

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KOMPLEKS KOASERVASYON YÖNTEMİ İLE SIĞLA
(*LIQUIDAMBAR ORIENTALIS* MILLER) YAĞININ JELATİN
VE ARAP ZAMKI İLE MİKROENKAPSÜLASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞEYMA ÇAĞLAR

DENİZLİ, KASIM - 2022

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**KOMPLEKS KOASERVASYON YÖNTEMİ İLE SIĞLA
(*LIQUIDAMBAR ORIENTALIS* MILLER) YAĞININ JELATİN
VE ARAP ZAMKI İLE MİKROENKAPSÜLASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞEYMA ÇAĞLAR

DENİZLİ, KASIM - 2022

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinasyon Birimi tarafından 2021FEBE074 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

ŞEYMA ÇAĞLAR

ÖZET

KOMPLEKS KOASERVASYON YÖNTEMİ İLE SIĞLA (*LIQUIDAMBAR ORIENTALIS* MILLER) YAĞININ JELATİN VE ARAP ZAMKI İLE MİKROENKAPSÜLASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ŞEYMA ÇAĞLAR
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI:DR. ÖĞR. ÜYESİ DENİZ AKIN ŞAHBAZ)

DENİZLİ, 2022

Mikroenkapsülasyon teknolojisi günümüzde gıda, tarım, ilaç, kozmetik, tekstil gibi birçok alanda kullanılan, ince bir kaplama materyali ya da kabuk malzeme filmi ile ufak katı parçacıkların, sıvıların veya gaz kabarcıklarının kaplanması işlemidir. Yapılan bu tez çalışmasında kimyasal yöntemlerden biri olan kompleks koaservasyon yöntemi ile sığla yağının jelatin ve Arap zamkı kullanılarak mikroenkapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsüllerin yüzey yağ, toplam yağ ve enkapsülasyon etkinliği üzerine ultrasonikasyon süresi, jelatin:Arap zamkı oranı, çekirdek materyali miktarı, çapraz bağlayıcı türü ve çapraz bağlayıcı miktarının etkisi incelenmiştir. En yüksek enkapsülasyon etkinlik değerine (%95,28) sahip mikrokapsüllerin sentez koşulları; 20 dakika ultrasonikasyon süresi, 6:1 jelatin:Arap zamkı oranı, 5 g sığla yağı, 5 g glutaraldehit çapraz bağlayıcı olarak belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin karakterizasyon çalışmaları için FESEM, FTIR, TGA, DSC ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, mikrokapsüllerin zamana bağlı sığla yağı salım davranışları incelenmiş olup, salım verilerinin Korsmeyer-Peppas kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. Mikrokapsüllerin antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesinde *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal etkinliği ASTM 2149 test standardına göre kantitatif olarak değerlendirilmiş ve mikrokapsüllerin yüksek antibakteriyel özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak sığla yağının jelatin ve Arap zamkı doğal polimerleri ile başarılı bir şekilde kapsüllendiğini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Mikrokapsül, Kompleks koaservasyon, Sığla yağı, Jelatin, Arap zamkı.

ABSTRACT

MICROENCAPSULATION OF SWEETGUM (*LIQUIDAMBAR ORIENTALIS* MILLER) OIL WITH GELATIN AND GUM ARABIC BY COMPLEX COACERVATION METHOD

MSC THESIS

ŞEYMA ÇAĞLAR

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMICAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASST. PROF. DR. DENİZ AKIN ŞAHBAZ)

DENİZLİ, 2022

Microencapsulation technology is a process of coating small solid particles, liquids or gas bubbles with a thin coating material or shell material film, which is used in many fields such as food, agriculture, medicine, cosmetics, and textiles. In this thesis, microencapsulation of sweetgum oil using gelatin and gum arabic was carried out with the complex coacervation method, which is one of the chemical methods of microencapsulation. The effects of ultrasonication time, gelatin:gum Arabic ratio, core material amount, crosslinker types and crosslinker amounts on surface oil, total oil and encapsulation efficiency of the microcapsules were investigated. The synthesis conditions of microcapsules with the highest encapsulation efficiency value (95.28%) were determined by 20 minutes of ultrasonication time, 6:1 of gelatin: gum Arabic mass ratio, 5 g of sweetgum oil, 5 g of glutaraldehyde crosslinker. For characterization studies of microcapsules, FESEM, FTIR, TGA, DSC and XRD analyzes were performed. In addition, the time-dependent sweetgum oil release behavior of the microcapsules was examined and it was found that the release data were fitted to Korsmeyer-Peppas kinetic model. In order to determine the antimicrobial activity of the microcapsules, the antimicrobial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria was quantitatively evaluated according to the ASTM 2149 test standard and it was determined that the microcapsules showed high antibacterial properties. The obtained results showed that sweetgum oil was successfully encapsulated with gelatin and gum Arabic natural polymers using the complex coacervation method.

KEYWORDS: Microcapsule, Complex coacervation, Sweetgum oil, Gelatin, Gum Arabic.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
2. MİKROENKAPSÜLASYON TEKNOLOJİSİ	3
2.1 Mikroenkapsülasyon Teknolojisinin Amacı.....	5
2.2 Mikroenkapsülasyon Teknolojisinin Kullanım Alanları	5
2.3 Mikroenkapsülasyon Sentez Yöntemleri.....	6
2.3.1 Kompleks Koaservasyon Yöntemi.....	7
2.4 Kaplama Materyalleri	9
2.4.1 Jelatin	9
2.4.2 Arap Zamkı	10
2.5 Esansiyel Yağlar	12
2.5.1 Sığla (<i>Liquidambar orientalis</i>) Yağı.....	14
3. LİTERATÜR ÖZETLERİ	17
4. YÖNTEM	21
4.1 Mikrokapsül Sentez ve Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar.....	21
4.2 Mikrokapsül Sentez ve Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.....	23
4.3 Sığla Yağı İçeren Jelatin:Arap Zamkı Mikrokapsüllerin Sentezi.....	27
4.4 Sığla Yağı İçeren Jelatin:Arap Zamkı Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu	30
4.5 Mikrokapsüllerin Yüzey Yağ, Toplam Yağ Miktarlarının Belirlenmesi ve Enkapsülasyon Etkinliğinin Hesaplanması	31
4.6 Sığla Yağının Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS Analizi) Karakterizasyonu	32
4.7 Mikrokapsüllerin Zamana Bağlı Sığla Yağı Salımlarının Belirlenmesi	32
4.8 Mikrokapsüllerin Antibakteriyel Aktivite Testi	33
4.9 Antioksidan Aktivite Analizi.....	34
5. BULGULAR	36
5.1 Mikrokapsüllerin Yüzey Yağ, Toplam Yağ Miktarları ve Enkapsülasyon Etkinliği	36
5.2 FTIR Analizi	39
5.3 TGA Analiz Sonuçları	48
5.4 DSC Analiz Sonuçları.....	54
5.5 XRD Analiz Sonuçları	57
5.6 Antioksidan Analiz Sonuçları.....	58
5.7 FESEM Görüntüleri.....	59
5.8 Sığla Yağının GC-MS Analizi.....	60

5.9 Salım Davranışları	62
5.10 Antimikrobiyal Aktivite Testleri	65
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
7. KAYNAKLAR	71
8. ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: Mikrokapsül yapısı. (1) Duvar malzemesi, (2) çekirdek malzemesi, (3)mikrokapsül.	3
Şekil 2. 2: Mikrokapsül yapıları.....	3
Şekil 2. 3: Mikroenkapsülasyon teknolojisinin kullanım alanları	5
Şekil 2. 4: Mikroenkapsülasyon sentez yöntemleri.	6
Şekil 2. 5: Kompleks koaservasyon yönteminin şematik gösterimi	8
Şekil 2. 6: Jelatinin yapısı	9
Şekil 2. 7: Akasya ağacı, Arap zımkı (Acacia senegal)	11
Şekil 2. 8: Arap zımkının (a) arabinogalaktan (polisakkarit) ve (b) glikoprotein yan dalının kimyasal yapısı	12
Şekil 2. 9: Uçucu yağ elde edilirken kullanılan yöntemler	13
Şekil 2. 10: Sığla ağacı yaprakları.	14
Şekil 2. 11: Sığla ağacı gövdesi.	14
Şekil 2. 12: Sığla yağının bazı bileşenleri.....	16
Şekil 4. 1: Troloks standart çözeltilerinin kalibrasyon grafiğı.	35
Şekil 5. 1: Sığla yağı, jelatin ve Arap zımkı FTIR spektrumları.....	40
Şekil 5. 2: Farklı jelatin:Arap zımkı oranlarında sentezlenen mikrokapsüllerin FTIR spektrumları.	42
Şekil 5. 3: Farklı ultrasonikasyon sürelerinde sentezlenen mikrokapsüllerin FTIR spektrumları.	43
Şekil 5. 4: Farklı miktarlarda sığla yağı kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin FTIR spektrumları.	44
Şekil 5. 5: En yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip glutaraldehit ile çapraz bağılı mikrokapsül ve genipin ile çapraz bağılı nanokapsüllere ait FTIR spektrumları.	46
Şekil 5. 6: Sığla yağı, jelatin ve Arap zımkına ait TGA termogramları.....	48
Şekil 5. 7: Farklı jelatin:Arap zımkı oranlarında sentezlenen mikrokapsüllerinin TGA termogramları.	50
Şekil 5. 8: Farklı ultrasonikasyon sürelerinde sentezlenen mikrokapsüllerin TGA termogramları.	50
Şekil 5. 9: Farklı miktarlarda sığla yağı kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin TGA termogramları.....	51
Şekil 5. 10: Glutaraldehit ile çapraz bağılı mikrokapsül ve genipin ile çapraz bağılı nanokapsüllere ait TGA termogramları.....	53
Şekil 5. 11: Jelatin, Arap zımkı, sığla yağı, 6J/AZ-5SY-20t-5GA mikrokapsüllerine ve 6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanokapsüllerine ait DSC termogramları.	54
Şekil 5. 12: Jelatin, Arap zımkı, sığla yağı ve en yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip mikrokapsüllere ait XRD spektrumları.....	57
Şekil 5. 13: Glutaraldehit ile çapraz bağılı mikrokapsülün SEM görüntüleri.....	59
Şekil 5. 14: Genipin ile çapraz bağılı nanokapsüllerin SEM görüntüleri (a) 85.00 KX, (b) 45.00 KX.	60
Şekil 5. 15: Sınnamit sınnamat kimyasal yapısı.	61
Şekil 5. 16: Mikrokapsüllerin deneysel veri, Korsmeyer-Peppas ve Higuchi kinetik modellerine göre zamana bağılı sığla yağı salım davranışları. 63	63

Şekil 5. 17: (a) *Staphylococcus aureus* bakterisi kullanılan mikrokapsül solisyonlu petri kabı, (b) *Escherichia coli* bakterisi kullanılan mikrokapsül solisyonlu petri kabı. 65

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2. 1: Mikrokapsülleme işleminde kullanılan polimerler	4
Tablo 2. 2: Koaservasyon yöntemiyle sentezlenen mikrokapsüllerin kabuk malzemeleri	9
Tablo 3. 1: Koku yayan tekstil malzemeleri uygulamalarına yönelik literatür çalışmaları	19
Tablo 3. 2: Antibakteriyel tekstil malzemeleri uygulamalarına yönelik literatür çalışmaları	20
Tablo 3. 3: Termal izolasyon sağlaması uygulamalarına yönelik literatür Çalışmaları	20
Tablo 3. 4: Renk değişimi sağlaması uygulamalarına yönelik literatür çalışmaları	20
Tablo 4. 1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve yapıları.....	22
Tablo 4. 2: Tez çalışmalarında kullanılan cihazlar.....	23
Tablo 4. 3: Mikrokapsüllerin karakterizasyon çalışmasında kullanılan cihazlar	26
Tablo 4. 4: Mikrokapsül sentezinde uygulanan proses parametreleri.	29
Tablo 5. 1: Farklı parametreler sonucu sentezlenen mikrokapsüllerin toplam, yüzey yağ miktarı ve enkapsülasyon etkinliği sonuçları.....	38
Tablo 5. 2: Sığla yağı, jelatin, Arap zıncığı, 6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanokapsül ve 6J/AZ-5SY-20t-5GA mikrokapsüller ait DSC termogramlarında gözlemlenen pik sıcaklıklar ve entalpi değişiklikleri	55
Tablo 5. 3: Sığla yağına ait uçucu kimyasal bileşenler.	61
Tablo 5. 4: Mikrokapsüllerden sığla yağının salımına ait Korsmeyer-Peppas ve Higuchi kinetik model parametreler	64
Tablo 5. 5: <i>Staphylococcus aureus</i> bakterisi üzerindeki antibakteriyel aktivite.	66
Tablo 5. 6: <i>Escherichia coli</i> bakterisi üzerindeki antibakteriyel aktivite.....	66

SEMBOL LİSTESİ

FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
STA	: Simultane Termal Analiz
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
GC-MS	: Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrofotometresi
UV/Vis	: Ultraviyole ve Görünür Işık Absorbsiyon Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
XRD	: X-Işını Kırınımı
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
SY	: Sığla Yağı
J	: Jelatin
AZ	: Arap Zamkı
GA	: Glutaraldehit
G	: Genipin
t	: Ultrasonikasyon süresi
°C	: Santigrat derece
mL	: Mililitre
2θ	: XRD Kırılma açısı
Å	: Angström
λ	: Dalga boyu
rpm	: Rotor dönüş hızı
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
cm	: Santimetre
g	: Gram
Da	: Dalton

ÖNSÖZ

Tezimin her aşamasında büyük ilgi ve anlayış göstererek beni destekleyen, değerli bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren çok değerli ve sevgili danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Deniz AKIN ŞAHBAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında karşılaşmış olduğum sorunlar da yol gösteren, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan çok değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Arzu YAKAR ve Sayın Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında Pamukkale Üniversitesi İleri Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (İLTAM)'nde analizlerimi yapan ve bilgilerini paylaşan benimle değerli hocalarıma destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında FTIR, TGA ve DSC analizlerinin yapılmasına olanak sağlayan ve analiz sonuçlarının yorumlanmasında desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Dr. Ahmet ERDEM'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım için ultrasonikatör cihazını kullanma olanağı sağlayan ve değerli bilgilerini paylaştığı için Pamukkale Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nden Sayın Arş. Gör. İnan AĞIR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında değerli bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen İzmir Ege Üniversitesi Fen Fakültesi EGEMİKAL Analiz Laboratuvarı'nda görevli olan değerli hocalarıma ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin 2021FEBE074 numaralı Bilimsel Arştırma Projesi (BAP) ile desteklenmesindeki katkılarından dolayı Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her zaman desteğini gördüğüm değerli arkadaşlarıma ve hayatımın vazgeçilmez parçası olan çok değerli, sevgili AİLEM'e sonsuz teşekkür eder ve tezimi onlara atfederim.

Şeyma ÇAĞLAR
DENİZLİ, 2022

1. GİRİŞ

Mikroenkapsülasyon, ince bir kaplama materyali ya da kabuk malzemesi filmi ile minik katı parçacıkların, sıvıların veya gaz kabarcıklarının kaplanması işlemidir (Thies 2003). Mikroenkapsülasyon yöntemi gıda (Tang ve diğ. 2020; Ma ve diğ. 2019; Li ve diğ. 2021; Mu ve diğ. 2022), tarım (Katsumi ve diğ. 2021), kozmetik (Yingngam ve diğ. 2019; Wang ve diğ. 2022), tekstil (Hu ve diğ. 2021; Azizi ve diğ. 2014; He ve diğ. 2020) sektörü gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Mikroenkapsülasyon teknolojisinin kullanım amacı çekirdek malzemenin çevresel koşullardan korunmasını sağlamak ve aynı zamanda kontrollü salımını gerçekleştirebilmektir. Mikroenkapsülasyon teknolojisi ilaç (Jalali-Jivan ve diğ. 2022), vitamin (Maurya ve diğ. 2020) çekirdek malzemelerinin kullanılmasının yanısıra esansiyel yağların mikrokapsüllenmesinde de kullanılmaktadır.

Esansiyel yağlar, bitkilerin kök, gövde gibi kısımlarının damıtma, presleme ya da ekstraksiyonu ile elde edilen, oda sıcaklıklarında sıvı halde bulunan aromatik uçucu sıvılardır (Akın Şahbaz 2021). Uçucu lipofilik bileşiklerden oluşan esansiyel yağlar, kimyasal, fonksiyonel, antimikrobiyal ve antioksidan özellikleri nedeniyle gıda, kozmetik ve tekstil ürünlerinde kullanılmaktadır. Ancak, uçucu yağların çoğu bileşeni ışığa, oksijene, yüksek sıcaklıklara, bağıl neme maruz bırakıldığında bozunur ve bu da oksidasyon gibi istenmeyen reaksiyonlara neden olabilir. Mikroenkapsülasyon teknolojisi, fiziksel ve kimyasal stabiliteyi artırmanın, termal bozulmayı önlemenin en umut verici yollarından biridir. Bu teknoloji esansiyel yağların istenmeyen reaksiyonlardan korunmasını ve ayrıca aktif bileşenlerin kontrollü salımını sağlar (Bakry ve diğ. 2016).

Sığla esansiyel yağı, Muğla ilinde yetişen endemik bir tür olan Hamamelidaceae familyasına ait sığla ağaçlarından (*Liquidambar Orientalis* L.) hasat edilir (Yanık ve diğ. 2016). Sığla yağı, Anadolu sığla ağacının gövdesinin yaralanması ile elde edilmesi sonucu bazı cilt hastalıklarının (Lee ve diğ. 2009), peptik ülserlerin (Licá ve diğ. 2018) tedavisinde faydası olduğu düşünüldüğü için yüzyıllardır geleneksel tıpta kullanılmıştır (Ustaoglu 2019). Yüksek antioksidan, antifungal,

sindirim uyarıcı, antiviral, antiseptik, antitoksijenik, antibakteriyel, insektisidal, antiparazit, antienflamatuar (Bosnalı ve Özdestan Ocak 2019) özellikleri, sığılanın yara örtü malzemesi (Demir ve diğ. 2022), doku mühendisliği (Demir ve diğ. 2022), kozmetik ve ilaç endüstrisi (Licá ve diğ. 2018) dahil olmak üzere çok çeşitli potansiyel uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

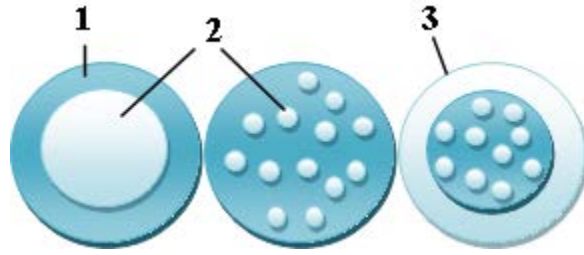
Esansiyel yağların mikroenkapsülasyonuna yönelik literatür çalışmalarında sarı kantaron yağı (Barut 2019), nar çekirdeği yağı (Yüce 2020), nane yağı (Dong ve diğ. 2011; Doğan 2019), portakal yağı (Hai-yan ve diğ. 2011), ardıç meyvesi (Bajac ve diğ. 2022), zencefil (Wirjosentono ve Marpaung 2020), tarçın (Makimori ve diğ. 2020), kekik (Hernández-Nava ve diğ. 2020), brucea javanica (Hu ve diğ. 2016), *Zataria multiflora* Boiss (Khatibi ve diğ. 2021) ve gülün (Qui ve diğ. 2022) mikroenkapsülasyonuna yönelik çalışmalar olduğu görülmüştür. Ülkemiz için ekonomik bir değere sahip olan sığıla yağının mikroenkapsülasyonuna yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu tez çalışması kapsamında sığıla yağının kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak Arap zamkı ve jelatin ile mikroenkapsülasyonu ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Mikroenkapsüllerin sentezi sırasında ultrasonikasyon süresi, kaplama materyal oranı (jelatin:Arap zamkı), çekirdek materyal (sığıla yağı) miktarı, çapraz bağlayıcı miktarının yüzey yağ, toplam yağ ve enkapsülasyon etkinliği üzerine etkileri incelenmiştir. Mikroenkapsüllerin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılar genellikle toksik özellik göstermektedir. Bu tez çalışmasında glutaraldehitin yanı sıra doğal bir çapraz bağlayıcı olan genipin kullanılmıştır. Ayrıca, elde edilen mikroenkapsüllerin morfolojik, kimyasal ve termal özellikleri belirlenmiş olup, en yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip mikroenkapsülün salım davranışları incelenmiştir. Mikroenkapsüllerin gram negatif *Escherichia coli* ve gram pozitif *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri ASTM 2149 standardına göre değerlendirilmiştir.

Yapılan bu tez çalışması ile antimikrobiyal, antioksidan, antitoksijenik, antifungal özellik gösteren sığıla yağının enkapsülasyon tekniği ile hem hava ve çevre koşullarından korunabileceği hem de kontrollü salınımının gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Geliştirilen bu mikro ve nanokapsüller medikal tıp, kozmetik, parfümeri ve eczacılık vb. alanlarda geniş kullanım potansiyeline sahip olup, kapsüllerin ticari ürüne dönüşmesinin ülke ekonomisine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

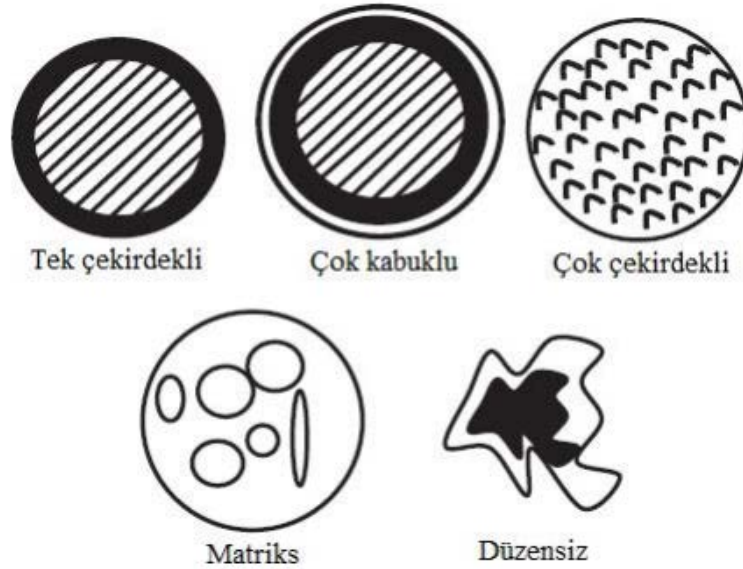
2. MİKROENKAPSÜLASYON TEKNOLOJİSİ

Mikroenkapsülasyon sıvı, gaz ya da katı formda bulunan öz maddenin (esansiyel yağ, ilaç, protein, boya, kozmetik vb.), bir kabuk (kaplama maddesi) içerisinde (doğal polimerler, sentetik polimerler vb.) tutulması, hapsedilmesi işlemidir. Kapsüllenecek olan etken maddeye çekirdek, öz, iç faz veya dolgu, kaplama maddesine ise membran, çeper, kabuk ya da duvar malzemesi adı verilir (Erkan 2008; Kandemir 2020). Şekil 2.1’de mikrokapsül yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2. 1: Mikrokapsül yapısı. (1) Duvar malzemesi, (2) çekirdek malzemesi, (3) mikrokapsül (Bosnalı ve Özdestan Ocak 2019).

Mikrokapsüller yapılarına göre farklı sınıflandırılabilir. Şekil 2.2’de mikrokapsüllerin yapılarına göre sınıflandırılması gösterilmektedir (Kandemir 2020).



Şekil 2. 2: Mikrokapsül yapıları (Kandemir 2020).

Mikrokapsüllerin oluşumunda çekirdek ve duvar malzemeleri önemli rol oynamaktadır. Çekirdek materyali yaygın olarak kokular, esansiyel yağlar, faz değiştiren maddeler, ilaçlar, gıda maddeleri, tıbbi ve aromatik bitkilerde kullanılmaktadır (Bostanlı ve Özdehan Ocak 2019; Kandemir 2020).

Mikroenkapsülasyon teknolojisinde kullanılan kabuk malzeme;

- Çekirdek maddeye karşı inert olmalıdır,
- Çekirdek maddesi ile uyumlu olmalıdır,
- Çekirdek malzemeyi stabilize hale getirmelidir,
- Ekonomik ya da temin edilebilmesi kolay olmalıdır,
- Belirli şartlarda kontrollü salımı gerçekleştirebilmesi gibi özellikleri içermelidir.

Mikrokapsülleme işleminde kabuk malzeme olarak kullanılan polimerler Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2. 1: Mikrokapsülleme işleminde kullanılan polimerler (Bosnalı ve Özdehan Ocak 2019).

Doğal Polimerler	Sentetik Polimerler	Yarı Sentetik Polimerler
Agar	Akrilik polimerler	Selüloz asetat
Albumin	Alifatik poliesterler	Etil selüloz
Aljinat	Karboksimetil selüloz	Hidroksipropil selüloz
Arap Zamkı	Polietilen glikol	
Dekstran	Poliamidler	
Gluten	Poli orto esterler	
Jelatin	Poliüretanlar	
Kazein	Polilizin	
Kitozan	Polistiren	
Kollajen	Polivinil alkol	
Nişasta	Polivinilpirolidon	
Mum	Selüloz ve selüloz türevleri	
Pektin	Silikonlar	
Zein	Şellak	

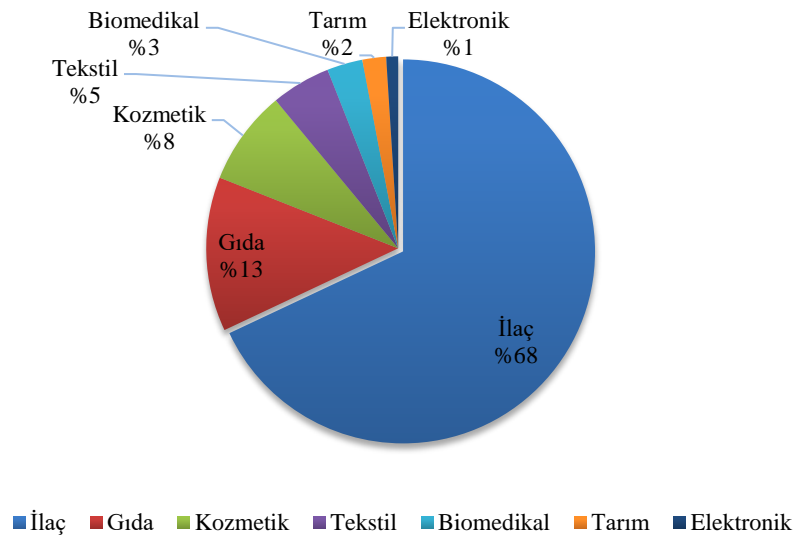
2.1 Mikroenkapsülasyon Teknolojisinin Amacı

Mikroenkapsülasyon teknolojisinin kullanım amacı, kaplaması yapılacak maddenin fiziksel ve kimyasal etkenlere (nem, sıcaklık, ışık ve hava gibi) karşı korunması, taşınmasının kolay olması (Koç ve diğ. 2010; Kandemir 2020), istenilmeyen etkilerin ortadan kaldırılması, raf ömrünün uzatılması, depolama ve taşıma sürelerinde karşılaşılabilecek herhangi bir problemi en aza indirebilmektir (Bosnalı ve Özdehan Ocak 2019).

2.2 Mikroenkapsülasyon Teknolojisinin Kullanım Alanları

Mikroenkapsülasyon teknolojisinin yaygın olarak kullanıldığı birçok endüstriyel kullanım alanı bulunmaktadır. Mikroenkapsülasyon katma değeri yüksek ürünler elde etmek için kullanılan, teknik bir yöntemdir.

Şekil 2.3'te mikroenkapsülasyon teknolojisinin kullanım alanları verilmiştir. Farklı uygulama alanlarında kullanılan mikroenkapsülasyon teknolojisi %68'lik dilimiyle ilaç sektöründe en çok kullanım alanına sahiptir. %13'lük dilimle gıda sektörü ve %8'lik dilimle kozmetik sektöründe kullanılan mikroenkapsülasyon teknolojisinin, en düşük kullanım alanı %1'lik dilimle elektronik sektördür.



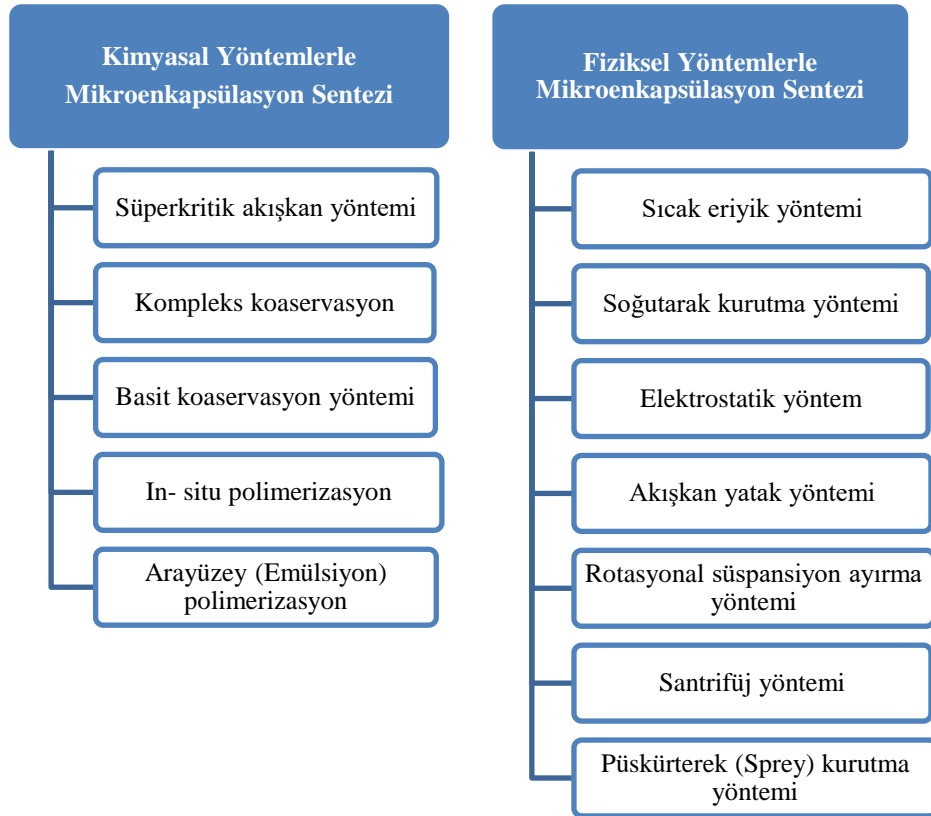
Şekil 2. 3: Mikroenkapsülasyon teknolojisinin kullanım alanları (Martins ve diğ. 2014).

2.3 Mikroenkapsülasyon Sentez Yöntemleri

Mikrokapsül üretiminde birçok teknik kullanılmaktadır. Mikroenkapsülasyon tekniğinin seçiminde;

- Çekirdek materyalin tipi,
- İstenilen parçacık boyutu,
- Kabuk materyalinin geçirgenliği gibi özellikler önemlidir. Hedeflenen etkiye göre mikroenkapsülasyon sentez yöntemi seçilmelidir (Eyüpoğlu ve Kut, 2015).

Şekil 2.4'te mikroenkapsülasyon sentezinde kullanılan, kimyasal ve fiziksel yöntemler verilmiştir.



Şekil 2. 4: Mikroenkapsülasyon sentez yöntemleri.

2.3.1 Kompleks Koaservasyon Yöntemi

Koaservasyon kontrollü koşullar ile pH, iyonik güç, sıcaklık, çözünürlük gibi ortamın değişenleri tarafından, birleştirici faz ayırma süresini belirlemek için kolloidal kimyada kullanılmakta olan terimdir (Timelsana ve diğ. 2019).

Kompleks koaservasyon yöntemi için temel faktör, reaksiyonda bulunacak olan polimerler arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Kompleks koaservasyon mekanizmasında;

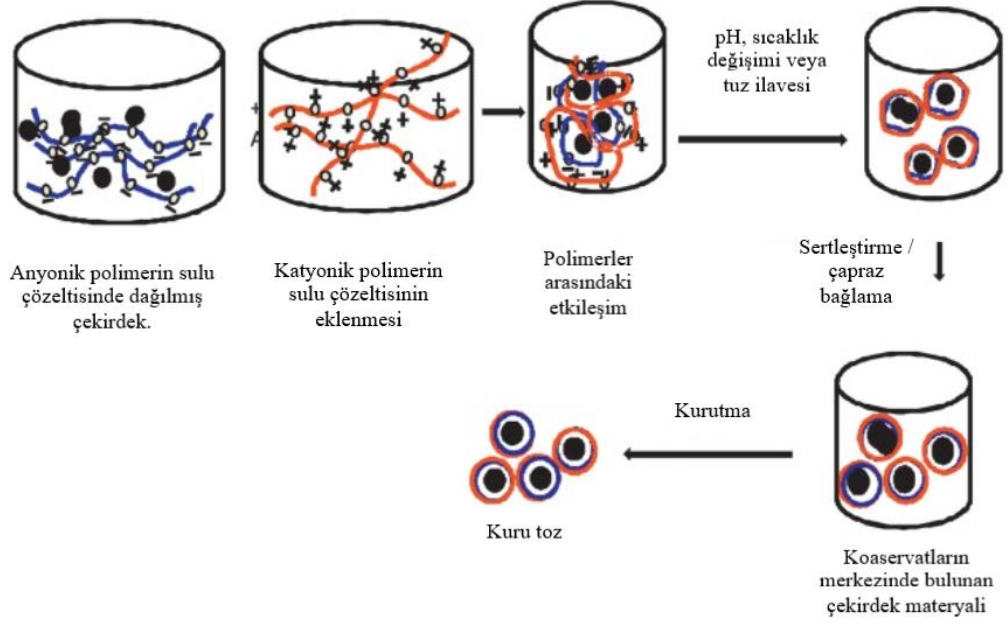
- Van der Waals moleküller arasındaki kuvvet,
- Dipolar proteinlerdeki hidrofobik etkileşimler,
- Moleküller arasındaki hidrojen bağına bağlı olan nükleik asit değişikliklerinin önemli rolü vardır (Timelsana ve diğ. 2019).

2.3.1.1 Kompleks Koaservasyon Sentez Süreci ve Mekanizması

Kompleks koaservasyon yöntemi;

- Çözücü,
- Kaplama materyali,
- Çekirdek/aktif malzeme bulunduran üçlü bir faz sistemidir.

Bu yöntem mekanizması genelde dört adımla oluşmaktadır (Timelsana ve diğ. 2019).



Şekil 2. 5: Kompleks koaservasyon yönteminin şematik gösterimi (Timelsana ve diğ. 2019).

Kompleks koaservasyon yönteminin basamakları;

1. İki veya daha fazla polimerin sulu çözeltilerinin hazırlanarak, çözelti sıcaklığının, jelleşme sıcaklığı ve polimerlerin izoelektrik noktasının üzerinde hazırlanması,
2. Çekirdek materyalinin bir polimer çözeltisine karıştırılması ve elde edilen karışımın homojenleştirilmesi,
3. Koaservasyon ve faz ayrışımı için pH ve sıcaklığın değiştirilmesi,
4. Uygun sıcaklık ve pH koşullarında polimerlerin çapraz bağlanması (Timelsana ve diğ. 2019).

Koaservasyon yönteminde yaygın olarak kullanılan kaplama malzemeleri;

- Polisakkaritler ve şekerler,
- Proteinler,
- Lipidler,
- Sentetik polimerler olarak bilinmektedir.

Koaservasyon yöntemiyle sentezlenen mikrokapsüllerin kabuk malzemeleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir (Martins ve diğ. 2014).

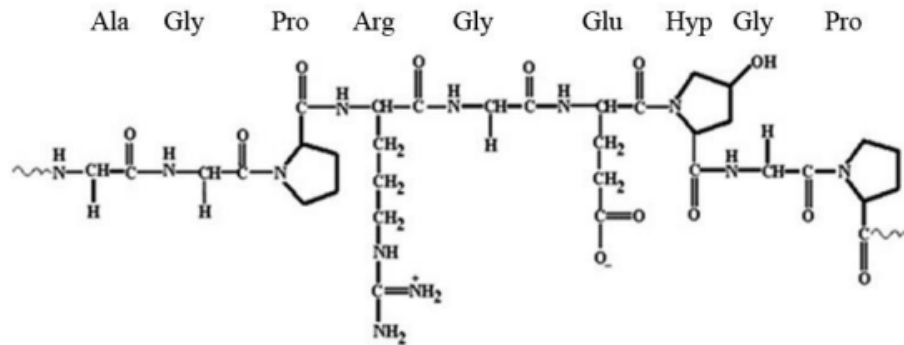
Tablo 2. 2: Koaservasyon yöntemiyle sentezlenen mikrokapsüllerin kabuk malzemeleri (Martins ve diğ. 2014).

Kabuk malzemesi		
Basit koaservasyon	Soya glisin	
	Jelatin	
	Kazein	
	Kitosan	
	Polivinil alkol	
Kabuk malzemesi: 1. polimer Kabuk malzemesi: 2. polimer		
Karmaşık (Kompleks) koaservasyon	Jelatin	Arap sakızı
	Albümin	Karboksimetil selüloz
	Kollajen	Poliakrilatlar
	Jelatin	Polifosfatlar
	Jelatin	Polisilikat

2.4 Kaplama Materyalleri

2.4.1 Jelatin

Jelatin, hayvanlarda bulunan yüksek molekül ağırlıklı polipeptittir. Domuz, inek veya balık derisinden, kemiklerinden ve tendonlarından elde edilir (Karim ve Bhat 2008). Çeşitli amino asit (glutamin, alanin, glisini prolin, arginin ve 4-hidroksiprolin) kalıntılarına sahip olan jelatin, izoelektrik noktasının altında pozitif (+) yüklüdür (Bilsel Yüksel 2019).



Şekil 2. 6: Jelatinin yapısı.

Yüksek amino asit ve protein içeriği ile jelatin, gıda endüstrisinde gıda katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kompleks koaservasyon yönteminde duvar malzemesi olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Comunian ve Favaro-Trindade 2016). Jelatinin hidrokolloid yapısı nedeniyle şekerleme (çiğnenebilirlik, doku ve köpük stabilizasyonu), jöleli tatlılar (yağ azaltma), süt ürünleri (stabilizasyon ve doku sağlamak için) ve et ürünleri (suyu bağlamak için) gibi gıda endüstrisinde çeşitli kullanımları mevcuttur (Nishimoto ve diğ. 2005).

Termal denatürasyon veya kollajenin fiziksel ve kimyasal bozunması ile elde edilen jelatin, kompleks koaservasyonda yaygın olarak kullanılır (Bigi ve diğ. 2002; Madene ve diğ. 2006) ve işleme koşullarına bağlı olarak, ticari olarak üretilen iki tür jelatin vardır: tip A normal olarak domuz derisinin (1-2 gün) asit muamelesi ile hazırlanır ve tip B, 1-3 ay boyunca kemiklerin veya sığır derisinin kireçle (kalsiyum hidroksit) alkali muamelesiyle hazırlanır (Harrington ve Morris 2009). Tip A ve tip B jelatin, protein çapraz bağlarının kısmi bölünmesiyle sonuçlanır (Karim ve Bhat 2008). In vivo olarak tamamen emilebilir ve fizikokimyasal özellikleri uygun şekilde modüle edilebilir; ayrıca konsantrasyon çözeltilerde elde edilmesi çok daha ucuz ve kolaydır (Bigi ve diğ. 2002).

2.4.2 Arap Zamkı

Arap zamkı, çeşitli uygulamalarıyla bilinen en eski zamktır. Çoğunlukla Afrika ve Asya'nın kurak ya da yarı kurak bölgelerinde yetişen bazı akasya türlerinden üretilmektedir. Arap zamkı eşsiz bir biyokimyasal yapıya ve özelliklere sahip olmasıyla stabilizatör, hacim arttırıcı, koruyucu, taşıyıcı, nemlendirici ve antioksidan olarak uygulanır (Prasad ve diğ. 2022).

Arap zamkı, akasya ağacının salgılanmasından elde edilen suda çözünür bir polisakkarittir. Yapısında polisakkarit zincirleri bulundurur ve emülgatör olarak davranmasını sağlayan %2 proteinden oluşur (Comunian and Favaro-Trindade 2016).

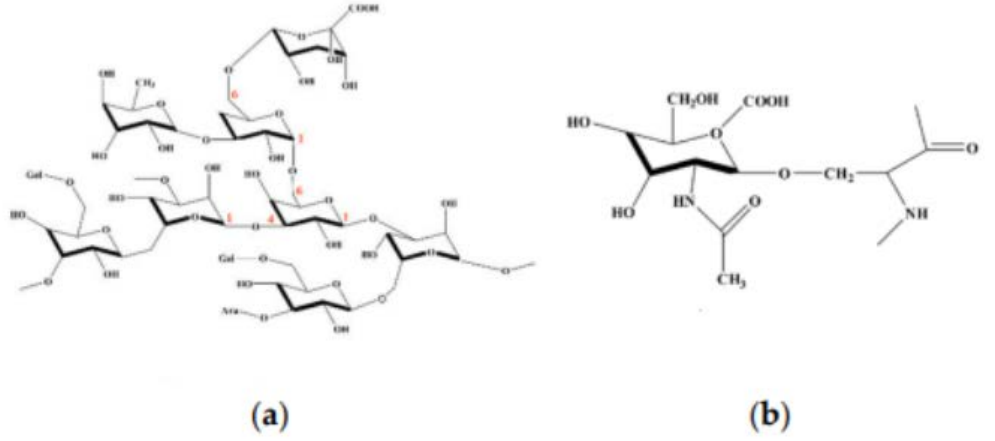


Şekil 2. 7: Akasya ağacı, Arap zamkı (*Acacia senegal*)

Gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Arap zamkı; doğal, toksik olmayan, kokusuz, tatsız, renksiz, suda tamamen çözünebilen, biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir yapıdadır (Bilsel Yüksel 2019).

Arap zamkı negatif (-) yüklü bir moleküldür ve jelatin ile kombinasyonu halinde; pH, sıcaklık, polimer konsantrasyonu veya oranları gibi uygun koşullarda kompleks koaservantlar üretebilirler (Comunian and Favaro-Trindade 2016).

Arap zamkının yapısında ağırlıkça; %80-90 arabinogalaktan (AG), %2-4 glikoprotein (GP) ve %10-20 arabinogalaktan protein (AGP) kristalleşmelerinin karışımından oluşur (Li ve diğ. 2009; Ramakrishnan ve diğ. 2007). Arap zamkının yapısında bulunan protein, Arap zamkına hidrofobik özellik sağlayarak emülsifiye edici olarak kullanımını sağlamaktadır (Yadav ve diğ. 2007). Arap zamkının polisakkarit yapısındaki karboksil grupları ve protein dallarındaki aminoasit grupları sayesinde iyonik ortamlardaki elektriksel yükü değiştirmektedir (de Kruif ve Tuinier 2001).



Şekil 2. 8: Arap zamkının (a) arabinogalaktan (polisakkarit) ve (b) glikoprotein yan dalının kimyasal yapısı (Palumbo ve diğ. 2020).

Yapısal olarak, Arap zamkının karbonhidrat kısmı, 3- ve 6-galaktoz ve 3-arabinoz yoluyla geniş dallanma gösteren bir (1 → 3) β-D-galaktoz çekirdeğinden oluşan oldukça dallanmış bir moleküldür. Diğer karbonhidrat içerikleri arasında alaktopiranoz, arabinopiranoz, arabinofuranoz, ramnopiranoz, glukuropiranosil üronik asit ve 4-O-metil glukuropiranosil üronik asit bulunur (Ramakrishnan ve diğ. 2007; Li ve diğ. 2009). Üronik asidin karboksil grupları, nötr pH değerlerine yakın normal iyonize formunda deprotonlardır. Arap zamkı, glukuronik asit kalıntıları ile 2,0'ın üzerindeki pH değeri için net bir negatif yük taşır. AGP fraksiyonunun Arap zamkını emülsifiye edici özelliklerinden sorumlu olduğu düşünülmüştür. Zamkın protein bileşeni yağ fazında, karbonhidrat bileşeni ise su fazında görülmektedir (Li ve diğ. 2009; Bouyer ve diğ. 2011).

2.5 Esansiyel Yağlar

Eteri yağ, aromatik yağ veya esansiyel yağ şeklinde adlandırılan uçucu yağlar, aromatik bitkilerde bulunan güçlü kokuları olan bileşenlerdir (Bosnalı ve Özdestan Ocak 2019). Uçucu yağlar bitkilerin kök, yaprak, meyve veya kabuklarından elde edilen, renksiz ya da açık sarı renge sahip, su ile homojen karışımı olmayan, yoğun kokulu, oda sıcaklığında sıvı halde olan, kolaylıkla kristalleşebilen, bazen donabilen doğal ürünlerdir (Bosnalı ve Özdestan Ocak 2019; Akın Şahbaz 2021).

Su ile karışmayan uçucu yağlar, sulu etanol çözültisinde çözünebilme özelliğine sahiptirler ve bu sebeple sabit yağlardan farklıdır. Uçucu yağlar hava ve ışık ile oksitlenirler ve bu sebeple koyu renkli, ağzı kapaklı cam şişelerde muhafaza edilmelidirler.

Uçucu yağların içeriğinde bulunan; monoterpen (C10), seskiterpen (C15), diterpen (C20), triterpenler (C30) izopren türevleri en önemli maddedir. Terpenlerden sonraki en önemli madde olarak lateks ve reçine bilinmektedir. Uçucu yağların ve bitkilerin etkisi birbiri ile karıştırılmamalıdır. Aromatik yağlar; antioksidan, antifungal, sindirim uyarıcı, antiviral, antiseptik, antitoksijenik, antibakteriyel, insektisidal, antiparazit, antienflamatuar gibi özelliklere sahiptir (Bosnalı ve Özdestan Ocak 2019).

Uçucu yağlar elde edilirken, bitkilerin kök, meyve, kabuk ve yaprak gibi kısımlarının damıtma, presleme ya da ekstraksiyon yoluyla elde edilmektedir (Bosnalı ve Özdestan Ocak 2019; Akın Şahbaz 2021).

Uçucu yağ elde edilirken kullanılan yöntemler Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2. 9: Uçucu yağ elde edilirken kullanılan yöntemler (Bosnalı ve Özdestan Ocak 2019).

2.5.1 Sığla (*Liquidambar orientalis*) Yağı

Liquidambar türleri Hamamelidacea familyasına ait bir türdür. Liquidambar orientalis ağacı ise Türkiye'de 'Sığla ağacı' veya 'Günlük ağacı' olarak bilinmektedir. *Liquidambar orientalis*, tıbbi ve kozmetik özelliklere sahip olduğu bilinen otsu bir bitkidir (Kılınçarslan 2021).



Şekil 2. 10: Sığla ağacı yaprakları.



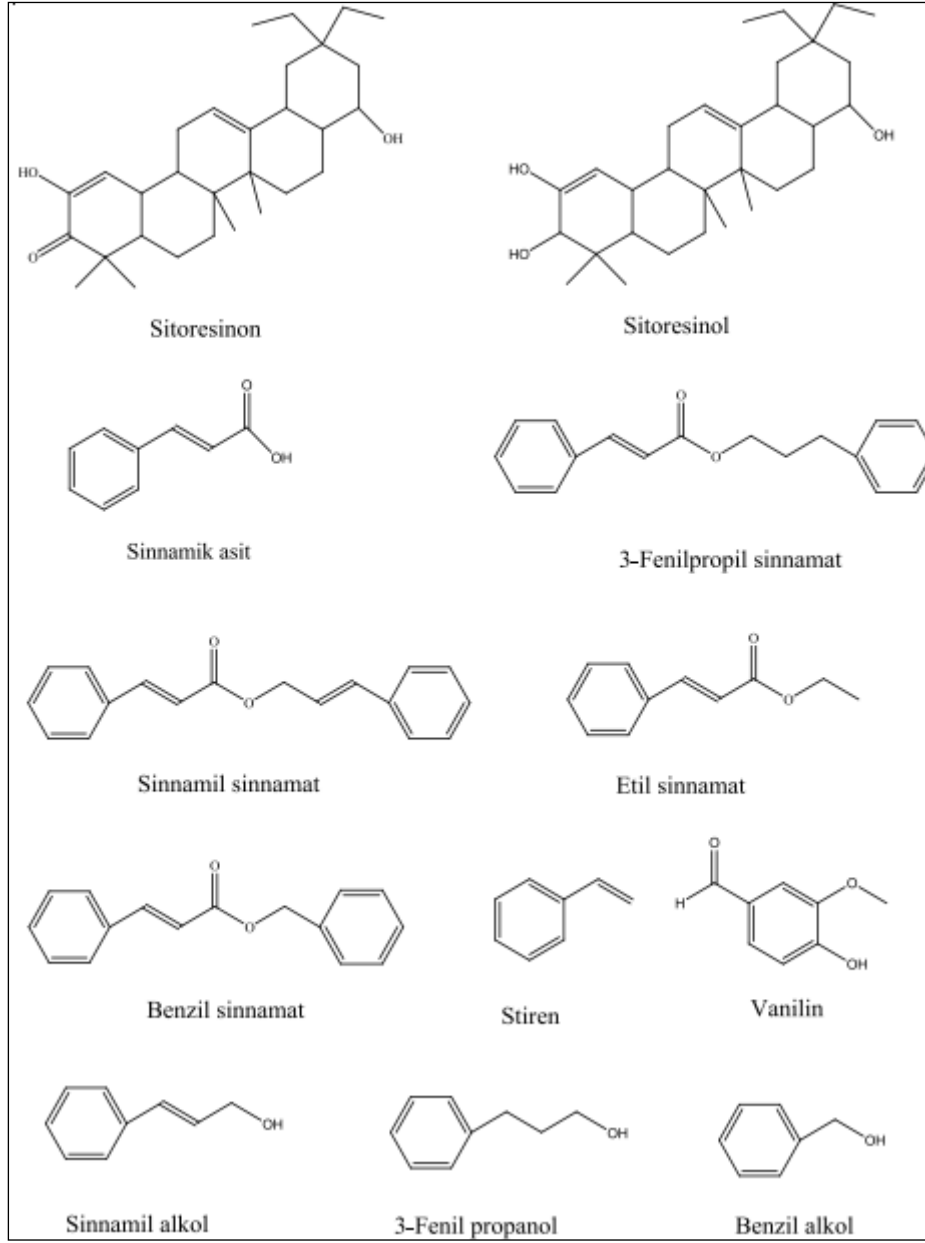
Şekil 2. 11: Sığla ağacı gövdesi.

Sığla yağı; Storax, Levant storax, Styrax liquidus ve Sweet gum isimleriyle bilinen, Anadolu'da yetişen *Liquidambar orientalis* Miller Ağacının gövdesinden elde edilen bir balsamdır. Anadolu, Güney Amerika, Kanada ve Çin'de yetişen çınar

görünüşünde nadir bir ağaç türüdür (Deniz 2010). Türkiye’de yetişen sığla ağacı, Muğla ilinin alçak ve deniz seviyesine yakın (Köyceğiz, Marmaris, Fethiye, Milas, Dalyan) arazilerde yetişmektedir (İstek ve Hafizoğlu 2005).

Sığla ağaçları gövdelerinde normal olarak bulunmayan yaralanma sonucu oluşan balsam kanalları oluşur. Bu balsamdan dolayı bu ağaca Latince sıvı anlamına gelen “*Liquidus*” ve Arapça güzel kokulu maddelere verilen “*Amber*” sözcüklerinden yararlanılarak *Liquidambar* adı verilmiştir (Deniz 2010; Arslan ve Şahin 2016).

Dış görünüş; grimsi esmer renkli, bal kıvamında, vanilya kokusuna benzeyen hoş kokulu ve acı tadı olan bir maddedir. Isıtıldığı zaman tarçın kokusu vermektedir. Zamanla koyu ve açık renkli iki tabakaya ayrılır. Sığla yağı genellikle koyu bal kıvamında olup, özgül ağırlığı 1,091-1,113 g/cm³ 'tür. Suda çözünmez, fakat benzen, eter, aseton ve petrol eteri gibi organik çözücülerde büyük oranda çözünür (Teker 2013). Sığla yağının bileşiminde hoş kokmasını sağlayan serbest ve ester halinde sinamik asit (%45 civarında), uçucu yağ, stiren, styrol, fenil propil alkol, storesinol ve rezin bulunmaktadır (Deniz 2010; Kılınçarslan 2021).



Şekil 2. 12: Sığla yağının bazı bileşenleri.

3. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Mikroenkapsülasyon teknolojisi ilaç, kozmetik, gıda, tekstil, tarım gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Esansiyel yağlar ısı, ışık, hava, nem gibi çevre koşullarından etkilenecek şekilde yapılarında bozunmalar meydana gelmektedir. Etkin maddelerin çevre koşullarından korunmasını sağlayan teknolojilerden biri de mikroenkapsülasyon teknolojisi'dir. Literatür çalışmalarında farklı esansiyel yağların mikroenkapsülasyonuna yönelik çeşitli araştırmalar yer almaktadır. Ancak sığıla esansiyel yağının mikroenkapsülasyonuna yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Esansiyel yağların mikroenkapsülasyonuna yönelik çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Yücestepe (2020) yapmış olduğu çalışmasında, nar çekirdeklerinden soğuk pres yöntemi ile nar çekirdeği yağı elde etmiştir. Gıda endüstrisinde atık olarak gözlemlenen nar çekirdeğinin yağ ve protein tozu olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Çekirdek materyali olan nar çekirdeği yağı, kaplama malzemeleri olarak Arap zıncı, jelatin ve nar çekirdeği protein tozu ile mikroenkapsülendirilmiştir. Oluşan mikroenkapsüllerin fizikokimyasal özellikleri renk, nem ölçümü, mikroenkapsülasyon verimi, akışkanlık ve ıslanabilirlik analizleri ile incelenmiştir. Ayrıca SEM, FTIR, TGA ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda farklı kaplama malzemeleri kullanılarak elde edilen mikroenkapsüller karşılaştırılmış ve nar çekirdeği protein tozunun kaplama malzemesi olarak kullanılabileceğini ortaya konmuştur.

Barut (2019) yapmış olduğu çalışmasında çekirdek materyali olan sarı kantaron yağının kaplama materyalleri Arap zıncı ve jelatin ile mikroenkapsülendirilmiştir. Mikroenkapsüllerin sentezinde çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit ve formaldehit kullanılmıştır. Mikroenkapsüller koaservasyon yöntemiyle elde edilmiş olup, mikroenkapsüllerin sıcaklık, pH, karışım hızı gibi değişkenler altında çekirdek ve çeper boyutları belirlenmiştir. Ayrıca mikroenkapsüller FTIR, SEM, TGA analizleri ile incelenmiştir. Bu çalışmada anti-depresyon özellik gösteren mikroenkapsüller pamuklu tekstil yüzeylerine aplik edilerek fonksiyonel tekstil ürünü tasarlanmıştır.

Doğan (2019) yapmış olduğu çalışmasında uçucu endemik bitki yağlarından nane yağını (*Mentha piperita*) farklı mikroenkapsülasyon yöntemleri kullanarak mikrokapsüllemiştir. Elde edilen mikrokapsüllerin aşınma, kumaşa tutunma yoğunluğu, yıkama öncesi ve sonrası durumların karşılaştırılması yapılmış ve incelemeler sonucu çapraz bağlayıcı kullanılarak yapılan mikrokapsüllerin kumaşa daha fazla tutunarak daha sağlam olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmada sentezlenen mikrokapsüllerin denim kumaş üzerinde antibakteriyel etkinliğinin daha fazla olması amaçlanmış ve tekstil alanında alternatif oluşturacak sentetik antibakteriyel bitim maddesi olabileceğinin gözlemlendiğini ortaya koymuştur.

Dong ve diğ. (2011) yapmış oldukları çalışmalarında kaplama malzemesi olarak jelatin ve Arap zımkını kullanarak nane yağının kompleks koaservasyon tekniği ile mikrokapsülasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Farklı sıcaklık ortamlarında mikroenkapsüllerin salım hız profilleri araştırılmış ve salım özelliklerinin/hızlarının çekirdek ve kaplama malzemesi oranı ile ilişkili olduğunu gözlemlenmişlerdir.

Hai-yan ve diğ. (2011) kompleks koaservasyon tekniği kullanarak portakal yağını kaplama materyalleri olarak soya proteini izolatu ve Arap zımkı kullanarak mikrokapsüllemişlerdir. Sentezleme işlemi sırasında iyonik güç, soya proteini izolatu/Arap zımkı oranı, pH analizleri gerekleştirilmış ve iyonik güç arttıka koaservasyonun azaldığı gözlemlenmiştir. SEM analizi sonuçlarında küresel yapıda ve boşluksuz mikrokapsüllerin sentezlendiğini ortaya koymuşlardır.

Başal ve Karagönlü (2013) antibakteriyel özellikteki sarı kantaron yağını kaplama malzemesi olarak Arap zımkı ve jelatin kullanarak kompleks koaservasyon tekniği ile mikrokapsüllemişlerdir. Bu çalışmalarında antimikrobiyel ajanlar içeren mikrokapsüllerin sentezlemesini ve sağlık tekstil ürünlerinde kullanımını amaçlamışlardır. Elde edilen mikrokapsüllerin verimi, içerdikleri yağ miktarları ve boyutları incelenerek yağ miktarındaki artışı ile mikrokapsüllerin veriminde de artış olduğu sonucunu ortaya koymuşlardır.

Kayahan ve diğ. (2013) yapmış oldukları çalışmada, kompleks koaservasyon tekniği kullanarak antibakteriyel özellik gösteren karanfil yağının kitosan ve Arap zımkı polimerleri ile mikroenkapsülasyonunu amaçlamışlardır. Sentezleme işlemlerinde çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit kullanılırken, yüzey aktif madde

olarak Span 20 kullanılmıştır. Çalışmaların sonucunda elde edilen mikrokapsüllerin FTIR analizi ile kimyasal yapıları, SEM analizi ile morfolojik yapıları incelenmiş ve mikrokapsüllerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gözlemlenmiştir.

Literatür çalışmalarında, mikrokapsüllerin koku yayan tekstil malzemelerinde (Tablo 3.1), antibakteriyel özellik gösteren tekstil malzemelerinde (Tablo 3.2), termal izolasyon sağlayan tekstil malzemeleri (Tablo 3.3) ve renk değişimi sağlayan tekstil malzemelerinde (Tablo 3.4) kullanımına yönelik çalışmalar ile karşılaşılmış olup, bu çalışmalar aşağıda verilen tablolarda özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Mikrokapsüllerin koku yayan tekstil malzemeleri uygulamalarına yönelik literatür çalışmaları.

ÇEKİRDEK MATERYALİ	KAPLAMA MATERYALİ	ÇALIŞMANIN AMACI	MİKROENKAPSÜLASYON TEKNİĞİ	KAYNAK
Aleo vera yağı	Arap zamkı	Kumaşlara anti-bakteriyel aktivite ve koku salım özelliği kazandırmak	Kompleks Koaservasyon Yöntemi	Kandemir 2020
Çiçek esans yağı	Melamin formaldehit	Koku salma özelliğinin yıkama ve ortam şartlarına karşı dayanımını iyileştirmek	In-situ Polimerizasyonu	Lee ve diğ. 2002
Limon yağı	Poliüretan üre	Yıkamaya karşı koku dayanımındaki azalmayı belirlemek	Emdirme Yöntemi	Rodrigues ve diğ. 2008
Yasemin çiçeği parfümü	Poliüretan üre	Yıkama testleri sonucu mikrokapsül azalışını belirlemek	Arayüzey Polimerizasyonu	Rodrigues ve diğ. 2009

Tablo 3. 2: Mikrokapsüllerin antibakteriyel özellik gösteren tekstil malzemelerindeki uygulamalarına yönelik literatür çalışmaları.

ÇEKİRDEK MATERYALİ	KAPLAMA MATERYALİ	ÇALIŞMANIN AMACI	MİKROENKAPSÜLASYON TEKNİĞİ	KAYNAK
Grefurt çekirdeği ekstraktı	Kitosan	Anti-bakteriyel etki sağlamak.	Arayüzey (Emülsiyon) Polimerizasyonu	Alonso ve diğ. 2010
İtr çiçeği yaprakları	Metanolik ekstraksiyonu	Aromatik koku verme ve anti-mikrobiyel etki etmek.	Püskürterek (Sprey) Kurutma Yöntemi	Thilavagathi ve Kannaian 2010
Yabani kekik tohumu ekstraktı	Arap zıncığı	Anti-bakteriyel etkisini belirlemek.	Ekstrüder Yöntemi	Sathianarayanan ve diğ. 2011
Selüloz enzimi	Narenciye yağı ve Gül yağı karışımı	Anti-mikrobiyel, antifungal, fonksiyonel aktiviteleri test etmek ve yıkama dayanıklılığını belirlemek.	Emdirme Yöntemi	Vijayalakshmi ve Ramachandran 2012

Tablo 3. 3: Mikrokapsüllerin termal izolasyon sağlaması uygulamalarına yönelik literatür çalışmaları.

ÇEKİRDEK MATERYALİ	KAPLAMA MATERYALİ	ÇALIŞMANIN AMACI	MİKROENKAPSÜLASYON TEKNİĞİ	KAYNAK
Larik asit	Aktive edilmiş karbon	Isı izolasyon özelliklerini arttırmak	Kompleks Koaservasyon Yöntemi	Chen ve diğ. 2012
n-oktan	Melamin formaldehit	Isı izolasyonunu iyileştirmek	Emdirme Yöntemi	Siddiqui ve Sun 2014
Kaprik asit ve Palmitik asit karışımı	Arap zıncığı	Ortamın ısıl konforunu iyileştirmek	Kompleks Koaservasyon Yöntemi	Güler ve Kut 2011
Parafin mumu	Poliakrilonitril	Akıllı tekstillerde güneş enerjisi depolamak.	Koaksiyel Elektrospinning Tekniği (Sezyum Tungsten Oksit Nanopowder'ın (ısı emici Cs _{0.32} WO ₃) birleştirilmesi.)	Lu ve diğ. 2018

Tablo 3. 4: Mikrokapsüllerin renk değişimi sağlaması uygulamalarına yönelik literatür çalışmaları.

ÇEKİRDEK MATERYALİ	KAPLAMA MATERYALİ	ÇALIŞMANIN AMACI	MİKROENKAPSÜLASYON TEKNİĞİ	KAYNAK
5 µm'dan küçük fotokromik boyalar	Melamin formaldehit	Alkali/asit, ışık ve yıkama dayanımlarını belirlemek.	In-situ Polimerizasyonu	Zhou ve diğ. 2013
Fotokromik boyalar	Etil selüloz	Pamuk kumaşındaki renk değişimini belirlemek.	In-situ Polimerizasyonu	Feczko ve diğ. 2013
Fotokromik boyalar	Polimetil metakrilat ve Etil selüloz	Nano boyutta oluşan kapsüllerin ultraviyole ışınlarına gösterdiği etkiyi belirlemek.	Emülsiyon-Buharlaştırma Yöntemi	Feczko ve diğ. 2011

4. YÖNTEM

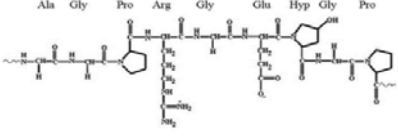
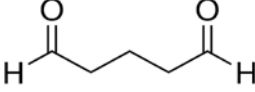
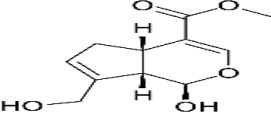
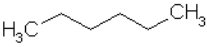

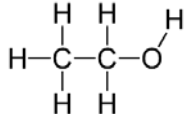
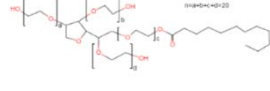
4.1 Mikrokapsül Sentez ve Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışması kapsamında mikrokapsüllerin sentezinde kaplama materyali olarak jelatin (AG060221, E441,220 Bloom, 45,000-50,000 Da, Alfasol) ve Arap zankı (9000-01-5, E414, Alfasol), çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit (%50, Acros Organics) ve genipin (%99,85, BLDpham), emülsiyonlaştırıcı olarak polyoxyethylene-20 (C₁₈H₃₄O₆(C₂H₄O)_N, BIOBASIC) kullanılmıştır. Çözelti pH'ı hidroklorik asit (HCl, %37, J.T. Baker) ve sodyum hidroksit (NaOH, J.T. Barker) çözeltileri ile ayarlanmıştır. Sentezlenen mikrokapsüllerin yüzey yağ ve toplam yağ miktarları belirlenirken, hekzan (CH₃(CH₂)₄CH₃, Merck), izopropanol (CH₃CH(OH)CH₃, Merck) kimyasalları kullanılmıştır. Mikrokapsüllerden sığla yağının salım davranışının incelenmesinde etanol (C₂H₅OH, %99,9, ISOLAB) kullanılmıştır.

Mikrokapsüllerin sentezinde çekirdek materyali olarak sığla (*Liquidambar orientalis* Miller) yağı (Köyceğiz) kullanılmış olup, Muğla Köyceğiz'de yaygın olarak bulunan günlük ağacından elde edilmektedir. Sığla yağı elde edilirken, Orman İşletme Müdürlüğü tarafından belirlenen yanmamış, sağlıklı ve mantarlaşmamış ağaçlar kullanılır. Sığla yağı elde etme işlemi yaklaşık olarak 10 aylık bir sürece yayılır. Günlük ağaçlarının gövdesinde açılan damarlarda oluşan yonga ve yağın toplanması, kaynatılması ve preslenmesi ile sığla yağı üretimi tamamlanır.

Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasal maddeler ve yapıları Tablo 4.1'de verilmiştir.



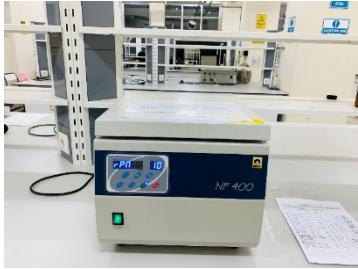
Tablo 4. 1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve yapıları.

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Kimyasal Yapısı
Jelatin		
Glutaraldehit	$\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	
Genipin	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$	
Hidroklorik asit	HCl	HCl
Sodyum Hidroksit	NaOH	NaOH
Hekzan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	
İzopropanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
Polyoxyethylene-20	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_N$	

4.2 Mikrokapsül Sentez ve Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Tez çalışmasında mikrokapsül sentezleme aşamasında kullanılan cihazlara ait marka ve model bilgileri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4. 2: Mikrokapsül sentezleme aşamasında kullanılan cihazlar.

Kullanılan Cihaz	Marka/Model
<p>Manyetik Karıştırıcı</p> 	ISOLAB, 613.01.001
<p>Ultrasonikatör</p> 	Bandelin Sonopuls HD4100
<p>Santrifüj Cihazı</p> 	Nüve, NF 400

Tablo 4. 2: Mikrokapsül sentezleme aşamasında kullanılan cihazlar (devam).

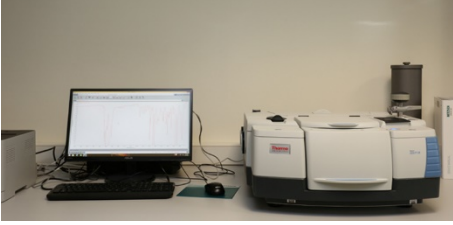



<p>Hassas Terazi</p> 	<p>RADWAG, PS 510. R1</p>
<p>Çalkalamalı Su Banyosu</p> 	<p>Nüve, ST 30</p>
<p>Etüv</p> 	<p>Natural Convection Oven, JSON-100</p>

Tablo 4. 2: Mikrokapsül sentezleme aşamasında kullanılan cihazlar (devam).

<p style="text-align: center;">Ultrasonik su banyosu</p> 	<p style="text-align: center;">Detox, Detro Cleanex, Detrox Healthcare Products Co.</p>
<p style="text-align: center;">Vorteks</p> 	<p style="text-align: center;">VM-10, Daiban Scientific Co.</p>

Mikrokapsüllerin karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazlara ait marka ve model bilgileri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4. 3: Mikroapsüllerin karakterizasyon çalışmasında kullanılan cihazlar.

Kullanılan Cihaz	Marka/Model
<p>Fourier Dönüşümlü Kıızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazı</p> 	<p>Thermo Scientific, NICOLET IS50FTIR</p>
<p>Simultane Termal Analiz Cihazı (STA) cihazı</p> 	<p>NETZSCH, STA 449 F3, ABD</p>
<p>Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) cihazı</p> 	<p>GEMINI SUPRA 40VP, Zeiss, Almanya</p>
<p>Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrofotometresi (GC-MS) cihazı</p> 	<p>Thermo Scientific Trace 1300 GC</p>

Tablo 4. 3: Mikrokapsüllerin karakterizasyon çalışmasında kullanılan cihazlar (devam).

<p>Ultraviyole ve Görünür Işık Absorbsiyon Spektroskopisi (UV/Vis) cihazı</p> 	<p>Optizen Mecasys Co. Ltd., South Korea</p>
<p>X-ışınları kırınımı (XRD) cihazı</p> 	<p>SHIMADZU, XRD-6000, Japonya</p>

4.3 Sıgla Yağı İçeren Jelatin:Arap Zamkı Mikrokapsüllerin Sentezi

Mikrokapsüllerin sentezi sırasında kompleks koaservasyon yöntemi uygulanmıştır (Chiona ve diğ. 2008; Hai-yan ve diğ. 2011; Barut 2019; Akın Şahbaz 2021). Sıgla yağı içeren mikrokapsüllerin sentezleme aşamalarında; jelatin:Arap zamkı oranı, ultrasonikasyon süresi, sıgla yağı miktarı, çapraz bağlayıcı türü ve miktarı incelenmiş olup, sentez sırasında uygulanan proses parametreleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Sentez aşamasında ilk olarak 200 mL jelatin çözeltisi ve 50 mL Arap zamkı çözeltisi hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcıda 1000 rpm karıştırma hızında 40 °C sıcaklıkta karışmakta olan jelatin çözeltisi içerisine sıgla yağı ilave edilmiştir. 5 dakika karıştırma işlemi sonrasında ultrasonikatör, farklı ultrasonikasyon sürelerinde (5, 10, 15 ve 20 dakika) ses dalgalarının yaymış olduğu titreşim ile yağ damlacıklarının sulu faz içerisinde dağılımıyla emülsiyonlaştırma işlemi tamamlanmıştır. Karışımın, emülsiyonlaşmanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği gösteren süt rengini aldığı gözlemlenmiştir (Koptur Tasan 2021). Daha sonrasında 40 °C sıcaklıktaki karışım içerisine Arap zamkı çözeltisi ilave edilmiş ve 0,5 M'lık HCl çözeltisi kullanılarak pH değeri 4'e düşürülmüştür. pH dengesi sağlandıktan sonra buz banyosuna alınan karışımın sıcaklığı kademeli olarak 10 °C'ye düşürülmüş ve uygun çapraz bağlayıcılar eklenerek polimerler arasında çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Glutaraldehit ile yapılan çapraz bağlama sürecinde; 10 °C'de buz banyosunda bulunan karışım içerisine 10 mL glutaraldehit çözeltisi eklenmiş ve 1 saat manyetik karıştırıcı ile 1000 rpm'de karıştırılmıştır. Bu sürecin sonunda elde edilen mikrokapsüller, 4000 rpm'de 10 dakika 2 kez santrifüjleme işlemi ile karışım içerisinden ayrılması sağlanmış ve 30 °C'de etüvde kurutulmuştur.

Genipin ile yapılan çapraz bağlama işleminde literatür çalışmalarında yayınlanan optimum genipin miktarı esas alınmıştır (Peng ve diğ. 2014). Buna göre çapraz bağlama aşamasında ilk olarak soğuk su banyosuna alınan karışımın pH'ı %10'luk NaOH çözeltisi ile 10'a ayarlanmış ve içerisine 10 mL genipin çözeltisi damlatılarak ilave edilmiştir. Çapraz bağlama işlemi 45 °C'de 8 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilerek polimerler arasında çapraz bağların oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin sulu fazdan ayrımı için 4000 rpm'de 10 dakika 2 kez santrifüj işlemi yapılmış ve numuneler etüvde 30 °C'de kurutulmuştur.

Tablo 4. 4: Mikrokapsül sentezinde uygulanan proses parametreleri.

Numuneler	Jelatin:Arap zamkı oranı (g)	Ultrasonikasyon süresi (dk)	Sığla yağı miktarı (g)	Çapraz bağlayıcı miktarı (g)	Çapraz bağlayıcı türü
12J/AZ-5SY-5t-5GA	12:1	5	5	5	Glutaraldehit
10J/AZ-5SY-5t-5GA	10:1	5	5	5	Glutaraldehit
8J/AZ-5SY-5t-5GA	8:1	5	5	5	Glutaraldehit
6J/AZ-5SY-5t-5GA	6:1	5	5	5	Glutaraldehit
6J/AZ-5SY-10t-5GA	6:1	10	5	5	Glutaraldehit
6J/AZ-5SY-15t-5GA	6:1	15	5	5	Glutaraldehit
6J/AZ-5SY-20t-5GA	6:1	20	5	5	Glutaraldehit
6J/AZ-5SY-40t-5GA	6:1	40	5	5	Glutaraldehit
6J/AZ-5SY-60t-5GA	6:1	60	5	5	Glutaraldehit
6J/AZ-3,5SY-20t-5GA	6:1	20	3,5	5	Glutaraldehit
6J/AZ-1,75SY-20t-5GA	6:1	20	1,75	5	Glutaraldehit
6J/AZ-5SY-20t-4GA	6:1	20	5	4	Glutaraldehit
6J/AZ-5SY-20t-3GA	6:1	20	5	3	Glutaraldehit
6J/AZ-5SY-20t-0,45G	6:1	20	5	0,45	Genipin
6J/AZ-5SY-20t-0,35G	6:1	20	5	0,35	Genipin
6J/AZ-5SY-20t-0,25G	6:1	20	5	0,25	Genipin
6J/AZ-5SY-20t-0,15G	6:1	20	5	0,15	Genipin

4.4 Sıġla Yaġı İçeren Jelatin:Arap Zamkđ Mikrokapsüllerin Karakterizasyonu

Sıġla yaġı içeren mikro ve nanokapsüllerin, çekirdek ve duvar malzemelerinin kimyasal oluşum ve baġ yapılarının incelenmesi için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, FTIR, Thermo Scientific, NICOLET İS50FTIR) kullanılmıştır. Spektrumlar 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralıġında 4 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirilmiştir.

Çekirdek malzeme, duvar malzemeleri ve sentezlenen numunelerin ısıl davranışlarının belirlenmesi için TGA ve DSC analizleri Simültane Termal Analiz (Simultaneous Thermal Analysis, STA, NETZSCH, STA 449 F3, ABD) ile incelenmiştir. Numunelerin TGA analizleri 25- 600 $^{\circ}\text{C}$, DSC analizleri ise 25-400 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralıġında 50 mL/dakika azot gazđ akışında 10 $^{\circ}\text{C}$ /dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen numunelerin, duvar malzemelerinin ve çekirdek malzemesi oluşumları ve yüzey morfolojileri Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM, GEMINI SUPRA 40VP, Zeiss, Almanya) ile incelenmiştir. FESEM analizi öncesi mikrokapsüller vakumlu ortamda %80 altın ve %20 paladyum ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra, 15 kV hızlandırıcı voltajda görüntüleri alınmıştır.

Duvar malzemeleri, çekirdek malzemesi ve en yüksek enkapsülasyon etkinliġine sahip mikrokapsülün, malzeme yapısının (kristal/amorf) belirlenmesinde dalga boyu $\lambda = 0.1544 \text{ \AA}$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışın radyasyonu X-ışını kaynaġı ile donatılmış bir X-ışını kırınımlı Difraktometre (X-ray Diffraction, XRD, SHIMADZU, XRD-6000, Japonya) ile incelenmiştir. Numunelere ait veriler, 0,02 $^{\circ}$ /dakika tarama hızđ ile $2\Theta = 10-80^{\circ}$ (Θ kırınım açısı) arasında toplanmıştır.

4.5 Mikrokapsüllerin Yüzey Yağ, Toplam Yağ Miktarlarının Belirlenmesi ve Enkapsülasyon Etkinliğinin Hesaplanması

Sığla yağı içeren mikrokapsüllerin toplam yağ oranlarını belirlerken 0,5 g mikrokapsül üzerine 4 mL HCl ilave edilmiştir ve 40 °C’de mikrokapsüller parçalanana kadar 10 dakika karıştırma işlemi yapılmıştır (Akın Şahbaz D. 2021). Mikrokapsüllerin parçalandığı gözlemlendikten sonra üzerine 15 mL hekzan: izopropanol (3:1 v/v) çözücü karışımı eklenmiş ve 4000 rpm’de 10 dakika boyunca santrifüj işlemi yapılmıştır (Bilici 2019). Santrifüj işleminden sonra üst faz (renksiz faz) beher içerisine alınmıştır. Falcon tüp içerisinde kalan mikrokapsüller üzerine 10 mL hekzan: izopropanol karışımı eklenilmiştir ve 4000 rpm’de 10 dakika santrifüj işlemi tekrar yapılmıştır. Santrifüj işleminden sonra üst faz beher içerisine alınmıştır. Bu işlem bir kez daha tekrarlanmıştır. Beher içerisindeki solvent buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır. Daha sonra beher tartımları yapılarak toplam yağ miktarı gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

Sığla yağı içeren mikrokapsüllerin yüzey yağ miktarları belirlenirken; 1,5 g mikrokapsül üzerine 15 mL hekzan eklenmiş ve falkon tüp içerisinde 2 dakika hafif bir şekilde çalkalama işlemi yapılmıştır. Daha sonra filtre kağıdı ile beher içerisine sıvı fazın süzme işlemi yapılmıştır. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra filtre kağıdı içerisinde bulunan mikrokapsüller üzerine 10 mL hekzan eklenmiş ve süzme işlemi tekrarlanmıştır. Bu işlem bir kez daha tekrarlanmıştır. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra beher içerisindeki solvent buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma işlemi tamamlandıktan sonra süzgeç kağıdı ve beherler etüvde 50 °C’de 25-30 dakika boyunca kurutmaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra tartımlar yapılarak yüzey yağ miktarı gravimetrik olarak hesaplanmıştır (Timilsena ve diğ. 2018).

Mikrokapsüllerin enkapsülasyon etkinlik değerleri Eşitlik 4.1’e göre toplam yağ ile yüzey yağ miktarları kullanılarak hesaplanmıştır (Vaziri ve diğ. 2018):

$$\% \text{ Enkapsülasyon Etkinliği} = \frac{\text{Toplam Yağ} - \text{Yüzey Yağ}}{\text{Toplam Yağ}} * 100 \quad (4.1)$$

4.6 Sığla Yağının Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS Analizi) Karakterizasyonu

Sığla yağı uçucu yağ bileŖenlerinin karakterizasyonu için Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS), Thermo Trace 1300 ISQLT Single Quadrupole Mass Spectrometer, Thermo Fisher, ABD) cihazı kullanılmıŖtır.

Sığla yağı GC-MS analizinin yapılabilmesi için 1 mL 2 N metanol içerisine 0,1 g sığla yağı eklenmiŖtir. Hazırlanan karıŖım potasyum hidroksit çözeltisi içerisine ilave edilerek karıŖtırılmıŖtır. KarıŖtırma iŖlemi sonrası esterleŖmenin sağlanabilmesi için 7 mL n-heptan karıŖımın üzerine ilave edilmiŖ ve santrifüj iŖlemi yapılmıŖtır. Santrifüj iŖleminde sonra üst faz alınarak enjeksiyona verilmiŖtir.

GC-MS analizinde enjeksiyon sıcaklığı 150 °C ve splitless modunda ayarlanmıŖtır. GC-MS analizlerinde TG-5MS kolon (30 m x 0,25 mm x 2,5 µm film kalınlığında) ve taŖıyıcı gaz olarak 1 mL/dakika akıŖ hızında metan gazı kullanılmıŖtır. GC fırın sıcaklığı 70°C'de 10 dakika boyunca sabit tutulmuŖ ve sonra 210 °C'ye 7 °C/dakika hızla ıkarılmıŖtır. Sıcaklık 210 °C'de 20 dakika boyunca sabit tutulmuŖtur ve sonrasında 350 °C'ye 7 °C/dakika hızla ıkarılmıŖtır.

4.7 Mikrokapsüllerin Zamana Bağlı Sığla Yağı Salımlarının Belirlenmesi

Optimum sentez koŖullarında üretilen mikrokapsüllerin zamana bağlı sığla yağı salım davranıŖları UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılarak belirlenmiŖtir.

Mikrokapsüllerin zamana bağlı salım davranıŖlarını belirlemek için, etanol içerisinde sığla yağına ait standart numuneler (0,1 ile 1,0 mg/mL konsantrasyon) hazırlanmıŖ olup maksimum dalga boyu taraması UV-Vis spektrofotometresi ile yapılmıŖtır. UV-Vis spektrofotometresinde absorbans değeri ölçümü yapılabilmesi için 1:25 seyreltme faktörü kullanılmıŖ olup absorbans değeri 275 nm llmŖtir.

Yapılan ölçümler sonucunda sıgla esansiyel yağına ait konsantrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

En yüksek enkapsülasyon etkinliğinin sağlandığı sentez koşullarında üretilen mikrokapsüllerden 1 g tartılarak 50 mL etanol içerisine ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım oda sıcaklığında 300 rpm karıştırma hızında çalışmakta olan çalkalamalı su banyosu içerisine bırakılmıştır. Karıştırma işlemi sürekli devam eden süspansiyon içerisinden, belirli zaman aralıklarında numuneler (3 mL) alınmıştır ve absorbans değerleri ölçülmüştür. Salınan sıgla yağının konsantrasyonu, sıgla esansiyel yağının kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmıştır. Sıgla esansiyel yağının kümülatif salımı ise; t zamanda salınan sıgla yağı kütesinden ve mikrokapsül içerisinde bulunan sıgla yağının kütesinden hesaplanmıştır. Tüm bu çalışmalar üç tekrar halinde yapılmıştır ve standart sapma hataları ile ortalama değerler olarak hesaplanmıştır.

4.8 Mikrokapsüllerin Antibakteriyel Aktivite Testi

ASTM E2149-13a test yöntemi uygulanarak sıgla yağı içeren jelatin:Arap zamkı mikrokapsüllerinin antimikrobiyal aktivitesinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu test yöntemi Dinamik Temas Koşulları (In Dynamic Contact Conditions) altında antimikrobiyal işlem görmüş numunelerin antimikrobiyal aktivitesini değerlendirmek için tasarlanmıştır. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi EGEMİKAL Çevre Sağlığı Laboratuvarı'nda (İzmir) yapılan bu analizde, test mikroorganizması olarak gram negatif *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve gram pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) bakterileri kullanılmıştır.

Numunelerden $1\pm 0,1$ g alınarak 100 mL fosfat tamponu içeren 250 mL'lik erlenmayer içerisine aktarılmıştır. Aynı şekilde kontrol örneğinde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler Tryptic Soy Broth (TSB) besiyerinde 18 saat boyunca kültürlenmiş ve son konsantrasyonu 10^5 CFU/mL olacak şekilde fosfat tampon solüsyonu içerisine aktarılmıştır. Erlenmayerler orbital çalkalayıcı içerisinde 35 ± 2 °C'de 100 rpm'de 24 saat boyunca çalkalanmıştır. 24 saatin sonunda numunelerden seyreltik çözeltiler hazırlanarak petri kaplarında Tryptic Soy Agar (TSA) besiyeri yüzeyine ekim yapılmıştır ve 24 saat 35 ± 2 °C'de inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası

antibakteriyel işlemdeki % azalma değerleri Eşitlik (4.2) ve Eşitlik (4.3) kullanılarak hesaplanmıştır (ASTM E2149-13a):

$$\text{Azalma \%} = \frac{B-A}{B} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\log_{10} \text{ Bakteriyel azalma} = \log_{10}(B) - \log_{10}(A) \quad (4.3)$$

A: Belirtilen süre sonunda numuneler üzerinde elde edilen bakteri koloni sayısı (CFU/mL)

B: Numunelere başlangıçta uygulanan bakteri koloni sayısı (CFU/mL)

4.9 Antioksidan Aktivite Analizi

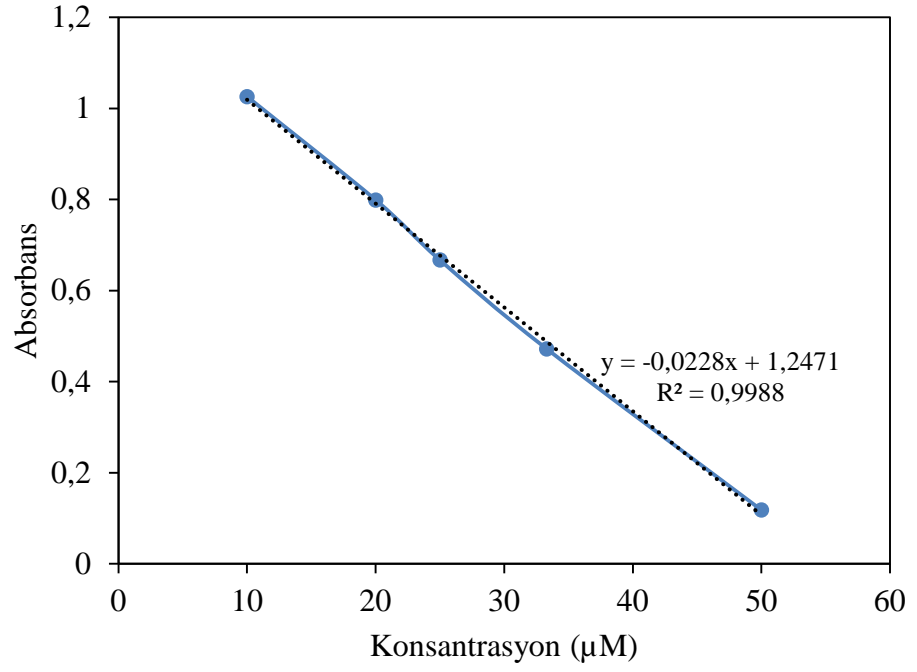
Antioksidan aktivitelerin belirlenmesinde, numuneler önce ultrasonik su banyosu kullanılarak metanol içerisinde dağıtılmış ve vorteks cihazında 30 dakika çalkalanmıştır. Bu işlemlerle mikrokapsüllerin duvar yapıları parçalanarak yağın çözücü faza ekstraksiyonu sağlanmıştır.

En yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip olan mikrokapsüllerin antioksidan aktivitesi, güçlü bir serbest radikal olan 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil (DPPH) nötrleştirilmesi işleminin UV-vis spektrofotometresinde (Optizen UV/Vis spektrofotometre, Mecasays Co. Ltd., Güney Kore) ölçülmesi ile belirlenmiştir (Brand-Williams ve diğ. 1995). DPPH metanol çözeltilerine eşit miktarda sıgla yağı ve mikrokapsüller eklenerek, numuneler 25 °C'de 24 saat boyunca karanlıkta bekletilmiştir. Örneklerin antioksidan kapasitesi troloks standart çözeltilerinden (50, 33,3, 25, 20 ve 10 µM) elde edilen kalibrasyon grafiği (Şekil 4.1) yardımı ile troloks eş değeri olarak hesaplanmıştır. Numunelerin 515 nm dalga boyunda absorbans değeri ölçülmüştür ve numunelerin antioksidan aktivitesi (radikal yakalama yüzdesi) Eşitlik (4.4) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ İnhibisyon} = \frac{(A_0 - A_1)}{A_0} \times 100 \quad (4.4)$$

A_0 : Kontrol numunesine ait absorbands değeri.

A_1 : Örnek içeren numuneye ait absorbands değeri.



Şekil 4. 1: Troloks standart çözeltilerinin kalibrasyon grafiği.

5. BULGULAR

5.1 Mikrokapsüllerin Yüzey Yağ, Toplam Yağ Miktarları ve Enkapsülasyon Etkinliği

Esansiyel yağların başarılı bir şekilde mikroenkapsülasyonu için, mikrokapsüllerin yüzey yağı miktarının minimum, toplam yağ miktarının ise maksimum miktarda olması istenmektedir. Enkapsülasyon etkinliği; kapsülleme tekniği, duvar ve çekirdek materyal özellikleri, emülsiyon özellikleri, pH, sıcaklık, iyonik yük vb. faktörlere bağlıdır.

Bu çalışmada, duvar materyali oranı, ultrasonikasyon süresi, çekirdek malzeme miktarı, çapraz bağlayıcı türü ve çapraz bağlayıcı miktarı parametrelerinin, üretilen mikro ve nanokapsüllerin enkapsülasyon etkinliği üzerine etkisi araştırılmıştır. Farklı sentez koşullarında elde edilen mikro ve nanokapsüllerin toplam yağ, yüzey yağ miktarları ve enkapsülasyon etkinlik değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Glutaraldehit ile çapraz bağlı mikrokapsüllerin enkapsülasyon etkinlik değerleri %80,06-95,28 aralığında değişmektedir. Mikrokapsüller arasında 6J/AZ-5SY-20t-5GA mikrokapsülleri en yüksek enkapsülasyon etkinlik değerine (%95,28) sahipken, 12J/AZ-5SY-5t-5GA mikrokapsülleri en düşük enkapsülasyon etkinlik değerine (%80,06) sahiptir.

Sonuçlar, jelatin:Arap zıncı oranının azaltılmasının kapsülasyon üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu göstermiştir. Jelatin:Arap zıncı oranı 12:1'den 6:1'e azaltıldığında, mikrokapsüllerin yüzey yağı %2,33'ten %1,48'e düşerken, toplam yağ ve enkapsülasyon etkinlik değerleri sırasıyla %11,71'den %13,97'ye ve %80,60'dan %95,28'e yükselmiştir. Jelatin oranı, Arap zıncı yük dengesini etkileyerek, kompleksleşme sırasında zıt yüklü iyon etkileşimlerinin yoğunluğunda bir değişikliğe neden olmaktadır (Xiong ve ark. 2016). Kompleks çözeltide yüksek miktarda bulunan duvar materyali, komplekslerin oluşumunu olumsuz etkileyerek iyon yükü fazlalığına neden olmaktadır. Literatür çalışmalarında, de Matos ve diğ. 2018, kapsülleyici bir madde olarak jelatin konsantrasyonunun artmasının, aşırı yük nedeniyle sitronella

esansiyel yağı yüklü küresel mikrokapsüller arasında jelatinimsi bir tabaka oluşmasına yol açabileceğini göstermişlerdir.

Ultrasonikasyon süresinin etkisinin incelendiği çalışmalarda, ultrasonikasyon süresinin 5 dakikadan 20 dakikaya yükseltilmesi ile mikrokapsüllerin enkapsülasyon etkinlik değerlerinde %89,43'ten %95,28'e artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, 5 dakikadan daha kısa ultrasonik işlem süresinin homojen bir emülsiyon hazırlamak için yeterli olmadığı, 20 dakikadan daha yüksek ultrasonik sürenin ise yüksek kavitasyon etkisinden dolayı emülsiyon sıcaklığını arttırdığı gözlemlenmiştir. Literatür çalışmalarında, Yazıcıoğlu ve diğ. 2015 artan ultrasonikasyon süresinin buğday tohumu yağı mikroenkapsülasyonunda olumlu bir etkisi olduğunu göstermişler.

Çekirdek malzeme miktarının enkapsülasyon etkinlik değerine etkisinin incelendiği çalışmalarda, sıgla yağı miktarının 1,75 g'dan 5 g'a artışı ile toplam yağ ve enkapsülasyon etkinlik değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Mikrokapsüllerdeki yağ yükünün enkapsülasyon etkinliğini olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. Bununla birlikte, daha yüksek yağ miktarı emülsiyon üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir ve ultrasonikasyon işlemi sırasında yağ damlacıklarının homojen bir karışım göstermemesine neden olmaktadır. En yüksek enkapsülasyon etkinlik değeri (%95,28) 5 g çekirdek malzeme kullanımı ile gözlemlenmiştir. Literatür çalışmalarında, *Ziziphora clinopodioides* (Hosseinnia ve diğ. 2017) ve biberiye esansiyel yağının (de Barros Fernandes ve diğ. 2014) mikrokapsülasyonu sırasında çekirdek malzeme miktarının enkapsülasyon etkinliği üzerindeki etkisi hakkında benzer bulgulara raslanılmıştır.

Çapraz bağlayıcı miktarının etkisinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalarda; çapraz bağlayıcı miktarının artışı ile hem glutaraldehit ile çapraz bağlı mikrokapsüllerin hem de genipin ile çapraz bağlı nanokapsüllerin enkapsülasyon etkinlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Glutaraldehit miktarının 3 g'dan 5 g'a artışı ile toplam yağ ve enkapsülasyon etkinlik değerleri sırasıyla %18,34'den %19,60'a ve %93,88'den %95,28'e yükselmiştir. Benzer şekilde genipin miktarının 0,15 g'dan 0,45'a artışı ile toplam yağ ve enkapsülasyon etkinlik değerleri sırasıyla %10,83'den %18,22'a ve %77,88'den %91,78'e yükselmiştir. Literatür çalışmalarında da glutaraldehit çapraz bağlayıcı miktarının enkapsülasyon etkinliği üzerine olumlu etkisi olduğu görülmüştür (Eroğlu ve diğ. 2008).

Glutaraldehit ile çapraz bağlı mikrokapsüllerde en yüksek enkapsülasyon etkinliğinin sağlandığı sentez koşulları; 6:1 jelatin:Arap zankı oranı, 5 g çekirdek malzeme miktarı, 20 dakika ultrasonikasyon süresi ve 5 g çapraz bağlayıcı miktarı olarak belirlenmiştir.

Benzer şekilde genipin ile çapraz bağlı mikrokapsüllerde en yüksek enkapsülasyon etkinliğinin sağlandığı sentez koşulları; 6:1 jelatin:Arap zankı oranı, 5 g çekirdek malzeme miktarı, 20 dakika ultrasonikasyon süresi ve 0,45 g çapraz bağlayıcı miktarıdır.

Tablo 5. 1: Farklı koşullarda sentezlenen mikrokapsüllerin toplam yağ, yüzey yağ miktarı ve enkapsülasyon etkinlik değerleri.

Numuneler	Toplam Yağ Miktarı (%)	Yüzey Yağ Miktarı (%)	Enkapsülasyon Etkinliği (%)
6J/AZ-5SY-5t-5GA	13,97± 0,08	1,48± 0,15	89,43± 1,01
8J/AZ-5SY-5t-5GA	13,13± 0,21	2,07± 0,05	84,21± 0,17
10J/AZ-5SY-5t-5GA	12,21± 0,27	2,22± 0,14	81,81± 1,46
12J/AZ-5SY-5t-5GA	11,71± 0,46	2,33± 0,10	80,60± 1,64
6J/AZ-5SY-10t-5GA	14,13± 0,17	1,29± 0,03	90,89± 0,33
6J/AZ-5SY-15t-5GA	16,20± 0,52	1,16± 0,06	92,83± 0,61
6J/AZ-5SY-20t-5GA	19,60± 0,54	0,92± 0,06	95,28± 0,43
6J/AZ-5SY-40t-5GA	10,84±0,79	0,87±0,17	91,89±1,94
6J/AZ-5SY-60t-5GA	8,22±0,47	0,85±0,009	89,63±1,61

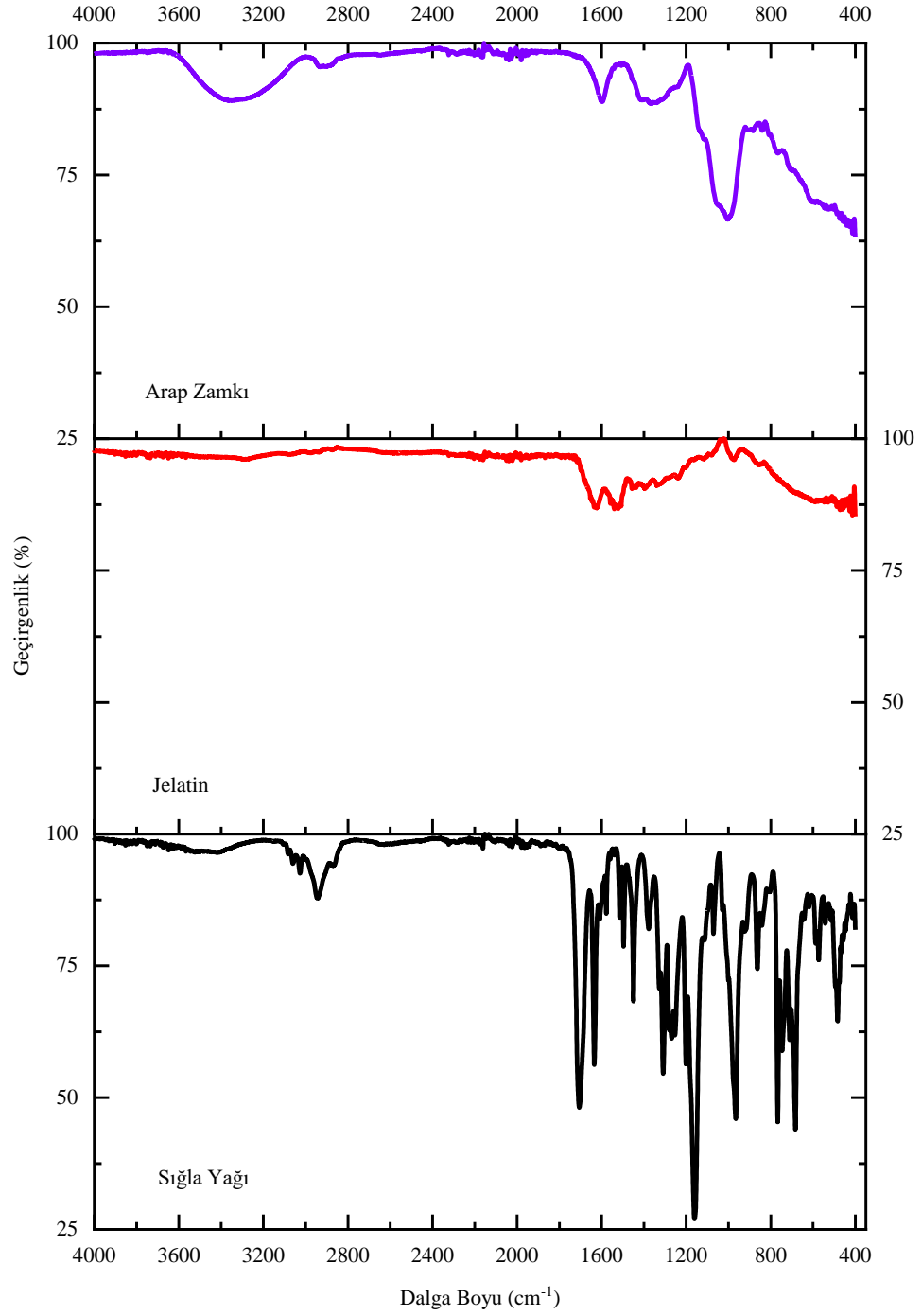
Tablo 5. 1: Farklı koşullarda sentezlenen mikrokapsüllerin toplam yağ, yüzey yağ miktarı ve enkapsülasyon etkinlik değerleri (devam).

6J/AZ-3,5SY-20t-5GA	14,97± 0,47	0,77± 0,04	94,85± 0,33
6J/AZ-1,75SY-20t-5GA	11,15± 0,18	0,58± 0,04	94,76± 0,39
6J/AZ-5SY-20t-4GA	18,60±0,48	1,02±0,08	94,50±0,31
6J/AZ-5SY-20t-3GA	18,34±0,35	1,12±0,13	93,88±0,82
6J/AZ-5SY-20t-0,15G	10,83± 0,17	2,40± 0,23	77,88± 1,95
6J/AZ-5SY-20t-0,25G	12,03± 0,40	1,84± 0,10	84,65± 1,34
6J/AZ-5SY-20t-0,35G	16,17± 0,34	1,76± 0,14	89,09± 0,94
6J/AZ-5SY-20t-0,45G	18,22± 0,39	1,50± 0,27	91,78± 1,29

5.2 FTIR Analizi

Mikroenkapsülasyon işleminde kullanılan duvar materyali (jelatin ve Arap zankı), çekirdek materyali (sığıla yağı), farklı jelatin:Arap zankı oranı (12:1, 10:1, 8:1 ve 6:1), farklı ultrasonikasyon süresi (5, 10, 15 ve 20 dk), farklı miktarlarda sığıla yağı (1,75, 3,5 ve 5 g) ile sentezlenen mikrokapsüllerin, optimal koşullarda glutaraldehit (6J/AZ-5SY-20t-5GA) ile çapraz bağlanan mikrokapsül ve genipin (6J/AZ-5SY-20t-0,45G) ile çapraz bağlanan nanokapsüllerin kimyasal bağ yapısının incelenmesi için FTIR spektroskopi analizi yapılmıştır.

Şekil 5.1’de sığıla yağı, jelatin ve Arap zankına ait FTIR spektrumları verilmiştir.



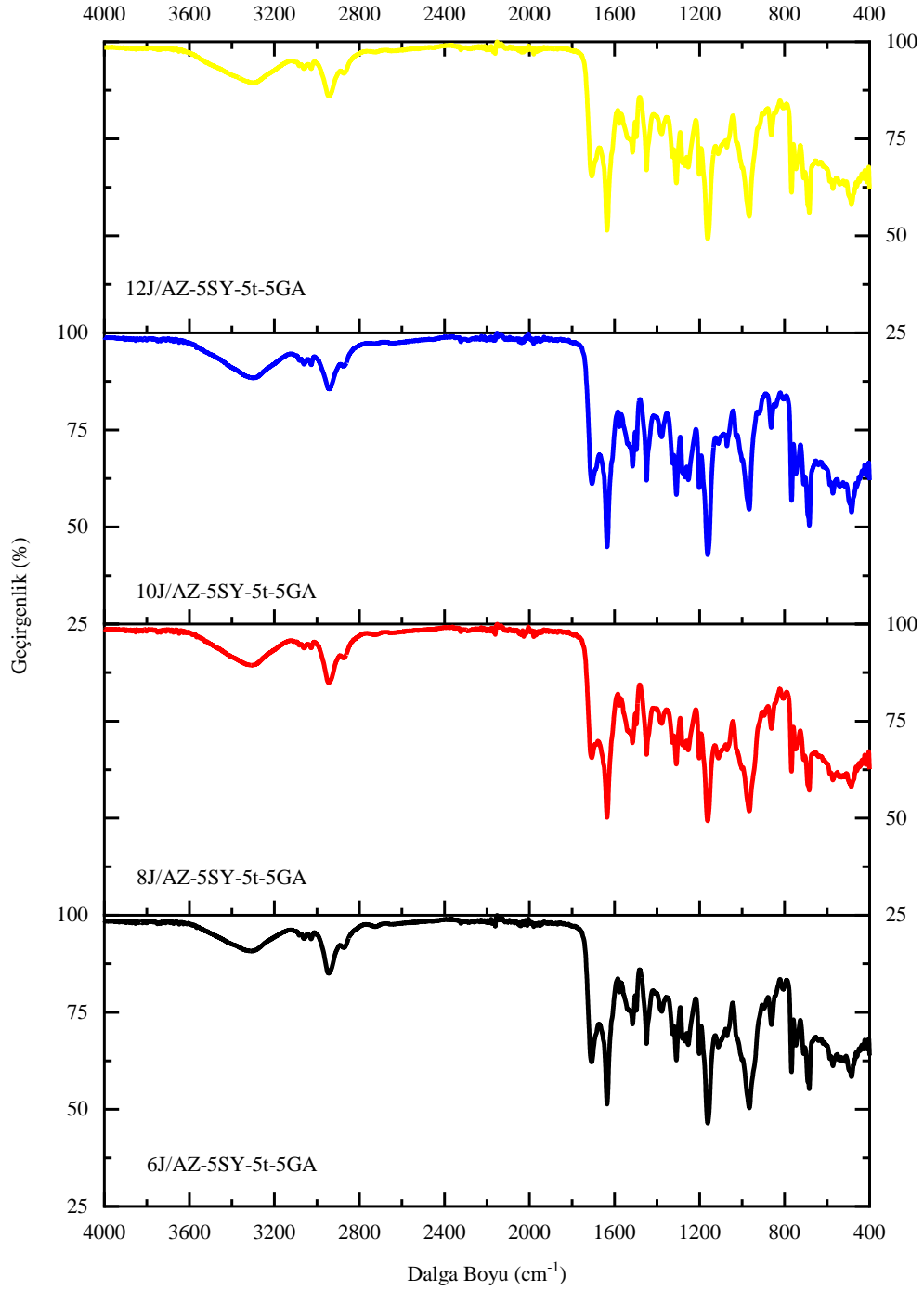
Şekil 5. 1: Sığla yağı, jelatin ve Arap zamkı FTIR spektrumları.

FTIR spektrumunda protein bantları için spesifik olan amit I, amit II, amit III ve amit A pikleri sırasıyla $1600-1800\text{ cm}^{-1}$, $1470-1570\text{ cm}^{-1}$, $1250-1350\text{ cm}^{-1}$ ve $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ bant aralıklarında gözlemlenmektedir (Ji ve diğ. 2020). Jelatine ait FTIR spektrumları incelendiğinde 3289 cm^{-1} , 1624 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} ve 1238 cm^{-1} 'de gözlemlenen karakteristik pikler sırasıyla amit A (OH ve NH gruplarının titreşimleri), amit I (C=O ve CN gruplarının gerilme titreşimleri), amit II (NH ve CN gruplarının titreşimleri) ve amit III (NH ve CN gruplarının gerilme titreşimleri) gruplarına aittir (Barbosa ve diğ. 2019).

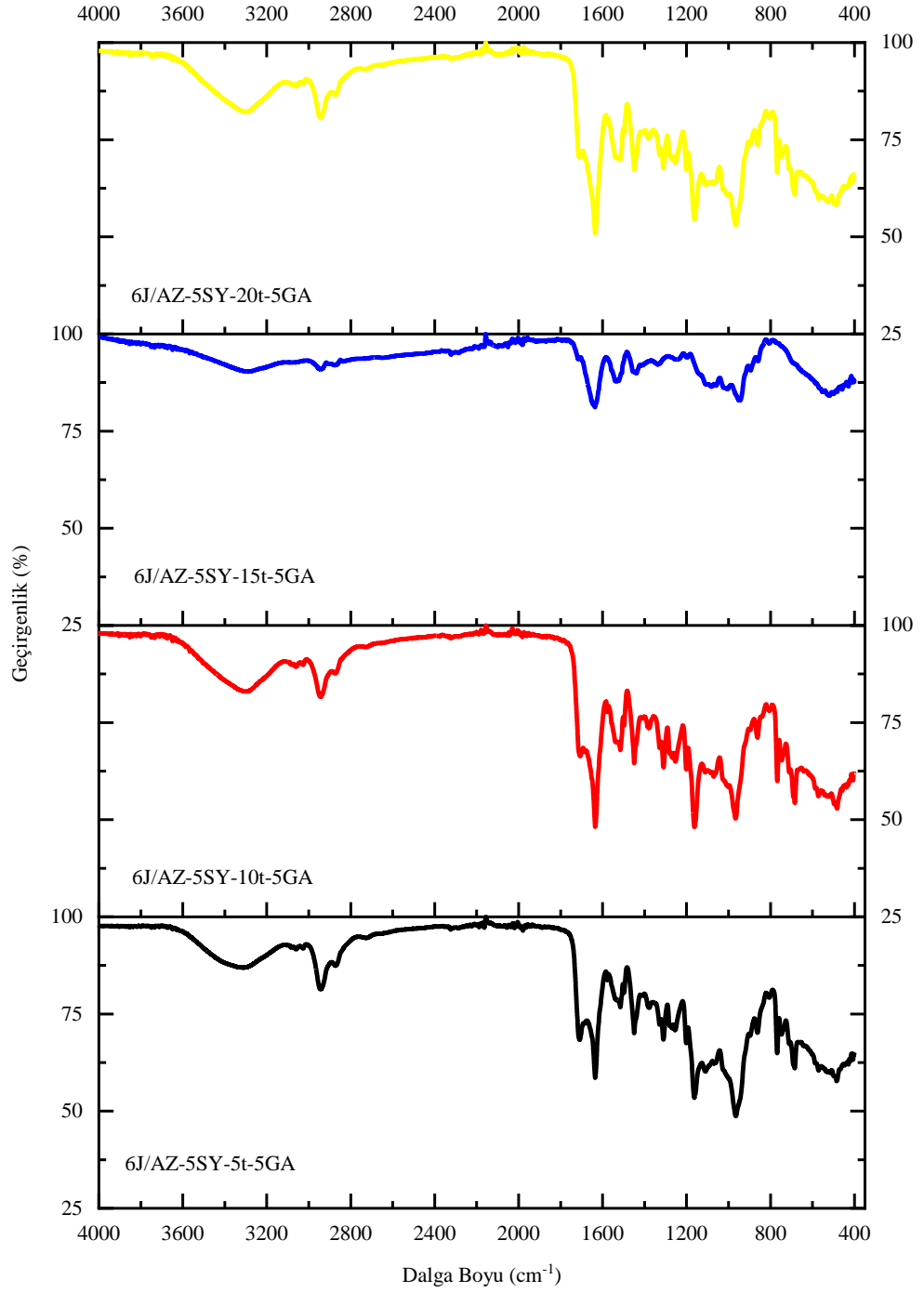
Arap zampına ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 3347 cm^{-1} 'de gözlemlenen geniş bant Arap zampı yapısındaki hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, yaklaşık 2932 cm^{-1} 'de gözlemlenen düşük şiddetteki pik serbest karboksilik gruplarına ait olup (Mansour ve diğ. 2020), bu karboksilik gruplar koaservasyon sürecinde negatif yüklenerek pozitif yüklü jelatin ile koaservat oluşturmaktadır (Comunian ve diğ. 2013). Arap zampı spektrumunda 1598 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} ve 1004 cm^{-1} 'de gözlemlenen diğer karakteristik absorpsiyon pikleri sırasıyla C=O gerilim ve N-H esneme, C-N gerilim ve C-O gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Zhang ve diğ. 2022).

Sığıla esansiyel yağına ait FTIR spektrumu Şekil 5.1'de verilmiş olup, 3420 , 2943 , 1706 , 1161 , 965 , 767 ve 683 cm^{-1} 'de önemli titreşim bantları gözlenmiştir. 3420 cm^{-1} 'de gözlemlenen zayıf spektral bant, fonksiyonel alkol grubunun OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Cebi ve diğ. 2021). Yaklaşık 2943 cm^{-1} 'de bulunan pike ait bant, esansiyel yağdaki uçucu bileşiklerin C=C-C halka titreşimlerine ve aynı zamanda aromatik metoksil ve yan zincirlerdeki metil ve metilen gruplarının C-H titreşimlerine karşılık gelmektedir (Tankeu ve diğ. 2014; Maulidna ve diğ. 2020). 1705 cm^{-1} 'de gözlemlenen kuvvetli ve keskin absorpsiyon piki ketonların C=O gerilme titreşimlerini, 1600 ile 1450 cm^{-1} arasında gözlenen pikler aromatik bileşiklerdeki C=C bağ titreşimlerini, 1000 ile 650 cm^{-1} arasındaki pik ise benzen halkasındaki C-H bağlarının deformasyon titreşimleri (Hovaneissian ve diğ. 2006) ile birincil ve ikincil alkolik gruplarda C-O bağ gerilme titreşimlerini göstermektedir (Maulidna ve diğ. 2020).

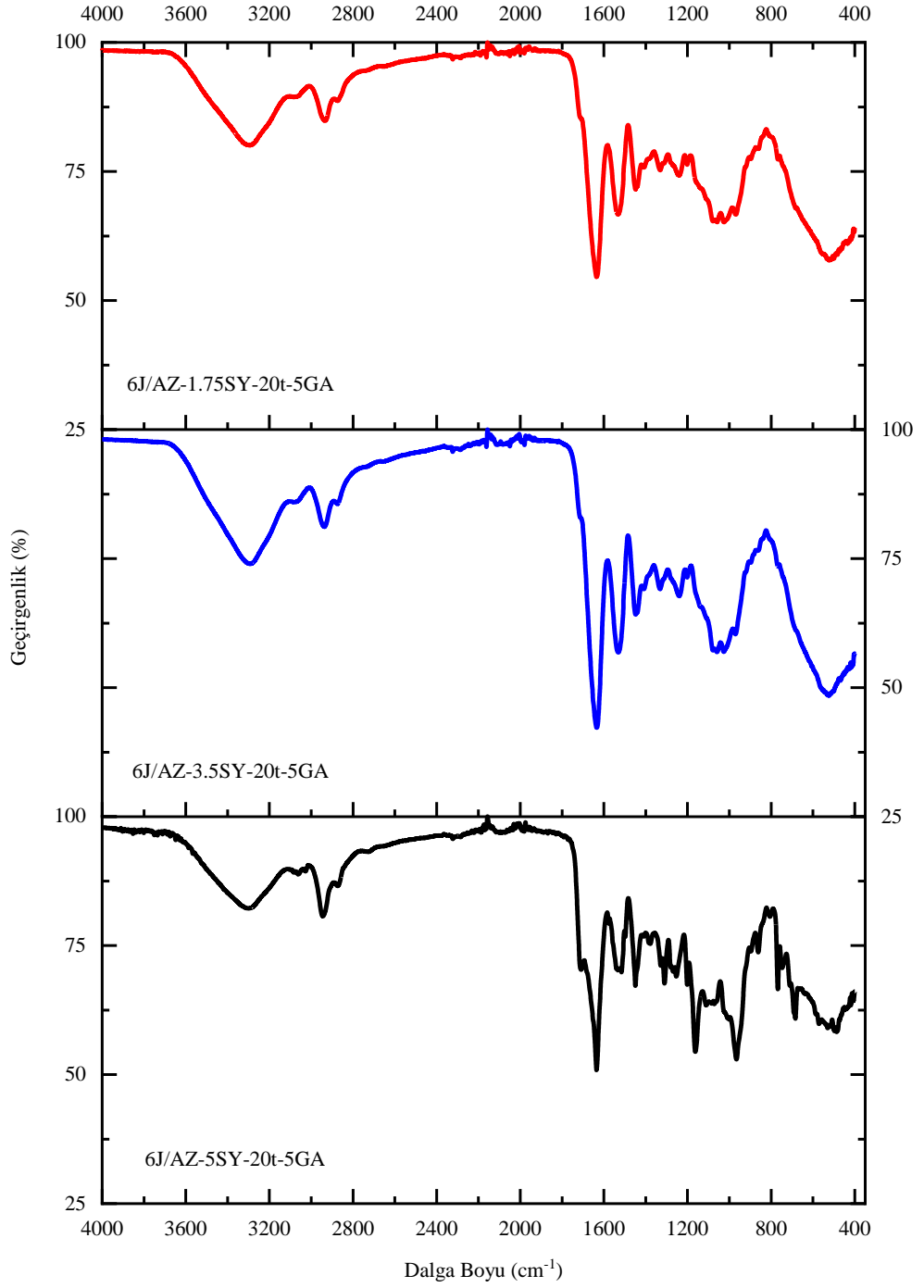
Farklı jelatin:Arap zımkı oranı, farklı ultrasonikasyon süresi ve farklı miktarlarda sıgla yağı kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4 verilmiştir.



Şekil 5. 2: Farklı jelatin:Arap zımkı oranlarında sentezlenen mikrokapsüllerin FTIR spektrumları.



Şekil 5. 3: Farklı ultrasonikasyon sürelerinde sentezlenen mikrokapsüllerin FTIR spektrumları.

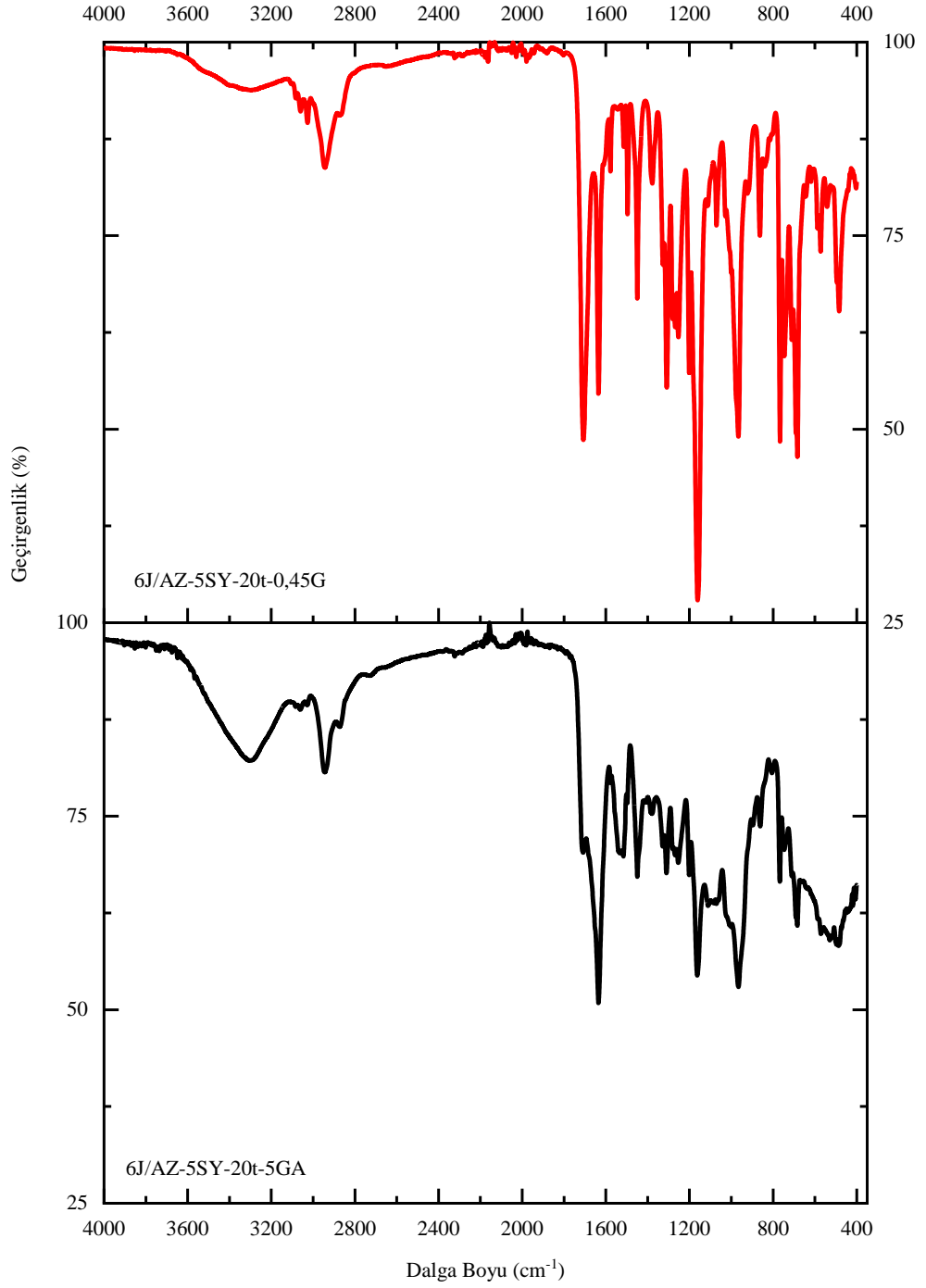


Şekil 5. 4: Farklı miktarlarda sığla yağı kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin FTIR spektrumları.

Farklı sentez koşullarında elde edilen mikrokapsüllerin FTIR spektrumlarında, amit I, amit II, amit III ve amit A gruplarına ait karakteristik absorpsiyon pikleri sırasıyla 1624-1636 cm^{-1} , 1438-1457 cm^{-1} , 1328-1332 cm^{-1} ve 3288-3316 cm^{-1} dalgaboyu aralığında gözlenmiştir.

Şekil 5.1'de Arap zamkının FTIR spektrumunda 3347 cm^{-1} 'de gözlemlenen hidroksil grubuna ait spektral bandın; 6J/AZ-5SY-5t-5GA, 8J/AZ-5SY-5t-5GA, 10J/AZ-5SY-5t-5GA, 12J/AZ-5SY-5t-5GA, 6J/AZ-5SY-10t-5GA, 6J/AZ-5SY-15t-5GA, 6J/AZ-5SY-5t-20GA, 6J/AZ-3,5SY-20t-5GA ve 6J/AZ-1,75SY-20t-5GA mikrokapsüllere ait FTIR spektrumlarında sırasıyla 3304 cm^{-1} , 3309 cm^{-1} , 3302 cm^{-1} , 3303 cm^{-1} , 3301 cm^{-1} , 3288 cm^{-1} , 3300 cm^{-1} , 3293 cm^{-1} ve 3295 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, Arap zamkının 2932 cm^{-1} 'de karboksil grubuna ait pik, mikrokapsüllere ait FTIR spektrumlarında 2945 ile 2934 cm^{-1} dalgaboyu aralığına kaymıştır. Mikrokapsüllere ait FTIR spektrumlarında gözlemlenen bu değişiklikler, mikrokapsüllerin sentezi sırasında hidrojen bağ etkileşimlerinin olduğunu göstermektedir (de Oliveira ve diğ. 2019; Li ve diğ. 2022). Ayrıca, sıgla yağına ait FTIR spektrumunda gözlenen karakteristik piklerin tamamı, sıgla yağı içeren tüm mikrokapsüllerde de gözlemlenmiştir. Bu sonuç, sıgla yağının jelatin ve Arap zamkı doğal polimerleri ile başarılı bir şekilde kapsüllendiğini göstermektedir. Ancak, farklı miktarda sıgla yağı kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 5.4), sentez sırasında kullanılan çekirdek malzeme miktarının azaltılması ile, 1600 ve 650 cm^{-1} aralığında gözlemlenen sıgla yağına ait karakteristik piklerin şiddet ve yoğunluklarında belirgin azalmalar gözlemlenmiştir. Bu sonuç, sentez sırasında kullanılan sıgla yağı miktarının azalması ile, elde edilen mikrokapsüllerin sıgla yağı ve buna bağlı aromatik molekül içeriğinin azaldığını gösterir.

FTIR spektrumlarında yaklaşık 2850 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik Arap zamkının negatif yüklü karboksil grubu ile jelatinin pozitif yüklü amin grubu arasındaki iyonik etkileşimden kaynaklanmaktadır (Jannasari diğ. 2019). Bu pik, tüm mikrokapsüllere ait FTIR spektrumlarında gözlenirken jelatin ve Arap zamkı duvar malzemelerine ait FTIR spektrumlarında gözlenmemiştir. Benzer sonuçlar jelatin ve Arap zamkının duvar malzemesi olarak kullanıldığı mikroenkapsülasyon üzerine yapılan literatür çalışmalarında da gözlenmiştir (Shaddel ve diğ. 2018; Ferreira and Nicoletti 2021; Karagozlu ve diğ. 2021).



Şekil 5. 5: En yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip glutaraldehit ile çapraz bağlı mikrokapsül ve genipin ile çapraz bağlı nanokapsüllere ait FTIR spektrumları.

Arap zambının hidroksil grubuna ait 3347 cm^{-1} 'de gözlemlenen spektral bandın; mikroenkapsülasyon süreci sırasında hidrojen bağı etkileşimleri nedeniyle 6J/AZ-5SY-20t-5GA mikro ve 6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanaokapsülde sırasıyla 3300 ve 3296 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, Arap zambı yapısındaki karboksilik gruplara ait 2932 cm^{-1} gözlenen karakteristik pik mikro ve nanokapsüllerde 2944 cm^{-1} 'e kaymıştır.

$1610-1680\text{ cm}^{-1}$ spektral bölge aralığında gözlenen alkenlerin yapısında bulunan C=C gruplarına ait pikler (Skoog ve diğ. 2000), 6J/AZ-5SY-20t-5GA mikro ve 6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanokapsüllere ait FTIR spektrumunda sırasıyla 1635 cm^{-1} ve 1635 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $1340-1470\text{ cm}^{-1}$ spektral bölge aralığında gözlenen alkanların yapısındaki C-H bağlarına ait pikler ise 6J/AZ-5SY-20t-5GA mikro ve 6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanokapsüllere ait FTIR spektrumunda 1449 cm^{-1} 'de görülmektedir.

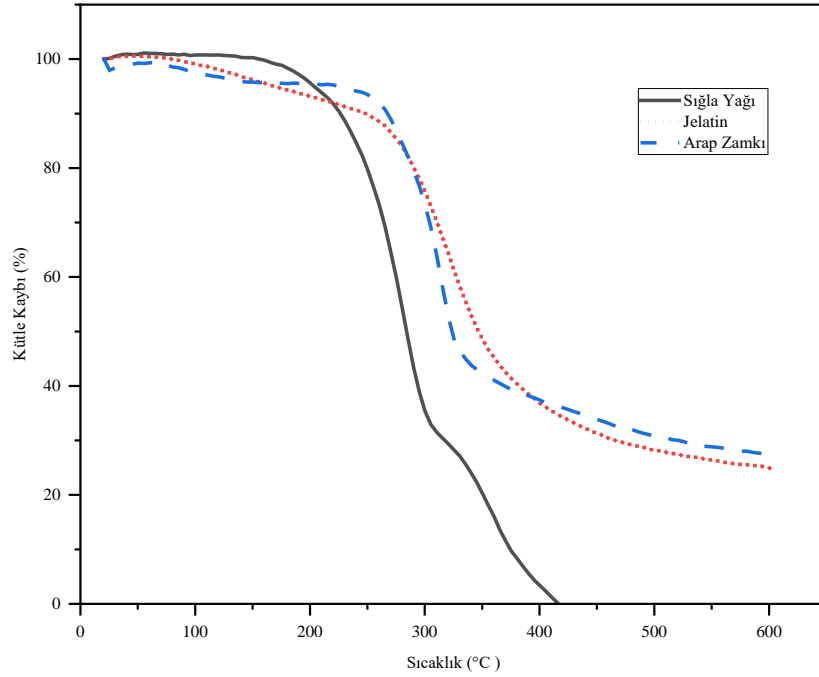
$1050-1300\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki pikler alkoller, eterler, karboksilik asitler ve esterlerin yapısında bulunan C-O gerilme titreşimini temsil etmekte olup (Skoog ve diğ. 2000; İnşaatçı 2019), 6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanokapsüllere ait FTIR spektrumunda 1161 cm^{-1} 'de görülmektedir. $1180-1360\text{ cm}^{-1}$ spektral bölgede C(O)-C gerilme titreşimi ve aromatik eterlerde O-H titreşimini ya da Amid II ve Amid III bantlarını gösteren pikler (İnşaatçı 2019) ise, 6J/AZ-5SY-20t-5G mikrokapsüllere ait FTIR spektrumunda 1328 cm^{-1} 'de görülmektedir.

6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanokapsüllere ait FTIR spektrumunda 1609 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen pik, jelatin:Arap zambı polimerlerinin genipin ile çapraz bağlanması sonucu oluşan amid bağından kaynaklanmaktadır. Bu pik, duvar malzemeleri ve çekirdek malzemenin FTIR spektrumunda gözlemlenmeyip, sadece nanokapsüllere ait FTIR spektrumunda gözlemlenmiştir. Genipin ile çapraz bağlanma, alkali koşullarda genipinin ester grupları ile jelatinin amino grupları arasında tetiklenen nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları sonucu meydana gelmektedir (Peng ve diğ. 2014).

5.3 TGA Analiz Sonuçları

Sığıla yağı, jelatin, Arap zımkı ve farklı sentez koşullarında elde edilen mikrokapsüllerin ısıl davranışlarının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Numunelerin oda sıcaklığı ile 600 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı gözlemlenmiştir.

Sığıla yağı, jelatin ve Arap zımkına ait TGA termogramları Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekil 5.6'da gösterildiği gibi sığıla yağı iki aşamada kütle kaybı gösterirken, jelatin ve Arap zımkı üç aşamada kütle kaybı göstermektedir.



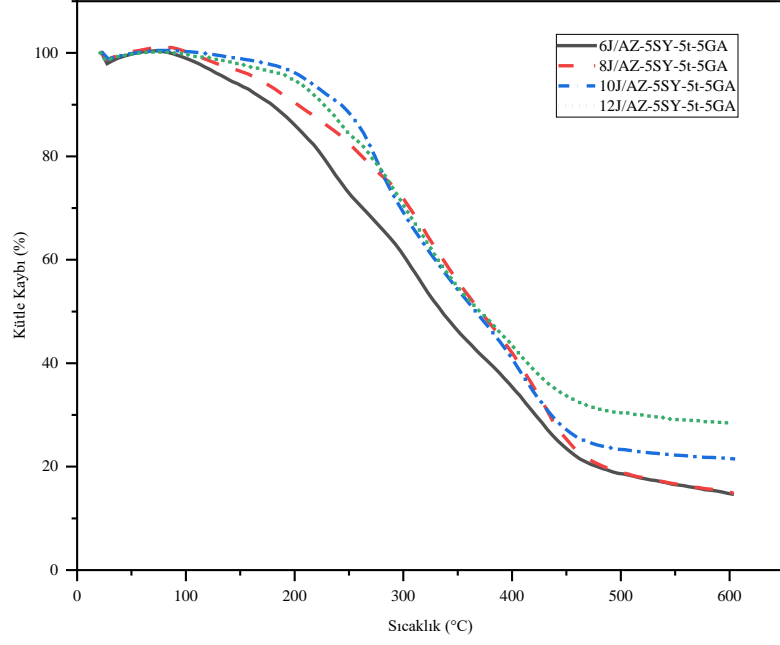
Şekil 5. 6: Sığıla yağı, jelatin ve Arap zımkına ait TGA termogramları.

Şekil 5.6'da jelatin ve Arap zımkı TGA termogramlarında iki duvar materyalinin de benzer bozunma davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. İlk olarak, absorbe edilen ve bağlı olan suyun ayrılmasından kaynaklı olarak 100 °C'ye kadar jelatin ve Arap zımkı için sırasıyla %0,93 ve %2,46 kütle kaybı gözlemlenmiştir. Her iki polimer için de 230 ile 450 °C sıcaklık aralığında ana termal bozunma gözlemlenmiş olup, bu sıcaklık aralığında jelatin için %60'lık Arap zımkı için ise

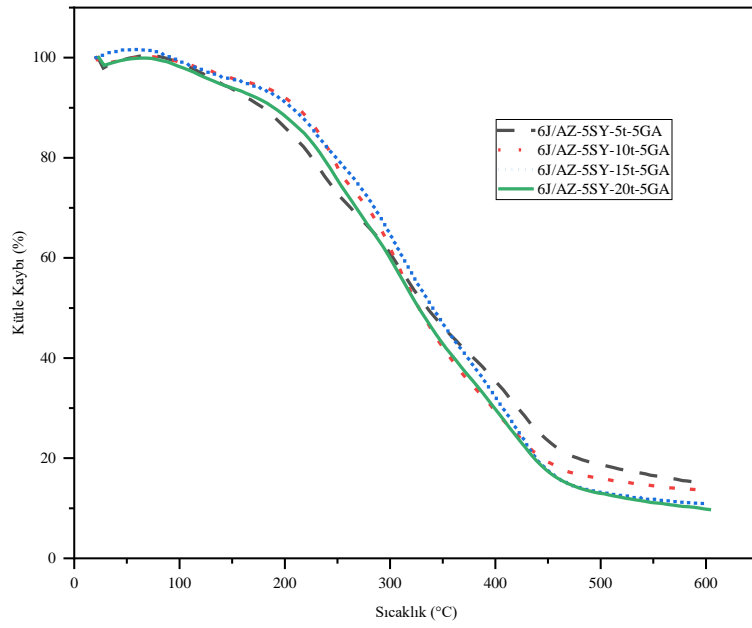
%59,9'luk bir kütle kaybı gözlemlenmiştir. Bu kütle kaybı jelatin yapısında bulunan peptit bağlarının bozulması (Dang ve diğ. 2017) ve Arap zamkı yapısındaki polisakkaritlerin bozulmasından kaynaklanmaktadır (Cozic ve diğ. 2009). Son aşamada, 450 ile 600 °C sıcaklık aralığında nispeten yavaş bir termal bozunma gözlemlenmiştir. Sıcaklık değeri 600 °C'ye ulaştığında jelatin ve Arap zamkı için geriye kalan kütle miktarları sırasıyla %24,9 ve %27,3 olarak gözlemlenmiştir.

Sığla yağına ait termogram incelendiğinde ise iki aşamadan oluşan termal bozunma gerçekleştiği gözlemlenmektedir. 100 ile 315 °C sıcaklık aralığında gözlemlenen ilk termal bozunma, sığla yağının yapısında bulunan ısıya duyarlı basit uçucu yağların buharlaşmasından kaynaklanmaktadır (Ardjoum ve diğ. 2021). 315 ve 415,5 °C sıcaklık aralığında gözlemlenen diğer termal bozunma ise sığla yağının yapısında bulunan karmaşık aromatik halkalı yapıların bozunmasından kaynaklanmaktadır (Pola ve diğ. 2016). Sığla yağının 100 ile 315 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %69,6, 315 ile 415,5 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %30,4 kütle kaybı gözlemlenmiş olup, 415,5 °C'de ise tamamen bozunmaktadır. Bu sonuç sığla yağının uçuculuğunu ve termal kararsızlığını göstermektedir.

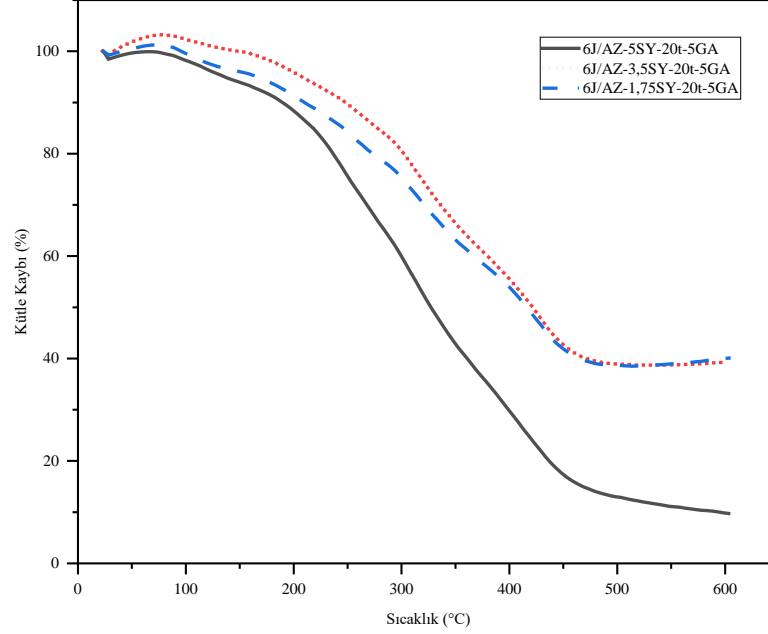
Farklı jelatin:Arap zamkı oranı (Şekil 5.7), farklı ultrasonikasyon süresi (Şekil 5.8) ve farklı miktarlarda sığla yağı (Şekil 5.9) ile sentezlenen mikrokapsüllerin TGA termogramları karşılaştırıldığında, mikrokapsüllerin benzer termal davranış sergileyerek üç aşamada bozunma gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 7: Farklı jelatin:Arap zankı oranlarında sentezlenen mikrokapsüllerinin TGA termogramları.



Şekil 5. 8: Farklı ultrasonikasyon sürelerinde sentezlenen mikrokapsüllerin TGA termogramları.



Şekil 5. 9: Farklı miktarlarda sıgla yağı kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin TGA termogramları.

Mikrokapsüllere ait TGA termogramları incelendiğinde, ilk kütle kaybı oda sıcaklığı ile 230 °C aralığında gözlemlenmiştir. Bu kütle kaybı; absorbe edilmiş ve bağlı suyun ortamdan uzaklaşması, mikrokapsüllerin yüzeyinde serbest halde bulunan ve aynı zamanda gözeneklerinden difüze edilen sıgla yağı uçucu bileşenlerinin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 12J/AZ-5SY-5t-5GA, 10J/AZ-5SY-5t-5GA, 8J/AZ-5SY-5t-5GA, 6J/AZ-5SY-5t-5GA, 6J/AZ-5SY-10t-5GA, 6J/AZ-5SY-15t-5GA, 6J/AZ-5SY-20t-5GA, 6J/AZ-3,5SY-20t-5GA ve 6J/AZ-1,75SY-20t-5GA mikrokapsüllerde sırasıyla %10,97, %8,61, %14,42, %22,02, %14,56, %15,55, %19,01, %7,94 ve %13,13 kütle kaybı gözlemlenmiştir.

İkinci termal bozunma 230 ile 450 °C sıcaklık aralığında gözlemlenmiş olup 12J/AZ-5SY-5t-5GA, 10J/AZ-5SY-5t-5GA, 8J/AZ-5SY-5t-5GA, 6J/AZ-5SY-5t-5GA, 6J/AZ-5SY-10t-5GA, 6J/AZ-5SY-15t-5GA, 6J/AZ-5SY-20t-5GA, 6J/AZ-3,5SY-20t-5GA ve 6J/AZ-1,75SY-20t-5GA mikrokapsüllerde sırasıyla %55,45, %64,85, %60,83, %54,91, %62,28, %67,07, %64,18, %49,81 ve %45,52'lik kütle

kaybı gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu önemli miktardaki kütle kaybı jelatin ve Arap zamkının depolimerizasyonu ve bozunması ile ilişkilidir.

Üçüncü termal bozunma, tüm mikrokapsül yapısının karbonizasyonu kaynaklı olarak 450 ile 600 °C sıcaklık aralığında gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında 12J/AZ-5SY-5t-5GA, 10J/AZ-5SY-5t-5GA, 8J/AZ-5SY-5t-5GA, 6J/AZ-5SY-5t-5GA, 6J/AZ-5SY-10t-5GA, 6J/AZ-5SY-15t-5GA, 6J/AZ-5SY-20t-5GA, 6J/AZ-3,5SY-20t-5GA ve 6J/AZ-1,75SY-20t-5GA mikrokapsüllerin kütle kaybı sırasıyla %5,25, %5,03, %9,82, %8,39, %5,79, %6,53, %7,06, %3,01 ve %1,25 olarak gözlemlenmiştir.

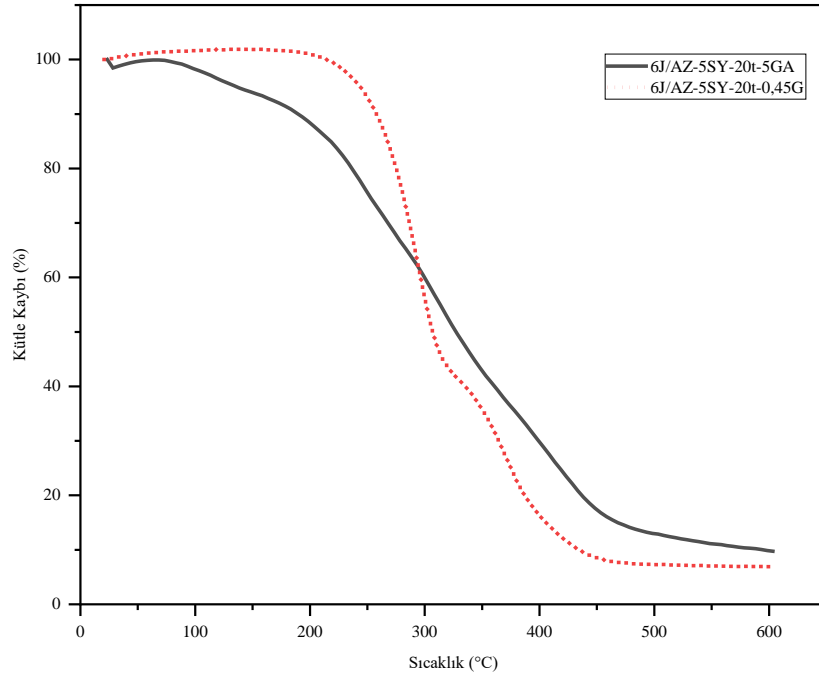
Sıcaklık 600 °C'ye ulaştığında, 12J/AZ-5SY-5t-5GA, 10J/AZ-5SY-5t-5GA, 8J/AZ-5SY-5t-5GA, 6J/AZ-5SY-5t-5GA, 6J/AZ-5SY-10t-5GA, 6J/AZ-5SY-15t-5GA, 6J/AZ-5SY-20t-5GA, 6J/AZ-3,5SY-20t-5GA ve 6J/AZ-1,75SY-20t-5GA mikrokapsüllerin geriye kalan kütle miktarları sırasıyla %28,33, %21,51, %14,93, %14,68, %13,37, %10,85, %9,75, %39,23 ve %40,10 olarak gözlemlenmiştir.

Farklı jelatin:Arap zamk oranlarında sentezlenen mikrokapsüllerin TGA termogramları karşılaştırıldığında (Şekil 5.7); jelatin:Arap zamk oranının 6:1'den 12:1'e artırılması mikrokapsüllerin 230-600 °C sıcaklık aralığında daha düşük termal bozunma göstermesine ve 600 °C sıcaklıkta geriye kalan kütle miktarının daha fazla olmasına yol açmıştır. Bu sonuç mikrokapsül yapısındaki jelatin:Arap zamk oran artışının mikrokapsüllerin termal kararlılığını arttırdığını göstermektedir. Ayrıca, sentez sırasında uygulanan ultrasonikasyon süresinin 5 dakikadan 20 dakikaya artırılması ile mikrokapsüllerin termal kararlılığının azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.8). Ancak azalan jelatin:Arap zamk oranı ve artan ultrasonikasyon süresi ile termal kararlılıkta gözlemlenen azalışın, mikrokapsüllerin daha yüksek oranda sıgla yağı içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Tablo 5.1'de verilen toplam yağ, yüzey yağ ve enkapsülasyon etkinlik değerleri de bu sonucu desteklemektedir.

Farklı miktarlarda sıgla yağı kullanılarak sentezlenen jelatin:Arap zamk mikrokapsüllerinin TGA termogramları karşılaştırıldığında (Şekil 5.9); sentez sırasında sıgla yağ miktarının 5,00 g'dan 1,75 g'a azaltılması ile mikrokapsüllerin termal kararlılığının arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, mikrokapsüllerin sıgla yağ

içeriğinin azalmasından ve aynı zamanda mikrokapsül duvar kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır.

Glutaraldehit (6J/AZ-5SY-20t-5GA) ile çapraz bağlanan mikrokapsüllerin ve genipin (6J/AZ-5SY-20t-0,45G) ile çapraz bağlanan nanokapsüllerin TGA termogramları şekil 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5. 10: Glutaraldehit ile çapraz bağlı mikrokapsül ve genipin ile çapraz bağlı nanokapsüllere ait TGA termogramları.

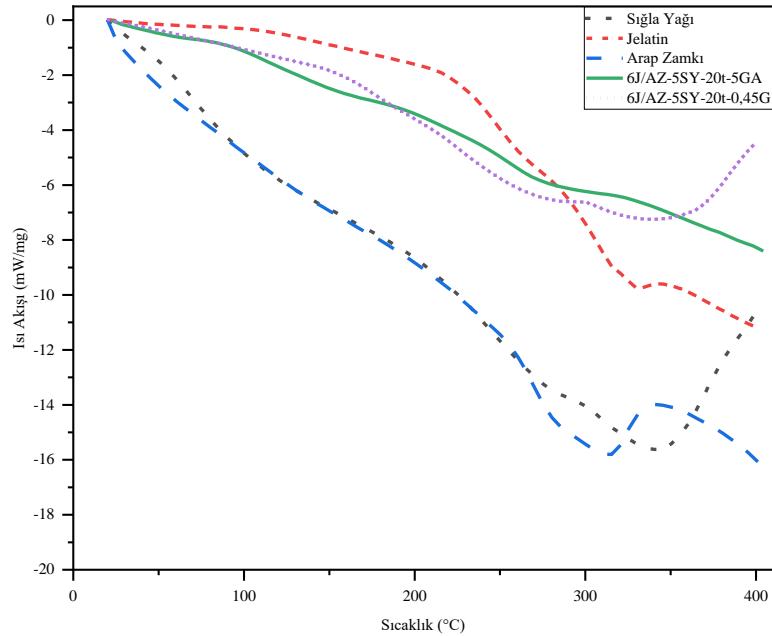
Farklı tür çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen mikro ve nanokapsüllerin TGA termogramları incelendiğinde; 230 ile 450 °C sıcaklık aralığında gözlemlenen ilk termal bozunma ile 6J/AZ-5SY-20t-5GA mikrokapsül ve 6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanokapsül yapısında sırasıyla % 64,1 ve % 89,3 kütle kaybı gözlemlenmiştir. 450 ile 600 °C sıcaklık aralığında ise daha yavaş bir termal bozunma görülmektedir. Sıcaklık 600 °C’ye ulaştığında 6J/AZ-5SY-20t-5GA mikrokapsül ve 6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanokapsül yapısında geriye kalan kütle miktarı sırasıyla % 9,7 ve % 6,9’dur. Bu TGA

sonuçları doğrultusunda; glutaraldehit çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin, genipin çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen nanokapsüllere göre daha kararlı bir termal yapıya sahip olduğu söylenebilir.

TGA sonuçları, sıgla yağı yüklü tüm mikro ve nanokapsüllerin termal direncinin, kapsüllenmemiş sıgla yağından önemli derecede yüksek olduğunu ve enkapsülasyon prosesinin sıgla yağı termal kararlılığını arttırmada etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir. Literatür çalışmalarında da mikroenkapsülasyonun esansiyel yağların termal kararlılığını arttırdığı gösterilmiştir (Amani ve diğ. 2022).

5.4 DSC Analiz Sonuçları

Jelatin, Arap zamkı, en yükek enkapsülasyon etkinlik değerine sahip glutaraldehit (6J/AZ-5SY-20t-5GA) ile çapraz bağlanan mikrokapsüllerin ve genipin (6J/AZ-5SY-20t-0,45G) ile çapraz bağlanan nanokapsüllerin DSC termogramları şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5. 11: Jelatin, Arap zamkı, sıgla yağı, 6J/AZ-5SY-20t-5GA mikrokapsüllerine ve 6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanokapsüllerine ait DSC termogramları.

Tablo 5. 2: Sıgla yağı, jelatin, Arap zamkı, 6J/AZ-5SY-20t-0,45G nanokapsül ve 6J/AZ-5SY-20t-5GA mikrokapsüle ait DSC termogramlarında gözlemlenen pik sıcaklıklar ve entalpi değışiklikleri.

Numune	Sıcaklık (°C)		(J/g)
	Entalpi değışimi	Pik	
Sıgla Yağı	1	106,7	-551,7
	2	215,7	305,2
	3	342,4	-142
Arap Zamkı	1	74,1	0,8387
	2	220,9	5,609
	3	257,2	16,26
	4	312,7	14,58
Jelatin	1	102,4	37,76
	2	231,1	159,4
	3	324,1	1,805
	4	343,6	39,45
6J/AZ-5SY-20t-0,45G	1	85,4	0,397
	2	160,5	27,71
	3	260,7	-260,3
	4	340	-799,2
6J/AZ-5SY-20t-5GA	1	97,6	3,759
	2	273,6	-5,843
	3	406,9	-8,563
	4	445,8	-9,252

Arap zamkına ait termogramda 74,1 °C, 220,9 °C, 257,2 °C ve 312,7 °C’de gözlemlenen endotermik pikler sırasıyla nem olarak bulunan suyun buharlaşması, camsı geçiş sıcaklığı, erime noktası ve polimer yapının termal bozunması kaynaklıdır (Mehran 2020). Duvar malzemesi olarak kullanılan diğeri malzeme jelatin de benzer

şekilde yapısında bulunan nemin buharlaşması nedeniyle 102,4 °C'de endotermik pik göstermiştir. Yaklaşık 231,1 °C'de gözlemlenen diğer endotermik pik ise kristalin kısımlarının erimesi ve jelatin yapısında bulunan prolin, imino asit vb. yapıların bozulmasından kaynaklanmaktadır (Shehap 2015; Yang 2015). Ayrıca moleküller arası yan zincirin parçalanması nedeniyle de 324,1 ve 343,6 °C'lerde iki endotermik pik gözlemlenmiştir (Shehap 2015).

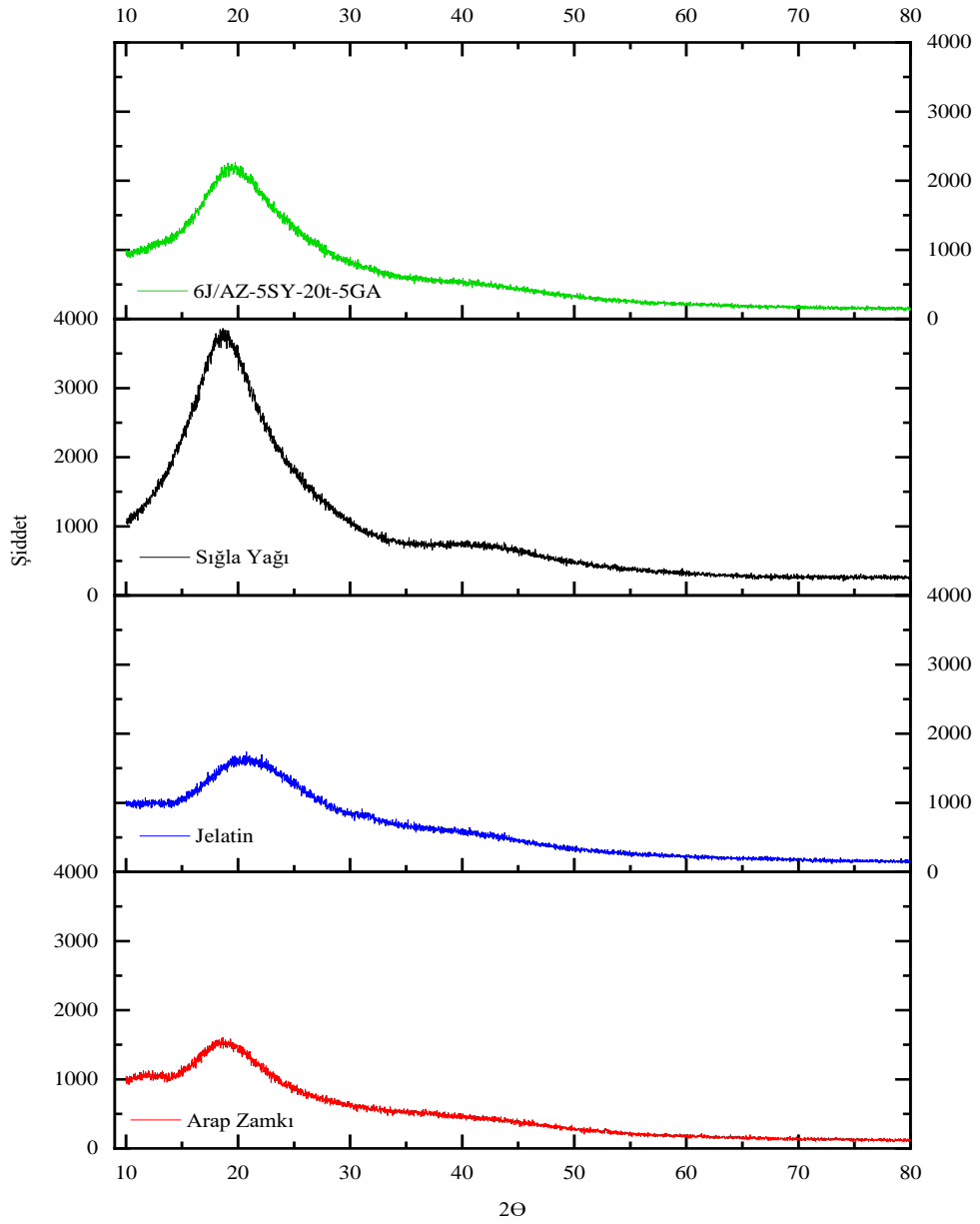
Glutaraldehit ile çapraz bağlı mikrokapsüllerin (6J/AZ-5SY-20t-5GA) ve genipin ile çapraz bağlı nanokapsüllerin (6J/AZ-5SY-20t-0,45G) termogramlarında sırasıyla 97,6 °C ve 85,4 °C'de gözlemlenen pikler kapsül yapılarında bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Mikro ve nanokapsüllerin yapısındaki polimer zincirlerinin bozunması nedeniyle 200 ile 450 °C aralığında ekzotermik pikler gözlemlenmiştir (Yang 2015).

Sıgla yağının DSC eğrisinde ilk pik yaklaşık 106,7 °C'de gözlemlenmiştir. Mikro ve nanokapsüllerin termogramlarındaki ekzotermik pikler ise 273,6 ve 260,7 °C'de gözlemlenmiş olması, sıgla yağının enkapsülasyonu ile termal kararlılığının arttırdığını göstermektedir. Sıgla yağının içeriğinde bulunan uçucu bileşenlerin ortamdaki uzaklaşması ve aynı zamanda yapısal bozulması sebebiyle 215,7 °C'de endotermik ve 342,4 °C'de ekzotermik pik gözlemlenmiştir (Mehran 2020; Farahmand 2022).

Ayrıca glutaraldehit çapraz bağlı mikrokapsüllerin DSC eğrisinin genipin ile çapraz bağlı nanokapsüllerin DSC eğrisi ile kıyaslandığında; duvar malzemeleri olan jelatin ve Arap zıncığı eğrilerine daha çok benzerlik gösterirken, sıgla yağı DSC eğrisi ile daha az benzerlik göstermiştir. Bu sonuç kapsüllerin termal kararlılığını korumada glutaraldehit ile çapraz bağlanmanın genipin ile çapraz bağlanmaya nazaran daha etkili olduğunu göstermiştir.

5.5 XRD Analiz Sonuçları

Jelatin, Arap zımkı, sığla yağı ve en yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip mikrokapsüllerin (6J/AZ-5SY-20t-5GA) XRD spektrumları Şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5. 12: Jelatin, Arap zımkı, sığla yağı ve en yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip mikrokapsüllere ait XRD spektrumları.

Şekil 5.12’de görüldüğü gibi jelatin ve Arap zankı yaklaşık 15-25 °’de belirgin geniş bir pik göstermiştir. Bu geniş pik kullanılan biyopolimerlerin (jelatin ve Arap zankı) amorf yapıda olduğunu göstermektedir (Shaddel ve diğ. 2018; Hasanin ve diğ. 2022). XRD spektrumlarında bulunan geniş pikler numunelerin kristal yapısı ile yakından ilişkilidir ve genişleyen pikler genellikle numunelerin kristal yapısını koruyamamasından kaynaklanır (Hosseini ve diğ. 2013). Jelatin ve Arap zankına ait olan XRD spektrumlarında sırasıyla $2\Theta=20,7^\circ$ ve $2\Theta=18,7^\circ$ ’de karakteristik geniş pikler gözlemlenmiştir. Sığla yağı içeren mikrokapsüllere ait XRD spektrumunda ise mikrokapsüllerin karakteristik yapısından (Yang ve diğ. 2015) kaynaklı $2\Theta=19,7^\circ$ ’de daha şiddetli geniş bir pik gözlemlenmiştir. Sığla yağı içeren mikrokapsüllerin XRD spektrumları, duvar malzemelerinin kristalleşme yapılarında değişiklikler olduğunu göstermiştir. Bu değişimler jelatin ve Arap zankı arasındaki amid bağlarının (Amani ve diğ. 2022) ve çekirdek malzeme ile duvar malzemeleri arasındaki hidrojen bağı kuvvetlerinden (Sun ve diğ. 2021) kaynaklanan kırınım pikidir. Sığla yağına ait olan XRD spektrumu ve en yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip mikrokapsüllerin XRD spektrumu, jelatin ve Arap zankına ait XRD spektrumlarından daha yüksek kristallik göstermiştir. Mikrokapsülün kristalliğindeki bu artışın, sığla yağının biyopolimer yapı içerisinde homojen dağılımından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir (Hasheminya ve Dehghannya 2022). Sığla yağı $2\Theta=18,7^\circ$ ’de geniş bir pik sergilemiştir ve bu durum sığla yağından adsorplanan organik maddelerden kaynaklı olabilir (Amani ve diğ. 2022).

Sığla yağına ait olan XRD spektrumlarındaki yarı kristal pik, en yüksek enkapsülasyon etkinliği gösteren mikrokapsülde kaybolmuştur. Bu durum sığla yağının mikrokapsülleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

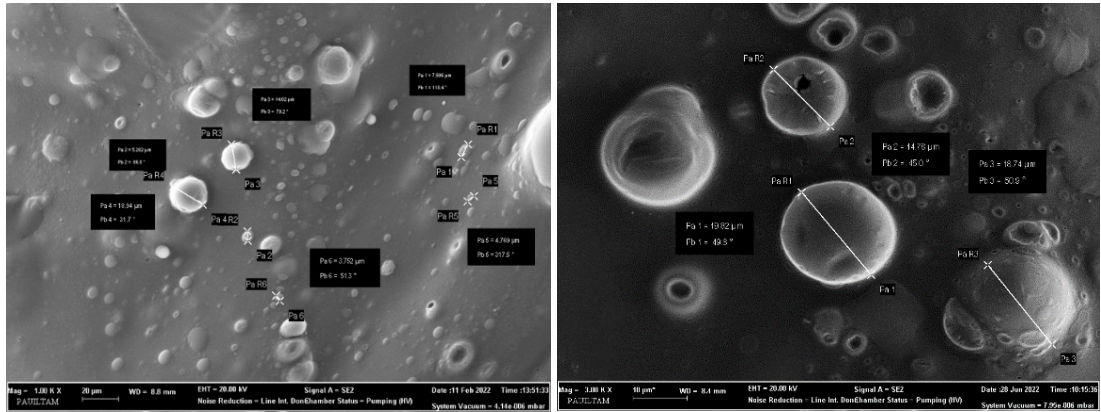
5.6 Antioksidan Analiz Sonuçları

Sığla yağı ve en yüksek enkapsülasyon etkinliği gösteren mikrokapsüllerin antioksidan aktivitesi değerlendirilirken DPPH radikal süpürme deneyleri yapılmıştır. Bu deney sonucunda saf sığla yağının %83’lük, mikrokapsülün ise antioksidan aktivitesinin %12 olduğu hesaplanmıştır. Mikrokapsüllerin (toplam yağ miktarı: $19,60 \pm 0,5454$) sığla yağına göre daha düşük antioksidan aktivite göstermesinin sebebi,

mikrokapsül içerisinde bulunan sıgla yağı miktarının saf sıgla yağına nazaran daha düşük miktarda antioksidan bileşiklerini içermesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Literatür çalışmalarında da benzer sonuçlara rastlanılmıştır (Arana-Sánchez ve diğ. 2010).

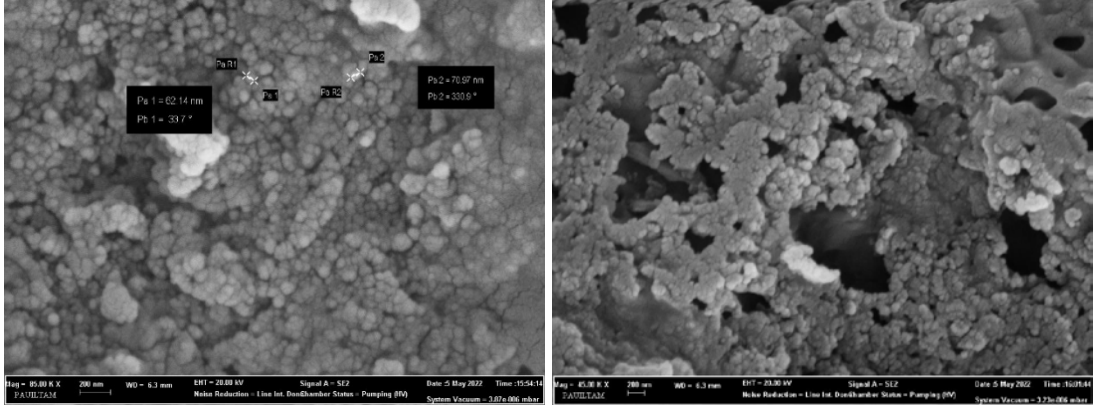
5.7 FESEM Görüntüleri

En yüksek enkapsülasyon etkinliği gösteren sıgla yağı içeren mikrokapsüllerin FESEM görüntüleri Şekil 5.13'de verilmiştir. Şekilde 5.13'de görüldüğü üzere mikrokapsüllerin düzensiz şekilde olduğu ve çoğu mikrokapsülün 1-20 μm boyut aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Sentezlenen mikrokapsüllerin duvar yüzeylerinde çatlak ve küçük çukurcukların olduğu ve bunun da kurutma işleminden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Jannasari 2019).



Şekil 5. 13: Glutaraldehit ile çapraz bağlı mikrokapsülün SEM görüntüleri.

Genipin ile çapraz bağlanan nanokapsüllerin FESEM görüntüleri Şekil 5.14'de verilmiştir. Şekil 5.14 (a) SEM görüntüsü 85.00 KX büyütme oranında, Şekil 5.14 (b) SEM görüntüsü ise 45.00 KX büyütme oranlarındaki nanokapsül yapılarını göstermektedir. Genipin ile çapraz bağlanan nanokapsüllerin boyutlarının çoğunlukla 100 nm altında olduğu görülmüştür.



(a)

(b)

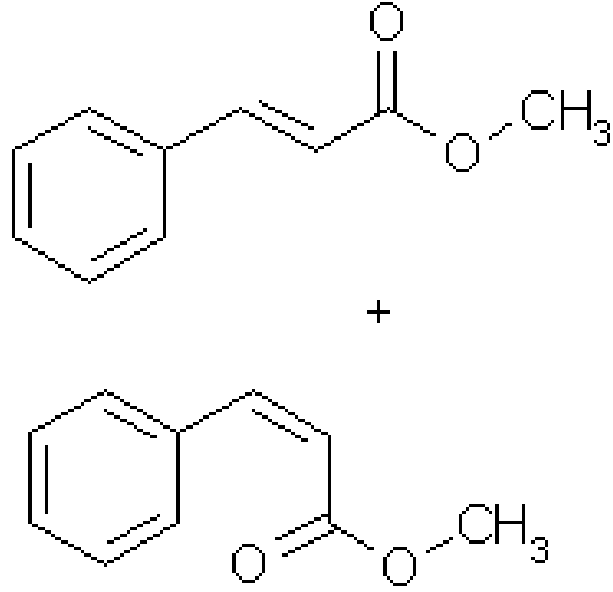
Şekil 5. 14: Genipin ile çapraz bağlı nanokapsüllerin SEM görüntüleri (a) 85.00 KX, (b) 45.00 KX.

5.8 Sığla Yağının GC-MS Analizi

Bu tez çalışmasında çekirdek madde olarak kullanılan sığla yağı, Muğla Köyceğiz firmasından temin edilmiş ve sığla esansiyel yağının GC-MS analizleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Gıda Analizleri Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından yapılmıştır. Yapılan bu analiz sonuçları doğrultusunda sığla esansiyel yağında %65,58 sinnamil sinnamat, %19,89 m-metil sitren, %4,57 sinnamik asit, %2,79 asetosinnamon, %2,47 1-fenil-3-trimetilsililoksi, %0,84 3-fenil propanol ve %0,56 4-hidroksi sinnamil alkol olmak üzere 7 etken madde belirlenmiştir.

Sığla yağının uçucu kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi için GC-MS analizi yapılmıştır. Esterleşme işlemi uygulanan sığla yağının uçucu kimyasal yağ bileşenleri analiz sonucu Tablo 5.3’de verilmiştir.

Sığla yağı yapısında alkol, ester, asit, fenolik ve uçucu bileşikler bulundurmaktadır. Başlıca ana bileşenleri sinnamik asit, strasin, stirol, sinnamil sinnamat, 3-fenilpropil sinnamat, benzil sinnamat, hidrosinamil alkoldür (Arslan ve Şahin 2016). Yapılan analizler sonucunda sinnamil sinnamat %33,37 oranında ana bileşen olarak görülmüştür ve kimyasal yapısı Şekil 5.15’te verilmiştir.



Şekil 5. 15: Sınnamit sınnamat kimyasal yapısı.

Tablo 5. 3. Sığla yağına ait uçucu kimyasal bileşenler.

Pik No	Bileşenler	Bağlı Alıkonma İndisi (RT)	Pik Alanı (%)
1	Tetradekan	6,26	2,4
2	Dekan,2,3,5,8-tetrametil	6,26	2,4
3	Hekzadekan	6,26	2,4
4	Dodekan	8,06	1,92
5	Tetradekan	8,06	1,92
6	Dekan, 2,3,5,8-Tetrametil	9,47	0,87
7	Tetradekan	9,47	0,87
8	Heksadekan	9,47	0,87
9	2-Nitro-1-deken-4-in	10,11	7,55
10	2-Propen-1-ol, 3-fenil-	10,11	7,55
11	Benzenpropanal	10,11	7,55
12	N-(2-dietilaminoetil)-3-Bromenzamid	10,55	1,35
13	Etanon, 1-(4-bromofenil)-2,2,2-trifloro-	10,55	1,35
14	N-(2-dietilaminoetil)-2-Bromenzamid	10,55	1,35
15	2-Propenoik asit, 3-fenil-, metil ester	11,56	1,44
16	Tetradekan	11,77	4,1
17	Heksadekan	11,77	4,1
18	Benzen, 1,1'-oksibis (Difenil Eter)	11,91	0,72
19	Heksadekan	13,34	1,55
20	Eikozan	13,34	1,55

Tablo 5. 3. Sıgla yağına ait uçucu kimyasal bileşenler (devam).

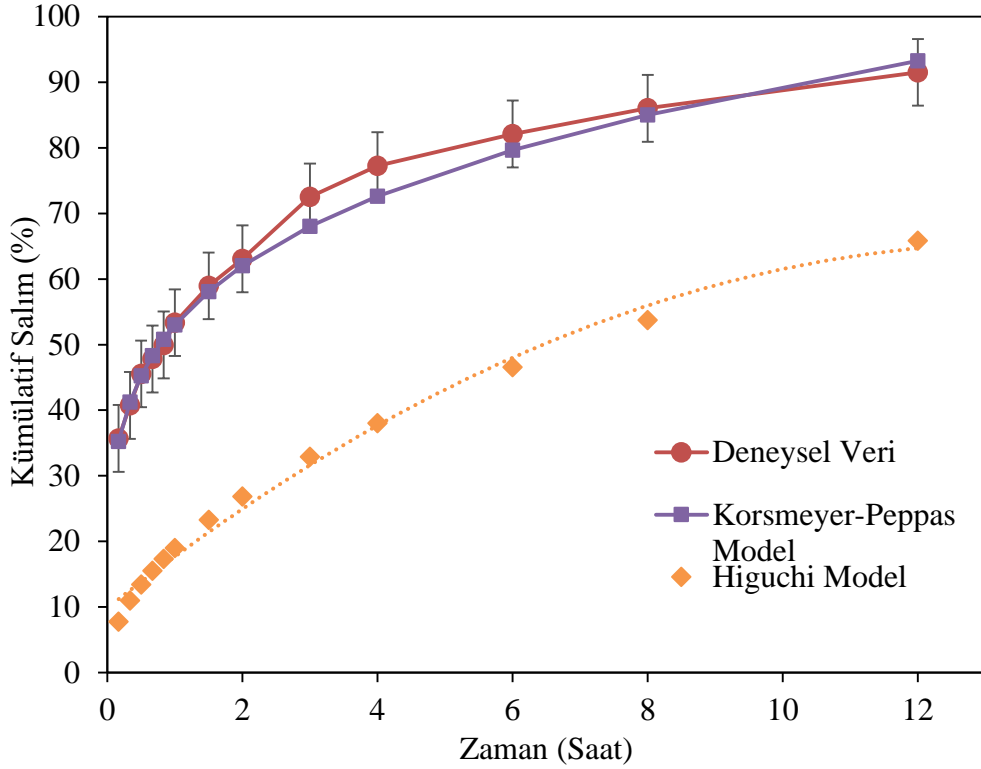
21	Heptadekan	13,34	1,55
22	Tetradekan	13,53	1,48
23	Heksadekan	13,53	1,48
24	Eikozan	13,53	1,48
25	Eikozan	14,12	1,69
26	Heptadekan	14,12	1,69
27	Heksadekan	15,22	4,07
28	Heptadekan	15,22	4,07
29	Etanon, 1-(1-naftalenil)-	15,63	1,04
30	Etanon, 1-naftalenil-	15,63	1,04
31	Etanon, 1-(2-naftalenil)-	15,63	1,04
32	Eikozan	16,85	1,03
33	Pentakozan	16,85	1,03
34	Heptadekan, 2,6,10,15-tetrametil-	16,85	1,03
35	Eikozan	17,53	1,12
36	Pentakozan	17,53	1,12
37	Heksadekan	17,53	1,12
38	Heptadekan	18,37	2,33
39	Eikozan	18,37	2,33
40	7,9-di-tert-bütil-1-oksaspiro[4,5]deka-6,9-dien-2,8-dion	19,94	1,43
41	10- Heptadesen-8-inoik asit, metil ester, E	19,94	1,43
42	2H- Piran, 2-(7-heptadesiniloksi) tetrahidro	19,94	1,43
43	Sinamil sinamat	21,66	33,37
44	Siklopropan,1-metil-1-fenil	21,66	33,37
45	1-fenil-2-((2-feniletetil) karbonil) siklopropan	21,66	33,37
46	Oktadekanoik asit, metil ester	23,91	3,13
47	Nonadekanoik asit, metil ester	23,91	3,13
48	Benzen, (1-metiletetil)	29,94	27,44
49	Benzen, (1-metilen pentil)	29,94	27,44
50	(3H)İndazole, 3,3-dimetil	29,94	27,44

5.9 Salım Davranışları

En yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip mikrokapsüllerin (6J/AZ-5SY-20t-5GA) zamana bağlı salım davranışı incelenmiş ve Şekil 5.16'da gösterilmiştir.

Sıgla yağının mikrokapsüllerden zamana bağlı salım davranışı iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk 3 saat, mikrokapsüller hapsedtikleri sıgla yağının %72,52'sini hızlı bir şekilde salım yaparken, 3 ile 12 saat aralığında ise daha yavaş bir salım

davranışı sergilemişlerdir. 12 saat sonunda mikrokapsüllerdeki sığla yağının %91,49'unun salındığı gözlenmiştir. Sığla yağının mikrokapsüllerdeki salım davranışının ilk 3 saatte daha hızlı olmasının nedeni kapsüle edilmiş olan sığla yağının yanı sıra mikrokapsül yüzeylerinde bulunan kapsüllenmemiş serbest haldeki sığla yağından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.16: Mikrokapsüllerin deneysel veri, Korsmeyer-Peppas ve Higuchi kinetik modellerine göre zamana bağlı sığla yağı salım davranışları.

Mikrokapsüllerden zamana bağlı sığla yağı salım kinetiğinin değerlendirilmesi için Korsmeyer-Peppas (Korsmeyer ve diğ. 1983) ve Higuchi (Higuchi 1963) kinetik modelleri kullanılmıştır. Higuchi modeli, zamana bağlı salım davranışının Fickian difüzyonuna dayalı olarak zamanın karekökü olarak tanımlanır. Korsmeyer-Peppas modeli Fick Yasasına dayalıdır ve genellikle polimerik sistemlerde zamana bağlı kontrollü salım davranışını tanımlamak için kullanılır (Uzan 2015).

Higuchi ve Korsmeyer-Peppas kinetik modelleri aşağıda verilen eşitlik (5.1) ve eşitlik (5.2) ile ifade edilmektedir:

$$\text{Higuchi: } \frac{M_t}{M_\infty} = k_H t^{0.5} \quad (5.1)$$

$$\text{Korsmeyer – Peppas: } \frac{M_t}{M_\infty} = k_K t^n \quad (5.2)$$

Eşitlik (5.1) ve eşitlik (5.2)'de verilen; M_t t zamanda salınan etkin madde miktarını, M_∞ sonsuz zamanda salınacak etkin madde miktarını, M_t/M_∞ t zamanda salınan etkin madde fraksiyonu, k hız sabitini ve n salım mekanizmasını gösteren difüzyon sabitidir. Salım mekanizmaları hakkında bilgi veren n difüzyon sabitinin; $n \leq 0,43$ olması Fick tipi difüzyon (Durum I), $0,43 \leq n < 0,85$ aralığındaki değerlere sahip olması Fick tipi olmayan (anormal geçiş, Durum III), $n \geq 0.85$ olması ise Fick tipi olmayan Durum II aktarım mekanizmaları ile tanımlanmaktadır (Korsmeyer ve diğ. 1983).

Mikrokapsüllerden sıgla yağının salımına ait Korsmeyer-Peppas ve Higuchi kinetik modellerine ait veriler Tablo 5.16'da verilmiştir. Korsmeyer-Peppas ve Higuchi kinetik modellerine ait korrelasyon katsayısı (R^2) değerleri karşılaştırıldığında, daha yüksek R^2 (0,9938) değeri nedeniyle mikrokapsüllerden sıgla yağı salım verilerinin Korsmeyer-Peppas kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. Korsmeyer-Peppas kinetik modeline ait n değeri 0,2275 olarak hesaplanmıştır. $n \leq 0,43$ olması mikrokapsüllerden sıgla yağı salım davranışının Fick tipi difüzyon (Durum I) uygunluğunu göstermektedir. Mikrokapsül yüzeyinde yağ damlacıklarının bulunması ve mikrokapsül yapısının düşük şişme özelliği nedeniyle, mikrokapsüller difüzyon kontrollü Fick tipi salım davranışı sergilemektedir (Dima ve diğ. 2016).

Tablo 5. 4: Mikrokapsüllerden sıgla yağının salımına ait Korsmeyer-Peppas ve Higuchi kinetik model parametreleri

Kinetik Model	Denklemler		
Korsmeyer-Peppas Model	$\frac{M_t}{M_\infty} = k_K t^n$	R^2	0,9938
		k_K	52,9792
		n	0,2275
Higuchi Model	$\frac{M_t}{M_\infty} = k_H t^{0.5}$	R^2	0,9507
		k_H	18,999

5.10 Antimikrobiyal Aktivite Testleri

Sığla yağının antimikrobiyal aktivitesi, sinnamik sinnamat varlığı ile ilgilidir (Teker ve Kolancılar, 2020). Mikrokapsüllerin antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesi için *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal etkinliği ASTM 2149 test standardına göre kantitatif olarak değerlendirilmiştir.

Şekil 5.17, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterileri kullanılan mikrokapsül solisyonlu petri kaplarının genel görüntüsünü vermektedir.

(a)

(b)

Şekil 5. 17: (a) *Staphylococcus aureus* bakterisi kullanılan mikrokapsül solisyonlu petri kabı, (b) *Escherichia coli* bakterisi kullanılan mikrokapsül solisyonlu petri kabı.

Mikrokapsüllü sığla yağının antimikrobiyal aktivitesi 37 °C'de 24 saat inkübasyondan sonra değerlendirilmiştir ve ASTM 2149 yöntemine göre antibakteriyal etkinlikleri olan % bakteri azalma oranları Tablo 5.4 ve Tablo 5.5'de gösterilmiştir. Tablodaki sonuçlar incelendiğinde, 24 saatten 48 saate kadar ek inkübasyon periyodunda herhangi bir değişiklik tespit edilmediği, bu da mikrokapsüllerden daha fazla sığla yağı difüzyonu olmadığı anlamına gelmektedir.

Tablo 5. 5: *Staphylococcus aureus* bakterisi üzerindeki antibakteriyal aktivite.

Örnek Adı	24. Saat (Kontrol)	24. Saat (Test)	48. Saat (Test)	% Azalma
Sıgla Yağı	165000	130	130	29,09
Sıgla Yağı İçeren Mikrokapsüller	165000	117000	117000	99,98

Tablo 5. 6: *Escherichia Coli* bakterisi üzerindeki antibakteriyal aktivite.

Örnek Adı	24. Saat (Kontrol)	24. Saat (Test)	48. Saat (Test)	% Azalma
Sıgla Yağı	570000	110	110	15,79
Sıgla Yağı İçeren Mikrokapsüller	570000	480000	480000	99,99

Tablo 5.5 ve Tablo 5.6’da verilen sonuçlar karşılaştırıldığında, sıgla yağının *S. aureus* bakterisine karşı göstermiş olduğu antibakteriyel aktivitenin *E. coli* bakterisine karşı daha yüksek olduğu görülmüştür. Literatür çalışmalarında da saf haldeki esansiyel yağların gram pozitif bakteriler üzerinde daha yüksek bir inhibitör etkiye sahip olduğu görülmüştür (Khatibi ve diğ. 2021; Çamlıbel Onar ve diğ. 2021; Karaaslan ve diğ. 2021). Esansiyel yağlardaki antimikrobiyal bileşenlerin gram-negatif bakterilerine karşı daha düşük duyarlılığı, lipopolisakkarit tabakasını çevreleyen dış membrandan kaynaklanmaktadır. Bu zar, hidrofobik bileşiklerin bakteri hücrelerine difüzyonunu sınırlamaktadır (Khatibi ve diğ. 2021).

Saf halde bulunan sıgla yağının antibakteriyel aktivitesi, mikrokapsülenmiş olan sıgla yağına nazaran daha düşük antibakteriyel aktivite göstermektedir. Bunun sebebinin mikrokapsülasyon sentezi sırasında sıgla yağı içerisinde bulunan antibakteriyel özellik göstermeyen uçucu bileşiklerin yağdan uzaklaşması ile yağ içerisindeki antimikrobiyel ajan konsantrasyonunun artması ile ilgili olabileceği düşünülmektedir (Khatibi ve diğ. 2021).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sığla yağının jelatin ve Arap zamkı polimerleri kullanılarak kompleks koaservasyon yöntemi ile mikroenkapsülasyonu amaçlanmıştır. Koaservat oluşumu için duvar materyali olarak katyonik polimer olan jelatin ile anyonik polimer olan Arap zamkı ve çekirdek malzemesi olarak sığla yağı kullanılmıştır. Mikroenkapsülasyon sürecinde jelatin:Arap zamkı duvar materyal oranları (12:1, 10:1, 8:1 ve 6:1), sığla yağı miktarı (1,75, 3,5 ve 5 g), çapraz bağlayıcı türü (glutaraldehit ve genipin), çapraz bağlayıcı miktarı (5, 4 ve 3 g glutaraldehit ve 0,45, 0,35, 0,25 ve 0,15 g genipin) ve ultrasonikasyon süresinin (5, 10, 15, 20, 40 ve 60 dk) elde edilen mikro ve nanokapsüllerin toplam yağ, yüzey yağ ve enkapsülasyon etkinlikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Mikroenkapsülasyon sürecinde jelatin:Arap zamkı oranının (12:1, 10:1, 8:1 ve 6:1) azalması ile enkapsülasyon etkinliğinde artış gözlemlenmiştir. En yüksek enkapsülasyon etkinlik değerine sahip mikrokapsüller 6:1 jelatin:Arap zamkı oranı ile elde edilmiştir. Kaplama malzemesi olarak kullanılan jelatin konsantrasyonunun artması, aşırı yük nedeniyle küresel mikrokapsüller arasında jelatinimsi bir tabaka oluşmasına yol açmaktadır.

Mikroenkapsülasyon sürecinde ultrasonikasyon süresi 5, 10, 15, 20, 40 ve 60 dk olarak değiştirilmiştir. Yüksek ultrasonik işlem süresinin, artan sıcaklık nedeniyle uçucu yağların buharlaşmasına neden olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada 5 dakikadan daha kısa ultrasonik işlem süresinin homojen bir emülsiyon hazırlamak için yeterli olmadığı, 20 dakikadan daha yüksek ultrasonik sürenin ise yüksek kaviteasyon etkisinden dolayı emülsiyon sıcaklığını arttırdığı gözlemlenmiştir. En yüksek enkapsülasyon etkinlik değerine sahip mikrokapsüller 20 dakika ultrasonikasyon süresi ile elde edilmiştir.

Mikroenkapsülasyon sürecinde çekirdek malzeme olarak kullanılan sığla yağı miktarı 1,75, 3,5 ve 5 g olarak denemeler yapılmıştır. Çekirdek malzeme yükünün etkisi değerlendirilirken, toplam duvar malzemelerinde artan yağ yükünün kapsülleme verimliliğini olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. En yüksek enkapsülasyon etkinlik değerine 5 g sığla yağının çekirdek malzeme olarak kullanılmasıyla ulaşılmıştır.

Sıgla yağı içeren mikro ve nanokapsüllerin üretiminde glutaraldehit ve genipin olmak üzere iki tür çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Glutaraldehit ile çapraz bağlı mikrokapsüllerin üretiminde, çapraz bağlayıcı miktarı 5, 4 ve 3 g, genipin ile çapraz bağlı nanokapsüllerin üretiminde ise çapraz bağlayıcı miktarı 0,45, 0,35, 0,25 ve 0,15 g olacak şekilde denemeler yapılmıştır. Glutaraldehit ile çapraz bağlanan mikrokapsüllerin en yüksek enkapsülasyon etkinlik değerine 5 g glutaraldehit çapraz bağlayıcı, genipin ile çapraz bağlanan nanokapsüllerin en yüksek enkapsülasyon etkinlik değerine 0,45 g genipin kullanımı ile ulaşılmıştır. Çapraz bağlayıcı miktarının artışı ile hem glutaraldehit hem de genipin ile çapraz bağlı kapsüllerin enkapsülasyon etkinlik değerlerinde artış gözlenmiştir.

En yüksek enkapsülasyon etkinlik değerine sahip mikro (6J/AZ-5SY-20t-5GA) ve nanokapsüllerin (6J/AZ-5SY-20t-0,45G) yüzey morfoloji ve oluşumlarının incelenmesi için FESEM analizi yapılmıştır. Sentezlenen mikrokapsül boyutlarının 1-20 µm aralığında değiştiği, nanokapsüllerin ise 100 nm'den küçük olduğu ve daha homojen bir görüntü sergilediği FESEM görüntüleri ile gözlenmiştir.

Farklı sentez koşullarında (jelatin:Arap zankı oranı, ultrasonikasyon süresi, çekirdek malzeme miktarı, çapraz bağlayıcı türü ve çapraz bağlayıcı miktarı) sentezlenen mikro ve nanokapsüllerin kimyasal bağ yapısını incelenmesi için FTIR spektroskopisi analizi uygulanmıştır. Glutaraldehit ile çapraz bağlanan mikrokapsüllere (6J/AZ-5SY-20t-5GA) ait FTIR spektrumlarında yeni pikler gözlemlenmemiş olup bu durum sıgla yağının kaplama malzemeleri ile kimyasal etkileşimi olmadığını göstermektedir. Sıgla yağına ait FTIR spektrumundaki piklerin glutaraldehit ve genipin ile çapraz bağlı mikro ve nanokapsüllerin FTIR spektrumlarına ait pikler ile benzerlikleri, sıgla yağının kapsüller içerisinde başarılı bir şekilde kapsüllendiğini desteklemektedir. Genipin ile çapraz bağlı (6J/AZ-5SY-20t-0,45G) nanokapsüllere ait FTIR spektrumunda 1609 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen pik, jelatin ve Arap zankı doğal polimerlerinin genipin ile çapraz bağlanması sonucu oluşan amid bağından kaynaklanmaktadır.

Duvar materyali (jelatin ve Arap zankı), çekirdek materyali (sıgla yağı) ve farklı sentez (ultrasonikasyon süresi, çekirdek materyali miktarı ve çapraz bağlayıcı türü) koşulları ile elde edilen mikro ve nanokapsüllerin ısıl davranışlarının belirlenmesi amacıyla TGA analizi uygulanmıştır. Saf sıgla esansiyel yağının 415,5

°C’de tamamen bozunduğu TGA termogramında gözlenmiştir. Mikroenkapsülasyon sürecinde sığla yağı içeren tüm mikro ve nanokapsüllerin TGA termogramları incelenmiş olup; enkapsülasyon etkinlik değerinin en yüksek olduğu mikro ve nanokapsüllerin sıcaklık değeri 600 °C’ye ulaştığında geriye kalan kütle miktarının sırasıyla %9,7 ve %6,9 olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, glutaraldehit çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin (6J/AZ-5SY-20t-5GA), genipin çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezlenen nanokapsüllere (6J/AZ-5SY-20t-0,45G) nazaran termal kararlılığının yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Duvar materyali (jelatin ve Arap zankı), çekirdek materyali (sığla yağı), en yüksek enkapsülasyon etkinlik değerine sahip mikro (6J/AZ-5SY-20t-5GA) ve nanokapsüllerin (6J/AZ-5SY-20t-5GA) faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla DSC analizi uygulanmıştır. Glutaraldehit ile çapraz bağlı mikrokapsüllere ait DSC eğrisi genipin ile çapraz bağlı nanokapsüllere ait DSC eğrisiyle karşılaştırıldığında; duvar materyali olan jelatin ve Arap zankına ait DSC eğrilerine daha çok benzerlik gösterdiği, sığla yağın ait DSC eğrileri ile daha az benzerlik gösterdiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda glutaraldehit çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen mikrokapsüllerin, genipin çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen nanokapsüllere kıyasla daha etkili olduğunu göstermiştir.

En yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip mikrokapsüllerin (6J/AZ-5SY-20t-5GA) zamana bağlı sığla yağı salım davranışları incelenmiştir. Sığla yağı salımı ilk 3 saatte daha hızlı ve 3-12 saat aralığında daha yavaş olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir. Salım kinetik verileri kullanılarak modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve mikrokapsüllerden sığla yağı salım kinetiğinin Korsmeyer-Peppas kinetik modeline uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

En yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip mikrokapsüllerin (6J/AZ-5SY-20t-5GA) antibakteriyel aktiviteye sahip olup olmadıkları ASTM E2149 test metodu yöntemine göre belirlenmiştir. Antibakteriyel aktivite tayininde, gram negatif bakteri olarak *Escherichia coli* ve gram pozitif bakteri olarak *Staphylococcus aureus* seçilmiştir. Elde edilen mikrokapsüllerin antimikrobiyal aktivite sonuçları karşılaştırıldığında, sığla yağı içeren mikrokapsüllerin *S. aureus* bakterisine karşı göstermiş olduğu antibakteriyel aktivitenin *E. coli* bakterisine karşı daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sıgla yağı ve en yüksek enkapsülasyon etkinlik değerine sahip mikrokapsüllerin antioksidan aktiviteleri incelendiğinde, sıgla yağının kapsüllenmiş mikrokapsüllere göre daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir.

Duvar malzemeleri (jelatin ve Arap zımkı), çekirdek malzemesi ve en yüksek enkapsülasyon etkinliğine sahip mikrokapsülün XRD analiz sonuçlarına bakıldığında, sıgla yağına ait olan XRD spekturumu ve mikrokapsüllere ait olan XRD spekturumu, jelatin ve Arap zımkına ait XRD spekturumlardan daha yüksek kristallik göstermiştir. Mikrokapsüllerin kristallığındeki bu artış, sıgla yağı ile biyopolimerlerin homojen dağılımından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca sıgla yağına ait olan XRD spekturumlarındaki yarı kristal pik, mikrokapsüllere ait XRD spekturumunda gözlemlenmemiştir. Bu durum sıgla yağı mikroenkapsülasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Yapılan sentez ve analizler sonucunda, bu tez çalışmasında kompleks koaservasyon yöntemi ile sıgla yağının jelatin ve Arap zımkı ile mikroenkapsülasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ülkemizde Muğla Köyceğiz bölgesinde yetişen endemik bir tür olan sıgla ağacından elde edilen sıgla yağı, ihracat olanakları yüksek ve büyük bir ekonomik potansiyele sahiptir. Sıgla yağı mikroenkapsülasyonu, sıgla yağının kimyasal, antimikrobiyal, antioksidan, antifungal ve antitoksijenik özelliklerinin korunması ve çevre koşullarına karşı dayanıklılığının artırılması sonucu tekstil, kozmetik, gıda, ilaç vb. sektörlerde uygun kullanım alanları oluşturabilme potansiyeline sahiptir. Bu kullanım alanlarının oluşması sonucu elde edilen yeni ürünlerin ticarileştirilmesi ile ülke ekonomisine katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Literatür araştırmalarında esansiyel yağların mikroenkapsülasyonuna yönelik kapsamlı çalışmalar olduğu görülmüştür ancak sıgla esansiyel yağının mikroenkapsülasyonuna yönelik çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu tez kapsamında elde edilen veriler literatür çalışmalarına ışık tutacak niteliktedir. Ayrıca esansiyel yağların mikroenkapsülasyonuna yönelik yapılacak olan diğer çalışmalara da kaynak oluşturması açısından önem taşımaktadır.

7. KAYNAKLAR

Akın Şahbaz, D., “Kompleks Koaservasyon Yöntemi ile Gül (*Rosa damascena* Miller) Yağının Jelatin ve Aljinat ile Mikroenkapsülasyonu”, *BSEU Journal of Science*, 8(1), 193-202, (2021).

Alonso, D., Gimeno, M., Sepulveda-Sanchez, J. D., Shirai, K., “Chitosan-Based microcapsules containing grapefruit Seed extract grafted onto cellulose fibres by a non-toxic procedure”, *Carbohydrate Research*, 345 (6), 854-859, (2010).

Amani, F., “Colloidal carriers of almond gum/gelatin coacervates for rosemary essential oil: Characterization and in-vitro cytotoxicity”, *Food Chemistry*, 377, 131998, (2022).

American Society for Testing and Materials E2149-13a, “Standart test method for determining the antimicrobial activity of antimicrobial agents under dynamic contact conditions”, *West Conshohocken, PA*, (2013).

Arana-Sánchez, A., Estarrón-Espinosa, M., Obledo-Vázquez, E. N., Padilla-Camberos, E., Silva-Vázquez, R., & Lugo-Cervantes, E., “Antimicrobial and antioxidant activities of Mexican oregano essential oils (*Lippia graveolens* HBK) with different composition when microencapsulated in β -cyclodextrin”, *Letters in Applied Microbiology*, 50(6), 585-590, (2010).

Ardjoun, N., “Development of antimicrobial films based on poly (lactic acid) incorporated with *Thymus vulgaris* essential oil and ethanolic extract of Mediterranean propolis”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 185, 535-542, (2021).

Arslan, M., Şahin, H., “Unutulunan Bir Orman Ürünü Kaynağı: Anadolu Sığıla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Miller)”, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 18(1), 103-117, (2016).

ASTM E2149-13a. Standart test method for determining the antimicrobial activity of antimicrobial agents under dynamic contact conditions. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials: 2013.

Azizi, N., Chevalier, Y., Majdoub, M., “Isosorbide-based microcapsules for cosmeto-textiles”, *Industrian Crops and Products*, 52, 150-157, (2014).

Bajac, J., Nikolovski, B., Lončarečić, I., Petrović, J., Bajac, B., Đurović, S., Petrović, L., “Mikroenkapsulation of juniper berry essential oil (*Juniperus communis* L.) by spray drying: micocapsule characterization and release kinetics of the oil”, *Food Hydrocolloids*, 125, 107430, (2022).

Bakry, A. M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M. Y., Mousa, A., Liang, L., “Microencapsulation of oils: A comprehensive review of benefits, techniques and

applications”, *Comprehensive Review in Food Science and Food Safety*, 15(1), 143-182, (2016).

Ban, Z., Zhang, J., Li, L., Luo, Z., Wang, Y., Yuan, Q., Zhou, B., & Liu, H., “Ginger essential oil-based microencapsulation as an efficient delivery system for the improvement of Jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruit quality”, *Food Chemistry*, 306, (2020).

Barut, M., “Sarı Kantaron (*Hypericum Perforatum L.*) Yağının Mikroapsülasyonu ve Pamuklu Tekstil Yüzeilerine Aplikasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 67, (2019).

Bigi, A, Cojazzi, G., Panzavolta, S., Roveri, N., Rubini, K., “Stabilization of gelatin films by crosslinking with genipin”, *Biomaterials*, 23, 4827-4832, (2002).

Bilici, S.A., “Zein-Kazein ile Kapsüllenmiş Nane Uçucu Yağının Antioksidan ve Antimikrobiyal Özelliklerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, (2019).

Bilsel Yüksel, A., “Production and encapsulation of MLM-type Structured Lipids and Application in Kefir Product”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı*, İstanbul, 26-27, (2019).

Bosnalı, S., Özdestan Ocak, Ö., “Gıda sanayiinde kullanılan uçucu yağların Mikroapsülasyon uygulamaları”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(7), (2019).

Bouyer, E., Mekhloufi, G., Le Potier, I., de Kerdaniel, T. D. F., Grossiord, J.-L., Rosilio, V., & Agnely, F., “Stabilization mechanism of oil-in-water emulsions by β -lactoglobulin and gum arabic”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(2), 467-77, (2011).

Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. L. W. T., “Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity”, *LWT-Food Science and Technology*, 28(1), 25-30, (1995).

Cebi, N., Arici, M., Sagdic, O., “The famous Turkish rose essential oil: Characterization and authenticity monitoring by FTIR, Raman and GC-MS techniques combined with chemometrics”, *Food Chemistry*, 354, (2021).

Cengiz, Ö. F., Erkale, İ., Özkayalar, S., Alay Aksoy, S., Boyacı, B., “Nano Çinko Oksit Takviyeli Jelatin/Arap Zamkı ve Kitosan/Arap Zamkından Üretilen ve N-Oktadekan İçeren Mikroapsüllerin Karakterizasyonu ve Tekstil Uygulaması”, *Tekstil ve Mühendis*, 25 (110), 86-95, (2018).

Chen, Z., Shan, F., Cao, L., Fang, G., “Synthesis and thermal properties of shape-stabilized lauric acid/activated carbon composites as phase change materials for thermal energy storage”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 102, 131–136, (2012).

Chiona, V., Pulieri, E., Vozzi, G., Ciardelli, G., Ahluwali, A., Giusti, P., “Genipin-Crosslinked Chitosan/Gelatin Blends for Biomedical Applications”, *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, 19 (2), 889-898, (2008).

Comunian T. A. and Favaro-Trindade, C. S., “Microencapsulation using biopolymers as an alternative to produce food enhanced with phytosterols and omega-3 fatty acids: A review”, *Food Hydrocolloids*, 61, 442-457, (2016).

Comunian, T. A., Thomazini, M., Alves, A. J. G., de Matos Junior, F. E., de Carvalho Balieiro, J. C., Favaro-Trindade, C. S., “Microencapsulation of ascorbic acid by complex coacervation: Protection and controlled release”, *Food Research International*, 52(1), (2013).

Cozic, C., “Analysis of arabic gum: Study of degradation and water desorption processes”, *Food Hydrocolloids*, 23 (7), 1930-1934, (2009).

Çamlıbel Onar, N., Şahin, M., Kandemir, İ., “Kahve Kokulu Mikrokapsül İçeren Titanyum ve Silisyum Esaslı Nanosoller ile Multifonksiyonel Kumaş Üretimi”, *Tekstil ve Mühendis*, 28: 123, (2021).

Dang, X., “On spray drying of oxidized corn starch cross-linked gelatin microcapsules for drug release”, *Materials Science and Engineering: C*, 74, 493-500, (2017).

Dang, X., Yang, M., Shan, Z., Mansouri, S., May, B. K., Chen, Xiaodong., Chen, H., Woo, M. W., “On spray drying of oxidized corn starch cross-linked gelatin microcapsules for drug release”, *Materials Science and Engineering: C*, 74, 493-500, (2017).

de Barros Fernandes, R. V., “Effect of solids content and oil load on the microencapsulation process of rosemary essential oil”, *Industrial Crops and Products*, 58, 173-181, (2014).

de Matos, E. F., Scopel, B. S., and Dettmer, A., “Citronella essential oil microencapsulation by complex coacervation with leather waste gelatin and sodium alginate”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2), 1989-1994, (2018).

de Oliveira, L. C., Barbosa, J. R., Ribeiro, S. D. C. A., de Vasconcelos, M. A. M., de Aguiar, B. A., da Silva Pereira, G. V., Albuquerque, G.A., da Silva, F.N.L., Crizel, R.L., Campelo, P.H., de Fatima, L., Lourenço, L. D. F. H., “Improvement of the characteristics of fish gelatin–gum arabic through the formation of the polyelectrolyte complex”, *Carbohydrate Polymers*, 223, (2019).

Demir, D., Özdemir, S., Ceylan, S., Yalcin, M. S., Sakım, B., Bölgen, N., “Electrospun Composite Nanofibers Based on Poly (ϵ -Caprolactone) and *Styrax Liquidus* (*Liquidambar orientalis* Miller) as a Wound Dressing: Preparation, Characterization, Biological and Cytocompatibility Results”, *Journal of Polymers and the Environment*, 1-12, (2022).

Demir, D., Özdemir, S., Gonca, S., Bölgen, N., “Novel styrax liquidus loaded chitosan/polyvinyl alcohol cryogels with antioxidant and antimicrobial properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, 139(17), 52033, (2022).

Deniz, Ç., “Yara İyileştirilmesinde Bitki Reçinesi Olan Sığıla Yağı (*Liquidambar Orientalis*) ile Kollagenaz İçeren Pomadların Karşılaştırılması”, Uzmanlık Tezi, *Sütçü İmam Üniversitesi Tıp Fakültesi Genel Cerrahi Anabilim Dalı*, Kahramanmaraş, 35-37, (2010).

Dima, C., “The kinetics of the swelling process and the release mechanisms of *Coriandrum sativum* L. essential oil from chitosan/alginate/inulin microcapsules”, *Food Chemistry*, 195, 39-48, (2016).

Doğan, M., “Tıbbi Nane (*Mentha piperita*) Yağının Mikrokapsülünerek Denim Kumaşa Aktarılması ile Kumaşa Antibakteriyel Özellik Kazandırılmasının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, 61-63, (2019).

Dong, Z., Ma, Y., Hayat, K., Jia, C., Xia, S., Zhang, X., “Morphology and Release Profile of Microcapsules Encapsulating Peppermint Oil by Complex Coacervation”, *Journal of Food Engineering*, 104 (3), 455-460, (2011).

Erkan, G., “Bazı Antifungal Ajanların Mikrokapsülasyonu ve Tekstil Materyallerine Aplikasyonu”, Doktora Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, (2008).

Eroğlu, H., Alpar, R., Öner, L., “Chitosan in Steroid Delivery: Formulation of Microspheres By Factorial Design and Evaluation of In-Vitro Release Parameters”, *FADAB Journal of Pharmaceutical Sciences*, 33, 144-150, (2008).

Eyüpoğlu, Ş., Kut, D., “Mikroenkapsülasyon Teknolojisi ve Tekstil Sektöründe Kullanımı”, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimler Dergisi*, 29, 9-28, (2015).

Farahmand, A., Emadzadeh, B., Ghorani, B., Poncelet, D., “Droplet-based millifluidic technique for encapsulation of cinnamon essential oil: Optimization of the process and physicochemical characterization”, *Food Hydrocolloids*, 129, (2022).

Farooq, M., Sagbas, S., Sahiner, M., Siddiq, M., Turk, M., Aktas, N., Sahiner, N., “Synthesis, characterization and modification of Gum Arabic microgels for

hemocompatibility and antimicrobial studies”, *Carbohydrate polymers*, 156, 380-389, (2017).

Feczko, T., Samu, K., Wenzel, K., Neral, B., Voncina, B., “Textiles screen-printed with photochromic ethyl cellulose–spirooxazine composite nanoparticles”, *Coloration Technology*, 129 (1), 18-23, (2013).

Feczko, T., Varga, O., Kovacs, M., Vidoczy, T., Voncina, B., “Preparation and characterization of photochromic poly(methyl methacrylate) and ethyl cellulose nanocapsules containing a spirooxazine dye”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222 (1, 5), 293–298, (2011).

Ferreira, S., Nicoletti, V. R., “Microencapsulation of ginger oil by complex coacervation using atomization: Effects of polymer ratio and wall material concentration”, *Journal of Food Engineering*, 291, (2021).

Gurbuz, I., Yesilada, E., Demirci, B., Sezik, E., Demirci, F., & Baser, K. H., “Characterization of volatiles and anti-ulcerogenic effect of Turkish sweetgum balsam (*Styrax liquidus*)”, *Journal of Ethnopharmacology*, 148(1), 332-336, (2013).

Güler, Z., Kut, D., “Poliester perdelik kumaşa ısı regülasyon sağlamaya yönelik mikrokapsül hazırlanması ve uygulanması”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 16 (1), 105-115, (2011).

Hai-yan, Y., Jun-xia, X., Jian, Y., “Microencapsulation of Sweet Orange Oil by Complex Coacervation with Soybean Protein Isolate/gum Arabic”, *Food Chemistry*, 125 (4), 1267-1272, (2011).

Harrington, J. C., Morris, E. R., “Conformational ordering and gelation of gelatin in mixtures with soluble polysaccharides”, *Food Hydrocolloids*, 23(2), 327-336, (2009).

Hasanin, M., Taha, N. F., Abdou, A. R., & Emar, L. H., “Green decoration of graphene oxide Nano sheets with gelatin and gum Arabic for targeted delivery of doxorubicin”, *Biotechnology Reports*, 34, (2022).

Hasheminya, S. M., & Dehghannya, J., “Development and Characterization of *Froriepia subpinnata* (Ledeb.) Baill Essential Oil and Its Nanoemulsion Using Ultrasound”, *Food and Bioprocess Technology*, 15(11), 2531-2546, (2022).

He, Z., Bao, B., Fan, J., Wang, W., Yu, D., “Photochromic cotton fabric based on microcapsule technology with anti-fouling properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 594 (124661), (2020).

Hernández-Nava, R., López-Malo, A., Palou, E., Ramírez-Corona, N., Jiménez-Munguía, A. T., “Encapsulation of oregano essential oil (*Origanum vulgare*) by complex coacervation between gelatin and chia mucilage and its properties after spray drying”, *Food Hydrocolloids*, 109, (2020).

- Higuchi, T. (1963). "Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 52(12), 1145-1149, (1963).
- Hosseini, S. F., Zandi, M., Rezaei, M., & Farahmandghavi, F., "Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: preparation, characterization and in vitro release study", *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 50-56, (2013).
- Hosseinnia, M., Khaledabad, M. A. and Almasi, H., "Optimization of *Ziziphora clinopodioides* essential oil microencapsulation by whey protein isolate and pectin: A comparative study", *International Journal of Biological Macromolecules*, 101, 958-966, (2017).
- Hovaneissian, M., Archier, P., Mathe, C., Vieillescazes, C., "Contribution de la chimie analytique à l'étude des exsudats végétaux styrax, storax et benjoin", *Comptes Rendus Chimie*, 9(9), (2006).
- Hu, L., Li, X., Ding, L., Chen, L., Zhu, X., Mao, Z., Feng, X., Sui, X., Wang, B., "Flexible textiles with polypyrrole deposited phase change microcapsules for efficient photothermal energy conversion and storage", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 224 (110985), (2021).
- Hu, L., Zhang, J., Hu, Q., Gao, N., Wang, S., Sun, Y., Yang, X., "Microencapsulation of brucea javaiica oil: Characterization, stability and optimization of spray drying conditions", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 36, 46-54, (2016).
- İnşaatçı, Ö., "Propolis kullanılarak %100 Doğal Antibakteriyel Tekstil Ürününün Geliştirilmesi Üzerine Bir Çalışma", Yüksek Lisans Tezi, *Uşak Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Uşak, 66-67, (2019).
- İstek, A., Hafizoğlu, H., "Sığla ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.) odunu kabuğunun kimyasal bileşenleri", *Gazi Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 5(1), 1-5, (2005).
- Jalali-Jivan, M., Rostamabadi, H., Assadpour, E., Tomas, M., Capanoglu, E., Alizadeh-Sani, M., Jafari, S. M., "Recent progresses in the delivery of β -carotene: From nano/microencapsulation to bioaccessibility", *Advances in Colloid and Interface Science*, (2022).
- Jannasari, N., Fathi, M., Moshtaghian, S. J., Abbaspourrad, A., "Microencapsulation of vitamin D using gelatin and cress seed mucilage: Production, characterization and in vivo study", *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 972-979, (2019).
- Ji, Y., Yang, X., Ji, Z., Zhu, L., Ma, N., Chen, D., Jia, X., Tang, J., Cao, Y., "DFT-Calculated IR Spectrum Amide I, II, and III Band Contributions of N-Methylacetamide Fine Components", *ACS Omega*, 5 (15), (2020).

- Kandemir, İ., “Mikrokapsülasyon ve Sol-Jel Teknolojileri Kullanılarak Koku Salınımlı ve Antibakteriyel Kumaş Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli, 70-71, (2020).
- Karaaslan, M., Şengün, F., Cansu, Ü., Başıyigit, B., Sağlam, H., Karaaslan, A., “Gum arabic/maltodextrin microencapsulation confers peroxidation stability and antimicrobial ability to pepper seed oil”, *Food Chemistry*, 337, (2021).
- Karagozlu, M., Ocak, B., Özdestan-Ocak, Ö., “Effect of tannic acid concentration on the physicochemical, thermal, and antioxidant properties of gelatin/gum Arabic-walled microcapsules containing *Origanum onites* L. essential oil”, *Food and Bioprocess Technology*, 14(7), (2021).
- Karim, A. A., Bhat, R., “Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects”, *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 644-656, (2008).
- Katsumi, N., Kusube, T., Nagao, S., Okochi, H., “Accumulation of microcapsules derived from coated fertilizer in paddy fields”, *Chemosphere*, 267 (129185), (2021).
- Kebapçı, K., “Kokulu mikrokapsüller”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 55, (2012).
- Khatibi, S. A., Ehsani, A., Nemati, A., Javadi, A., “Microencapsulation of *Zatarla multiflora* Boiss. essential oil by complex coacervation using gelatin and gum arabic: Characterization, release profile, antimicrobial and antioxidant activities”, *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(10), (2021).
- Kılınçarslan, B. M., “İmatinib Dirençli K562R Hücre Hattında Kemoterapötik Ajanların Oluşturduğu Reaktif Oksijen Türlerinin Sığıla Yağı ile Ortadan Kaldırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Moleküler Biyoloji Anabilim Dalı*, Bilecik, 20-21, (2021).
- Koç, M., Sakin, M., Kaymak Ertekin, F., “Mikrokapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 77-86, (2010).
- Koptur Tasan, P., “Nane Yağının Mikrokapsülasyonu ve Farklı Aplikasyon Yöntemleri ile Pamuk ve Polyester Kumaşlara Aktarılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli, (26-29), (2021).
- Korsmeyer, R. W., Gurny, R., Doelker, E., Buri, P., Peppas, N. A., “Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers”, *International Journal of Pharmaceutics*, 15(1), 25-35, (1983).

Köyceğiz Balı [online] (25Kasım 2022), <https://www.koycegizbali.com/sigla-yagi-200g>.

Lee, H.Y., Lee, S.J., Cheong, I.W., Kim, J.H., “Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of pH and melamine-formaldehyde molar ratio”, *Journal of Microencapsulation*, 19(5), 559-569 (2002).

Lee, Y. S., Kim, J., Lee, S. G., Oh, E., Shin, S. C., Park, I. K., “Effects of plant essential oils and components from Oriental sweetgum (*Liquidambar orientalis*) on growth and morphogenesis of three phytopathogenic fungi”, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 93(3), 138-143, (2009).

Li, D., Cui, H., Hayat, K., Zhang, X., Ho, C., “Superior environmental stability of gelatin/CMC complex coacervated microcapsules via chitosan electrostatic modification”, *Food Hydrocolloids*, 124, (2022).

Li, F., Wang, H., Mei, X., “Preparation and characterization of phytosterol-loaded microcapsules based on the complex Coacervation”, *Journal of Food Engineering*, 311 (110728), (2021).

Li, X., Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Nishinari, K., Zhang, H., “Rheological study of gum arabic solutions: Interpretation based on molecular self-association”, *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2394- 2402, (2009).

Li, Y., Gan, W., Liu, X., Lin, T., Huang, B., “Dispersion mechanisms of Arabic gum in the preparation of ultrafine silver powder”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31, (2014).

Licá, I. C. L., dos Santos Soares, A. M., de Mesquita, L. S. S., Malik, S., “Biological properties and pharmacological potential of plant exudates”, *Food Research International*, 105, 1039-1053, (2018).

Lu, Y., Xiao, X., Fu, J., Huan, C., Qi, S., Zhan, Y., Zhu, Y., Xu, G., “Novel smart textile with phase change materials encapsulated core-sheath structure fabricated by coaxial electrospinning”, *CEJ*, 19803, (2018).

Ma, T., Zhao, H., Wang, J., Sun, B., “Effect of processing conditions on the morphology and oxidative stability of lipid microcapsules during complex Coacervation”, *Food Hydrocolloids*, 87, 637-643, (2019).

Ma, T., Zhao, H., Wang, J., Sun, B., “Effect of processing conditions on the morphology and oxidative stability of lipid microcapsules during complex Coacervation”, *Food Hydrocolloids*, 87, 637-643, (2019).

Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., & Desobry, S., “Flavour encapsulation and controlled release - a review”, *International Journal of Food Science and Technology*, 41(1), 1-21, (2006).

Makimori, R. Y., Endo, E. H., Makimori, J. W., Zanqueta, E. B., Ueda-Nakamura, T., Leimann, F. V., Gonçalves, O. H., Dins Filbo, B. P., “Preparation, characterization and antidermatophytic activity of free-and microencapsulated cinnamon essential oil”, *Journal de Mycologie Médicale*, 30(2), 100933, (2020).

Mansour, M., Salah, M., Xu, X., “Effect of microencapsulation using soy protein isolate and gum arabic as wall material on red raspberry anthocyanin stability, characterization, and simulated gastrointestinal conditions”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 63, (2020).

Martins, M. I., Barreiro, M. F., Coelho, M., Rodrigues, E. A., “Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications”, *Chemical Engineering Journal*, 245, 191-200, (2014).

Maulidna, Wirjosentono, B., Tamrin, Marpaung, L., “Microencapsulation of ginger-based essential oil (*Zingiber cassumunar roxb*) with chitosan and oil palm trunk waste fiber prepared by spray-drying method”, *Case Studies in Thermal Engineering*, 18, (2020).

Maurya, V. K., Bashir, K., & Aggarwal, M., “Vitamin D microencapsulation and fortification: Trends and Technologies”, *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 196, (2020).

Mehran, M., Masoum, S., Memarzadeh, M., “Microencapsulation of *Mentha spicata* essential oil by spray drying: Optimization, characterization, release kinetics of essential oil from microcapsules in food models”, *Industrial Crops & Products*, 154, (2020).

Mishra, K., Ojha, H., & Chaudhury, N. K., “Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH assay: A critical review and results”, *Food Chemistry*, 130(4), 1036-1043, (2012).

Mu, H., Song, Z., Wang, X., Wang, D., Zheng, X., Li, X., “Microencapsulation of algae oil by complex coacervation of chitosan and modified starch: Characterization and oxidative stability”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 194, 66-73, (2022).

Nishimoto, M., Sakamoto, R., Mizuta, S. and Yoshinaka, R., “Identification and characterization of molecular species of collagen in ordinary muscle and skin of the Japanese flounder (*Paralichthys olivaceus*)”, *J. Food Chem.*, 90, 151-156, (2005).

Özdabak, B. A., “Design of a Wound Dressing With pH Responsive Antibiotic Release System”, M.Sc. Thesis, *Department of Molecular Biology-Genetics and*

Biotechnology, Molecular Biology-Genetics and Biotechnology Programme, İstanbul (2016).

Palumbo, G., Kollbek, K., Wirecka, R., Bernasik, A., Gorny, M., “Effect of CO₂ partial pressure on the corrosion inhibition of N80 carbon steel by gum Arabic in a CO₂-water saline environment for shale oil and gas industry”, *Materials*, 13,4245-4568, (2020).

Peng, C., Zhao, S. Q., Zhang, J., Huang, G. Y., Chen, L. Y., Zhao, F. Y., “Chemical Composition, Antimicrobial Property and Microencapsulation of Mustard (*Sinapis Alba*) Seed Essential Oil by Complex Coacervation”, *Food Chemistry*, 165, 560-568, (2014).

Peppas, N. A., “Analysis of Fickian and non-Fickian drug release from polymers”, *Pharm. Acta Helv*, 60, 110-111, (1985).

Pola, C. C., “Cellulose acetate active films incorporated with oregano (*Origanum vulgare*) essential oil and organophilic montmorillonite clay control the growth of phytopathogenic fungi”, *Food Packaging and Shelf Life*, 9, 69-78, (2016).

Prasad, N., Thombare, N., Sharma, S.C., Kumar, S., “Gum arabic-A versatile natural gum: A review on production, processing, properties and applications”, *Industrial Crops and Products*, 187, (2022).

Qiu, L., Zhang, M., Adhikari, B., Chang, L., “Microencapsulation of rose essential oil in mung bean protein isolate-apricot peel pectin complex coacervates and characterization of microcapsules”, *Food Hydrocolloids*, 124, 107366, (2022).

Ramakrishnan, A., Pandit, N., Badgujar, M., Bhaskar, C., Rao, M., “Encapsulation of endoglucanase using a biopolymer Gum Arabic for its controlled release”, *Bioresource Technology*, 98(2), 368- 72, (2007).

Rodrigues, S. N., Fernandes, I., Martins, I. M., Mata, V. G., Barreiro, F., Rodrigues, A. E., “Microencapsulation of limonene for textile application”, *Indian Engineering Chemistry Research*, 47, 4142-4147, (2008).

Rodrigues, S.N., Martins, I. M., Fernandes, I. P., Gomes, P. B., Mata, V. G., Barreiro, M. F., Rodrigues, A. E., “Scentfashion@: Microencapsulated perfumes for textile application”, *Chemical Engineering Journal*, 149 (1-3), 463-472, (2009).

Sathianarayanan M. P., Chaudhari B. M., Bhat N. V., “Development of durable antibacterial agent from ban-ajwain seed (*Thymus Serpyllum*) for cotton fabric”, *Indian Journal of Fibre Textile Research*, 36, 234-241, (2011).

Shaddel, R., Hesari, J., Azadmard-Damirchi, S., Hamishehkar, H., Fathi-Achachlouei, B., Huang, Q., “Use of gelatin and gum Arabic for encapsulation of black raspberry

anthocyanins by complex coacervation”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, (2018).

Shaddel, R., Hesari, J., Azadmard-Damirchi, S., Hamishehkar, H., Fathi-Achachlouei, B., & Huang, Q., “Double emulsion followed by complex coacervation as a promising method for protection of black raspberry anthocyanins”, *Food Hydrocolloids*, 77, 803-816, (2018).

Shehap, A. M., Mahmoud, K. H., Abd El-Kader, M. F. H., El-Basheer, T. M., “Preparation and Thermal Properties of Gelatin/TGS Composite Films”, *Middle East Journal of Applied Sciences*, 5 (01), 157-170, (2015).

Siddiqui, M.O.R., Sun, D., “Computational analysis of effective thermal conductivity of microencapsulated phase change material coated composite fabrics”, *Journal of Composite Materials*, 49(19), 2337-2348, (2014).

Skoog, A. D., Holler, J. F., Nieman, T. A., *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, (Çev: Esmâ Kılıç, Fitnat Köseoğlu, Hamza Yılmaz), Kızılay-ANKARA, 410-411, (2000).

Sun, Y., “Fennel essential oil loaded porous starch-based microencapsulation as an efficient delivery system for the quality improvement of ground pork”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 172, 464-474, (2021).

Tang, Y., Scher, H.B., Jeoh, T., “Industrially scalable complex coacervation process to microencapsulate food ingredients”, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 59, (2020).

Tankeu, S. Y., Vermaak, I., Kamatou, G. P. P., Viljoen, A. M., “Vibrational spectroscopy and chemometric modeling: An economical and robust quality control method for lavender oil”, *Industrial Crops and Products*, 59, (2014).

Teker, N., “Sıgla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.) Yağının Bileşiminin Belirlenmesi, Karakterizasyonu ve Bazı Bileşinlerinden Kokulu Türevlerin Sentezlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, 3-8, (2013).

Teker, T., Kolancılar. H., “Sıgla Yağının Sınnamik Asit ve Alkollerinden Elde Edilen Türevler”, *Eurasian Journal of Forest Science*, 8(3), 285-294, (2020).

Thies, C., “Microcapsules”, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, 3892-3903, (2003).

Thilavagathi G., Kannaian T., “Combined antimicrobial and aroma finishing treatment for cotton using microencapsulated geranium (*Pelargonium graveolens*) leaves extract”, *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 1(3), 348-352 (2010).

Timelsena, Y.P., Akanbi, T.O., Halid, N., Adhikari, B., Barrow, C. J., “Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in microencapsulation”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 1276-1286, (2019).

Timilsena, Y. P., Vongsivut, J., Tobin, M. J., Adhikari, R., Barrow, C. & Adhikari, B., “Investigation of Oil Distribution in Spray-Dried Chia Seed Oil Microcapsules Using Synchrotron-FTIR Microspectroscopy”, *Food Chemistry*, 275, 457-466, (2018).

Ustaoğlu, B., “Endemik Anadolu Sığla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.) Ekstraktlarının ve Yağının Antikanser, DNA Koruma ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kastamonu, 1-2, (2019).

Uzan, S., “Homo Kiral Bis(Amino Alkol) Okzalamitlerin Geçirgenlik Arttırıcı Özellikli Sıvılarla Jelleştirilmesi ve İlaç Taşıyıcı Sistem Olarak Kullanımları”, Doktora Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, 36-43, (2015).

Vaziri, A. Z., Alemzadeh, I., Vossoughi, M., Khorasani, A. C., “Co-microencapsulation of *Lactobacillus Plantarum* and DHA Fatty Acid in Alginate-Pectin-Gelatin biocomposites”, *Carbohydrate Polymers*, 199, 266-275, (2018).

Vijayalakshmi D., Ramachandran T., “Isolates application of multi-functional finishes on denim garments”, *Daffodil International University Journal of Science and Technology*, 7(1), (2012).

Wang, Y., Ye, A., Hou, Y., Jin, Y., Xu, X., Han, J., Liu, W., “Microcapsule delivery systems of functional ingredients in infant formulae: Research progress, technology, and feasible application of liposomes”, *Trends in Food Science & Technology*, 119, 36-44, (2022).

Wirjantono, B., Marpaung, L., “Microencapsulation of ginger-based essential oil (*Zingiber cassumunar roxb*) with chitosan and oil palm trunk waste fiber prepared by spray-drying method”, *Case Studies in Thermal Engineering*, 18, 100606, (2020).

Xiong, W., “Ovalbumin-chitosan complex coacervation: Phase behavior, thermodynamic and rheological properties”, *Food Hydrocolloids*, 61, 895-902, (2016).

Yadav, M.P., Igartuburu, J.M., Yan, Y., Nothnagel, E.A., “Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum Arabic”, *Food Hydrocolloids*, 21, 297-308, (2007).

Yang, X., Gao, N., Hu, L., Li, J., Sun, Y., “Development and evaluation of novel microcapsules containing poppy-seed oil using complex coacervation”, *Journal of Food Engineering*, 161, 87-93, (2015).

Yanik, M. E., Uygur, R., Aktaş, C., Emir, S., Kumral, B., Şener, U., Aydın, M., Erboğa, M., Orhan, A. E., Yılmaz, A., Uygur, E., Kulaç, M., “Comparison of Topical

Treatment with Silver Sulfadiazine and Sweetgum Oil (*Liquidambar orientalis*) on Burn Wound Healing in an Experimental Rat Model”, *Analytical and Quantitative Cytopathology and Histopathology*, 338(3), 168-174, (2016).

Yao, C., “Preparation of networks of gelatin and genipin as degradable biomaterials”, *Materials Chemistry and Physics*, 83, 204-208, (2003).

Yazicioglu, B., Sahin, S., and Sumnu, G., “Microencapsulation of wheat germ oil”, *Journal of Food Science and Technology*, 52 (6), 3590-3597, (2005).

Yingngam, B., Kacha, W., Rungseevijiprapa, W., Sudta, P., Prasitpuriprecha, C., Brantner, A., “Response surface optimization of spray-dried citronella oil microcapsules with reduced volatility and irritation for cosmetic textile uses”, *Powder Technology*, 355, 372-385, (2019).

Yüce-tepe, M., “Nar Çekirdeğinden Protein Tozu Üretimi ve Nar Çekirdeği Yağının Mikroenkapsülasyonunda Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Şanlıurfa, 26-54, (2020).

Zhang, Z. H., Yu, B., Xu, Q., Bai, Z., Ji, K., Gao, X., Wang, B., Aadil, R.M., Ma, H., Xiao, R., “The Physicochemical Properties and Antioxidant Activity of Spirulina (*Arthrospira platensis*) Chlorophylls Microencapsulated in Different Ratios of Gum Arabic and Whey Protein Isolate”, *Foods*, 11(12), (2022).

Zhou, Y., Yan, Y., Du, Y., Chen, J., Hou, X., Meng, J., “Preparation and application of melamine-formaldehyde photochromic microcapsules”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 502-512, (2013).