfume.

For this purpose inclusion complexes and ethyl cellulose essential microcapsules are formed with orange oil. Characterization studies for microcapsules and inclusion complexes are applied with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Gas Chromatography- Mass Spectrometer (GC-MS) analysis. Microcapsules and inclusion complexes are applied in hundred percent cotton knitted fabrics and washing fastnesses of them are investigated. Smell releasing behaviour of the complexes and microcapsules formed with orange oil is investigated after applied to cotton knitted fabrics and after 1 and 5 washing cycles using sensitive scale.

Keywords: Cyclodextrin, ethyl cellulose, orange oil,

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vi
BÖLÜM BİR- GİRİŞ.....	1
1.1Kapsülasyon Teknolojisi	2
1.1.1Mikrokapsüller.....	2
1.1.1.2 Mikrokapsüllemenin amacı ve nedenleri	3
1.1.1.3 Mikrokapsüllerin Uygulama Alanları	4
1.1.1.4 Mikrokapsül Malzemesinden Beklenen Özellikler	5
1.1.2 Moleküler Kapsüller	5
1.1.2.1 Siklodekstrinler	6
1.1.2.2 Modifiye Siklodekstrinler	9
1.1.3 Kapsülasyon Yöntemleri	10
1.1.3.1 Püskürterek Kurutma	10
1.1.3.2 Dondurarak Kurutma	11
1.1.3.3 Hava Süspansiyon Kaplama Yöntemi	11
1.1.3.4 Döner Süspansiyon Seperasyon Yöntemi	12
1.1.3.5 Ekstrüzyon Emülsiyon Yöntemi	12
1.1.3.6 Santrifüj ile Suyun Uzaklaştırılması Yöntemi	13
1.1.3.7 Kokristalizasyon Yöntemi	13
1.1.3.8 Faz Ayrımı (Koaservasyon) Yöntemi	14
1.1.3.9 Moleküler Kompleks Oluşturma Yöntemi	16
1.1.3.9.1 Siklodekstrinlerin inklüzyon kompleksi	16
1.1.3.9.2 İnküzyon kompleksi oluşumunu etkileyen faktörler	18
1.1.3.9.3. İnküzyon kompleksi oluşturma teknikleri	20
1.1.4.Kapsülasyonda etken madde olarak kullanılan koku veren	

uçucu yağlar	22
1.1.4.1 Uçucu yağların elde edilme yöntemleri ve uçucu yağların yapısı ...	23
1.1.5 Kapsülasyon konusunda yapılan çalışmalar	25
1.1.5.1 Mikrokapsüller üzerine yapılan çalışmalar	25
1.1.5.2 Siklodekstrinler konusundaki önceki çalışmalar	31
1.1.5.3 Koku veren uçucu yağlar konusunda yapılan çalışmalar	35

BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE METOD 38

2.1 Materyal.....	38
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	38
2.1.2. Kullanılan Cihazlar	38
2.1.3. Kullanılan Kumaş	39
2.1.4. Etken Madde	39
2.2. Metod.....	39
2.2.1. Ürünlerin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler.....	39
2.2.1.1. Kompleks Koaservasyon Yöntemi ile Mikrokapsülasyon.....	40
2.2.1.2. Yoğurma Yöntemi	42
2.2.1.3 Mikrokapsüllerin Kumaşa Aktarımı	43
2.2.1.4 Beta Siklodekstrin Kapsüllerinin Kumaşa Aktarımı	43
2.2.2 Mikrokapsüllerin ve Moleküler Kapsüllerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler	44
2.2.2.1 SEM Analizi.....	44
2.2.2.2 FTIR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi.....	44
2.2.2.3 XRD (X Işını Difraktometresi	44
2.2.2.4 Partikül Boyutu Dağılımı Analizi	44
2.2.2.5 GC-MS Spektroskopisi ile Uçucu Yağ Analizi	44
2.2.2.5.1 GC-MS Analizi Numune Hazırlama	45
2.2.2.5.2 Ekstraksiyon Veriminin Hesaplanması	45
2.2.2.6 Mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi kullanılarak koku Salım ölçümü	46
2.2.2.7 Yıkama Testi	47

BÖLÜM ÜÇ - ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... 48

3.1 Mikro kapsüller ve Beta Siklodekstrin Moleküler Kapsülleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	48
3.1.1 Mikro kapsüllerin ve Beta Siklodekstrin Moleküler Kapsüllerinin SEM Analizi.....	48
3.1.1.1 Mikro kapsüllerin SEM Analizi Sonuçları	48
3.1.1.2 Farklı Mol Oranlarında Çalışılmış Beta Siklodekstrin: Yağ Kapsüllerinin SEM Analizi Sonuçları	52
3.1.2 Mikro kapsüllerin ve Beta Siklodekstrin Moleküler Kapsüllerinin FTIR Analizi Sonuçları	55
3.1.2.1 Mikro kapsüllerin FTIR analizi sonuçları.....	55
3.1.2.2 Farklı Mol Oranlarında Çalışılmış Beta Siklodekstrin – Yağ Kapsüllerinin FTIR Analizi Sonuçları	57
3.1.3 Mikro kapsüllerin ve Beta Siklodekstrin Moleküler Kapsüllerinin XRD Analizi Sonuçları	59
3.1.3.1 Mikro kapsüllerin XRD Analizi Sonuçları	59
3.1.3.2 Farklı Mol Oranlarında Çalışılmış Beta Siklodekstrin – Portakal Yağı Kapsüllerinin XRD Analizi Sonuçları	60
3.1.4. Mikro kapsüllerin Partikül Boyut Dağılımı Analizi Sonuçları.....	62
3.2. Mikro kapsül ve Moleküler Kapsül Aplike Edilmiş Pamuklu Kumaşlar ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları.....	63
3.2.1 Mikro kapsül ve Moleküler Kapsül Aplike Edilmiş Pamuklu Örme Kumaşların SEM Analizi Sonuçları	63
3.2.2 Mikro kapsül ve Moleküler Kapsül Aplike Edilmiş Pamuklu Örme Kumaşların FTIR Analizi Sonuçları.....	65
3.2.2.1. Mikro kapsül Aplike Edilmiş Pamuklu Örme Kumaşların FTIR Analizi Sonuçları	65
3.2.2.2 Moleküler Kapsül Aplike Edilmiş Pamuklu Örme Kumaşların FTIR Analizi Sonuçları	68
3.2.3. GC- MS Analizi Sonuçları	70

3.2.3.1 Mikroksüllerin ve moleküler kapsüllerin GC-MS analizi sonuçları	70
3.2.3.2 Mikroksül ve moleküler kapsül uygulanmış kumaşların GC-MS analizi sonuçları	73
3.2.3.3 Mikroksül ve moleküler kapsül uygulanmış kumaşların ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması	74
3.2.4 Mikrogram Düzeyinde Tartım Yapan Hassas Terazî Kullanılarak Koku Salımı Ölçüm Sonuçları	76
BÖLÜM DÖRT - SONUÇLAR VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	86

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Mikrokapsül yapısı.....	3
Şekil 1.2 Siklodekstrinin molekül yapısı	6
Şekil 1.3 α , β ve γ - siklodekstrinlerin kimyasal yapısı	7
Şekil 1.4 Siklodekstrinlerin 3 boyutlu yapıları (Avcı , 2010	8
Şekil 1.5 Siklodekstrinler ve siklodekstrin türevleri (Singh,2000).....	10
Şekil 1.6 Koaservasyon Yöntemine Göre Mikrokapsülasyon	15
Şekil 1.7 Koaservasyon Yönteminin Prensipleri (MADENE, 2006).....	16
Şekil 1.8 Ev sahibi (siklodekstrin= H) ve misafir molekül (G) arasında inklüzyon kompleksi oluşumu	17
Şekil 1.9 p-ksilen ve bir siklodekstrin molekülünün inklüzyon kompleksi oluşumunun şematik gösterimi	18
Şekil 1.10 Siklodekstrinlerin selüloza 3'ten fazla karboksilik grup içeren polikarboksilik asit ortamında bağlanma reaksiyonu	34
Şekil 2.1 Ürünlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler.....	40
Şekil 2.2 Mikrokapsüllerin oluşturulmasında uygulanan işlem adımları.....	42
Şekil 2.3 Mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi kullanılarak koku salımı ölçümü deney düzeneği 1. resim.....	46
Şekil 2.4 Mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi kullanılarak koku salımı ölçümü deney düzeneği 2. resim.....	47
Şekil 2.5. Yıkama grafiği	47
Şekil 3.1 SEM görüntüleri (etil selüloz : 1g , yağ: 0,2 g , hız: 5000 rpm , süre : 10 dk)	49
Şekil 3.2 İkinci denemeye ait SEM görüntüleri (etil selüloz : 2g , yağ: 1,2 g , hız: 8000 rpm , süre : 1 saat).....	49
Şekil 3.3 SEM görüntüleri (etil selüloz : 2g , yağ: 0,5 g , hız: 5000 rpm , süre : 20 dk)	50
Şekil 3.4 SEM görüntüleri (etil selüloz : 2g , yağ: 0,34 g , hız: 8000 rpm , süre : 1 saat)	50

Şekil 3.5 SEM görüntüleri (etil selüloz : 2g , yağ: 0,1 g , hız: 8000 rpm , süre : 1 saat)	50
Şekil 3.6 SEM görüntüleri (etil selüloz : 2g , yağ: 0,34 g , hız: 4000 rpm , süre : 20 dk)	51
Şekil 3.7 SEM görüntüleri (etil selüloz : 2g , yağ: 1 g , hız: 7000 rpm , süre : 20 dk)	51
Şekil 3.8 SEM görüntüleri (etil selüloz : 2g , yağ: 0,34 g , hız: 5000 rpm , süre : 20 dk)	51
Şekil 3.9 SEM görüntüleri (etil selüloz : 2g , yağ: 0,34 g , hız: 5000 rpm , süre : 1 saat)	52
Şekil 3.10 1 : 0,1 Beta Siklodekstrin / Yağ oranında çalışılmış kapsüllerin SEM görüntüleri.....	53
Şekil 3.11 1 : 0,5 Beta Siklodekstrin / Yağ oranında çalışılmış kapsüllerin SEM görüntüleri.....	53
Şekil 3.12 1 :1 Beta Siklodekstrin / Yağ oranında çalışılmış kapsüllerin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 3.13 1 : 2 Beta Siklodekstrin / Yağ oranında çalışılmış kapsüllerin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 3.14 1 : 2 Beta Siklodekstrin / Yağ oranında çalışılmış kapsüllerin SEM görüntüleri	55
Şekil 3.15 FT- IR Spektrumu (Yukardan aşağıya doğru sırasıyla portakal yağı, etil selüloz, portakal yağı içeren etil selüloz mikrokapsülleri).....	56
Şekil 3.16 Yukarıdan aşağıya doğru 1:0,1 mol oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü , 1:1 mol oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü , 1:2oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü 2:1 oranındaki betasiklodekstrin : yağ kapsülü, portakal yağı FTIR grafiği	58
Şekil 3.17 Yukardan aşağıya doğru boş etil selüloz mikrokapsüllerine ve etil selüloz mikrokapsüllerine ait XRD grafikleri	59
Şekil 3.18 Yukarıdan aşağıya doğru 1:0,1 mol oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü , 1:1 mol oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü , 1:2 oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü , 2:1 oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü XRD grafiği.....	61

Şekil 3.19 Mikro kapsüllerin yüzde olarak boyut dağılımı.....	62
Şekil 3.20 40 g/l konsantrasyonda mikro kapsül uygulanmış kumaşın SEM görüntüleri.....	63
Şekil 3.21 40 g/l konsantrasyonda mikro kapsül uygulanmış ve 5 yıkama yapılmış kumaşın SEM görüntüleri	64
Şekil 3.22 40 g/l konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaşın SEM görüntüleri.....	64
Şekil 3.23 40 g/l konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış ve 5 yıkama yapılmış kumaşın SEM görüntüleri.....	65
Şekil 3.24 FTIR spektrumu (yukardan aşağıya doğru etil selüloz mikro kapsülleri, 40 g/l konsantrasyonda mikro kapsül uygulanmış kumaş, 40 g/l konsantrasyonda mikro kapsül uygulanmış + 5 yıkama yapılmış kumaş.....	67
Şekil 3.25 FTIR spektrumu (yıkardan aşağıya sırasıyla beta siklodekstrin kapsülleri , 40 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaş, 40 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış ardından 5 yıkama yapılmış kumaş)	69
Şekil 3.26 Mikro kapsüllerin GC-MS kromatogramı	71
Şekil 3.27 Beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinin GC-MS kromatogramı	71
Şekil 3.28 40 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaşın GC- MS kromatogramı	73
Şekil 3.29 10 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaşın GC- MS kromatogramı	74
Şekil 3.30 40 g/l konsantrasyonda beta- siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaş....	77
Şekil 3.31 40 g/l konsantrasyonda beta-siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaşa 1 yıkama yapıldığında elde edilen salım grafiği	78
Şekil 3.32 40 g/l konsantrasyonda beta-siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaşa 5 yıkama yapıldığında elde edilen salım grafiği	78
Şekil 3.33 10 g/l konsantrasyonda beta-siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kuma	79
Şekil 3.34 10 g/l konsantrasyonda beta-siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaşa 1 yıkama yapıldığında elde edilen salım grafiği	79
Şekil 3.35 10 g/l konsantrasyonda beta-siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaşa 5 yıkama yapıldığında elde edilen salım grafiği	80

Şekil 3.36 10 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaş salım grafiği	80
Şekil 3.37 10 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaşa 1 yıkama uygulandığında salım grafiği	81
Şekil 3.38 10 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaşa 5 yıkama uygulandığında salım grafiği	81
Şekil 3.39 40 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaş salım grafiği	82
Şekil 3.40 40 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaşa 1 yıkama uygulandığında salım grafiği.....	82
Şekil 3.41 40 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaşa 5 yıkama uygulandığında salım grafiği	83

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Siklodekstrinlerin özellikleri (Avcı,2010).....	8
Tablo 1.2 Uçucu yağ eldesinde kullanılan yöntemler	24
Tablo 1.3 Uçucu yağları oluşturan bileşenler	25
Tablo 2.1. Kullanılan kumaş özellikleri.....	39
Tablo 3.1 Mikrokapsüllerin boyut dağılımı	62
Tablo 3.2 Mikrokapsüllerin ve moleküler kapsüllerin GC- MS analizi sonucuna göre içerdiği uçucu bileşenler	72
Tablo 3.3 Beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaşın GC- MS sonucuna göre içerdiği bileşenler	74
Tablo 3.4 Ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması	75
Tablo 3.5 Salım hızlarının karşılaştırılması	83

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Mikrokapsülleme yaşayan hücrenin yaratılmasıyla başlamıştır. Mikrokapsülleme bir katı partikülün, sıvı damlasının veya gaz kabarcığının bir film tabaka oluşturacak maddeyle ufak parçacıklar şeklinde kaplanmasıdır. Mikroenkapsülasyon terimi ise sıvı, gaz veya katı partüküllerin kaplama işlemini anlatmak için kullanılır. Mikrokapsülasyonda kaplanacak malzemeye çekirdek, kaplama için kullanılan inert monomer veya polimer malzemeye ise çeper maddesi denir. Mikrokapsülleme, iç malzemenin kaplanıp iyi muhafaza edilerek çevreden korunmasını sağlayan özel bir paketleme şeklidir. İçteki malzemenin kısa süreli etkili olması durumunda mikrokapsül büyük önem taşır. Tarihsel olarak mikrokapsülleme çalışmaları 1930'ların sonunda Dayton, Ohio'da bir laboratuvarda et Green adlı kimyacının çalışmalarıyla başlamıştır. Bazı farmasötik maddelerin ve preparatların kaplama gereksinmesinden dolayı ilk çalışmalar yapılmış ve tabletler draje haline getirilmeye başlanmıştır. 1924 yılında Almanya' da balık yağı, Hint yağı, demir sakkarat ve kalsiyum fosfat gibi bazı sıvı ve katı maddelerin jelâtinle kapsüllenmesini içeren bir patent alınmıştır. Bu patentte açıklanan yöntem göre, bu yağ veya tozlar jelâtin çözeltisi içinde dağıtılıp, soğuk benzen içine damlatılarak, damlanın katılaşması sağlanmaktadır.

Sıvı malzemenin ve gaz kabarcığının kapsüllenmesindeki amaç, stabilitelelerinin sağlanmasının yanı sıra taşıma, kullanım kolaylığı, vb. gibi kolaylıklar için katı ürünler haline dönüştürülebilmesidir.

Mikrokapsüller, kapsül çapı, kabuk inceliği, ısı iletimi ve esnekliği gibi parametrelerle tanımlanabilir. Kabuk duvarının inceliği 1 mikrondan az olabilir. Elde edilen yöntem göre çapları ortalama 20- 40 mikron arası değişir. Faz değiştiren malzemelerin hacimsel değişimlerine tolerans gösterir. Çoğu tekstil uygulamalarında her biri yaklaşık 3- 8 mikron çapındaki kapsüller, 1 santimetre karede 1 milyon adet bulunacak şekilde maksimum konsantrasyonda uygulanır.

Bugünkü anlamda mikrokapsül çalışmalarının başlaması ise National Cash Register Company kuruluşunun bir araştırması ile başlamıştır. Bu kuruluş iki bilimsel araştırmacı olan Green ve Schleicher “karbonsuz karbon kâğıdı” geliştirirken mikrokapsülasyonun ilk uygulamasını yapmış ve 1950’li yılların sonuna doğru yağların koaservasyon tekniği ile kaplanabileceğinin bulunması sonucu NCR kâğıt daha mükemmel bir hal almıştır. 1954 yılında alınan bu ilk patentlere göre, birbirleri ile karıştırılınca renk veren iki kimyasal maddeden biri mikrokapsül haline getirilmekte ve bu maddeler ayrı ayrı, bir veya daha fazla kâğıt üzerine tespit edilmektedir. Örneğin daktilo makinesinin tuşu ile mekanik etki sonucu mikrokapsüller parçalanınca açığa çıkan maddeler ile diğer renk veren madde karışıp renk vermektedir. Böylece kopya kâğıdı olmaksızın birçok kopya elde edilmektedir. Bu nedenle, mikrokapsülasyonla ilgili ilk çalışma ve yayınlar Amerika Birleşik Devletleri’nden Green ve Schleicher’e aittir. Daha sonraları ise Wurster, geliştirdiği akışkan yatak yöntemi ile toz ve kapsüllerin kaplanması konusunda, ilaç endüstrisinde devrim yaratmıştır.

Bugün mikrokapsülasyon her alanda başarı ile uygulanmakta olup bu konudaki çalışmalar devam etmektedir.

1.1 Kapsülasyon Teknolojisi

Kapsülasyon; katı, sıvı veya gaz halindeki gıda bileşenlerinin, enzimlerin, hücre ve diğer maddelerin, mikroorganizmaların protein veya karbonhidrat esaslı bir kaplama materyaliyle paketlenmesi şeklinde tanımlanabilir. Bu anlamda kapsülasyonun gıda, kimya, ziraat, yem, tıp, eczacılık, veterinerlik, biyoteknoloji gibi birçok uygulama alanı vardır (Gökmen, 2012) .

1.1.1 Mikrokapsüller

Mikrokapsül, bir çekirdeğin çeperle kaplanması sonucu oluşan, partikül büyüklüğü yaklaşık olarak 5-500 µm arasında olan dozaj şeklidir. Mikrokapsülleme

ise, katı, sıvı veya gaz formundaki maddelerin inert polimerik bir madde ile bir film şeklinde kaplanması işlemidir. Genel olarak etken madde "çekirdek", kaplama maddesi de "çeper" adını alır.

Mikrokapsülasyon tekniği kapsüllenen materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Mikrokapsül çoklu duvarlara da sahip olabilir. Mikrokapsül içerisindeki malzeme öz (*core*), iç faz veya dolgu olarak ifade edilir, bununla birlikte duvar bazen kabuk, kaplama veya membran olarak da adlandırılır. Öz madde bir kristal, bir pürüzlü absorban partikül, bir emülsiyon, katıların bir süspansiyonu veya daha küçük kapsüllerin bir süspansiyonu olabilir. Çoğu mikrokapsülün çapı birkaç mikrometre ile birkaç milimetre arasındadır (Gökmen,2012) .



Şekil 1.1 Mikrokapsül yapısı

1.1.1.2 Mikrokapsüllemenin Amacı ve Nedenleri .

Mikrokapsülasyon aşağıdaki amaçlar için yapılabilmektedir.

- Sıvıların kolay taşınmasını sağlamak için katı hale getirmek
- Uçucu maddelerin buharlaşma kaybını önlemek
- İstenmeyen tat ve kokuyu gizlemek
- Atmosfer koşullarından korumak

- Stabilitiyi arttırmak
- Etki süresini uzatmak
- Kontrollü salım yapan sistemler hazırlamaktır.

Çekirdek maddeler katı, sıvı, gaz, emülsiyon ve süspansiyon şeklinde olabilmektedir. Antibiyotik, analjezik, antihistaminik, antikanserojen, vitamin, peptit-protein, hormon ve enzimler gibi farklı farmakolojik gruplara ait etkin maddeler ile bakteriler, antikorlar, pestisitler, boyalar, esanslar, mürekkep v.b de kapsüllenebilmektedir.

Çeper maddeleri doğal ve sentetik, hidrofilik ve hidrofobik özellikteki polimerler arasından seçilmektedir. Kullanılan doğal polimerlere örnek olarak albumin, aljinat, arabistan zamkı, jelatin, dekstran, kitozan, kollajen, nişasta, pektin, zein. v.b.; sentetik polimerlere örnek olarak da akrilik polimerler, polietilen glikol (PEG), alifatik poliesterler, poliortoesterler, poliüretanlar, polistiren, polivinil pirolidon (PVP), polivinilalkol (PVA), selüloz ve türevleri, silikonlar, şellak v.b verilebilir (Bozkır ve ark, b.t).

1.1.1.3 Mikrokapsüllerin Uygulama Alanları

Başlangıçta sınırlı sayıda kullanım alanı olan mikrokapsülasyon kavramı, son yıllarda gerek ilaç ve kozmetik endüstrisinde gerekse gıda, boya sanayi ve tekstil endüstrisi gibi daha birçok alanda kullanılmaktadır.

Mikrokapsüller ilaç endüstrisinde çeşitli dozajlar şeklinde kullanılabilirler: tozlar, sert jelâtin kapsüller, sıvı oral süspansiyonlar, sert veya çiğneme tabletleri, merhemler, kremler, losyonlar, plasterler, supazituarlar ve uzun etkili preparatlar.

Kozmetik endüstrisindeki kullanım alanları arasında şampuanlar, kremler, sabunlar, deodorantlar, rujlar, tırnak cilasını çıkarmak için kullanılan preparatlar, depilatuarlar, saç boyamak ve kıvırmak için kullanılan preparatlar, makyaj çıkarıcılar ve köpüklü banyo yağları vardır.

Tekstil endüstrisinde mikrokapsül uygulamaları 1900'lerde başlamıştır. Tekstil alanında uygulamalar günümüzde özellikle tuşe ve kalıcı kokular üzerine yoğunlaşmış ayrıca, haşere kovucular, boyar maddeler, vitaminler, antimikrobiyel malzemeler, faz değıştiren malzemeler, hormonlar, antibiyotikler ve çeşitli ilaç uygulamaları üzerinde de çalışılmaktadır.

Mikrokapsüllerin diğere uygulama alanları arasında tıp, veterinerlik, tarım, besin endüstrisi, yapıştırıcı madde endüstrisi, fotoğraf endüstrisi, baskı ile kayıt işlemleri, roket yakıtları, boya ve kauçuk sanayi yer almaktadır (Kaş, 2002).

1.1.1.4 Mikrokapsül Malzemesinden Beklenen Özellikler

Mikrokapsül malzemesinden aşağıdaki özellikler beklenmektedir.

- Öz malzemeyi dış çevrenin etkilerinden korur.
- Öz malzemenin dış çevreye buharlaşma ve difüzyon hızını düşürür.
- Öz malzemenin dış çevreye kontrollü salınımını sağlar.

Öz malzemenin bırakılması kapsül cinsine göre değışiklik gösterse de genel olarak şöyle sıralanabilir.

- Mekanik bir güç etkisiyle kapsül duvarının kırılması
- Bir çözücüyle kapsül duvarı çözülerek malzemenin serbest bırakılması
- Sıcaklık etkisiyle kapsül duvarının erimesi
- Öz malzemenin düşük hızda difüzyonu (Risch, Reineccius, 1987).

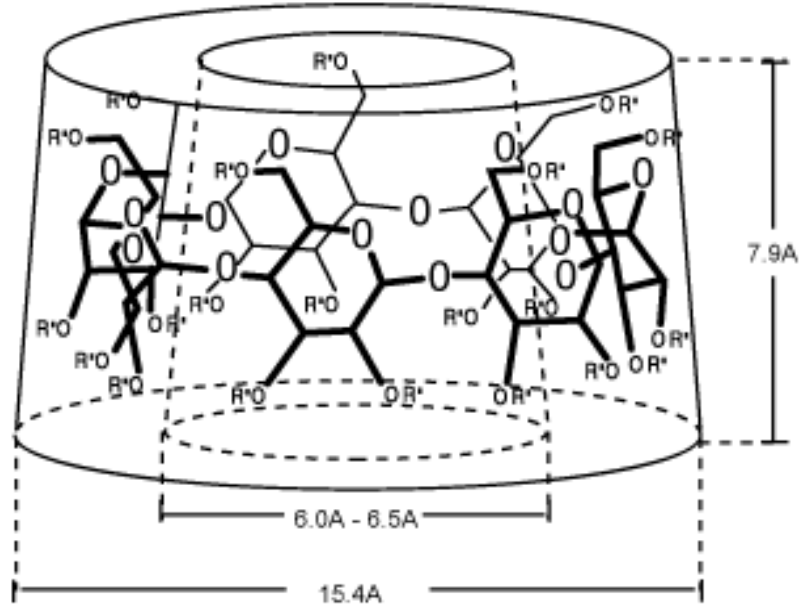
1.1.2 Moleküler Kapsüller

Moleküler kapsüllere örnek olarak siklodekstrinler verilecektir. Siklodekstrinler supramoleküler kimyada konakçı molekül olarak kullanılmaktadır.

1.1.2.1 Siklodekstrinler

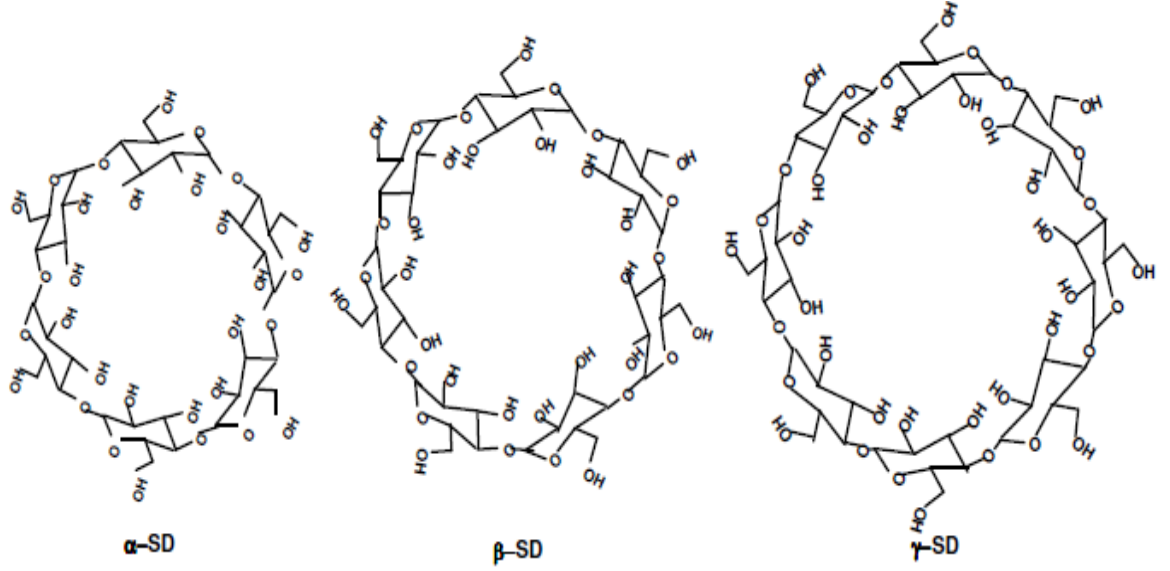
Supramoleküller, farklı özelliklere sahip olan iki veya daha fazla molekül, iyon veya koordinasyon bileşiklerinin molekül içi etkileşimler ile birleşmesi sonucu oluşan komplekslerdir. Bu etkileşimlerin çoğu konakçı ve konuk tipinde olmaktadır. Supramoleküler kimyada konakçı moleküller kriptandlar, taç eterleri, kalikserenler, siklofanlar ve siklodekstrinler (SD) gibi kafes yapısında olan bileşiklerdir. Bu konakçı moleküller arasında en önemlisi siklodekstrinlerdir (Avcı, 2010).

Siklodekstrinler, nişastanın, pek çok mikro-organizma tarafından (örneğin; *Bacillus macerans*) üretilen transglukozilaz enzimi tarafından parçalanması sonucu endüstriyel olarak üretilmektedir. Siklodekstrinler halka şeklindedir ve halkalı yapı tepesi kesilmiş bir koniğe benzemektedir. C₆ karbon atomunun C₂ ve C₃ hidroksil gruplarına göre rotasyon yapabilmesinden ötürü siklodekstrin boşluğu sona doğru daralmaktadır. Bütün hidroksil grupları bu halkanın alt ve üst kısmına yerleşmiş durumdadır ve siklodekstrin moleküllerinin boşluğu sekonder C-H bağları nedeniyle hidrofob karaktere sahiptir.



Şekil 1. 2 Siklodekstrinin molekül yapısı

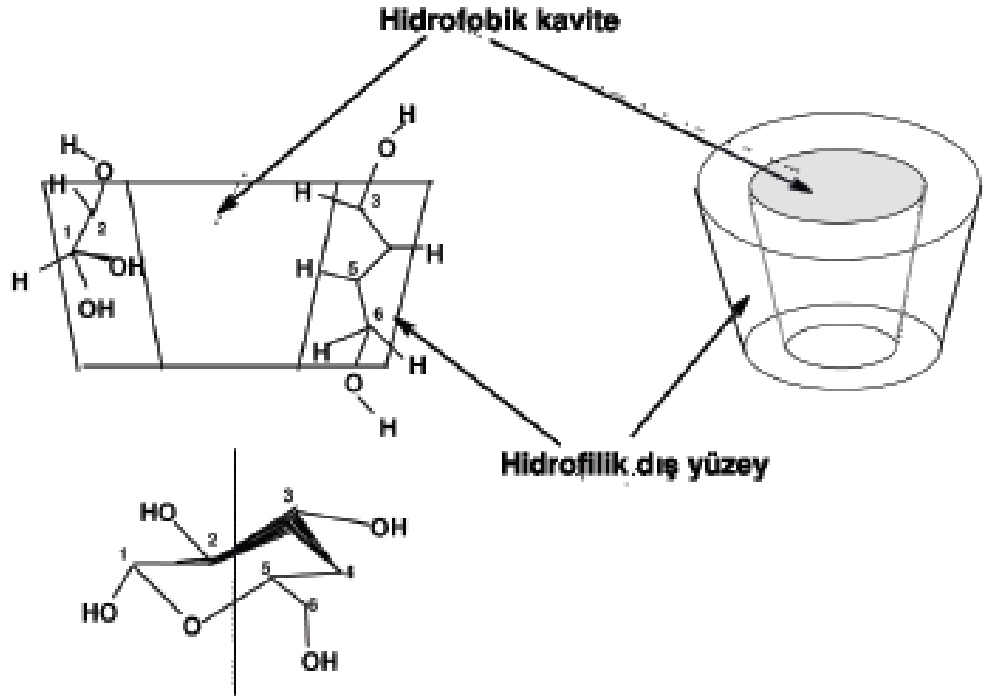
6, 7 ve 8 glikopiranoz ünitesi içeren siklik yapıdaki konik şekle sahip oligomerler sırasıyla alfa (α), beta (β) ve gama (γ) siklodekstrin olarak adlandırılmaktadır. Siklodekstrinlerin yapısındaki hidroksil grupları halkanın dışına doğru yönelmiş olup, bu bileşiğin sudaki çözünübilirliğinden sorumludur. Siklodekstrinin iç kısmındaki boşluk ise hidrofobik karakterdedir.



Şekil 1.3 α , β ve γ - siklodekstrinlerin kimyasal yapısı (Szejtli, 2004)

İç kısımlarındaki boşlukların (kavitasyonların) çaplarına [4.7-5.3 Å (α -CD), 6.0-6.5 Å (β -CD) ve 7.5-8.3 Å (γ -CD)] bağlı olarak siklodekstrinler özellikle aromatik bileşiklerle inklüzyon kompleksi oluşturabilmektedir.

Siklodekstrinler özel kimyasal molekül yapıları sayesinde farklı moleküllerle inklüzyon kompleksi oluşturabilmektedir. Siklodekstrinlerin en belirgin özellikleri, çok değişik tipteki katı, sıvı veya gaz formdaki bileşiklerle inklüzyon kompleksi (ev sahibi – misafir) oluşturma yetenekleridir. Bu komplekslerde misafir molekül siklodekstrinin (ev sahibi) boşluğu tarafından tutulmaktadır (Akçakoca, 2006).



Şekil 1.4 Siklodeskrinlerin 3 boyutlu yapıları (Avcı , 2010)

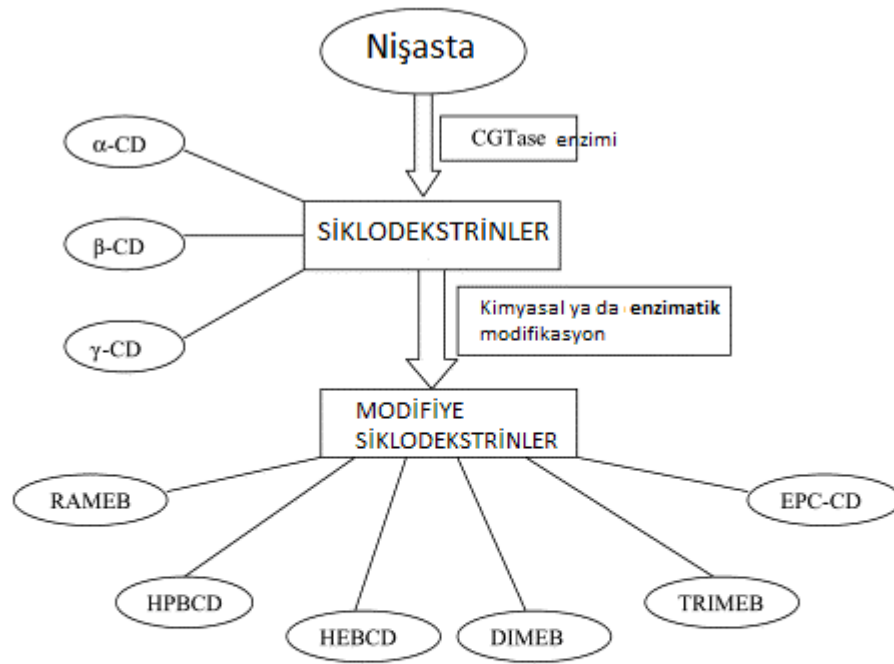
Tablo 1.1 Siklodekstrinlerin özellikleri (Avcı,2010)

Özellik	α - CD	* β - CD	γ - CD
Glikoz ünitesi sayısı	6	7	8
Molekül ağırlığı	972	1135	1297
25 °C'de Suda çözünürlük (%ağ/h)	14,5	1,85	23,2
Dış Çap (A)	14,6	15,4	17,5
Kavite Çapı (A)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Yüksekliği (A)	7,9	7,9	7,9
Kavite Hacmi (A ³)	174	262	427

1.1.2.2 Modifiye Siklodekstrinler

Siklodekstrinlerin suda çözünürlükleri aynı glikoz ünitesine sahip olan doğrusal dekstrinlere göre oldukça düşüktür. Bu nedenle, suda çözünen siklodekstrin türevleri elde edebilmek için siklodekstrinler modifiye edilebilmektedir. Siklodekstrinlerde her bir glikopiranoz ünitesinde fonksiyonları ve reaktiviteleri birbirinden farklı olan 3 serbest hidroksil grubu bulunmaktadır. Örneğin, bir beta siklodekstrin molekülünde 21 hidroksil grubu aminasyon, esterifikasyon ve eterifikasyon gibi yöntemlerle çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ile modifiye edilebilmektedir. Bir bazik çözeltide çözülmüş beta siklodekstrinin propilen oksitle muamele edilmesiyle, 2-hidroksipropil beta siklodekstrinler oluşmakta ve böylece çözünürlüğü %1.85'ten %60'a çıkarılabilmektedir.

Siklodekstrinlerin modifikasyonları, genellikle fonksiyonel grupların moleküldeki hidroksil gruplarına rastgele yerleştirilmesi ile kısmi olarak yapılmaktadır. Hidroksil gruplarının tamamına fonksiyonel grupların yerleştirilmesiyle elde edilen modifiye siklodekstrinlerin çözünürlüklerinin kısmi olarak modifiye edilenlere göre daha düşük olduğu belirtilmiştir. Siklodekstrinlerin kimyasal modifikasyonları ile çözünürlüklerinin artırılmasının yanında ışık ve oksijene dayanıklılığı da arttırılmakta ve konuk molekülün kimyasal aktivitesinin kontrolüne yardımcı olmaktadır. Günümüzde, çeşitli modifikasyonlarla 1500 farklı siklodekstrin türevi yapılmış ve literatürde tanımlanmıştır, bunların 100'den fazlası saf kimyasal olarak pazarlanmaktadır. Ancak, bunların toksikolojik değerlendirmeleri çok pahalı ve zaman alan süreçler olduğu için, sadece birkaç modifiye siklodekstrinin endüstriyel uygulamalarına izin verilmektedir. Yeni modifiye edilmiş siklodekstrinler aslında kullanılanlardan daha iyi özelliklerde olmadığından bunların kullanım alanlarının çok yavaş artacağı veya gelişeceği belirtilmiştir. Endüstriyel olarak kullanılan modifiye siklodekstrinler: RAMEB (rastgele metillenmiş β -SD), HPBCD (hidroksipropil β -SD), HEBCD (hidroksietil β -SD), DIMEB (heptakis (2,6-dimetil) β -SD), TRIMED (heptakis (2,3,6 trimetil) β -SD), EPC-CD (ePiklorhidrin ile çapraz bağlanmış SD)'dir (Avcı, 2010).



- RAMEB-randomly methylated beta-CD
- HPBCD-hydroxypropyl-beta-CD
- HEBCD-hydroxyethyl-beta-CD
- DIMEB-heptakis(2,6-dimethyl)-beta-CD
- TRIMEB-heptakis(2,3,6-trimethyl)-beta-CD
- EPC-CD crosslinked with epichlorhydrin

Şekil 1.5 Siklodekstrinler ve siklodekstrin türevleri (Singh,2002)

1.1.3 Kapsülasyon Yöntemleri

1.1.3.1 Püskürterek kurutma

Püskürterek kurutma ile suyun uzaklaştırılması genel bir mühendislik uygulamasıdır. Püskürterek kurutma yöntemiyle su miktarının ve su aktivitesinin azaltılması ile ürünlerin mikrobiyolojik stabiliteilerinin sağlanması, kimyasal ve/veya mikrobiyolojik bozulmaların önlenmesi, depolama ve taşıma maliyetlerinin azaltılması ve ürünlerin spesifik özelliklerinin korunması sağlanmaktadır.

Malzeme ve öz madde kurutma odasına püskürtülür ve daha sonra ısınan hava dekanter santrifüj yardımıyla alınarak numune kurutulur. Sıcaklığa karşı hassas olan

ürünlerde kaynama noktası düşük olan kimyasalların üstüne püskürtülerek olumsuzluklar önlenir. Bu yöntemin dezavantajları arasında yapışma tehlikesi, oksidasyon, renk ve aroma değişimi sayılabilir. Bu teknikte ekipman temini kolay ve üretim maliyetleri birçok metottan daha düşüktür. Dondurarak kurutma metodu ile mukayese edildiğinde püskürterek kurutma yaklaşık 30-50 kat daha ucuz bir yöntemdir. Püskürterek kurutma tekniğindeki son gelişmeler ile proses şartlarının tamamen kontrol edilebilmesi söz konusu değildir. Özellikle birçok faktörün optimize edilebilmesi gerektiğinden mikrokapsülasyon amaçlı kullanımı zordur. Kurutma adımı zor değildir ve deneme yanılma yöntemi ile optimize edilebilir, ancak kapsülleme malzemenin seçimi ve çeşitli moleküler etkileşimler için çalışmalar gerçekleştirilmelidir (Gharsallaoui, 2007) .

1.1.3.2 Dondurarak Kurutma

Dondurarak kurutma aroma maddelerini de içeren bütün ısıya duyarlı malzemelerin dehidrasyonunda kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem sıklıkla suda çözünür esanslar ve doğal aromaların kapsülasyonunda kullanılmaktadır. Bütün dehidrasyon prosesi düşük basınç ve düşük sıcaklık şartlarında tamamlandığından prosesin uçucu bileşikleri yüksek oranda tutabileceği düşünülmektedir (Barbosa, 2005) .

1.1.3.3 Hava Süspansiyon Kaplama Yöntemi

Genellikle katı malzemeleri kapsüle edebilmek amacıyla kullanılan ve sprey kaplama veya akışkan yataklı kurutma olarak da adlandırılan bir yöntemdir. Kapsüllenecek katı partiküller, ısıtılmış veya soğutulmuş hava ile kaplama odasına alt kısımdan verilir ve hareket halindeki hava ile odanın üst kısmına taşınır. Odanın üst kısmına taşınan partiküller düşük hava akımı ve geri dönüş için odanın duvarlarına doğru toplanırlar. Eritilen veya buharlaşmış bir çözücü içerisinde çözüldürülmüş kaplama materyali hava odasına bir sis bulutu oluşturacak şekilde atomize edilir ve havada asılı partiküllerin kaplanması sağlanır. Odanın alt kısmından verilen hava akımı yardımı ile yukarı doğru hareket eden partiküllerin oldukça

üniform kaplanması sağlanmaktadır. Sıcaklık ve nem miktarı kontrol edilmiş sabit hava akımı ılık ve sert partiküle isabet eden erimiş lipid kaplama malzemenin veya çözünmüş kaplama malzemenin çözünmüş buharlaşmasına olanak sağlamaktadır. Odanın üst kısmında bulunan küçük gözenekli filtreler yardımı ile küçük partiküller tekrar hava süspansiyonuna döner ve kaplama elde edilir (Barbosa, 2005).

1.1.3.4 Döner Süspansiyon Seperasyon Yöntemi

Rotasyonel süspansiyon seperasyon olarak da adlandırılan bu yöntem öz parçacıklarının sıvı kaplama malzeme ile süspansiyon edilerek döner disk atomizerden geçirilmesi işlemidir. Soğutma veya kurutma kulesinin üst kısmına yerleştirilen atomizerden büyük öz parçacıklarının saran kaplama malzeme ve daha küçük öz içeren saf kaplama materyali oluşumu şeklinde kapsüllenmiş malzeme elde edilir. Moleküller yörünge hareketi ile basitçe atomizerden ayrılırlar ve kule içerisinde katılırlar. Küçük boyutlu kaplama malzeme bir elek veya siklon yardımıyla ayrılarak tekrar kullanılabilir. Döner süspansiyon seperasyon yöntemi üretim oranı yüksek bir yöntemdir ve özün saniyelerle ifade edilebilecek sürede kaplanması sağlanabilir. Döner seperasyon süspansiyon yöntemi ile 30 µm ile birkaç mm büyüklüğündeki partiküller 30 µm kaplama kalınlığında kapsüllenebilir. Etkili bir proses olup kapsüllenmemiş çok az ürün elde edilmektedir (Barbosa, 2005).

1.1.3.5 Ekstrüzyon-Emülsiyon Yöntemi

Ekstrüzyon tekniği hidrokolloitlerle kapsül yapımında kullanılan en eski ve en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde sertleştirici çözelti içerisinde hazırlanan kolloid çözeltisinin damlalar halinde enjekte edilmesiyle kapsüller elde edilmektedir.

Emülsiyon tekniğinde hazırlanan polimer çözeltisi (sürekli olmayan faz) soya, ayçiçeği, kanola ve mısır yağı gibi sıvı yağlar (sürekli faz) içerisine eklenmektedir. Hazırlanan bu karışım yağda su emülsiyonu haline gelmesi için homojenize edilmektedir. Suda çözünen polimer çözeltisinin yağ fazı içerisinde çözünmeyen küçük jel formuna dönüşmesi gerekir. Bunun için hazırlanan su/yağ emülsiyonu bir

süre bekletilmektedir. Emülsiyonun iç faz partikül boyutu ne kadar küçük olursa oluşan mikrokapsüller de o kadar küçük olmaktadır. Elde edilen kapsüller filtrasyonla sıvı çözeltilerden ayrılmaktadır. Kapsül boyutu 25 µm ile 2 mm arasında değişmektedir. Emülsiyon tekniğinde destekleyici materyal olarak κ-karragenan, keçiyoynuzu zamkı, selüloz asetat fitalat, aljinat, chitosan ve jelâtin kullanılmaktadır (Barbosa, 2005).

1.1.3.6 Santrifüj ile Suyun Uzaklaştırılması Yöntemi

Bu yöntem bir çeşit sıvı ekstrüzyon yöntemi olup, proseste konsantrik memeler içeren döner ekstrüzyon başlığı kullanılmaktadır. Konsantrik besleme tüpünden kaplama ve öz materyalleri cihazın karşılıklı yüzeylerine yerleştirilen memelere pompalanır. Kaplama materyali diğer bir tüpten akarken öz materyali de diğer tüpün merkezinden akmaktadır. Tüm cihaz başlığın dikey ekseninde dönebilmesi için bir mile bağlanır. Başlık döndükçe öz ve kaplama materyalleri meme ağızlarından geçerek özün kaplama materyali içerisine hapsedilmesi sağlanır. Ekstrüzyon başlığı döndükçe santrifüjün neden olduğu merkezkaç kuvveti ile küçük küresel partiküller oluşmaktadır. Yüzey geriliminin etkisiyle sürekli bir kaplama oluşturan malzeme, özün kapsüle edilmesini sağlamaktadır. Damlacıklar uçurken erimiş haldeki kaplama malzemesi kaplama çözeltilerinden çözücü evaporasyonu ile sertleştirilir. Bu yöntem su içerisindeki veya bulamaç halindeki malzemeler için uygundur. Damlacıkların dar bir partikül boyut aralığı vardır. Kapsüller kaplama malzemesinde istenmeyen nemi absorbe eden hareketli bir yatak üzerinden toplanır.

Püskürtme memesi ucuna yerleştirilen dar bir halka ile kapsüllerin halka yapısı elde etmesi sağlanmaktadır (Barbosa, 2005).

1.1.3.7 Kokristalizasyon

Kokristalizasyon, sakarozun özü çevreleyen matriks olarak kullandığı bir uygulamadır. Sakaroz olmayan malzemelerin sakaroz kristalleri arasında veya içerisinde sürüklenmesi esnasında 3 ila 30 µm arasında değişen mikro kristal kümelerinin oluştuğu spontan bir kristalizasyondur. Doymuş sakaroz şurubu miktarı

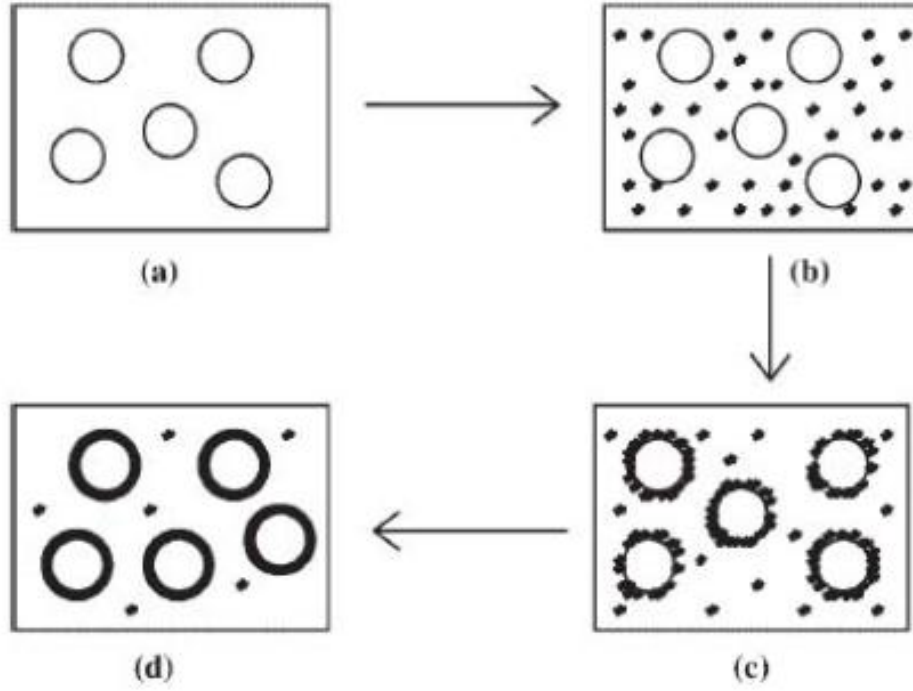
daha önceden ayarlanmış çekirdek malzeme ile karıştırılır. Daha sonra enkapsüle edilmiş malzeme kaptan boşaltılarak uygun nem içeriğine kadar kurutulur. Çekirdek malzeme öncelikle kristaller arasında bulunan çatlaklar arasında yer alacaktır (Barbosa, 2005).

1.1.3.8 Faz Ayrımı (Koaservasyon) Yöntemi

Koaservasyon, sıcaklık değişmesi, non-solvent ya da tuz eklenmesi, geçimli olmayan başka bir polimerin eklenmesi ya da polimer-polimer etkileşimi sonucu oluşmaktadır.

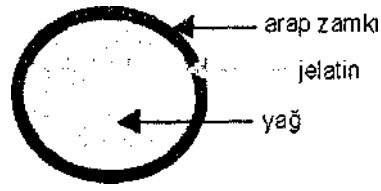
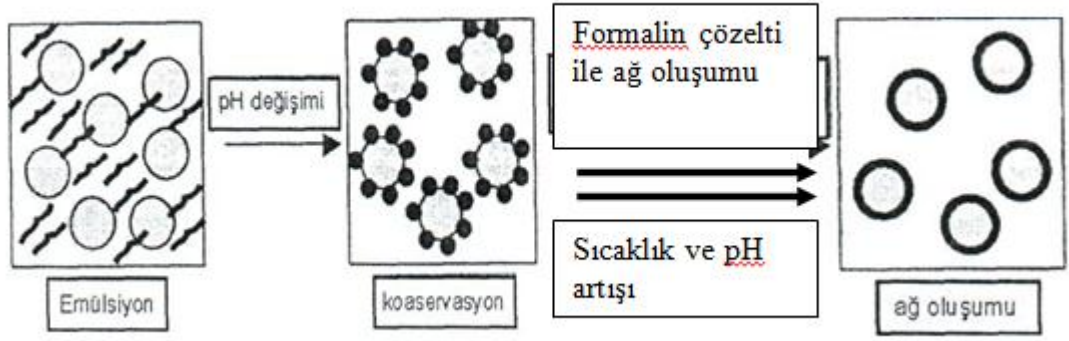
Suda çözünmeyen katı ve sıvı özellikteki maddelerin kaplanmasında kullanılır. Çeper maddesi suda çözülür ya da dağıtılır ve hidrofobik çekirdek maddesi bu çözeltide dispers edilir. Bu yöntem basit ve kompleks koaservasyon adı altında iki alt bölüme ayrılmaktadır.

a) Basit Koaservasyon: Sıcaklık, pH, çözücü (alkol) ve tuz uygun oranlarda seçildiğinde, herhangi bir sulu polimer çözeltisi basit koaservasyona uğrar. İşlem temel olarak 4 adımda gelişir.



Şekil 1.6 Koaservasyon Yöntemine Göre Mikrokapsülasyon (a)kabuk polimer çözeltisi içerisinde çekirdek materyalin dispersiyonu (b) çözümden koaservasyonun ayrılması (c) çekirdek materyalinin koaservat mikrodamları tarafından kaplanması (d) koaservatın çekirdek malzeme etrafında kabuk oluşturacak halde çökmesi (Ghosh, 2006)

b) Kompleks Koaservasyon: Bu yöntem karşıt yüklü polielektrolitlerin birbirleriyle etkileşmesiyle, çözünürlüğün azalarak kompleks oluşumunu sağlaması ve faz ayrışması meydana gelmesi şeklinde açıklanmaktadır. Bu etkileşme pH ve sıcaklık değişimiyle olmaktadır. Nötral pH' daki jelatin ve arap zankının birlikte kullanımı bu yönteme iyi bir örnektir (Gökmen, 2012).

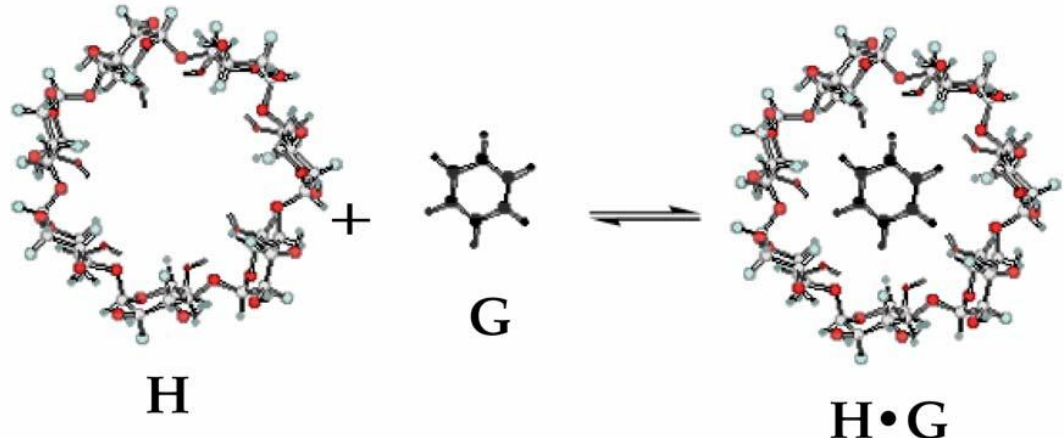


Şekil 1.7 Koaservasyon Yönteminin Prensipli (Madene, 2006)

1.1.3.9 Moleküler Kompleks Oluşturma Yöntemi

Moleküler düzeyde kapsülasyon uygulamalarından biri siklodekstrinlerle moleküler kompleks oluşturma yöntemidir.

1.1.3.9.1 Siklodekstrinlerin İnküzyon Kompleksi. İnküzyon kompleksleri, bir konakçı molekülün konuk bir molekülü herhangi bir kovalent bağ oluşturmaksızın kavitesinde tutması ile oluşan bileşiklerdir. İnküzyon kompleksi oluşturabilen organik maddeler (konuk) taç eterleri ve siklodekstrinlerdir. Siklodekstrinlerin 3 boyutlu yapı ve şekilleri, hidrofobik bileşikler veya fonksiyonel gruplarla kompleks oluşturmalarında önemli bir parametredir .

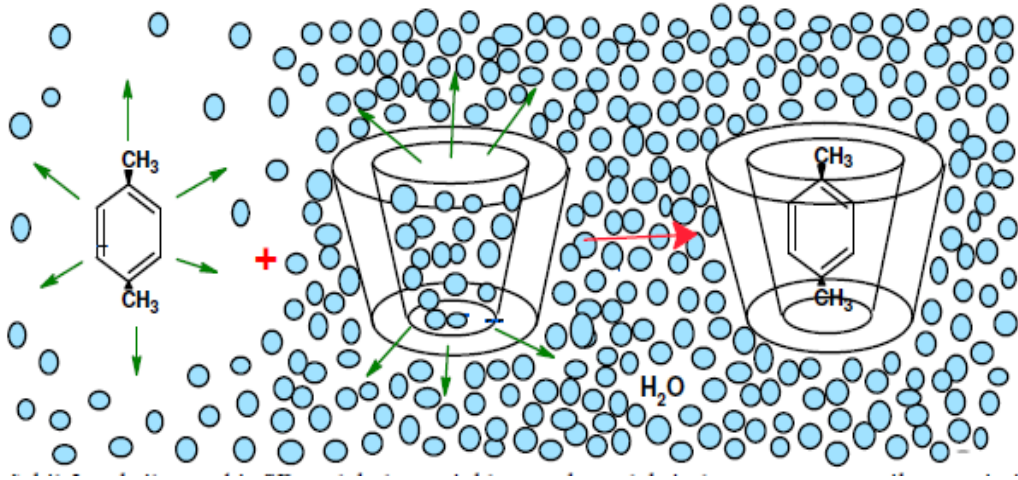


Şekil 1.8 Ev sahibi (siklodekstrin= H) ve misafir molekül (G) arasında inklüzyon kompleksi oluşumu (Jacobson , 2005)

Siklodekstrinlerin sulu çözeltilerinde kavitedeki su molekülleri ile kavite arasında apolar polar etkileşim olduğundan ortamın entalpisi yüksektir. Ortama apolar bir bileşik (konuk) ilave edildiğinde su molekülleri kaviteden ayrılır, konuk moleküller kavite ile apolar-apolar etkileşim sağlayarak kavitenin zorlanması azalır ve daha stabil ve düşük enerjili bir yapı oluşur (Szejtli, 1998) Kompleks oluşumunun temel itici gücü entalpice zengin su moleküllerinin kaviteden ayrılmasıdır (Szejtli, 2004). Şekil 1.9’de bir siklodekstrin molekülünün p-ksilen ile inklüzyon kompleksi oluşturmasının şematik gösterimi verilmiştir. Inklüzyon kompleksleri oldukça stabildirler ve ortamdaki kristalizasyonla kolayca ayrılabilirler (Veen, 2000). Konuk moleküllerin siklodekstrine bağlanması sabit veya kalıcı değildir ancak dinamik bir dengededir. Kompleksler hem çözelti hem de kristal halde oluşabilmekte ve çözücü olarak genellikle su kullanılmaktadır (Szejtli, 1998).

Alfa (α), beta (β) ve gama (γ) siklodekstrinin kavite yükseklikleri aynı olduğu için, glikoz ünitesi sayısı sadece kavitenin çap ve hacmini belirlemektedir. Bu boyutlara göre α -siklodekstrinler tipik olarak düşük moleküllü veya alifatik yan zincirli bileşiklerle, β - siklodekstrinler aromatik ve heterosiklik bileşiklerle, γ -siklodekstrinler ise makrosiklik ve steroidler gibi daha büyük moleküllerle kompleks oluşturabilmektedirler (Rajewski,1996) Siklodekstrinlerle inklüzyon kompleksleri oluşturulurken, konuk moleküller konakçı kavitesinde geçici olarak hapsedildiği

veya kilitlendiği için, konuk moleküllerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde önemli değişiklikler oluşur (Szejtli, 1998). Siklodekstrinlerin kompleks oluşumu ile en önemli kullanım amacı çözünürlüğü az olan bileşiklerin sudaki çözünürlüğünü arttırmaktır (Mourtzinis, 2008) . Bunun yanında moleküllerin ısı, ışık ve oksidasyonun yıkıcı etkilerine karşı koruyarak ürünlerin raf ömrünün uzatılması, istenmeyen koku ve tatların maskelenmesi gibi pek çok amaçla da kullanılabilir (Banerjee, 2002).



Şekil 1.9 p-ksilen ve bir siklodekstrin molekülünün inklüzyon kompleksi oluşumunun şematik gösterimi (Avcı,2010)

1.1.3.9.2 Inklüzyon Kompleksi Oluşumunu Etkileyen Faktörler. Siklodekstrinlerin en belirgin özellikleri katı, sıvı veya gaz fazındaki bileşiklerle katı inklüzyon kompleksleri oluşturabilme yetenekleridir. Inklüzyon kompleksi oluşumunu etkileyen faktörler aşağıda özetlenmektedir.

a) Çözelti Dinamiği: Kristal formdayken siklodekstrinin sadece yüzeydeki molekülleri kompleks oluşturmaya uygundur. Çözelti formunda ise daha fazla siklodekstrin molekülü kompleks yapmaya elverişli hale gelmektedir. Isıtma, siklodekstrinin ve bunun yanı sıra misafir molekülün çözünürlüğünü arttırmakta ve bu da kompleks oluşturma ihtimalini yükseltmektedir. Misafir molekül çözünebilir formdaysa veya ince partiküller halinde disperse olmuş ise kompleks oluşumu daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.

b) Sıcaklık Etkisi: Sıcaklığın siklodekstrin kompleksleri üzerinde birden çok etkisi vardır. Sıcaklık kompleksin çözünürlüğünü arttırırken aynı zamanda stabilitesini düşürebilmektedir. Bu etkilerin genellikle dengelenmesi gerekmektedir. Kompleksin ısı dayanımı misafir molekülden moleküle farklılık göstermektedir.

c) Çözücülerin Kullanımı: Su kompleksleşme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesinde en çok kullanılan çözücüdür. Çözücü içinde ne kadar çözünmüş siklodekstrin varsa o kadar molekül kompleksleşme için uygun duruma gelir. Çözücü siklodekstrin ile kompleks oluşturmuşsa, misafir molekül siklodekstrin boşluğundaki çözücü ile yer değiştirme yeteneğine sahip olmalıdır. Örneğin su çok kolay bir şekilde yer değiştirebilmektedir. Çözücü içermeyen kompleksler isteniyorsa kullanılan çözgen kolaylıkla uzaklaştırılabilir olmalıdır. Bütün misafirler su içinde çözünmeye hazır durumda değildir. Bu durum kompleks oluşumunun çok yavaş (veya imkansız) olmasına yol açmaktadır. Bazı durumlarda misafir molekülü çözmek için organik çözücü kullanımı gerekmektedir. Bu çözücü siklodekstrin ile kompleks oluşturmamalı ve buharlaşma ile kolayca uzaklaştırılabilmelidir. Etanol ve dietil eter, bu tip çözücülere iyi örneklerdir.

d) Suyun Etkisi: Su miktarı arttıkça siklodekstrin ve misafir molekülün çözünürlüğü artmakta ve böylece kompleksleşme daha kolay oluşmaktadır. Fakat su miktarının çok fazla arttırılması durumunda, siklodekstrin ve misafir molekülün çözeltisi daha konsantre çözeltilerdeki kadar birbirlerine temas edemeyecek şekilde seyreltikleşmiş olmaktadır. Kompleksleşmenin yeterince hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak için su miktarının yeterince düşük tutulması gerekmektedir. Yağlar gibi yüksek molekül ağırlığındaki bileşiklerin siklodekstrin ile etkileşmekten çok birbirleriyle ilişki kurma eğilimleri vardır. Bu gibi durumlarda, daha fazla miktarda ve iyi karıştırılarak su kullanımı, yağ moleküllerini birbirinden çok daha iyi izole edecek ve onların daha iyi disperse olmalarını sağlayacaktır. Yağ molekülleri siklodekstrin ile temas haline geldiğinde daha az miktarda suyun kullanıldığı duruma kıyasla daha yüksek stabilitede kompleks oluşturmaktadır (Akçakoca, 2006).

1.1.3.9.3 İnküzyon Kompleksi Oluşturma Teknikleri. İnküzyon kompleksi oluşturma teknikleri aşağıdaki şekilde gruplandırılmıştır.

a) Birlikte çöktürme (Co-precipitation) yöntemi: Bu yöntem laboratuvarlarda en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Siklodekstrin su içerisinde çözülür ve bu çözelti karıştırılırken misafir molekül çözeltiliye eklenir. Misafir molekül yüksek sıcaklıklara dayanabilirse, siklodekstrin konsantrasyonu yükseltilebilir. Yüksek konsantrasyonda üretim tercih edildiğinde, siklodekstrin -misafir molekül kompleksinin çözünürlük sınırı kompleksleşme reaksiyonu sürerken veya soğutma işlemi uygulandığı zaman aşılabacaktır. Pek çok durumda, siklodekstrin ve misafir molekül çözeltisi bir çökelti oluşmadan önce karıştırılarak soğutulmalıdır. Çökelti, kaptan kaba aktarma, santrifüjleme ve filtrasyon ile ayrılabilir. Çökelti az miktarda su ile veya etil alkol, metanol, asetat gibi diğer suyla karışabilen solventler ile yıkanabilir.

b) Sulu hamur (Slurry) kompleksleşmesi: Kompleks oluşumu için siklodekstrinin tamamıyla çözünmesi gerekli değildir. Siklodekstrin % 50-60 oranında katı olacak şekilde suya eklenip karıştırılabilir. Sulu faz, çözeltilide siklodekstrin tarafından doyurulacaktır. Misafir moleküller çözeltilide siklodekstrin ile kompleks oluşturacak, oluşan kompleks sulu fazı doyururken kompleks kristalleşecek veya sulu fazın dışına çıkıp çökelti oluşturacaktır. Siklodekstrin kristalleri çözünmeye ve kompleks oluşumu için sulu fazı doyurmaya devam edecektir. Kompleks, birlikte çöktürme yöntemindekine benzer şekilde toplanabilmektedir.

c) Pasta (Paste) kompleksleşmesi: Bu yöntem sulu hamur kompleksleşmesinin bir varyasyonudur. Pasta oluşturmak için, havan kullanılarak (veya büyük ölçekli üretimde yoğurma makinesi kullanılarak) siklodekstrin ile karıştırılmış olan az miktarda su eklenmektedir. Gereken süre misafir molekülün yapısına bağlıdır. Elde edilen kompleks direkt kurutulabilir veya az bir suyla yıkanır ve ardından filtrasyon veya santrifuj işlemine tabi tutulabilir.

d) Nemli karıştırma ve ısıtma (Damp mixing and heating) yöntemi : Bu yöntemde çok az su kullanılmakta veya hiç su kullanılmamaktadır. Su miktarı siklodekstrin

içinde hidrat olmuş su miktarına bağlı olarak değişmekte ve kuru durum üzerinden misafire % 20- 25 su eklenmektedir. Bu miktardaki su tipik olarak birlikte çöktürme veya sulu hamur yöntemlerindeki filtre edilmiş pastada bulunmaktadır. Misafir ve siklodekstrin karıştırılmakta ve kapalı bir konteynıra konulmaktadır. Kapalı konteynır ve içindekiler 100 °C'a ısıtılır ve ardından içindekiler uzaklaştırılıp kurutulur. Eklenen su miktarı, karıştırma derecesi ve ısıtma zamanı her misafir moleküle göre optimize edilmelidir.

e) Ekstrüksiyon (Extrusion) yöntemi: Bu yöntem, ısıtma ve karıştırma metotlarının bir varyasyonudur ve kontinü bir sistemdir. Siklodekstrin, misafir ve su önceden veya ekstruder içine eklenirken karıştırılabilir. Ekstruder haznesindeki karıştırma derecesi, ısıtma miktarı ve süre kontrol edilebilmektedir. Su miktarına bağlı olarak ekstrude edilmiş olan kompleks kendi halinde kuruyabilir veya kurutmak için fırına konulabilir. Ekstrüksiyon yöntemi kesintisiz bir proses olma ve çok az su kullanılması avantajlarına sahiptir. Ancak uygulanan ısı nedeniyle bazı ısıya dayanıksız misafirler bozunmaya uğrayabilmektedir.

f) Kuru karıştırma (Dry mixing) yöntemi: Bazı misafir moleküllerin kompleksleri, misafirin siklodekstrine eklenmesi ve birlikte karıştırılmasıyla kolayca elde edilebilmektedir. Bu yöntem yağlar veya sıvı misafir moleküllerde en iyi sonuç vermektedir. Gerekli karıştırma süresi misafir moleküle bağlı olarak değişmektedir. Genellikle bu yöntem oda sıcaklığında uygulanır ve pasta yönteminin bir varyasyonudur. Yöntemin en büyük avantajı, yıkama adımı olmadığı sürece su kullanılmasının gerekmemesidir. Dezavantajları ise sıcaklığın yükseltilmesi sırasında pastalaşma oluşabilmesi, karıştırmanın yetersiz olması sonucunda kompleksleşmenin tamamlanamaması ve pek çok misafir molekülde uzun süre gereksinimidir (Akçakoca ,2006).

1.1.4 Kapsülasyonda Etken Madde Olarak Kullanılan Koku Veren Uçucu Yağlar

Uçucu yağlar damıtma veya preslemeyle, bitkilerin yaprak, meyve, kabuk ve kök kısımlarından elde edilen kompleks karışımlardır. Esansiyel yağlar adı da verilen uçucu yağlar, oda sıcaklığında sıvı, kolaylıkla kristalleşebilen, genellikle renksiz veya açık sarı renkli, uçucu, kuvvetli kokulu, doğal bir üründür. Su ile karışmadıkları için yağ olarak tanımlansalar da yağlardan farklıdırlar. Uçucu yağlar su ile sürüklenebilirler. Filtre kâğıdı üzerinde leke bırakmazlar. Yapılarında bulunan bileşiklerin çoğu terpenoitler (soprenoitler), çoğunlukla monoterpenler ve sesquiterpenlerdir. Bunun yanı sıra diterpenleri, düşük molekül ağırlıklı alifatik hidrokarbonları, asitleri, alkoller, aldehytleri, asiklik esterleri veya laktonları, istisna olarak azot ve sülfür içeren bileşikler, kumarinleri ve fenilpropanoidlerin homologlarını da içerirler.

Uçucu yağların bileşim ve miktarları; bitkinin cinsine, bitkinin hangi kısmından elde edildiğine, üretim şekline, iklime ve yetiştirildiği bölgenin coğrafik yapısına bağlı olarak değişmektedir. Uçucu yağları içeren bitki familyaları *Apiaceae* (Maydonozgiller), *Asteraceae* (Papatyagiller), *Brassicaceae* (Turpgiller), *Chenopodiaceae* (Sirkengiller), *Compositaceae* (Bilesikgiller), *Ridaceae* (Süsengiller), *Lamiaceae* (Ballıbabagiller), *Lauraceae* (Defnegiller), *Myrtaceae* (Mersingiller), *Pineaceae* (Çamgiller), *Poaceae* (Bugdaygiller), *Rosaceae* (Gülgiller), *Rutaceae* (Sedefotugiller), *Zingiberaceae* (Zencefilgiller) olarak sayılabilir.

Uçucu yağlar spazm çözücü, irrite edici, antiseptik ve antimikrobiyel özellikler göstermektedir. Gıdaları bozan, gıda zehirlenmelerine neden olan mikroorganizmalara, bozucu ve mikotoksin üreten küflere, patojenik ve dimorfik mayalara, hayvan ve bitki virüslerine karşı uçucu yağların etkileri konusunda pek çok araştırma bulunmaktadır. Bazı baharatlar ve bitkilerden elde edilen uçucu yağlar, sahip oldukları antimikrobiyel aktiviteden dolayı gıda sanayinde kullanılan doğal olmayan koruyucu maddelere alternatif olabilirler. Bu bileşiklerin gıda katkıları gibi kullanılmalarında, gıda zehirlenmelerine neden olan patojenlerin gelişmesini

önlemede ya da gıda bozulmalarını geciktirmede önemli payları vardır. Doğal antimikrobiyel bileşiklerin kullanımı sadece gıdaların dayanıklı hale getirilmesinde değil, aynı zamanda mikrobiyel bitki ve insan hastalıklarının kontrolünde de önemlidir. Uçucu yağların antibiyotik ve antiseptik özellikleri bakteriler, küf mantarları ve mayalara karşı olabilmektedir. En antiseptik yağlar, geyik otu, tarçın, kekik, karanfil, lavanta ve okaliptüs yağlarıdır. Kekik yağında bulunan bir bileşik olan timol, fenolden 20 kat daha antiseptiktir. Limonen antibakteriyel ve antifungal etki göstermektedir. Antimikrobiyel aktivitenin muhtemel mekanizması, lipofilik bileşiklerce hücre zarının bozulması, hidroksil grubun girişiyle lipofilikliğin azalması olarak düşünülmektedir (Evren ve Tekgüler, 2011) .

1.1.4.1 Uçucu Yağların Elde Edilme Yöntemleri ve Uçucu Yağların Yapısı

Uçucu yağlar genellikle damıtma yoluyla ve preslemeyle elde edilirse de kullanılan yöntemler daha ayrıntılı bir şekilde Tablo 1.2’de verildiği gibi sınıflandırılabilir. Klasik damıtma ve ekstraksiyon yöntemleri ile nicel olarak daha fazla yağ elde edilmesine rağmen nitelik olarak çok iyi sonuçlar elde edilememektedir. Ayrıca uzun damıtma periyodu maliyeti de etkilemektedir. Uçucu yağların yapılarında bulunan bileşiklerin çoğu terpenoidler (soprenoidler), çoğunlukla monoterpenler ve sesquiterpenlerdir. Bunun yanı sıra diterpenleri, düşük molekül ağırlıklı alifatik hidrokarbonları, asitleri, alkolleri, aldehitleri, asiklik esterleri veya laktonları, istisna olarak azot ve sülfür içeren bileşikleri, kumarinleri ve fenilpropanoidlerin homologlarını da içerirler (Evren ve Tekgüler,2012) .

Tablo 1.2 Uçucu yağ eldesinde kullanılan yöntemler

1. Damıtma yöntemi: Sıvıların kaynama noktaları arasındaki farklardan yararlanılarak gerçekleştirilen bir ayırma işlemidir.	a- Su ile damıtma
	b- Buhar ile damıtma
	c- Vakum ile damıtma
2. Ekstraksiyon yöntemi: Genel anlamda bir çözücü içerisine uçucu yağ ekstrakte edilmesi işlemidir.	a- Çözücü ekstraksiyonu
	b- Süper kritik sıvı ekstraksiyonu
	c- Mikrodalgayla ekstraksiyon
	d- Sıkıştırılmış çözücü ekstraksiyonu
	e- Katı-faz mikro ekstraksiyon
f- Çok yönlü ekstraksiyon	
3. Mekanik yöntem: Limon ve portakal gibi meyvelerin kabuklarının bez bir torbaya konularak soğuk hidrolik preslerde sıkılarak uçucu yağ elde edilmesinde kullanılan bir işlemdir.	

Tablo 1.3 Uçucu yağları oluşturan bileşenler

1 Monoterpenler (MT)	Uçucu yağ içeriğinin çoğunluğunu (%90'dan fazla) oluştururlar. 3 gruba ayrılabilirler (Düzenli MT, düzensiz MT, iridoidler)															
a. Düzenli yapıdaki MT	MT hidrokarbonlar	<table border="0"> <tr> <td>β-Myrcene</td> <td>(-)α-Phellandrene</td> </tr> <tr> <td>Trans- β-ocimene</td> <td>(-)β-Phellandrene</td> </tr> <tr> <td>cis- β-ocimene</td> <td>(+)α-Pinene</td> </tr> <tr> <td>α-terpinene</td> <td>(-)α- Pinene</td> </tr> <tr> <td>γ- terpinene</td> <td>(-)β- Pinene</td> </tr> <tr> <td>ρ-cymene</td> <td>(+)-3-carene</td> </tr> <tr> <td>(+)-limonene</td> <td>(-)-camphene</td> </tr> </table>	β -Myrcene	(-) α -Phellandrene	Trans- β -ocimene	(-) β -Phellandrene	cis- β -ocimene	(+) α - Pinene	α - terpinene	(-) α - Pinene	γ - terpinene	(-) β - Pinene	ρ -cymene	(+)-3-carene	(+)- limonene	(-)-camphene
β -Myrcene	(-) α -Phellandrene															
Trans- β -ocimene	(-) β -Phellandrene															
cis- β -ocimene	(+) α - Pinene															
α - terpinene	(-) α - Pinene															
γ - terpinene	(-) β - Pinene															
ρ -cymene	(+)-3-carene															
(+)- limonene	(-)-camphene															
	MT alkoller	<table border="0"> <tr> <td>Geraniol</td> <td>Linalool</td> </tr> <tr> <td>Nerol</td> <td>(-)α- terpineol</td> </tr> <tr> <td>(-)β- citronellol</td> <td>Terpinen-4-ol</td> </tr> </table>	Geraniol	Linalool	Nerol	(-) α - terpineol	(-) β - citronellol	Terpinen-4-ol								
Geraniol	Linalool															
Nerol	(-) α - terpineol															
(-) β - citronellol	Terpinen-4-ol															
	MT aldehytler	Geranial (Citral a) Neral (Citral b) (+)-citronellal														
	MT ketonlar	<table border="0"> <tr> <td>(S)(+)-carvon</td> <td>(-)-campher</td> </tr> <tr> <td>(R)(-)-carvon</td> <td>(+)-campher</td> </tr> <tr> <td>(-)-menthon</td> <td>(+)-fenchone</td> </tr> <tr> <td>(+)-pulegone</td> <td>(-)-thujone</td> </tr> </table>	(S)(+)-carvon	(-)-campher	(R)(-)-carvon	(+)-campher	(-)-menthon	(+)-fenchone	(+)-pulegone	(-)-thujone						
(S)(+)-carvon	(-)-campher															
(R)(-)-carvon	(+)-campher															
(-)-menthon	(+)-fenchone															
(+)-pulegone	(-)-thujone															
	MT eter ve endoperksitler	1,8-cineol, menthofuran, dill ether, ascaridol														
b. Düzensiz yapıdaki MT	Chrysanthemic acid, artemisanes, santolinanes, lavandulanes															
c. Iridoidler (Alkoidlerin biyosentezinde ara ürün olan ve isoprenlerden sentezlenen MT'lerdir)	Baldrinal, valeranone, oleacin, oleuropein, gentisin, sweroside, gentiopicrin															
2. Sesquiterpenler	50'den fazla çeşidi bulunur. <i>Zingibaraceae</i> (Zencefilgiller) familyasının uçucu yağlarının çoğunluğunu oluşturur. Örneğin β -carophyllen-1,2-epoxide karanfil ve adaçayı yağında bulunmaktadır.															
3. Aromatik bileşikler	Uçucu yağlardaki minör bileşenlerdir. Bu grubun tipik üyeleri: anethol veya estragol (rezene ve anason uçucu yağlarında bulunur), timol ve karvakrol de aromatik bileşiklerdir.															
4. Diğer bileşikler	Uçucu yağlar aynı zamanda doymamış yağ asitlerinin degradasyon ürünlerini de içerebilirler: cis- veya trans-hekzanal, hekzanol, çeşitli laktonlar. Ayrıca terpen degradasyonundan kaynaklanan bileşikler (örn: C13-norisoprenoidler), kükürt ve azotlu bileşikler (örn: piridin türevler) içerirler.															

1.1.5 Kapsülasyon Konusunda Yapılan Çalışmalar

1.1.5.1 Mikrokapsüller Üzerine Yapılan Önceki Çalışmalar

Mirabedini ve ark (2011)'nin yaptıkları çalışmada kolza ve keten tohumu yağı (öz materyal) etil selüloz kabuk materyali kullanılarak farklı yağ:etilselüloz oranlarında solvent uzaklaştırma yöntemine göre mikrokapsüllenmiştir. Mikrokapsüller çözücü olarak etilasetat ve kloroform kullanılarak sentezlenmiştir. Mikrokapsüllerdeki yağ

içeriği, çözücü olarak petrol eterin kullanıldığı ekstraksiyon yöntemine göre belirlenmiştir. Mikrokapsüllerdeki yağ içeriği arttırıldığında mikrokapsülasyon veriminin de arttığı görülmüştür. Karıştırma hızının arttırılmasının mikrokapsüllerin çapında azalmaya neden olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmanın sonucunda çözücü olarak etilasetat kullanılarak hazırlanan kapsüllerin, çözücü olarak kloroform kullanılarak hazırlanan kapsüllerle benzer özellikler gösterdiği görülmüştür. Kloroformun çevresel ve güvenlik açısından etkileri düşünüldüğünde, etilasetatın kloroform yerine kullanılabilir olması yönünden, yapılan çalışma önem taşımaktadır.

Otadi ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada emülsiyondan çözücü uzaklaştırma yöntemine göre vitamin E'nin mikrokapsülasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kabuk materyal olarak etil selüloz kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin kalitesi, mikrokapsüller içinde tutulan etken maddenin analiz edilmesiyle ve etken maddenin in-vitro salım analizi ile belirlenmiştir. Mikrokapsüllerden etken maddenin salımı HCl ortamında ve pH 7.4 tampon çözeltisinde ayrı ayrı ölçülmüştür. Belirli zaman aralıklarında çözeltilerden örnek alınarak spektrofotometrede analiz edilmiştir. Spektrofotometreden elde edilen verilere göre salım grafiği oluşturulmuştur.

Jun-xia ve ark (2011), portakal yağının izole soya fasulyesi protein (SPI) / arap zankı (GA) ile kompleks koaservasyon yöntemine göre mikrokapsülasyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Koaservasyon verimine pH, iyonik güç, SPI/GA oranının etkisi incelenmiştir. Koaservasyonda çekirdek materyali miktarının etkisi incelendiğinde, yüksek miktarda çekirdek malzeme yüklendiğinde çekirdek malzemenin kapsül içinde tutulması zorlaşmıştır ve kapsül oluşturma verimi düşmüştür. Mikrokapsüllenen toplam yağ içeriği n-hekzan ile uçucu yağ ekstraksiyon sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Orijinal ve mikrokapsüllenmiş portakal yağının içerdiği bileşenlerdeki değişim GC-MS cihazı kullanılarak incelenmiştir. SEM görüntülerinden mikrokapsüllerin küresel morfolojiye sahip olduğu görülmüş ve yüzeyde birkaç çukura rastlanmıştır. Mikrokapsüllerin yüzeyinde deliklere rastlanmamıştır.

Hu ve ark (2011), gül kokusu içeren nanokapsüller ile emdirilmiş pamuklu kumaşların koku salım özellikleri üzerine çalışma yapmışlardır. Nanokapsüllerin yapısı ve özellikleri TEM mikroskobu, partikül boyutu dağılımı analizi, dinamik ışık saçılımı tekniği (DLS), FTIR spektrometre sistemi, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ve elektronik burun cihazı ile değerlendirilmiştir. 51,4 nm boyutta kapsül emdirilmiş kumaşlar ile kapsüllenmemiş etken madde içeren kumaşlardaki yıkamaya bağlı olarak etken maddenin bileşenlerindeki kütleli değişim GC-MS analizi ile değerlendirilmiştir. Nanokapsüllerle işlem görmüş pamuklu kumaşların yıkama dayanımı kapsüllenmemiş etken madde içeren pamuklu kumaşların yıkama dayanımına göre daha iyi bulunmuştur. Ayrıca 2 farklı boyutta nanokapsül emdirilmiş kumaşlar ile sadece etken maddenin emdirildiği kumaşların 2, 4 ve 6 gün sonundaki salımlarına bağlı olarak etken maddenin bileşenlerinin miktarlarındaki yüzdesel değişim karşılaştırılmıştır. Küçük boyuttaki nanokapsül emdirilmiş kumaştaki koku kaybının daha az olduğu görülmüştür. Nanokapsüller, pamuklu kumaş ve kapsül emdirilmiş pamuklu kumaşların yapıları arasındaki farklar FTIR ve XRD analizi ile karşılaştırılmıştır. Nanokapsül uygulanmış pamuklu kumaşın FTIR eğrisindeki COO piki (1741 cm) ve kristalinite derecesindeki düşüş nanokapsüllerin pamuklu kumaş içine işlediğini göstermiştir. Elektronik burun analizinde nanokapsül emdirilmiş pamuklu kumaştan kokunun salımında yıkama öncesi ve yıkama sonrasında bir fark görülmemiştir.

Specos ve ark (2010), mikrokapsülasyon teknikleri kullanılarak pamuklu kumaşların aroma bitim işlemi üzerine çalışma yapmışlardır. Bu çalışmanın amacı; jelatin-arap zamkı kullanılarak kompleks koaservasyon yöntemiyle elde edilen mikrokapsüller ve maya hücre mikrokapsülleri kullanılarak kokunun dayanımının artırılmasıdır. Etken madde olarak limon yağı kullanılmıştır. Mikrokapsüller %100 pamuklu ağartılmış kumaşa emdirme ve kaplama yöntemleri kullanılarak uygulanmıştır. Yıkama öncesi ve yıkama sonrası kumaştaki yağ içeriğinin saptanmasında elektronik burun kullanılmıştır. Jelatin-arap zamkı mikrokapsüllerinde 1 yıkamaya kadar dayanıklılık tespit edilmiştir. Maya hücreleri halindeki mikrokapsüllerle işlem görmüş kumaşlarda yıkama öncesi daha düşük

koku yoğunluğu görülmüştür. Yıkama sonrası koku ölçülmemiş ancak kumaş üzerinde mikrokapsüllerin bulunduğu görülmüştür.

Wang ve ark (2009) doğal kokulu mikrokapsüllerin hazırlanması ve karakterizasyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada kabuk materyal olarak etil selüloz, çekirdek materyal olarak da lavanta yağı kullanılmıştır. Mikrokapsüller emülsiyon-çözücü difüzyon yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Partikül büyüklüğü dağılımı, kapsülasyon verimi analiz edilmiştir. Yağ fazının su fazına oranı, çekirdek materyalin kabuk materyale oranı, polivinilalkol konsantrasyonu ve karıştırma hızı parametrelerinin kapsülasyona etkisi incelenmiştir. Mikrokapsüllerin yapısının ve morfolojisinin incelenmesi amacıyla SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Sonuçlar mikrokapsüllerin küresel formda olduğunu ve çoğunluğunun büyüklüğünün 1 mikrometre civarında olduğunu göstermiştir. Kapsülasyon veriminin ve yağ tutma kapasitesinin yüksek olduğu görülmüştür. Ekstraksiyonda soxhlet ekstraktörü kullanılmıştır. Çözücü olarak n-hekzan kullanılmıştır. Ekstrakte edilen etanol/yağ çözeltisinin absorbans değeri belirlenen dalga boyunda ultraviyole spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Yağın konsantrasyonu regradasyon eşitliği ile hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda; yağ-su fazı oranının, çekirdek materyalin kabuk materyale oranının, karıştırma hızının optimum değerleri belirlenmiştir.

Rodrigues ve ark (2009), tekstil uygulamaları için parfümlerin mikrokapsülasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, parfüm içeren poliüretan - üre mikrokapsüllerinin faz ayrımı polimerizasyonu ile hazırlanması ve kumaşa aplikasyonu incelenmiştir. Mikrokapsüllerin oluşum reaksiyonu ile ilgili olarak FTIR analizi yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada mikrokapsüller kumaşa emdirme yöntemine göre uygulanmıştır. Mikrokapsüllerin kumaşa emdirilmesinde çapraz bağlayıcı olarak nano poliüretan kullanılmıştır. Parfümün formülasyonunda limon esansı, güve otu esansı, yasemin esansı, misk esansı kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin kabuk materyali poliüretan-ürenin oluşum reaksiyonlarında heksametilen-1,6-diizosiyanat (HMDI) ; *dibutyltin dilaurate* (DBDTL) katalizör olarak; polietilen glikol 400 ; etilen diamin; polivinilalkol (PVA) koruyucu kolloid; *hydrazine*

monohydrate (HYD); *triton* emülgatör olarak kullanılmıştır. SEM fotoğrafları mikrokapsüller ve lifler arasındaki adhezyonun iyi olduğunu göstermiştir. Endüstriyel ortamda mikrokapsüllerin emdirilmesinden sonra mikrokapsüllerin şekillerinde değişim gözlenmiştir. Bazı kapsüllerde kırılmalar görülmüş, boş kapsüllere rastlanmış ve aglomerasyon oluşmuştur. Tekstil substratındaki parfüm miktarı GC-FID- headspace tekniği ile belirlenmiştir. 12.dk'da limon esansı, güve otu esansı 65.dk'da, 69.dk'da yasemin, 72.dk'da misk esansı pik vermiştir. Mikrokapsüllerin koku salımının 9000 sürtme devrine ve 5 yıkamaya kadar dayandığı görülmüştür.

Badulescu ve ark (2008) yaptıkları çalışmada etil selüloz mikrokapsülleri içeren pamuk liflerinin davranışlarını araştırmışlardır. Emdirme ve halka zincir reaksiyonları kullanılarak termofikse ile etil selüloz mikrokapsüllerinin pamuğa bağlanması amaçlanmıştır. Çalışmada biberiye yağı içeren etil selüloz mikrokapsülleri faz ayırma metodu ile oluşturulmuştur. Mikrokapsüllerin yüzey morfolojileri ve karakteristikleri SEM mikroskopu kullanılarak incelenmiştir. Düzgün küresel şekilli 10–90 µm büyüklüğündeki mikrokapsüller hazırlanmıştır ve çapraz bağlı 1,2,3,4-bütan-tetra karboksilik asit (BTCA) ayracı kullanılarak pamuğa applike edilmiştir. Bu çalışmada iki katalizörün verimliliğe etkisi araştırılmıştır; CA (*cyanamide*) ve DCC (*N,N-dicyclohexyl-carbodiimide*). Esterleşme DCC katalizörlüğünde oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. CA'nın katalizörlüğünde 110°C'de 2 dakikalık işlemin sonunda orijinal şekillerini koruyan mikrokapsüller pamuk liflerine bağlanmıştır. İşlemin süresini artırmak mikrokapsül duvarının yapısını değiştirmiştir.

Castillo ve ark. (2007) kekik yağındaki fenolik bileşiklerin belirlenmesi üzerine yaptıkları çalışmada ekstraksiyon yöntemlerinden fraksiyonlu distilasyon yöntemini kullanmışlardır.

Monllor ve ark. (2007) mikrokapsüllenmiş nane aromasının pamuklu kumaşlardaki davranışı üzerine çalışma yapmışlardır. Mikrokapsüllerin kumaşa uygulanmasında emdirme ve çektirme yöntemlerinin etkisi incelenmiştir. Kumaş

üzerindeki mikrokapsül varlığının belirlenmesi için FTIR analizi yapılmıştır. Mikrokapsül emdirilmiş kumaşlardan yıkama yapılmış ve yıkama yapılmamış kumaşların IR spektralleri karşılaştırılmıştır.

Övez ve Yüksel (2002), parfümlerin çapraz bağlı mikrokapsüllerden yavaş salgılanmaları üzerine çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada jelatin ve arap zamkı polimer karışımları kullanarak koaservasyon yöntemi ile mikrokapsüller oluşturulmuştur. Mikrokapsüllerin formaldehit ve formaldehit/üre ile çapraz bağlı jelatin ve arap zamkı koaservatları ortamındaki davranışları menekşe, limon ve şeftali parfümleri kullanılarak incelenmiştir. Yapılan incelemede, parfümlerin mikrokapsül duvarından zamana bağlı olarak karbon tetra klorür ortamına salınan konsantrasyonları ölçülmüştür. Mikrokapsül duvarındaki formaldehit miktarı arttıkça mikrokapsül duvarında çapraz bağlanmanın arttığı buna paralel olarak mikrokapsül içinde hapis olan yağın dışarıya çıkışının geciktiği yani mikrokapsüllerden salım yapan parfüm konsantrasyonunun azaldığı, formaldehit ortamına üre ilave edildiğinde ise bu salımın daha da azaldığı gözlenmiştir. Parfüm cinsine göre yapılan değerlendirmede salımın menekşe> limon> şeftali yönünde azaldığı belirlenmiştir. Bu durum yağın yapısına bağlanmıştır. Yapılan mikrokapsül deneylerini değerlendirebilmek için önce parfümlerin CCl₄ içinde belirli konsantrasyonlardaki çözeltilerinin IR spektrumları alınmış ve kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Mikrokapsüllerin CCl₄ içindeki parfüm salım sonuçları ise IR spektrumlarındaki absorbans değerleri okunarak kalibrasyon eğrileri yardımı ile hesaplanmıştır..

Hong ve ark. (1999), migrin yağının mikrokapsülasyonu üzerine yaptıkları çalışmada melamin formaldehit duvar materyali olarak kullanılmıştır. Film şeklinde ya da liflerin kaplanmasında kokulu yağın dayanıklılığının artırılması amaçlanmıştır. İlk aşamada polimer duvarının oluşturulması için melamin formaldehit ön polimeri hazırlanmıştır. Bu ön polimer emülgatör ile beraber sulu solüsyona eklenmiştir. Çekirdek materyali olarak migrin yağı kullanılmıştır. Mikroemülsiyonun oluşturulması için migrin yağı sulu solüsyona eklenmiştir. Isıtma işlemiyle ve solüsyonun pH'ını 3-5 'e düşürerek asitliği artırarak, polimerin çapraz bağ yapması ve polimer zarının yüksek dayanıklılığa sahip olması sağlanmıştır.

1.1.5.2 Siklodekstrinler Konusundaki Önceki Çalışmalar

Toro-Sanchez ve ark. (2010), kekik yağının antifungal bileşenlerinin betasiklodekstrin kapsüllerinden kontrollü salımı üzerine çalışma yapmışlardır. Beta siklodekstrin kapsülünde tutulan bileşenlerin kontrollü salımı kapsüllerin yüksek relatif neme maruz bırakılmasıyla mümkün olabilmektedir. Kekik yağı: beta-siklodekstrin kapsülleri çöktürme yöntemine göre elde edilmiştir. Uçucu yağın kapsüllerden ekstraksiyonu diklorometan kullanılarak ultrasonik yöntem ile yapılmıştır. Kekik yağının kapsülasyon öncesi ve sonrası gaz kromatografisi analizine göre kekik yağındaki ana bileşenin timol olduğu görülmüştür. Farklı kekik yağı: beta siklodekstrin oranlarında çalışılan kapsüllerdeki timol miktarı karşılaştırılmıştır. Beta- siklodekstrin ve yağ bileşenleri arasındaki hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler IR (infrared spektroskopisi) ve HNMR (proton nükleer magnetik rezonans) spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Nem alma periyodu boyunca kekik yağı kapsülleri boş beta siklodekstrin kapsüllerine göre daha düşük alım göstermişlerdir. Aynı durum nem bırakma periyodu boyunca da gerçekleşmiştir. Yüksek nemde timol bileşeni kaybolmuştur. *Alternaria alternata* bakterilerine karşı kekik yağı: beta siklodekstrin kapsüllerinin engelleyici etkisi dilüsyon yöntemi ve headspace yöntemi ile ölçülmüştür. Antifungal uçucu bileşenlerin kekik yağı olarak beta-siklodekstrin molekülleri içinde kapsüllenmesi doğal antimikrobiyellerin salımının kontrolü için bir alternatif oluşturmuştur.

Voncina ve ark.(2009), beta siklodekstrin kullanımıyla PET liflerinin yüzey modifikasyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Araştırmanın amacı koku taşıyıcı olarak kullanılan (aromaterapi etkili iç çamaşırı ve yatak çarşafı) ya da kötü kokulu absorplayıcı gibi davranan (sigara kokusunun absorpsiyonu) nano kapsüllü PET tekstil malzeme hazırlamaktır. Beta siklodekstrin polifonksiyonel bir reaktif (1,2,3,4-bütantetrakarboxilikasit) kullanarak PET tekstil materyallerinin üzerine aşılmıştır. Termofikse sıcaklığını azaltmak için sodyum hipofosfit ve siyanamid katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizör madde sayesinde termofikse sıcaklığı 115 °C dereceye düşürülmüştür. Yükseltilmiş adsorbsiyon kapasitesi ve geciktirilmiş salım özelliğine sahip aktif bileşikler içeren nano kapsüllü PET tekstil materyalleri

hazırlanmıştır. Tekstil materyallerine 4 farklı sıcaklıkta termofikse işlemi uygulanmıştır. Amonyak gazının adsorbsiyon ölçümlerinde beta siklodekstrin ve BTCA ile işlem görmüş kumaşın bulunduğu gaz çemberi içindeki amonyak konsantrasyonu 1 saat sonunda 0 değerine ulaştığı görülmüştür.

Tian ve ark (2008), SEO (*salvia sclarea L.essential oil*) nun beta siklodekstrin türevleriyle oluşturduğu inklüzyon kompleksleri spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Ayrıca inklüzyon işlemine pH, reaksiyon süresi ve beta siklodekstrin konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Moleküler kapsüller doymuş sulu solüsyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Kapsüllerdeki SEO içeriğinin belirlenmesi için kapsüller öncelikle etanol ile ekstraksiyon işlemine tabii tutulmuştur. Daha sonra ultraviyole spektrofotometresinde, SEO'nun kalibrasyon eğrisine göre elde edilen maksimum absorpsiyon dalga boyunda, ölçüm yapılarak mikrokapsüldeki SEO içeriği belirlenmiştir. Termodinamik ölçümler inklüzyon işleminin ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermiş ve Van der Waals bağlarının önemli bir rol oynadığı görülmüştür. SEO'nun betasiklodekstrin ile oluşturduğu inklüzyon bağlarının diğer beta siklodekstrin türevlerine göre daha kuvvetli olduğu görülmüştür.

Montazer ve Jolaei (2008), 3 boyutlu PET kumaşa beta siklodekstrin ve BTCA uygulaması üzerine çalışma yapmışlardır. Büten tetra karboksilik asit (BTCA), beta siklodekstrinin dayanımını geliştirmek için çapraz bağ oluşumunda kullanılmıştır. Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlardaki BTCA ve beta siklodekstrin 3 boyutlu kumaşlara uygulanmıştır. Gramaj değişikliği, kumaş yüzeyinden suyun absorbe edilme zamanı, krom iyonu absorbe edilmesi ve reaktif boyar madde absorbe edilmesi gibi özellikler incelenmiştir. Ayrıca kumaş yüzeyinin morfolojisi elektron mikroskobu görüntüleri ile incelenmiş ve kimyasal özellikleri FTIR analizi ile değerlendirilmiştir. Ayrıca modifiye edilen kumaşın 10 yıkama sonrası performansı üzerinde de çalışma yapılmıştır. Beta siklodekstrin uygulanmış kumaşta reaktif boyaların kullanılmasıyla kumaşın boyanabilirliği artırılmıştır.

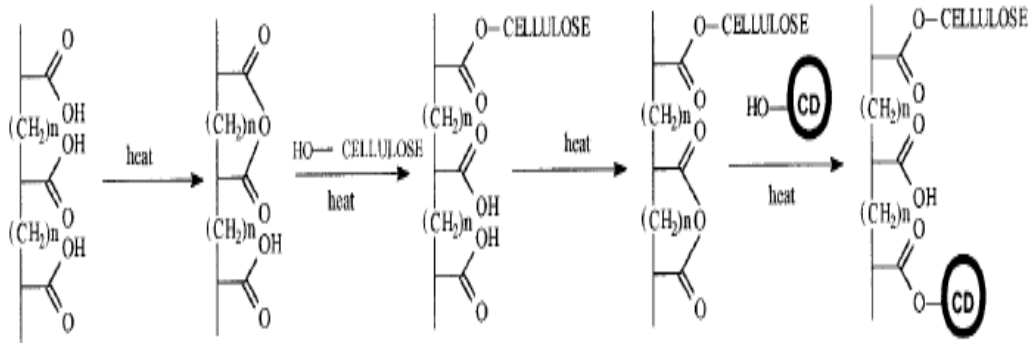
Wang ve ark (2008), *litsea cubeba* uçucu yağlarının (LCEO) beta-siklodekstrin ve türevleriyle moleküler kapsülasyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Beta-

siklodekstrin, heptakis (2,6-dimetil)- beta-siklodekstrin (DM-B-CD), mono [2-0-(2-hidroksietil)]- beta-siklodekstrin (HE-B-CD), mono[2-0-(2-hidroksipropil)]-B-CD (HP-B-CD)'nin *litsea cubeba* uçucu yağı ile yaptığı inklüzyon kompleksleri UV spektrofotometresi ile incelenmiştir. Inklüzyon oluşumunu etkileyen çeşitli faktörler incelenmiştir. Siklodekstrinin *litsea cubeba* yağı ile birleşme eğilimlerinin sıralaması şu şekilde bulunmuştur; HP-Beta-CD>HE-Beta-CD>DM-Beta-CD>Beta-CD. Termodinamik ölçümler inklüzyon işleminin ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermiştir. Inklüzyon işleminde van der waals bağlarının önemli bir rol oynadığı görülmüştür. LCEO uçucu yağının beta-siklodekstrin ile moleküler mikrokapsülleri süspansiyon yöntemine göre hazırlanmıştır. Van der waals bağları sayesinde mikrokapsüllerdeki yağ içeriği ve stabilitesi iyileştirilmiştir. Inklüzyon kompleksi oluşumu FTIR analizi ile karakterize edilmiştir. Mikrokapsüllerden LCEO yağının ekstraksiyonu etanol ile ultrasonik ortamda sağlanmıştır. Etanoldeki LCEO içeriği UV spektrofotometresi kullanılarak LCEO'nun kalibrasyon eğrisi ile elde edilen maksimum absorpsiyon dalga boyunda ölçüm yapılarak belirlenmiştir. Kullanılan yağın içerdiği bileşenler GC-MS analizi ile belirlenmiştir. En önemli bileşenin *limonene* olduğu görülmüştür. Oluşturulan inklüzyon kompleksine pH ve siklodekstrin konsantrasyonunun etkisi UV spektraları karşılaştırılarak incelenmiştir. CD içinde LCEO molekülleri korunabildiği için LCEO-CD kapsüllerinin yiyeceklerde tatlandırıcı olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

Zavala ve ark (2007), tarçın ve sarımsak yağının betasiklodekstrin molekülü içerisinde moleküler kapsülasyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Kapsüllere uygulanan karakterizasyon çalışmalarında gaz kromatografisi analizi, infrared spektroskopisi, antifungal aktivite tayini yapılmıştır. Kapsüller çökeltme (precipitation) yöntemine göre hazırlanmıştır. Yağların ekstraksiyonu diklorometan içinde sonikatörde belirli bir süre karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Karışım sonikatörde karıştırıldıktan sonra organik fazın ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Etkin madde olarak kullanılan yağların bileşenlerinin miktarlarındaki kapsülasyon sonrasındaki değişimler GC-MS verilerine göre değerlendirilmiştir. Kapsülasyon sonrası yağların bileşenlerinin miktarlarında azalma olduğu görülmüştür.

Voncina ve ark (2004), yaptıkları çalışmada beta siklodekstrin moleküllerinin selüloz moleküllerine bağlanmasında BTCA çapraz bağlayıcısını kullanmışlardır. Tekstil materyalinde beta siklodekstrin molekülünün bulunup bulunmadığı fenol kırmızısı ve fenolftalein ile belirlenmiştir. Beta siklodekstrin moleküllerinin pamuklu kumaşa emdirilmesinden sonra yapılacak fiksaj işleminin sıcaklığını düşürmek için SHPI (sodyumhipofosfit) katalizör olarak kullanılmıştır.

Martel ve ark (2001), pamuklu ve yünlü kumaşlara siklodekstrinlerin bağlanmasında çapraz bağlayıcı olarak polikarboksilik asitlerin kullanılması üzerine yeni bir yöntem tasarlamışlardır. Bu yöntemde bağlanma reaksiyonu polikarboksilik asitlerden; 1,2,3,4,-bütantetrakarboksilik asit, sitrik asit ya da poliakrilik asit varlığında gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmada fosforlu tuzlardan sodyum mono ve dihidrojen fosfat ya da sodyum dihidrojenhipofosfit katalizör olarak kullanılmıştır. Polikarboksilik asitler siklodekstrin ve pamuk (ya da yün) liflerinin OH ya da NH₂ grupları ile esterifikasyon reaksiyonuyla bağlanmasında bağlayıcı madde olarak rol oynamaktadır. Reaksiyon verimi kullanılan reaktif madde, katalizör ve termofikse koşullarına (sıcaklık ve süre) bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 1.10 Siklodekstrinlerin selüloza 3'ten fazla karboksilik grup içeren polikarboksilik asit ortamında bağlanma reaksiyonu

Yapılan bu çalışmada kullanılan yöntem diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında toksik olmayan reaktif maddeler kullanılması yönünden çevre dostu bir yöntemdir. Düşük maliyetlidir ve bütün siklodekstrin türevleri yeterince OH grubu içerdiği sürece fikse edilebilmektedir.

Padukka ve ark (1999) beta siklodekstrin-limon yağı kompleksinden limon yağının ekstrakte edilmesinde 5 farklı ekstraksiyon yöntemini denemişlerdir. Hekzan, dietil ether ve kloroform kullanılarak hidrodistilasyon; süperkritik karbondioksit kullanılarak süperkritik akışkan ekstraksiyon yöntemine göre ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon verimi ve ekstrakte edilen yağda bulunan uçucu bileşenler GC-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Kompleksteki uçucu bileşenler hidrodistilasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde ekstrakte edilmiştir. Hekzan, kloroform, dietil eter kullanılarak yapılan ekstraksiyonlarda hekzanın en etkili ekstraksiyon sağladığı görülmüştür. Bu çözücüler arasında kloroformun etkisinin en az olduğu görülmüştür.

Bhandari ve ark. (1998) limon yağının beta siklodekstrin ile çöktürme yöntemine göre kapsülasyonunda 5 farklı limon yağı-betasiklodekstrin oranının inklüzyon verimine etkisi incelenmiştir. Limon yağının uçucu bileşenlerinin tutulması, 6:94 limon yağı: beta siklodekstrin oranında çalışıldığında maksimum değere ulaşmıştır. Maksimum inklüzyon kapasitesi ve maksimum toz oluşumu 12:88 limon yağı: betasiklodekstrin oranında çalışıldığında elde edilmiştir. Oluşan toz kapsüldeki yağın ekstraksiyonunda çözücü olarak hekzan kullanılmıştır. Kapsüllenen toplam yağın bileşenlerinin miktarları ve sadece kapsüllerin yüzeylerindeki yağların bileşenlerinin miktarları saf yağ ile GC-MS analizi yapılarak karşılaştırılmıştır.

1.1.5.3 Koku Veren Uçucu Yağlar Konusunda Yapılan Çalışmalar

Nannapaneni ve ark (2008) yaptığı çalışmada 7 tane portakal yağı türü agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak *campylobacter* and *arcobacter* türlerinin gelişimini engelleyebilme etkisi incelenmiştir. Soğuk pres yöntemine göre üretilmiş Terpene içermeyen *valencia* portakal yağı türü *campylobacter jejuni* ve *campylobacter coli* bakterilerine karşı en iyi engelleme etkisi göstermiştir. Antmikrobiyal etkisi en yüksek derecede bulunan terpene içermeyen Valencia yağının içerdiği bileşenlerin tanımlanması ve miktarlarının belirlenmesi amacıyla GC-MS analizine tabii tutulmuştur.

Schelz ve ark (2006), portakal yağının (*Citrus sinensis* L., *Myrtaceae*) antimikrobiyal ve antiplasmid aktivitesi incelenmiştir. Antimikrobiyal aktivite gram(+) bakterilerinden *Staphylococcus epidermidis* ile gram(-) bakterilerinden *Escherichia coli* F'lac K12 LE140 ve iki maya türü *Saccharomyces cerevisiae* 0425 $\delta/1$ ve 0425 52C üzerinde denenmiştir. Antiplasmid aktivite ise *E.coli* F'lac bakterisi üzerinde incelenmiştir. Portakal yağı *Saccharomyces cerevisiae* 0425 $\delta/1$ ve 0425 52C türlerine karşı antifungal aktivite gösterdiği görülmüştür. Yağların bakteriyostatik aktivitesinin tayininin ilk aşamasında agar difüzyon metodu kullanılmıştır. Bu yöntem yağların antimikrobiyal aktivitesi üzerine yarı nicel veriler alınmasını sağlamıştır. İnhibitör alanları en etkili yağın bakteri ve mayalar için kekik yağı olduğu görülmüştür.

Yeo ve ark (2005) , ısıtma işlemi ile dondurulmuş fırınlanmış gıdaların tatlarının iyileştirilmesi amacıyla tat verici yağların kompleks koaservasyon yöntemiyle jelatin ve arap zıncı kullanılarak mikrokapsülasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Poli iyon konsantrasyonunun değişimi ve homojenleştirme oranı, partikül morfolojisini, partikül büyüklüğü dağılımını ve yağın ısıya bağlı olarak salımını etkilemiştir. Yağın salımı basit spektroskopik yöntem ile lipofilik boyayla etiketlenen yağın ayrılması esasına dayanmaktadır. 100 °C derece ya da daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında kese gibi oluşmamış kapsüllerden (düşük homojenleştirme oranında hazırlanan) yağın hemen hemen hepsinin salımı gerçekleşmiştir. Multivesküler (keseler halinde oluşmuş) (yüksek homojenleştirme oranında üretilmiş) kapsüllerde daha az salım gerçekleşmiştir. NaCl'e maruz bırakıldığında oda sıcaklığında yağın salımı gerçekleşmiştir. Orjinal yağ ve kapsüllenen yağ GC-MS ile analiz edilmiştir. Mikroskop analizi sonucunda mikrokapsüllerin ısıtılmadan sonraki morfolojilerinin benzer olduğu görülmüştür. 4 farklı formülasyonda oluşturulan mikrokapsüller ısıtma işlemi görmediğinde salım özelliklerinde önemli bir fark görülmemiştir. 3000 rpm'de üretilen mikrokapsüllerde ısıtma işlemi sonucunda gerçekleşen salım yüzdesi 4 formülasyon arasında en yüksek bulunmuştur. 9000 rpm'de üretilen mikrokapsüllerde salım yüzdesi en düşük bulunmuştur. Kapsüllenen yağın ve orijinal yağın GC-MS analizi sonuçları karşılaştırıldığında yağın bileşenlerinde değişiklik olmadığı görülmüştür.

Kim ve ark. (1995), yaptığı çalışmada; 11 adet uçucu yağ bileşeninin *Escherichia coli*, *E. coli*, *Salmonella typhimurium*, *Listeria monocytogenes*, and *Vibrio vulnificus* bakterilerine karşı olan aktivitesi disk yöntemi ile incelenmiştir. Sekiz bileşen minimum inhibitör konsantrasyonu ve minimum bakteri konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla bu yöntem ile test edilmiştir. (MIC ve MBC) *V. Vulnificus* bakterisinin disk testinin yapılmasına elverişli olmadığı görülmüştür. *Carvacrol* bileşeni bütün bakteri türlerine karşı güçlü bir bakterisidal etki göstermiştir. *Limonene*, *nerolidol* ve *p-ionone* çoğunlukla inaktif bulunmuştur. *Nerolidol*, *limonene*, ve *B-ionone* *Monocytogenes* bakterilerine karşı engelleme etkisi göstermiştir. Ancak engelleme etkisi dozaja bağlı olarak artış göstermemiştir. *Limonene* ve *B-ionone* *V. Vulnificus* bakterilerine karşı dozaja bağlı olarak artan bir engelleme etkisi göstermiştir. *Terpineol* ve *linalool*'un test bakterilerine karşı en az kuvvetli oldukları görülmüştür. *Citral*, *geraniol*, ve *perillaldehyde* *E. coli*, ve *S. Typhimurium* bakterilerinin tamamını yok etmiştir. *Citronellal* ise *V. Vulnificus* bakterilerini yok etmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bu bileşenlerin, patojen oluşumunu engellemek için antibakteriyal maddeler olarak yiyeceklerde kullanılabilen sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada moleküler boyutta ve mikro boyutta portakal yağı kapsülleri elde edilmeye çalışılmıştır. Moleküler boyutlu örnekler betasiklodekstrin ile inklüzyon kompleksi oluşturularak, mikro boyutlu örnekler ise etil selüloz kabuk materyali içerisine kompleks koaservasyon yöntemine göre kapsülleyerek elde edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda kumaşa applike edilen kapsüllerin aplikasyon sonrası ve yıkama sonrası dayanımları ve salım özellikleri test edilmiştir.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Beta-Siklodekstrin	Wacker, Almanya
Portakal yağı	Mecitefendi , İzmir, Türkiye
Etil asetat	Merck, Darmstadt, Almanya
Etil selüloz	Dow Chemicals, İstanbul, Türkiye
BTCA	Alfa Aesar, Karlsruhe, Almanya
NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	Riedel-de-Haën, Seelze, Almanya

2.1.2 Kullanılan Cihazlar

SEM Taramalı Elektron Mikroskobu	Philips XL- 30S FEG
FT-IR Spektrofotometre	PerkinElmer, Massachusetts, ABD
X ışını difraktometresi	Rigaku, Tokyo, Japonya
UV-Vis Spektrofotometre	PerkinElmer, Massachusetts, ABD
Yıkama Haslığı Test Cihazı CDL	Atlas, Stockport, İngiltere
Spektrofotometre	Minolta, New Jersey, United States
Ramöz	Xiamen, Fujian, Çin
Fulard	Xiamen, Fujian, Çin
Etüv	Nüve, Ankara, Türkiye
Manyetik Karıştırıcı	ISOLAB, Wertheim Almanya
Mekanik Karıştırıcı	Silverion L5M , İngiltere
Wisebath Çalkalamalı Su Banyosu	Wisd Laboratory Instruments, Kore
pH Metre	WTW, Weilheim, Almanya
Hassas Terazi	Ohaus, Nänikon, İsviçre
Ters Ozmoz Saf Su Cihazı	EUROSAN, İstanbul, Türkiye
Santrifüj Cihazı	Electro Mag M815M, İstanbul, Türkiye

Sokslet
Parçacık Boyut Analizörü

Elektro-mag, İstanbul, Türkiye
Malvern Instruments Ltd, Worcestershire,
İngiltere

2.1.3 Kullanılan Kumaş

Çalışmada %100 pamuklu örme kumaş kullanılmıştır. Kullanılan kumaş özellikleri Tablo 2.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanılan kumaş özellikleri

Kumaş Cinsi	%100 Pamuk
İplik Numarası	30/1 Ne
Gramaj (g/m ²)	150

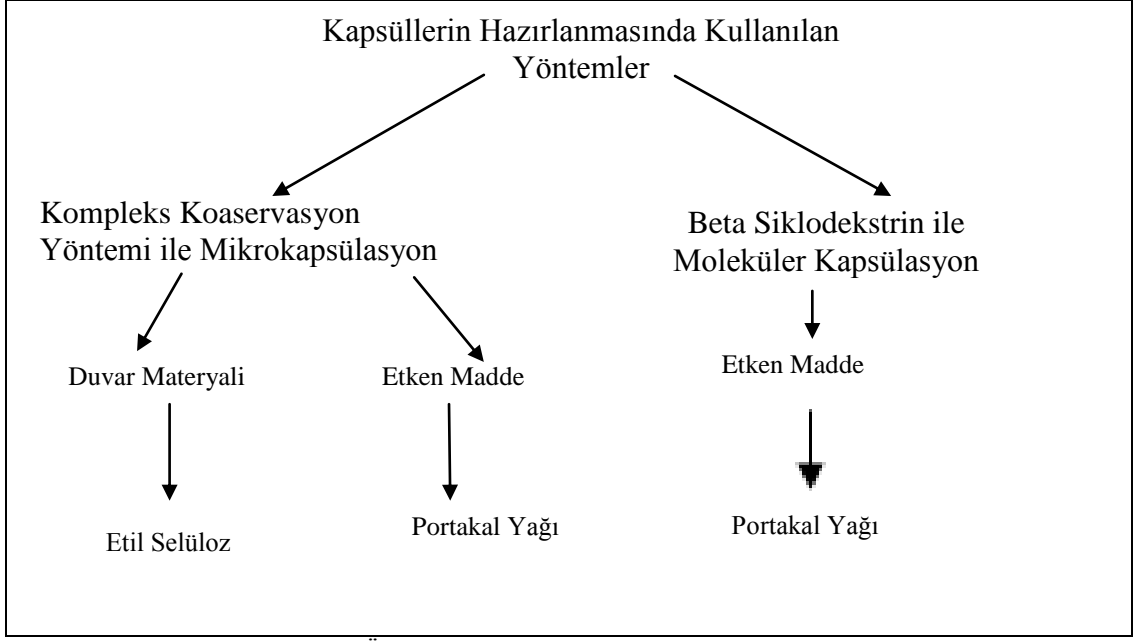
2.1.4 Etken Maddeler

Çalışmada koku verici madde olarak portakal yağı kullanılmıştır. Portakal yağı etken maddesini içeren mikrokapsüller ve beta siklodekstrin moleküler kapsülleri laboratuvar ortamında hazırlanmıştır.

2.2 Metod

2.2.1 Ürünlerin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler

Ürünlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Ürünlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler

2.2.1.1 Kompleks Koaservasyon Yöntemi ile Mikrokapsül Üretimi

Bu yöntemde koaservat duvar yapısı için etil selüloz, çekirdek materyali olarak portakal yağı , çözügen olarak etil asetat, yüzey aktif madde olarak ise Tween 20 ve distile su kullanıldı.

Mikrokapsül eldesi için ilk adım, sürekli faz olan su fazı içinde yağ fazını damlalar halinde dağıtmak yani emülsiyon elde etmektir. Burada yüzey aktif madde moleküllerinden bir kısmı birkaç molekül kalınlığında olmak üzere su/yağ ara yüzeyine gelir, bir kısmı da çözültide kalır (Övez, 2002).

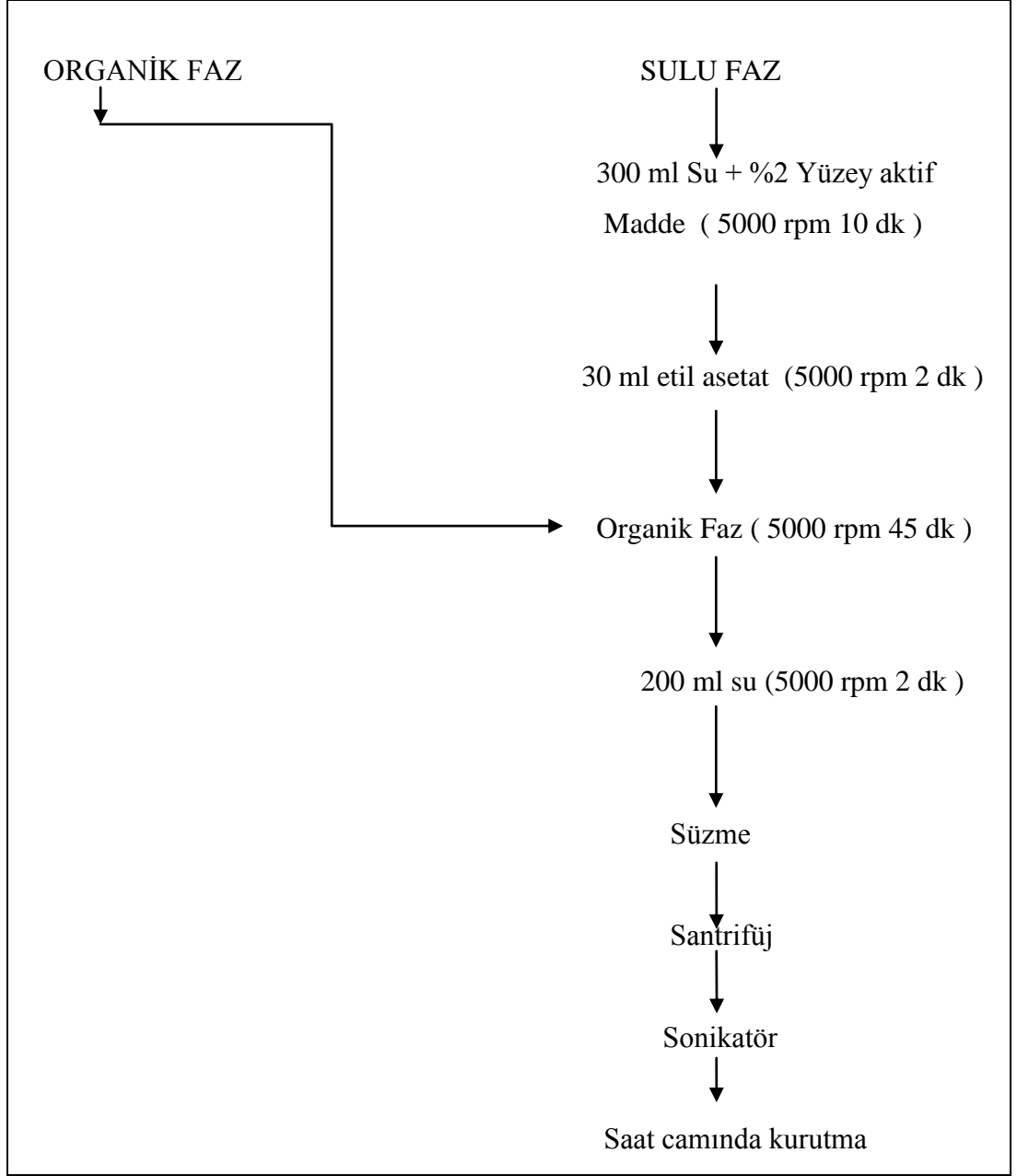
Deneylerde ilk olarak sulu faz elde etmek için 300 ml su içerisinde %2 Tween 20 yüzey aktif madde olarak kullanıldı. 10 dk karıştırıldıktan sonra 12 ml etilasetat çözüldü. Organik faz ise 0,34 gr portakal yağı ve 2 gr etil selülozun 40 ml etilasetat içinde çözünmesiyle elde edildi. Hazırlanan organik faz sulu fazın içerisine manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra döküldü. Farklı sürelerdeki karıştırma periyodları sonunda 200 ml su eklenerek mikrokapsüllerin oluşması sağlandı ve filtre edildi. Son olarak sıcaklık 20 °C' yi geçmeyecek şekilde kurutularak toz materyal elde edildi.

Şekil 2.2’de mikrokapsüllerin oluşturulması aşamasında uygulanan işlem adımları görülmektedir.

Deneylerde en iyi sonuca ulaşmak için etil selüloz ve yağ miktarları ayrıca karıştırma hızı ve süresi değiştirilerek yaklaşık 30 adet deneme yapılmıştır. Tablo 2.2’de gösterilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen kapsüllerin SEM görüntülerinin değerlendirilmesiyle optimum miktarlar belirlenmiştir.

Tablo 2.2 Mikrokapsülasyon optimizasyon çalışması

Etil selüloz (g)	Portakal yağı (g)	Tween 20	Hız (rpm)	süre (dk)
0,5	0,5	0,1	1000	10
0,5	0,5	0,3	1000	10
0,5	0,5	0,5 g	1000	10
0,5	0,3	0,5 g	1000	10
0,5	0,1	0,5 g	1000	10
0,5	0,75	0,5 g	1000	10
0,5	1	0,5 g	1000	10
0,5	0,5	0,75	1000	10
0,5	0,5	1 g	1000	10
0,5	0,5	0,5 g	1500	10
1	0,6	6 ml	8000	60
1	1	6 ml	8000	60
1	2	6 ml	8000	60
2	0,1	6 ml	8000	60
2	1,2	6 ml	8000	60
2	0,5	6 ml	5000	20
1	0,2	6 ml	5000	10
2	0,1	6 ml	3000	60
2	0,1	6 ml	3000	15
2	0,34	6 ml	8000	60
2	0,1	6 ml	8000	15
2	0,34	6 ml	8000	20
2	0,34	6 ml	4000	20
2	1	6 ml	7000	20
2	0,34	6 ml	5000	20
2	0,34	6 ml	5000	45



Şekil 2.2 Mikro kapsüllerin oluşturulmasında uygulanan işlem adımları

2.2.1.2 Yoğurma Yöntemi ile Moleküler Kapsül Üretimi

Çalışma kapsamında etken madde olarak kullanılan portakal yağının yoğurma yöntemine göre 2:1 etken madde:beta siklodekstrin mol oranında inklüzyon kompleksleri oluşturulmuştur.

Yoğurma yönteminde etken madde- siklodekstrin karışımı havanda yoğrularak kuru toz elde edilmesi sağlanmıştır.

2.2.1.3 Mikrokapsüllerin Kumaşa Aktarımı

Portakal yağı etken maddesi içeren mikrokapsüllerin kumaşa aktarma işlemi emdirme yöntemine göre fulardda aşağıdaki reçete kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reçete Martel ve ark (2001)'nın yaptığı çalışma referans alınarak hazırlanmıştır. Mikrokapsüllerin kumaşa aktarımı 2 farklı konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir.

40g/l ve 10 g/l etilselüloz esaslı mikrokapsüller

100 g/l BTCA

60 g/l NaH₂PO₂H₂O

AF = %95

100 °C'de kurutma ardından ayrı ayrı 110 °C'de 3 dk fiksaj işlemi gerçekleştirilmiştir.

2.2.1.4 Beta Siklodekstrin Kapsüllerinin Kumaşa Aktarımı

Beta siklodekstrin esaslı kapsüllerin kumaşa aktarma işlemleri emdirme yöntemine göre fulardda aşağıdaki reçete kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reçete Martel ve ark (2001)'nın yaptığı çalışma referans alınarak hazırlanmıştır.

40 g/l ve 10 g/l beta siklodekstrin esaslı kapsüller

100 g/l BTCA

60 g/l NaH₂PO₂H₂O

AF = %95

100 °C'de kurutma ardından ayrı ayrı 110°C'de 3 dk fiksaj işlemi gerçekleştirilmiştir.

2.2.2 Mikrokapsülleri ve Moleküler Kapsülleri Değerlendirmede Kullanılan Yöntemler

2.2.2.1 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Mikrokapsüllerin ve beta siklodekstrin esaslı kapsüllerin genel görüntülerinin, küresel formlarının, morfolojik yapılarının toz formda ve kumaşa aplikasyondan sonra belirlenmesi amacıyla SEM mikroskobu görüntüleri incelenmiştir.

2.2.2.2 FT-IR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi)

Etken maddenin sistemdeki varlığının belirlenmesi ve elde edilen üründe etken maddenin spektrumunun değişimini gözlenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR çalışmaları Perkin-Elmer Spectrum BX cihazında KBr pellet yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.3 XRD (X Işını Difraktometresi)

Elde edilen mikrokapsüllerin ve inklüzyon komplekslerinin gerçekleşme derecelerinin belirlenmesinde XRD analizi kullanılmıştır. XRD ölçümleri Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz Cu ışın kaynağına ve grafit monokromatöre sahiptir.

2.2.2.4 Partikül Boyutu Dağılımı Analizi

Oluşturulan mikrokapsüllerin partikül büyüklüğü ve dağılımı Malvern Instruments cihazında ölçülmüştür.

2.2.2.5 GC-MS (Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi) Spektroskopisi ile Uçucu Yağ Analizi

Orjinal portakal yağı, kapsüllenmiş portakal yağı (beta siklodekstrin kapsülleri ve mikrokapsüller) ve portakal yağı etken maddesini içeren kapsüllerin uygulandığı

kumaşların GC-MS analizi yapılmıştır. Kapsül uygulanmış kumaşların GC- MS analizinden önce soxhlet ekstraktörü kullanılarak katı-sıvı ekstraksiyonu yöntemine göre ekstraksiyon işlemi yapılmıştır.

GC-MS analizleri Agilent marka cihazda gerçekleştirilmiştir. GC- MS cihazı şu şartlarda kondisyonlanmıştır: GC cihazı fırın sıcaklığı ilk 3dk'da 50 °C'ye çıkarılmıştır. 2 dk'da 6 °C/dk hızda artarak 250 °C'ye çıkacak şekilde ayarlanmıştır. Çalıştırma süresi 38 dk olarak ayarlanmıştır. 10 µl hacimde enjektör kullanılmıştır. Analizde helyum gazı kullanılmıştır. "Split" modunda çalışılmıştır. Gazın sıcaklığı 280 °C, basıncı 12,569 psi'ye ayarlanmıştır. Gazın akış hızı 109,66 ml/ dk'ya ayarlanmıştır.

2.2.2.5.1 GC-MS Analizi Numune Hazırlama. Bu çalışmada mikrokapsül ve β-siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış kumaşlar için portakal yağı içindeki uçucu birleşiklerin belirlenmesinde soxhlet aparatı kullanılmıştır. Mikrokapsül uygulanmış kumaşlar ve β-siklodekstrin kapsülü uygulanmış yıkanmış ve yıkanmamış kumaş örnekleri tartılıp süzgeç kağıtlarına sarılarak soxhlet aparatına yerleştirilmiştir. Ekstraktöre, içinde çözücü olarak kullanılan *n*-hegzan bulunan balon ve geri soğutucu takılmıştır. Balon ısıtılarak çözünenin buharlaşması ve kağıda sarılı örnek üzerinden geçerek yoğunlaşması sağlanmıştır. Bu uygulamaya her bir örnek için 8 saat süre ile devam edilmiştir.

2.2.2.5.2 Ekstraksiyon Veriminin Hesaplanması. Ekstraksiyon verimi aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% Verim = (m_2 - m_1) / m_2 \times 100$$

Burada m_1 : Ekstrakte edilecek kumaş miktarı

m_2 : Ekstraksiyon yapıldıktan sonraki kumaş miktarını göstermektedir.

2.2.2.6 Mikrogram Düzeyinde Tartım Yapan Hassas Terazi Kullanılarak Koku Salım Ölçümü

Mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi kullanılarak kapsül emdirilmiş kumaşın kokuyu bırakma hızı ölçülmüştür. Bu amaçla kumaş kapalı bir kaba koyularak sabit hızda azot gazı gönderilmiştir. Kumaşın azot gazı gönderilerek kapsül içindeki kokuyu bırakması sağlanmıştır. Ortam sıcaklığı insan vücudu sıcaklığı düşünülerek 37 °C' ye ayarlanmıştır. Kumaşa gönderilen azot gazının da 37 °C sıcaklıkta olması sağlanmıştır. Azot gazı gönderildiğinde kumaşın ağırlığında oluşan değişimler belirli zaman aralıklarında kaydedilmiştir. Elde edilen verilere dayanarak kumaşların koku salım grafikleri oluşturulmuştur.



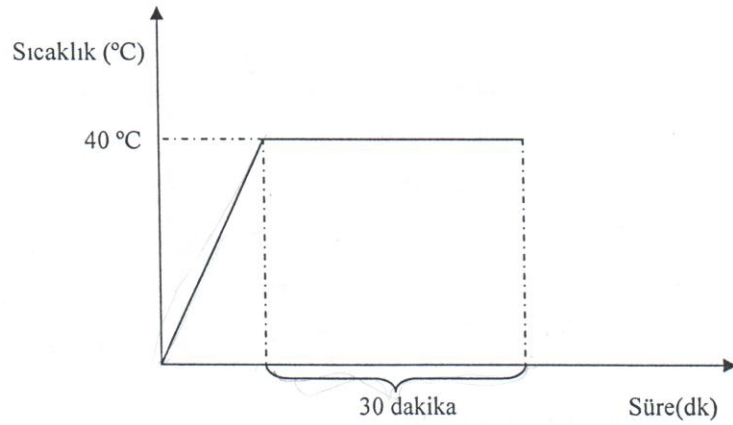
Şekil 2.3 Mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi kullanılarak koku salımı ölçümü deney düzeneği 1. resim



Şekil 2.4 Mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi kullanılarak koku salımı ölçümü deney düzeneği 2. resim

2.2.2.7 Yıkama Testi

Yıkama deneyleri için, emdirilen kumaşlardan 4 x 10 cm boyutlarında parça kesilerek 1 ve 5 tekrarlı yıkama (TS EN ISO 105-C06) yapıldı. IR boyama makinasında yapılan yıkama grafiği Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Yıkama işleminin ardından kumaşlar saf suyla durulandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.



Şekil 2.5. Yıkama grafiği

BÖLÜM ÜÇ

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1 Mikrokapsüller ve Beta Siklodekstrin Moleküler Kapsülleri ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

Kompleks koaservasyon yöntemiyle elde edilen mikrokapsüllerin ve beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında SEM analizi, FTIR analizi, XRD analizi ve mikrokapsüller için partikül büyüklüğü dağılımı analizi yapılmıştır.

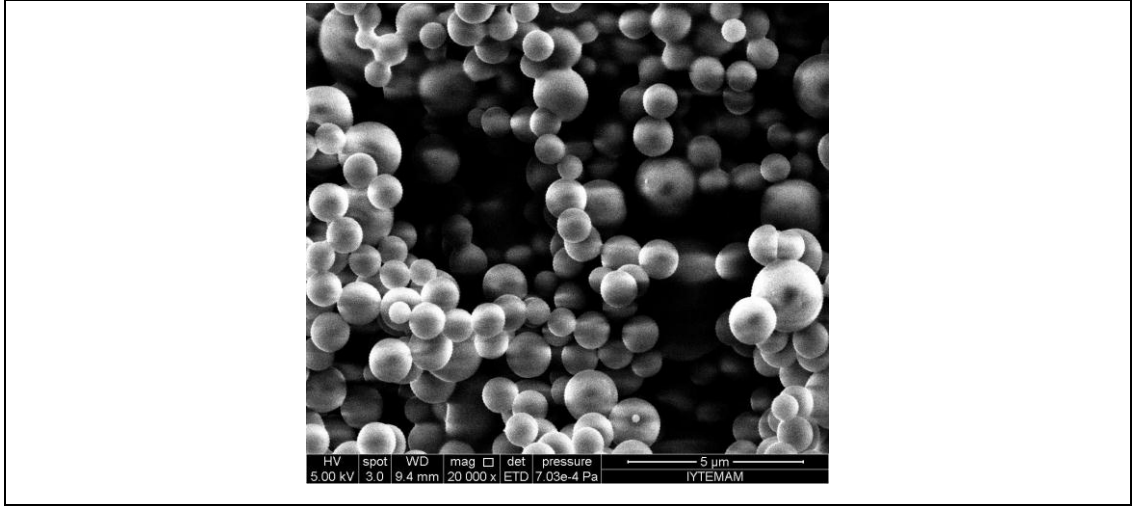
3.1.1 Mikrokapsüllerin ve Beta Siklodekstrin Moleküler Kapsüllerinin SEM Analizi

3.1.1.1 Mikrokapsüllerin SEM Analizi Sonuçları

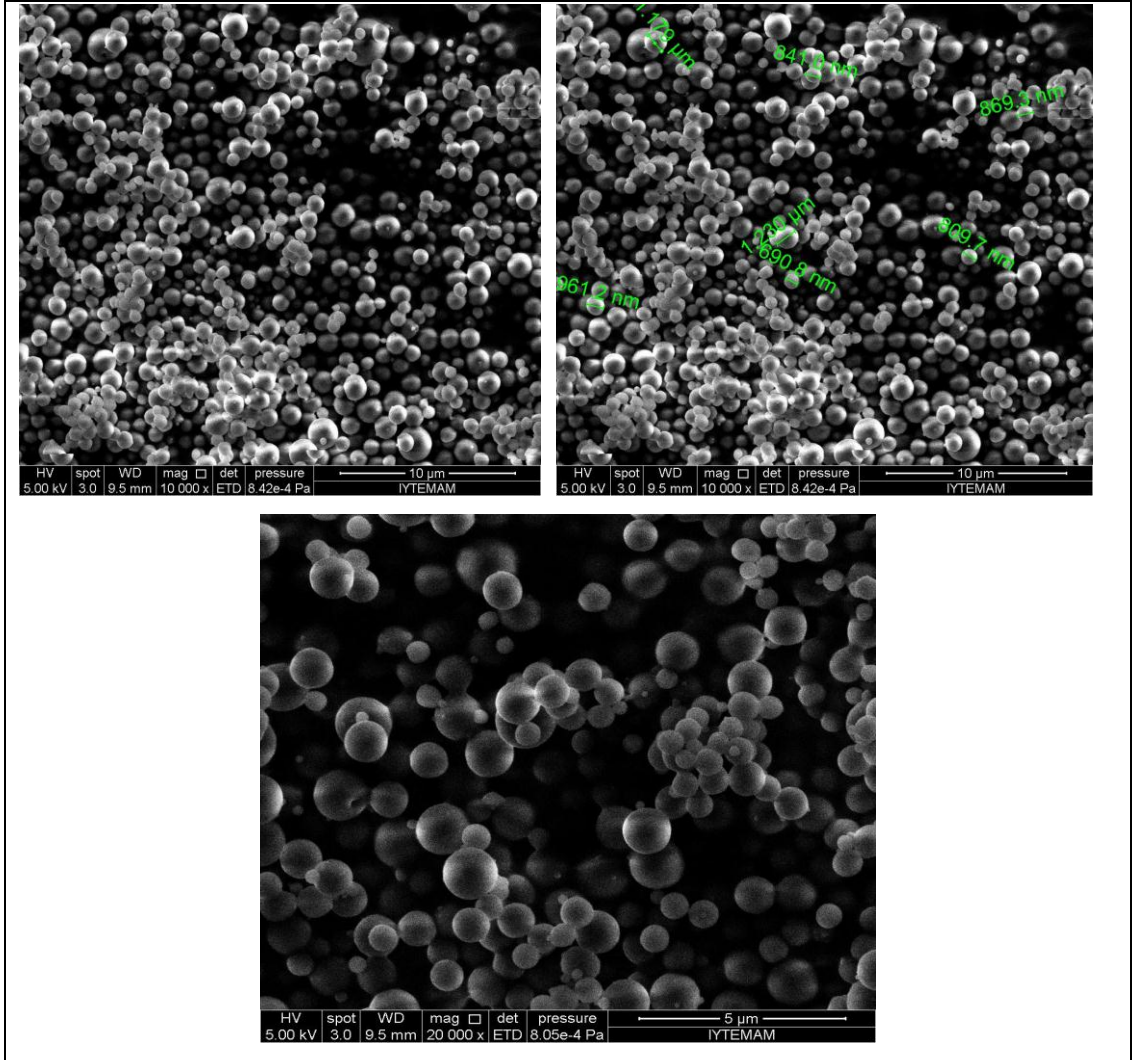
Verimi en yüksek kapsül elde etmek amacıyla etilselüloz ve yağ miktarları ayrıca karıştırma hızı ve süresi değiştirilerek yaklaşık 30 adet deneme yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen tozların SEM görüntülerinin değerlendirilmesiyle optimum koşullar belirlenmiştir.

Aşağıda en iyi sonuca ulaşılan denemelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu denemelerden de morfolojik yapısı ve kapsül boyutlarına bakılarak en iyi sonucu veren denemede kullanılan koşullar mikrokapsüllerin eldesinde optimum koşullar olarak belirlenmiştir.

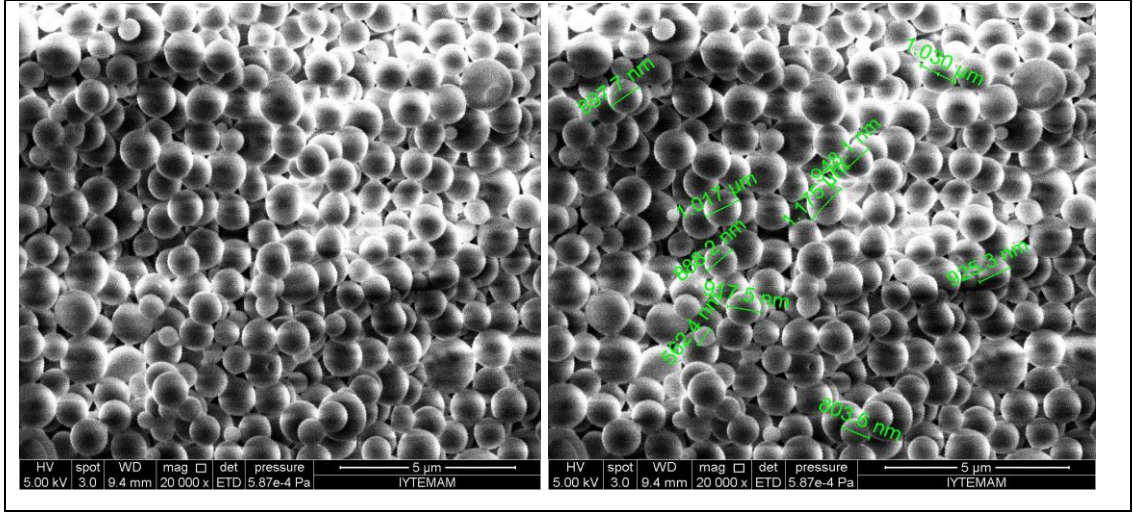
Şekil 3.1- 3.9'da farklı koşullarda elde edilen mikrokapsüllerin SEM görüntüleri verilmektedir.



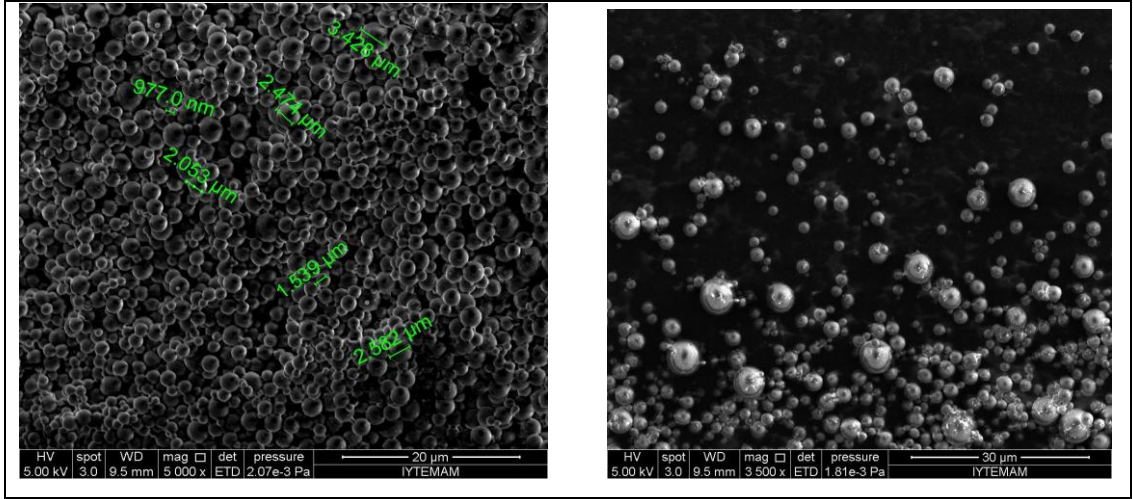
Şekil 3.1 SEM görüntüleri (etilselüloz : 1g , yağ: 0,2 g , hız: 5000 rpm , süre : 10 dk)



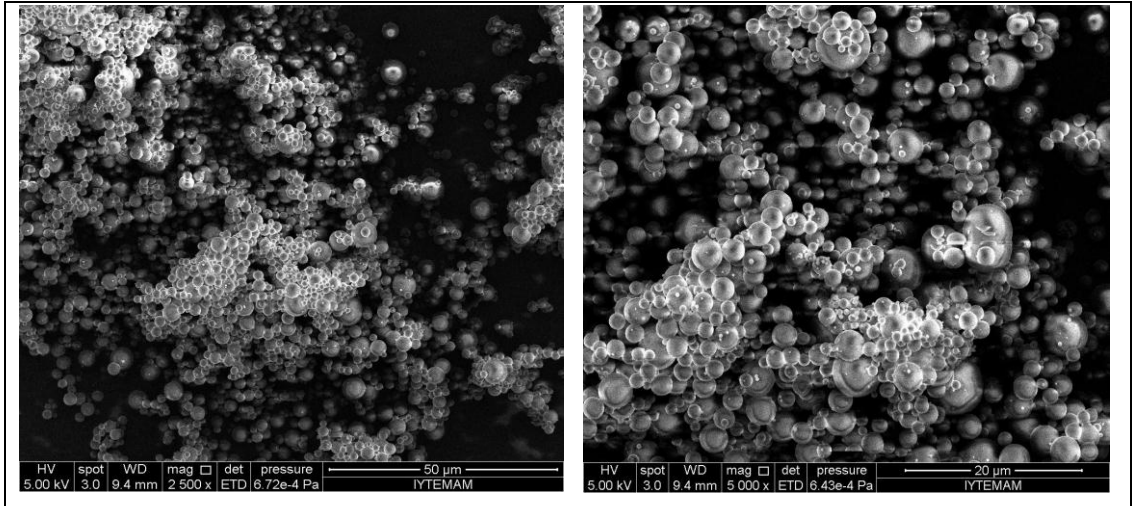
Şekil 3.2 SEM görüntüleri (etilselüloz : 2g , yağ: 1,2 g , hız: 8000 rpm , süre : 1 saat)



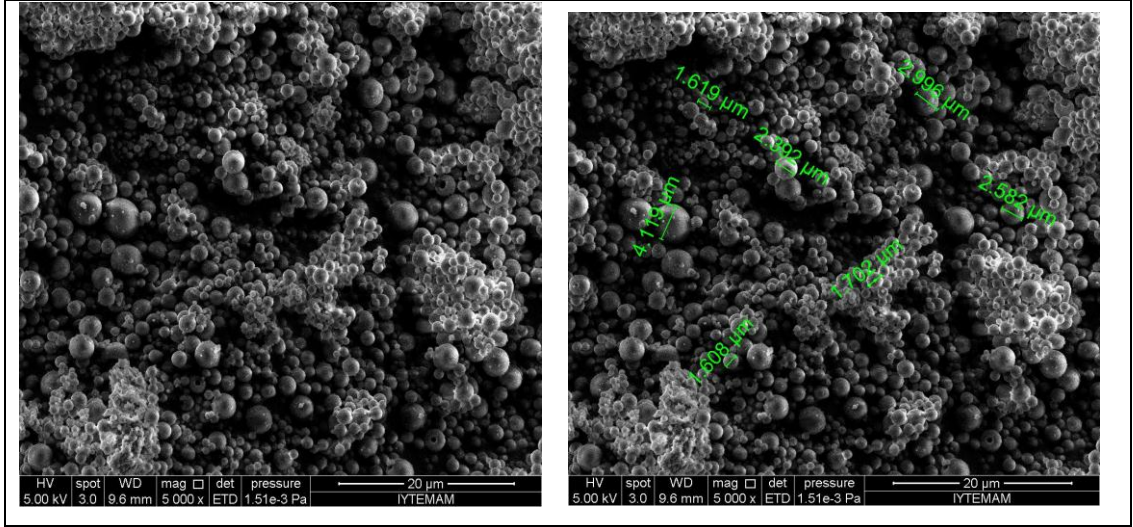
Şekil 3.3 SEM görüntüleri (etilselüloz : 2g , yağ: 0,5 g , hız: 5000 rpm , süre : 20 dk)



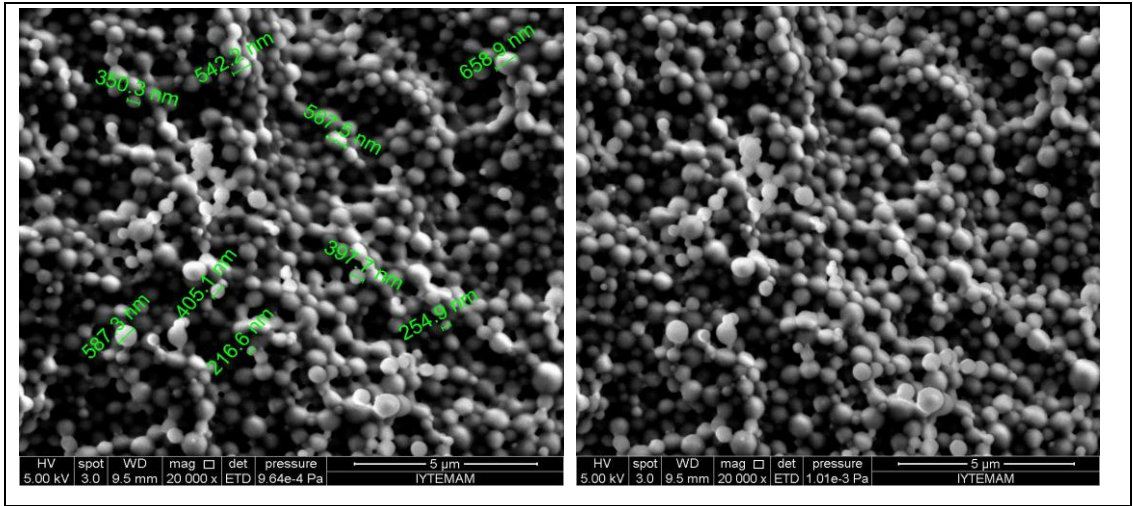
Şekil 3.4 SEM görüntüleri (etilselüloz : 2g , yağ: 0,34 g , hız: 8000 rpm , süre : 1 saat)



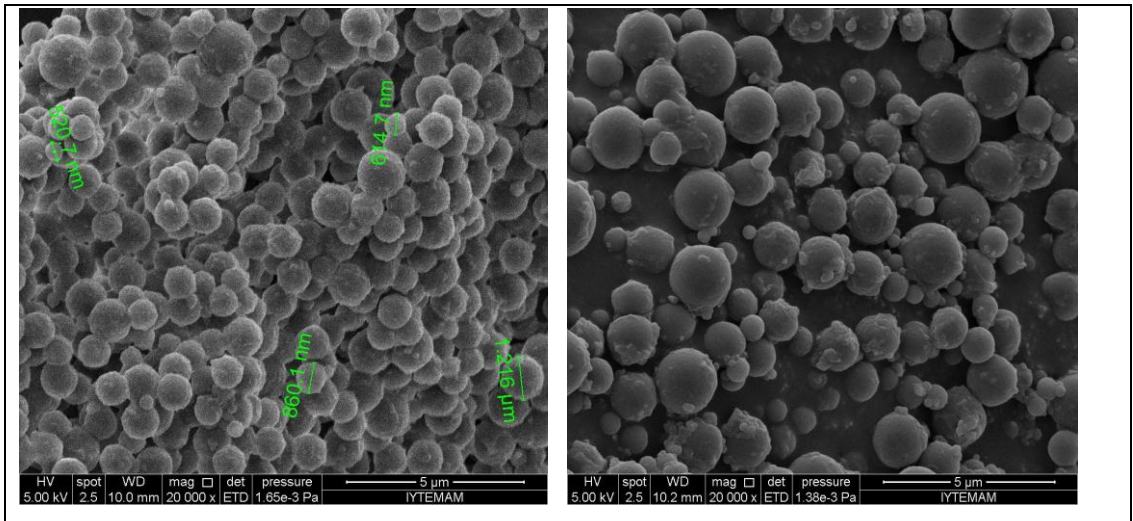
Şekil 3.5 SEM görüntüleri (etilselüloz : 2g , yağ: 0,1 g , hız: 8000 rpm , süre : 1 saat)



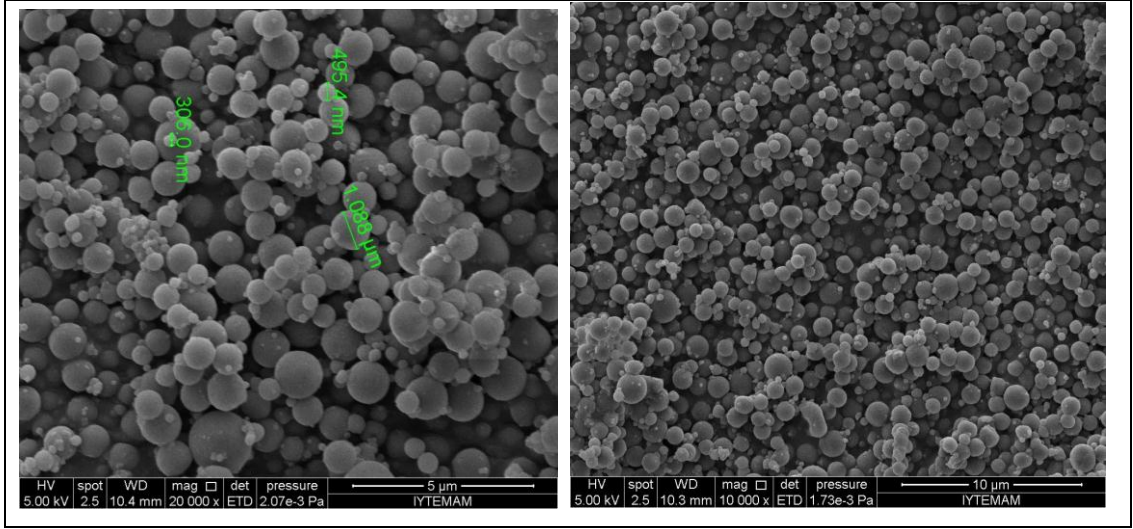
Şekil 3.6 SEM görüntüleri (etilselüloz : 2g , yağ: 0,34 g , hız: 4000 rpm , süre : 20 dk)



Şekil 3.7 SEM görüntüleri (etilselüloz : 2g , yağ: 1 g , hız: 7000 rpm , süre : 20 dk)



Şekil 3.8 SEM görüntüleri (etilselüloz : 2g , yağ: 0,34 g , hız: 5000 rpm , süre : 20 dk)

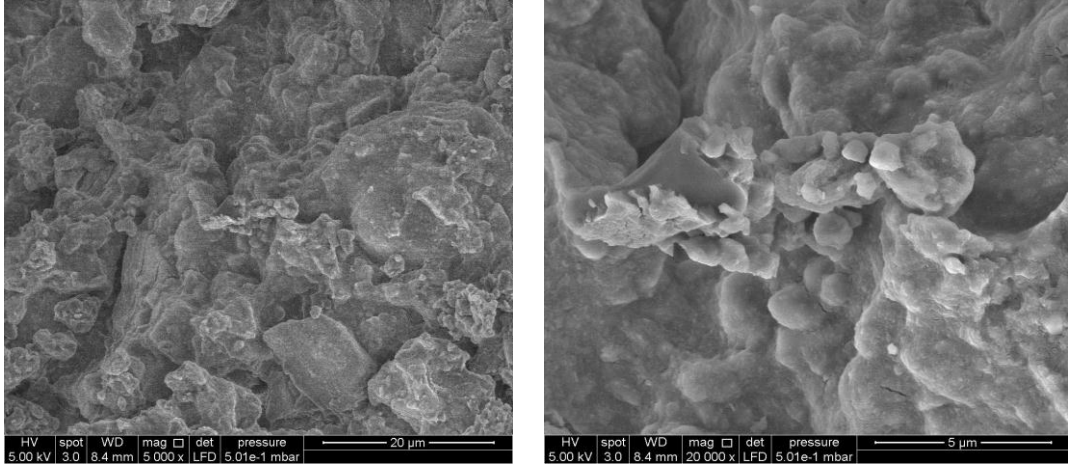


Şekil 3.9 SEM görüntüleri (etilselüloz : 2g , yağ: 0,34 g , hız: 5000 rpm , süre : 1 saat)

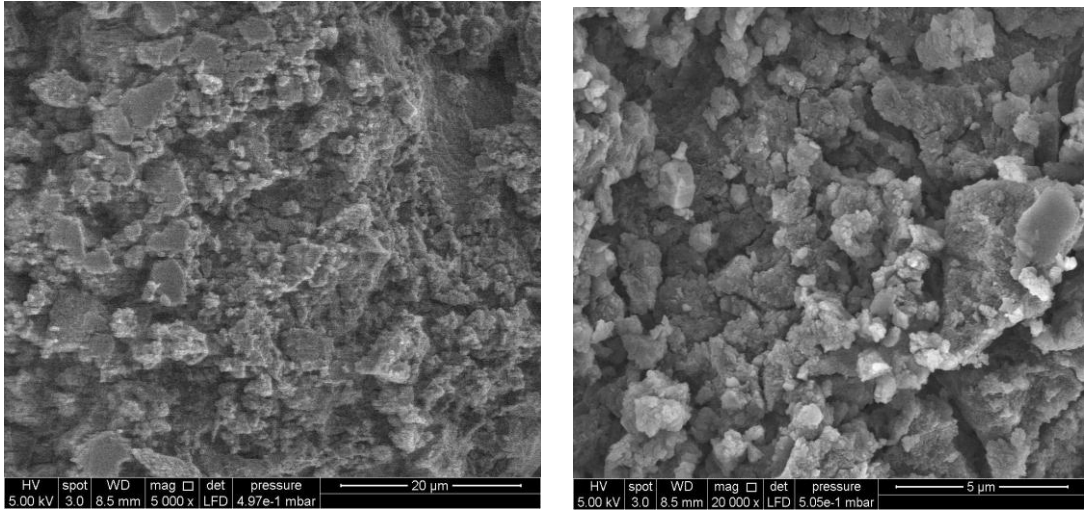
SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda Şekil 3.9’da görülen kapsüllerin homojen, yuvarlak formda ve düzgün yapıda olmaları nedeniyle optimum çalışma koşulları olarak belirlenmiştir.

3.1.1.2 Farklı Mol Oranlarında Çalışılmış Beta Siklodekstrin – Yağ Kapsüllerinin SEM Analizi Sonuçları

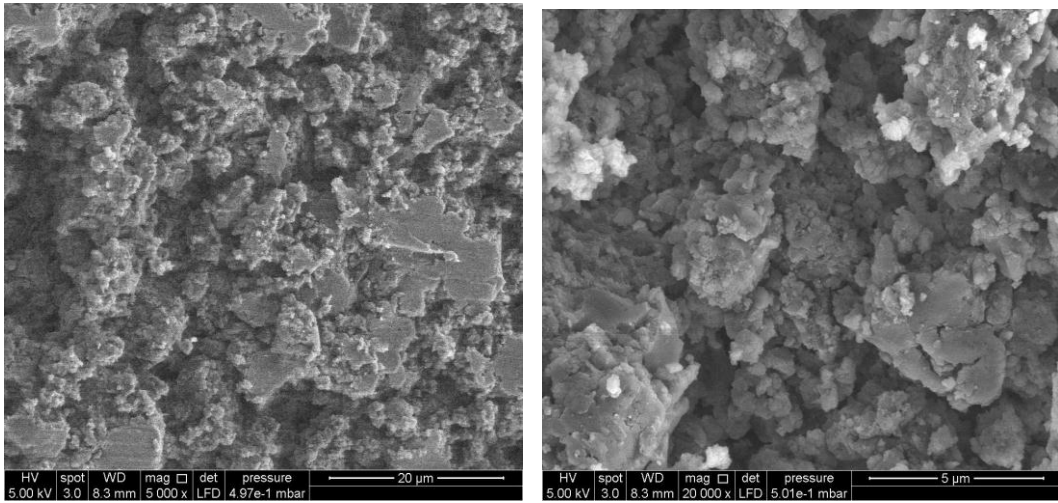
Şekil 3.10 – 3.14 farklı mol oranlarında çalışılmış beta siklodekstrin – portakal yağı kapsüllerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde 1: 2 beta siklodekstrin: yağ oranında çalışılmış kapsüllerin şekillerinin en düzgün olduğu ve aglomerasyonun en az olduğu görülmüştür. FTIR ve XRD analizi sonuçları ile de desteklendiğinde 1:2 beta siklodekstrin: portakal yağı mol oranı optimum olarak belirlenmiştir.

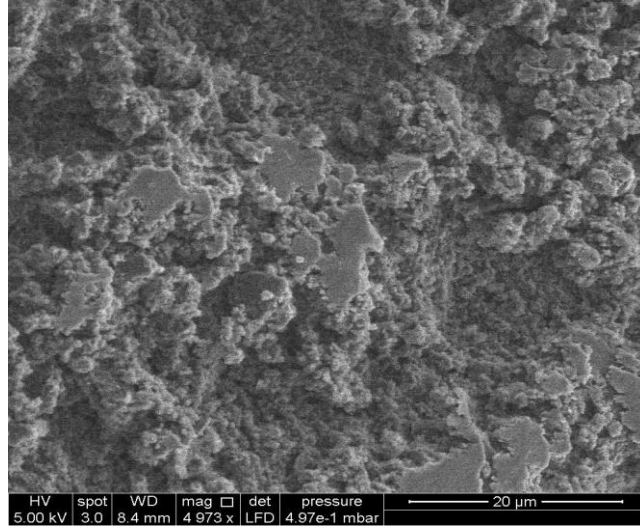


Şekil 3.10 1 : 0,1 Beta Siklodekstrin / Yağ oranında çalışılmış kapsüllerin SEM görüntüleri

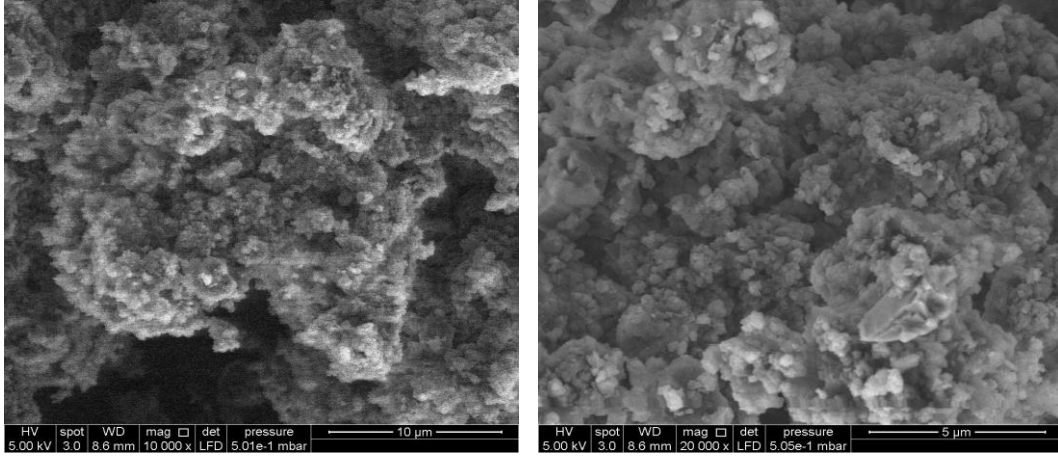


Şekil 3.11 1 : 0,5 Beta Siklodekstrin / Yağ oranında çalışılmış kapsüllerin SEM görüntüleri

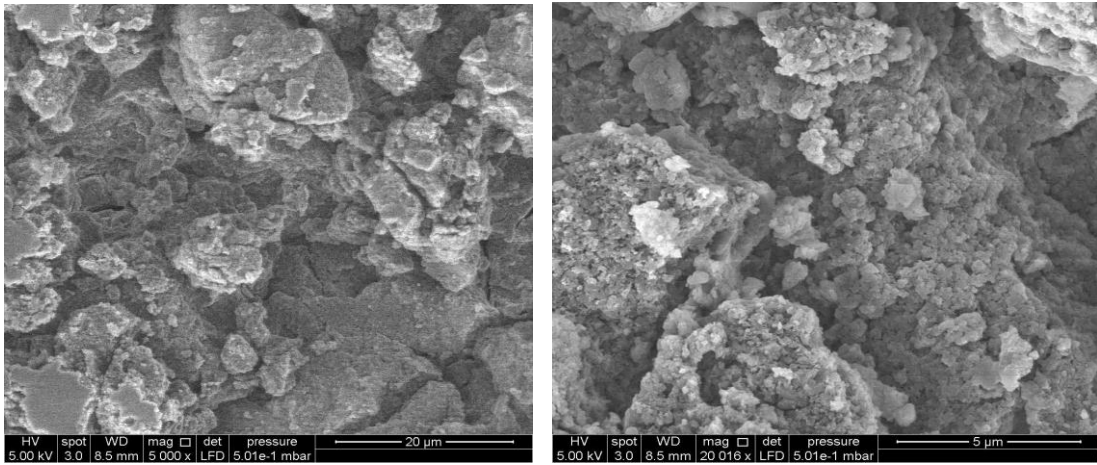




Şekil 3.12 1 : 1 Beta Siklodekstrin / Yağ oranında çalışılmış kapsüllerin SEM görüntüleri



Şekil 3.13 1 : 2 Beta Siklodekstrin / Yağ oranında çalışılmış kapsüllerin SEM görüntüleri



Şekil 3.14 2 : 1 Beta Siklodekstrin / Yağ oranında çalışılmış kapsüllerin SEM görüntüleri

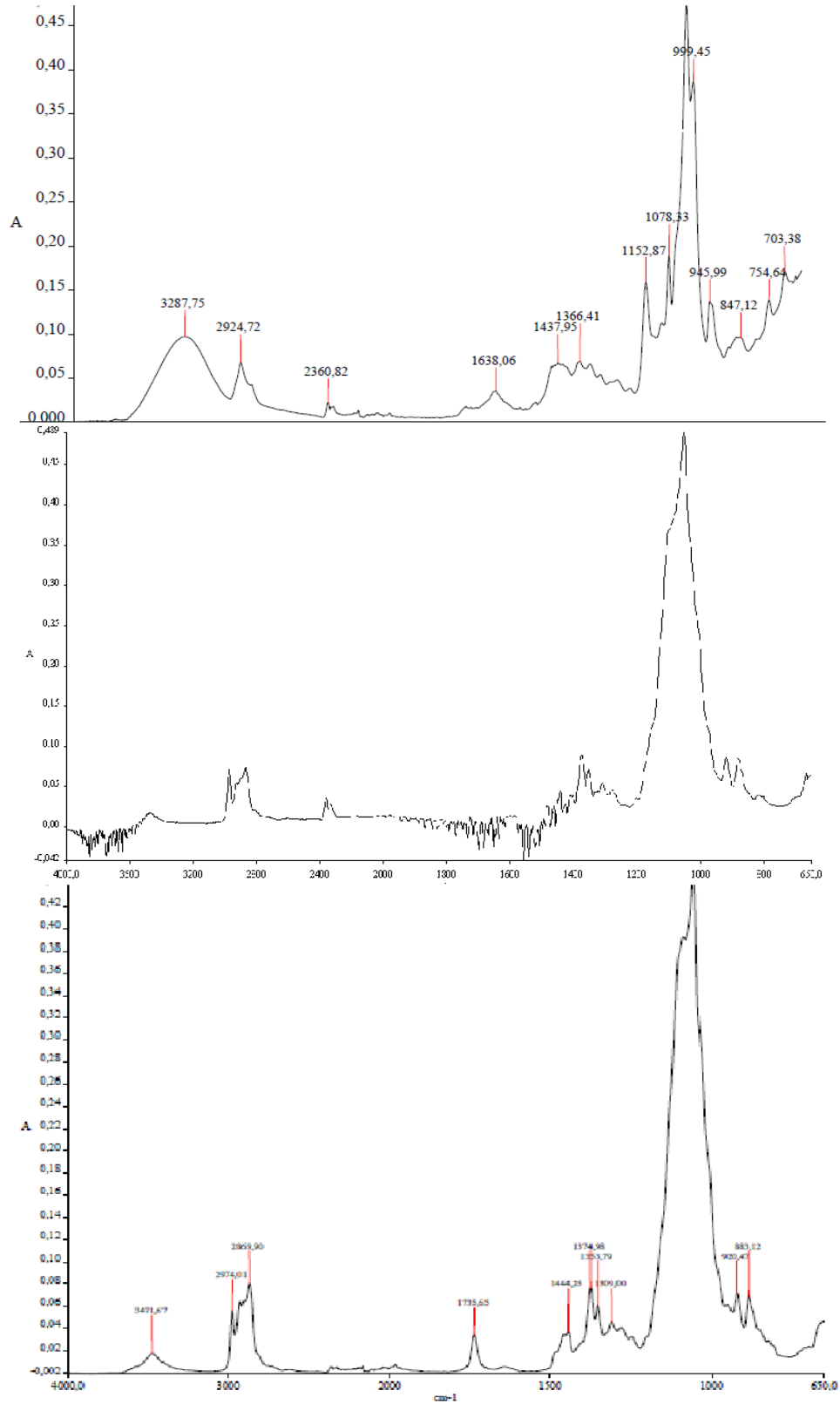
3.1.2 Mikrokapsüllerin ve Beta Siklodekstrin Moleküler Kapsüllerinin FTIR Analizi Sonuçları

Mikrokapsüllerin ve beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinin FTIR analizi sonuçları 2 bölümde incelenmiştir.

3.1.2.1 Mikrokapsüllerin FTIR Analizi Sonuçları

Şekil 3.15’de portakal yağı, etil selüloz molekülü ve portakal yağı etken maddesini içeren mikrokapsüllere ait FTIR grafikleri görülmektedir.

Portakal yağının FTIR grafiği incelendiğinde 3287 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik proteinlerde görülen N-H bağlarına aittir. Mikrokapsüllerin FTIR spektrumunda 3274 cm^{-1} dalga boyundaki pik de portakal yağında rastlanılan H bağlarına ait piki göstermektedir. (Andronie, 2011) Mikrokapsüllerin FTIR grafiğindeki 1735 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik yağ asitlerinde görülen C=O çift bağını göstermektedir. (Gokulakumar, 2008) Ayrıca mikrokapsüllerde ve etil selüloz moleküllerinde 1374 cm^{-1} , 1353 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler C-N bağlarını göstermektedir. (Lee , 2003)

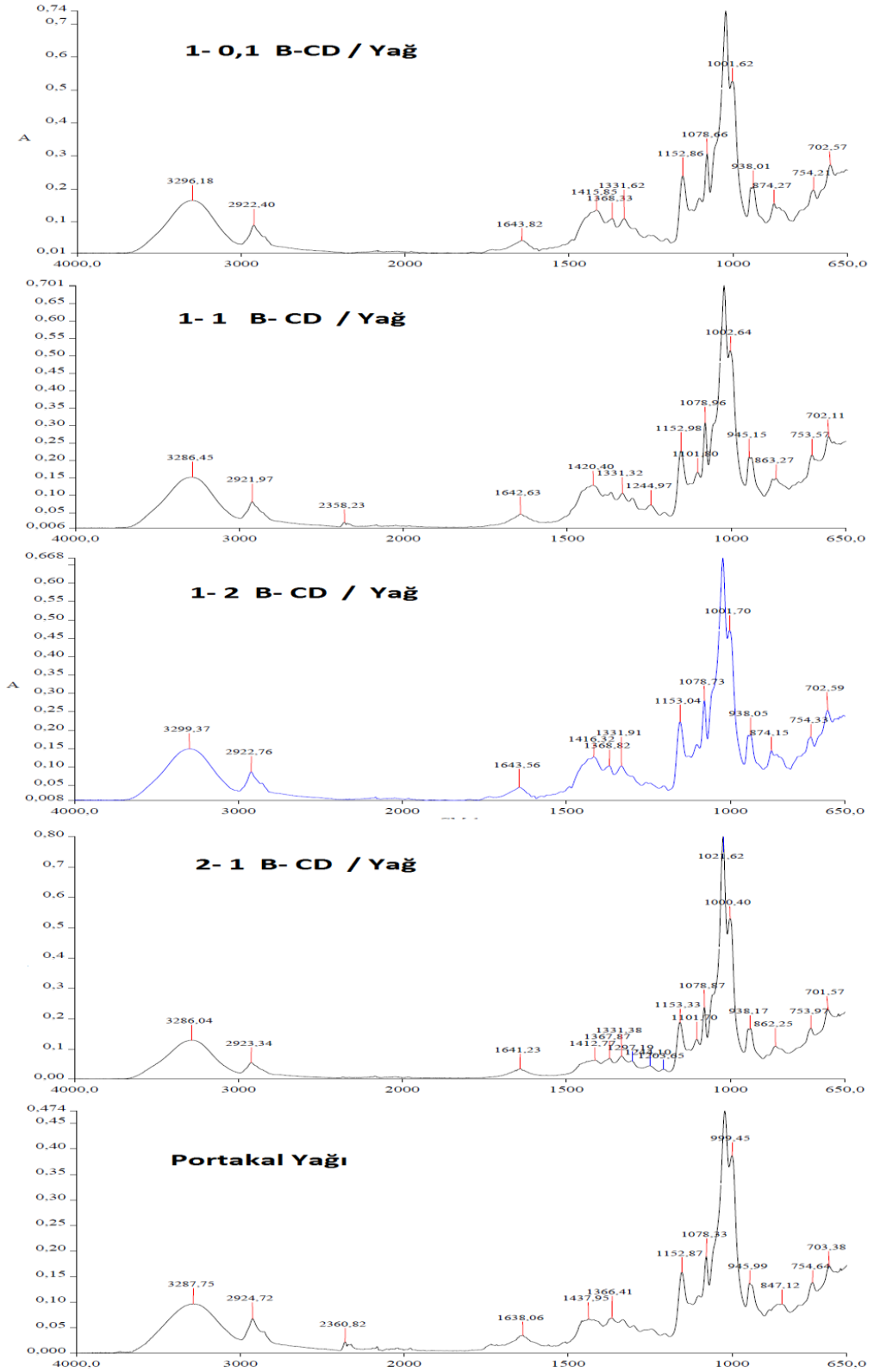


Şekil 3.15 FT- IR Spektrumu (Yukardan aşağıya doğru sırasıyla portakal yağı, etil selüloz, portakal yağı içeren etil selüloz mikrokapsülleri)

3.1.2.2 Farklı Mol Oranlarında Çalışılmış Beta Siklodekstrin – Yağ Kapsüllerinin FTIR Analizi Sonuçları

Şekil 3.16 farklı mol oranlarında çalışılmış beta siklodekstrin- portakal yağı kapsüllerin FTIR grafikleri görülmektedir.

FTIR grafikleri incelendiğinde 1640 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pik, yağların ester yapısından kaynaklanan C=O çift bağına karşılık gelmektedir. Kapsüllerdeki portakal yağı konsantrasyonu arttıkça bu piklerin şiddeti artmaktadır. Ayrıca 1350-1200 ve 1450-1400 dalga boyları arasındaki ortamdaki yağ asitlerinden kaynaklanan C-O gerilmesi piklerinin şiddetinin portakal yağı konsantrasyonu arttıkça arttığı görülmektedir. 2900 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pikler düz zincir yapısındaki C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.

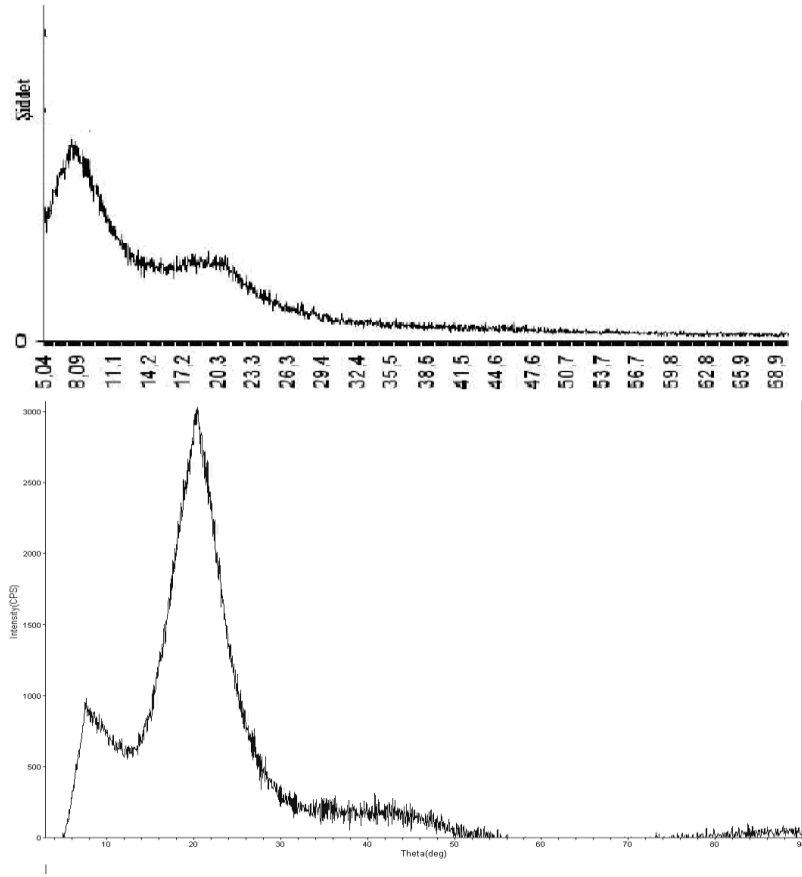


Şekil 3.16 Yukarıdan aşağıya doğru 1:0,1 mol oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü , 1:1 mol oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü , 1:2 oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü 2:1 oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü, portakal yağı FTIR grafiği

3.1.3 Mikrokapsüllerin ve Beta Siklodekstrin Moleküler Kapsüllerinin XRD Analizi Sonuçları

3.1.3.1 Mikrokapsüllerin XRD Analizi Sonuçları

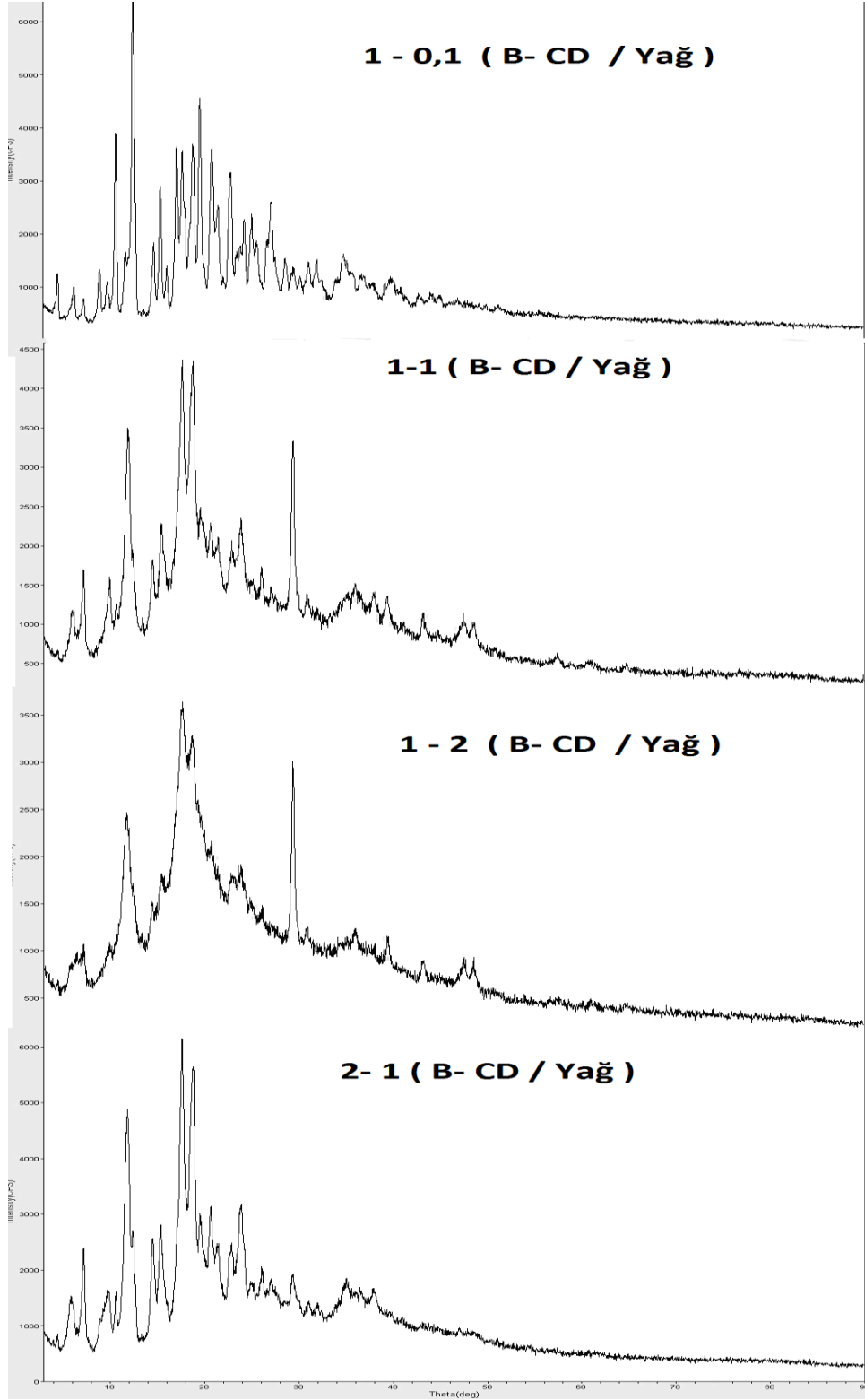
Şekil 3.17’de duvar materyali etil selüloz olan boş mikrokapsüllerin ve portakal yağı etken maddesi içeren etil selüloz mikrokapsüllerinin XRD grafikleri görülmektedir. Portakal yağı içeren mikrokapsüllerin XRD grafiğinde görülen Pik mikrokapsül içerisinde portakal yağı olduğunu göstermektedir. Boş mikrokapsüllerin yapısı amorf yapıdayken portakal yağı içeren mikrokapsüllerin kristalin yapı gösterdiği görülmüştür.



Şekil 3.17 Yukardan aşağıya doğru boş etil selüloz mikrokapsüllerine ve etil selüloz mikrokapsüllerine ait XRD grafikleri

3.1.3.2 Farklı Mol Oranlarında Çalışılmış Beta Siklodekstrin – Portakal Yağı Kapsüllerinin XRD Analizi Sonuçları

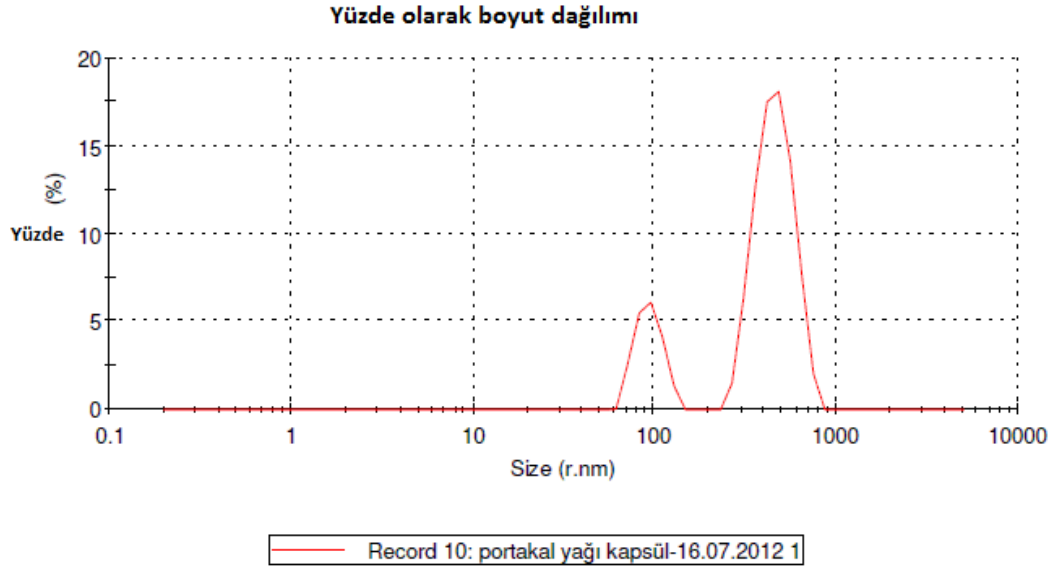
Şekil 3.18’ da farklı mol oranlarında çalışılmış beta siklodekstrin : portakal yağı kapsüllerinin XRD grafikleri görülmektedir. Kapsüldeki portakal yağı oranı arttıkça malzemenin daha amorf bir yapı kazandığı görülmektedir. 1:2 mol oranında çalışılmış beta siklodekstrin: portakal yağı kapsüllerinin daha fazla portakal yağı içerdiği görülmektedir. Bu sonuca da dayanılarak optimum mol oranı olarak 1:2 oranı seçilmiştir.



Şekil 3.18 Yukarıdan aşağıya doğru 1:0,1 mol oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü , 1:1 mol oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü , 1:2 oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü , 2:1 oranındaki beta siklodekstrin : yağ kapsülü XRD grafiği

3.1.4 Mikrokapsüllerin Partikül Boyut Dağılımı Analizi Sonuçları

Şekil 3.19 ve Tablo 3.1’de mikrokapsüllerin boyut dağılımı grafiği görülmektedir. Şekil 3.19’de mikrokapsüllerin %80’inin 462 nm boyutunda, %19’unun 93,55 nm boyutunda olduğu görülmektedir.



Şekil 3.19 Mikrokapsüllerin yüzde olarak boyut dağılımı

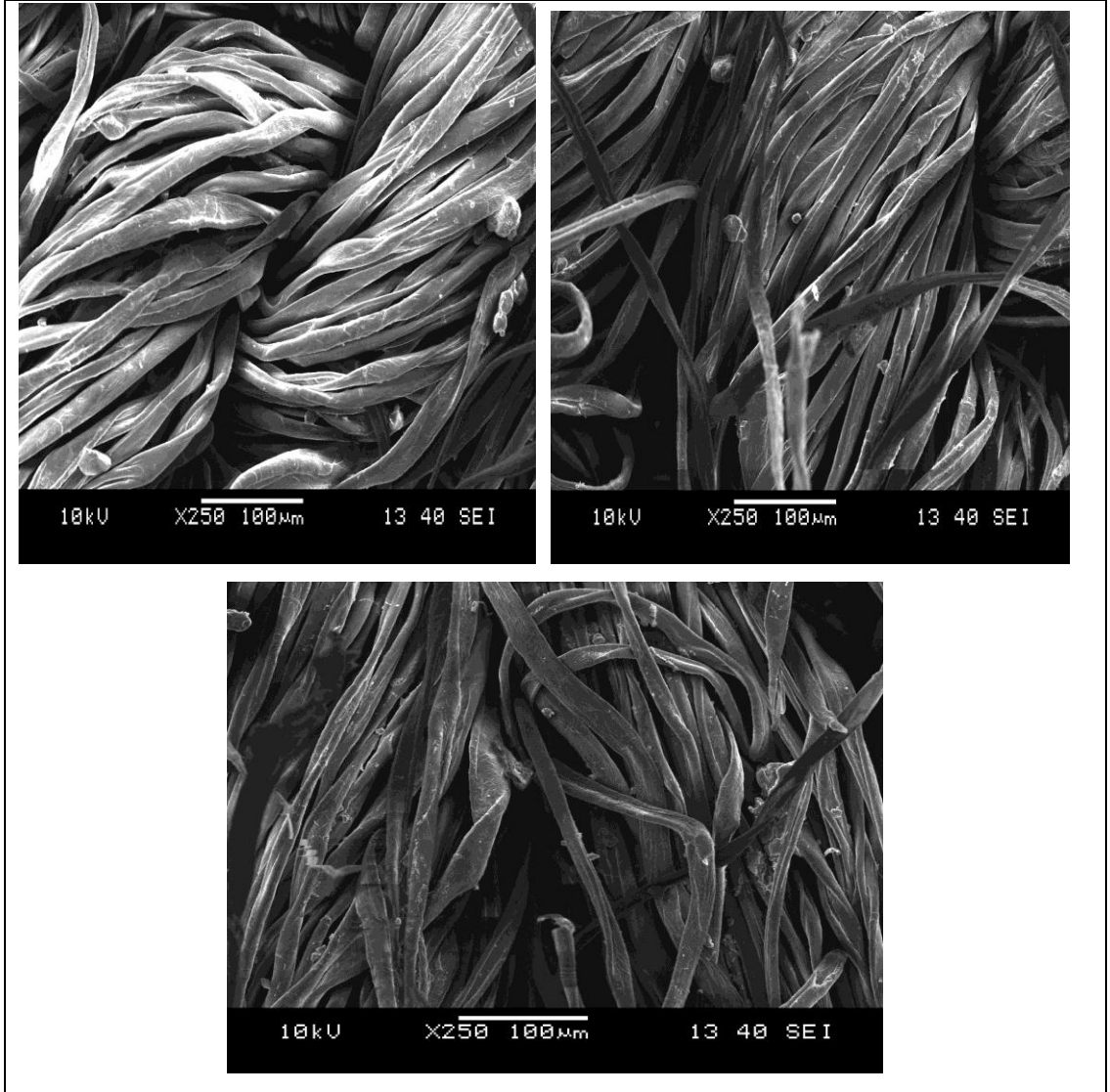
Tablo 3.1 Mikrokapsüllerin boyut dağılımı

Sonuçlar			
	boyut (r.nm):	% yüzde	genişlik(r.nm):
Ortalama çap (r.nm): 491,5	Peak 1: 462,1	80,2	107,4
	Peak 2: 93,55	19,8	15,64
	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

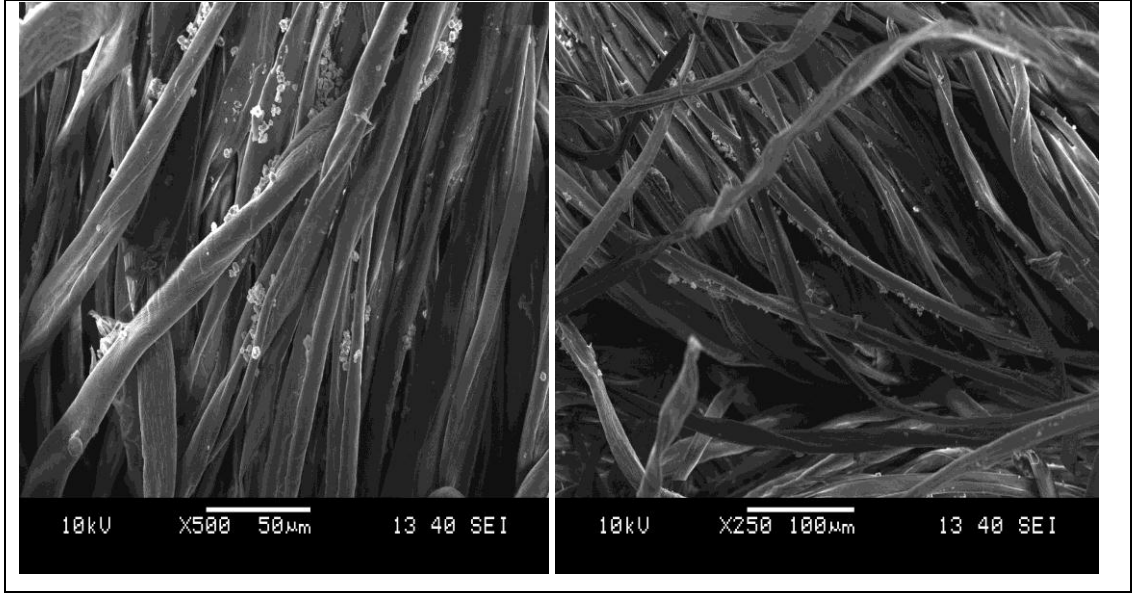
3.2 Mikrokapsül ve Moleküler Kapsül Aplike Edilmiş Pamuklu Kumaşlar ile Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.1 Mikrokapsül ve Moleküler Kapsül Aplike Edilmiş Pamuklu Örme Kumaşların SEM Analizi Sonuçları

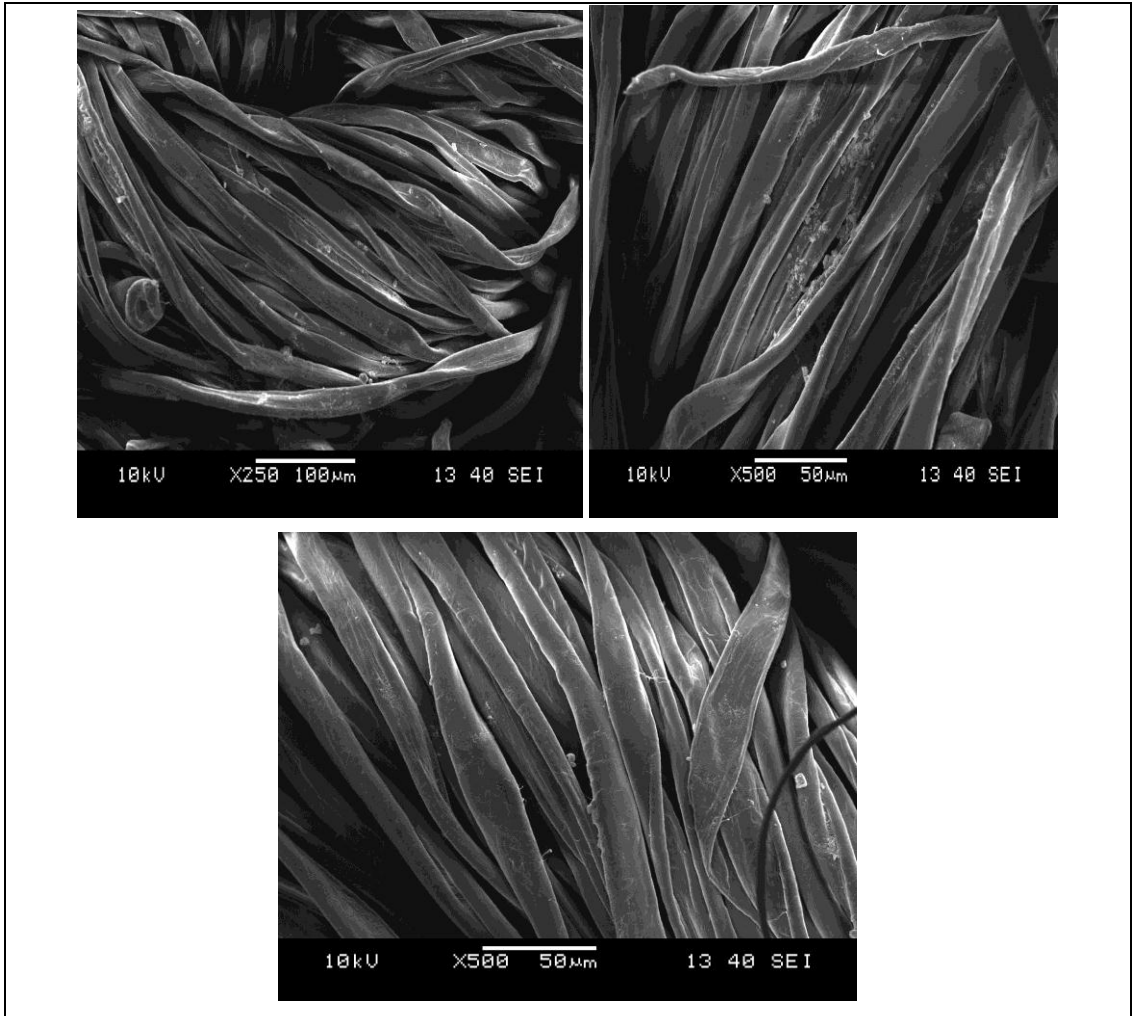
Şekil 3.20 - 3.23 40 g/L konsantrasyonda mikrokapsül ve beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış kumaşların SEM fotoğrafları görülmektedir. SEM fotoğraflarında selüloz liflerine mikrokapsüllerin ve beta siklodekstrin kapsüllerinin bağlanmış olduğu görülmektedir.



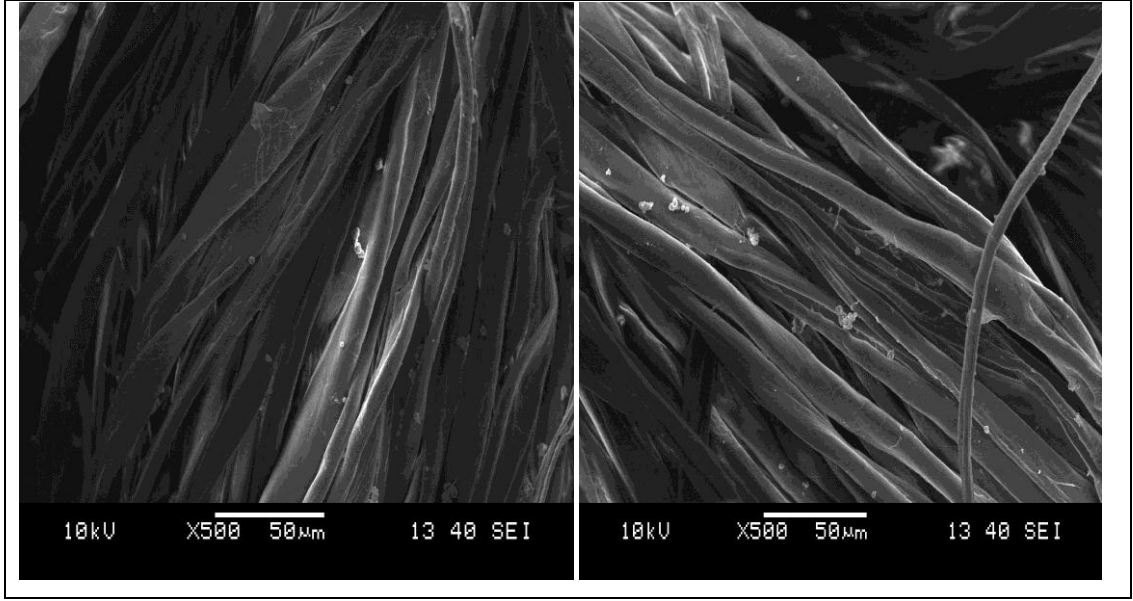
Şekil 3.20 40 g/l konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış kumaşın SEM görüntüleri



Şekil 3.21 40 g/l konsantrasyonda mikrokapşül uygulanmış ve 5 yıkama yapılmış kumaşın SEM görüntüleri



Şekil 3.22 40 g/l konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaşın SEM görüntüleri



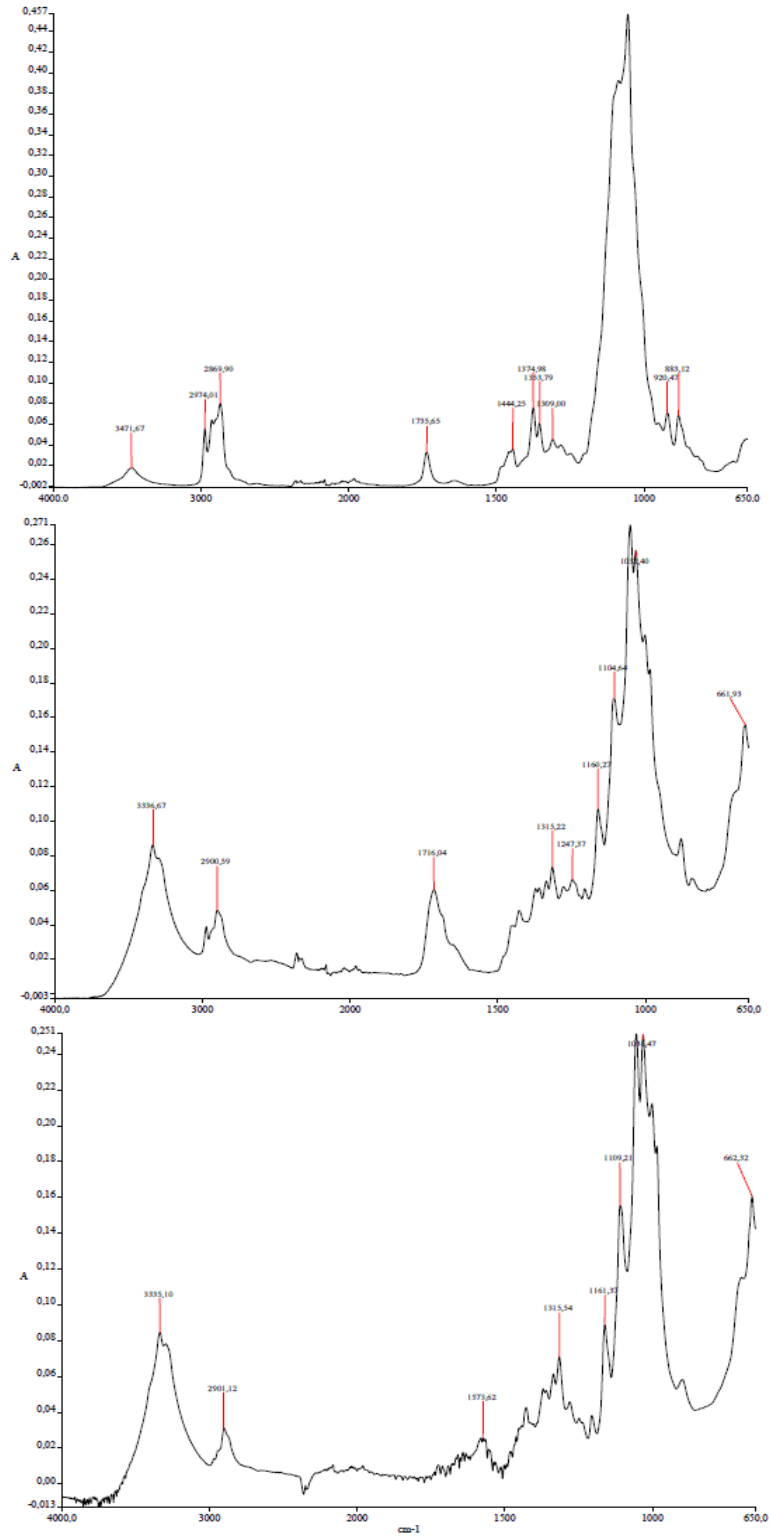
Şekil 3.23 40 g/l konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış ve 5 yıkama yapılmış kumaşın SEM görüntüleri

3.2.2 Mikrokapsül ve Moleküler Kapsül Aplike Edilmiş Pamuklu Örme Kumaşların FTIR Analizi Sonuçları

3.2.2.1 Mikrokapsül Aplike Edilmiş Pamuklu Örme Kumaşların FTIR Analizi Sonuçları

Şekil 3.24’de etil selüloz mikrokapsüllerinin FTIR spektrumu, 40 g/L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış kumaşın FTIR spektrumu, 5 yıkama uygulanmış kumaşın FTIR spektrumu görülmektedir. Etil selüloz mikrokapsüllerinin FTIR spektrumu ile 40 g/L konsantrasyonda kapsül uygulanmış kumaşın FTIR spektrumu karşılaştırıldığında benzer pikler kumaşın FTIR spektrumunda da görülmektedir. Etil selüloz mikrokapsüllerinde 3471 cm^{-1} dalga boyunda görülen H bağı gerilmesi 40 g/L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış kumaşta 3336 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. Etil selüloz mikrokapsüllerinde 2974 cm^{-1} ve 2869 cm^{-1} dalga boyunda görülen C-H bağı gerilmeleri 40 g/L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış kumaşın FTIR spektrumunda da görülmektedir. Ayrıca etil selüloz mikrokapsüllerinde 1735 cm^{-1} dalga boyunda görülen C=O bağı gerilmesi 40 g/L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış kumaşın FTIR spektrumunda da

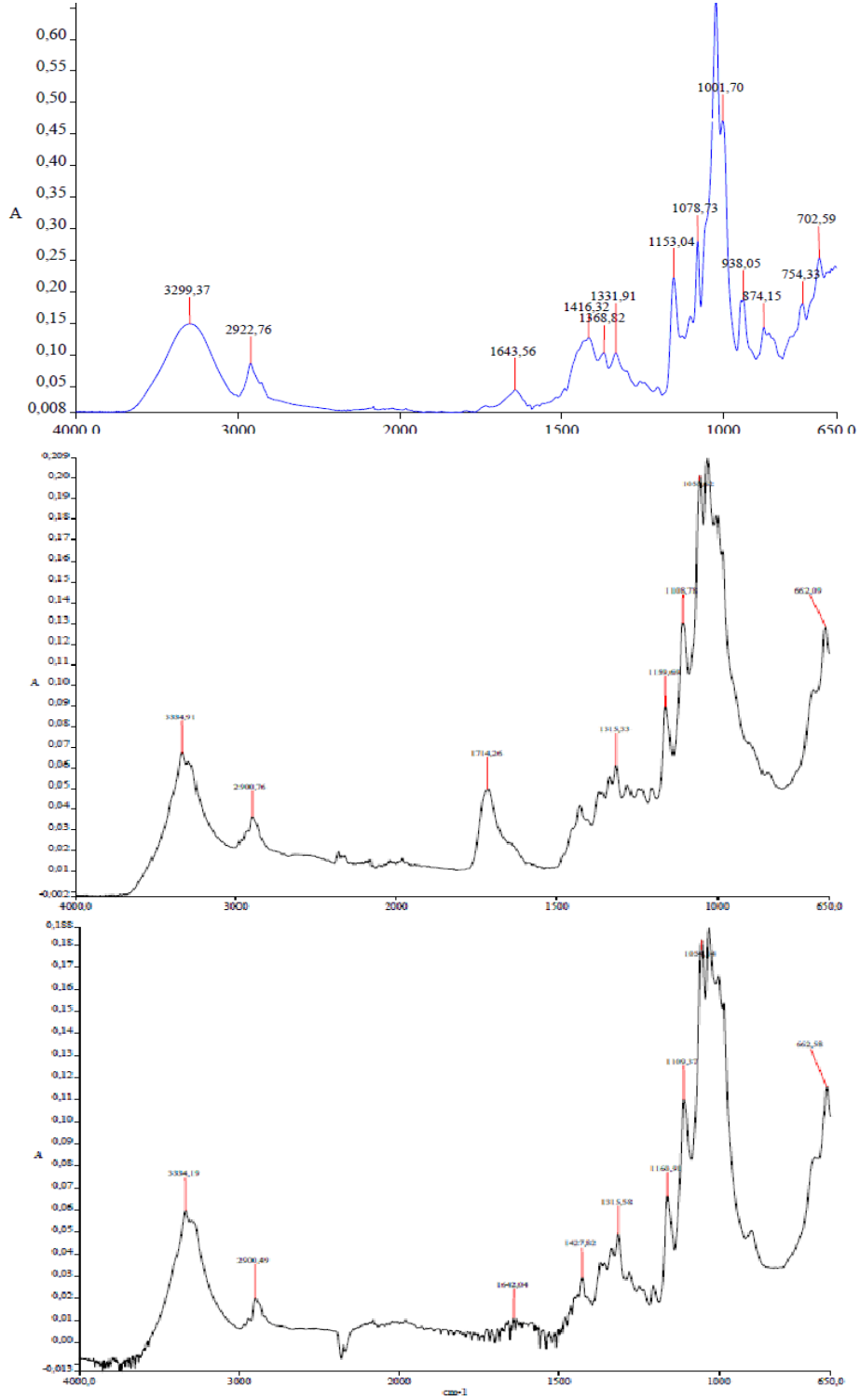
görülmektedir. 5 yıkama yapılmış kumaş ile yıkama yapılmamış 40 g/L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış kumaşın FTIR spektrumları karşılaştırıldığında piklerin şiddetlerinde azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 3.24 FTIR spektrumu (yukardan aşağıya doğru etil selüloz mikrokapsülleri, 40 g/l konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış kumaş, 40 g/l konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış + 5 yıkama yapılmış kumaş)

3.2.2.2 Moleküler Kapsül Aplike Edilmiş Pamuklu Örne Kumaşların FTIR Analizi Sonuçları

Şekil 3.25’de beta siklodekstrin kapsüllerinin FTIR spektrumu, 40 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaşın FTIR spektrumu, 5 yıkama uygulanmış kumaşın FTIR spektrumu görülmektedir. Beta siklodekstrin kapsüllerinin FTIR spektrumunda 3299 cm^{-1} dalga boyunda görülen OH gerilmelerine ait pik, 40 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaşta 3334 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. Beta siklodekstrin kapsüllerinin FTIR spektrumunda 2922 cm^{-1} dalga boyunda görülen C-H gerilmelerine ait pik, 40 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin uygulanmış kumaşta 2900 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. Beta siklodekstrin kapsüllerinin FTIR spektrumunda 1643 cm^{-1} dalga boyunda C=O bağlarına ait görülen pik, 40 g/L konsantrasyonda kapsül uygulanmış kumaşta 1714 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. 5 yıkama yapılmış kumaş yıkama yapılmamış kumaş ile karşılaştırıldığında piklerin şiddetinde çok az miktarda azalma görülmüştür. Mikrokapsül uygulanmış yıkanmış kumaşlarda görülen piklerin şiddetindeki azalma, beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış yıkanmış kumaşlarda görülen piklerin şiddetindeki azalmaya göre daha çok olduğu görülmüştür.



Şekil 3.25 FTIR spektrumu (yukardan aşağıya sırasıyla beta siklodekstrin kapsülleri , 40 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaş, 40 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış ardından 5 yıkama yapılmış kumaş)

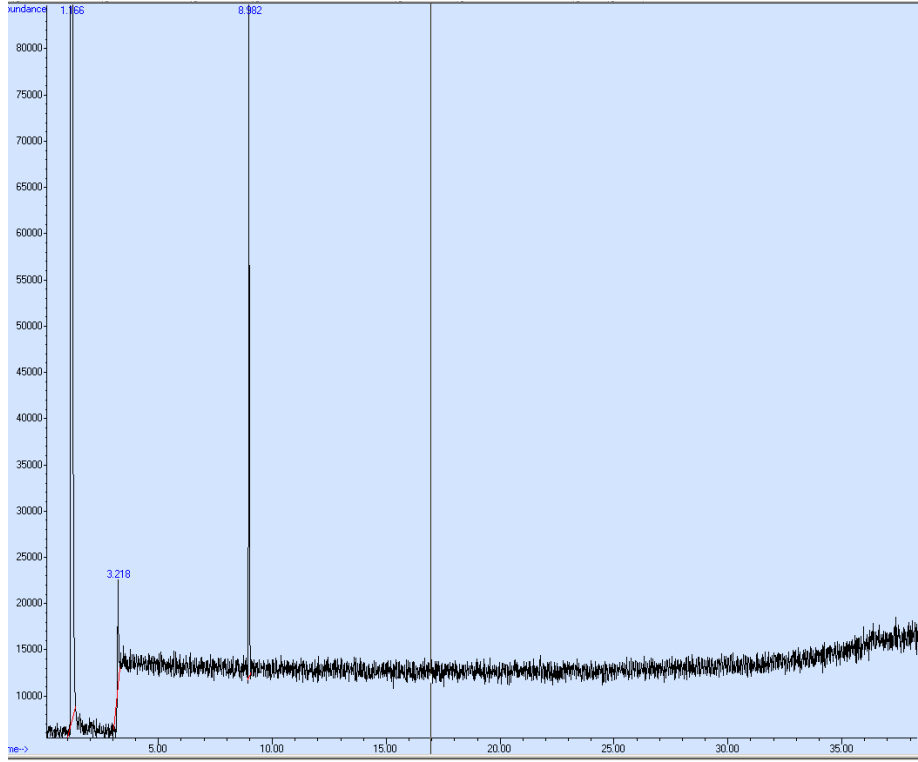
3.2.3 GC- MS Analizi Sonuçları

GC- MS analizi sonuçları kapsüllerin GC- MS analizi sonuçları, mikrokapsül ve beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış kumaşların GC- MS analizi sonuçları olarak 2 bölümde incelenmiştir.

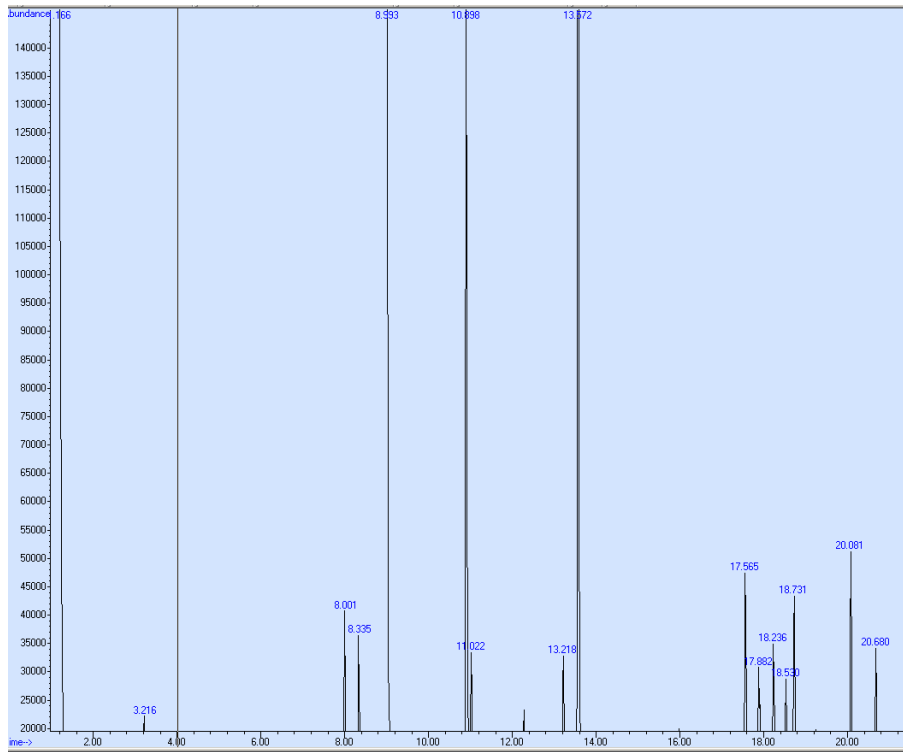
3.2.3.1 Mikrokapsüllerin ve moleküler kapsüllerin GC-MS analizi sonuçları

Şekil 3.26 ve Şekil 3.27’de sırasıyla portakal yağı etken maddesi içeren mikrokapsüllerin ve beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinin GC- MS kromatogramı görülmektedir. Kromatogramda görülen piklere karşılık gelen uçucu bileşenlerin, mikrokapsüllerde ve beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinde bulunma yüzdeleri Tablo 3.2’ de verilmiştir. Tablo 3.2’ ye göre etil selüloz esaslı mikrokapsüller ile beta siklodekstrin moleküler kapsülleri karşılaştırıldığında etil selüloz esaslı mikrokapsüllerde limonene miktarı %1,54, beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinde bulunan limonene miktarı %54,55 olarak bulunmuştur.

Ayrıca Tablo 3.2’de etil selüloz esaslı mikrokapsüllerde ve beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinde bulunan bileşenlerin yüzdeleri saf portakal yağında görülen uçucu bileşenleri yüzdeleriyle karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.26 Mikrokapsüllerin GC-MS kromotogramı



Şekil 3.27 Beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinin GC-MS kromotogramı

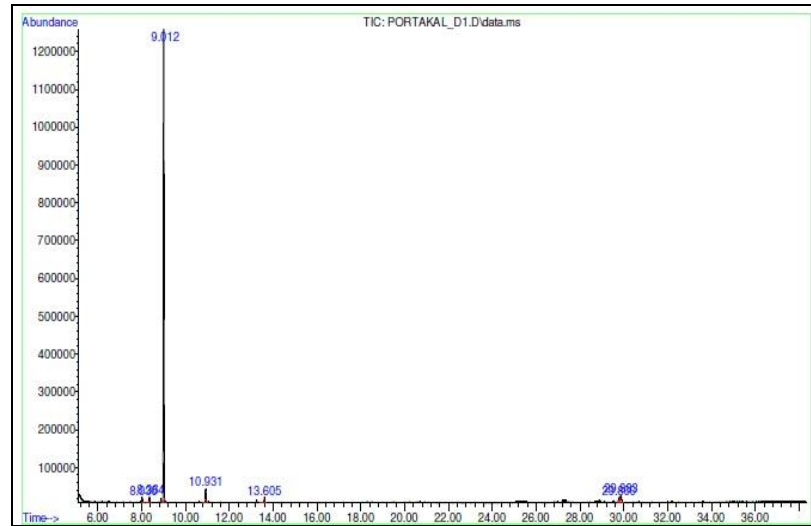
Tablo 3.2 Mikrokapsüllerin ve moleküler kapsüllerin GC- MS analizi sonucuna göre içerdiği uçucu bileşenler

R _T	İSİM	YÜZDELER		
		Etil selüloz esaslı Mikrokapsüller	Beta siklodekstrin moleküler kapsülü	Saf portakal yağı
1,168	Ethylene oxide	98,27	39,29	-
3,218	Acetaldehyde	0,18	0,15	3,31
7,999	beta.-Myrcene	-	0,24	2,56
8,335	Octanal	-	0,22	0,31
8,982	d-Limonene	1,54	54,55	90,21
10,897	DELTA.3-Carene	-	1,39	0,45
11,02	Dodecanal	-	0,2	-
13,575	Decanal	-	2,09	0,08
20,082	Valencene	-	0,4	
12,229	CITRONELLA	-	-	0,01

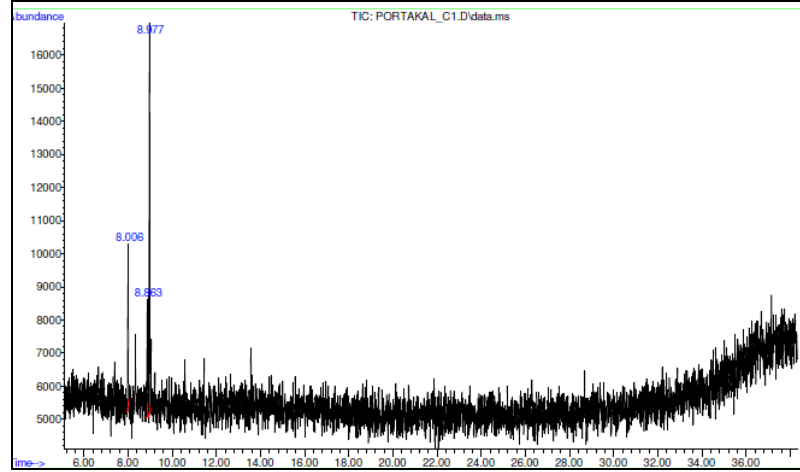
3.2.3.2 Mikrokapsül ve moleküler kapsül uygulanmış kumaşların GC-MS analizi sonuçları

10 g/L ve 40 g/L konsantrasyonda mikrokapsül ve moleküler kapsül uygulanmış kumaşlardan 40 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış kumaşta beta- myrcene, octanal, d-limonene ve decanal bileşiklerine ulaşılmıştır.

Bileşiklere ait pikler ve alıkonma zamanları Şekil 3.28 ve Şekil 3.29'da görülmektedir. Bileşiklerin isimleri ve kumaşta bulunma yüzdeleri Tablo3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.28 40 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaşın GC- MS kromatogramı



Şekil 3.29 10 g/L konsantrasyonda beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaşın GC- MS kromatogramı

Tablo 3.3 Beta siklodekstrin kapsülü uygulanmış kumaşın GC- MS sonucuna göre içerdiği bileşenler

R _T	İSİM	YÜZDELER	
		40 g/l konsantrasyonda Beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış kumaş	10 g/l konsantrasyonda Beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış kumaş
8,03	beta.-Myrcene	1,06	-
8,366	Octanal	1,12	-
9,013	d-Limonene	88,46	57,05
10,928	ALPHA.PINENE	2,86	-
13,606	Decanal	1,06	-
8,864	Benzene	-	21,62
8,004	Furan	-	21,33

3.2.3.3 Mikrokapsül ve Moleküler Kapsül Uygulanmış Kumaşların Ekstraksiyon Verimlerinin Karşılaştırılması

Tablo 3.4’de 10 g/L ve 40 g/ L konsantrasyonda mikrokapsül ve moleküler kapsül uygulanmış kumaşların, 1 ve 5 yıkama yapılmış kumaşların ekstraksiyon verimleri karşılaştırılmıştır.

Kumaşa uygulanan kapsül konsantrasyonu artırıldığında verimin arttığı görülmüştür. Yıkamaya bağlı olarak da verimin azaldığı görülmüştür. Ayrıca aynı konsantrasyonda beta siklodekstrin moleküler kapsülü ve mikrokapsül uygulanmış

kumaşların ekstraksiyon verimleri karşılaştırıldığında beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış kumaşların ekstraksiyon verimleri daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 3.4 Ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması

KOD	AÇIKLAMA	% VERİM
A1	10 g/L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış kumaş	% 1,65
B1	40 g/ L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış kumaş	% 3,34
A1-1	10 g/L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış + 1 yıkama yapılmış kumaş	% 1,62
B1-1	40 g/ L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış + 1 yıkama yapılmış kumaş	% 2,20
A1-5	10 g/L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış + 5 yıkama yapılmış kumaş	% 0,05
B1-5	40 g/ L konsantrasyonda mikrokapsül uygulanmış + 5 yıkama yapılmış kumaş	% 0,1
C1	10 g/ L konsantrasyonda beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış kumaş	% 2,05
D1	40 g/ L konsantrasyonda beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış kumaş	% 6,5
C1-1	10 g/ L konsantrasyonda beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış + 1 yıkama yapılmış kumaş	% 1,20
D1-1	40 g/ L konsantrasyonda beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış + 1 yıkama yapılmış kumaş	% 1,3
C1-5	10 g/ L konsantrasyonda beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış + 5 yıkama yapılmış kumaş	% 0,5
D1-5	40 g/ L konsantrasyonda beta siklodekstrin moleküler kapsülü uygulanmış + 5 yıkama yapılmış kumaş	% 0,8

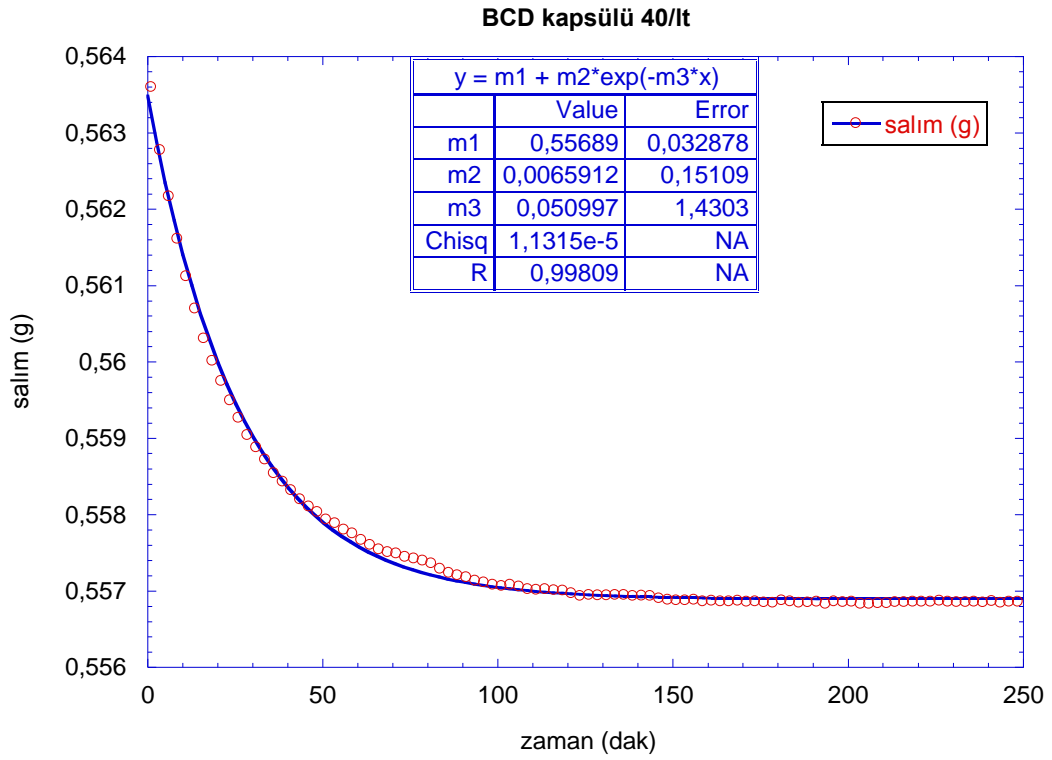
3.2.4 Mikrogram Düzeyinde Tartım Yapan Hassas Terazi Kullanılarak Koku Salımı Ölçüm Sonuçları

Şekil 3.30'dan - 3.41'e kadar görülen grafiklerde 10 g/L ve 40 g/ L konsantrasyonda mikrokapsül ve moleküler kapsül uygulanmış kumaşların, 1 ve 5 yıkama yapılmış kumaşların salım grafikleri mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi kullanılarak oluşturulmuştur.

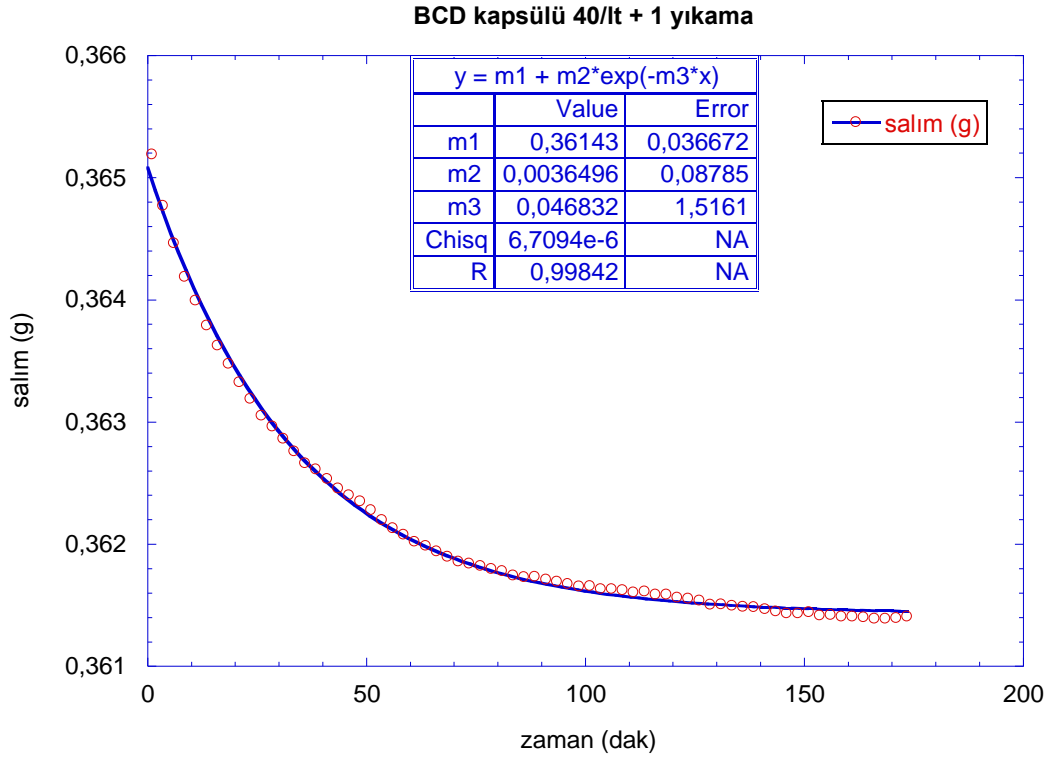
Farklı konsantrasyonlarda kapsül uygulanmış kumaşların salım hızları; zamana bağlı olarak kumaşların ağırlığında oluşan değişimi gösteren salım grafiklerine göre belirlenmiştir. “ $y=m_1+m_2*\exp(-m_3x)$ ” fonksiyonu adsorbsiyon - desorbsiyon kinetiklerine göre QCM'ler için oluşturulmuş olan “ $\Delta f = \Delta f_{\max} (k_a C + k_d e^{-(k_a C + k_d)t}) / (k_a C + k_d)$ ” fonksiyonundan sadece desorbsiyon kinetiklerine bağlı olarak türetilmiştir (Okur, 2011) . Salım grafiklerinde “ $y=m_1+m_2*\exp(-m_3x)$ ” fonksiyonuna ait grafik (grafiklerde düz çizgi ile gösterilmiştir) ile hassas teraziden elde edilen verilere bağlı olarak oluşturulan grafiklerin (grafikler dairesel işaretlerden oluşmaktadır) birbiriyle birebir uyduğu görülmüştür. Grafiklerdeki R değerleri 0,98 ile 0,99 arasında bulunmuştur. Fonksiyondaki m_3 değeri salım hızını göstermektedir.

Tablo 3.5'de kumaşların koku salım hızları karşılaştırılmıştır. Tablo 3.5'de görüleceği üzere mikrokapsüllerin uygulandığı kumaşların koku salım hızı konsantrasyon 10 g/l'den 40 g/l'ye çıkarıldığında 0,03529 g/dk 'dan 0,046997 g/dk 'ye çıkmıştır. Moleküler kapsül uygulanmış kumaşların salım hızı konsantrasyon 10 g/L'den 40 g/L'ye çıkarıldığında 0,042952 g/dk'dan 0,050997 g/dk'ya çıkmıştır. Mikrokapsül ve moleküler kapsül uygulanmış kumaşların salım hızlarının kumaşa uygulanan kapsül konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görülmüştür. Mikrokapsül ve moleküler kapsül uygulanmış kumaşların salım hızları yıkamaya bağlı olarak giderek azalmıştır.

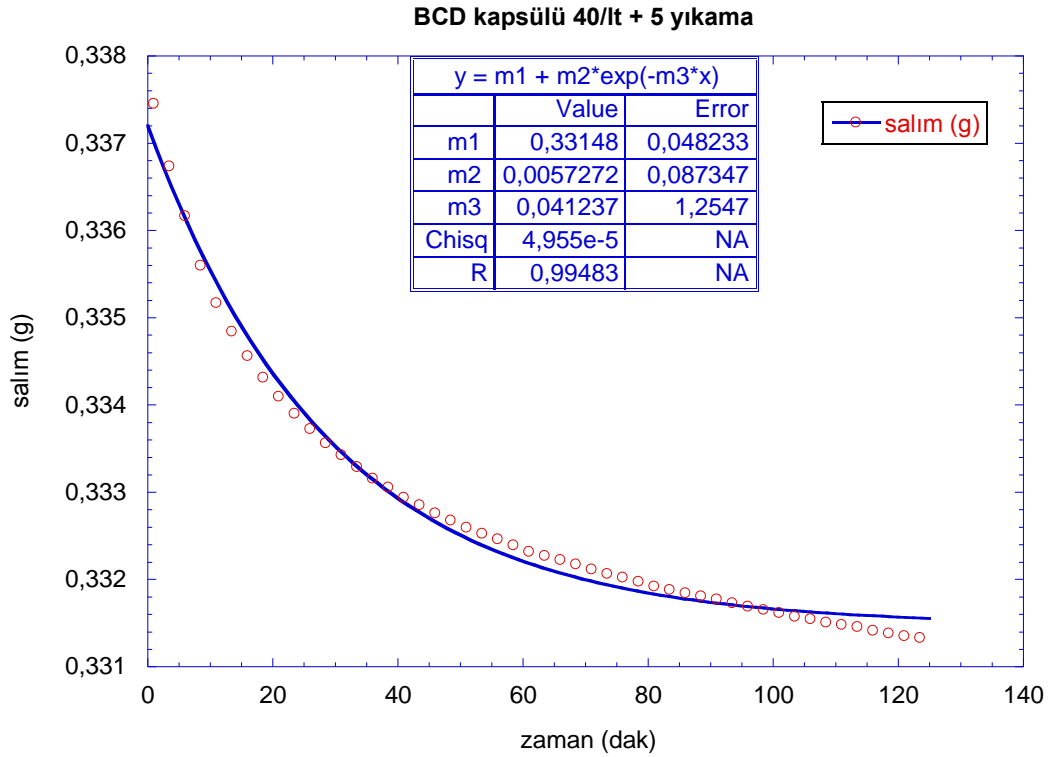
Mikrokapsül ve moleküler kapsül uygulanmış kumaşların salım hızları karşılaştırıldığında moleküler kapsül uygulanmış kumaşlarının salım hızlarının mikrokapsül uygulanmış kumaşların salım hızlarına göre daha yüksek olduğu görülmüştür.



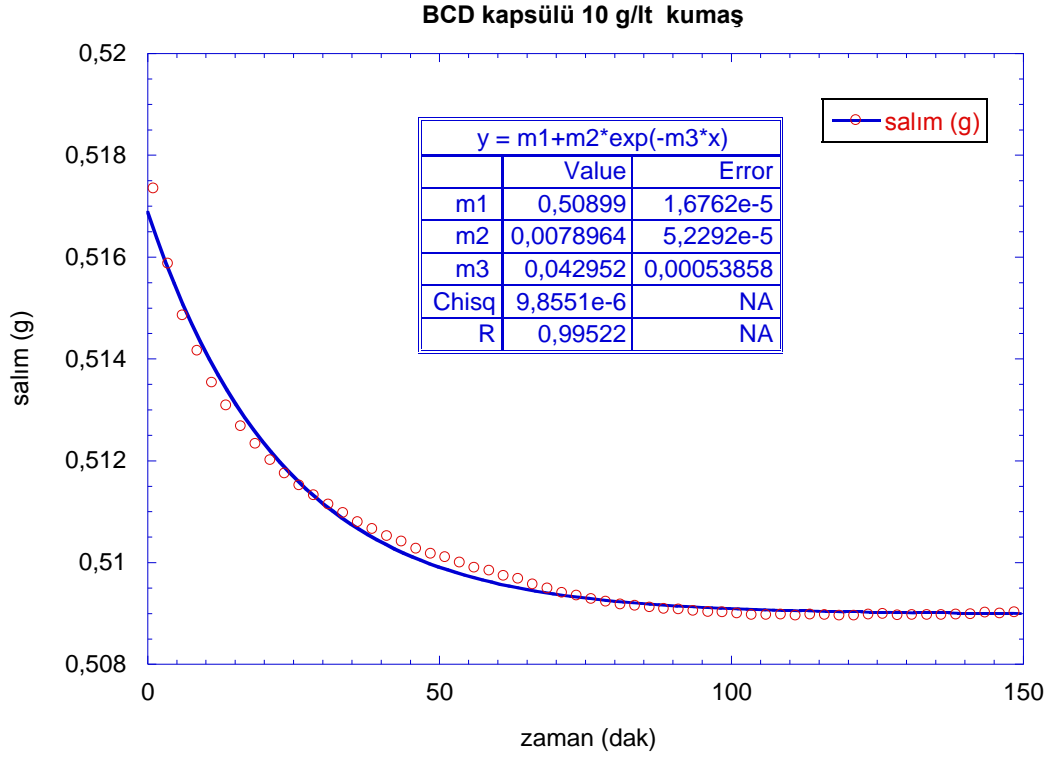
Şekil 3.30 40 g/l konsantrasyonda beta- siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaş



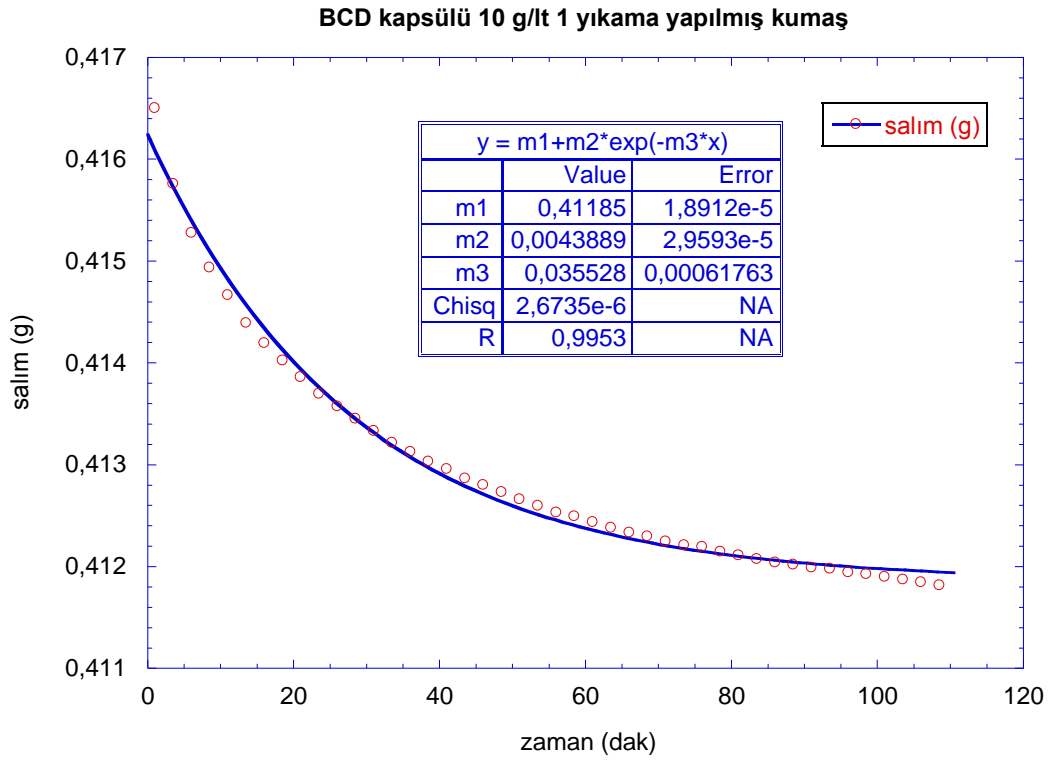
Şekil 3.31 40 g/l konsantrasyonda beta-siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaşa 1 yıkama yapıldığında elde edilen salım grafiği



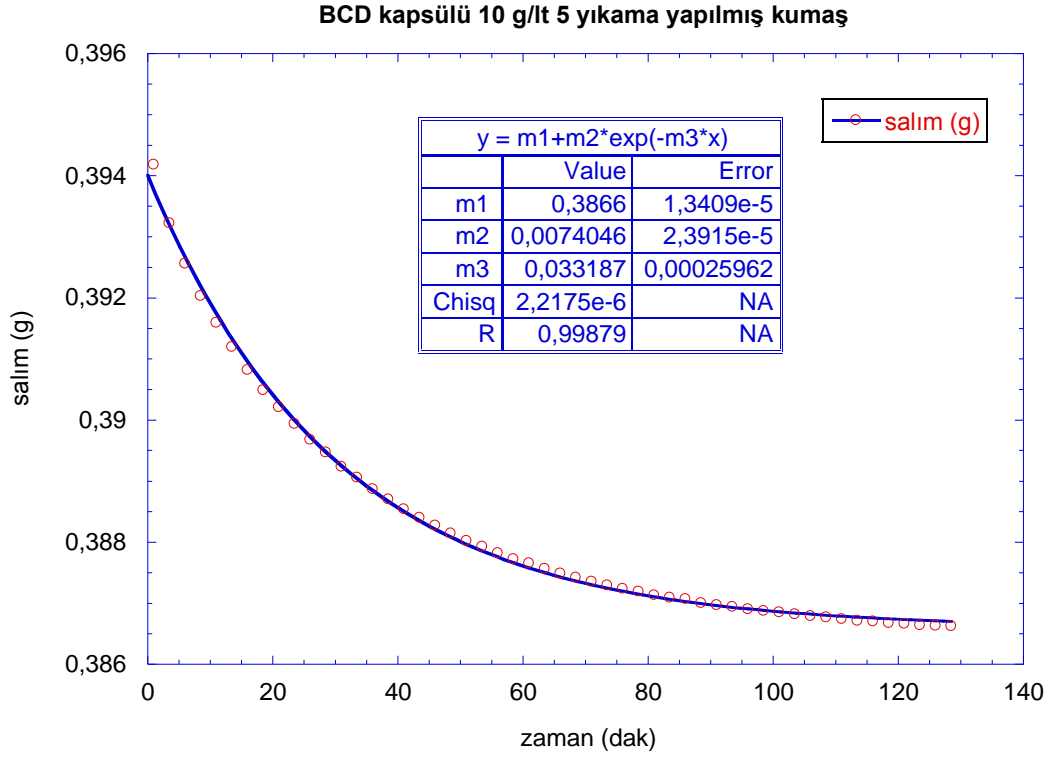
Şekil 3.32 40 g/l konsantrasyonda beta-siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaşa 5 yıkama yapıldığında elde edilen salım grafiği



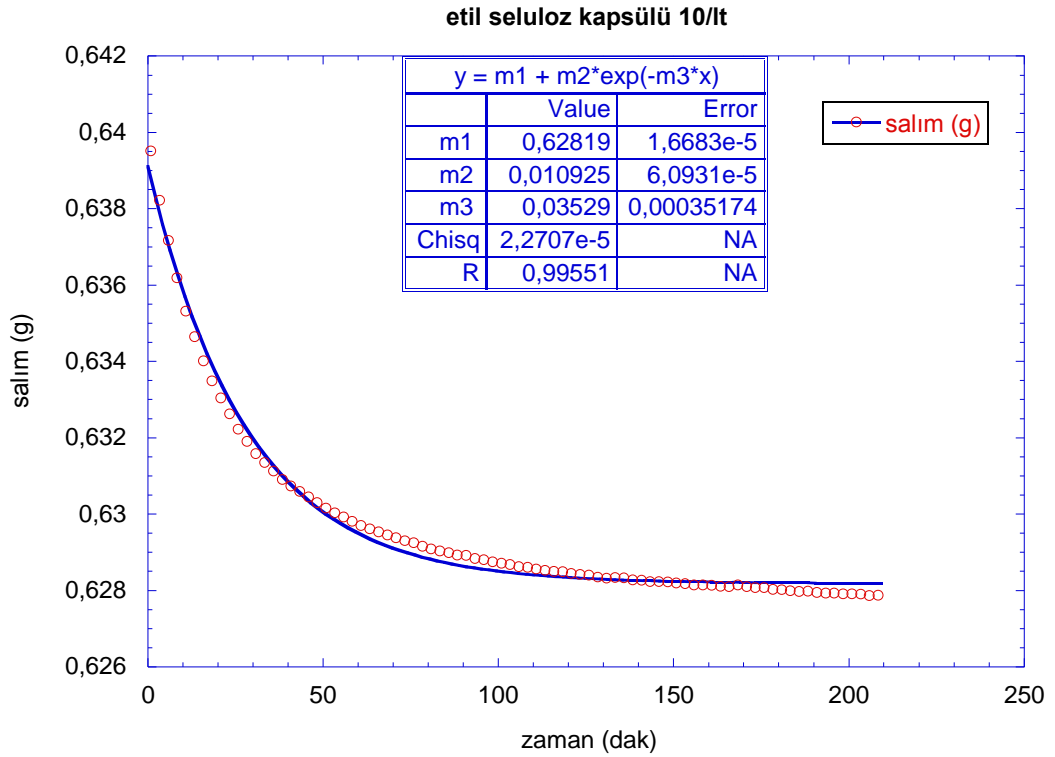
Şekil 3.33 10 g/l konsantrasyonda beta-siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaş



Şekil 3.34 10 g/l konsantrasyonda beta-siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaşa 1 yıkama yapıldığında elde edilen salım grafiği

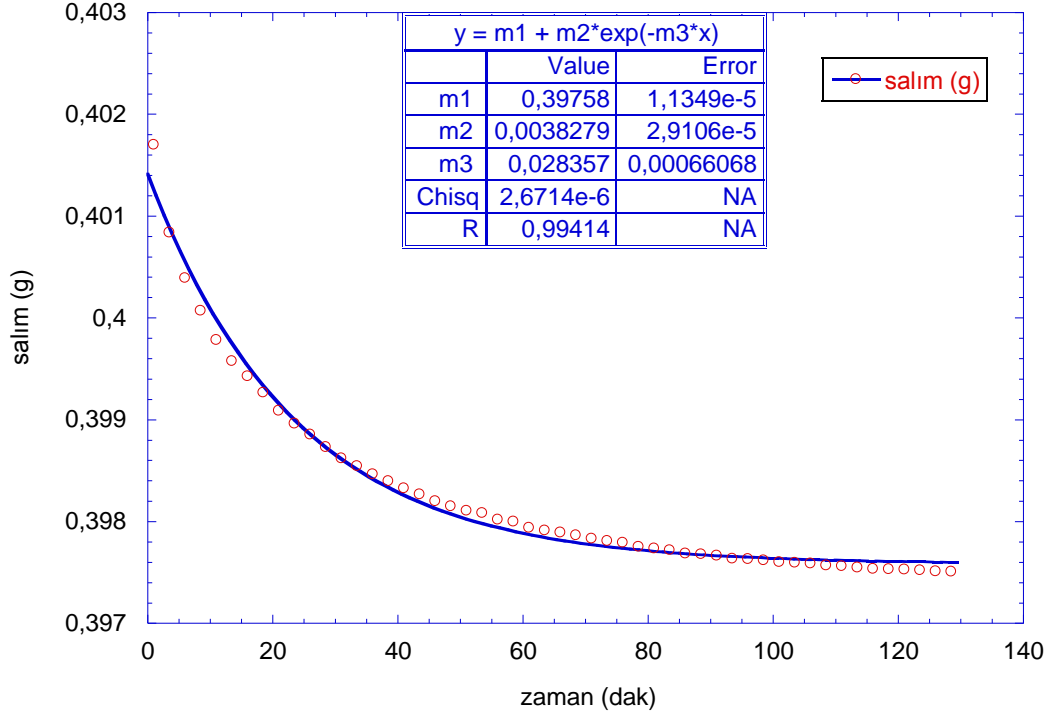


Şekil 3.35 10 g/l konsantrasyonda beta-siklodekstrin kapsülü emdirilmiş kumaşa 5 yıkama yapıldığında elde edilen salım grafiği



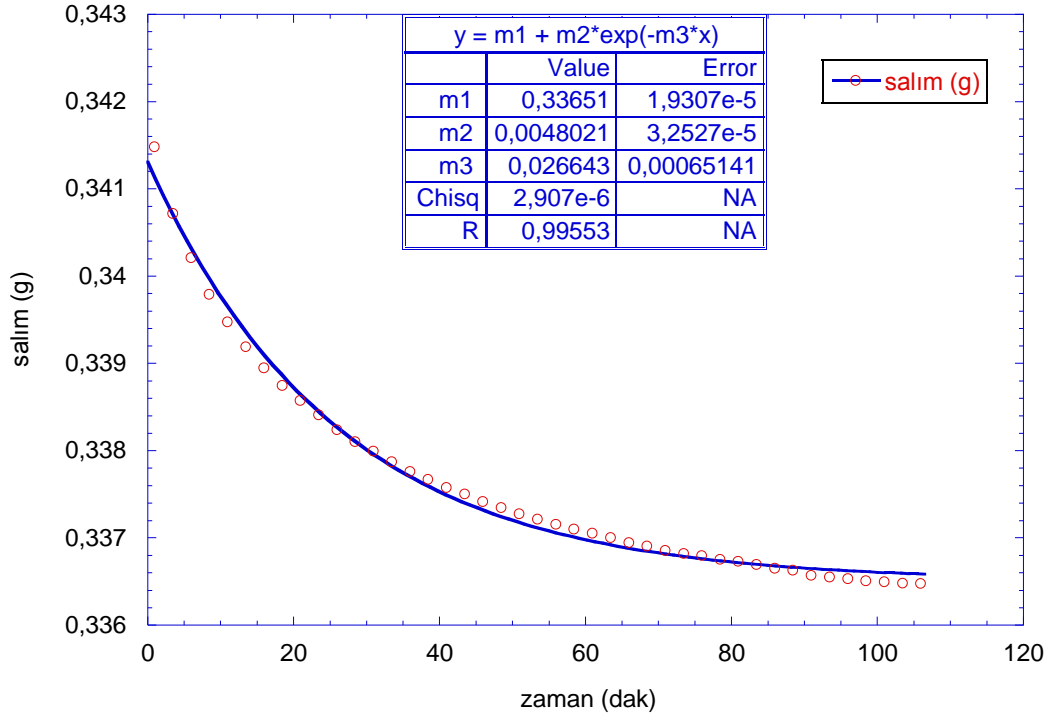
Şekil 3.36 10 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaş salım grafiği

etil seluloz kapsülü 10/lit + 1 yıkama yapılmış kumaş

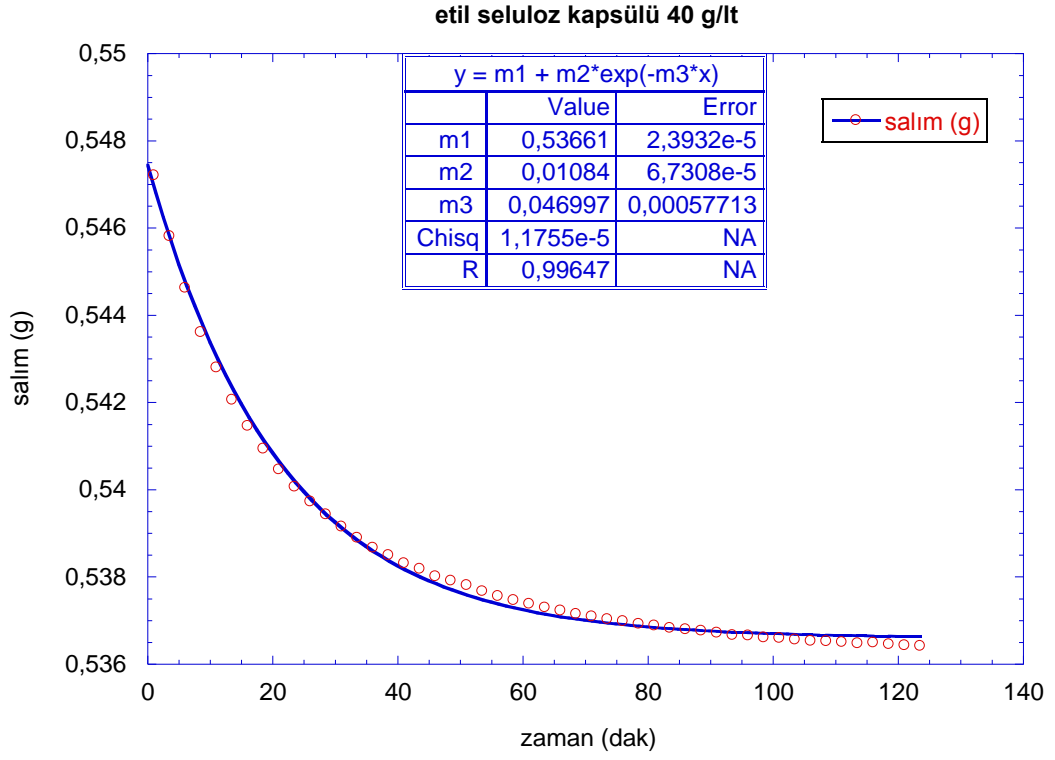


Şekil 3.37 10 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaşa 1 yıkama uygulandığında salım grafiği

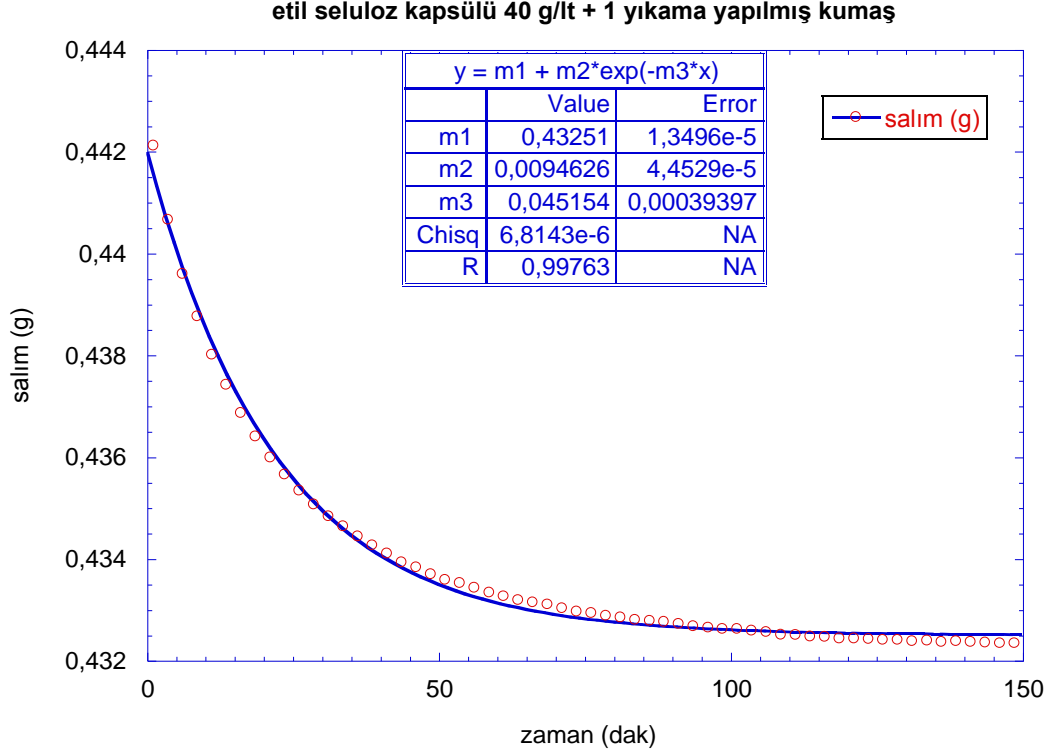
etil seluloz kapsülü 10/lit + 5 yıkama yapılmış kumaş



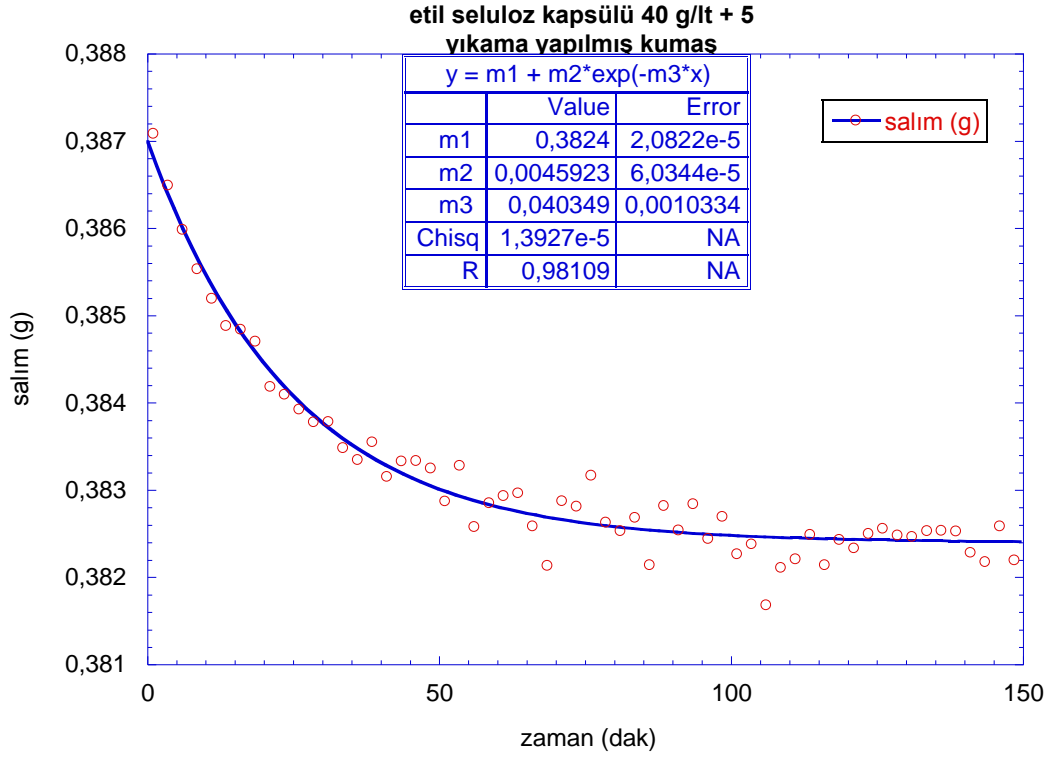
Şekil 3.38 10 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaşa 5 yıkama uygulandığında salım grafiği



Şekil 3.39 40 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaş salım grafiği



Şekil 3.40 40 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaşa 1 yıkama uygulandığında salım grafiği



Şekil 3.41 40 g/l konsantrasyonda mikrokapsül emdirilmiş kumaşa 5 yıkama uygulandığında salım grafiği

Tablo 3.5 Salım hızlarının karşılaştırılması

	10 g/ L konsantrasyonda emdirilmiş kumaş	40 g/ L konsantrasyonda emdirilmiş kumaş	10 g/ L konsantrasyonda emdirilmiş kumaş + 1 yıkama	10 g/ L konsantrasyonda emdirilmiş kumaş + 5 yıkama	40 g/ L konsantrasyonda emdirilmiş kumaş + 1 yıkama	40 g/ L konsantrasyonda emdirilmiş kumaş + 5 yıkama
Beta siklodekstrin kapsülleri koku salım hızı	0,042952	0,050997	0,035528	0,033187	0,046832	0,041237
Etilselüloz mikrokapsülleri koku salım hızı	0,03529	0,046997	0,028357	0,026643	0,045154	0,040349

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında koku veren uçucu yağ olarak portakal yağı etken maddesi kullanılmıştır. Portakal yağı etken maddesinin koaservasyon yöntemine göre etil selüloz esaslı mikrokapsülleri ve beta siklodekstrin ile 1:2 mol oranında yoğurma yöntemi esasına göre inklüzyon kompleksleri hazırlanmıştır. Mikrokapsüller ve inklüzyon kompleksleri %100 pamuklu örme kumaşa applike edilmiştir.

Etil selüloz esaslı mikrokapsüllerin ve beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinin gerçekleşme derecelerinin araştırılması amacıyla SEM, FTIR , XRD, GC- MS analizleri yapılmıştır. Kumaşa applike edilmiş mikrokapsüllerin ve moleküler kapsüllerin aplikasyon sonrası davranışları; yıkanmamış ve 5 defa yıkanmış kumaşlar üzerinden FTIR, XRD, SEM, GC- MS analizleri ve mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi yardımıyla incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda etil selüloz esaslı mikrokapsüllerin ve beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinin başarıyla gerçekleştirildiği görülmektedir.

Çalışmada etil selüloz esaslı mikrokapsül ve beta siklodekstrin moleküler kapsülü applike edilmiş yıkanmamış, 1 ve 5 yıkama yapılmış kumaşların koku salım davranışları mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi kullanılarak azot gazı varlığında kumaşın kokuyu bırakması sağlanarak, kumaşın ağırlığındaki değişime bağlı olarak salım davranışları da incelenmiştir. Ölçümler sonucunda beta siklodekstrin kapsüllerinin kokuyu bırakma hızlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca kumaşlardaki kapsül konsantrasyonu arttırıldığında, kumaşların kokuyu bırakma hızlarının yükseldiği görülmüştür. Yıkanmış kumaşlarda ise kumaşların kokuyu bırakma hızları daha düşük bulunmuştur. Mikrogram düzeyinde tartım yapan hassas terazi cihazının tekstilde koku salımının ölçülmesi amacıyla ilk defa kullanılması sebebiyle yapılan çalışma önem taşımaktadır.

Mikrokapsüllerin ve beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinin GC- MS analizleri sonucunda beta siklodekstrin moleküler kapsüllerinde tutulan portakal yağı etken madde miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Akçakoca, E.P. (2006). Siklodekstrinlerin inklüzyon kompleksleri. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 94-99.
- Avcı, A. ve Dönmez, S. (2010). Siklodekstrinler ve gıda endüstrisinde kullanımları. *Gıda*, 35(4), 305-312.
- Ayala-Zavala, J. ve Soto- Valdez, H. (2008) Microencapsulation of *cinnamon leaf (Cinnamomum zeylanicum)* and garlic (*Allium sativum*) oils in β - cyclodextrin , *J Incl Phenom Macrocycl Chem.* 60, 359–368.
- Andronie L., Panzaru, S., Cozar, O. ve Domşa, I. (2011) FTIR Spectroscopy for human colon tissue. *Romanian J. Biophys.* 21, 85-91
- Badulescu, R., Vivod, V. ve Voncina, B. (2008) Grafting of ethylcellulose microcapsules onto cotton fibres. *Carbohydrate Polymers.* 71, 85-91
- Bozkır, A. , Karataş, A. , Hasçıçek, C. (b.t) Farmasötik teknoloji deneysel uygulamalar kitabı (No:95) , Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, 20 Şubat 2012, <http://kitaplar.ankara.edu.tr/dosyalar/pdf/257.pdf>
- Barbosa-Canovas, G.V., Ortega-Rivas, E., Juliano, P. ve Yan, H. (2005). Encapsulation process. Food Powders; physical properties, *Processing and Functionality.* 199-221
- Bhandari, B. ve D'Arcy, B. (1998) Lemon oil to β - cyclodextrin Ratio Effect on the inclusion efficacy of β - cyclodextrin and the retention of oil volatiles in the complex. *J.Agric. Food Chem.* (46), 1494- 1499.
- Castillo- Herrera, G. ve Garcia-Fajardo, J. (2007) Extraction method that enriches phenolic content in *oregano (lippia graveolen)* essential oil, *Journal of Food Process Engineering.* 30, 661-669.

- Erkan, G. (2008). *Bazı anifungal ajanların mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine uygulaması*. Dokuz Eylül Üniversitesi Doktora Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 146 s.
- Evren, M. ve Tekgüler, B. (2012) Uçucu yağların antimikrobiyel özellikleri. *Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi*, 09, (3), 28-40
- Fang, Z. ve Bhandari, B. (2010) . Encapsulation of polyphenols- a review. *Trends in Food Science and Technology*. 21, 510-523.
- Gökmen, S., Palamutoğlu, R. ve Sarıçoban, C. (2012). Gıda Endüstrisinde Enkapsülasyon Uygulamaları. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* ,7, 36-50
- Ghosh, S.K. (2006). Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective , *Functional Coatings* . 3-527-31296-X
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A. ve Saurel, R. (2007). Applications of spray drying in microencapsulation of food ingredients. *Food Research International*, 40, 1107–1121.
- Gokulakumar, B. ve Narayanaswamy, R.(2008) FTIR Analysis of root rot disease in sesame (sesamum indicum). *Romanian J. Biophys.*, 18, 217-223
- Hu ,J., Xiao, Z., Zhou, R., Li, Z., Wang, M. ve Ma, S. (2011). Synthesis and characterization of polybutylcyanoacrylate-encapsulated rose fragrance nanocapsule. *Flavour and Fragrance Journal* , 26 , 162-173.
- Hong, K. ve Park, S. (1999) Preparation of polyurea microcapsules with different composition ratios: structures and thermal properties. *Materials Science and Engineering (A272)*, 418-421.
- Jun- xia, X. ve Hai-yan, Y. (2011). Microencapsulation of sweet orange oil by

- complex coaservation with soybean protein isolate/gum Arabic. *Food Chemistry* (125), 1267- 1272.
- Jacobson, M. (2005). *Advances in Host-Guest Chemistry*, 10 Mart 2012, <http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/studsemin/jacobson/jacobson-sem.pdf>
- Kim, J. ve Marshall, M. (1995) Antibacterial activity of some essential oil components against five foodborne pathogens. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 2839-2845
- Lee, J., K., Yang, N.,C., Choi , H., W. ve Suh, D., H. (2003). The fluorescent effects on the *N*-Substituents of polyarylenevinylenes having 1,2 diphenylmaleimide moieties. *Macromolecular Research*, 11, 92-97
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J. ve Desorbry, S. (2006) Flavour encapsulation and controlled release- a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 1-21
- Mourtzinos I, Kalogeropoulos N, Papadakis S, Konstantinou K ve Karathanos V. (2008). Encapsulation of nutraceutical monoterpenes in β -cyclodextrin and modified starch. *J Food Sci*, 73(1), 89-94.
- Montazer, M. ve Jolaei, M. (2010). Novel spacer three-dimensional polyester fabric with β - cyclodextrin and butane tetra carboxylic acid. *The Journal of The Textile Institute* , 101, 165-172 .
- Monllor, P., Bonet, M., Cases, F. (2007). Characterization of the behavior of flavor microcapsules in cotton fabrics. *European Polymer Journal* (43), 2481- 2490.
- Martel, B., Morcellet,M., Ruffin, D., Ducoroy, L. (2002) Finishing of polyester fabrics with cyclodextris and polycarboxylic acids as crosslinking agents. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 44, 443-446

- Martel, B., Weltrowski, M. ve Ruffin, D. (2002). Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: study of the process parameters. *Journal of Applied Polymer Science* , 83, 1449- 1456
- Mirabedini, S.M. ve Dutil, I. (2012). Preparation and characterization of eth cellulose – based core –shell microcapsules containing plant oils, colloids and surfaces. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 394, 74- 84.
- Nannapaneni, R., Chalova, V. ve Crandall, P. (2009). Campylobacter and arcobacter species sensitivity to commercial orange oil fractions. *International Journal of Food Microbiology*, 129, 43-49.
- Otadi, M. ve Zabihi, F. (2011). Vitamin E microcapsulation by ethylcellulose through emulsion solvent evaporation technique; an operational condition study. *World Applied Science Journal*, 14, 20-25
- Okur , S. ve Ocakoglu , K. (2011). New approach for consideration of adsorption/ desorption data, *Commun Nonlinear Sci Numer Simulat*, 16, 4643-4648
- Övez, B. ve Yüksel, M. (2002). Parfümlerin çapraz bağlı mikrokapsüllerden yavaş salgılanmaları. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 43, 2002, 26-29
- Padukka, I. ve Bhandri. (1999). Evaluation of various extraction methods of encapsulated oil from β - cyclodextrin- lemon oil complex powder. *Journal of Food Composition and Analysis*, (13), 59-70
- Risch S.J. ve Reineccius G.A. (1987). *Flavor encapsulation*.,13 Mart 2012 <http://naldc.nal.usda.gov/download/24095/PDF>
- Rajewski R ve Stella V. (1996) . Pharmaceutical applications of cyclodextrins. 2. In vivo drug delivery. *J Pharm Sci*, 85(11), 1142-1169.

- Rao, J. ve McClements, D.J. (2011). Food-grade microemulsions, nanoemulsions and emulsions: fabrication from sucrose monopalmitate. *Food Hydrocolloids*, 25,1413-1423.
- Rodrigues, S.N ve Martins, I.M. (2009) . Microencapsulated perfumes for textile application. *Chemical Engineering Journal* , 149, 463-472.
- Specos, M. ve Escobar, G. (2010) . Aroma finishing of cotton fabrics by means of microencapsulation techniques, *Journal of Industrial Textiles*, 40 (13).
- Schelz, Z., Molnar, J. ve Hohmann, J. (2006). Antimicrobial and antiplasmid activities of essential oils. *Fitoterapia*, 77, 279- 285
- Szejtli J. (1998) . Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem Rev*, 98, 1743-1753.
- Szejtli J. (1997) . Utilization of cyclodextrins in industrial products and processes. *J Mater Chem*, 7(4), 575- 587.
- Szejtli J. (2004) . Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure Appl Chem*, 76, 1825-1845.
- Singh, M., Sharma, R. ve Banerjee, U.C. (2002). Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnological Advances*, 20, 341-359
- Tian, Xiang- Nan ve Jiang ,Z. (2008). Inclusion interactions and molecular microcapsule of salvia sclares L. essential oil with β -cyclodextrin derivatives. *European Food Research and Technology* , 227, 1001-1007
- Tarhan, Ö., Gökmen, V., Harsa, Ş. (2010). Nanoteknolojinin gıda bilimi ve teknolojisi alanındaki uygulamaları. *Gıda*, 35(3), 219-225.

- Toro- Sanchez, C. ve Ayala- Zavala, J.F. (2010). Controlled release of antifungal volatiles of thyme essential oil from β - cyclodextrin capsules,. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* , 67, 431–441
- Veen, B., Uitdehaag J., Dijkstra, B. ve Dijkhuizen L. (2000) , Engineering of cyclodextrin glycosyltransferase reaction and product specificity. *Biochim Biophys Acta*, 1543, 336-360.
- Voncina, B. ve Marechal, A. (2004). Grafting of cotton with β - cyclodextrin via Poly (carboxylic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1323- 1328.
- Voncina, B., Vivod, V. ve Chen, W. (2009). Surface modification of PET fibres with the use of β - cyclodextrin, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 3891-3895.
- Wang, Y. ve Jiang, Z.,(2009). Complexation and molecular microcapsules of *Litsea cubeba* essential oil with β - cyclodextrin and its derivatives. *Eur Food Res Technol*, 228, 865- 873.
- Wang, J., Zheng, W. ve Song, Q. (2009). Preparation and characterization of natural fragrant microcapsules, *Journal of Fibre Bioengineering and Informatics*, 1, 293-300
- Yeo, Y., Bellas, E., Firestone, W. (2005). Complex coacervates for thermally sensitive controlled release of flavor compounds, *J.Agric Food Chem.* , 53, 7518-7525