

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EVSİNEĞİ (*Musca domestica* L.) KOVUCU KAPSÜLENMİŞ AKTİF
MADDELERİ İÇEREN KAPLAMALAR**

Mesude TUNCER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2014

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EVSİNEĞİ (*Musca domestica* L.) KOVUCU KAPSÜLLENMİŞ AKTİF
MADDELERİ İÇEREN KAPLAMALAR**

Mesude TUNCER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(Bu tez Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2014.02.021.003
nolu proje ile desteklenmiştir.)**

2014

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EV SİNEĞİ (*Musca domestica* L.) KOVUCU KAPSÜLLENMİŞ AKTİF
MADDELERİ İÇEREN KAPLAMALAR**

MESUDE TUNCER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez 24/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Doç. Dr. Hüseyin ÇETİN

Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

ÖZET

EV SİNEĞİ (*Musca domestica* L.) KOVUCU KAPSÜLLENMİŞ AKTİF MADDELERİ İÇEREN KAPLAMALAR

Mesude TUNCER

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Mayıs 2014, 110 sayfa

Bu çalışmada yaşam alanlarından ev sineklerinin uzaklaştırması için mevcut kullanılmakta olan iç ve dış yüzey boyalarına yeni kovucu özellik kazandırıldı. İlk olarak ön denemeleri yapılan ve uygun görülen tetraetoksisilan (TEOS) ile ev sineği kovucu kimyasallar, N,N- dietil m-toluamid (DEET), permethrin, geraniol, kekik yağı homojen karıştırıldı.

Sinek kovucu kimyasalların hazırlanan sol- jel çözeltisine katılması için emülsiyon yöntemi kullanıldı. Emülsiyonu oluşturacak surfaktan CDAB (setildimetiletil amonyum bromür) çözeltiye %1 su ile seyreltilerek eklendi. Eklenen su ile TEOS'un hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları başlatıldı. Son basamakta devam eden reaksiyona 4 M NH₃ eklendi. Kurutma basamağından sonra elde edilen toz SiO₂ içine kovucu kimyasallar hapsedilmiş oldu.

Dynamic Light Scattering (DLS) cihazı ile farklı oranlardaki sistemlerin tanecik boyutu ölçüldü. Uygun partikülü olan sistemler farklı oranlarda dış cephe boyasının içerisine karıştırılıp kaplama yapıldı. 24 saat oda koşullarında kurutma işleminden sonra biyolojik sinek kovucu etki analizi yapıldı. Solar box ile yaşlandırılması yapılan kaplamaların farklı günlerdeki kovucu etkinlikleri incelendi. En uzun kovucu etkinliğe sahip olan sistemlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülendi.

ANAHTAR KELİMELER: Ev sineği kovucular, Mikroemülsiyon yöntemi, Sol-jel yöntemi, Esansiyel yağlar, Enkapsülasyon.

JÜRİ: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Danışman)

Doç. Dr. Hüseyin ÇETİN

Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

ABSTRACT

REPELLENT HOUSEFLY COATINGS CONTAINING ENCAPSULATED ACTIVE AGENT

MESUDE TUNCER

MSc Thesis in Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

May 2014, 110 Pages

In this study, a new repelling feature has been added into ordinary interior and exterior paints in order to remove house flies from living areas. At first, tetraethoxysilane (TEOS), the preliminary test of which was made and approved, and the house fly repellent chemicals, N, N -diethyl- m - toluamide (DEET), permethrin, geraniol, and thyme oil, were mixed homogeneously.

Emulsion method was used to add insect repellent chemicals into sol-gel solution prepared. 1% diluted water was added into the CDAB surfactant (cetyltrimethylammonium bromide) solution which would form the emulsion. The hydrolysis and condensation reactions of TEOS were initiated with the water added. In the last step, 4 M NH_3 was added into the ongoing reaction. Therefore, repellent chemicals were trapped into SiO_2 , the powder obtained after the drying step.

The particle size of the systems in different proportions was measured using Dynamic Light Scattering (DLS) device. Systems with a suitable particle size were mixed into the exterior paint in different proportions, after which was used in coating. After drying procedure at room conditions for 24 hours, biological insect repellent effect analysis was performed. The repellent efficiency of coatings on different days whose aging had been made with solar box was examined. Surface morphologies of systems with the longest repellent efficiency were monitored with the scanning electron microscopy (SEM).

KEYWORDS: House fly repellents, Microemulsion method, Sol-gel method, Essential oils, Encapsulation.

COMMITTEE: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Supervisor)

Assoc. Prof. Hüseyin ÇETİN

Assist. Prof. Murat AKARSU

ÖNSÖZ

Sineklerin insan yaşamı üzerinde dolaylı veya direkt olarak kötü etkileri olduğu açıktır. Bu yüzden kimyasal sinek kovucular üzerinde son yıllarda oldukça geniş çaplı çalışmalar devam etmektedir. Sineklerin koklama duyası ve davranışlarının bilinmesi ile birlikte kovucu kimyasallarda da yenilikler yapılmıştır.

Uzun süreli kovucu etki göstermesini sağlamak için etken sinek kovucuların kapsüllenmesi faydalı bir yöntemdir. Mikro-kapsülleme, ince, küçük partiküllerin çevrelerinin yararlı özelliklere sahip bir kaplama veya kabuk gibi başka bir kimyasal madde ile çevrilmesi işlemidir. Bu sayede istenilen uzun ömürlü kullanımlar elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında sol- jel yöntemi ile mikrokapsüller sentezlendi ve kapsülün içerisine hapsedilen kovucu maddeler bir duvar boyasının içerisine karıştırılarak kaplaması yapıldı ve etkinliği test edildi.

Bilimsel ve çevresel açıdan önemli olan bu çalışmada bana araştırma fırsatı tanıyan, beni yönlendiren Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi danışmam hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU'ya ve yüksek lisansa ilk başladığım günden beri yanımda olduğuna hep inandığım Yrd. Doç. Dr. Esin BURUNKAYA'ya, gerek Kovucu Etki Testi için gerekse tüm biyolojik bilimsel kısımlarda bilgisini ve laboratuvar ortamını esirgemeyen Doç. Dr. Hüseyin ÇETİN'e, bu çalışmayı 2014.02.0121.003 proje numarası ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Mikroemülsiyon Yöntemi	1
1.1.1 Emülsiyon yöntemi.....	1
1.1.1.1 Emülsiyon sisteminin üstünlüğü	2
1.1.1.2. Spesifik emülsiyon tipleri	2
1.1.1.3. Emülsiyon sistemlerin yapısı	3
1.1.1.4. Emülsiyon yapılarının bozulması.....	4
1.1.2. Mikroemülsiyonun tanımı ve tarihi	6
1.1.2.1. Mikroemülsiyon oluşumu ve faz diyagramı	7
1.1.2.2. Yüzey aktif maddeler (surfektantlar)	10
1.1.2.3. Sudaki surfaktan fazının yapısı	11
1.1.2.4. Yüzey aktif maddenin tutunma aktivitesi	12
1.1.2.5. Yüzey gerilimi.....	12
1.1.2.6. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması.....	13
1.1.2.7. Yüzey etkinlik teorisi (HLB)	14
1.2. Kapsülasyon Yöntemi	15
1.2.1. Mikrokapsülasyon yönteminin avantajları	17
1.2.2. Mikrokapsülün tanımı	17
1.2.3. Mikrokapsüllerin bileşenleri	18
1.2.3.1. Çekirdek kısmı	18
1.2.3.2. Kabuk kısmı	18
1.2.4. Mikrokapsülasyon yöntemleri.....	18
1.3. Sol- Jel Yöntemi.....	23
1.3.1. Sol- Jel tepkimeleri	24
1.3.1.1. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızını etkileyen faktörler ...	26
1.3.1.2. Sol- jel yönteminin avantajları ve dezavantajları.....	27
1.4. Ev Sineğinin (Musca Domestica) Biyolojik Özellikleri	28
1.4.1. Ev sineğinin yaşam döngüsü.....	29
1.4.2. Alışkanlık ve davranışları	30
1.4.3. Zararları.....	30
1.4.4. Fiziksel kontrol	30
1.4.5. Kimyasal kontrol.....	30
1.5. Sinek Kovucular.....	31
1.5.1. Sinek kovucu ürünlerin etken maddeleri	31
1.5.1.1. Kimyasal kovucular	31

1.5.1.2. Piperidin türevleri.....	34
1.5.1.3. Bitkisel içerikli kovucular	35
1.5.1.4. Geraniol.....	37
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI.....	38
3. MATERYAL ve METOT	40
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Canlılar.....	40
3.2. Kullanılan Cihazlar	41
3.3. Metot	42
3.3.1. Sol- jel yöntemi ile mikroemülsiyon oluşumu	42
3.3.1.1. Surfektan ve katalizör çözeltisinin hazırlanması.....	42
3.3.1.2. Sol- jel çözeltisinin hazırlanması	42
3.3.1.3. Mikroemülsiyon oluşumu	42
3.3.1.4. SiO ₂ kapsüllerinin oluşumu	42
3.3.1.5. Kapsülennmiş sinek kovucuların boya çözeltisi ile karıştırılması	43
3.3.2. Kapsülasyon sistemi için katalizör denemesi.....	45
3.3.3. Farklı NH ₃ derişimlerinin denemesi	46
3.3.4. Emülsiyon Oluşumu için Surfektanların Denenmesi	47
3.3.4.1. Surfektanların %1'lik Sulu Çözeltisi ile Yapılan Denemeler	47
3.3.4.2. Surfektanların %5'lik Sulu Çözeltisi ile Yapılan Denemeler	48
3.4.5. TEOS /Etken Madde (kekik yağı- geraniol) /NH ₃ ile Hazırlanan Emülsiyon Sisteminin MTMS ile Yüzey Modifikasyonu	49
3.4.6. Sol- Jel ile hazırlanan en ideal sistemler	51
3.4.7. Boya kaplama karışımının uygulanması	51
3.4.8. Sistemlerin kurutulmasından sonra kaplamadaki aktif madde miktarı	51
3.4.9. Kullanılan analiz yöntemleri	54
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	55
4.1. Kapsülleme Sistemlerinin FTIR Spektrumları.....	55
4.1.1. Kekik yağının FTIR spektrumu.....	55
4.1.2. Geraniolün FTIR spektrumu	56
4.1.3. DEET FTIR spektrumu	56
4.1.4. Permethrin FTIR spektrumu.....	57
4.1.5. TEOS'un FTIR Spektrumu	58
4.1.6. Kekik yağının farklı oranlarda kapsülennmesi sonrası FTIR spektrumu.....	59
4.1.7. Geraniolün farklı oranlarda kapsülennmesi sonrası FTIR spektrumu	60
4.1.8. DEET'in farklı oranlarda kapsülennmesi sonrası FTIR spektrumu.....	61
4.1.9. Permethrinin farklı oranlarda kapsülennmesi sonrası FTIR spektrumu	63
4.2. DLS Analizi	65
4.2.1. Kekik yağının kapsülenndiği sistemlerin kapsül boyutu ve dağılımı	65
4.2.2. Geraniolün kapsülenndiği sistemlerin kapsül boyutu ve dağılımı	66
4.2.3. DEET'in kapsülenndiği sistemlerin kapsül boyutu ve dağılımı	67
4.2.4. Permethrinin kapsülenndiği sistemlerin kapsül boyutu ve dağılımı	67
4.2.5. Kekik yağı ve geraniolün kapsülenndiği sistemlerin yüzey modifikasyonu sonrası kapsül boyutu ve dağılımı	68
4.3. SEM Analizi.....	70
4.3.1. Kekik yağı, geraniol, DEET ve permethrin kapsülleri.....	70

4.3.2. %10 Kekik yağı (23B) ve %15 Kekik yağı (24B) içeren sistemlerin kapsülleri.....	72
4.3.3. %10 (26A), %15 (26B) , %20 (26C) Oranında Geraniol Katkılı Kapsüller	74
4.3.4. %10 (36A), %15 (36C), %20 (37A) Oranlarında DEET Katkılı Kapsüller	76
4.3.5. %10 (36B), %15(36D), %20 (37B) Oranlarında Permethrin Katkılı Kapsüller	78
4.3.6 %10 Kekik yağı sisteminin (23B) ve %10 Geraniol sisteminin (26A) MTMS modifikasyonu sonrası oluşan sistemler (33A ve 33B) sistemleri	81
4.3.7. Kapsüllerin güne bağlı değişimleri	83
4.4. Kovucu Etki Testi	85
4.4.1. Kapsüllemiş kekik yağının <i>Musca domestica</i> (ev sineği)' ya karşı kovucu etkisi	88
4.4.2. Kapsüllemiş geraniolün <i>Musca domestica</i> (ev sineği)' ya karşı kovucu etkisi	90
4.4.3. Kapsüllemiş DEET'in <i>Musca domestica</i> (ev sineği)' ya karşı kovucu etkisi	92
4.4.4. Kapsüllemiş permethrinin <i>Musca domestica</i> (ev sineği)' ya karşı kovucu etkisi	94
4.4.5. Kekik yağı ve geraniol içeren sistemlerin MTMS ile modifikasyonu sonrası kovucu etkisi.....	96
5. TARTIŞMA	98
6. SONUÇLAR.....	101
7. KAYNAKLAR	102
8. EKLER.....	110
EK-1 Deneyler Sırasında Kullanılan Su Bazlı Boyanın Bileşenleri ve Oranları.....	110
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

cm⁻¹ Dalga Sayısı

°C Santigrat Derece

cm Santimetre

dak Dakika

g Gram

mg miligram

mm milimetre

nm nanometre

µm mikrometre

Kısaltmalar

SEM Scanning Electron Microscope

DLS Dinamic Light Scattering

FTIR Fourier Transform Infrared Spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Emülsiyon Yapılarının Farklı Bozulma Türleri.....	4
Şekil 1.2. Koelans (Birleşme) Bozulma Türünün Gösterimi.....	5
Şekil 1.3. Mikroemülsiyon Faz Diyagramı.....	7
Şekil 1.4. Winsor tarafından sınıflandırılmış olan mikroemülsiyonlar.....	8
Şekil 1.5. Winsor'a göre faz geçişleri.....	9
Şekil 1.6. a) Surfektanın Kısımları b) Yağ/Su Emülsiyonun Şematik Gösterimi.....	11
Şekil 1.7. Misellerin Oluşum Şekilleri.....	11
Şekil 1.8. Suyun Moleküller Arası Yüzey Gerilimi.....	12
Şekil 1.9. Mikrokapsülün Genel Gösterimi.....	16
Şekil 1.10. Mikrokapsüllerin tek çekirdekli, çok çekirdekli veya matris yapıları olarak sınıflandırılması.....	17
Şekil 1.11. Koaservasyon yöntemi ile mikropartikül hazırlanması.....	21
Şekil 1.12. Ekstrüzyon yöntemi.....	22
Şekil 1.13. Musca Domestica'nın Fiziksel Yapısı.....	28
Şekil 1.14. Ev Sineğinin Yaşam Döngüsü.....	29
Şekil 1.15. Piperidin türevi insektisit olarak kullanılan AI3-37220 isimli kimyasalın açık molekül şekli.....	34
Şekil 1.16. Sedir Yağının Yapısında bulunan Etken Maddeler.....	35
Şekil 1.17. Citronella Yağının Kovucu Etkisi.....	36
Şekil 1.18. Karanfil Yağının Yapısında Bulunan Eugenol Molekülü.....	36
Şekil 3.1. Tez Metodunun Şematik Gösterimi-1.....	43
Şekil 3.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Genel Kapsülleme Reaksiyonunun Açık Gösterimi.....	44
Şekil 3.3. Emülsiyon Sistemine CDAB surfektanının etkisi a) CDAB ile hazırlanan sistem b) CDAB ve diğer surfektanlar kullanılmadan karıştırılan sistem.....	49
Şekil 3.4. SiO ₂ Yüzeyinin MTMS ile Modifiye Edilmesi.....	50
Şekil 4.1. %78 oranında karvakrol içeren kekik yağının FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4.2. Saf geraniolün FTIR spektrumu.....	56
Şekil 4.3Saf DEET'in FTIR Spektrumu.....	57
Şekil 4.4. Saf Permethrinin FTIR Spektrumu.....	57
Şekil 4.5. TEOS 'un FTIR Spektrumu.....	58
Şekil 4.6. a) %10 kekik yağı içeren 23B sistemi ve b) %15 kekik yağı içeren 24B sistemine ait kapsülleme reaksiyonlarının 6. ve 24. saatlerdeki FTIR Spektrumları.....	59

Şekil 4.7. a) %10 geraniol içeren 26A sistemi ve b) %15 geraniol içeren 26B sistemi ve c) %20 geraniol içeren 26C sistemlerine ait kapsülleme reaksiyonlarının 6. ve 24. saatlerdeki FTIR Spektrumları.....	61
Şekil 4.8. a) %10 DEET içeren 36A sistemi, b) %15 DEET içeren 36B sistemi ve c) %20 DEET içeren 37A sistemlerine ait kapsülleme reaksiyonlarının 6. ve 24. saatlerdeki FTIR Spektrumları	62
Şekil 4.9. a) %10 Permethrin içeren 36B sistemi, b) %15 Permethrin içeren 36D sistemi ve c) %20 Permethrin içeren 37B sistemlerine ait kapsülleme reaksiyonlarının 6. ve 24. saatlerdeki FTIR Spektrumları.....	64
Şekil 4.10. %10 Kekik Yağı ve %15 Kekik Yağı İçeren Sistemlere ait Partikül Boyutu....	65
Şekil 4.11. %10 geraniol, %15 geraniol ve %20 geraniol İçeren Sistemlere ait Partikül Boyutu	66
Şekil 4.12. %10, %15 ve %20 DEET İçeren Kapsüllerin Partikül Boyutu	67
Şekil 4.13. %10, %15, ve %20 Permethrin İçeren Kapsüllerin Partikül Boyutu.....	67
Şekil 4.14. MTMS ile Modifiye Edilmiş Kekik yağı Kapsüllerin Partikül Boyutu.....	68
Şekil 4.15. MTMS ile Modifiye Edilmiş Geraniol Kapsüllerin Partikül Boyutu	69
Şekil 4.16. Kapsüllenen Maddelerin genel SEM görüntüleri. A) %10 kekik yağı içeren 23 B sistemi, 3µm skala, 8000 büyütme, B) %10 Geraniol içeren 26 A sistemi, 1 µm skala, 10000 büyütme, C) %10 DEET içeren 36 A sistemi, 10 µm skala, 3000 büyütme. D) %10 permethrin içeren 36 B sistemi, 1 µm skala, 25000 büyütme.....	70
Şekil 4.17. Kapsüllenen Kekik Yağının genel SEM görüntüleri. A) %10 kekik yağı içeren 23 B sistemi, 2 µm skala, 8000 büyütme, B) %15 Kekik Yağı İçeren 26 A sistemi, 1 µm skala, 10000 büyütme.	72
Şekil 4.18. Kapsüllenen Geraniolün Genel SEM Görüntüleri. A) %10 Geraniol İçeren 26 A Sistemi, 1 µm Skala, 10000 Büyütme, B) %15 Geraniol İçeren 26 B Sistemi, 1 µm Skala, 10000 Büyütme. C) %20 Geraniol İçeren 26 C Sistemi, 3 µm Skala, 10000 Büyütme	74
Şekil 4.19. %10 Geraniol İçeren 26 A sistemine ait parçalanmış bir kapsülün iç yüzeyinden alınmış SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.20. Kapsüllenen DEET Etken Maddesinin Genel SEM Görüntüleri. A/1) %10 DEET İçeren 36 A Sistemi, 200 nm Skala, 40000 Büyütme, A/2) %10 DEET içeren 36 A Sistemi, 1 µm skala, 100000 büyütme B) %15 DEET İçeren 36 C Sistemi, 20 µm Skala, 1500 Büyütme, C) %20 DEET içeren 37 A sistemi, 10 µm Skala, 3000 büyütme.....	76
Şekil 4.21. Kapsüllenen Permethrin Etken Maddesinin Genel SEM Görüntüleri. A) %10 Permethrin İçeren 36 D Sistemi, 1 µm Skala, 25000 Büyütme, B) %15 Permethrin İçeren 36 D Sistemi, 1 µm Skala, 25000 Büyütme, C/1) %20	

Permethrin İçeren 37 B sistemi, 1 µm Skala, 25000 büyütme. C/2) %20 Permethrin İçeren 37 B Sistemi, 500 nm skala, 250000 büyütme	78
Şekil 4.22. % 10 Permethrin İçeren 36 D sisteminin 500 nm skala, 250000 Büyütme ile Daha Yakın Gösterimi.....	79
Şekil 4.23. %20 permethrin içeren 37 B sistemine ait Şekil 4.12 de gösterilen C/1 resminin bir kesiti	80
Şekil 4.24. A) %10 kekik yağı içeren 23 B sistemi, 2 µm skala, 5000 büyütme. B) %10 Geraniol İçeren 26 A sistemi, 1 µm büyütme, 10000 büyütme, C) 23 B sisteminin MTMS ile modifikasyonu sonrası, 10 µm Skala, 1000 Büyütme D) 26 A sisteminin MTMS ile modifikasyonu sonrası, 1 µm Skala, 30000 Büyütme.	81
Şekil 4.25. %10 DEET İçeren Oda Koşullarında Boya İle Karıştırılmadan Bekletilirken Kapsüllerin Güne Bağlı Olarak Değişimleri A) 1. Gün B) 30. Gün C) 60. Gün D) 90. Gün	83
Şekil 4.26. %10 DEET içeren kapsül sisteminin oda koşullarında 90 gün bekledikten sonra alınan SEM görüntüsü, 20µm skala, 15000 büyütme.....	84
Şekil 4.27. Kovucu Etki Test Ortamı	85
Şekil 4.28. Test ortamına kaplamaların yerleştirilmesi.....	86
Şekil 4.29. Analiz Sırasında Alınan Örnek Görüntü A) Kontrol Grubu B) %10 DEET içeren Kapsüllü Kaplamanın 50. Gün Denemesi	87
Şekil 4.30. Kekik Yağının Farklı Oranlardaki Kovucu Etkisinin Grafikselleştirilmesi	89
Şekil 4.31. Geraniolün Farklı Oranlardaki Kovucu Etkisinin Grafikselleştirilmesi	91
Şekil 4.32. DEET'in Farklı Oranlardaki Kovucu Etkisinin Grafikselleştirilmesi	93
Şekil 4.33. Permethrinin Farklı Oranlardaki Kovucu Etkisinin Grafikselleştirilmesi	95
Şekil 4.34. MTMS Modifikasyonu Sonucu Sistemlerin Kovucu Etkisinin Grafikselleştirilmesi.....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Farklı Türlerdeki Yüzey Aktif Maddelere Örnekler	13
Çizelge 1.2. HLB Aralığına Göre Surfektanın Suda Dağılım Gücü ve Buna Yönelik Uygulama Alanları	15
Çizelge 1.3. Mikrokapsülasyon Yöntemleri	19
Çizelge 1.4. Başlıca Mikrokapsülasyon Metotları ve Uygulamaları	19
Çizelge 1.5. Kimyasal Haşere Kovucular (Brooke vd 2010).....	31
Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasalların İsimleri, Formülleri ve Canlıların Özellikleri.....	40
Çizelge 3.2. Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri	41
Çizelge 3.3. NaOH, HCl ve NH ₃ katalizörlerinin farklı sistemler üzerine etkisinin çalışılması.....	45
Çizelge 3.4. 0.5M, 1 M, 2 M, 4 M, ve 6 M 'lık NH ₃ derişimlerinin çalışması.....	46
Çizelge 3.5. %1'lik sulu çözeltileri hazırlanan farklı surfektanlara ait farklı sistemler.....	47
Çizelge 3.6. %5 'lik sulu çözeltileri hazırlanan farklı surfektanlara ait farklı sistemler.....	48
Çizelge 3.7. İdeal Sistemlerin Numarası ve Her Bir Sistemin İçerisinde Bulunan Kimyasalların Yüzde Miktarı.....	51
Çizelge 3.8. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların Yüzde Katı Oranları	52
Çizelge 3.9. Boya ile Karıştırılan Emülsiyon Sistemlerinin İçindeki Kimyasalların Katı Miktarı (g)	52
Çizelge 3.10. Boya Kaplama Çözeltisindeki Aktif Madde Oranı	53
Çizelge 4.1. Kaplamaların Yaşlandırma Süreleri	87
Çizelge 4.2. Kekik Yağı Kullanılarak Hazırlanan Sistemlerin Stiren Akrilik Kopolimer Katkılı Su Bazlı Boya ile Karıştırılarak Musca Domestica'ya Karşı Kovucu Yüzde Etkisi ve Örneklerin Standart Hatası	88
Çizelge 4.3. Geraniol Kullanılarak Hazırlanan Sistemlerin Stiren Akrilik Kopolimer Katkılı Su Bazlı Boya İle Karıştırılarak Musca Domestica'ya Karşı Kovucu Etkisi Ve Örneklerin Standart Hatası	90
Çizelge 4.4. DEET Kullanılarak Hazırlanan Sistemlerin Stiren Akrilik Kopolimer Katkılı Su Bazlı Boya İle Karıştırılarak Musca Domestica'ya Karşı Kovucu Etkisi Ve Örneklerin Standart Hatası	92
Çizelge 4.5. Permethrin Kullanılarak Hazırlanan Sistemlerin Stiren Akrilik Kopolimer Katkılı Su Bazlı Boya İle Karıştırılarak Musca Domestica'ya Karşı Kovucu Etkisi Ve Örneklerin Standart Hatası	94
Çizelge 4.6. Kekik Yağı ve Geraniol İçeren Sistemlerin MTMS ile Modifikasyonu Sonrası Kovucu Etkisi.....	96

1. GİRİŞ

1.1. Mikroemülsiyon Yöntemi

1.1.1. Emülsiyon yöntemi

Emülsiyon birbiri içinde çözünmeyen iki sıvının karışımıdır. Bir sıvı (dağılan faz), öbürü (dağınilan faz) içinde dağılmış durumdadır. Emülsiyon oluşma sürecine *emülsifikasyon* denir. Bir emülgatör (emülsifikatör, emülsifiyer veya emüljen olarak da bilinir) emülsiyonu kararlı kılan, genelde sürfaktant özellikli bir maddedir.

Gündelik yaşamdaki emülsiyonların çoğu, yağ/su emülsiyonudur, örneğin, tereyağ, margarin, süt, krema. Tereyağ ve margarinde su damlacıkları yağ ile çevrilidir (yağ içinde su emülsiyonu); süt ve kremada yağ damlacıkları su ile çevrilidir (su içinde yağ emülsiyonları). Başka emülsiyon örnekleri olarak fotoğraf filminin ışığa duyarlı yüzü, metal kesmede kullanılan kesici sıvı ve magma sayılabilir. Bazı magma türlerinde NiFe kürecikleri sıvı silikatlardan oluşmuş sürekli bir faz içinde dağılmıştır.

Emülsiyonlar genelde bulanık görünüşlü olur çünkü emülsiyon içinden geçen ışık, çok sayıda faz arayüzünden (iki faz arasındaki sınıra arayüz denir) geçerken saçılır.

Emülsiyonlar kararlı değildir ve kendiliklerinden oluşmazlar. Emülsiyon oluşumu için karıştırma, çalkalama, homojenizasyon veya spreyleme gibi bir işlemle karışıma enerji vermek gerekir. Zaman içinde, emülsiyonu oluşturan fazların kararlı hallerine geri dönme eğilimi vardır. Yüzey aktif bileşikler (sürfaktanlar) emülsiyonların kinetik kararlılığını artırırlar, öyle ki emülsiyonlar bir kere oluştuktan sonra yıllar boyunca değişmez. Su-zeytinyağ karışımı sürekli çalkalanmadıkça kısa sürede ayrışır. Bu olguya küçük damlacıkların birleşerek büyük damlacıklar oluşturmasının sonucudur ve kaynaşma (koalesans) olarak adlandırılır. Emülsiyonlarda olabilen bir diğer süreç kremlenme, yani bir fazın öbüründen daha batmaz olması veya santrifügasyon sonucu emülsiyonun üzerine çıkmasıdır.

Emülsiyonlar, kolloid olarak adlandırılan iki fazlı madde sistemlerinden biridir. Kolloid ve emülsiyon terimleri bazen eş anlamlı kullanılsa da, emülsiyon genelde hem dağılmış fazın hem de dağınilan fazın sıvı olması durumu için kullanılır.

Bir emülsiyon yağ içinde su tipli bir emülsiyon mu, yoksa su içinde yağ tipi bir emülsiyon mu oluşturacağı, iki fazı hacimlerinin oranı ve emülsifikatör tipine bağlıdır. Genelde Bancroft kuralı geçerlidir: emülsifikatörler ve emülsifiyan tanecikler içinde çözünmedikleri fazın ayrışmasına neden olurlar; örneğin proteinler, yağda çözündüklerinden daha iyi suda çözünürler ve bu yüzden yağ içinde su emülsiyonları oluştururlar; yani yağ damlacıklarının tek bir su fazında dağılmasına önayak olurlar (Bancroft 1913).

Emülsiyonların temel rengi beyazdır. Eğer emülsiyon derişik olursa Tyndall etkisi ışığı saçar ve rengin maviye kaymasına neden olur. Eğer yoğun ise, renk sarıya kayar. Yağı

alınmış süt ile krema (yüksek konsantrasyonlu süt yağı içerir) karşılaştırıldığında bu olgu kolayca farkedilir. Dağılmış fazı oluşturan taneciklerin küçük boyutları nedeniyle mikroemülsiyonlar ve nanoemülsiyonlar berrak görünürler (Tadros 2013).

1.1.1.1. Emülsiyon Sistemlerinin Üstünlüğü

- Tadı kötü olan etkin maddelerin oral yolla kullanımlarında istenmeyen tat ve kokular maskelenebilir. Örneğin; hint yağı, balık yağı ve yağda çözünen vitaminler (A, E vit.) yağ/su tipi emülsiyon şeklinde hazırlandıklarında kolaylıkla içilebilirler.
- Etkin maddelerin katı ilaç şekillerine göre emilimleri artırabilir ve penetrasyon (vücuda/hücreye girme basamağı) kontrol edilebilir.
- Çözeltilere oranla etkin maddenin kimyasal stabilitesi sağlanabilir.

Bir emülsiyon sisteminin geliştirilmesi için en az üç bileşene ihtiyaç vardır. Bunlar, yağ fazı, su fazı ve emülgatör. Ayrıca kullanım amacına uygun olarak, fizikokimyasal ve mikrobiyolojik stabilizeyi artırıcı maddeler, koku ve tatlandırıcı maddeler ilave edilebilir. İki karışmayan sıvı mekanik olarak çalkalandığı zaman her iki fazda da damlalar oluşur. Çalkalama durunca damlalar çabucak bir araya gelip yığılırlar (koalesans) ve sıvı ayrışır. Bunun için sıvıların birbiri içinde homojen karışımlarını ve dağılmalarını sağlamak üzere emülgatör ilave edilir. Emülgatörler damlalarını iç fazda kalış süresini artırarak dayanıklılıklarını sağlamaktadır.

Emülgatörler hem hidrofilik, hem de hidrofobik kısımları içeren moleküller olarak tanımlanabilirler. Emülsiyonlarda iç fazın damlacık çapı genellikle 0.1- 1.0 pm arasında değişmekle beraber bu damlacık çaplarından daha küçük (0,01 pm) veya daha büyük (10pm) olararı da vardır.

1.1.1.2. Spesifik Emülsiyon Tipleri

Basit veya klasik emülsiyonlardan başka, daha karmaşık yapıya sahip emülsiyon sistemleri de geliştirilmiştir. Bunlar, çoklu emülsiyonlar (multiemülsiyonlar), mikroemülsiyonlar, florokarbonemülsiyonlar, kuru emülsiyonlar ve submikroemülsiyonlardır. Aynı anda Yağ/su ve su/yağ tipindeki emülsiyon bulunduran sistemler çoklu emülsiyonlar olarak tanımlanır. Bunlar S/Y/S veya Y/S tipi emülsiyon oluştururlar. Çok küçük damlacık boyutuna sahip (<14nm), saydam ve dayanıklı dispersiyonlara mikroemülsiyon veya miseller emülsiyon denir (Tadros 2013).

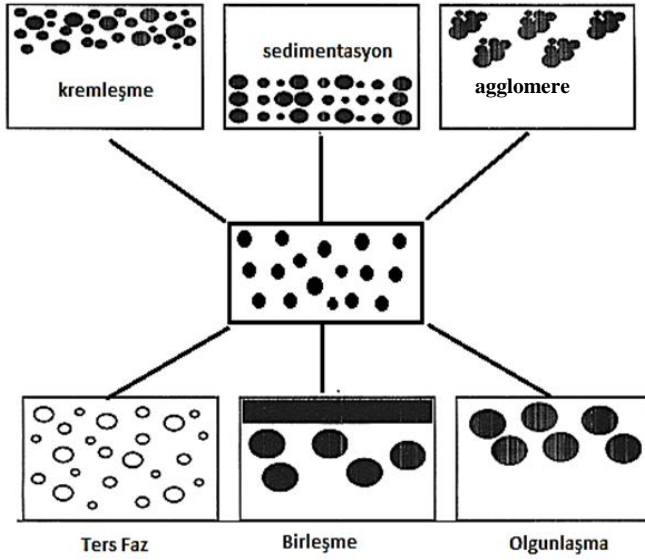
Yukarıda belirtilen emülsiyonların dışında kuru (dry) emülsiyonlarda geliştirilmiştir. Bunlar çeşitli yöntemlerle veya adsorban maddelerin ilavesiyle katı hale getirilen emülsiyon sistemleridir. Kuru ve kuru adsorbe olmak üzere iki grupta incelenirler. Kuru emülsiyonlar, suda çözünen veya çözünmeyen taşıyıcıları içeren Y/S emülsiyonun kurutulmasıyla elde edilen sistemlerdir. Kurutulma işlemi sonucunda su fazı uzaklaşmakta ve katı taşıyıcı yağ fazı içine almaktadır. Bu sistemler toz halde elde edilir ve invivo ortamda veya sulu çözelti ile temas ettiğinde kolayca Y/S emülsiyonuna dönüşebilmektedirler. Çözünen taşıyıcılar olarak, laktoz, maltodekstrin, mannitol, glisin, hidroksipropilmetilselüloz, metilselüloz, çözünmeyen taşıyıcılar olarakda koloidal silika

kullanılmaktadır. Kuru adsorbe emülsiyonlar ise, S/Yemülsiyonlardan hazırlanan, partikül büyüklüğü 100-1000 pm olan katı sistemlerdir. Emülsiyonun her iki fazına uygun polariteye sahip iki adsorban toz ilave edilir ve sistem stabilize edilir. Birinci adsorban sulu faza, ikinci adsorban da yağlı faza ilave edilir. Bunlar tablet veya sert jelatin kapsüllere konulabilirler. Bu tip emülsiyonlar da hidrofilik adsorban olarak silika, pektin, kitosan, hidrofobik adsorban olarak da alkil grubu bağlanmış silika kullanılabilir. Kuru emülsiyonlar klasik emülsiyonlara göre daha dayanıklıdır. Tekrar sıvı hale kolaylıkla getirilebilirler. Özellikle çözünürlüğü düşük olan, ışıktan ve oksidasyondan korunması gereken etkin maddelerin formülasyonları için uygundur. Ayrıca etkin maddelerin kontrollü salımı sağlanabilir.

1.1.1.3. Emülsiyon Sistemlerinin Yapısı

- 1) *Yağ/Su ve Su/Yağ Makroemülsiyonları*: Bunlar genellikle 0,1 – 5 µm boyutlarındadır.
- 2) *Nanoemülsiyonlar*: Bunlar genellikle 20–100 nm boyutlarına sahiptirler. Sadece kinetik kararlılıkları makroemülsiyonlara benzemektedir.
- 3) *Misel emülsiyonları ve Mikro emülsiyonlar*: Bunlar genellikle 5- 50 nm boyutlarına sahiptirler. Termodinamik olarak kararlıdır.
- 4) *İki veya daha fazla fazlı emülsiyonlar*: Bunlara emülsiyon-emülsiyon karışımları da denmektedir. Su/yağ/su ve yağ/su/yağ örnek gösterilebilir.
- 5) *Karışım emülsiyonlar*: Bunlar karışmakta olan sistemde karışmaz iki ayrı dağılmış damlacıklar içeren sistemlerdir.

1.1.1.4. Emülsiyon Yapılarının Bozulması



Şekil 1.1. Emülsiyon Yapılarının Farklı Bozulma Türleri

Emülsiyon yapılarının bozulması yukarıdaki şekilde gösterilmiştir. Bu fiziksel olayların her biri basit prosesler içermezler ve çeşitli yüzey kuvvetlerini içeren analizler gerektirirler. Buna ek olarak yukarıda bahsi geçen bu prosesler ardışık ve kompleks analizlerden ziyade aynı zamanda da gerçekleşebilir. Herhangi bir teorik işlem de emülsiyona damlatılan diğer fazın damlacık boyutu hesaba katılmalıdır. Bir emülsiyonda ki sürfektant ve polimer adsorpsiyonlarının ölçümleri kolay değildir ve bilinen bir arayüzeyde yapılan ölçümlerden alınmış bilgilere ihtiyaç vardır. Devam eden bölümlerde, her bir bozulma olayının detayları ve nasıl önlenebilecekleri verilmiştir.

- *kremleşme ve sedimentasyon*: Bu bozulmalar genellikle yerçekimi veya merkezkaç gibi dış kuvvetlerin sonucunda oluşur. Damların aşırı termal hareketi (brownian hareketi) ve daha büyük damlacıkların hızlı hareketiyle konsantrasyonun artması veya kabın dibine çökme bu tür kuvvetlerdendir.

Bazı sınırlamalar ile bunlar önlenabilir. Örneğin, hareketli sıvı faz tarafından kaplanan hacmin geri kalan kısmıyla sistemin üst veya altında damlacıklar yakın bir şekilde (rastgele veya sıralı olabilir) şekil oluşturabilir. Bunu yapmak için fazları karıştırırken sıvı eklemesi dengeli yapılmalıdır. Kremleşme ve sedimentasyonun önlenmesi için;

1) Su fazının ve yağ fazının yoğunlukları birbirine eşit olmalıdır. Ancak pratikte bu yöntem çok rastlanmaz. Yoğunluk eşitlemesi eğer mümkünse tek bir sıcaklıkta meydana gelir.

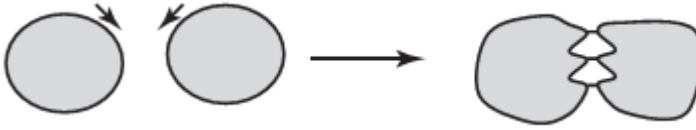
2) Damlacık boyutunun azaltılması başka bir yöntemdir. Bunun için yüksek molekül ağırlıklı polimerler veya Xanthan gum, hidroksietil selüloz, alginat gibi kıvamlaştırıcı doğal veya sentetik yapılar kullanılır.

- *aglomerasyon*: Bu durum daha büyük sistemlerin içinde damlacıkların bir araya gelmek istemesinden kaynaklanır. Van der Waals çekiminin sonucu olarak tüm disperse sistemler için agglomer (flocculation) bozulması geçerlidir.

Topaklanma van der Waals çekiminin zayıf olduğu yerde damlacıklar arasında mesafe olduğunda yeterli itme olmadığı durumlarda meydana gelir. Ayrıca topaklanma söz konusu çekim enerjisinin büyüklüğüne bağlı olarak kuvvetli veya zayıf olabilir.

- *oswalt olgunlaşması*: Sıvı fazın sınırlı çözünürlüğünden kaynaklanır. Ortak çözünürlüğe sahip birbirine karışmayan sıvılar bu konu için gözardı edilebilir. Genellikle küçük damlacık boyutuna sahip polidispersiyeye emülsiyonların büyük olanları ile karşılaştırıldığında çözünürlükleri daha fazladır. Zamanla, küçük damlacıklar, büyük damlacıkların üzerinde görünürler ve yığın halinde molekülleri toplanmaya başlar. Bu da tanecik boyutunun daha büyük değerlere çıkmasına neden olmaktadır.

- *koalesans (birleşme)*:



Şekil 1.2. Koalesans (Birleşme) Bozulma Türünün Gösterimi

Koalesans, büyük emülsiyon sistemlerinin içine iki veya daha fazla damlacığın girmesi sonucu damlacıklar arasında emülsiyon sıvısının film gibi inceliyor bozulmasıdır. Koalesansı önlemek için iki ayrı sıvı fazın içinde emülsiyonun tam ayrılmasını sağlamaktır. Tanecikler birbirine doğru yaklaştıkça van der Waals kuvvetlerinden dolayı birbirlerinden ayrılması güçleşir. Güçlü van der Waals çekiminin bir sonucu olarak yüzeyler genişleyebilir ve iki tanecik birbirine katılabilir.

- *faz ayrımı*: Bu prosesten dolayı dispersiyeye faz ve ortam arasında bir yer değişikliği olur. Örneğin, bir yağ/su emülsiyonu, koşullar tersine değiştiğinde su/yağ emülsiyonu haline gelebilir. Birçok durumda, faz ayrımı bozukluğu çoklu emülsiyonlar sırasında geçiş durumu gibi görünür. Faz ayrımından dolayı istenilen faz içeriye alınamaz. Bunu önlemek için; Anyonik ve noniyonik ve uzun zincirli alkollerin orantılı karıştırılması ile oluşturulmuş surfektantlar kullanılmalıdır.

1.1.2. Mikroemülsiyonun tanımı ve tarihi

Mikroemülsiyonun en iyi tanımını Danielsson ve Lidman şu şekilde yapmıştır. Su, yağ ve bir de amfofilik yapıdan oluşan mikroemülsiyon sistemler optik isotropik ve termodinamik olarak kararlı sıvı çözeltilerdir (Danielsson ve Lindman 1981). Bazı görüşlere göre, mikroemülsiyonlar, emülsiyonların küçük ölçekli hali olarak kabul edilir. Aslında bu gibi açıklamalar, sıradan emülsiyon ile mikroemülsiyon arasındaki farklılıkları kesin olarak ifade etmemektedir. Özellikle emülsiyonda ortalama tanecik boyutu devamlı olarak büyürken faz ayrımı da onunla birlikte meydana gelir. Bu yüzden emülsiyon termodinamik olarak kararlı değildir ve oluşumları için dışardan destek gerekir. Mikroemülsiyon için şartların bir kez uygun olması, rastgele oluşum meydana getirir. Sıradan emülsiyonların tersine, mikroemülsiyonlar yüksek hızda çalkalama, karıştırma işlemleri gerektirmezler basit bir karıştırma yöntemi ile karışabilirler.

Üç temel mikroemülsiyon sistemi vardır. Bunlar, suyun içinde dağılmış yağ fazı (yağ/su), yağın içinde dağılmış su fazı (su/yağ) ve her ikisinin de olduğu sürekli (bicontinuous) sistemler. Mikroemülsiyon gibi üçlü sistemlerde iki birbirine karışmayan faz (su ve yağ) mevcuttur ve bunun yanında yer alan surfektant molekülleri yağ ve suyun arasında birleştirici formda bulunur. Surfektantın hidrofobik kuyruk kısmı yağ fazında ve hidrofilik baş kısmı su fazında çözünür.

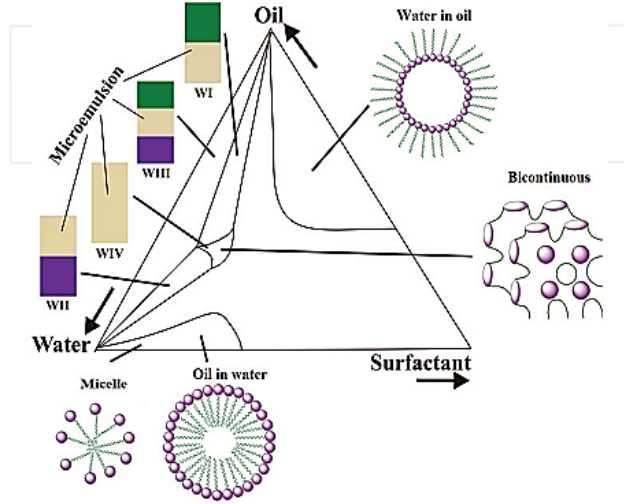
Basit sulu sistemler için, mikroemülsiyon oluşumu surfektantın yapısına ve çeşidine bağlıdır. Eğer surfektant iyonik ve tek hidrokarbon zinciri içeriyorsa (sodyumdodesil sülfat, SDS gibi) mikroemülsiyon sistemi oluşabilir. Bunun yanında bir de kosurfektant (alifatik alkol) ve/veya elektrolit (0,2 M NaCl) bulunması mümkündür. Çift zincirli iyonikler (aerosol-OT –sodyum bis (2-etilheksil) sülfosuksinat-) ve bazı iyonik olmayan surfektanların yanında kosurfektant kullanmaya gerek yoktur. Bu durum yağ ve su fazı arasındaki çok düşük yüzey geriliminden dolayı mikroemülsiyonların en temel özelliklerinden birisidir. Surfektantın genel özelliği, yağ/su fazı yüzey gerilimini azaltmaktır. Yani, yüzey alanının artırılması için gerekli enerjiyi düşürmek surfektantın sistemdeki görevidir.

Mikroemülsiyonlar gerçekten 1943 yılında Hoar ve Schulman'ın su ve yağ karışımına güçlü bir surfektant ajan eklemesine kadar tanınmadı (Sjöblom, Lindberg ve Friberg 1995). İlk defa ‘‘mikroemülsiyon’’ kavramı 1959 yılında Schulman ve arkadaşları tarafından kullanıldı. Su, yağ, surfektant ve alkol varlığında transparan karışıma *mikroemülsiyon* ifadesi kullanıldı (Stoeckenius vd 1960). Günümüzde sistematik olarak kullanılmasa da bazen misel emülsiyon ve şişmiş misel (Friberg ve Mandell 1969) olarak isimlendirmeler yapılmaktadır. 1970'lerin sonunda 1980'lerin başında mikroemülsiyon üzerine çalışmalara oldukça önem verildi Çünkü petrol çıkarma işlemlerinde petrolün daha temiz kazanılması gerekiyordu. Bu yöntem sayesinde petrolden kazançlar yüksek seviyeye ulaşmış oldu (Shah 1979). Son yirmi yıl içinde mikroemülsiyonun avantajları daha kesin bir şekilde anlaşıldığı için birçok araştırmanın temelini oluşturmaktadır. Günümüz de mikroemülsiyon sistemleri birçok ticari üründe kullanılmaktadır. Örneğin, su/yağ mikroemülsiyonları kuru temizleme prosesinde, zemin parlatma ve temizleme de, kişisel

bakım ürünlerinde, pestisit formülasyonlarında kullanılırken, yağ/su mikroemülsiyonlarının en fazla kullanıldığı alan ilaç endüstrisidir.

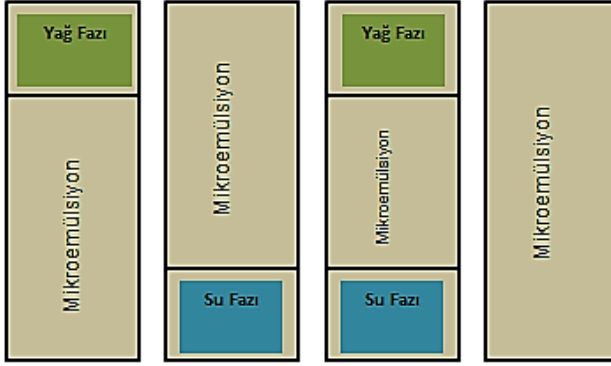
1.1.2.1. Mikroemülsiyon oluşumu ve faz diyagramı

Mikroemülsiyonlar ile ilişkili başlıca faktörlerden biri tuzluluk, sıcaklık, gibi çeşitli faktörlerin yardımıyla arayüzeyin eğriliğinin değiştirilerek oluşturulduğu su içinde yağ damlacıkları, yağ içinde su damlacıkları gibi farklı yapıların varlığıdır. Mikroemülsiyonun yapısında böyle değişiklikler sistemin bileşiminin bir fonksiyonudur. Faz çalışmaları birleşim oranlarına bağlı olarak sistemde mevcut farklı fazların aydınlatılmasına fazlasıyla yardım eder. Mikroemülsiyonun bir tuhaflığı bu fazlar bazen birbirleriyle yer değiştirebilirler. Bunu önlemek ve en ideal sistemi oluşturmak için mikroemülsiyon faz diyagramı oluşturulmuştur. Faz diyagramının yapısı su ve diğer fazın arasındaki oranın belirlenmesini sağlar.



Şekil 1.3. Mikroemülsiyon Faz Diyagramı

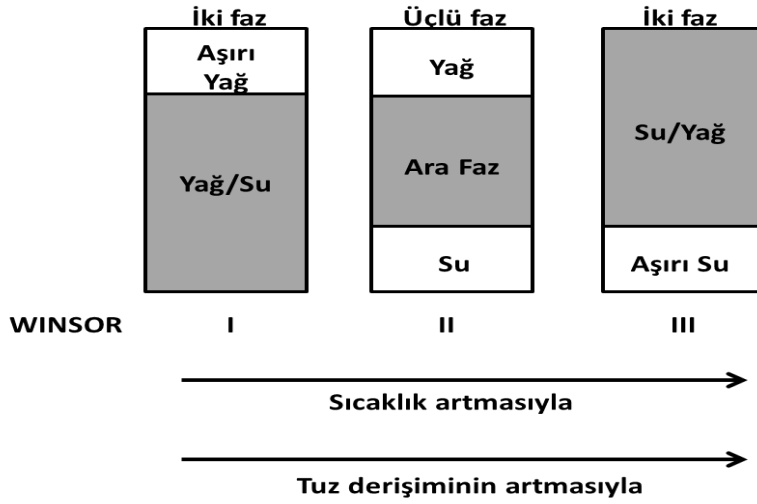
Winsor tarafından sınıflandırılmış olan mikroemülsiyonlar ile ilişkili başlıca etkenlerden biri farklı yapıların varlığıdır. Bu yapılar Winsor I (yağ/su), winsor II (su/yağ), winsor III(ikili sistemler veya ortafazda mikroemülsiyon) ve winsor IV sistemleridir. Örneğin sistemdeki tuz derişimi, sıcaklık gibi çeşitli faktörlerin yardımıyla arabirimin temas açılarının değiştirilmesiyle oluşturulur. Bu faz diyagramına ait 4 çeşit emülsiyon türü aşağıdaki gibi resmedilmiştir (Winsor 1948). Üçlü faz diyagramında görüldüğü gibi küresel parçacıklar misel yapılarında elde edilmektedir. Normal ya da ters misel çalışmaları kıyaslandığında, ters misel nano boyutta metal oksit üretiminde daha etkin olduğu görülmüştür.



Şekil 1.4. Winsor tarafından sınıflandırılmış olan mikroemülsiyonlar

- Şekil I: Sürfektant suda çözünebilen tercih edilmiştir ve su içinde yağ(yağ/su) mikroemülsiyonu oluşturulur. Yüzey aktif madde açısından zengin su fazı yağ fazı ile birlikte olur (winsor I).
- Şekil II: Sürfektant genel olarak yağ fazında çözünür ve yağ içinde su(su/yağ) mikroemülsiyonu oluşturulur (winsor II).
- Şekil III: Üç fazlı bir sistemdir. Yüzey aktif madde açısından zengin orta faz hem aşırı su fazı ile hem de yağ fazı ile birlikte bulunur. Su fazında ve yağ fazında surfektant fazla bulunmaz (winsor III).
- Şekil IV: Amfifilin (surfektantın yapısında alkol bulunur) yeterli miktarda ilave edilmesi üzerine oluşturan tek fazlı (izotropik) misel çözeltisidir.

Surfektant türüne ve ortam koşullarına bağlı olarak, yukarıda anlatılan dört farklı türden birisi tercihli olarak oluşabilir. Şekil 1.5' te gösterilen faz geçişleri elektrolitik konsantrasyonun (iyonik surfektant kullanıldığından) ya da sıcaklığın (iyonik olmayan surfektantlar için geçerli) artmasından dolayı oluşur.



Şekil 1.5. Winsor'a göre faz geçişleri

Tarihsel olarak mikroemülsiyon oluşumunu ve kararlılığını açıklamak için üç yaklaşım kullanılmıştır. (Stoekenius, Schulman ve Prince 1960)

- Arayüzey veya karışık film teorisi: Hem su hem de yağ fazı dengede iken iki boyutlu bir üçüncü sıvı faz film (yardımcı surfektant ve surfektanttan oluşabilir) olarak kabul edilebilir. Bu film yağ fazı tarafına farklı, su fazı tarafına farklı özellikler veren tek katmanlı çift yönlü olabilir. Hidrofobik ve hidrofilik grupların farklı yönlerde olmalarından dolayı başlangıçtaki düz çift yönlü film her faza farklı yüzey gerilimi uygular.
- Çözünürleştirme teorisi: Suyun ve hidrokarbonların diğer iyonik olmayan surfektantlar tarafından sisteme dahil edilmesini açıklayan teoridir.

Termodinamik davranışlar: Ruckenstein'e göre sistemin toplam serbest Gibbs enerjisi, arayüzeyin serbest enerjisi, damlacıkların arasındaki serbest enerji ve sistemin içindeki damlacıkların dağılımı için hesaplanan serbest enerjinin toplamıdır. Bu enerjinin hesaplanması ile termodinamik stabilite bulunmuş olur. Bu teoriler derinlemesine tartışılmıştır ancak, kuşkusuz basitleştirilmiş termodinamik rasyonalizasyon aşağıda sunulmuştur.

Mikroemülsiyon oluşumunun serbest enerjisi, yağ-su ara yüzey gerilimini ve bu sistemin entropi değişimini düşüren yüzey aktif maddeye bağlı kabul edilebilir.

$$\Delta G_f = \gamma \Delta A - T \Delta S$$

Burada ΔG_f oluşumun serbest enerjisi, γ yağ-su arasındaki yüzey gerilimi, ΔA mikroemülsifiyerlerin üzerindeki arayüzey alanının değişimi, ΔS dispersiyonun entropisinin değişimi ile sistemin entropisinin değişimi ve T sıcaklıktır.

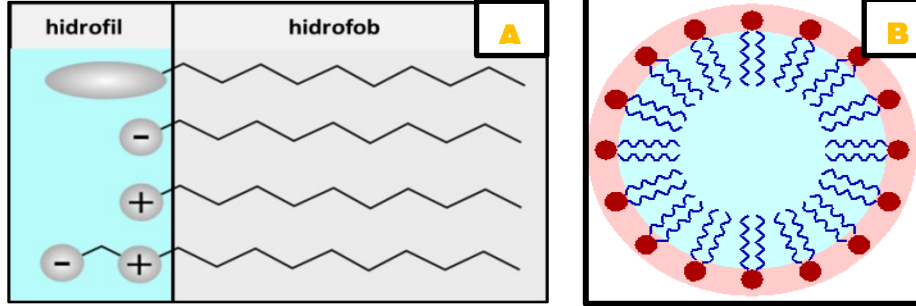
Mikroemülsiyon damlacık büyüklüğü ve polidisperslik indeksi artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile azalmaktadır. Çünkü artan yüzey aktif madde konsantrasyonu iç yüzey alanlarının artışına ve iç yüzey gerilimlerin azalışına sebep olmuştur. Mikroemülsiyon yönteminde genel olarak etkin olan parametreler sıra ile incelenirse ;

1. Hem iyonik ve hem de iyonik olmayan yüzey aktif maddelerde polar başlar olmasına rağmen, yalnızca iyonik yüzey aktif maddenin başı su içerisinde yük taşıyor hale gelmektedir. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, iyonik olanlara nazaran bazı avantajlar göstermektedirler; yüzey aktif maddeyi modifiye ederek, sistematik olarak üzerinde bulundurduğu hidrofilik ve hidrofobik kısımların uzunluklarını değiştirme imkanı verirler.
2. İkili sürekli mikroemülsiyonlarda su surfaktant konsantrasyonlarına bağlı olarak en küçük boyutta damlacık oluşturmak mümkündür ancak bu boyut başlangıç fazının tekli yada ikili olmasından bağımsızdır.
3. Mikroemülsiyonda yüzey aktif maddeler, ürünü koruma, kararlı hale getirme ve fonksiyonelleştirme görevi üstlenirler.
4. Ortamdaki tuzun, iyonik yüzey aktif madde tabakasının eğilimi üzerinde etkisi büyüktür. Tuz, yüzey aktif madde moleküllerinin yüklü başlarının arasındaki etkileşimi azaltarak, molekülleri su fazından yağ fazına doğru itmeye çalışır böylece oluşan tabaka eğilim gösterir.
5. Fazlar üzerinde sıcaklık etkisi incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin çoğunun su fazı içerisinde çözünebilir halde oldukları gözlemlenmiştir. Sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğün düştüğü, suyun hidrojen bağlarının polar başlar tarafından kırıldığı tespit edilmiştir. Çok daha yüksek sıcaklıklarda ise yüzey aktif madde yağ fazı içerisinde çözünebilir hale gelmektedir.
6. Termodinamik olarak parçacıkların oluşumları, parçacıklar arasındaki uzaklıktan kaynaklanan bağımlı potansiyel enerji ile açıklanabilmektedir. Kinetik olarak ise parçacıkların oluşumları, parçacıkların çarpışmasından dolayıdır. Kinetik yaklaşımın temelleri Brownian hareket ve ortokinetik pıhtılaşmaya dayandırılmaktadır (Vatansever 2007).

1.1.2.2. Yüzey aktif maddeler (surfektantlar)

Yüzey aktif madde, suda veya sulu bir çözeltide çözüldüğünde yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) kimyasal bileşiktir. Yüzey aktif maddeler aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkiler. Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan surface active agent sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan surfactant (surfaktan) kelimesi de yüzey aktif madde yerine kullanılır. Su içerisinde kendi kendine "oto-organize " olabilen yüzey aktif maddeler suyu seven (hidrofilik) ve suyu sevmeyen

(hidrofobik) kısımlardan oluşur. Aşağıdaki şekil 1.6 a'da surfaktanın kısımları gösterilmiştir. Şekil 1.6 b'de ise su içinde yağ emülsiyonu gibi sulu süspansiyon içinde bir yağ miselin şematik bir diyagramdır.

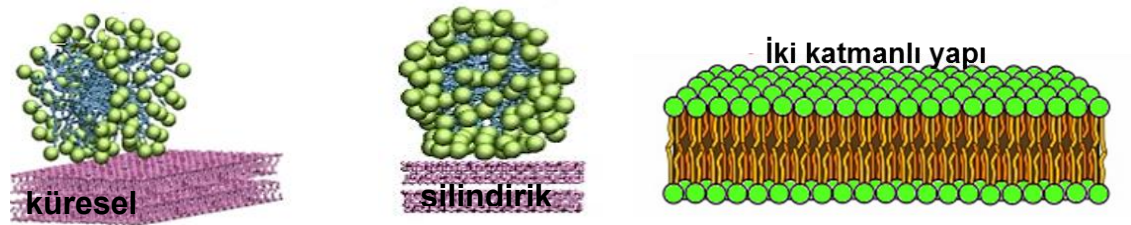


Şekil 1. 6. a) Sürfektanın Kısımları b) Yağ/Su Emülsiyonun Şematik Gösterimi

Sürfektanlar genellikle amfifilik organik bileşiklerdir yani hidrofobik kuyruk (uç) kısımları ve hidrofilik baş kısımları bulunur. Bundan dolayı bir surfaktan hem suda çözünmeyen (veya yağda çözünebilir) bileşen hem de suda çözünen bileşen içerir. Sürfektanlar su içinde dağılır ve hava ile suyun arasındaki arayüzeye yapışır veya yağ ile suyun karışmış olduğu durumda su ve yağ arasındaki yüzeye yayılarak adsorbe olurlar. Suda çözünen baş gruplar su fazının içinde kalırken suda çözünmeyen hidrofobik gruplar yoğun su fazının üzerinden yağ fazının içine uzanabilir. Yüzeydeki surfaktanların bu uzanmaları, su/yağ veya yağ/su arayüzeyinde suyun yüzey özelliklerini düzenler.

1.1.2.3. Sudaki surfaktan fazının yapısı

Yoğun sulu fazda, yüzey aktif maddeler bir araya toplanırlar, burada hidrofobik kuyruklar misel gibi toplanmış yapının çekirdeğini oluştururken hidrofilik başlar sıvı ile temas halinde olacak şekilde çevrelenirler. Diğer bir toplanma şekilleri ise, küresel veya silindirik miseller ve iki katmanlı yapı formunda bulunurlar. Bu şekillerin oluşumu surfaktanın kimyasal yapısına bağlıdır. Ayrıca hidrofob kısım ve hidrofil kısım arasındaki dengeye bağlıdır. Bu dengeye *Hidrofilik- Hidrofobik Denge (HLB -Hydrophilic-lipophilic balance-)* denir. Bu konu daha sonra alt başlık halinde anlatılmıştır.



Şekil 1.7. Misellerin Oluşum Şekilleri

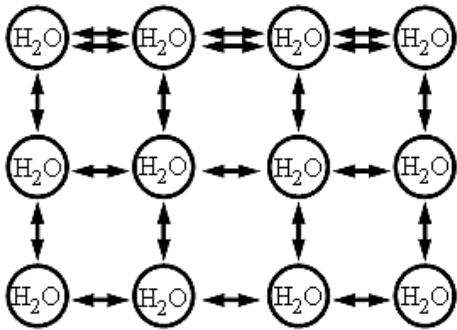
1.1.2.4. Yüzey aktif maddenin tutunma aktivitesi

Surfaktanın adsorpsiyonu pratik uygulamalar için büyük önem taşımaktadır. Köpük yapıcı, emülsiyon yapıcı veya kaplama proseslerinde kabarcıkların veya damlaların hızla oluşturulması ve stabilize edilmesi gerekir. Surfaktanın tutunma aktivitesi, surfaktanın difüzyon katsayısına bağlıdır. Gerçekten arayüzeye adsorpsiyon, surfaktanın difüzyonundan dolayı sınırlıdır. Bu gibi durumlarda surfaktanın salınımı veya adsorpsiyonu için enerjinin bir sınırı vardır. Ve bu adsorpsiyon aktivitesine *Kinetik Sınırlama* denir. Enerji bariyeri sterik veya elektrostatik itmeden olabilir. Surfaktan tabakasının yüzey reolojisi surfaktan tabakasının esneklik ve viskozitesi de dahil emülsiyonun kararlılığında büyük rol oynar.

1.1.2.5. Yüzey gerilimi

Sıvı içerisindeki bir molekül kendisini çevreleyen diğer moleküllerin etkisi altındadır, küresel simetri nedeniyle Vander Waals kuvvetlerinin bileşkesi sıvı içinde sıfırdır. Yüzeyde ise molekül dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedir çünkü gaz fazın birim hacmindeki molekül sayısı sıvı fazdakinden oldukça azdır(1000 kat kadar). Yüzeydeki kuvvetlerin bileşkesi sıvının içine doğru olduğundan moleküller içeri doğru çekilir ve sıvı yüzeyi en küçük değerini alacak şekilde gergin bir zar haline gelir. Sıvının yüzeyindeki bu gerilime *Yüzey Gerilimi* denir. Birimi dyne/cm'dir. Dar tüplerde gözlenen sıvı yükselme ve alçalması olan kapilarite olayının nedeni de yüzey gerilimidir.

Ayrıca yüzey gerilimi kinetik teori yardımıyla açıklanır. Sıvı içerisindeki bir molekül kendini çevreleyen öteki moleküllerin etkisine uğramış olduğundan simetri nedeniyle bu kuvvetlerin bileşkesi sıfırdır. Bunun sonucu olarak molekül hiçbir kuvvetin etkisinde değildir. Ama sıvının yüzündeki bir molekül ele alınırsa, buhar fazdaki birim hacme düşen molekül sayısı, sıvı fazdakinden çok daha az olduğundan sıvı yüzeyinde denkleşmemiş kuvvet alanları bulunur ve molekül sıvının içerisine doğru çekilir ve sıvının yüzü gergin bir zar biçimini alır. Yüzey geriliminin etkisi altındaki sıvı yüzeyi, sıvının öteki kısımlarından farklı özellikler taşır. Aşağıdaki şekil ile yüzey gerilimi açıklanmıştır.



Şekil 1.8. Suyun Moleküller Arası Yüzey Gerilimi

1.1.2.6. YüzeY aktif maddelerin sınıflandırılması

YüzeY aktif maddeler kullanımlarını kolaylaştırmak için gruplara ayrılmışlardır. Kimyasal yapılarında varolan özelliklere göre dört grupta incelenirler.

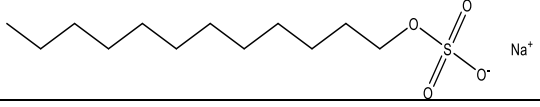
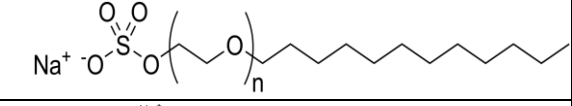
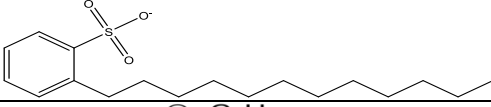
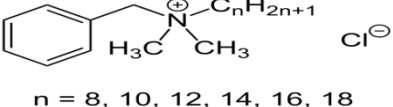
- Anyonik yüzeY aktif maddeler: Baş grubu negatif olarak yüklenmiş yüzeY aktif maddelerdir. Önemli anyonik yüzeYaktif maddeler; karboksilatlar, sülfatlar, polieter veya polioksietilen sülfatlar, sülfonatlar, sülfosüksinatlar, fosfat esterleri önemli anyonik surfaktanlardır. Anyonik surfaktanlara örne olarak; amonyum lauril sülfat, sodyum lauril sülfat, perflorobütansülfonat, lineer alkilbenzen sülfonat (LABs) verilebilir.

-Katyonik yüzeY aktif maddeler: Baş grubu pozitif olarak yüklenmiş yüzeY aktif maddelerdir. Katyonik yüzeY aktif maddeler katı yüzeYlere yapışıp modifiye etme özelliklerinden dolayı kullanılırlar. Kullanım oranları anyonik ve noniyoniklerden azdır. DTAB; dodesil trimetil amonyumbromid ve CTAB ve setiltrimetil amonyum bromid mikroemülsiyon yönteminde sıklıkla kullanılan kimyasallardır.

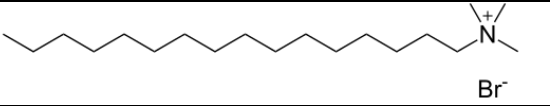
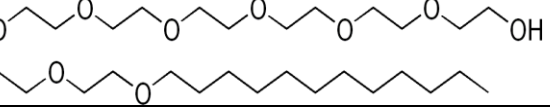
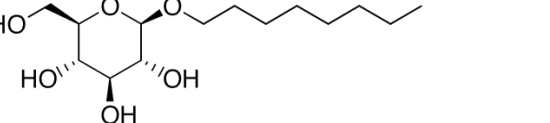
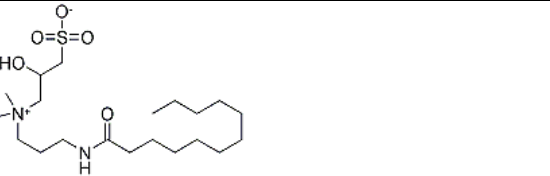

-İyonik olmayan yüzeY aktif maddeler: Baş grubu nötr olan yüzeY aktif maddelerdir. Birçok uzun zincirli alkoller, yüzeY aktif madde özelliği sergilerler. Alkil etilen glikol, blok polimerler ve alkil glikozitler bu grupaki yüzeY aktif maddelere örnek gösterilebilirler.

-Zwitteriyonik YüzeY Aktif Maddeler: Baş grubu hem pozitif hem de negative yüklü olan ya da yüklenebilen yüzeY aktif maddelerdir. Katyonik kısmı primer, sekonder, tersiyer yada kuaterner amonyum katyonları olabilir. Anyonik kısmı ise değişkendir ve genellikle sülfonatlar olabilir. CHAPS (3- [(3-Kolamidopropil) dimetilamonyum]-1propansülfat) bu grupta yer alan bir surfaktandır. Aşağıdaki tabloda yaygın surfaktanlar ve moleköl formülleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Farklı Türlerdeki YüzeY Aktif Maddelere Örnekler

Anyonik	Sodyum Dodesil Sülfat (SDS)	
Anyonik	Sodyum Lauril Eter Sülfat (SLES)	
Anyonik	Lineer Dodesilbenzen Sülfonat (LABs)	
Katyonik	Benzil Alkonyum Klorür	 n = 8, 10, 12, 14, 16, 18

Çizelge 1.1.'in devamı

Katyonik	Setiltrimetil amonyum bromür	
Non-iyonik	Oktaetilen monododesil eter (C12E8) glikol	
Non-iyonik	(n-octyl-β-D-glucoside)	
Zwitter-İyon	Kokamidopropil hidroksisultain (CAHS)	
Zwitter-İyon	Trimetil glisin	

1.1.2.7. Yüzeysel etkinlik teorisi (HLB)

Yüzeysel etkinliği genelde molekülün hidrofobik ve hidrofilik kısımları arasındaki dengeyle ilişkilidir. Örneğin anyonik yüzeysel aktif maddelerden C₈-C₁₂ alkil hidrofobları baskın olarak ıslatıcı ajanlar, C₁₂-C₁₈ homologlarının emülsiyon oluşturma özellikleri daha iyidir. Yüzeysel aktif maddenin hidrofobik karakteri arttıkça su çözünürlüğü azalır ve buna karşın yağ çözünürlüğü artar. Bu yüzden bir yüzeysel aktifin temel özelliklerini belirlemede hidrofobik ve hidrofilik kısımları arasındaki denge kritik bir faktördür. Bu hidrofil-lipofildengesi ya da HLB olarak belirtilir.

Surfaktan seçiminde en çok kullanılan yöntem 1949 yılında *Griffin* tarafından önerilen hidrofilik lipofilik denge değeri, hidrofilik grubun mol yüzdesinin beşe bölünmesi ile elde edilen değer olarak ifade edilir. Bu değer 0 ile 20 arasındadır. 20'ye doğru yaklaştıkça hidrofilik özellik artar. Örneğin oleik asitin HLB değeri 1, potasyum oleatın HLB değeri 20'dir. Surfaktanlar düşük HLB değerlerinde (≤ 6) daha çok yağ fazında çözülebilmekte ve dayanıklı yağ içinde su emülsiyonu; yüksek HLB değerlerinde (> 8) ise dayanıklı su içinde yağ emülsiyonları oluşturmaktadırlar (Griffin 1949) (Orafidiya 2007).

Daha öncede belirtildiği gibi hidrofilik ve lipofilik surfaktanlar karışımlarının kullanılması ile daha dayanıklı yağ/su emülsiyonlar elde edilebilir. İki surfaktan karışımı kullanarak emülsiyonun oluşması için istenilen HLB değeri aşağıda verilen eşitlikle hesaplanabilir.

$$HLB_{\text{karışım}} = f_A HLB_A + (1-f_A) HLB_B$$

Burada f_A karışımdaki A emülgatörünün ağırlık kesridir.

Çizelge 1.2. HLB Aralığına Göre Surfektanın Suda Dağılım Gücü ve Buna Yönelik Uygulama Alanları

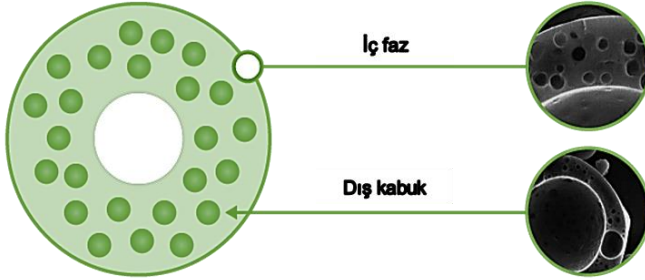
HLB	Suda Dağılımı	Uygulama
1-4	Hiç	-
3-6	Zayıf	Su/yağ emülsiyonu
6-8	Çalkalama ile sütsü dağılım	Islatma ajanı
8-10	Dayanıklı sütsü dağılım	Islatma ajanı, yağ/su emülsiyonu
10-13	Yarısaydam- berrak dağılımlar	Yağ/su emülsiyonu
>13	Berrak Çözelti	Yağ/Su emülsiyonu, Çözündürme Ajanı

1.2. Kapsülayon yöntemi

Kapsülasyon en genel anlamı ile bir sıvı damlasının veya katı bir parçacığın katı bir kabukla sarmalanması olarak tanımlanabilir. Kabuk, içeriğin serbest kalmasını korumak, stabilize etmek ve kontrol etmek için kullanılır. Kapsüle edilmiş içerik yapıştırıcılar, ilaç maddeleri, renklendiriciler, esanslar, kimyasallar, solventler ve yağlar olabilir. Özellikle kozmetik endüstrisinde bu kapsüller içeriğin kabuktan sızmasını engelleyecek şekilde tasarlanmıştır. Bilinen kapsüllerin çapı 1µm den büyüktür. Kapsül boyutu küçüldükçe, kapsüllerin uygulanan kuvvete dayanıklılığı da azalır. Birbirine moleküllerin bu kadar yakın olması ile moleküller yeni özellikler kazanırlar ve bir bütün olarak ele alındıklarında yeni fonksiyonlar ortaya çıkar. Çoğunlukla yapılar bu şekilde kendi kendilerini tamamlamaktadır. Kapsülleme yönteminde tek bir molekülün ortamı ve reaksiyonu sıkı bir şekilde kontrol edilebilir.

Mikrokapsülasyon ince partiküllerin veya damlacıkların birçok kullanışlı özelliğinin küçük kapsüller oluşturmak üzere bir kaplama şeklinde etrafının sarılma prosesidir. Oldukça basit formda bir mikrokapsül, etrafında tek formdan oluşmuş bir kabuk ve içinde bir küredir. Mikrokapsül içindeki madde, çekirdek, iç faz veya dolgu olarak adlandırılır bunun yanında mikrokapsülün duvarı, bazen bir kabuk kaplama ya da zar olarak adlandırılır. Mikrokapsüller, genellikle birkaç mikrometre veya birkaç milimetre arasında çaplara sahiptir. Zaman içinde mikrokapsülasyonun tanımı genişletildi ve birçok gıda maddesi için kullanılmaya başladı. Gıda içeriklerinin her sınıf enkapsülasyondur; çiçekler en yaygın olanıdır. Mikrokapsülasyonun tekniği enkapsüle olmuş materyalin fiziksel ve kimyasal özelliğine bağlıdır (Jackson 1991.)

Birçok mikrokapsül basit kürelere çok az benzerlik göstermektedir. Kabuk(zar) bir kristal, pürüzlü bir emici tanecik, bir emülsiyon, katı bir süspansiyon veya küçük daha küçük mikrokapsüllerin bir süspansiyonu olabilir.



Şekil 1.9. Mikrokapsülün Genel Gösterimi

Mikrokapsülasyonun gelişimi boya içeren kapsüllerin hazırlanması ile başlamıştır. Bu sayede kopyalama amacı ile kullanılan kağıtların içerisine kapsülasyonun içindeki pigmentler yerleştirildi ve karbon kağıtların yerine kullanılır olundu (Caris 1990). İlaç endüstrisinde uzun süredir birçok araştırmada mikrokapsülasyon methodu kullanılmaktadır. Son 10 yıl içerisinde, tarım, gıda, kozmetik ve tekstil endüstrisinde geniş orandan kullanılmaktadır. Mikrokapsülasyon materyallerin (anorganik ve organik gibi) çeşitli özelliklerini birleştirdiğinden dolayı uygulaması zor alanlarda tercih edilmektedir. Mikrokapsülasyon kaplama endüstrisinde büyük avantajlar sağlamasına rağmen bugüne kadar bu alanda çok az gelişme gerçekleştirilmiştir.

1.2.1. Mikrokapsülasyon yönteminin avantajları

Mikrokapsülleme avantajları çok fazladır. Bazı durumlarda dış kabuk iç fazı korumak için dış ortamdan izolasyonu sağlar. Gıdalarda, oksijenin bozucu etkisinden vitaminleri korumak için kullanılır. Parfüm sektöründe uçucu esansiyel yağların hızlı buharlaşmasını durdurur. Yapışkan materyalin yüzeye tutunmasını geliştirir. Kimyasal bir saldırıya karşı reaktif çekirdeği korur. Bazı durumlarda ise çekirdeğin tamamen izole olması istenmez bunun yerine pestisitler veya ilaçların kontrollü salınımı konularında çekirdeğin dış ortama çıkma hızı kontrol edilir.

Çekirdekdeki maddenin tadının veya kokunun maskelenmesi gibi basit bir durum olduğu gibi bir adsorpsiyon seçiciliğinin artırılması kadar karmaşık problemler de enkapsülasyon yöntemi ile çözülebilir. Çevre biliminde, bir pestisitinin ayrıştırılması ve buharlaştırılması sırasında oluşan riskleri mikrokapsülleme en aza indirir (Mervosh vd 1995).

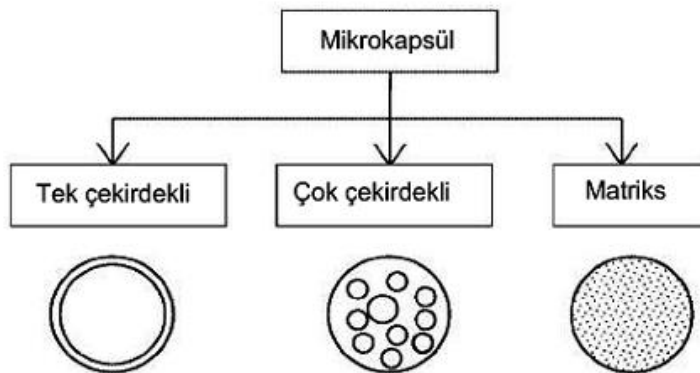
Genel olarak mikrokapsülasyonun faydalarını özetlemek gerekirse;

- Hassas, kararsız materyalin/molekülün dış çevreden korunması,
- Daha faydalı kullanım özelliği kazandırmak için (çözünürlük, dağılıbilirlik, akıcılığının geliştirilmesi),
- Oksidasyon, dehidrasyon gibi bozunma reaksiyonlarını önleyerek ürünün yaşam süresini uzatması,
- Kontrollü, devamlı veya zamanlanmış salınım özelliği,
- Toksik maddelerin güvenli ve rahat kullanımı,
- Enzim ve mikroorganizmaları istenen yerde sabitleme gibi avantajları vardır (Nainar 2011).

1.2.2. Mikrokapsülün tanımı

IUPAC tanımına göre mikrokapsül, içindeki maddeyi kalıcı veya geçici sıkıştırıcı bir boşluğu çevreleyen katı kabuğun içi boş mikroparçacık oluşturmasıdır. Mikrokapsülasyon sonucu elde edilen ürünlere *mikrokapsül* denilmektedir. Mikrokapsül, polimerik bir duvar ve duvar tarafından kaplanmış etken maddeden oluşmaktadır. Mikrokapsüllerin boyutları 1-1000 μm arasında değişebilmektedir. 1000 μm 'den büyük kapsüllere makrokapsül, 1 μm 'den küçük kapsüllere ise nanokapsül adı verilmektedir. Mikron boyutundaki kapsüller, küresel veya düzensiz şekillidirler. Mikrokapsüller, kabuk ve çekirdek olarak adlandırılan iki parçadan oluşurlar. Çekirdek kısmı (iç kısım) aktif maddeleri içerirken (örneğin kalınlaştırıcılar ve pestisitler), kabuk kısmı (dış kısım) dış atmosferden istenilen düzeyde aktif maddeyi korur.

Mikrokapsüller tek çekirdekli, çok çekirdekli veya matriks yapısında olabilmektedirler. Tek çekirdekli mikrokapsüllerde çekirdek materyali bir kabuk tarafından kesintisiz bir şekilde sarılmaktadır. Çok çekirdekli mikrokapsüllerde ise çekirdek materyali mikrokapsül içerisinde farklı kısımlarda toplanmış olup etrafı kabuk materyali tarafından sarılmaktadır. Matriks tipi mikrokapsüllerde çekirdek materyali kabuk materyali içerisinde homojen olarak dağılmıştır (Ghosh 2006).



Şekil 1.10. Mikrokapsüllerin tek çekirdekli, çok çekirdekli veya matriks yapısı olarak sınıflandırılması

1.2.3. Mikrokapsüllerin bileşenleri

Genellikle mikrokapsül sistemleri iki parçadan oluşur.

- a) Çekirdek (İç) Kısım
- b) Kabuk (Dış) Kısım

1.2.3.1. Çekirdek kısmı

Çekirdek kısmı dış ortamdan izole olacak şekilde kaplanmış olmalıdır. İç kısım sıvı, katı veya gaz olabilir. Sıvı iç kısım, çözünmüş veya dağılmış olabilir. Katı iç kısım, sadece katı bir madde olabilir veya aktif bileşenler, stabilizatörler, seyrelticiler, yardımcı maddeler olabilir.

Çekirdek kısmının bileşimi:

- İlaç veya aktif bileşen
- Pestisitler
- Esansiyel uçucu yağlar
- Katkı sulandırıcılar gibi
- Stabilizatörler olabilir.

1.2.3.2. Kabuk kısmı

İstenilen kalınlıkta ve yapıda olan kabuk materyalleri inert bir yapıda olmalıdırlar. Kaplama malzemesinin seçimi, elde edilen mikrokapsüllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Bir kapsülün kaplama malzemesini/kimyasalını seçerken aşağıdaki şartlar göz önüne alınmalıdır:

- Kararlılık
- Uçuculuğun minimum olması
- Kontrollü salınımına uygun gözenek sayısı
- Bulunduğu ortamın koşullarına uygun olması.

Kabuk kısmını oluşturan kimyasal veya bileşenlere örnek vermek gerekirse; inert polimerler, renklendirme ajanları, siloksan grupları, reçineler, wax ve lipitler olabilir.

1.2.4. Mikrokapsülasyon yöntemleri

Ghosh'a göre mikrokapsülasyon yöntemi iki temel grupta incelenmektedir. Birincisi kimyasal yöntem ikincisi ise fiziksel yöntemdir. Fiziksel yöntem ise kendi içerisinde fizikokimyasal ve fizikomekanik yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır.

Çizelge 1.3. Mikrokapsülasyon Yöntemleri

Kimyasal Yöntem	Fiziksel Yöntem	
	Fizikokimyasal Yöntem	Fizikomekanik Yöntem
<ul style="list-style-type: none"> Süspansiyon, dispersiyon, emülsiyon polimerizasyonu Polikondenzasyon 	<ul style="list-style-type: none"> Koaservasyon Süper kritik CO₂ yardımı ile mikrokapsülasyon Tabaka Halinde Oluşturma 	<ul style="list-style-type: none"> Püskürterek kurutma Çok başlıklı sistemden püskürterek kurutma Akışkan yatak Elektrostatik kapsülleme Santrifüj tekniği

Mikrokapsülasyon metotlarının hangi kimyasal veya bileşenler kullanıldığı ise aşağıdaki çizelge 1.4’te başlıca mikrokapsülasyon metotları ve uygulamaları ‘ de verilmiştir (Rama vd 2009).

Çizelge 1.4. Başlıca Mikrokapsülasyon Metotları ve Uygulamaları

Yöntem	Materyaller Dış Kabuk (Çekirdek)	Uygulanma Alanı
<i>Kimyasal Yöntem</i>		
Süspansiyon Polimerizasyonu (Sanchez 2007)	Polistiren(PCM)	Tekstil
Emülsiyon Polimerizasyonu (Damge 1997)	Polialkil akrilat(insülin)	İlaç İletimi
Dispersiyon (Horak 2003)	-Poli(2-hidroksietil-koglisidil metakrilat) (ferrofluid) Poli(N-vinil α fenilalanin) (floresin izosiyanat)	Bilimsel Çalışmalar
Arayüzey (Janssen 1992)	<ul style="list-style-type: none"> •Poliüre(insektisit, katalizör) •Poliamid(yağlar) •Poliester(protein) 	İlaç İletimi, İlaç Salınımı Katalizör Sistemleri Tarımsal Çalışmalar
<i>Fiziksel/ Mekanik Yöntem</i>		

Çizelge 1.4.'ün devamı

Süspansiyonun Çapraz Bağlanması (Arshady 1989)	Protein, Albumin (doksorubisin, polisakkaritler)	İlaç İletimi
Solvent Uçurma/ ekstraksiyon (Yamakawa 1992)	Poli(laktik) (İlaçlar)	İlaç İletimi
Çöktürme (Banerjee 1996)	Fenolik Polimerler (Enzimler)	Biyokatalizör
Tabaka Halinde Oluşturma (Trau ve Renneberg 2003)	Polielektrotlar(organik bileşikler)	Biyosensör
Sıvıları Katılaştırma (Mathowitz ve Langer 1987)	Polianhidrit (insülin)	Gıda Teknolojisi

Genellikle Mikrokapsülasyon metodunun seçilmesi hangi polimerik/monomerik materyalin kullanıldığına bağlıdır. Başlangıç maddelerinin uygun kombinasyonu ve sentez metotları birçok çeşitli bileşim ve morfolojik karakter ile mikrokapsüllü ürünleri üretmek için seçilebilir. Örneğin; nylon mikrokapsüller genellikle arayüzey polimerizasyon tekniği ile hazırlanırken poli (alkil siyanoakrilat) nanokapsülleri emülsiyon polimerizasyon tekniği ile hazırlanır (Persico vd 2005) (Zhang vd 1995) .

Ara yüzey polimerizasyonu, iki reaktif monomerin, birbiri ile karışmayan iki sıvı fazın ara yüzeyinde birbiri ile reaksiyona girerek dispers fazı hapsedecek şekilde film oluşturması olarak tanımlanmaktadır. Sıvı faz ara yüzeyinde bulunan iki monomerden biri çekirdek materyal çözeltilisini veya dispersiyonunu içeren sulu fazda çözülmüş, diğeri ise emülsifiye adımından sonra sulu olmayan fazda çözülmektedir. İki reaktif monomer difüze olup birbiri ile karışmayan iki fazın ara yüzeyinde ince bir film oluşturacak şekilde reaksiyona girmektedirler. Özellikle, bu yöntemde su/yağ emülsiyonunun oluşması için uygun bir emülgatörün stabilizatör olarak ilave edilmesi de gerekmektedir. Yöntem sonunda elde edilen ortalama polimerizasyon derecesi monomerlerin reaktifliğine, konsantrasyonlarına, faz oluşturanlara ve ortam sıcaklığına bağlıdır (Park vd 2005).

In-situ polimerizasyonu, sadece sürekli fazda ve dispers çekirdek materyal ile sürekli fazın oluşturduğu arayüzeyin devamlı faz kısmında gerçekleşmektedir. İlk başlangıçta kullanılan, düşük moleküler ağırlığına sahip ön polimerin polimerik reaksiyona girmesiyle molekül boyutu büyümektedir. Polimerik reaksiyon ile düşük moleküler ağırlıklı polimer, sürekli fazdan dispers çekirdek materyalin üzerine çökmekte ve bu sayede mikrokapsülasyon gerçekleşmektedir.

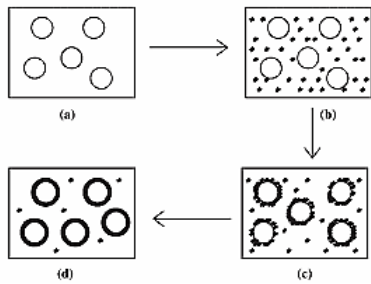
In-sitü polimerizasyonunda en çok kullanılan monomerler üre-formaldehit, melamin-formaldehit ve üre-melamin-formaldehit monomerleridir. Bu monomerler, suda çözünmeyen sıvı ve katı çekirdek materyallerinin mikrokapsülasyonunda sıkça kullanılmaktadırlar. Ara yüzey polimerizasyonunda olduğu gibi, uygun bir karıştırıcı ve yüzey aktif madde ile çekirdek maddenin sulu emülsiyonu oluşturulmaktadır. Emülsiyon oluştuktan sonra ön polimer ilave edilmekte ve polimerizasyonun devam etmesi için pH ve sıcaklık uygun şartta getirilmektedirler (Park vd 2005).

Koaservasyon yöntemine ilk sistematik yaklaşımın kısmi çözünmeyen homojen polimer çözeltisinde yoğun polimer fazı (koaservat) ve düşük polimer fazında (koaservasyon ortamı) faz ayrışımının farkına varan Bungenberg ve arkadaşları tarafından yapıldığı bildirilmiştir. Araştırmacıların faz ayrışım olgusunu “koaservasyon” olarak adlandırdığı ve bu yöntemin, mikrokapsüllerin endüstriyel üretime uyarlandığı ilk yöntem olduğu ifade edilmiştir (Nihant vd 1995).

Koaservasyonun kolloid sistemlerde gözlenen ve kolloidçe zengin tabakanın çökmesi şeklinde oluşan bir faz ayrışması olayı olarak tanımlanmıştır. Koaservasyon yönteminin, tek bir kolloid ile yapıldığında basit koaservasyon, birden fazla kolloid ile yapıldığında ise kompleks koaservasyon adını aldığı ifade etmişlerdir. İki yöntem için de mikrokapsül oluşum mekanizmasının faz ayrışımının gerçekleşmesi dışında benzer olduğunu belirtmişlerdir. Basit koaservasyonda faz ayrışımı sırasında, ortama çözgen ilavesi gerekmekte iken, kompleks koaservasyonun iki zıt yüklü polimer arasında kompleks oluşumunu gerektirdiğini bildirmişlerdir.

Mikrokapsülasyonda koaservasyon üç temel adımdan oluşur: (1) Kabuğu oluşturan polimer çözeltisinin faz ayrımı (Nihant vd 1994) (2) çekirdek fazının koaservatın çevresine adsorbe oluşu (Nihant vd 1993) (3) mikropartiküllerin katılaşması (Nihant vd 1994).

Basit koaservasyon, tuz veya alkol gibi suyla ilgisi yüksek olan maddelerin eklenmesiyle gerçekleştirilmektedir. Sıcaklık, pH, çözücü ve tuz uygun oranlarda seçilmiş ise herhangi bir sulu polimer çözeltisi basit koaservasyona uğramaktadır. Eklenen maddeler, biri kolloid damlacıklar açısından yoğun, diğeri ise seyreltik iki fazın oluşmasına neden olmaktadır. Ayrı fazların oluşmasından dolayı polimer katılarak çekirdek maddesinin çevresini sarmaktadır. Kullanılan polimer ve sisteme göre ilave çapraz bağlayıcılar yardımıyla kabuk sertleştirilmektedir. Kompleks koaservasyon esnasında, hidrofilik kolloidin sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra ortama farklıyükteki ikinci kolloid ilave edilmektedir. İkinci kolloidin ilavesinden sonra kolloidler çekirdek madde etrafında toplanmaktadır. Böylece kompleks koaservasyona göre mikrokapsülasyon gerçekleştirilmektedir (Meyer 1992).



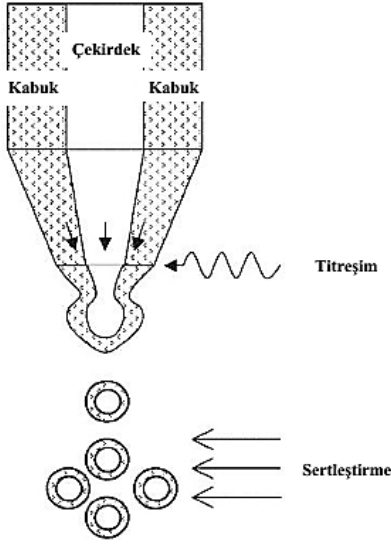
Şekil 1.11. Koaservasyon yöntemi ile mikropartikül hazırlanması

Süperkritik akışkanların hem sıvıların hem de gazların özelliklerini gösteren ve çok fazla sıkıştırma kabiliyetine sahip olan gazlar olarak tanımlanmıştır. En sık kullanılan akışkanların CO₂, alkanlar (C₂-C₄) ve azot oksitler (N₂O) olduğunu ve hidrojen ve nitrojen

gibi gazlarda çözünebildiklerini veya karıştırılabildiklerini bildirmiştir. Sıcaklık ve basınçta yapılacak olan küçük değişiklikler ile süperkritik akışkanların yoğunluğunda kritik noktaya ulaşabilecek büyük yoğunluk değişimleri elde edilebileceğini belirtmiştir. Bu özelliklerinden dolayı süperkritik akışkanların birçok endüstri uygulamasında kullanılabilmesini vurgulamıştır. Süperkritik CO₂'in, toksik ve yanıcı özelliklerine rağmen, ucuz ve yüksek saflıkta elde edilebilmesinden ve düşük kritik sıcaklık değerine sahip olmasından dolayı en çok kullanılan süperkritik akışkan olduğunu ifade etmiştir.

Pestisitler, pigmentler, ecza maddeleri, vitaminler, koku ve tat veren maddeler ile boyaların bu yöntem ile kapsüllenebildiklerini bildirmiştir. Bu yöntemde, çözünen (akrilatlar, polietilen glikol) veya çözünmeyen (proteinler, polisakkaritler) birçok kabuk materyalinin kullanılabilmesini ifade etmiştir.

Ekstrüzyon yöntemi çok çeşitli ticari alanlarda uygulama alanı bulmuştur. Bu yöntemde, sıvı çekirdek ve kabuk materyali akışkan formda eş merkezli tüpe doğru pompalanır ve damlacık formu titreşim altında elde edilmektedir (Şekil 1.12) Daha sonra kabuk materyali kimyasal çapraz bağlayıcılar, soğutma ve solvent uzaklaştırması yardımı ile sertleştirilmektedir.



Şekil 1.12. Ekstrüzyon yöntemi

Mikrokapsülasyon yönteminin seçiminde, çekirdek materyalin tipi, istenilen partikül boyutu, kabuk materyalinin geçirgenliği vb. özellikler önemlidir. Hedeflenen etkiye göre mikrokapsülasyon yöntemi seçilebilmektedir.

Kimyasal immobilizasyon (destek materyaller yardımıyla suda çözünmeyen bir hale getirilmesi) yaklaşımlardan farklı olarak kapsülasyon yöntemi moleküllerin kararlılığını sağlar. Adından da anlaşılacağı gibi, bu mekanizma molekülün katı bir materyalin içinde hapsedilme mekanizmasıdır. Selüloz membran gibi çeşitli membranlar, poliakrilamid gibi polimerik matrisler, nişasta, nylon veya sol-jel türevli matrisler enkapsülasyon yönteminde

devamlı çalışılmaktadır. Membran ve polimerik matrislere ek olarak, tek katmanlı karbon nanotüpler (SWNT) ve içi boş nanoküreler enkapsülasyon materyalleri olarak kullanılmaktadır (Kaneko vd 2007).

Gözenekli yapılar ile içi boş silika küreler ilaç depolama ve salınımı, çiçek ve esansiyel yağların kokularının depolanması gibi konularda potansiyel uygulamalarından dolayı çok dikkat çekmektedir (Tan vd 2005). Bu sistemler için sol-jel yöntemi kullanılması istenilen boyutta silika küreler elde etmek ve istenilen gözenekli yapılar elde etmek içindir. Bu tezde de kullanılacak olan yöntem sol-jel/emülsiyon metodudur. Emülsiyon damlacıkları silika yapısının büyümesi için şablon olarak hareket ederler. Son yıllarda su/yağ, yağ/su, su/yağ/su gibi çeşitli emülsiyon sistemlerinin hazırlanmasında bu yöntem kullanılmıştır (Teng vd 2005).

Birçok uygulama yöntemi olmasına rağmen sol-jel yönteminin kullanılmış olmasının bazı nedenleri vardır. Sol-jel yöntemi, basit ve uygulanabilir olduğundan, düşük sıcaklıkta çalışılabilir, kimyasallara karşı inert, geçirgenliği ayarlanabilir ve optik saydam olduğundan tercih edilmektedir (Kandimalla vd 2008).

1.3. Sol - jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Bu tepkimenin en önemli özelliği sıvı halden (çözelti veya kolloid çözelti) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkanı vermesidir. Sol-jel prosesinde, reaktif anorganik monomer veya oligomer oluşturacak herhangi bir başlangıç malzemesi kullanılabilir. Sol-jel alanındaki çoğu çalışmalarda başlangıç maddeleri olarak $M(OR)_n$ formundaki alkoksitler (M: metal, n: değerlik, R: alkil, C_xH_{2x-1}) kullanılmaktadır. Alkoksitler uygun anorganik monomer kaynaklarıdır ve birçok organik çözücüde çözümler (Schmidt 1988).

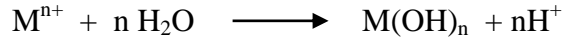
1846 yılında Ebelman'ın tetraetoksisilanın atmosferdeki nem ile yavaş hidrolizi sonucu camsı jele dönüşümünü gözlemlemesi, yöntemin başlangıcını oluşturur. Bu nedenle de, $Si(OEt)_4$ camsı bileşikler için ilk başlangıç maddesi olarak bilinir. Seramik ve cam yapımı için uygun başlangıç maddelerinin kullanımı 1940'lı yıllarda bulunmuştur. Sol-jel terimi, koloidal süspansiyonların jelleştirilmesi ile katı bir fazın oluşumu anlamına gelmektedir (Sanchez 1994). Brownian hareketlerle süspansiyon halde kalabilecek kadar yeterli büyüklüğe sahip partiküllerin bir sıvı faz içerisindeki disperizasyon karışımına "sol" denir. Sol'ler çözücü-partikül etkileşimlerine göre liyofobik (zayıf çözücü-partikül etkileşimi) ve liyofilik (güçlü çözücü-partikül etkileşimi) olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Jel; sıvı içeren bir katıdır ve katı ile sıvının oldukça iyi karıştığı bir ağ yapısıdır. Tüm sol'ler jel'e dönüştürülemez. Jel oluşumu için güçlü çözücü-partikül etkileşimi olması önemli bir kriterdir (Turner 1991).

1.3.1. Sol- Jel tepkimeleri

Yöntemin temelini, anorganik polimerizasyon tepkimeleri ile sol'ün jel fazına dönüşümü oluşturur (Sanchez 1990). Bu yöntem aşağıdaki basamaklar üzerinden gerçekleşir;

- İstenilen özellikleri sağlayabilecek uygun başlangıç maddelerinin homojen bir şekilde karıştırılması
- Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu karışımın önce sol'e ardından jele dönüştürülmesi
- Elde edilen jel'in istenilen malzemeye göre uygun işlem veya işlemlere (film oluşturma, toz üretme vb.) tabi tutulması.

Sol-jel yönteminde başlangıç maddesi olarak hidrolize olabilen tuzlar ve metal alkoksitler kullanılabilir. Çıkış maddesi olarak hidrolize olabilen bir tuz kullanıldığında metal kationunun hidrolizi;



şeklinde. Çoğu durumda ortama bir baz ilavesi ile tepkimenin ürünler yönüne ilerlemesi sağlanır.

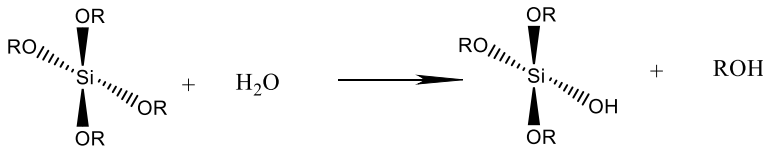
Metal alkoksitler, başta hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri olmak üzere birçok nükleofilik yer değiştirme ve katılma tepkimelerini verirler. Metal alkoksitlerin reaktifliği, metal atomunun elektronegatifliğine ve doymamışlığına bağlıdır. Düşük elektronegatifliği ve koordinasyon sayısının tamamen dolu olması nedeniyle silisyum alkoksitler, yaygın olarak kullanılan diğer tetravalent metal alkoksitlerle kıyaslandığında oldukça düşük reaktiviteye sahiptir (Sanchez 1994). Bazı tetravalent alkoksitlerin reaktivite sıralaması aşağıdaki gibidir;



Sol-jel tepkime mekanizmalarının çoğunun anlaşılabilmesinde geçiş metal atomlarına kıyasla daha düşük reaktiviteye sahip olan ve kontrollü çalışma imkanı verebilen silisyumlu sistemler esas alınmıştır. Genelde, bir mineral asit (örn. HCl) veya baz (NH₃) katalizör varlığında dört fonksiyonlu silisyum alkoksit monomerlerinin sentezinden silika jeller elde edilir.

Sol-jel yöntemi temelde iki reaksiyon üzerinde gerçekleşir. Bunlar, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıdır. İlk adımda oluşan tepkime silisyum alkoksitin hidrolizidir.

Hidroliz;



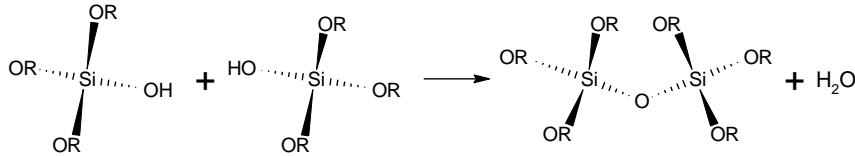
Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin silisyuma nükleofilik etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları (OR) ile hidroksil grupları (OH) yer değiştirir. Bu tepkimenin ters tepkimesi ise *esterifikasyon* tepkimesidir. Alkoksisilanlar ile su birbiriyle karışmadığından dolayı tepkime için çözücü olarak genelde alkol kullanılır.

Metal alkoksitler, M-O-C bağının yüksek polariteye sahip olması nedeniyle su ile kolaylıkla hidroliz olur. Hidroliz reaksiyonu su molekülündeki oksijen atomunun metal atomuna nükleofilik saldırısı ile S_{N2} reaksiyon mekanizması üzerinden gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonunun hızı;

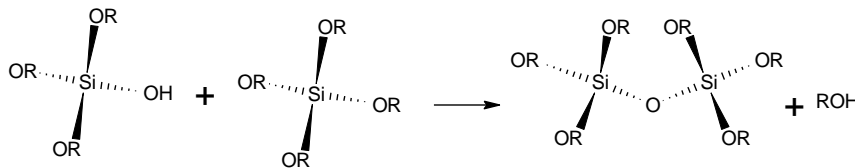
- Metal atomunun kısmi yükü arttıkça artar.
- Ayrılan molekülün nükleofilik özelliği arttıkça artar.
- Metalin doymamışlık derecesi arttıkça azalır.
- Metal merkezi etrafındaki hacimli gruplar arttıkça azalır.

Bir sonraki tepkime silan gruplarının kondenzasyonu, siloksan (Si-O-Si) bağlarının oluşmasını içeren kondenzasyon tepkimesidir. Bu tepkime iki yol ile oluşabilir. Bunlar, alkol veren ileri tepkime ile bu tepkimenin tersi olan alkoliz tepkimesi ya da su veren ileri tepkime ile hidroliz olarak adlandırılan ters tepkimedir. Çoğu durumlarda, kondenzasyon tepkimesi hidroliz tepkimesi tamamlanmadan başlamaktadır (Brinker vd 1994).

Su kondenzasyonu;

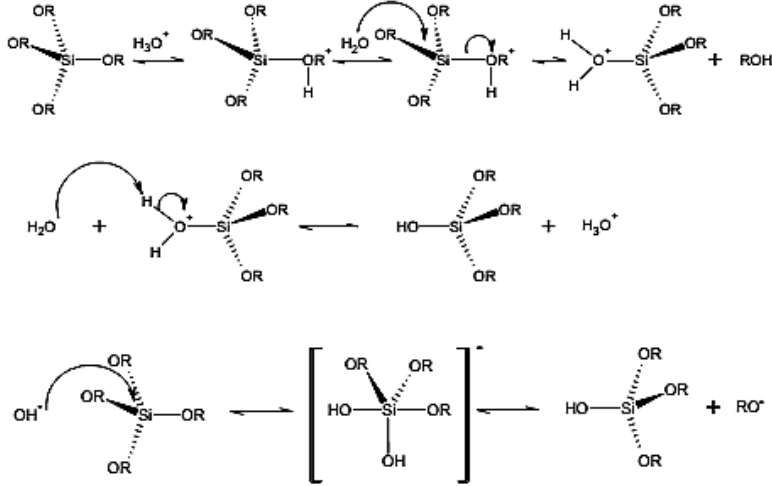


Alkol kondenzasyonu;



Metal alkoksitlerden silisyum alkoksit hidrolize karşı oldukça karardır. Dolayısıyla hidroliz basamağı olarak isimlendirilen 1.basamak asit veya baz kullanımını gerektirir. Özetle katalizör olarak bazın kullanıldığı durumda hidroliz reaksiyonu su molekülündeki oksijen atomunun metal atomuna nükleofilik saldırısı ile 5 koordinasyon sayısına sahip silikon atom ihtiva eden S_{N2} mekanizması üzerinden gerçekleşir. Diğer taraftan katalizör olarak asit kullanımı söz konusu olduğunda oksijen atomunun protonlanmasıyla ilişkili sınırlayıcı basamağı içeren S_{N1} mekanizması vasıtasıyla ilerler. Asidik katalizör baz katalizörden daha hızlı hidrolize yol açar. Sonuç olarak jel ağları için

farklı final yapılarına neden olur (Nedelec 2007). Aşağıda sırasıyla asit ve baz katalizli hidroliz reaksiyonları yer almaktadır:



Asidik koşullar altında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunda $-OR$ grubunun protonlanması gerçekleşir ve bu basamak oldukça hızlıdır. Protonlanmış $-OR$ grubu merkez metal atomunun elektron yoğunluğunu düşüreğinden elektrofilik karakterini arttırarak su molekülündeki oksijen atomunun nükleofilik saldırısını kolaylaştırır. Bazik koşullarda baz kaynağı vasıtasıyla artan hidroksil anyonu anyonu nükleofilik olarak silisyum metaline saldırarak $-OR$ grubunun ayrılmasını sağlar. Su ve alkol karışımları içerisinde yer alan silisyum alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyonları için amonyum hidroksit ve sodyum hidroksit baz katalizör, hidroklorik asit ve nitrik asit asit katalizör olarak kullanılır (Brinker vd 1985).

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile polimerize oksit yapı oluşur. Çözeltideki polimerler kondenzasyon reaksiyonu ile büyürler. Bir süre sonra tek ve büyük bir polimer kütlesi bütün çözeltiyi kaplar. Bu nokta solden jele geçiş noktasıdır. Bu solden geçiş noktası çözeltinin viskozitesinin artışından belli olur. “Jel”, katı ve sıvı faz arasında bir faz olup amorf ve amorfa yakın bir katı görünümündedir. Oluşan jelin uygun ısı işlemlerden geçirilmesiyle tasarlanan malzemeye (cam, seramik vb) ulaşılır.

1.3.1.1. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızını etkileyen faktörler

- **Elektronegatiflik:** Metal atomlarının koordinasyon sayısı ile ilgili bir özellik olup, bu sayı arttıkça elektronegatiflik artar. Örnek olarak; $Ti(OEt)_4$ bileşiği $Si(OEt)_4$ ile karşılaştırıldığında hidrolizi beş katı daha hızlıdır. Buna bağlı olarak, silikon oksit için jelleşme süresi titanyum oksitin jelleşme süresinden çok daha fazladır.
- **Alkoksit gruplarının sterik etkisi:** Metal alkoksitlere bağlı $-OR$ grubunun boyutu arttıkça hidroliz hızı azalır. Daha küçük boyuttaki $-OR$ gruplarının, su moleküllerine yönelmesi daha kısa zamanda gerçekleşir.

- Metal alkoksitlerin molekül yapısı: Merkezdeki metal iyonunun koordinasyon sayısı arttıkça hidroliz hızı düşer. Alkoksitler, oligomer oluşturmaya yönelirler. Buna bağlı olarak hidroliz hızı düşer. Bu reaksiyonlarda daha çok tercih edilen farklı oksitleri (TiO_2 , Al_2O_3 gibi) olduğu için n-Bütoksit ve n-Propoksittir. Bunlar geniş alkoksil grupları içerdiğinden, oligomer oluşumunu engellemez.
- pH: Sol- jel metodunda erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını engellemek veya tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak için gerekli miktarda baz veya asit katalizörü kullanılır. Hidroliz ve kondenzasyon olayları çözeltilerin pH'sından etkilenir. Asidik ortamda, kondenzasyon, hidrolize göre daha yavaştır. Yapılan bir çalışmada asit katalizli hidrolizde az dallanmış uzun polimer zincirler oluşurken, baz katalizli hidrolizde çok dallanmış kısa polimer zincirlerinin olduğu belirlenmiştir (Brinker 1985). Oluşan çapraz bağlantı zayıftır. pH arttıkça, gözenek hacmi ve oksit yüzey alanı artar. pH artışı, gözenek boyutunda da artışa neden olur (Schubert vd 1995).

1.3.1.2. Sol- Jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Sol-jel yönteminin başlıca avantajları;

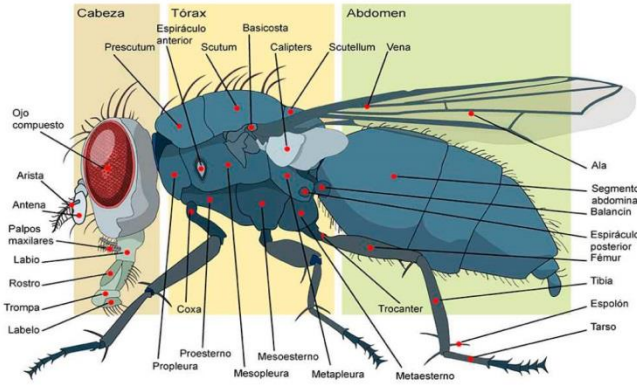
- Sol-jel kimyasında çıkış maddelerinin ilk çözeltileri kullanılır. Bu çözeltilerin viskoziteleri düşük olduğundan homojenlik kısa bir süre içinde moleküler seviyede sağlanabilmektedir. Tepkenler, moleküler düzeyde homojen olduğundan elde edilen jel de homojen olacaktır (Mackenzie 1998).
- Bağ oluşumu çözelti içerisinde gerçekleştiği için tam bir stokiyometri oluşur (Dislich 1985).
- Tepkimenin düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) gerçekleştirilmesi bir kolaylıktır. Düşük reaksiyon sıcaklıkları anorganik matriksin organik gruplarla modifiye edilmesine olanak vermektedir. Bu ise yeni tür malzemelerin (hibrit malzemelerin) üretilmesini sağlar. Böylece malzemenin hem anorganik hem de organik malzemelerin özelliklerine sahip olması sağlanır (Schubert vd 1995).
- Çözeltilerin kullanılabilmesi, ince film ve fiberlerin üretilmesine olanak verir (Mackenzie 1998). Bu çözeltilerin viskozitesinin düşük olması nedeniyle daldırma, püskürtme gibi basit yöntemlerle istenilen kalınlıkta filmler hazırlanabilmektedir (Sanchez ve Ribot 1994).
- Elde edilen jelden, kontrollü ısıtma sonucu gözenekli seramik ve amorf yapılar elde edilebilir. Bu malzemenin gözenek boyutu, çıkış maddelerinin bileşimleri değiştirilerek ayarlanabilir ve farklı gözenek boyutuna sahip malzemeler her zaman sentezlenebilir (Mackenzie 1998).
- Oldukça saf başlangıç maddeleri kullanılabildiği için yüksek saflıkta malzemeler sentezlenebilir (Dislich 1985).

Her yöntemde olduğu gibi sol-jel yöntemi de bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar:

- Jelleşme ve ısı işlemler sırasında malzemede büzülme oluşması yöntemin en önemli dezavantajıdır.
- Zamanla viskozitenin değişmesi
- Çıkış malzemelerinin pahalı olması
- Proses süresinin bazen çok uzun olması
- Oluşan malzemede kalan, istenmeyen hidroksil grupları ve organik maddelerin kalıntılarını uzaklaştırma zorluğu.

Yöntemin temel reaksiyon ve mekanizmaları üzerine yapılan çalışmalar, karşılaşılan sorunları çözmeyi ve daha geniş bir uygulama alanı oluşturmayı amaçlamaktadır.

1.4. Ev Sineğinin (*Musca domestica* L.) Biyolojik Özellikleri



Şekil 1.13. *Musca domestica*'nın fiziksel yapısı

Ev sinekleri (*Musca domestica linnaeus*) insan topluluklarının bir parçası olarak dünyanın tümüne yayılmışlardır. Yetişkin bir ev sineği 5-8 mm uzunluğundadır. Onların göğüs kafesi gri veya bazı zamanlar siyahtır. Bütün vücudu saç benzeri kıl yapısı ile kaplıdır. Dişiler erkeklere göre biraz daha büyüktür ve kırmızı bileşime sahip olan gözleri arasında çok büyük boşluk vardır. Ev sineklerinin sadece bir çift kanadı vardır arkasındaki küçük uzantılar uçuş sırasında stabiliteyi sağlar. Ev sineğine benzer birçok tür bulunur. Örneğin; *Fannia canicularis*, *Stomoxys calcitrans* gibi sinekler daha küçüktür ve ağız parçaları delicidir (Patricia ve Claudio 2008)

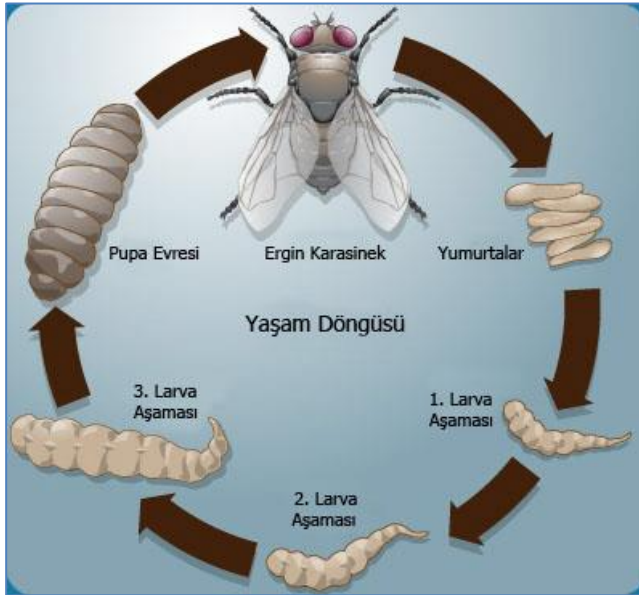
Ev sineğinin hortumu, dinlenme sırasında başın altına katlanarak taşınır; ancak besin aradığında ya da aldığı anda dikleşir. Hortumun ucunda bulunda yarım daire şeklinde radyal kanallarla donatılmış yastıklar, besinin üzerinde yayılır ve tükürük salgısının düzenli bir şekilde yayılmasını sağlar.

1.4.1. Ev sineğinin yaşam döngüsü

Ev sineğinin ve diğer sinantrop türlerinin yaşam tarzları ve çok fazla çoğalmaları toplum sağlığı açısından birçok sorunlar yaratmaktadır. En önemli kulaçka yerleri gübrelik yerler ve çürüyen bitki yığınlarıdır. Uygun koşullarda yumurtadan ergin olma süresi 7 gündür. İki döl arasındaki süre, sıcaklığa bağlı olarak 2-3 hafta sürer. Böylece yılda 8-10 döl verebilirler. Bir dişiden oluşacak bireylerin sayısı yılda kuramsal olarak 250 milyara ulaşabilir.

Birinci dünya savaşının sonunda bulunan DDT (dikloro difenil trikloroethan)' nin sineklerin tamamını öldüreceği tahmin edilirken, geçen bunca senede sinekler insektisitlere karşı büyük ölçüde dirençlilik kazanarak tehlikeli bir duruma girmişlerdir. Yeni bir insektisite, 20 döl sonra, başlangıçtakine göre binlerce kat dirençlilik kazanırlar. Bu dirençlilik sadece doğal seçilimle kazanılır. En fazla yoğunluğa sahip olan sinek türü Muscidae familyasına ait *Musca domestica*(ev sineği)dir.

Ev sinekleri metaformozlarını ayrı ayrı yumurtalarda tamamlarlar. Bu evreler; larva, pupa ve yetişkin basamaklarıdır. Ev sineği, larva ve pupa evresinde gübre yığınları altında veya diğer korunan yerlerde kışlar. Sıcak mevsim şartlarında genellikle ev sineklerinin gelişimi optimum düzeydedir ve 7 günden 10 güne kadar küçük bir sürede yaşam döngülerini tamamlarlar. Yaz mevsiminde bu süre 10-12 güne kadar çıkabilmektedir.



Şekil 1.14. Ev sineğinin yaşam döngüsü

1.4.2. Alışkanlık ve davranışları

Tipik sinek üreme alanları, çöp ve çöp işleme alanlarıdır. Sinekler çürüten çimen parçalarında, meyvelerde, sebzelerde, yakın çevredeki bahçe veya çiftliklerin bitki örtüsünde veya yakındaki bir canlı hayvan alanında yanlış biçimde kullanılan gübrelerde, evcil hayvanlarda ve çürüyen hayvansal maddelerde ürerler.

Bilinen ev sineği (*M.domestica*) yaygın rastlanan böceklerdir ve uçuş aralıkları en 8 kilometredir. İç mekânlarda oldukça aktiftirler. Daha soğuk iklimlerde üreme genellikle kıştan önce sona erer ve böcekler kışı pupa veya ergin olarak geçirirler. Ancak ılık iklimlerde aktif kalır ve yıl boyunca ürerler.

1.4.3. Zararları

Sinekler yiyecek üretim ve ikamet alanlarında ve çevrelerinde halk sağlığına yönelik ciddi bir sıkıntı yaratabilir. Binalara girmeleri önlenmelidir.

Midelerindeki sindirici sıvılarını yiyecek maddelerinin üstüne kusarak yiyecekleri sıvılaştırır. Bu "sıvı" daha sonra emici ağız kısımları ile çekilir ve böylece böcekler, gövdelerinde toplanıp temasla diğer yüzeylere bulaşabilecek veya sineğin dışkısına geçecek şekilde canlı kalabilecek patojenik organizmaları alırlar.

Böcek beslendiğinde veya pisliğinde ortaya çıkan sinek pisliği, kontamine olmuş çiftlik ürünlerinin, örneğin yumurtaların, satış noktasında reddedilmesi ile sonuçlanabilir. Ayrıca sineklerin en büyük sorunları bağırsak kurtlarını veya yumurtlarını bulaştırabilirler ve dizanteri, gastroenterit (ishal ve kusma), tifo, kolera ve tüberküloz gibi hastalıkların potansiyel taşıyıcılarıdır. Sıvılaştırılabilen de dahil olmak üzere, ayırım yapmaksızın her gıdaya yerleşebilirler.

1.4.4. Fiziksel kontrol

Sanitasyon, başlıca kimyasal olmayan kontrol yaklaşımıdır. Bina ve evlerin fiziksel bakımını (temizlik ve hijyen) sürdürmek, sinek sorunlarını minimum düzeyde tutma konusunda oldukça işe yarar. Potansiyel üreme alanlarını ve yiyecek kaynaklarını sınırlandırmak için yeterli hijyen uygulamaları gereklidir.

Ergin sineklerin binalara girişi, Imm gözenekli sinek ağları, hava perdeleri, boncuklu perdeler veya kanatları olan, kendi kendine kapanan kapılar ile önenebilir.

1.4.5. Kimyasal kontrol

İnsektisitler sinekleri etkin şekilde kontrol edebilirken, sanitasyonun da olması gerekir ve yetersiz bakımı düzeltmezler. Larva durumundaki böceklerin gelişim düzenleyicilerinin gübre ve organik atıklara kullanılması söz konusudur. Ancak bu uygulamanın yapılmasına dikkat etmek gerekir. Sadece yüzeye yapılacak bir larvasist uygulaması kontrolü sağlamayacağı gibi hedef dışı organizmaların da birikimine neden olur. Ergin kontrol programında iki tip insektisit kullanılır: rezidüel ve alan spreyleri.

Rezidüel İnsektisitler; Bina duvarları ve çöp kutuları gibi sineklerin dinlendiği alanlara uygulanır. Güneş ışığı bu tip insektisitleri hızla bozar. Benzer şekilde, beton yüzeylere uygulanan insektisitler de, boyanmadıkları sürece, etkisiz kalırlar.

Sonbahar göçü sırasında, çoğunlukla binaların güney ve batı kısımlarında, saçakların altına, pencerelerin kenarlarına ve sineklerin toplandığı diğer dış mekanlara uygulanan rezidüel sprey, içeri giren sineklerin sayısını azaltacaktır. Rezidüel spreyleyler, dış yüzeylere iyice uygulanmalıdır. Ancak, sineklerin sonbaharda içeri gelmelerini önlemek için gerekli hazırlıklar yapılmadığı takdirde, yalnızca içeride kullanılan rezidüel spreyleyler sinek sorununu sadece geçici olarak giderir.

1.5.Sinek Kovucular

Kan emici eklembacaklıların tamamının hastalığa neden olan patojen organizmalar oldukları ve bu hastalıkları insandan insana taşımalarından dolayı oldukça tehlikeli oldukları bilinmektedir.

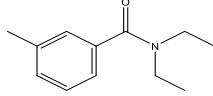
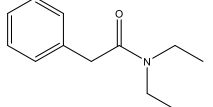
Bu böceklerin kontrol edilmesi ve hastalıklarının önlenmesi için uzun yıllardan beri geniş çaplı kimyasal araştırmalar yapılmıştır (Sonenshine 2002). Ancak bir numaralı problem büyümekte olan nüfus yoğunluğunda insanlara karşı zararı olmadan bu böcekleri ortamdaki uzaklaştırmaktır. Bunun üzerine aşağıda tabloda görülen kimyasallar yaygın olarak günümüzde kullanılmaktadır.

1.5.1. Sinek kovucu ürünlerin etken maddeleri

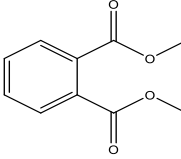
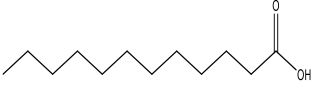
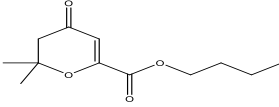
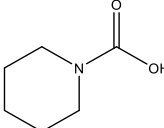
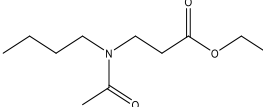
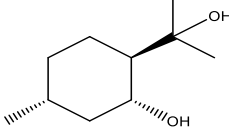
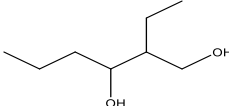
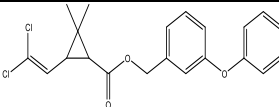

Sinek kovucu ürünlerde kullanılan bazı etken maddeler: DEET, p -mentan-3,8-diol, soya yağı, sitronella bazılarıdır.

1.5.1.1. Kimyasal kovucular

Çizelge 1.5. Kimyasal haşere kovucular (Brooke vd 2010)

Kimyasal İsmi	CAS no.	Kimyasal Formülü	Molekül Formülü
DEET,Dietil toluamit	134-62-3	C ₁₂ H ₁₇ NO	
DEPA,N,N-dietil-2-fenil-etanamit	2431-96-1	C ₁₂ H ₁₇ NO	

Çizelge 1.5.'in devamı

DMP,dimetil ftalat	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	
Dodekanoik asit, laurik asit	8045-27-0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	
Indalone	8039-36-9	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	
1-Piperidin karboksilik asit	119515-38-7	C ₁₂ H ₂₃ NO ₃	
3-[N-bütül-N-asetil]-aminopropiyonik asit etil ester	52304-36-6	C ₁₁ H ₂₁ NO ₃	
(1R,2R,5R)-2-(2-Hidroksipropan-2-il)-5-metil-sikloheksan-1-ol	81176-88-7	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	
2-Etilheksan-1,3-diol	94-96-2	C ₈ H ₁₈ O ₂	
Permethrin	52645-53-1	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	
2-Undekanon, metil nonil keton	112-12-9	C ₁₁ H ₂₂ O	

- *DEET*: IUPAC ismi N,N-Dietil-3-metilbenzamid olan kimyasal, bir böcek kovucu olarak 1946 yılında keşfedilmiş ve 1957 yılında ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır (Xue vd 2007). Günümüzde yaygın olarak insan derisi üzerinde kullanılan DEET, birçok böcek kovucu için aktif madde olarak temin edilebilir ticari bir üründür. Örneğin, yetişkin ve larva

dönemindeki Haemaphysalis kene türüne karşı %90-100 arasında kovucu etki göstermiştir (Kulkarni vd 1985).

%33 oranında deet kontrollü salınım yapan bir polimer formülasyonu ile nymphal *A. Americanum* türüne karşı 12 saatlik gönüllü insanlarla yapay ormanda test edildiğinde %97,65 oranında etkili olmuştur (Carroll vd 2008). Bazı böcek türlerine karşı, uzun süreli korumanın sağlanması için deet yüksek konsantrasyonlarda kullanılmalıdır. %19,5 , %31,6 , %80 konsantrasyonlarındaki farklı deet ürünleri 1 hafta sonra uygulandığında \geq %90 oranında kovucu etkisi göstermiştir fakat uygulama 4 hafta sonra yapıldığında kovucu etkisi $<$ %50 ' ye kadar düşmektedir (Jensenius 2005).

Benzer bir şekilde, Pretorius ve arkadaşları picaridin ve DEET in %20'lik losyon formülasyonlarını nymphal *A. Hebraeum* türüne karşı karşılaştırdılar. Bu çalışma ile deet'in %33,25 daha uzun süreli ve %87,5 kovucu etkisinin olduğunu açıklamışlardır. Aynı çalışmada *I. scapularis* larvasına karşı ise %19,1 kovucu etkisi gözlemlenmiştir (Pretorius vd 2003).

EPA tarafından bu kimyasalın, ürün etiketinde yazan güvenlik önemlerine uyulduğu takdirde güvenli olduğu bildirilmiştir (U.S. Environmental Protection Agency). Ancak yine de küçük çocukların bulunduğu ortamlarda kullanılmaması tavsiye edilmektedir. Kanada Sağlık Bakanlığı DEET konusundaki çalışmaları ve önlemleri 2003 yılında revize etmiş ve 6 aydan küçük çocuklarda kullanılmaması, 6 ay ile 2 yaşındaki çocuklarda en fazla %10 DEET içeren ürünlerin dikkatle kullanılması gerektiği, 2-12 yaş çocuklarda %10 DEET içeren ürünlerin günde en fazla 3 defa uygulanabileceğini bildirmiştir (Health Canada).

- *Permethrin*: Oda sıcaklığında kısmen kristalize olabilen sarımsı kahverengi-kahverengi sıvıdır. Permethrin sivrisinek azaltma programında halk sağlığı için ve çeşitli yiyecek veya çiftlik hayvanını böceklerden korumak için kullanılmaktadır. Aynı zamanda birçok yerleşim yerlerinin içinde ve dışında, evcil hayvanlarda ve kıyafetlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. İnsanlar üzerinde baş biti ve uyuz tedavisi için kullanılan permethrin formülasyonları mevcuttur. Ancak kullanımları Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından düzenlenir ve kabul edilir (Permethrin Teknik Bilgi Sayfası). Genel olarak permethrin hem kovucu hem de öldürücü olarak fareler, bitler, keneler, pire, kene, sivrisinek ve siyah sineklere karşı kullanılır (Brown vd 1997).

Pyrethroidler ve fonksiyonel olarak nörotoksinler olarak isimlendirilen sentetik kimyasallar ailesine aittir. Birçok memeli ve kuşlarda çok hızlı zararı yoktur. Fakat kediler ve balıklar için oldukça toksittir. Genellikle memelilerin vücut derisi tarafından absorblanır (ASPCA 1986).

Permethrin böceklerin sinir sistemi üzerinde rol oynar. Nöronların fonksiyonunu engellemek için sodyum kanallarına müdahale eder ve kasların kasılmasına, felç ile sonlanmaya ve ölümüne neden olur. Permethrine böceklerin ve sineklerin dokunması durumunda kovucu etkisi gözlenir. Johnson & Johnson markası **Lyclear** adlı ürününde %5(w/w) oranında kullanılmaktadır. Permethrinin kullanım alanları ;

- Böcek öldürücü

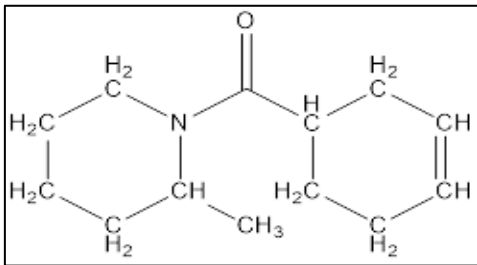
- Tarımda mısır koruyucu
- Çiftlik hayvanlarının üzerindeki parazitler için
- Sanayi/ev gibi alanlarda böcek öldürücü
- Kereste soyma sırasında
- Orduda askerlerin kıyafetlerinde haşaratlardan korumak için kullanılır.

- *DEPA*: (N,N-dietil-2fenil-asetamit) , DEET ile aynı zamanlarda gelişmiş,ağız toksitesi orta ve dermal toksitesi düşük bir bileşimdir. DEPA, DEET'e göre yaklaşık %50 daha ucuz olduğundan dolayı, son zamanlarda tekrardan önemli bir kovucu olmuştur.

Tavşanlar üzerinde yapılan bir deneyde 0,3 ml %25'lik DEPA formülasyonu >%90 oranında *R.sanguineus* larvasına karşı 15 gün, tavucuklar üzerinde yapılan bir denemede >%90 oranında *A.Percius* larvasına karşı 7 gün boyunca kovuculuk sağlamıştır (Kumar vd 1992).

1.5.1.2. Piperidin türevleri

Bazı sinek kovucuların yapısında bulunan piperidinler renksiz organik sert kokulu bileşiklerdir (Bissinger vd 2010). Yapılan bir çalışmada yetişkin ve larva *A.americanum* (*Amblyomma americanum* kene türüdür.) türüne karşı kullanılan sikloneks-3-enil 2-metilpiperidin-1-il keton (AI3-37220) piperidin türevi DEET'ten daha fazla tam koruma göstermiştir. Larvalara 5 saat sonra tekrar uygulama yapıldığından DEET <%60 etkinliğe sahip iken AI-37220'nin etkinliği %90'nın üzerindedir (Carroll vd 2004). ((2S)-1-[(1S)-Sikloheks-3-en-1-ilcarbonil]-2-metilpiperidin), *A.americanum* türüne karşı %94 etki ve *I.scapularis*(kene türü) karşı parmak ucunda 0,8µmol/cm² 'lik uygulanması sonucu %100 kovucu etki göstermiştir. Bu sistem %20'lik formülasyona hazırlandığında 12 saat boyunca %100 etki göstermiştir.



Şekil 1.15. Piperidin türevi insektisit olarak kullanılan AI3-37220 isimli kimyasalın açık molekül şekli

1.5.1.3. Bitkisel içerikli kovucular

Sinek kovucu etkiye sahip doğal uçucu yağların bir kısmı şu şekilde sıralanabilir; Karanfil, nane, sedir, citronella, biberiye, sardunya(geranium), lavanta, kekik, rezene, okalipütüs, fesleğen, defne bitkilerinin yağlarıdır.

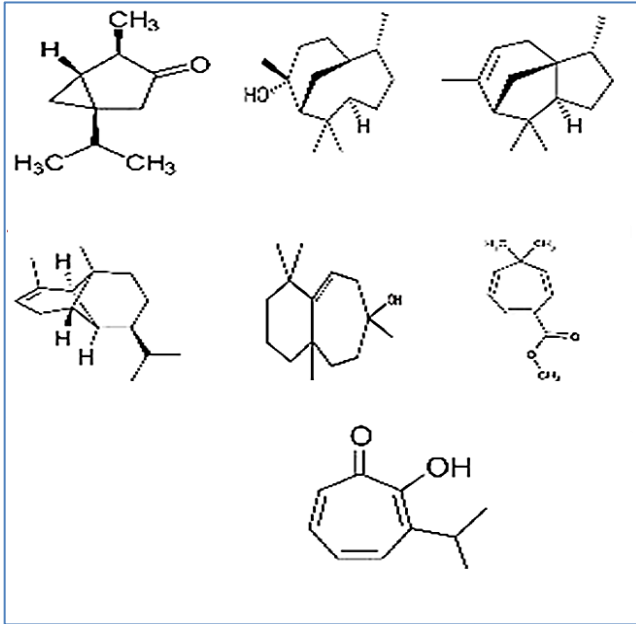
Doğal Uçucu Yağların Dezavantajları: Doğal uçucu yağların etkinliği ortalama 30 dakika gibi çok kısa bir süredir. Ticari sinek kovucu ürünlerde bu süre minimum 2 saattir (az

miktarda aktif madde içeren formülasyonlarda). Dolayısıyla uzun süre yoğun sinek bulunan bir ortamda kullanılacaksa; sık sık uygulamayı tekrar etmek gerekmektedir. Ek olarak keskin kokuya sahip olduklarından solunum rahatsızlıklarını tetiklemektedirler. Aşağıda bazı esansiyel sinek kovucuların özellikleri verilmiştir.

- *Kekik yağı*: Sıcak-ılıman batı ve güneybatı Avrasya ve Akdeniz bölgesinde yetişen 20-80 cm uzunluğunda, yaprakları 1-4 cm uzunluğunda olan keskin kokulu bir bitkidir. Kekik yağının potansiyel sinek kovucu aktivitesi bazı test metodları ile denendiğinde %0,05 konsantrasyona sahip sistemin %91 oranında kovuculuk sağladığı görülmüştür. Ayrıca sivrisinek ısırıklarını bir süreye kadar önlemektedir. Kekik yağı, timol, p-cymene, karvakrol, linalool, γ -terpinen gibi zengin bir beş monoterpen kaynağıdır. Bu beş monoterpen ayrıca sivrisineğin kovucu aktivitesini belirlemeye yardımcı olur. Örneğin γ -terpinen isimli monoterpen %0,05 konsantrasyonda %97 oranında koruma sağlamıştır. Ek olarak karvakrol ve timol eşit oranda kovucu aktivitesine sahiptir (Park vd 2002).

Kekik, Listerine gibi çeşitli ticari ürünlerde kullanılan bir antiseptiktir. Ayrıca kekik yağı hem geniş bakteri aralığında antibakteriyel hem de ayak mantarı ilaçlarında fungusit olarak da kullanılmaktadır. Kekiğin kullanım alanı bu kadar geniş olmasının yanında tür olarak da 300'ün üzerinde çeşidi bulunmaktadır. Thymus ismiyle adlandırılan en fazla bulunan kekik türüdür.

- *sedir yağı*: Yapısında ağacın yetiştiği bölgeye göre oranları değişmekle birlikte; Thujopsen (bir keton), cedrol, cedren, copaen, widdrol, metil thujat, thujik asit, thujaplisin bulunmaktadır.



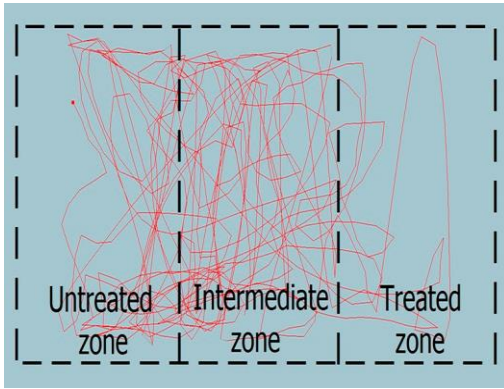
Şekil 1.16. Sedir yağının yapısında bulunan etken maddeler

- *citronella*: Cymbopogon (limon otu) 'nun farklı türlerinin yapraklarından ve saplarından elde edilen esansiyel yağdır. Kozmetik kimyasallarında citronellal, citronellol ve geraniol ismiyle kullanılır. Dünya üzerinde ki sabun, mum, tütsü, parfüm ve koku endüstrisinde oldukça geniş bu kimyasallar kullanılır.

Citronella yağı, 1948'den beri Amerika Birleşik Devletlerin de kullanılması kabul edilmiş bitkisel içerikli böcek kovucudur. Araştırmalar göstermiştir ki, citronella yağı evcil köpekler ve evde oluşabilecek fungal durumlarda güçlü bir antifungal özelliğe sahiptir.

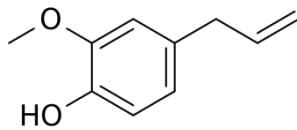
Şu anda dünyada yaklaşık 4000 ton citronella yağı üretimi yapılmaktadır. Ana üreticileri Çin ve Endonezya olmakla birlikte Tayvan, Meksika, Hindistan ve Arjantin'de de üretilmektedir.

Citronella en fazla böcek ve sinek kovucu kullanılmaktadır. Etkinliği *Aedes aegypti* sivrisineği üzerinde denendiğinde kovuculuk etkisi oldukça yüksek çıkmıştır. Fakat etkinlik süresi 30-60 dakika ile kısıtlı kalmaktadır. Aşağıdaki şekilde Citronella 'ya ait bir deneyde bir sivrisineğin hareketleri incelenmiştir. Bu hareketler incelendiğinde citronella ile hazırlanmış bölge (sağ taraf) çok az sivrisinek bulundurmıştır (Baldacchino 2012).



Şekil 1.17. Citronella yağının kovucu etkisi

- *Karanfil yağı*: Karanfil yağında bulunan etken maddeler; fenoller (eugenol ve asetil-eugenol), seskiterpenler (a ve b karyofillenler), az miktarda esterler, ketonlar ve alkollerdir. Karanfil yağının antiseptik, antifungal, antiviral ve lokal anestezik etkileri bilinmektedir.



Şekil 1.18. Karanfil yağının yapısında bulunan eugenol molekülü

1.5.1.4. Geraniol

Geraniol bir monoterpenoid ve bir alkol grubudur. Başlıca gül yağı, limon türevi ve sitronella(güney asyaya ait bir tohumlu bitki esansı) gibi bitkilerde bulunur. Bunların yanı sıra birçok esansiyel yağ küçük miktarlarda yapıda bulunmaktadır. Geraniol suda çözünmez fakat birçok yaygın organik solventte çözünür ve gül kokulu parfümlerin bileşimi olarak büyük oranda kullanılır.

Geraniolün kullanım alanlarına bakıldığında etkin şekilde bitkisel içerikli sinek kovucu olarak kullanılır (Barnard vd 2004). Bunun yanında geraniol ve diğer kokulu bileşenler tütün endüstrisindeki 599 bileşenden birisidir.

Geraniol üzerindeki geraniol diye isimlendirilen fonksiyonel grup (-OH ucunun olmadığı taraf) diğer terpenlerin biyosentezinde önemli rol oynar.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

WO 2007/099347 A2 nolu patentte bahsedildiği üzere sineklerin koklama duyusu ve davranışlarının bilinmesi ile birlikte kovucu kimyasallarda da yenilikler yapılmıştır. 1940larda geliştirilen birçok standart test metotları ve kimyasallar aktif kovucular olarak hala kullanılmaktadır. Bu çalışmalar böcek kovucu etkisi için kimyasalların farklı yapısal sınıflandırılmasının ve seçilmiş bileşimin en uygun hale gelmesi için gerekli araştırmaları içerir (Pickett vd 2007).

Mevcut piyasada en fazla tercih edilen sinek kovucu kimyasallara örnek verilecek olursa; DEET(N,N,Dietil-meta-toluamit), N-bütil-asetinilit, 2-etil-1,3-hekzandiol, 2-bütil-2-etil-1,3-propandiol, propilmandelattır. Bu kimyasallar çok etkili olmasına rağmen uzun süreli kullanımlarda etkinliği zayıflamaktadır. Ayrıca DEET yerine doğal içerikli sinek kovucuların daha etkili olduğu birçok çalışmada açıklanmıştır (Pickett 2007) (Park vd 2002). Bu durumun önüne geçilebilmesi ve uzun süreli kalıcılığın yakalanması için daha fazla etken madde kullanılarak hazırlanan kimyasallar ise insan sağlığına zarar vermektedir.

EP0348550B1 nolu patent incelendiğinde dietiltoluamit (DEET) sıvı bir bileşik olarak sadece birkaç saat etkin kalabilmektedir. Patentte DEET' in çevresi film kapsül duvarı ile çevrilmiş olup kontrollü salınımı yapılmıştır. Bu sayede az miktarda etken maddenin uzun süreli kullanımı sağlanmıştır. Bu deneyde mikrokapsülleme yöntemi olarak ara-yüzey polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. 30 gün sonra %70,1; 90 gün sonra ise %45,0 oranında salınım gözlemlenmiş olup, Blattella hamamböceğine karşı kovucu etkisi 5g/m² için en fazla 38 gün, 10g/m² için en fazla 95 gün süreli olmuştur (Oishi vd 1993).

Son zamanlarda sentetik kimyasallar tüm alanlarda etkili olmasına rağmen çevresel ve insan sağlığı açısından doğal ürünler daha fazla tercih edilmektedir. Sağlığa zarar vermeyen bazı sinek kovucularında doğal yollardan sağlanmaktadır. Nerio ve arkadaşlarının yayınına göre, Eucalyptus Globulus(okaliptüs), Lavander Officinaslis (Lavanta), Rosemarinus Officinalis (Biberiye) ve Tymus Vulgaris(Kekik) bitkilerinin uçucu yağların sinek kovucu özelliği incelenmiştir. Ve sonuçta Eucalyptus Globulus (okaliptüs) %70, Lavander Officinaslis (Lavanta) %65, Rosemarinus Officinalis(Biberiye) %77 ve Tymus Vulgaris (Kekik) %91oranında bölgeyi koruma aktivitesinin olduğu görüldü (Nerio vd 2010). Bu çalışmaya dayanılarak yapılacak çalışmada doğal ürün olarak Tymus Vulgaris (Kekik) uçucu yağı seçildi.

Yüksek kovucu özelliğe sahip bitkisel ürünlerin birbirleriyle karıştırılmasından sonra sinerjik bir durum ortaya çıkmaktadır. Etki alanı, etkinlik süresi gibi bazı parametreler pozitif yönde artmaktadır. Bu yüzden çalışmalar sırasında yapısı bir monoterpenoid ve bir alkolden oluşan ayrıca limon, ıtır gibi birçok uçucu yağ bileşimini içerisinde barındıran Geraniol sentetik bileşiminde etkinliği araştırılacaktır (Nerio vd 2010).

Maji ve arkadaşlarının çalışmasında ise Zanthoksilyum limon yağı (Zanthoxylum limonella oil) sivrisinek kovucu özelliğinin geliştirilmesi için glutaraladehit çapraz bağlanmış jelatin ile kullanarak başarılı bir şekilde mikrokapsülenmiştir (Maji 2007).

Kimyasal maddelerin ve doğal ürün kekik yağının sinek kovucu etkisi olmasına rağmen dayanım ve kullanım süreleri oldukça kısıtlıdır. Bunun sebebi ise etken maddelerin güneş ile bozunmaları ve uçucu özellikleridir. Bu durumu önlemek için kovucu maddenin kontrollü olarak yavaş salınımının yapılması gerekmektedir. Literatüre bakıldığı zaman etken maddeler farklı mikrokapsüllerin içine yerleştirilmiştir. Mikro-kapsülleme, ince, küçük partiküllerin çevrelerinin yararlı özelliklere sahip bir kaplama veya kabuk gibi başka bir kimyasal madde ile çevrilmesi işlemidir. Bu sayede istenilen uzun ömürlü kullanımlar elde edilmiştir. Yapılacak çalışmada kapsülün içerisine hapsedilen kovucu maddeler bir duvar boyasının içerisine karıştırılarak kaplaması yapılacak ve etkinliği test edilecektir.

US 2007/0042182 A2 patentine göre sentetik ve doğal kovucular güneş ışığında ve oksijen varlığında tamamen kararlı olmayıp değişime uğrarlar. İçerisine hapsedilecek olan mikrokapsülün inert olması bileşimlerin dayanımını artırmaktadır. Ayrıca sol-jel yöntemi ile hazırlanacak mikrokapsüllerin hidrofilik/hidrofobik karakteri seçilen uygun sol-jel başlangıç maddesi ve uygun rekasiyon şartları ile kontrol edilebilir (Moore vd 2010).

Zhang ve arkadaşları sol- jel yöntemi ile n-octadekanın kapsüllemesi konusunda çeşitli çalışmalar yürütmüşlerdir. Farklı pH aralığında kapsüllerin morfolojilerini ve mikroyapılarını incelediklerinde, pH değeri arttıkça kapsül boyutunun küçüldüğünü gördüler. Bu çalışma baz alınarak farklı pH aralığında denemeler yapılmıştır (Zhang 2011).

US 6238650 B1 patentinin çalışması ise güneş kreminin kapsüllemesi üzerinedir ve tez çalışmasında genel olarak bu patent referans alınmıştır. Patente göre, 50,85 g etken madde TEOS ile farklı oranlarda kuvvetlice karıştırılmış olup üzerine %1'lik setil trimetil amonyum klorür 240 g eklendikten sonra hızlıca karıştırma esnasında 350 g NaOH eklenmiştir. Bu çalışma ile mevcut güneş kremine daha fazla UV ve suya karşı dayanımı artırılmıştır (Avnir 2001).

Tez çalışmasında ise, kovucu özelliğe sahip olduğu bilinen kekik yağı, geraniol, DEET ve permethrinin kovucu özelliğini daha uzun sürelere çıkarmak için kapsülleme yönteminden yararlanıldı. Kekik yağının ve geraniolün uçucu özelliğinden dolayı, uzun süre aktivitesi devam etmemektedir. DEET ve permethrin etken maddeleri ise insan derisi ve bazı deniz canlıları (soğuksu balıkları, planktonlar vb.) için toksik özelliğe sahiptir. Toksikitesinden canlıların etkilenmemesi için inert yapıya sahip kapsüller oluşturuldu. Kapsülleme sayesinde etken maddeler dış ortamdaki UV, güneş ışığı, nem vb. etkenlerden uzak tutulacağından kovuculuğunun artması hedeflendi. Kekik yağı, geraniol, DEET ve permethrinin kapsüllendikten kendi aralarında etkinlikleri karşılaştırıldı.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 . Kullanılan Kimyasallar ve Canlılar

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar ve canlıların özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların isimleri, formülleri ve canlıların özellikleri

<i>Kimyasalın Adı</i>	Kısa Adı	Kimyasal Formülü	Safılık Derecesi	Üretici Firma
<i>Tetraetoksisilan</i>	TEOS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	% 98	Dynasilan
<i>Trimetoksi(metil) silan</i>	MTMS	$\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$	% 98	Dynasilan
<i>Setildimetil etil amonyum bromür</i>	CDAB	$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{BrN}$	%85	Sigma
<i>Polioksietilen (10) oleil eter</i>	Brij 97	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2)_x\text{H; x . 10}$	$\geq\%97$	Alrich
<i>Sorbitan monooleat, (Z)-sorbitan mono-9-octadeconat</i>	Span 80	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$	%99	Merck
<i>Sodyumdodesil sülfat</i>	SDS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	%98	Fluka
<i>Polietilen glikol sorbitan triolat</i>	Tween 85	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$	%99	Merck
<i>Benzil alkonyum klorür</i>	BAC	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	%95	Aldrich
<i>N,N- Dietil-m-toluamit</i>	DEET	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$	%99	Chrysamed
<i>(trans)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol</i>	Geraniol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	%98	Sigma
<i>3-fenoksibenzil (IRS)-cis,trans-3(2,2-diklorovinil)-2,2-dimetiksikloprapan karboksilat</i>	Permetrin	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_3$	%95	Chrysamed
<i>Kekik Yağı (origanum oil) (karvakrol)</i>	-	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	% 78	İnan Tarım ECODAB
<i>Sodyum Hidroksit</i>	Sodyum Hidroksit	NaOH	%98	Merck
<i>Amonyak</i>	Amonyak	NH_3	%25	Merck

Çizelge 3.1'in devamı

<i>Hidroklorik Asit</i>	Hidroklorik Asit	HCl	%37	Merck
<i>Fosforik Asit</i>	<i>Fosforik Asit</i>	H ₃ PO ₄	%85	AK Kimya A.Ş.
<i>Karasinek (musca domestica)</i>	Varsak Populasyonu	Biyolojik olarak yapılan boya sisteminin etkinliğinin denemesi için kullanıldı.		
<i>Dış Cephe Boyası</i>	Cubo Boya	Mikrokapsüllerin karıştırılıp sinek analizi için hazırlandığı boya türü.		

3.2 . Kullanılan Cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazların markaları ve hangi amaçla kullanıldıkları Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri

Cihazın Adı	Markası	Çalışmalardaki Kullanım Alanı
<i>Etüv</i>	Heraus	Sentezlenen sistemlerin kurutulması
<i>Magnetik Karıştırıcı</i>	Variomag Multipoint	Magnetik karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
<i>Magnetik Karıştırıcı</i>	IKA RCT Basic	Tekli karıştırma işlemlerinde kullanıldı
<i>Terazi</i>	Precisa XB 620	Tartım işlemlerinde kullanıldı.
<i>Ultrasonik Banyo</i>	Elma Transsonic-660/H	Sentezlenen emülsiyonların homojenitesinin sağlanması
<i>Vakum Etüvü</i>	Binder VD 23	Sentezlenen mikrokapsüllerin kurutulması
<i>Zeta sizer</i>	Malvern Zeta sizer Nano series Nano-ZS	Partikül boyutu analizi
<i>Ultrasonik Karıştırıcı</i>	Bronson Sonifier 250	Mikroemülsiyon sırasında kapsülasyonun oluşması için kullanıldı
<i>Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)</i>	LEO 1430	Mikrokapsüllerin Şekilsel Analizi
<i>Kaplama Aparatı</i>	Erichsen	Boyanın yüzeye çekme yöntemi ile kaplanması
<i>Solar Box</i>	Erichsen Testing Equipment Solar Box 1500	Biyolojik test için hazırlanan boya kaplamalarının yaşlandırılması sırasında kullanıldı.
<i>FTIR</i>	Bruke Tensor 27 model FT-IR	Kaplamaların Karakterizasyonu

3.3. Metot

3.3.1. Sol- jel yöntemi ile mikroemülsiyon oluşumu

3.3.1.1. Surfektan ve katalizör çözeltisinin hazırlanması

1,00 g setildimetil etil amonyum bromür (CDAB) katısı boş bir kavonoza tartıldı. Üzerine 99,00 g saf su eklendi ve 500 rpm'de karıştırılarak 1 saatte hazırlandı. Hazırlanan bu %1'lik CDAB çözeltisi daha sonra sisteme eklenecektir.

27,21 g %25'lik 14,70 M NH₃ ile 72,79 g saf su karıştırılarak 4,00 M'lık 100,00 g NH₃ çözeltisi elde edildi. Bu sistemin karıştırılması 30 dakika 500 rpm'de yapıldı.

3.3.1.1. Sol- Jel çözeltisinin hazırlanması

1,00 g (0,005 mol) tetraetoksi silan (TEOS) boş bir kavonoza tartıldı ve 700 rpmde karıştırılırken üzerine 1,00 g etken madde (kekik yağı karvokrol: 0,005 mol, geraniol: 0,006 mol, permethrin: 0,003 mol, DEET: 0,005 mol) eklendi. Manyetik karıştırıcı üzerinde toplam çözelti 1 saat 700 rpm' de karıştırıldıktan sonra kullanıma hazır hale geldi.

3.3.1.2. Mikroemülsiyon oluşumu

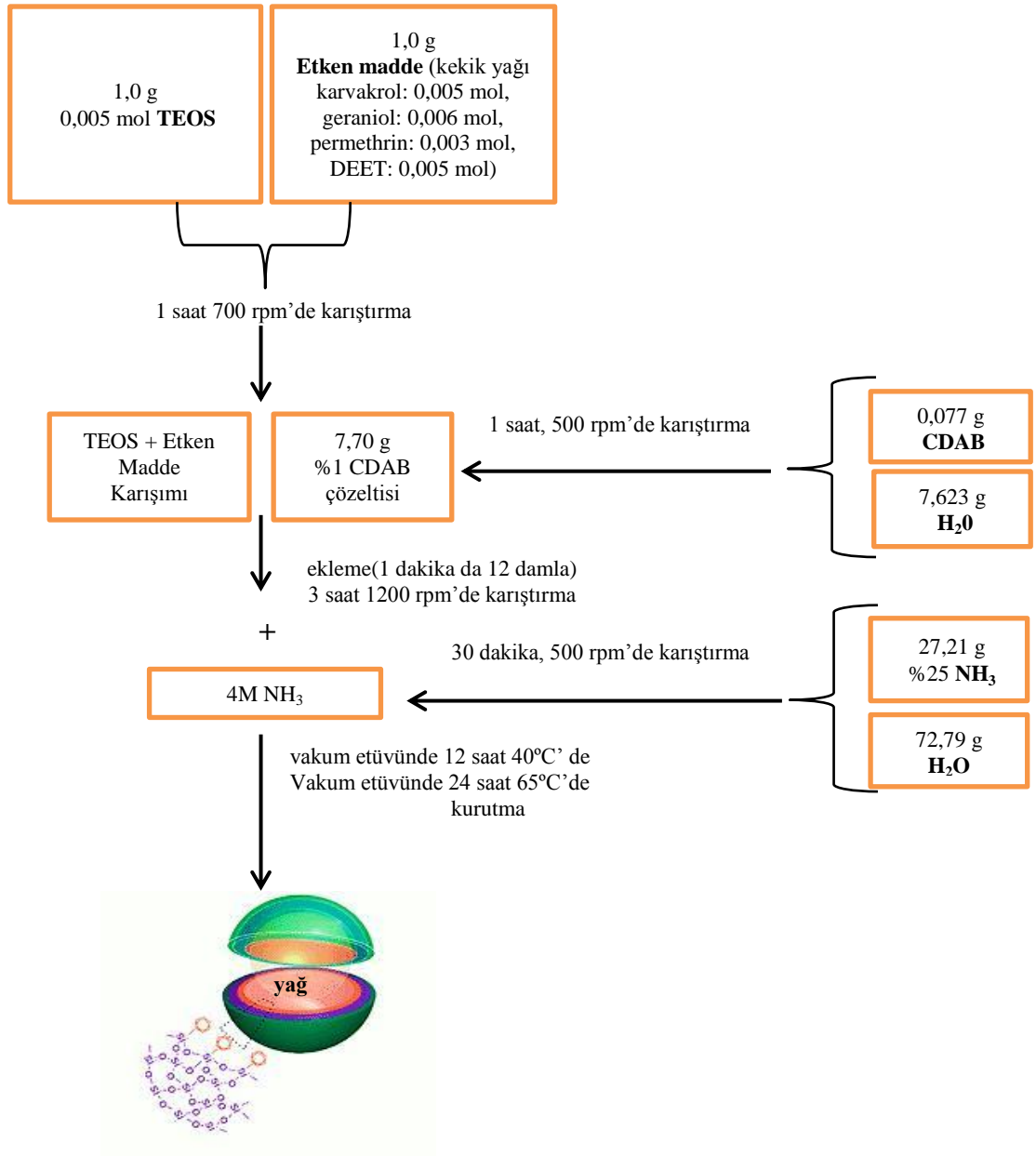
3.4.2.2 de hazırlanan TEOS etken madde karışımı 1 saat sonra karıştırma hızı 1200 rpm' e çıkartılarak %1'lik CDAB çözeltisi çok yavaş bir şekilde (1 dakika da 12 damla) 7,70 g eklendi. Bu karışım 3 saat 1200 rpm'de karıştırıldıktan sonra üzerine 0,30 g 4M NH₃ eklendi. Çözeltinin viskozitesi artığında ve kremi kıvama geldiğinde karıştırma sonlandırıldı. TEOS'un silika ağı oluşturması, kapsül sistemine dahil olma şekli şekil 3.2'de detaylı olarak gösterilmiştir.

3.3.1.3. SiO₂ kapsüllerinin oluşumu

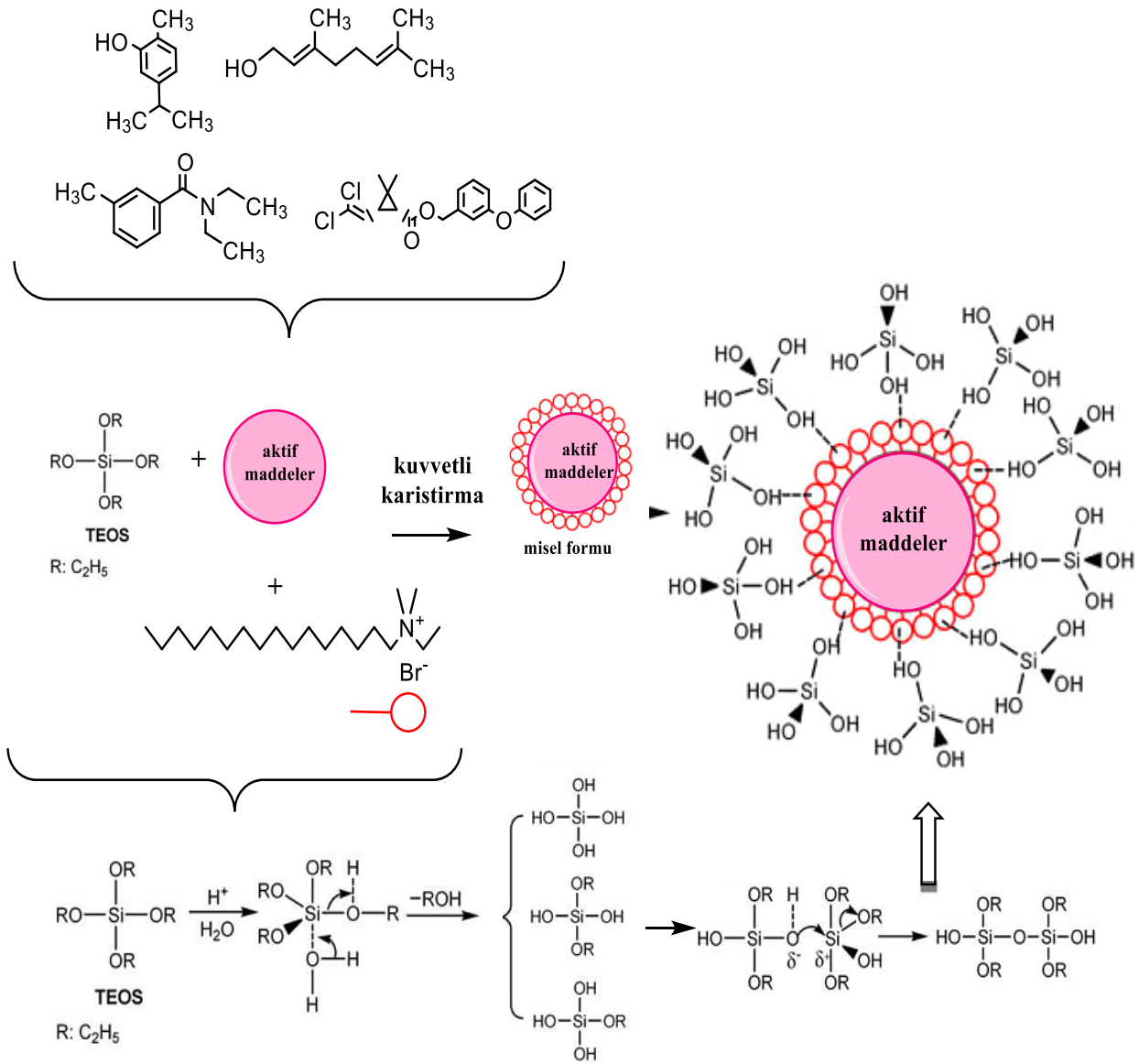
Hazırlanan emülsiyon sistemi vakum etüvünde 12 saat 40°C' de, 24 saat 65°C' de kurutuldu. Daha sonra normal fırınlara alınarak 24 saat 65°C nemi uçuruldu. Hazırlanan kapsül sistemleri ışısız ve nemsiz ortamda muhafaza edildi.

3.3.1.4. Kapsüllenmiş sinek kovucuların boya çözeltisi ile karıştırılması

%63,5 katı oranına sahip Cubo Boya'ya ait beyaz su bazlı boyadan 9,0 g alındı, üzerine 1,0 g saf su eklendi ve 800 rpm'de 10 dakika karıştırıldı. Suyun viskozitesi azaldığında toz formundaki kapsül sisteminden 1,0 g eklenerek toplam boya kaplama çözeltisi 11,0 g oldu. Karıştırma hızı 600 rpm'e ayarlanarak 4 saat süre ile karıştırıldı. Hazırlanan yeni boya oda koşullarında muhafaza edildi. Yapılan bu işlem şematik olarak şekil 3.1' de gösterilmiştir. (Boyanın içeriği ve yüzde bileşimleri EK-1'de verilmiştir.)



Şekil 3.1. Tez metodunun şematik gösterimi-1



Şekil 3.2. Tez çalışmasında kullanılan genel kapsülleme reaksiyonunun açık gösterimi

3.3.2. Kapsülasyon sistemi için katalizör denemesi

Çizelge 3.3. NaOH, HCl ve NH₃ katalizörlerinin farklı sistemler üzerine etkisinin çalışılması.

No	Sistem	Katalizör (molar)	TEOS(%)	Etken Madde (%)	CDAB(%)
1.	1A	0,05 M H ₃ PO ₄	10	10	74
2.	1B	0,05 M H ₃ PO ₄	10	15	69
3.	1C	0,05 M H ₃ PO ₄	10	20	64
4.	2A	0,05 M H ₃ PO ₄	20	10	64
5.	2B	0,05 M H ₃ PO ₄	20	15	59
6.	2C	0,05 M H ₃ PO ₄	20	20	54
7.	3A	0,05 M H ₃ PO ₄	30	10	54
8.	3B	0,05 M H ₃ PO ₄	30	15	49
9.	3C	0,05 M H ₃ PO ₄	30	20	44
10.	4A	0,05 M NaOH	10	10	74
11.	4B	0,05 M NaOH	10	15	69
12.	4C	0,05 M NaOH	10	20	64
13.	5A	0,05 M NaOH	20	10	64
14.	5B	0,05 M NaOH	20	15	59
15.	5C	0,05 M NaOH	20	20	54
16.	6A	0,05 M NaOH	30	10	54
17.	6B	0,05 M NaOH	30	15	49
18.	6C	0,05 M NaOH	30	20	44
19.	7A	0,05 M HCl	10	10	74
20.	7B	0,05 M HCl	10	15	69
21.	7C	0,05 M HCl	10	20	64
22.	8A	0,05 M HCl	20	10	64
23.	8B	0,05 M HCl	20	15	59
24.	8C	0,05 M HCl	20	20	54
25.	9A	0,05 M HCl	30	10	54
26.	9B	0,05 M HCl	30	15	49
27.	9C	0,05 M HCl	30	20	44
28.	10A	0,05 M NH ₃	10	10	74

Devamı arkada

Çizelge 3.3.'ün devamı

29.	10B	0,05 M NH ₃	10	15	69
30.	10C	0,05 M NH ₃	10	20	64
31.	11A	0,05 M NH ₃	20	10	64
32.	11B	0,05 M NH ₃	20	15	59
33.	11C	0,05 M NH ₃	20	20	54
34.	12A	0,05 M NH ₃	30	10	54
35.	12B	0,05 M NH ₃	30	15	49
36.	12C	0,05 M NH ₃	30	20	44

Yukarıdaki tabloda farklı katalizör sistemleri, %10 ,%20, %30 'luk TEOS sistemleri için surfaktan türü ve oranı sabit tutularak (%1'lik CDAB sulu çözeltisi) denendi. Her bir TEOS oranı ile etken madde olan kekik yağı, geraniol, permethrin ve DEET'in %10, %15 ve %20 oranları karıştırıldı. 0,05 M NaOH' in, 0,05 M HCl' nin ve 0,05M H₃PO₄'ün olduğu sistemlerde kapsülasyon gerçekleşmedi. Bunun yerine 0,05 M NH₃ ile hazırlanan sistemler emülsiyon oluşturdu ve kapsüllemeyi gerçekleştirdi. NH₃ ile hazırlanan çözeltilerin de partikül boyutu dağılımı homojen olmadığından, NH₃ ile uygun derişim için denemeler yapıldı.

3.3.3. Farklı NH₃ derişimlerinin denemesi

Çizelge 3.4. 0.5 M, 1 M, 2 M, 4 M, ve 6 M 'lık NH₃ derişimlerinin çalışması

Sistem	No	NH ₃ (molar)	CDAB(%)	TEOS (%)	Etken Madde (%)
37.	13A	0,5	74	10	10
38.	13B	0,5	54	20	20
39.	13C	1	74	10	10
40.	13D	1	54	20	20
41.	13E	2	74	10	10
42.	13F	2	54	20	20
43.	13G	4	74	10	10
44.	13H	4	54	20	20
45.	13I	6	74	10	10
46.	13J	6	74	20	20

Yukarıda çizelgede daha önce katalizör denemelerinde en başarılı sonuç veren NH₃ 'ün hangi derişimde kullanılacağı araştırıldı. Bunun için iki farklı TEOS oranı (%10 ve %20) seçildi ve etken madde olan kekik yağı, geraniol, permethrin ve DEET'in oranları %10 ve %20 olacak şekilde iki farklı sistem hazırlandı. Kapsül boyutları ve emülsiyon oluşumları incelendiğinde en kararlı boyut dağılımının 4M NH₃ kullanılan sistemlerde olduğu görüldü.

3.3.4. Emülsiyon oluşumu için surfektanların denenmesi

3.3.4.1. Surfektanların %1'lik sulu çözeltisi ile yapılan denemeler

Çizelge 3.5. %1'lik sulu çözeltileri hazırlanan farklı surfektanlara ait farklı sistemler

No	Sistem	Surfektan	Surfektan Miktrarı (%)	TEOS (%)	Etken Madde(%)	4M NH ₃ (%)
47.	14A	%1 CDAB	75	10	10	5
48.	14B		64	20	10	6
49.	14C	%1 BAC	75	10	10	5
50.	14D		64	20	10	6
51.	14E	%1 SDS	75	10	10	5
52.	14F		64	20	10	6
53.	15A	%1 TWEEN 85	75	10	10	5
54.	15B		64	20	10	6
55.	15C	%1 SPAN 80	75	10	10	5
56.	15D		64	20	10	6
57.	15E	%1 T85/S80(1:3)*	75	10	10	5
58.	15F		64	20	10	6
59.	15G	%1 T85/S80(1:1)*	75	10	10	5
60.	15H		64	20	10	6
61.	15I	%1 T85/S80(3:1)*	75	10	10	5
62.	15J		64	20	10	6
63.	15K	%1 T85/S80(9:1)*	75	10	10	5
64.	15L		64	20	10	6
65.	15M	%1 BRİJ 97	75	10	10	5
66.	15N		64	20	10	6

Yukarıda ki çizelgede farklı surfektanların %1'lik sulu çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler iki farklı emülsiyon sistemine karıştırıldı. Birinci emülsiyon sisteminde %10 TEOS, %10 etken madde (kekik yağı, geraniol, permethrin, DEET) ve %5 4M NH₃ kullanıldı. İkinci emülsiyon sisteminde ise %20 TEOS, %10 etken madde (kekik yağı, geraniol, permethrin, DEET) ve %6 4M NH₃ kullanıldı.

Surfektan olarak CDAB, Brij 97, BAC, SDS, Tween 85, Span 80 kullanıldı. * ile gösterilen sistemlerde hidrofilitik – Lipofilitik denge (HLB) kuralına uygun şekilde tween 85 ve span 80 surfektanları karıştırıldı. Karışım oranı dört farklı şekilde yapıldı. 57. ve 58 nolu sistemlerde Tween 85 'ten %25 eklenirken, Span80'den %75 eklendi. Bu karışımın %1'lik çözeltisi hazırlandı. 59. ve 60 nolu sistemlerde surfektan çözeltisine eşit oranda tween 85 ve span 80 eklendi. 61. Ve 62 nolu Sistemlerde %75 tween 85 %25 span 80 kullanıldı. 63 ve

64 nolu sistemlerde %90 Tween 85 %10 span 80 kullanıldı. Sürfektanların karışımı ile hazırlananlar Çizelgede 57. ve 64 nolu sistemler dahil arasındaki sistemlerdir.

3.3.4.2. Sürfektanların %5'lik sulu çözeltisi ile yapılan denemeler

Çizelge 3.6. %5 'lik sulu çözeltileri hazırlanan farklı surfektanlara ait farklı sistemler

No	Sistem	Surfektan	Surfektan Miktrarı (%)	TEOS (%)	Etken Madde(%)	4M NH ₃ (%)
67.	14G	%5 CDAB	75	10	10	5
68.	14H		64	20	10	6
69.	14I	%5 BAC	75	10	10	5
70.	14J		64	20	10	6
71.	14K	%5 SDS	75	10	10	5
72.	14L		64	20	10	6
73.	16A	%5 TWEEN 85	75	10	10	5
74.	16B		64	20	10	6
75.	16C	%5 SPAN 80	75	10	10	5
76.	16D		64	20	10	6
77.	16E	%5 T85/ S80(1:3)*	75	10	10	5
78.	16F		64	20	10	6
79.	16G	%5 T85/ S80(1:1)*	75	10	10	5
80.	16H		64	20	10	6
81.	16I	%5 T85/ S80(3:1)*	75	10	10	5
82.	16J		64	20	10	6
83.	16K	%5 T85/ S80(9:1)*	75	10	10	5
84.	16L		64	20	10	6
85.	16M	%5 BRİJ 97	75	10	10	5
86.	16N		64	20	10	6

Yukarıda ki çizelgede emülsiyon sistemleri için kullanılan surfektanların %5'lik sulu çözeltileri kullanıldı. Derişimi artırılan surfektanlar; CDAB, Brij 97, BAC, SDS, Tween 85, Span 80'dir. Her surfektan için iki farklı sistem oluşturuldu. Birinci sistemlerde %5'lik sulu surfektan çözeltisinin tüm sistemin içindeki miktarı %75, TEOS miktarı %10, aktif madde miktarı %10 ve 4 M NH₃ miktarı %5 oranındadır. Aynı surfektanın birde ikinci sistem üzerinde etkisi denendi. İkinci sistem; %64 sulu surfektan çözeltisi içermektedir ayrıca %20 TEOS, %10 etken madde, %6 NH₃ 'ün 4 M'lık çözeltisini içermektedir.

Span80 ve Tween 85 surfektanlarının her ikisi de noniyonik olduğundan karıştırılarak 8 farklı sistemde kullanıldı. 77 ve 78 nolu sistemlerde sulu çözeltileri hazırlanırken %25 tween 85'ten %75 span 80'den eklendi. 79 ve 80. sistemlerde tween 85'ten %50 span 80'den %50 eklenerek %5'lik sulu çözeltileri hazırlandı. 81 ve 82 nolu

sistemlerde %75 tween 85 %25 span 80 kullanılmıştır. 83 ve 84 nolu sistemlerin %90'ı tween 85 iken %10'u span 80' dir. Karıştırılarak hazırlanan surfektan sistemleri de deneylere diğer surfektan çözeltileri gibi aynı şekilde damla damla çok yavaş eklendi.

Ek olarak şekil 3.3' teki süt beyazı çözelti %1 CDAB'ın sisteme eklenmesi ile su fazı içinde yağ fazı ile oluşan emülsiyon sistemidir. CDAB veya başka bir surfektan eklenmemiş kapsül sistemi şekilde görüldüğü üzere üste yağ fazı, altta su fazı olacak şekilde faz ayrımı meydana getirmiştir. Resimde faz ayrımının net görülmesi için aktif madde olarak kekik yağı seçilmiştir. Geraniol, DEET ve permethrin sıvı ve renksiz oldukları için faz ayrımları resmedilemedi.



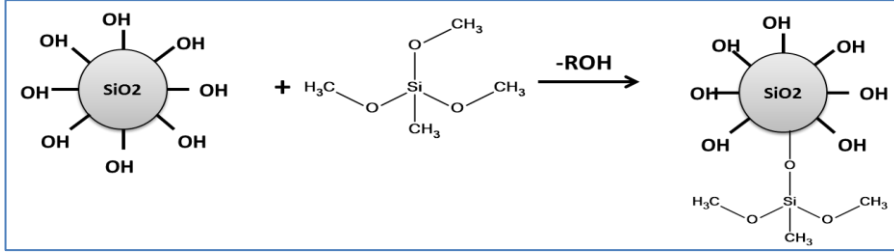
Şekil 3.3. Emülsiyon Sistemine CDAB surfektanının etkisi a) CDAB ile hazırlanan sistem b) CDAB ve diğer surfektanlar kullanılmadan karıştırılan sistem

3.4.5. TEOS / Etken Madde(kekik yağı- geraniol) /NH₃ ile hazırlanan emülsiyon sisteminin mtms ile yüzey modifikasyonu

*Bulgular kısmında neden modifikasyona ihtiyaç duyulduğu tartışılmıştır.

1,00 g (0,005 mol) tetraetoksi silan(TEOS) boş bir kavonoza tartıldı ve 700rpmde karıştırılırken üzerine 1,00 g etken madde (kekik yağı karvokrol: 0,005 mol, geraniol: 0,006 mol) eklendi. Manyetik karıştırıcı üzerinde toplam çözelti 1 saat karıştırıldıktan sonra kullanıma hazır hale geldi. Hazırlanan TEOS etken madde karışımı 1 saat sonra karıştırma hızı 1200 rpm' e çıkartılarak %1'lik CDAB çözeltisi çok yavaş bir şekilde (1 dakika da 12 damla) 7,70 g eklendi. Bu karışım 3 saat 1200 rpm'de karıştırıldıktan sonra üzerine 0,30 g 4 M NH₃ eklendi. Bunun ardından oluşan emülsiyondaki kapsüller metil trimetoksisilan (

MTMS) modifikatörü ile modifiye edildi. Nano-SiO₂ partikülleri ile modifikatör arasında gerçekleşen yüzey modifikasyonu reaksiyonu aşağıda resmedildi.



Şekil 3.4. SiO₂ yüzeyinin MTMS ile modifiye edilmesi

Fadeev metal oksit yüzeylerini farklı silan bileşikleriyle modifiye ederken 1nm²'lik partikül yüzeyini 3 – 4.5 grup ile modifiye edileceğinden bahsetmiştir. Bu bilgi doğrultusunda sentezlenen kekik yağı içerikli partiküllerin DLS ile boyutu 100 nm ve geraniol içerikli partiküllerin DLS boyutu 50 nm bulundu. Bu küresel şekle sahip partikülün yüzeyini modifiye etmek için 3.75 grup (3 ve 4.5 'in ortalaması kullanıldı.) miktarı hesaplandı. Modifikatör miktarının hesaplanması için aşağıda yer alan formül kullanıldı (Fadeev 2002).

$$A \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{3}{\text{Partikül yarıçapı(m)} \times \text{Partikülün yoğunluğu(g/m}^3\text{)}}$$

Hazırlanan kekik yağı içerikli 100 nm boyutundaki kapsül sistemi için hesaplamalar sonucu 1 g başına 0,00192 g MTMS ve geraniol içerikli 50 nm boyutundaki kapsül sistemi için 1 g başına 2.26x10⁻⁴ g MTMS ilavesi yapıldıktan sonra 1 saat 700 rpm karıştırma hızı ile sistem karıştırıldı.

3.4.6. Sol- Jel ile hazırlanan en ideal sistemler

Çizelge 3.7. İdeal sistemlerin numarası ve her bir sistemin içerisinde bulunan kimyasalların yüzde miktarı

Sistemlerin Numarası	Sistemlerin İçeriği				
	Aktif Madde Adı (%)	TEOS (%)	CDAB (%)	MTMS (%)	NH ₃ (%)
23 B	%10 kekik yağı	%10	%74	-	%6
24 B	%15 kekik yağı	%10	%69	-	%6
26 A	%10 geraniol	%10	%74	-	%6
26 B	%15 geraniol	%10	%69	-	%6
26 C	%20 geraniol	%10	%64	-	%6
36 A	%10 DEET	%10	%74	-	%6
36 C	%15 DEET	%10	%69	-	%6
37 A	%20 DEET	%10	%64	-	%6
36 B	%10 permethrin	%10	%74	-	%6
36 D	%15 permethrin	%10	%69	-	%6
33 A	%10 kekik yağı	%10	%73,998	0,0192	%6
33 B	%10 geraniol	%10	%73,997	0,0226	%6

3.4.7. Boya kaplama karışımının uygulanması

Bu tez çalışması süresince uygulama alanı olarak 7,50 cm x 15 cm boyutlarında beyaz fayans yüzeyler kullanıldı. Fayans yüzeyinin kirli olmamasına ve nemli olmasına dikkat edildi. Herhangi bir işlem görmemiş yüzeye 120 µm kalınlığında çekme ile kaplama yapıldı. Her kaplama yüzeyi için 2 g boya kapsülasyon sistemi kullanıldı. Çekme ile kaplama yapılan yüzey test edilmek üzere oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Dört saat sonra boya ıslaklık derecesinde kurudu ve 24 saat sonra %100 kuruluğa ulaştı. Analiz için sistemler hazır hale getirildi.

3.4.8. Sistemlerin kurutulmasından sonra kaplamadaki aktif madde miktarı

Yapılan deneysel çalışmalar sonunda en kararlı sistemler ile fayans üzerine kaplamalar yapıldı. Kurutma işleminden sonra 7.50 cm x 15 cm boyutuna sahip kaplama yüzeyindeki aktif madde oranı aşağıda hesaplanmıştır. Katalizör olarak kullanılan NH₃ 'ün oranı tüm sisteme göre çok düşük olduğundan katı miktarı ihmal edildi. Aktif maddeleri içeren emülsiyon çözeltilerinin her birisi toplamda 10,00 g olacak şekilde hazırlandı. Kurutmadan sonra katı maddelerden 1,00 g alınarak boyanın içerisine karıştırıldı. Çizelge 3.9'da elde

edilen toplam katı oranları kullanılarak başlık 3.3.1.4'te hazırlanan 11,00 g boya çözeltisi içerisindeki aktif madde oranları % katı aktif madde sütununda hesaplandı. 9,00 g boyanın kurutmadan sonra katı oranı 5,72 g olduğu bilgisinden yararlanılarak kaplama çözeltisindeki aktif madde miktarı çizelge 3.10'da hesaplandı.

Çizelge 3.8. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların yüzde katı oranları

Kimyasal	Katı Oranı (%)
TEOS	%28,84
Kekik Yağı	%83,30
Geraniol	%98,00
DEET	%99,00
Permethrin	%95,00
%1 CDAB	%1,00
4M NH ₃	-

Çizelge 3.9. Boya ile karıştırılan emülsiyon sistemlerinin içindeki kimyasalların katı miktarı (g)

Sistemler	Aktif Madde (g)	TEOS (g)	%1 CDAB (g)	TOPLAM (g)	% Katı Aktif Madde
% 10 Kekik Y.	0.833	0.288	0.074	1.195	%69,7
% 15 Kekik Y.	1.250	0.288	0.069	1.607	%77,8
% 10 Geraniol	0.980	0.288	0.074	1.342	%73,0
% 15 Geraniol	1.470	0.288	0.069	1.827	%80,5
% 20 Geraniol	1.960	0.288	0.064	2.312	%85,0
% 10 DEET	0.990	0.288	0.074	1.352	%73,2
% 15 DEET	1.485	0.288	0.069	1.842	%80,5
% 20 DEET	1.980	0.288	0.064	2.332	%85,0
% 10 Permethrin	0.950	0.288	0.074	1.312	%72,4
% 15 Permethrin	1.425	0.288	0.069	1.782	%80,0
% 20 Permethrin	1.900	0.288	0.064	2.252	%84,4

Çizelge 3.10. Boya kaplama çözeltisindeki aktif madde oranı

Sistemler	% Katı Aktif Madde	Sistemlerdeki aktif madde miktarı (g)	9,00 g boyanın katı miktarı (g)	Boya Kaplama Çözeltisinin Katı Miktarı (g)	Boya Kaplama Çözeltisindeki Aktif Madde Oranı (%)
	A	B	C	D (B+C)	100*(B / D)
% 10 Kekik Y.	%69,7	0,70	5,72	6,42	10,90
% 15 Kekik Y.	%77,8	0,78	5,72	6,50	12,00
% 10 Geraniol	%73,0	0,73	5,72	6,45	11,30
% 15 Geraniol	%80,5	0,81	5,72	6,48	12,50
% 20 Geraniol	%85,0	0,85	5,72	6,52	13,04
% 10 DEET	%73,2	0,73	5,72	6,45	11,32
% 15 DEET	%80,5	0,81	5,72	6,53	12,40
% 20 DEET	%85,0	0,85	5,72	6,57	13,00
% 10 Permethrin	%72,4	0,72	5,72	6,44	11,18
% 15 Permethrin	%80,0	0,80	5,72	6,52	12,26
% 20 Permethrin	%84,4	0,84	5,72	6,56	13,00

3.4.9. Kullanılan analiz yöntemleri

FTIR analizi: Deneyler sırasında, etken maddelerin kapsüllendiğini bilmek için FTIR spektrumlarında etken madde piklerinin saate göre azalması izlendi. Ayrıca kullanılan başlangıç maddesi TEOS ‘un hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının tamamlandığı FTIR spektrumu ile incelendi.

Kapsülasyonun tanecik boyutunun ve morfolojisinin analizi: Sol- jel tekniği kullanılarak hazırlanan emülsiyon sistemlerinde etken maddenin kapsülleme yöntemi ile SiO₂ ağının içine hapsedilmesi ile farklı boyutlarda kürecikler oluştu. Bu kürelerin boyut analizi ve boyut dağılımının ne aralıkta olduğu DLS ölçümleri ile belirlendi. Bu ölçümler için sistemlerin %0,1’lik su içinde dağılmış süspansiyonları hazırlandı.

SEM analizi: DLS ile partikül boyutu görülen sistemlerin yüzey morfolojisi gözlemek için, kapsüllerin gerçek boyutunu anlamak için taramalı elektron mikroskobu ile analiz yapıldı.

Repellent etki testi: Kovucu etkiye sahip olduğu düşünülen boya kaplamalarının ev sineği (*Musca domestica*) türüne karşı repellent etkisi test edildi. Bu amaçla elde edilen dört farklı etken madde içeren sistemlerin her birisinden iki örnek sayısı kullanılarak belli kontrol gurubuna göre testi yapıldı. Fayans üzerine kaplanan repellent boya sistemleri, ortalama 500 adet Varsak türü ev sineğinin bulunduğu çevresinin gözenekli kumaş ile çevrildiği ve 30cm x 30cm’lik küp şeklindeki test ortamına bırakıldı. 2,5 dakika bekletilen örneklerin zamana göre repellent etkisi test edilmiştir. Alınan veriler aşağıdaki formülle yüzde kovucu oranı olarak hesaplandı ve tablolar halinde verildi (Çetin vd 2012) (Erler vd 2006).

$$PR = \frac{(N_c - N_t)}{(N_c + N_t)} \times 100$$

Yukarıdaki denklemde PR; yüzden kovuculuk (percent repellent), N_c; kontrol grubuna ait sinek sayısı, N_t; test edilecek gruba ait sinek sayısı olarak tanımlanır.

İlk yapılan gün (1. Gün) kovucu etkisi kontrol grubuna göre bulunan fayansların ilerleyen günlerdeki etkinliğini gözlemek için kaplamalara yaşlandırma yapıldı. Sistemlerin zamana göre yaşlandırılması ise Erichsen Testing Equipment Solar Box 1500 cihazında yapılarak kovucu etkinin ne kadar süre etkili olduğu incelendi.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

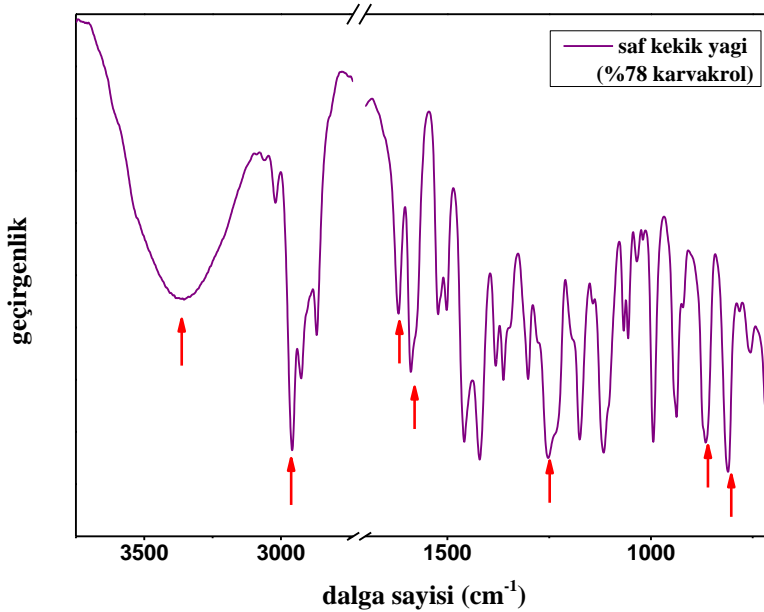
4.1. Kapsülasyon sistemlerinin FTIR spektrumları

Kullanılan kekik yağı, geraniol, DEET ve permethrin etken maddelerinin sistemlerin içerisine karıştırılmadan saf halde FTIR ölçümleri alındı. Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te etken maddelere ait spektrumlar verilmiştir. Daha sonra her bir etken maddenin sol- jel yöntemi ile kapsülasyonu sonucunda hazırlanan sistemlerin *boya ile karıştırılmadan* sıvı halde spektrumları alındı. Ek olarak başlangıç maddesi olarak kullanılan TEOS 'un hidroliz edilmesi farklı saatlerde alınan FTIR spektrumu şekil 4.5'te gösterilmiştir.

Spektrumda alınan piklerin daha rahat görülmesi için, pik vermeyen aralıklar kesme yöntemi ile grafiklerden çıkarıldı. Ayrıca kapsülasyonun gözlenmesi için birden fazla spektrum içeren grafiklerde arbitrary unit (a.u) skalası kullanıldı.

4.1.1. Kekik yağı FTIR spektrumu

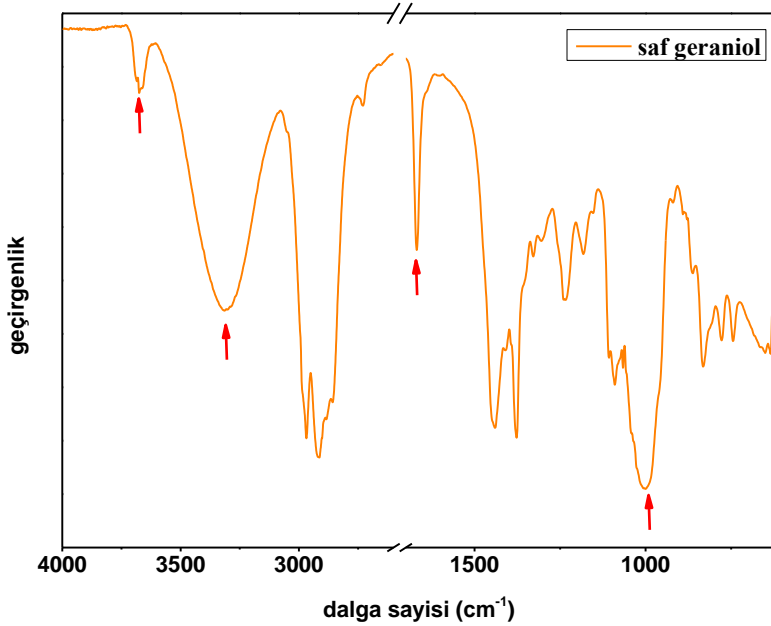
Şekil 4.1'de kekik yağının %78'i karvakrol bileşiminden oluştuğu için spektrumdaki alınan şiddetli ve keskin pikler karvakrole aittir. Keawchaoon ve Yoksan'a göre karvakrolun yapısında bulunan 1,2,4 tri substitüye benzeneye bağlanmış kısım spektrumun parmak izi bölgesinde C-H düzlem dışı eğilmesi ile 1618 cm^{-1} , 867 cm^{-1} ve 813 cm^{-1} ' de görülmektedir (Keawchoon ve Yoksan 2011). Yine yapıda aromatik halkanın varlığını gösteren 1590 cm^{-1} de C=C gerilmesi mevcuttur. Ayrıca 2960 cm^{-1} aralığında halkaya bağlanmayan $-\text{CH}_3$ grubuna ait alifatik C-H gerilmesine aittir. Son olarak yapıda fenol halkası bulunduğundan C-O gerilmesine ait şiddetli pik $\sim 1235\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.1. %78 oranında karvakrol içeren kekik yağının FTIR spektrumu

4.1.2. Geraniol FTIR spektrumu

Şekil 4.2'deki geraniol (2,6- oktadien-1-ol, 3,7-dimetil) , yapısında bulunan primer alkolden dolayı zayıf O-H gerilmesine ait $\sim 3640\text{ cm}^{-1}$ ' de piki vermiştir. $\sim 2970\text{ cm}^{-1}$ ve ~ 2879 ' da gelen şiddetli pik asimetrik ve simetrik C-H gerilmesine ait çift banddır. $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ ' de gelen tek ve orta şiddetli C=C gerilme piki ile $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ ' de gelen şiddetli C-H eğilme piki alken izomeri için düzlem dışı bandlara aittir.

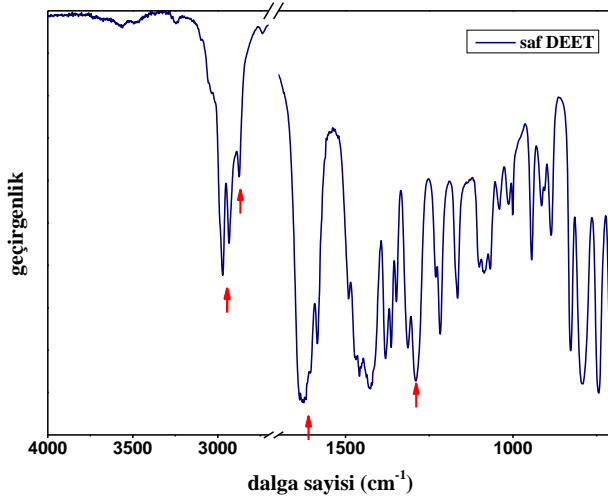


Şekil 4.2. Saf geraniolün FTIR spektrumu

4.1.3. DEET FTIR Spektrumu

DEET (N,N- dietil m-toluamid) bileşiğinin yapısında fenil grubu, karbonil grubu ve spesifik olarak amit bulunmaktadır. 2964 cm^{-1} ve 2872 cm^{-1} ' deki şiddetli pikler $-\text{CH}_3$ fonksiyonel grubuna ait asimetrik ve simetrik C-H gerilmesine aittir. Fenil grubunun varlığını gösteren pik 1580 cm^{-1} ' de C=C gerilmesi olarak görülmektedir. $\sim 1272\text{ cm}^{-1}$ çevresinde görülen pik karbonil grubuna bağlı 3. Amit bandının C-N gerilmesidir.

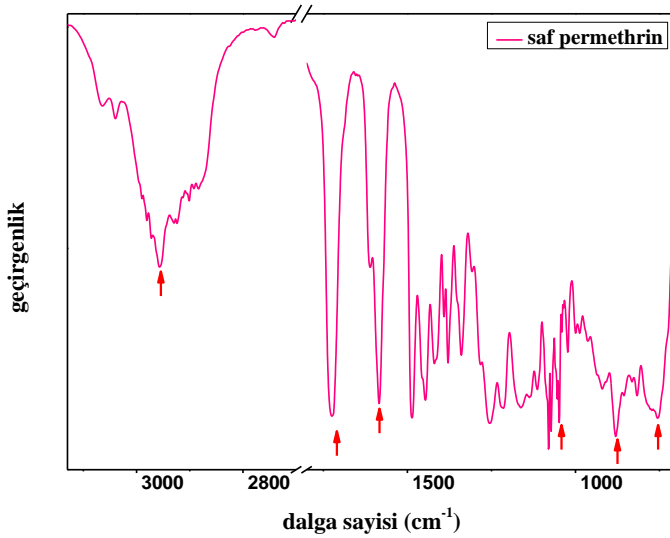
Aromatik halkanın 1,3 konumlarından di substitüye bağlı olduğu ise, 850 cm^{-1} ile 750 cm^{-1} arasındaki parmak izi bölgesindeki çeşitli şiddetteki piklerden gözlemlenmektedir.



Şekil 4.3. Saf DEET'in FTIR spektrumu

4.1.4. Permethrin FTIR spektrumu

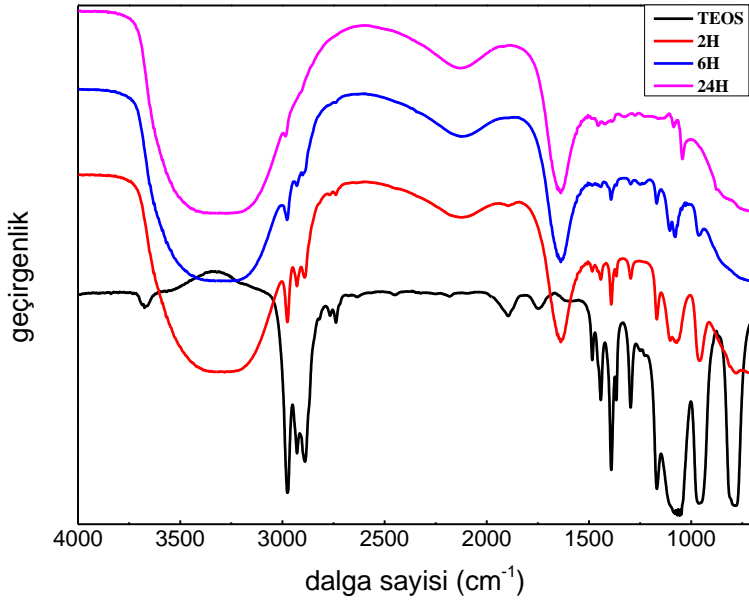
Saf sıvı permethrinden alınan spektrumda permethrine ait karakteristik pikler şu şekildedir. $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ 'de gelen pik $-\text{CH}_3$ grubuna ait C – H gerilmesidir. $1745 \text{ cm}^{-1} - 1725 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülen keskin tek pik, $-\text{CO}-\text{OR}$ grubuna ait C=O gerilmesini göstermektedir. 1587 cm^{-1} 'deki pik ise yapıda bulunan bifenil grubunun C = C gerilmesidir. Ek olarak bileşimin yapısında $\text{O}=\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$ bulunur, 1050 cm^{-1} 'de gelen çakışık pik C – O ait gerilme veya eğilmeyi gösterir. Permethrinin yapısında bulunan $-\text{C} - \text{Cl}_2$ yapısına ait pikler 870 cm^{-1} ve 795 cm^{-1} arasında bulunmaktadır.



Şekil 4. 4 Saf Permethrinin FTIR spektrumu

4.1.5. TEOS' un FTIR spektrumu

Aktif maddeler olmadan TEOS ile hazırlanan kapsüllerin gösterdiği pikleri incelemek için TEOS'un hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonunun gerçekleştiği FTIR spektrumu belirli aralıklarla alındı. TEOS'u hidroliz edecek su surfaktan ile birlikte olduğundan, bu grafiklerde de hidroliz %1 seyreltilmiş CDAB ile yapıldı. Bu yüzden şekil 4.5'in 2, 6 ve 24. Saatlerindeki spektrumlarda görülen $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler CDAB 'a ait $-\text{CH}_2$ gerilmeleridir. Hidrolizin olduğunu anlamak için 1168 cm^{-1} ve 812 cm^{-1} bandı arasında bulunan pikin şiddeti reaksiyon süresi ilerledikçe azalır (Rubio vd 1998). 2974 cm^{-1} 'deki pik $-\text{CH}_3$ ' e ait asimetrik C- H gerilmesi, 2930 cm^{-1} 'deki pik $-\text{CH}_2$ 'ye ait asimetrik C-H gerilmesini gösterir. Ek olarak 1446 cm^{-1} 'da görülen pik asimetrik ve 1381 cm^{-1} 'deki simetrik C- H eğilmesine aittir. 1100 cm^{-1} 'deki pik ise C - O asimetrik gerilmesinden kaynaklanır.

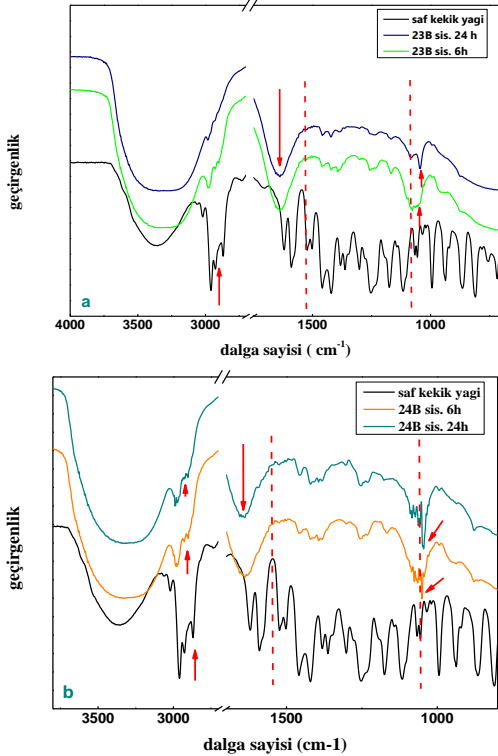


Şekil 4.5. TEOS 'un FTIR spektrumu

Literatürdeki kapsülleme çalışmalarında inorganik bir kabuk söz konusu olduğunda, kapsülün organik çekirdek kısmı ile herhangi bir reaksiyon gerçekleşmez, bu da kabuğun herhangi bir kimyasal reaksiyon göstermediğini, istenilen şekilde inert olduğunu gösterir (Chan 2010). Bu bilgiler doğrultusunda, tez çalışmasında sentezlenen silika kapsülün içerisinde aktif madde varken farklı saatlerde IR spektrumları alındı. Alınan spektrumlarda aktif maddelerinin piklerinin $\pm 5 - 10 \text{ cm}^{-1}$ kayma gösterirmesine rağmen mevcut karakteristik piklerinin yapıda mevcut olduğu görüldü. Bu spektrum grafikleri, aktif maddelerine göre aşağıdaki başlıklarla verilmiştir.

4.1.6. Kekik yağının farklı oranlarda kapsülasyonu sonrası FTIR spektrumu

Şekil 4.6.a' daki FTIR spektrumu ile %10 kekik yağı içeriğine sahip olan 23B sisteminde kapsülasyonun oluşumu takip edilmiştir. Şekil 4.6.b 'deki FTIR spektrumları ile %15 kekik yağı içeren 24B sisteminin kapsülasyonu takip edildi. Her iki grafikte de görüldüğü gibi kekik yağının saf hali ve TEOS ile hazırlanan sistemlerin 6. ve 24. saatteki spektrumları alındı. 6. ve 24. saatlerde kekik yağına ait piklerin şiddetinin azalmasının nedeni, derişimlerinin saf hale göre daha az olmalarından kaynaklanır. Zhang ve arkadaşlarına göre TEOS'un hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları tamamlandığında ortamda Si - O - Si bağları oluşur ve 1084 cm^{-1} de asimetrik gerilmeden dolayı pik verirler (Zhang vd 2010). Tez çalışmasına ait kapsül sistemlerinde bu bilgileri destekler nitelikte 1084 cm^{-1} de pikler görüldü. Ek olarak 1600 cm^{-1} de spektrumun 6. ve 24. saatlerinde polisiloksan yapısına ait Si - CH₃ gerilmesi pik vermiştir. Ayrıca kekik yağına ait olduğu bilinen 1500 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} aralığındaki pikler reaksiyon saati ilerledikçe -6 cm^{-1} sağa doğru kayma göstermektedir. Aynı şekilde 2900 cm^{-1} bölgesinde bulunan pikler 6 saat sonra azalıp, 24 saat sonunda tamamen kaybolmuşlardır. Bu pikler incelendiğinde TEOS hidroliz reaksiyonunu gerçekleştirir ve Si - OH yapısı oluşur. Bu spektrumlarda, ortama eklenenler dışında farklı bir pik oluşumunun görülmemesi, kapsülün kabuk kısmının inert ve aktif maddelerle reaksiyon vermediğini gösterir.

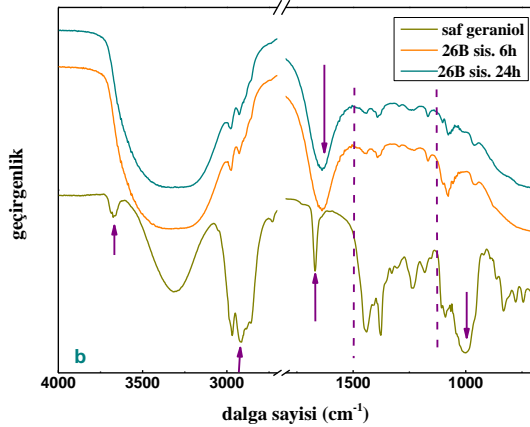
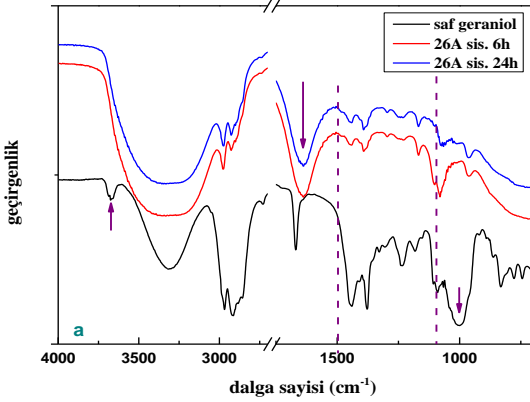


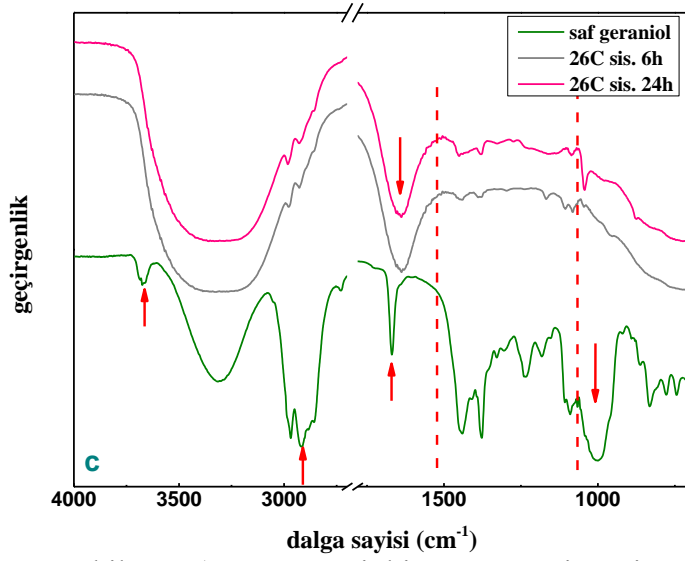
Şekil 4. 6 a) %10 kekik yağı içeren 23B sistemi ve b) %15 kekik yağı içeren 24B sistemine ait kapsülleme reaksiyonlarının 6. ve 24. saatlerdeki FTIR Spektrumları

4.1.7. Geraniolün farklı oranlarda kapsüllemesi sonrası FTIR spektrumu

Geraniolün kapsüllediği ve TEOS'un hidroliz kondenzasyon reaksiyonlarının olduğu FTIR spektrumu ile takip edildi. Geraniol etken maddesinden %10 oranında kullanılarak 26A, %15 oranında 26B ve %20 oranında kullanılarak 26C sistemleri hazırlandı. Her bir sistemin infrared spektrumları alınırken 6. saat ve 24. saatteki değişimleri aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.

Şekil 4.7.a, 4.37.b ve 4.8.c grafiklerinin her üçünde de benzer pikler olduğundan sonuçları ortak değerlendirilmiştir. Geraniolün saf haldeyken gösterdiği zayıf O-H gerilmesine ait $\sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ 'deki piki hidroliz sonrası 3400 cm^{-1} ile 3000 cm^{-1} arasında gelen -OH pikinden dolayı kaybolmuştur. $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de 6. ve 24. saatlerde oluşan pik CDAB'ın yapısındaki -CH₂ gerilmesine aittir. Geraniole ait alkenin karakteristik $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ 'de gelen tek ve orta şiddetli C=C gerilme piki ile C=C $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ 'de gelen şiddetli C-H eğilme piklerinin şiddetleri derişimleri azaldığından azalmakta fakat spektrumda aynı yerde görüldüğünden reaksiyona girmeden, bozulmaya uğramadan kapsüllediğini gösterir. Diğer geraniolün yapısından kaynaklanan $1500\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ arası piklerin kapsülleme sonrası kaybolmadan görülmesi, inert bir kabuk fazı oluştuğunu gösterir.

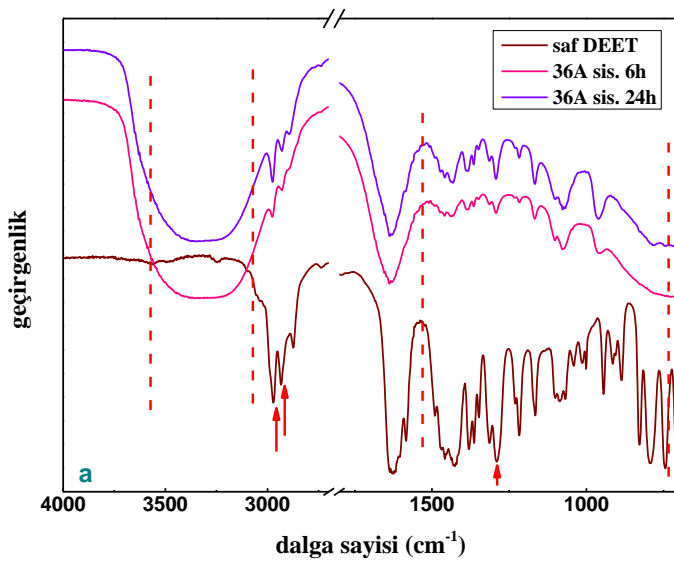


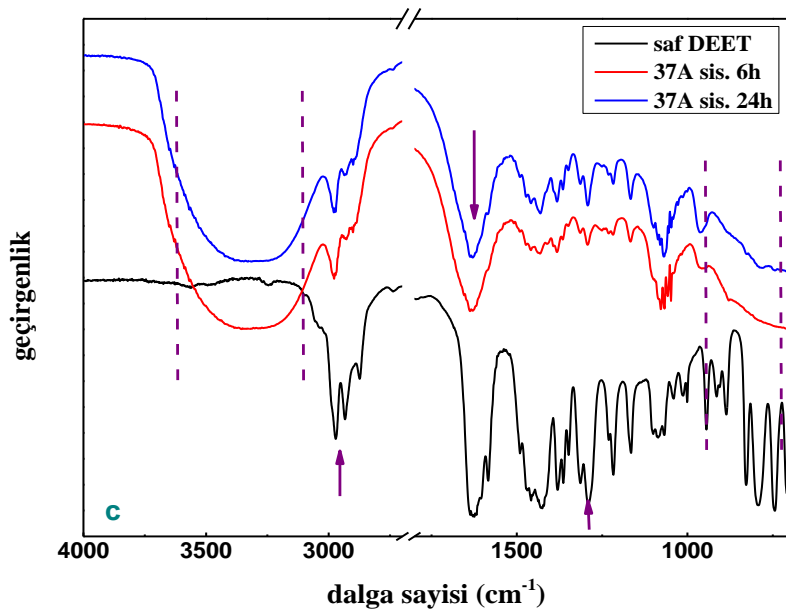
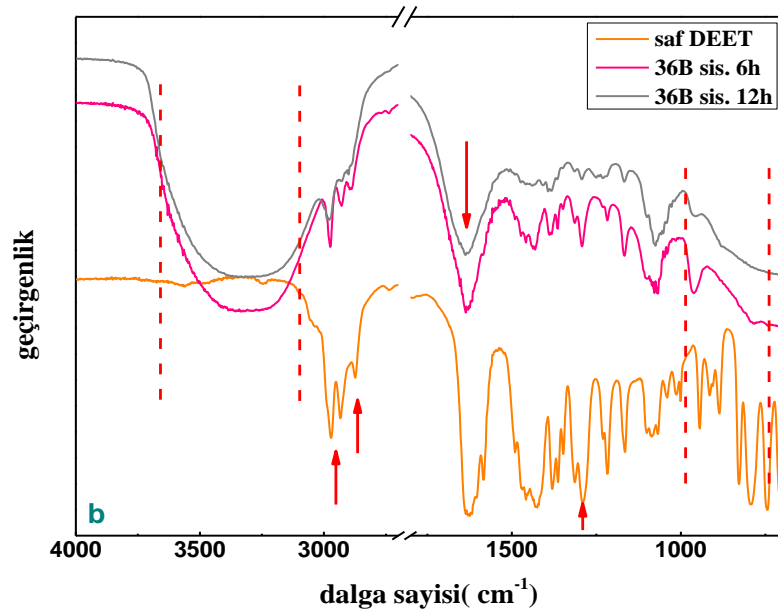


Şekil 4.7. a) %10 geraniol içeren 26A sistemi ve b) %15 geraniol içeren 26B sistemi ve c) %20 geraniol içeren 26C sistemlerine ait kapsülleme reaksiyonlarının 6. ve 24. saatlerdeki FTIR spektrumları

4.1.8. DEET'in farklı oranlarda kapsüllemesi sonrası FTIR spektrumu

Şekil 4.8.a 'da %10 DEET aktif maddesi içeren 36A sisteminin, Şekil 4.8.b'de %15 DEET içeren 36B sisteminin ve Şekil 4.8.c %20 DEET içeren 37A sisteminin kapsüllemelerini gösteren IR spektrumları gösterilmiştir. Üç grafikte de DEET'in saf spektrumu, 6 saat ve 24 saat sonra TEOS ile hazırlanan kapsül sistemlerinin spektrumları verilmiştir. 2964 cm^{-1} ve 2872 cm^{-1} 'deki $-\text{CH}_3$ fonksiyonel grubuna ait asimetric ve simetric C-H gerilme pikleri 6. ve 24. saatlerde hidrolizden dolayı azalmıştır. $\sim 1272\text{ cm}^{-1}$ çevresinde görülen karbonil grubuna bağlı 3. amit bandının C-N gerilmesi kapsülleme sonrası çok az da olsa kayma göstermektedir. TEOS'un hidroliz olduğu ise 3300 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ pikinin reaksiyon süresi ilerledikçe belirginleşmesinden görülmektedir. Bu bilgiler göstermektedir ki, kapsülleme ile çekirdek kısmının kimyasal yapısı değişmeden korunmaktadır.

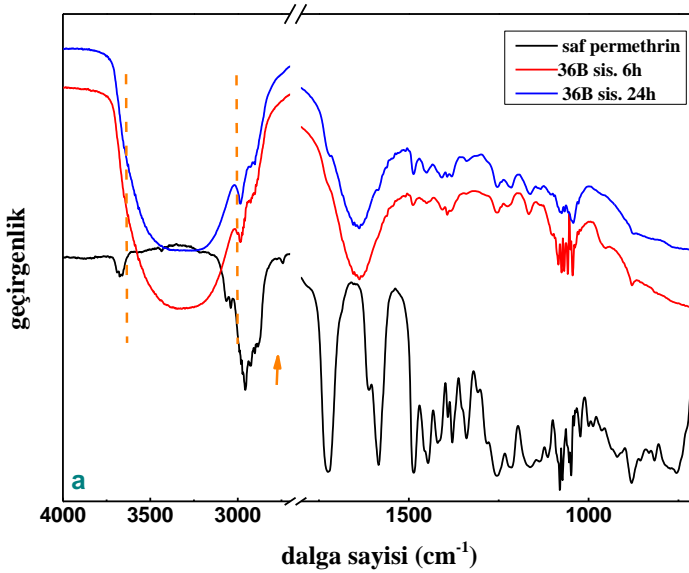


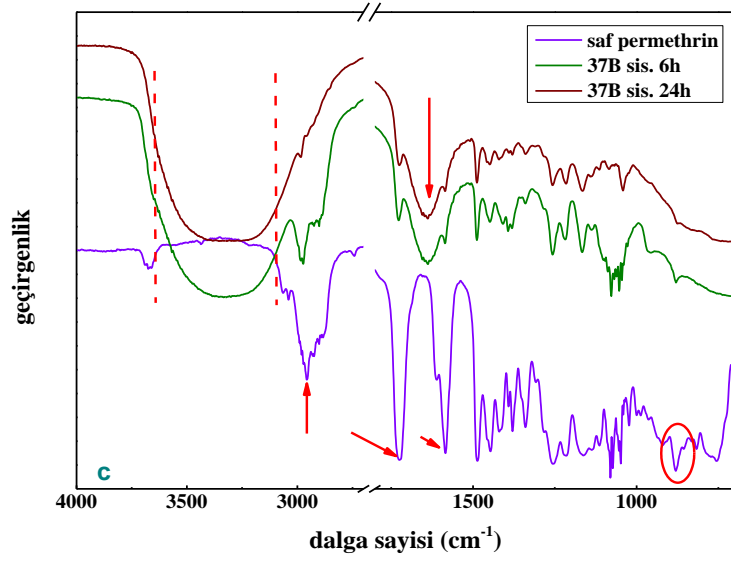
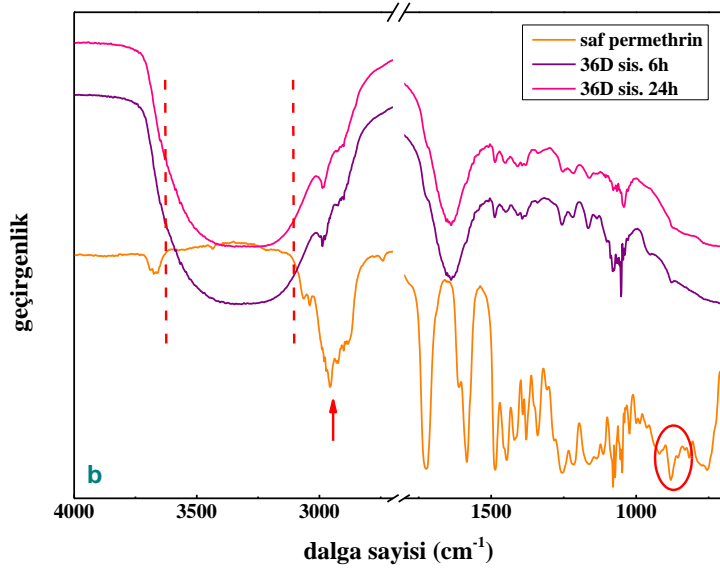


Şekil 4.8. a) %10 DEET içeren 36A sistemi, b) %15 DEET içeren 36B sistemi ve c) %20 DEET içeren 37A sistemlerine ait kapsülleme reaksiyonlarının 6. ve 24. saatlerdeki FTIR spektrumları

4.1.9. Permethrinin farklı oranlarda kapsüllemesi sonrası FTIR spektrumu

Şekil 4.9.a, 36B; şekil 4.9.b, 36D ve şekil 4.9.c, 37B sistemine ait ile kapsüllemenin oluştuğunu gösteren IR spektrumlarıdır. Saf permethrine ait $1745\text{ cm}^{-1} - 1725\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen keskin tek pik, $-\text{CO}-\text{OR}$ grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilmesini göstermektedir ve kapsüllemeden sonra bu piki CDAB'a ait $-\text{CH}_2$ gerilmesi sağa doğru kayarak perdelemiştir. Yine permethrinin karakteristik piklerinden 1587 cm^{-1} 'deki pik ise yapıda bulunan bifenil grubunun $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi ve $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ grubunun $\text{C}-\text{O}$ gerilme veya eğilmeye ait piki 1050 cm^{-1} 'de gelen çakışık piktir. Bu piklerin her ikisinde 6. ve 24. saatlerde üç sistemde de görülmektedir. Bu bilgilere göre permethrinde kabuk kısmı $\text{Si}-\text{OH}$ veya $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ile herhangi bir reaksiyon vermeden kararlı halde kapsüllemiştir. Ek olarak TEOS'un hidrolizi sonu permethrinin yapısında bulunmayan fakat kapsül sistemlerinde mevcut $-\text{OH}$ piki 3300 cm^{-1} 'de gelmiştir. 2964 cm^{-1} ve 2872 cm^{-1} 'deki $-\text{CH}_3$ fonksiyonel grubuna ait asimetric ve simetric $\text{C}-\text{H}$ gerilme pikleri diğer aktif maddelerin kapsüllemesinde olduğu gibi 6. ve 24. saatlerde azalıp kaybolmaktadır. Saf permethrinin yapısında bulunan karakteristik $\text{C}-\text{Cl}_2$ piki kapsüllemeden sonra baseline kaymasından dolayı tam olarak görülmemektedir.





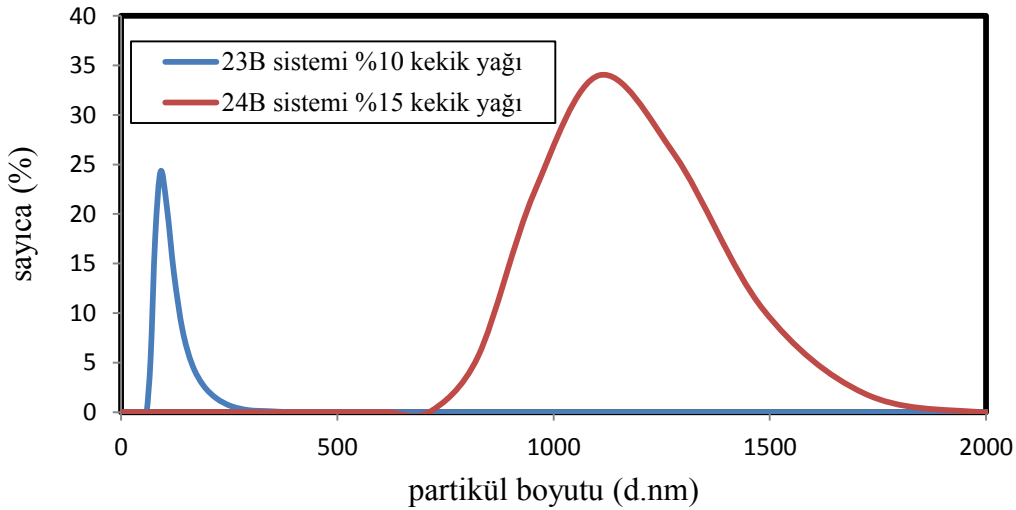
Şekil 4. 9. a) %10 Permethrin içeren 36B sistemi, b) %15 Permethrin içeren 36D sistemi ve c) %20 Permethrin içeren 37B sistemlerine ait kapsülleme reaksiyonlarının 6. ve 24. saatlerdeki FTIR spektrumları

4.2. DLS Analizi

4.2.1. Kekik yağının kapsülendiği sistemlerin kapsül boyutu ve dağılımı

Sol- jel yöntemi ile sentezlenen SiO_2 yapısından oluşan ve etken maddeleri içine hapsettiği düşünülen kapsüllerin boyutu DLS cihazı ile incelendi.

DLS analizi boyunca, %10 oranında kekik yağı ile %10 oranında TEOS karıştırılıp %1'lik CDAB çözeltisi ile emülsiyon hazırlanıp karıştırma saati sona erdikten sonra süt kıvamına gelen sarı renkli çözeltiler %0,1 oranında seyreltildi. Bu seyreltik çözeltiler ile analizler yapıldı ve boyutsal dağılım belirlendi.

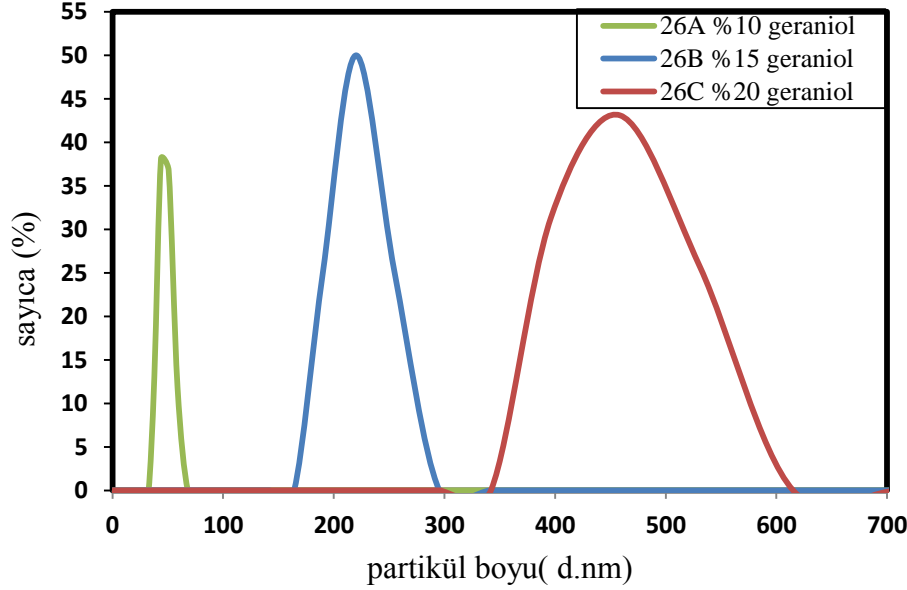


Şekil 4.10. %10 Kekik Yağı ve %15 Kekik yağı içeren sistemlere ait partikül boyutu

Yukarıda kekik yağı ile başarılı olan kapsül sistemlerinin birlikte grafiği verilmiştir. 23 B sisteminde %10 oranında kekik yağını kapsülleyen kürelerin boyutu ortalama 100 nm bulundu. Aynı şekilde 24 B sistemi partikül boyutunun yüzde sayıca dağılım grafiği çizildiğinde ortalama 1100 nm (1, 1 μm) olduğu görüldü. Kekik yağının oranını %5 artırınca kapsüllerin boyutunun büyüdüğü gözlemlendi. 24 B sisteminde birde pik daha geniş görülmektedir. Bunun sebebi kapsüllerin boyutlarının geniş alanda farklılık göstermesidir. %10 kekik yağı sisteminde boyut dağılımı 50nm ile 250 nm arasındayken , %15 kekik yağı sisteminde 700 nm ile 2000 nm arasındadır. Bunun nedeni ise; etken madde oranı artırılırken sistemlerde surfektan olarak kullanılan CDAB oranı değiştirilmedi. Kekik yağının miktarının artması sırasında, etrafını çevreleyen surfektan miktarı daha az olduğundan yüzey alanını azaltmak ve surfektanın yeterli olması için kapsüller daha büyük oluşmuştur.

%10 ve %15 oranlarında kekik yağı haricinde %5 ve %20 oranlarında kekik yağı ile çalışmalar yapıldı. %5 oranında kekik yağının kapsül boyutuna DLS ile bakıldığında birçok boyutta homojen olmayan dağılık pikleri olan bir sonuç elde edildi. %20 oranında kekik yağının emülsiyon oluşturması ise olumsuz sonuçlandı. %1 CDAB kullanılarak yapılan sistemlerde kekik yağının bir kısmının emülsiyon oluşturduğu bir kısmının ise yüzeye çıktığı görüldü. Bu yüzden kekik yağının kullanılması en uygun aralık %10-%15 seçildi.

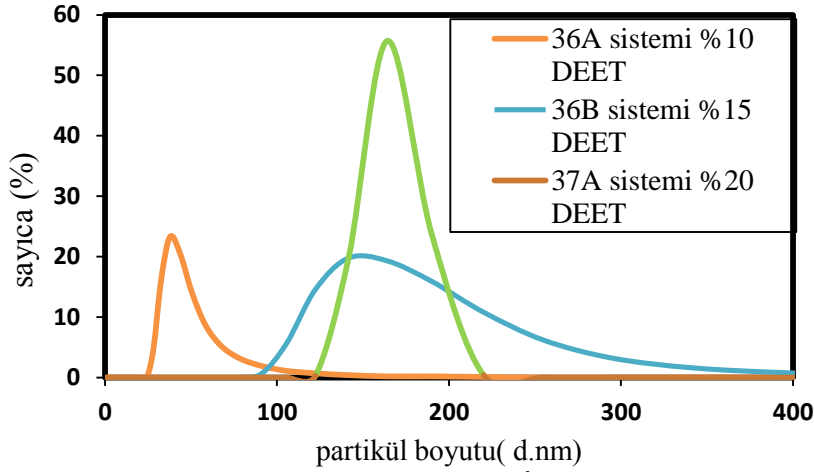
4.2.2. Geraniolün Kapsüllendiği Sistemlerin Kapsül Boyutu ve Dağılımı



Şekil 4.11. %10 geraniol, %15 geraniol ve %20 geraniol içeren sistemlere ait partikül boyutu

Yukarıdaki grafikte başarılı olan geraniol içerikli kapsüllerin partikül boyutu tek bir grafiğe yerleştirildi. %10 geraniolün kapsüllendiği sistemin boyutu ortalama 50 nm iken , %15 geraniolün kapsüllendiği kapsüllerin boyutu ortalama 220 nm bulunmuştur. Ve son olarak %20 oranında geraniolü kapsüllemek için daha büyük kapsüllerin oluştuğu görülmektedir. Bu kapsüllerin boyutu ise yaklaşık 450 nm'dir. Geraniol miktarı arttıkça kapsüllerin boyutsal dağılımı genişlemektedir. Daha az oranda geraniol kullanıldığında kapsül boyutlarının dağılımı homojen olmaktadır. %5 oranında ve %25 oranında geraniol katkılı ve diğer parametreler değiştirilmeden sistemler hazırlandı. Fakat %5 oranında geraniol katkılı sistemde partikül gözlemlenmedi. %25 oranında geraniol katkılı sistem de ise yağ/ su emülsiyonu çok kısa süreli oldu. 1 saat sonra emülsiyonda faz ayrışması görüldüğü için partikül boyutuna bakılamadı. Bu yüzden geraniol için en uygun etken madde aralığının %10-%20 arası olduğuna karar verildi.

4.2.3. DEET'in kapsüllendiği sistemlerin kapsül boyutu ve dağılımı

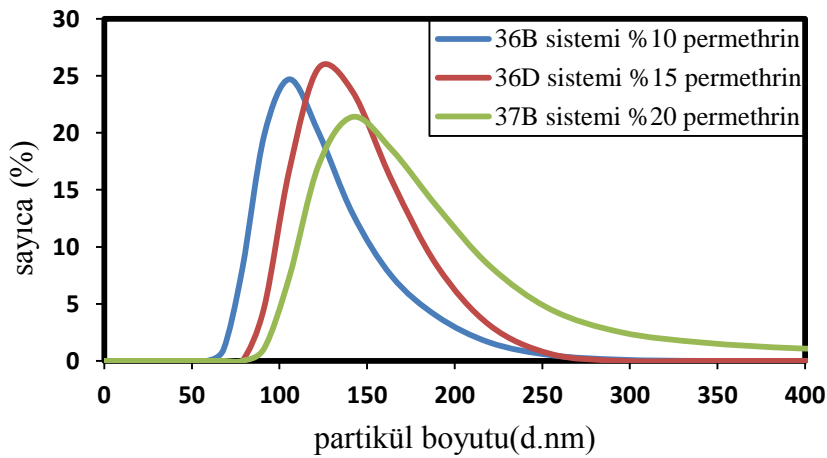


Şekil 4.12. %10, %15 ve %20 DEET İçeren Kapsüllerin Partikül Boyutu

Üstte bulunan grafikte ise tüm DEET ile hazırlanan başarılı sistemlerin partikül boyutu dağılımı tek grafikte toplanmıştır. Bu grafiğe bakıldığında etken madde miktarının %5 miktarındaki artışı ile partikül boyutunun 38 nm'den 140 nm'ye; 140 nm'den de 160 nm'ye artışı görülmektedir. 36 A sistemi ve 37 A sisteminde kapsül boyutu daha homojen iken, 36 B sisteminde kapsül boyutunda farklılıklar vardır.

Diğer sistemlerde de denemeler yapıldığı gibi DEET ile de %5 ve %25 oranlarında sistemler hazırlanmıştır. %5 oranında hazırlanan sistemde partiküle rastlanmadı, %25 ile yapılan sistemin emülsiyon halinin topaklanma türünde bozulduğu görüldü. Bu yüzden DEET için en ideal etken madde çalışılma aralığı %10-%20 arasındadır.

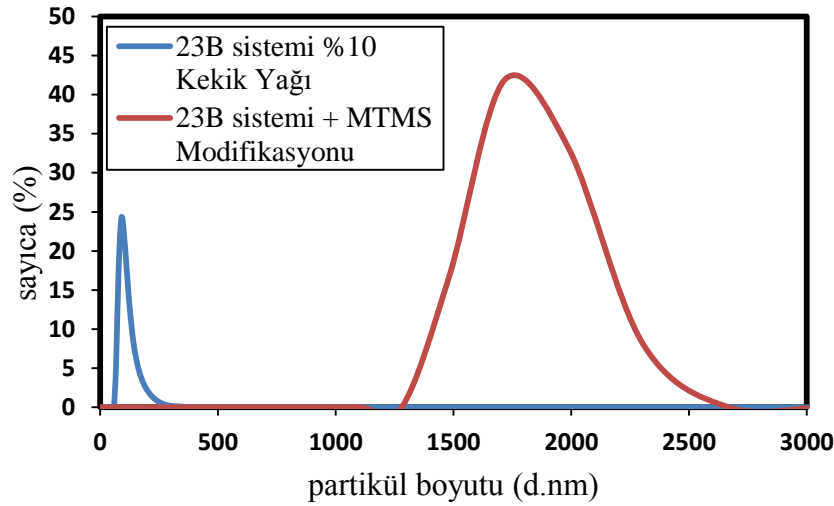
4.2.4. Permethrinin kapsüllendiği sistemlerin kapsül boyutu ve dağılımı



Şekil 4.13. %10, %15, ve %20 permethrin içeren kapsüllerin partikül boyutu

Yukarıda ki partikül boyutu dağılım grafiğinde ise permethrinin %10, %15 ve %20 oranında kapsüllendiği SiO₂ den oluşan kapsüllerin boyutu verilmiştir. Permethrin diğer etken maddelere göre kararlı bir emülsiyon sistemi vermemesine rağmen partikül boyutu 3 oranda da birbirine çok yakındır. Üç farklı oranda çalışılan permethrin kapsüllerinin boyutlarında çok küçük farklılıklar vardır. En küçük partikül boyu, etken madde oranı en az olanda 36 B sisteminde ~105 nm daha sonra 36 D sisteminde ~122 nm ve son olarak 37 B sistemindeki partiküllerin boyutu ~140 nm olarak ölçüldü. Ayrıca %5 ve %25 oranında aktif madde miktarları ile çalışılmış olup her iki oranda da mikroemülsiyon oluşturulamadı.

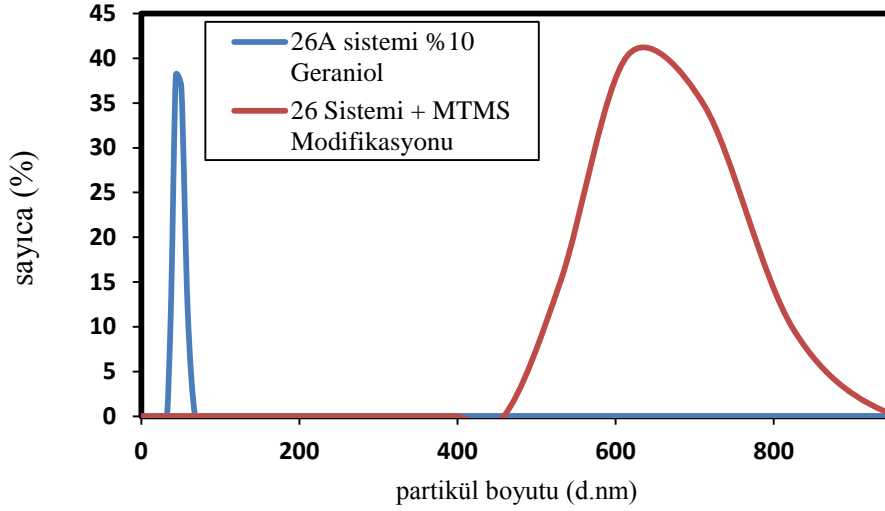
4.2.5. Kekik yağı ve geraniolün kapsüllendiği sistemlerin yüzey modifikasyonu sonrası kapsül boyutu ve dağılımı



Şekil 4.14. MTMS ile modifiye edilmiş kekik yağı kapsüllerin partikül boyutu

Kekik yağı ile çalışılan sistemler kurutmadan sonra su bazlı boya ile karıştırıldı. Boya karışımının kaplama yapmadan sistem ile karışmasının hemen ardından boya çözeltisinin yüzeyinde kuruma gözlemlendi. Bundan dolayı boya ve kapsül sistemi homojen karışmadı ve karışımın içerisinde katılaşma meydana geldi. Bunu önlemek için kapsülün dışında bulunan -OH iyonlarının bir kısmı modifiye edildi. Modifikasyon sonrası DLS ile mevcut sisteminin kapsül boyutunun değişimi incelendi. Normalde 100 nm boyutunda kapsüllere sahip olan sistemin MTMS ile modifikasyonu sonucunda boyutunun 1900 nm (1,9 µm) olduğu görüldü. Modifiye edilmiş sistem suyun içinde homojen dağılmamaktadır. MTMS ile modifikasyon sonucu kapsüller aglomere olmuştur. Aglomerasyon MTMS ile hidrofilik uç grupların hidrofobik uçlara dönüşmesinden kaynaklanır. Metil gruplarından gelen hidrofobik uç grupların artması sonucu suyun içerisinde bulunan silika yapılarında polar misel çekirdekten polar olmayan dış kabuk fazına doğru bir potansiyel göç olur. Bu yer değişiminden dolayı MTMS ile modifiye edilmiş silikon alkoksit yapısı bir yıkıma uğrar ve kapsüller birleşirler (Christophe vd 2008).

MTMS ile modifiye edildikten sonra boyaya karıştırılan sistem (33 A) boyanın fiziksel yapısını değiştirmedir. Fakat solarbox ile yaşlandırma işleminden sonra kaplanan yzeyin yzerinde yaę moleklleri gzylemlendi. Ayrıca kovucu etki testinde MTMS'nin etkinliği dūřrdüęü gzyldü.



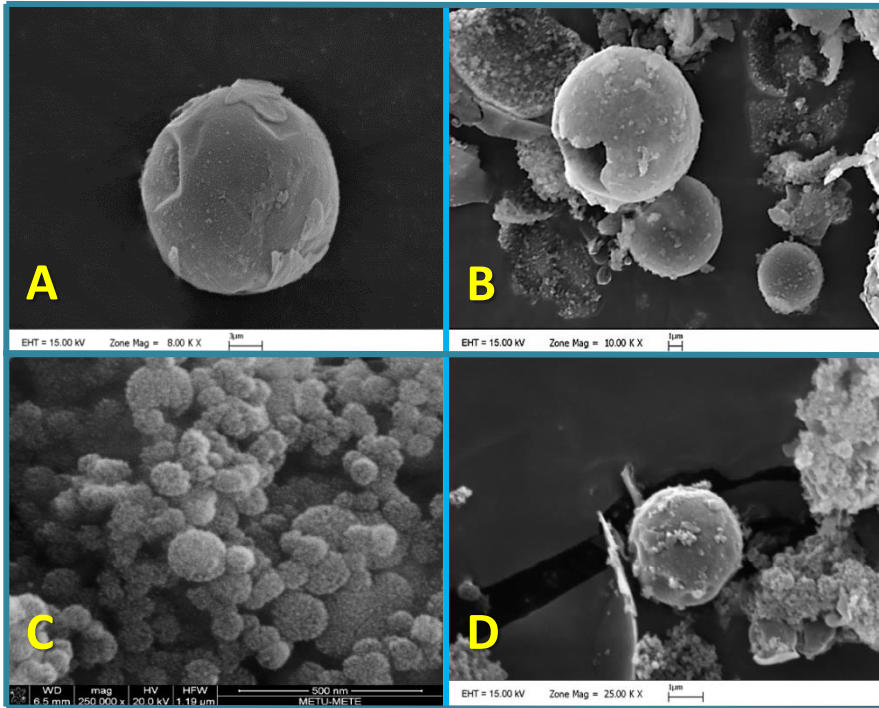
şekil 4.15. MTMS ile modifiye edilmiş geraniol kapsyllerin partikül boyutu

Geraniol sistemini hazırladıktan sonra boya ile karıştırıldı. Kekik yağı gibi yine aynı şekilde boyanın karışma esnasında kuruduğu gzylendi. Bunu önlemek için kekik yağı deneyi ile paralel yzrütölen geraniolün MTMS ile modifikasyonu deneyi yapıldı. Modifikasyon sonrasında partikül boyutunun nasıl değiştiğini gzylemek için DLS ile MTMS modifikasyonu öncesinde ve sonrasında analiz yapıldı. MTMS'nin olmadığı 26 A geraniol sisteminde partikül boyutu 50 nm iken modifikasyon sonrasında partikül boyutu 700 nm bulundu. MTMS modifikasyonu sonucunda partiküller agglomere olduğundan boya karışımının iyerisinde homojen dağılım olmadı. Bu yzden modifiye edilmiş geraniol kapsül sisteminin kovucu etkisi çok dūřük çıkmıştır. Bu konu sinek kovucu testinde tekrar incelenecektir.

4.3. SEM Analizi

4.3.1. Kekik yağı, geraniol, deet ve permethrin kapsülleri

Aşağıda görülen resimler tez çalışması boyunca çalışılan kekik yağı, geraniol, DEET ve permethrin etken maddelerinin kapsüllemesi için SiO₂ matrisi ile oluşturulmuş içi boş kürelerdir. Yang ve arkadaşlarına göre başlangıç maddesi olarak TEOS gibi alkoksil silanlar kullanıldığında oluşan kapsüllerin kabuk kısmı sert ve kapsül için gerekli ağ oluşumu daha kolay elde edilmektedir (Yang vd 2009). Her bir maddenin %10 oranında çalışıldığı elektron mikroskobu görüntülerinde bu sert silika yapılar mevcuttur. Çalışmalar sırasında etken maddelerin birbirlerinden farklılıkları da incelendiğinden Şekil 4.16 dört etken maddenin genel durumudur. Daha sonra ki bölümlerde etken maddeler ayrı ayrı ve farklı oranlarda çalışıldığında morfolojik özelliklerinin nasıl değiştiği verilecektir.



Şekil 4.16. Kapsüllenen maddelerin genel SEM görüntüleri. A) %10 kekik yağı içeren 23 B sistemi, 3µm skala, 8000 büyütme, B) %10 Geraniol içeren 26 A sistemi, 1 µm skala, 10000 büyütme, C) %10 DEET içeren 36 A sistemi, 10 µm skala, 3000 büyütme. D) %10 permethrin içeren 36 B sistemi, 1 µm skala, 25000 büyütme

Şekil 4.16'da sol- jel yöntemi ile oluşturulan mikrokapsüllerin üstten genel SEM görünümü verilmiştir. Dört fotoğrafta da genel olarak kaplama yüzeyi pürüzsüz olmayıp, yüzeyde bazı yığılma şeklinde toplanma görülmektedir. Şekil 4.16'nın A fotoğrafında görülen kürenin içerisine %10 oranında kekik yağı hapsedildi ve kürenin yaklaşık boyutu 10 µm bulundu. Ayrıca kürenin sol taraftan ve sağ üsten içeriye doğru büzüldüğü görülmektedir. Bu büzülmenin olması kürenin içi %100 oranında kekik yağı ile dolmamış ve bu boş kalan alan içe doğru çökmüştür. Kekik yağına ait kapsüller birbirlerinin üzerinde olmadan ayrı şekilde bulunmaktadır. Bu da etken maddenin daha düzenli ve tutarlı salınımını sağlar.

B fotoğrafında, %10 oranında geraniol etkin maddesi bulunmaktadır. Bu yapıda farklı boyutlarda kapsüllere rastlandı. Genel bir görüntü olacak şekilde kullanılan kürenin bir bölümü açıklıktan oluşmaktadır. Bu açıklıktan anlaşıldığı üzere kürelerin içerisi boştur ve tezde oluşturulmak istenen kapsüllerin oluştuğu görülmektedir. Geraniol içeren kapsülün boyutu 10 µm ve kapsülün açıklık kısmından ölçülen kabuk kalınlığı yaklaşık 3 µm bulundu. %10 geraniol sisteminin kapsül oluşumu için daha fazla miktarda matriks oluşumuna ihtiyaç olduğundan kapsüller homojen ve aynı boyutta değildir.

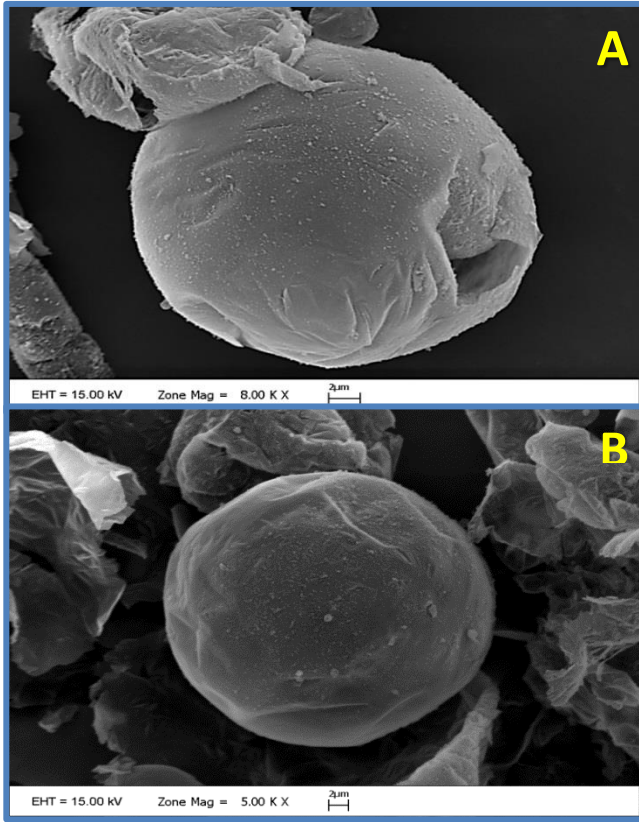
Şekil 4.16'nın C fotoğrafında görülen küresel yapıların içine %10 DEET hapsedildi. DEET etken maddesinin kapsüllemesi sırasında emülsiyonların çok kararlı olmasından dolayı oluşan kapsüller de diğer kapsüllere göre daha az kırılabilir ve yüzeyi daha net görülmektedir. Şekilde birbirinin üzerinde konumlanmış onlarca kapsül vardır. Bunların boyutsal dağılımı 60 nm ile 200 nm arasında olup tüm partiküller bir bütün halindedir. Bu şekilde kararlı bir partikül boyutu ve şekli olmasının nedeni; DEET'in yapısının lipofilik emülsiyonun iç yüzeyi gibi lipofilik olmasından kaynaklanır. Ayrıca DEET'in moleküler yapısındaki dipol-dipol etkileşimleri fazladır ve kaynama noktası 288°C'dir bu da molekülün oldukça kararlı olduğunu gösterir.

D fotoğrafında ise %10 oranında permethrin kullanılarak hazırlanan sinek kovucu sistemin kapsülü yer almaktadır. Bu resme bakıldığında diğer kapsül sistemlerine göre daha fazla kirlilik göze çarpmaktadır. Kirliliğe sebep olan yapıların permethrinin kapsül dışına çıkmış halleri ve parçalanmış kapsüller olduğu düşünülmektedir. Permethrinin partikül boyutu yaklaşık 3 µm görülmektedir ve yine kekik yağının kapsülünde olduğu gibi bazı yerlerinden içeriye doğru büzüldüğünden bahsedilebilir. Bu büzülmeler kapsülün yeterince içeri permethrini alamamasından kaynaklanıyor olabilir.

Sadece etken maddenin değiştirilmesi ile farklı boyutlarda kapsüller elde edildi. Bu kapsüllerin yüzey morfolojisinin birbirlerinden farklı olduğu görüldü. Yapılan SEM analizi sırasında net görüntüler yakalamak için farklı oranlarda büyütme ölçüleri kullanıldı. Analiz sırasında tüm sistemlerde büyük kapsüllerin yanında daha küçük kapsüllerinde oluştuğu görüldü.

4.3.2. %10 Kekik yağı (23B) ve %15 kekik yağı (24B) içeren sistemlerin kapsülleri

Bu başlık altında Çalışmalarda kullanılan kekik yağının SEM görüntüleri verilmiştir. TEOS oranında %10 olarak sabit tutulması ile her sistem %1 CDAB surfaktan çözeltisi hazırlanarak %10 ve %15 oranlarında kekik yağı kullanılarak iki farklı kapsül sistemi hazırlandı. Aşağıdaki şekilde 23 B sistemine ve 24 B sistemine ait görüntüler verilmiştir.



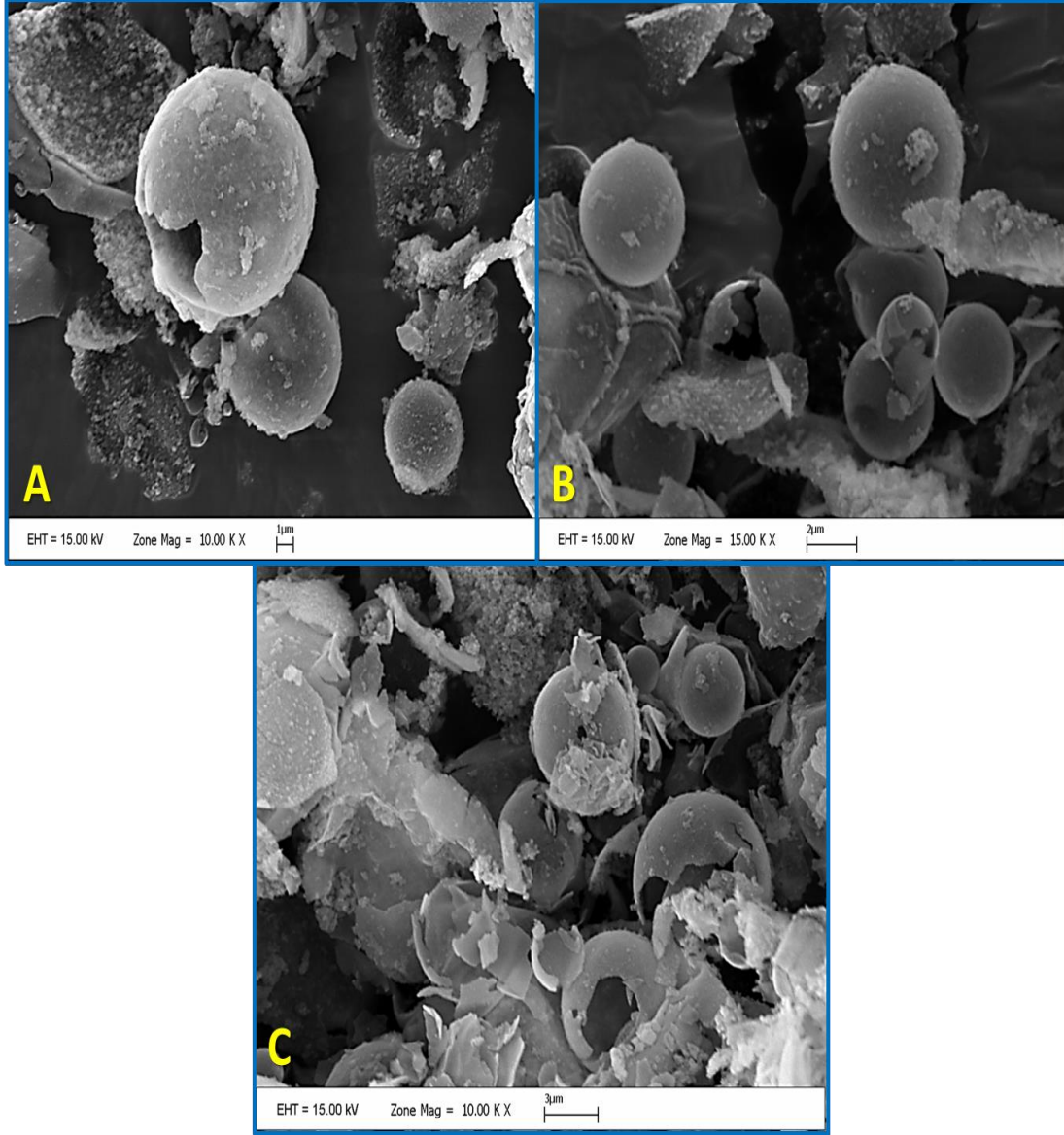
Şekil 4.17. Kapsüllenen kekik yağının genel SEM görüntüleri. A) %10 kekik yağı içeren 23 B sistemi, 2 μ m skala, 8000 büyütme, B) %15 Kekik Yağı İçeren 26 A sistemi, 1 μ m skala, 10000 büyütme.

Şekil 4.17'ye bakıldığında iki farklı kapsülasyon sistemi görülmektedir. Birinci görüntü (A fotoğrafı), %10 kekik yağı içeren 23 B sistemine aittir. Tek olarak görülen kapsülün boyutu ise, yaklaşık 20 µm olarak ölçüldü. Ayrıca kürenin sağ ön tarafında bir açıklık görülmektedir. Bu açıklık sayesinde içerisinde bulunan esansiyel yağın salınımı gerçekleşmektedir. Açıklıktan kekik yağı ile hazırlanan kapsüllerin kabuk kısmının çok ince olduğu görüldü. Kekik yağının hidrofobikliği çok yüksek olduğundan kapsülün iç yüzeyi kabuğundan daha fazla oranda yoğun olup kabuk ince oluşmuştur. Kapsülün yüzeyinde pürüzlülük ve çizgili yapılar mevcuttur. Bu çiziklerin ve toz şeklindeki yapıların yıkama işlemi sırasında santrifüjde oluştuğu varsayılmaktadır. Birde kapsülün üzerinde tamamen parçalanmış, büzülmüş başka bir kapsül bulunmaktadır. Bu içerisi tamamen boşalmış kapsülden de kapsülün kabuk kısmının çok ince ve esnek yapıya olduğu görülmektedir. Eğer esnek olmayıp daha sert kırılğan bir yapı olsaydı, büzülme yerine parçalanma meydana gelebilirdi.

Şekil 4.17'deki B fotoğrafında ise TEOS, CDAB oranları sabit tutularak kekik yağının oranı %15 yapıldı. Resme bakıldığında tamamı kapalı mikron boyutunda bir kapsül görülmektedir. Bu kapsülün boyutu ise yaklaşık 26 µm olarak ölçüldü. Bu yapıda da yine birçok büzülmüş kapsüller bulunmaktadır. Büzülmüş kapsüller dikkatle incelendiğinde kabuk kısımlarının oldukça ince hatta bazılarının geçirgen bir hal aldığı görülür. Kekik yağı oranı arttıkça hidrofobik oranı arttığından çekirdek kısmını oluşturan yağ fazı artmaktadır. Yapıdaki su oranı da değişmediğinden kapsülleri çevreleyen su fazı incelerken yağ fazına daha alan sağlamaktadır. Bu yüzden kekik yağı oranı arttıkça, kabuk kısmı incelmektedir. Kekik yağının oranının artarken surfektan oranının sabit kaldı. Bundan dolayı aynı miktardaki surfektana düşen kekik yağı daha fazla olduğundan kapsül yapısı daha büyük oldu ve yüzey alanı küçük olanına göre azaldı. Bu sayede surfektan %15 oranında kekik yağını daha büyük kapsüllerle de olsa içine hapsetmiştir.

4.3.3. %10 (26A) , %15 (26B) , %20 (26C) oranında geraniol katkılı kapsüller

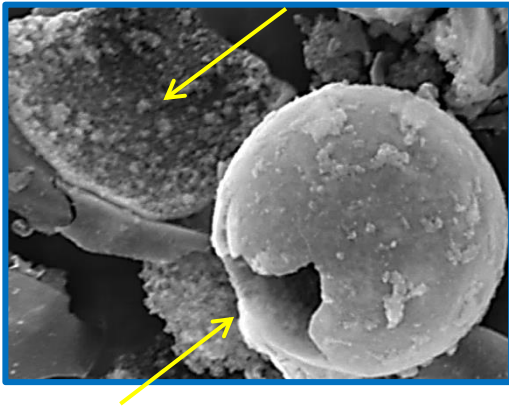
Bu başlık altında geraniol sistemine ait çalışmalar yer almaktadır. Her fotoğrafta farklı oranlarda geraniol kullanılmış olup, diğer parametreler sabit tutulmuştur.



Şekil 4.18. Kapsüllenen geraniolün genel SEM Görüntüleri. A) %10 Geraniol İçeren 26 A Sistemi, 1 µm Skala, 10000 Büyütme, B) %15 Geraniol İçeren 26 B Sistemi, 1 µm Skala, 10000 Büyütme. C) %20 Geraniol İçeren 26 C Sistemi, 3 µm Skala, 10000 Büyütme

Şekil 4.18'e bakıldığında %10, %15 ve %20 oran kullanılarak sentezlenmiş kapsüller bulunmaktadır. A resminde etken madde olan geraniolün oranı %10'dur. Bu resme bakıldığında en büyük kapsülün sol tarafında büyük bir açıklık görülmektedir. Ayrıca farklı boyutlarda kapsüllerde yapıda mevcuttur. En büyük bir kısmı açık olan kapsülün boyutu 10 µm ve onun sağ altında bulunan kapsüllerin boyutu ise 6 µm, 4 µm boyutlarındadır. Geraniol fonksiyonel grup olarak ucunda -OH grubu içerdiğinden hidrofilik kısma sahiptir. Kapsülün dış tarafı da hidrofilik olduğundan kabuk kısmı kekik yağına göre miktar olarak oldukça kalındır. Kalın kabuk şeklinin büzülme yolu ile salınması yerine, kırılma (parçalanma) şeklinde salınım yaptığı görülmektedir.

Büyük kapsülün sol üstünde yer alan parça ise kapsülün tamamen parçalanmış bir kısmıdır. Daha yakından o bölgenin kesiti şekil 4.19'da sarı ok ile gösterilmiştir. Burada ise kapsül duvarının iç yüzeyi görülmektedir. İç yüzey daha fazla pürüzlüğe sahip ve daha yoğun bir formdan oluşmuştur.

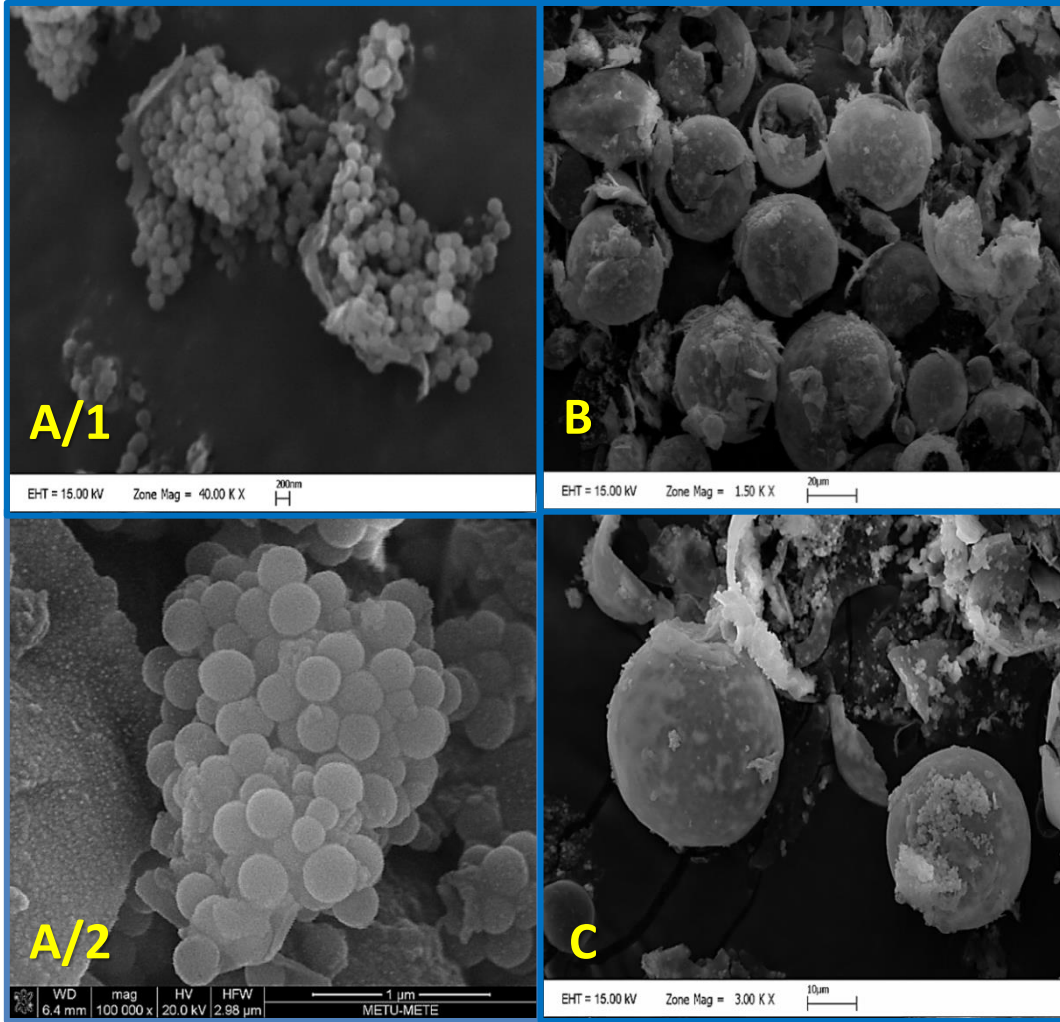


Şekil 4.19. %10 Geraniol İçeren 26 A sistemine ait parçalanmış bir kapsülün iç yüzeyinden alınmış SEM görüntüsü.

Şekil 4.18'in B fotoğrafında ise %15 oranında geraniolün kullanıldığı 26 B sistemi görülmektedir. SEM görüntülerinde belli bir büyütme oranında aynı boyuta sahip kapsüller görüldüğünden bu sistemin partikül boyutu dağılımı SEM görüntülerinde daha homojendir. Yine de yapıda birçok nano boyutta kapsüller vardır. Fakat yeterli yakınlaştırma yapılamadığından sadece mikron boyutunda olan kapsüllerin fotoğrafı çekildi. Bu fotoğrafta 7 tane düzenli oluşmuş kapsül görülmektedir. Boyut dağılımları ise 6 µm, 4 µm, 3 µm ve 2 µm boyutlarındadır. Bu fotoğrafta da yine kırık küreler mevcuttur. Diğer parçalanmış kürelerin kalıntıları ise sisteme kirlilik yapmıştır. Şekil 4.18'nin C fotoğrafında 26 C sistemine ait %20 geraniol içeren kapsüller verilmiştir. Bir kısmı parçalanmış fakat yine de arasında bütün kalmış kapsüller bulunmaktadır. Kapsüllerin geneli mikron boyutlarındadır. 3 µm, 4 µm, 6 µm ve 7 µm boyutlarında partiküller yapıda mevcuttur. Ayrıca bu fotoğrafta kapsüllerin açılma noktaları net bir şekilde görülmektedir. Bu kapsül sistemi yıkama basamağında daha fazla santrifüj yapıldığından kırılmaların daha fazla olduğu söylenebilir.

4.3.4. %10 (36A), %15 (36C), %20 (37A) oranlarında DEET katkılı kapsüller

Aşağıda verilen şekil 4.20’de DEET maddesinin farklı oranlarda kapsüllendikten sonra değişen yüzey morfolojisi ve kapsül boyutu verildi. %10 DEET içeren 36 A sistemine ait iki görüntüsü mevcuttur, Partikül boyutu küçük olduğundan A/1 36 A sisteminin genel görünümü, A/ 2 ise daha fazla büyütme yapılarak kapsüllerin görüldüğü resimdir.



Şekil 4.20. Kapsüllenen DEET etken maddesinin genel SEM Görüntüleri. A/1) %10 DEET İçeren 36 A Sistemi, 200 nm Skala, 40000 Büyütme, A/2) %10 DEET içeren 36 A Sistemi, 1 µm skala, 100000 büyütme B) %15 DEET İçeren 36 C Sistemi, 20 µm Skala, 1500 Büyütme, C) %20 DEET içeren 37 A sistemi, 10 µm Skala, 3000 büyütme.

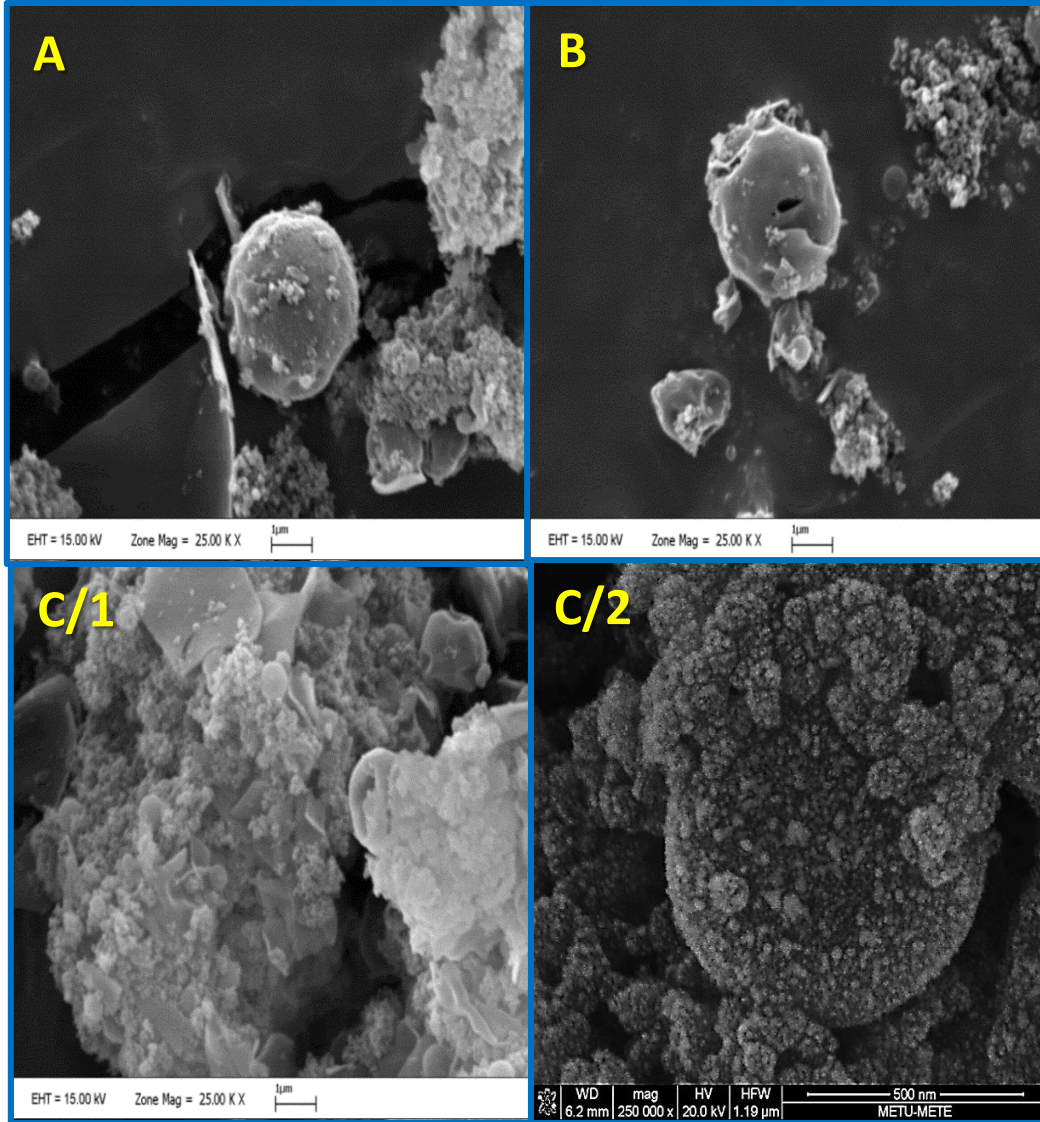
Şekil 4.20’de DEET etken maddesinin üç farklı oranda çalışıldığı sistemler verilmiştir. DEET partikülleri diğer sistemlere göre en küçük boyutlu olanlardır. Bu yüzden görüntüler daha toplu olarak çekilmiştir. A/1 fotoğrafı %10 DEET ‘in bulunduğu kapsüllerden oluşur. Bu kapsüllerin boyutsal dağılımı oldukça homojen ve kararlıdır. Kapsüllerin boyutu ise 60 nm ile 200 nm arasında değişmektedir. Boyutsal dağılımın bu derece kararlı olmasının nedeni, DEET’in yapısal kararlılığından kaynaklanır.

Şekil 4.20 A/2 36 A sisteminden alınmış 100000 büyültme yapılmış bölgeden alınmış fotoğraftır. Bu resim daha yakından olduğundan partiküllerin yüzey morfolojisi daha net görülmektedir. Yüzeyinde kapsüllerin herhangi bir birikme veya başka oluşumlar yoktur. DEET etken maddesinin en başarılı kapsüllendiği sistem 36 A sistemidir.

Şekil 4.20 B resminde DEET oranı %5 artırılarak %15’e çıkarıldı. Kapsüllenecek miktar arttığından dolayı, kapsül boyutları büyüdü ve kırılğan bir forma dönüştü. B resminde birçok kapsül bulunmaktadır. Bunların kapsül boyutları, 6 µm ile 15 µm arasında değişmektedir. Kırılan parçacıklara bakıldığında kapsül kalınlığının fazla olmadığı görülmektedir.

Son olarak yukarıdaki C resminde iki büyük kapsül vardır. Bunlar %20 oranında DEET içeren kapsüllerdir ve 15000 büyütme yapılarak incelendiğinde yaklaşık boyutu 20 µm bulunmuştur. DEET ile çalışmalar sırasında etken madde miktarı sistemlerde %5 miktarında artırılıp TEOS, CDAB ve NH₃ oranları sabit bırakılarak etken madde miktarının kapsül sistemine etkisi incelendi. DEET oranlarına ait Şekil 4.11 genel olarak yorumlanacak olursa, etken madde arttıkça kapsül boyutu büyümüştür.

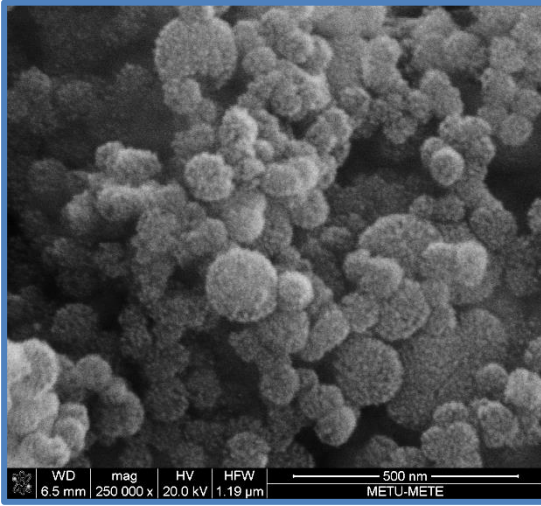
4.3.5. %10 (36B), %15(36D), %20 (37B) oranlarında permethrin katkı kapsüller



Şekil 4.21. Kapsüllenen permethrin etken maddesinin genel SEM Görüntüleri. A) %10 Permethrin İçeren 36 D Sistemi, 1 µm Skala, 25000 Büyütme, B) %15 Permethrin İçeren 36 D Sistemi, 1 µm Skala, 25000 Büyütme, C/1) %20 Permethrin İçeren 37 B sistemi, 1 µm Skala, 25000 büyütme. C/2) %20 Permethrin İçeren 37 B Sistemi, 500 nm skala, 250000 büyütme

Son olarak denemeleri yapılan etken madde permethrine ait kapsül görüntüleri şekil 4.21’ de verilmiştir. Permethrin deneyler sırasında kapsüllemesi en zor olan etken madde olarak, kapsüllendikten sonra da kararlılığı çok fazla olmamıştır. Ayrıca kapsüllerin parçalanmış olanlarına SEM analizi sırasında oldukça fazla karşılaşılmıştır.

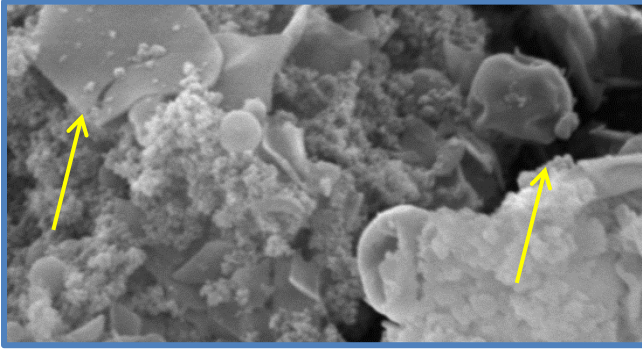
A resmini incelendiğinde sadece mikron boyutu bir tane kapsül görülmektedir. Diğer kapsüllerin boyutları çok küçük olduğundan keskin görüntüleri alınamamıştır. A resminde görülen tek büyük kapsülün boyutu ise, 3 µm olarak ölçüldü. Bununla birlikte 36 B sisteminde nano boyutta kapsüller gözlemlendi. Aşağıdaki resimde, yüzeyine doğru 250000 büyütme yapılarak 500 nm skalada %10 permethrin içeren 36 B sistemi verilmiştir. Bu resimde partiküllerin boyutu yaklaşık 40 nm ile 140 nm arasında değişmektedir.



Şekil 4.22. % 10 permethrin içeren 36 D sisteminin 500 nm skala, 250000 büyütme ile daha yakın gösterimi

B fotoğrafında ise iki belirgin kapsül görülmektedir. Birinci daha büyük ve hafif bir açıklığı yaklaşık boyutu 3 µm olarak ölçülen bu kapsülün yapısı tam küre şeklinde değildir. %100 oranında permethrinin içerinde olmadığından yapı içeriye bazı noktalarından çökmüştür. 36 D sisteminin genel kapsüllerinde bir açıklık bulunmakta ve bunun da etken maddenin daha hızlı salınımına neden olduğu düşünülmektedir. Aynı resimde büyük kapsülün sol altında yer alan büzülmüş bir kapsül görülmektedir. Bu kapsülün yapısı ise, oluşum sırasında ya da sonrasında bozulmuştur.

%20 oranında permethrinin kapsüllemeye çalışıldığı 37 B sistemine ait fotoğraf Şekil 4.21’deki C/1 ve C/2 resimleridir. C/1 resminde 25000 büyütme yapıldığında şekillerin tam olarak anlaşılması oldukça güçtür. Fakat yine de oluşan kapsüller Şekil 4.22’de gösterilmiştir.

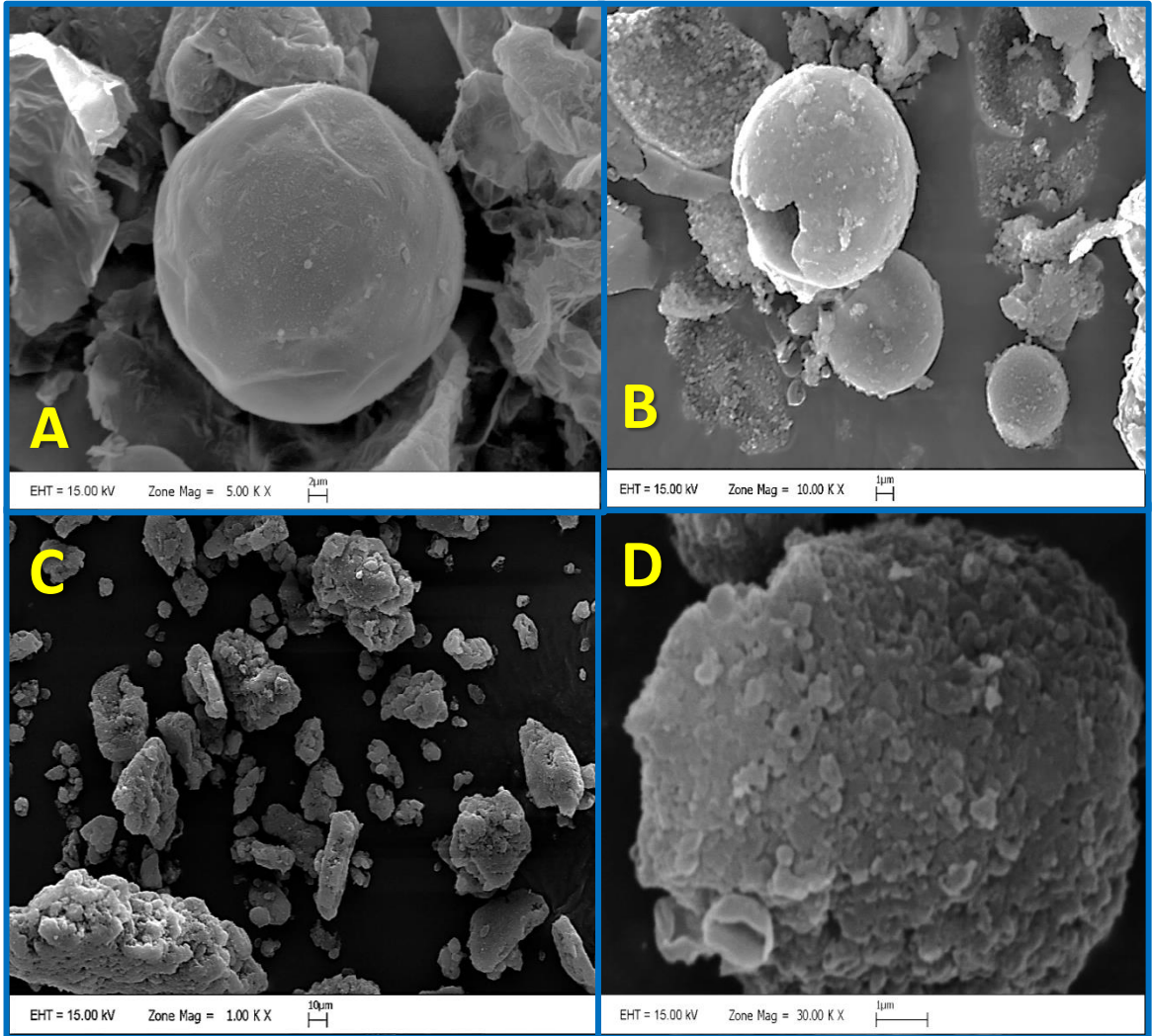


Şekil 4.23. %20 permethrin içeren 37 B sistemine ait Şekil 4.12 de gösterilen C/1 resminin bir kesiti

Şekil 4.21 C/2 aynı örneğin 250000 büyütme ile 500 nm skalada incelendiği diğer resimdir. Bu resimde çok fazla büyütme yapıldığından net bir görüntü elde edilemedi fakat yine de kapsül oluşumundan söz edilebilir. Çok homojen olmamasına rağmen permethrinin partikül boyut dağılımı 100 nm ile 400 nm arasındadır. Etken madde oranı arttıkça partikül boyutunda ciddi bir değişme görülmedi ve kapsül yapıları da çok kararlı değildi.

4.3.5.1. %10 Kekik yağı sisteminin (23B) ve %10 geraniol sisteminin (26A) MTMS modifikasyonu sonrası oluşan sistemler (33A ve 33B sistemleri)

Şekil 4.24. A) %10 kekik yağı içeren 23 B sistemi, 2 µm skala, 5000 büyütme. B) %10 Geraniol İçeren 26 A sistemi, 1 µm büyütme, 10000 büyütme, C) 23 B sisteminin MTMS ile modifikasyonu sonrası, 10 µm Skala, 1000 Büyütme D) 26 A sisteminin MTMS ile modifikasyonu sonrası, 1 µm Skala, 30000 Büyütme



Yapılan çalışmalar sırasında sentezlenen SiO₂ kapsülleri dış cephe boyası ile karıştırıldığında boyayı karıştırma aşamasında kurutmuştur. Bunu önlemek için bazı sistemler MTMS ile modifiye edildi. DLS analizinde mevcut sistemlerin partikül boyutu MTMS eklendikten sonrasında büyümüştü. SEM analizinde DLS de 23 B sisteminin partikül boyutu dağılımı 100 nm iken, modifikasyon sonra 1900 nm (1,9µm) olmuştur. SEM ile bu örnekler incelendiğinde MTMS sonrası kapsül oluşumu kayboldu ve yapıyı çevreleyen metil grupları hidrofobik bir ortam sağladığından suyun içerisinde yapı kararlı olmaktan çıkar ve alkoksit yapıları parçalanarak birbirleriyle birleşirler. A resminde modifikasyon yapılmamış %10 kekik yağı içeren 23 B sistemi mevcuttur. Partiküller birbirinden ayrı ve şekilleri küreseldir. Bununla birlikte modifikasyon sonrası bir resim çekilmiştir. C resmi 23 B sisteminin MTMS modifiye edilmiş hali olan 33A sistemine aittir. Bu resimden de görüldüğü gibi tüm yapılar birbiri ile birleşerek aglomere olmuşlardır.

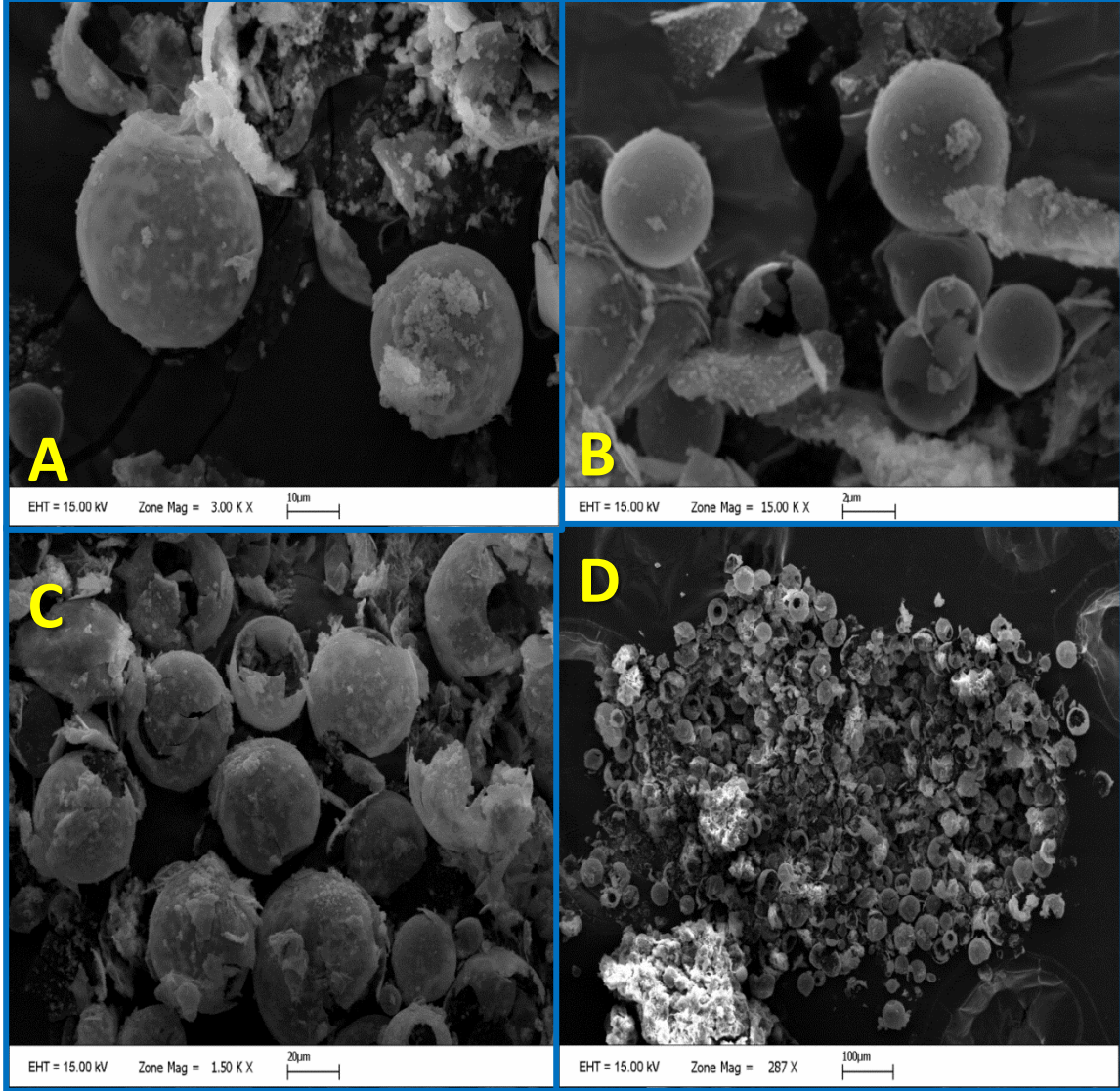
Aynı şekilde %10'luk 26 A geraniol sisteminin de modifikasyon sonrası partikül boyutunun büyüdüğü DLS analizi sırasında bulunmuştu. SEM analizinde de bu büyümenin kapsül boyutundaki büyüme olmadığı, aksine varolan kapsüllerin parçanıp birbirleriyle birleştiği görülmektedir.

MTMS modifikasyonu olan sistemler boya ile karıştırıldıktan sonra kovucu etkinlik testi için yaşlandırma yapılırken UV ışığı altında sıvı halde olan etken maddeler kaplama yüzeyinde görüldü. Bu yüzden MTMS ile çalışmalar DEET ve permethrin ile denenmedi.

Boya ile karıştırma esnasında oluşan kuruma problemi ise, boyaya sistemi ekmeden önce eklenen saf su ile çözüldü. Mevcut boya su bazlı olduğu için eklenen su viskozitesini düşürmüştür ve daha hızlı karışmasını sağlayarak yüzeyin kuruması önlenmiştir.

4.3.6. Kapsüllerin güne bağlı değişimleri

DEET ile yapılan çalışmalar sırasında DEET içeren çözeltiler kurutma ve yıkama sonrasında oda koşullarında bekletildi. %10 DEET etken maddesi içeren örneklerin farklı günlerde SEM görüntüleri alındı. Bu görüntüler ile günlere bağlı olarak kapsüllerin yüzey morfolojisinin ve şekillerinin nasıl değiştiği incelendi.

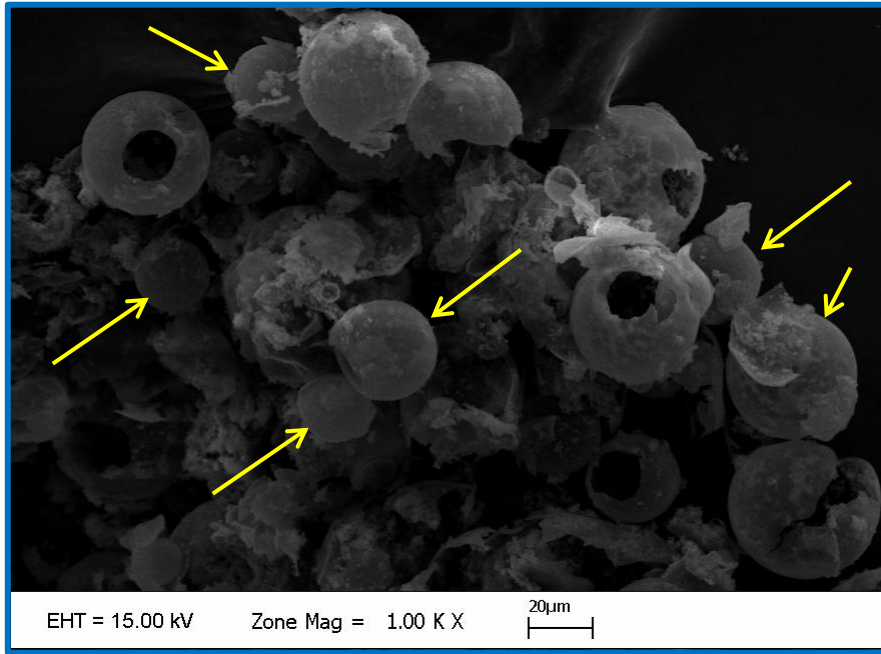


Şekil 4.25. %10 DEET İçeren Oda Koşullarında Boya İle Karıştırılmadan Bekletilirken Kapsüllerin Güne Bağlı Olarak Değişimleri A) 1. Gün B) 30. Gün C) 60. Gün D) 90. Gün

Şekil 4.25'te DEET etken maddesinin kapsülleri tekrar verilmiştir. Bu kez farklı günlerde sentezlenmiş kurutma yapıldıktan sonra oda koşullarında bekletilen kapsül sistemlerinin SEM görüntüleri karşılaştırıldı.

A resmine bakılacak olursa sentezlenip kuruduktan hemen sonra SEM analizinde görülen kapsüller vardır. B resmin de sentezlendikten sonra 30 gün boyunca oda koşullarında bekletilen kapsülasyon sistemi, C resminde 60 gün sonra analizi yapılan kapsül sistemi ve son olarak D resminde 90 gün sonra SEM ile görüntü analizi yapılan DEET sistemleri bulunmaktadır.

Şekillerden de anlaşılacağı gibi gün sayısı arttıkça sistemde kırılan veya parçalanmış kapsüllerin sayısı artmaktadır. D resminde %10 DEET etken madde kullanılarak hazırlanan sistemin 90 gün sonunda bile yapısında bir miktar parçalanmadan kalan küresel halde kapsüller bulunmaktadır. Parçalanmayan kapsüller aşağıdaki şekil 4.26'da sarı oklarla gösterilmiştir.



Şekil 4.26. %10 DEET içeren kapsül sisteminin oda koşullarında 90 gün bekledikten sonra alınan SEM görüntüsü, 20µm skala, 15000 büyütme

4.4. Kovucu etki testi

Kovucu etki testi için 4 farklı etken madde ile hazırlanan kapsülasyon sistemleri kullanıldı. Kekik yağının kovucu etkisini test etmek için %10 ve %15 oranlarında kekik yağı içeren ve %10 oranında TEOS içeren DLS sonucu partikül olduğu görülen sistemler kullanıldı. Aynı şekilde geraniol, DEET ve permethrinin de kovucu etkisini gözlemlemek için %10, %15 ve %20 oranlarında etken madde içeren ve %10 oranında TEOS içeren DLS ile partikülün olduğu belirlenen sistemler kullanıldı.

Her sistem hazırlandıktan sonra (24 saat içerisinde) boya çözeltisi ile karıştırıldı ve normal oda koşullarında kurumaya bırakıldı. 4 saat içinde boyanın ıslaklığının giderildiği ve 24 saat sonra boyanın tamamen kuruluğa ulaştığı görüldü.

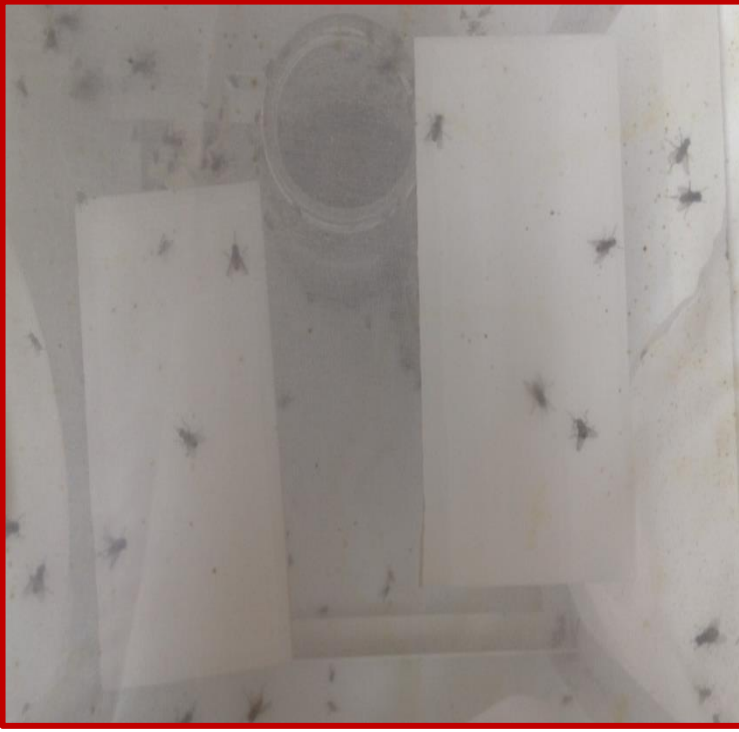
Gün kaybetmeden hazırlanan kaplamalar erginliğe ulaşmış sineklerin bulunduğu test ortamında teste tutuldu.

Bu test, sol- jel yöntemi ile sentezlenen kapsüllerin dış cephe boyasına karıştırılması ile hazırlanan kaplamaların kovucu etkinliğinin belirlemesi için kullanıldı. Sinek olarak *Musca domestica* (ev sineği, karasinek) türünün Varsak popülasyonu seçilmiştir. 22,5cm x 23 cm ebatlarında alüminyum levhadan oluşturulan küp şeklindeki çerçeveye sineklerin çıkmasını önleyecek tül geçirilmesi ile bir sinek kafesi ortamı oluşturulmuştur. Anlatımda yer alan test ortamının şekli aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.27. Kovucu etki test ortamı

İçerisinde yaklaşık 500 adet ergin ev sineği bulunan kafese aşağıda şekilde gösterildiği gibi bir tanesi kontrol grubu olacak şekilde yüzeyi hazırlanan farklı sistemlerle 120 µm kalınlığında kaplanan 7,50 cm x 15 cm ebatlarındaki fayanslar yerleştirildi. İçerisinde sineklerin tercih edebileceği herhangi başka bir faktör bulunmamaktadır. Şekilde görülen kavonoz ise sineklerin pupa halinden çıktıkları ortamdır. Bu konumlandırma ve standartlar sağlandığında 2,5 dakika süre ile her kaplama sinek kafesinin içerisinde bekletildi. Ve 2,5 dakika *sonrasında* kaplamanın yüzeyinde bulunan sinekler sayıldı.



Şekil 4.28. Test ortamına kaplamaların yerleştirilmesi

Farklı maddelerle ve oranlarla karıştırılan her kaplamadan ikişer adet yapıldı ve her ikisi de teste tabi tutuldu. Her kaplama üzerinde sayılan sinek sayılarının ortalaması alınarak standart sapmaları ve standart hataları hesaplandı. Kovucu etkinin yüzde cinsinden hesaplanması için aşağıdaki formül kullanılmıştır (Çetin vd 2012) (Erlor vd 2006).

$$PR = \frac{(N_c - N_t)}{(N_c + N_t)} \times 100$$

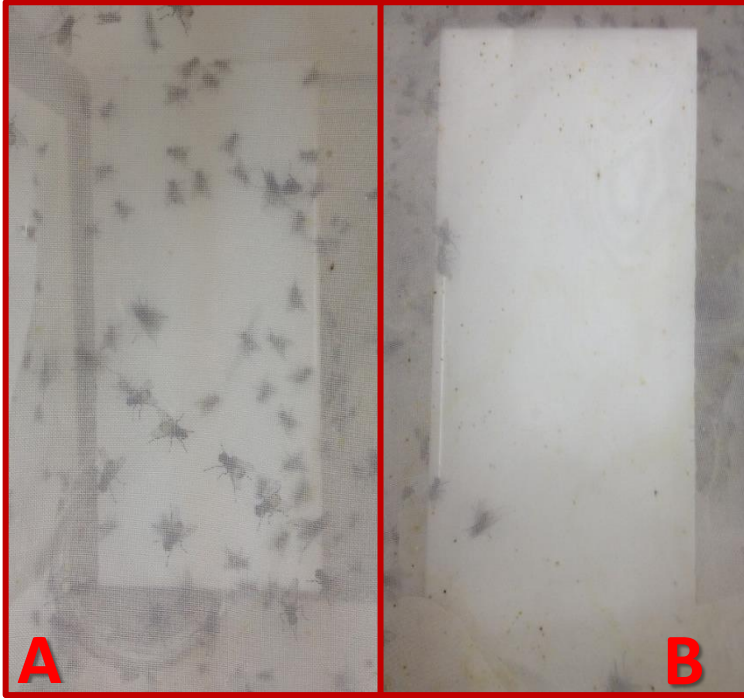
Yukarıdaki denklemde PR; yüzden kovuculuk (percent repellent), N_c ; kontrol grubuna ait sinek sayısı, N_t ; test edilecek gruba ait sinek sayısı olarak tanımlanır.

İlk yapılan gün (1. Gün) kovucu etkisi kontrol grubuna göre bulunan fayansların ilerleyen günlerdeki etkinliğini gözlemlemek için kaplamalar için yaşlandırma yapıldı.

Yaşlandırma İşlemi; Erichsen markasına ait Solarbox 1500 modelli solarbox cihazı ile yapıldı. Bu cihazın ölçümleri ISO 11 341, ASTM D 5071 ve UNI 9397 kalite ve kullanım belgelerine göre uygun olarak hazırlanmıştır. Bu yüzden kaplamalara yapılan yaşlandırmalar normal koşullardaki günlere uygun olduğu düşünülerek hesaplama yapılmış olup teste devam edilmiştir. Solarboxta bırakılan kaplamanın süreleri gerçek zamana göre hangi süreye denk düştüğü aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kaplamaların yaşlandırma süreleri

Solarbox'ta Geçen Süre	Yaklaşık Gerçekte Geçen Süre
1 saat	72 saat
200 dk	10 gün (240 saat)
400 dk	20 gün (480 saat)
600 dk	30 gün (720 saat)
800 dk	40 gün (960 saat)
1000 dk	50 gün (1200 saat)
1200dk	60 gün (1440 saat)
1400 dk	70 gün (1680 saat)
1600 dk	80 gün (1920 saat)
1800 dk	90 gün (2160 saat)
2000 dk	100 gün (2400 saat)



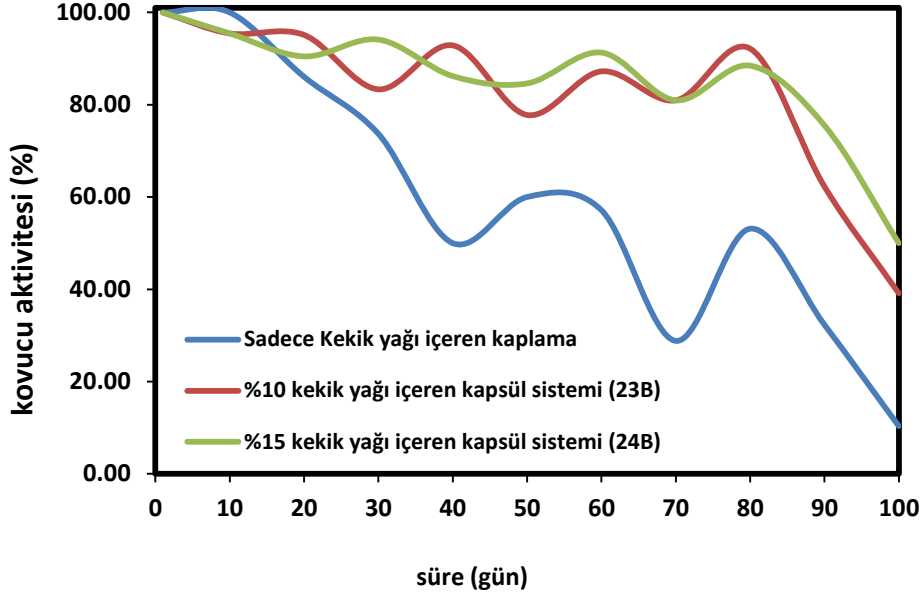
Şekil 4.29. Analiz sırasında alınan örnek görüntü a) kontrol grubu b) %10 deet içeren kapsüllü kaplamanın 50. gün denemesi

Şekil 4.29’da test yapılma aşamasında kontrol gurubu(A resmi) olan kaplama üzerine konan sineklerin genel bir görüntüsü verildi. B resminde ise etken madde kullanılarak boya kaplamasına kazandırılan kovucu etki gösterildi.

4.4.1. Kapsüllenmiş kekik yağının *Musca domestica*(ev sineği) ’ ya karşı kovucu etkisi

Çizelge 4.2. Kekik yağı kullanılarak hazırlanan sistemlerin stiren akrilik kopolimer katkılı su bazlı boya ile karıştırılarak musca domestica'ya karşı kovucu yüzde etkisi ve örneklerin standart hatası

SÜRE (GÜN)	Sadece Kekik yağı içeren kaplama (%)	%10 kekik yağı içeren kapsül sistemi (23B) (%)	%15 kekik yağı içeren kapsül sistemi (24B) (%)
1.Gün	100,00(±0,00)	100,00(±0,00)	100,00(±0,00)
10.Gün	100,00(±0,00)	95,45(±0,50)	95,45(±0,50)
20.Gün	86,05(±0,50)	95,12(±0,50)	90,48(±0,00)
30.Gün	73,68(±0,50)	83,33(±0,50)	94,12(±0,50)
40.Gün	50,00(±2,50)	92,86(±0,50)	86,21(±1,00)
50.Gün	60,00(±1,00)	65,52(±1,50)	84,62(±0,00)
60.Gün	57,14(±1,00)	87,23(±1,50)	91,30(±1,00)
70.Gün	28,81(±7,50)	80,95(±1,00)	80,95(±1,00)
80.Gün	53,13(±1,50)	92,16(±0,00)	88,46(±0,50)
90.Gün	32,31(±1,00)	62,26(±2,00)	75,51(±1,00)
100.Gün	10,34(±3,50)	39,13(±2,50)	50,00(±1,00)



Şekil 4.30. Kekik yağının farklı oranlardaki kovucu etkisinin grafiksel gösterimi

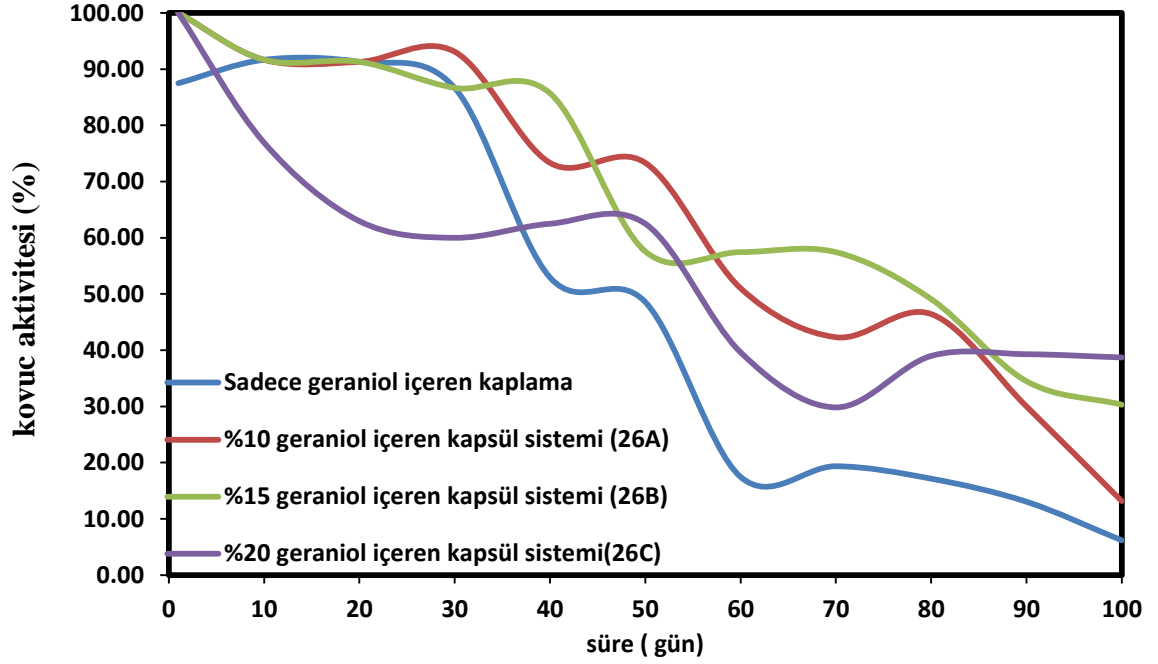
Çizelge 4.2’ de yapılan evsineğine karşı kapsüllü sistemlerin kovucu etkisinin sonuçları verilmiştir. İlk test kekik yağı ile yapıldı. 1.günden başlandı ve 100.güne kadar yapılan kaplamaların sinek kovucu özelliği test edildi. Kontrol grubu olarak herhangi bir sol- jel kapsül sistemi olmadan yalnızca etken maddenin boya ile karıştırılarak hazırlanan kaplama yüzeyi kullanıldı. Test grupları %10 oranında ve %15 oranında kekik yağı içeren kapsül sistemleridir. Her gruptan iki paralel örnek çalışılmıştır. Sonuçların ortalamaları ve standart sapmaları hesaplandı. Parantez içinde verilen rakamlar standart hatalarını gösterir.

23B sistemine bakıldığında ilk gün %100 kovucu etki göstermiştir. Gün sayısı arttıkça kovucu etkide bir azalma söz konusudur. 50. Günde ise kovucu etki %65’e kadar düşerken, 60. Günde tekrar %87 oranında kovuculuk göstermiştir. Analizde ki böyle değişiklikler sineklerin farklı günlerde kullanılmasından kaynaklanır. Genel olarak %10 kekik yağı içeren kapsüllerin etkinliği 100 gün sonucunda %39,12 ye düşmektedir. Yani kovuculuğunun %60’ını kaybetmiştir. 24 B sistemi ise 100 gün sonunda kovucu etkisini %50 oranında sağlamaktadır. Oysa kapsüllenmeyen kovucu boya karışımı sistem 100 gün sonunda sadece %10,34 oranında kovucu etki gösterdi.

4.4.2. Kapsüllenmiş geraniol'ün *Musca domestica* (ev sineği)' ya karşı kovucu etkisi

Çizelge 4.3. Geraniol Kullanılarak Hazırlanan Sistemlerin Stiren Akrilik Kopolimer Katkılı Su Bazlı Boya İle Karıştırılarak *Musca Domestica*'ya Karşı Kovucu Etkisi Ve Örneklerin Standart Hatası

SÜRE (GÜN)	Boya içerisinde sadece Geraniol içeren kaplama (%)	%10 geraniol içeren kapsül sistemi (26A) (%)	%15 geraniol içeren kapsül sistemi (26B) (%)	%20 geraniol içeren kapsül sistemi (26C) (%)
1.Gün	87,50(±0,50)	100,00(±0,00)	100,00(±0,00)	100,00(±0,00)
10.Gün	91,67(±0,50)	91,67(±0,50)	91,67(±0,50)	76,92(±1,50)
20.Gün	91,30(±0,50)	91,30(±0,50)	91,30(±0,50)	62,96(±0,50)
30.Gün	86,67(±1,00)	93,10(±0,50)	86,67(±1,00)	60,00(±2,50)
40.Gün	52,94(±1,00)	73,33(±1,00)	85,71(±1,00)	62,50(±1,00)
50.Gün	48,57(±0,50)	73,33(±0,00)	57,58(±1,50)	62,50(±0,00)
60.Gün	17,46(±1,00)	51,02(±1,00)	57,45(±1,00)	39,62(±1,00)
70.Gün	19,35(±1,50)	42,31(±1,50)	57,45(±2,00)	29,82(±1,00)
80.Gün	17,14(±1,50)	46,43(±0,50)	49,09(±0,00)	38,98(±1,00)
90.Gün	13,04(±5,00)	30,00(±0,50)	34,48(±1,50)	39,29(±2,50)
100.Gün	6,17(±3,00)	13,16(±5,50)	30,30(±0,50)	38,71(±2,50)



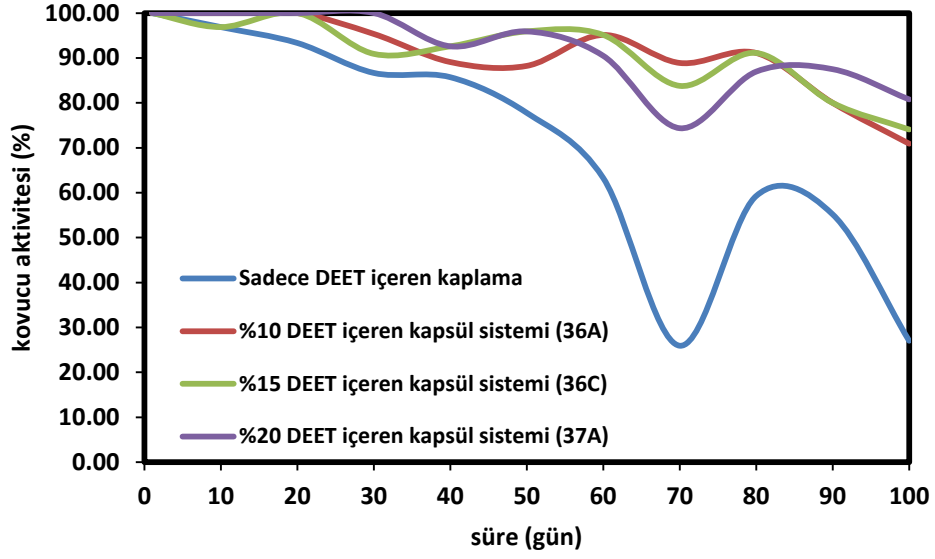
Şekil 4.31. Geraniolün farklı oranlardaki kovucu etkisinin grafiksel gösterimi

Geraniol ile yapılan çalışmada 3 farklı oran kullanıldı. Bunların tablo gösterimi Çizelge 4.3’ de verilmiştir. Grafiksel gösterimi ise Şekil 4.31’de verilmiştir. Bu bulgulara göre sistem hazırlanmadan sadece boya ile geraniol karıştırıldığında 100 gün sonunda %6,17 etkinliği kalmıştır. Kapsül sisteminin içerisinde yer alan etken maddelerin ise daha uzun süre kovucu etkisi vardır. 100 gün sonunda 26A sistemi %13,16, 26B sistemi %30,30, 26C sistemi %38,17 oranında kovuculuk göstermektedir.

4.4.3. Kapsüllenmiş DEET'in *Musca domestica* (ev sineği)' ya karşı kovucu etkisi

Çizelge 4.4. DEET Kullanılarak Hazırlanan Sistemlerin Stiren Akrilik Kopolimer Katkılı Su Bazlı Boya İle Karıştırılarak *Musca Domestica*'ya Karşı Kovucu Etkisi Ve Örneklerin Standart Hatası

SÜRE (GÜN)	Sadece DEET içeren kaplama* (%)	%10 DEET içeren kapsül sistemi (36A) (%)	%15 DEET içeren kapsül sistemi (36C) (%)	%20 DEET içeren kapsül sistemi (37A) (%)
1.Gün	100,00(±0,00)	100,00(±0,00)	100,00(±0,00)	100,00(±0,00)
10.Gün	96,88(±0,50)	100,00(±0,00)	96,88(±0,50)	100,00(±0,00)
20.Gün	93,33(±0,00)	100,00(±0,00)	100,00(±0,00)	100,00(±0,00)
30.Gün	86,67(±0,50)	95,35(±0,50)	90,91(±0,00)	100,00(±0,00)
40.Gün	85,71(±1,00)	89,09(±0,50)	92,59(±1,00)	92,59(±1,00)
50.Gün	77,78(±1,00)	88,24(±0,50)	95,92(±0,50)	95,92(±0,50)
60.Gün	63,27(±1,50)	95,12(±0,50)	95,12(±0,50)	90,48(±0,00)
70.Gün	25,93(±1,00)	88,89(±1,00)	83,78(±0,50)	74,36(±0,50)
80.Gün	59,26(±1,50)	91,11(±0,00)	91,11(±0,00)	86,96(±0,50)
90.Gün	55,17(±1,50)	80,00(±0,50)	80,00(±0,50)	87,50(±0,50)
100.Gün	27,03(±0,50)	70,91(±0,00)	74,07(±0,50)	80,77(±1,50)



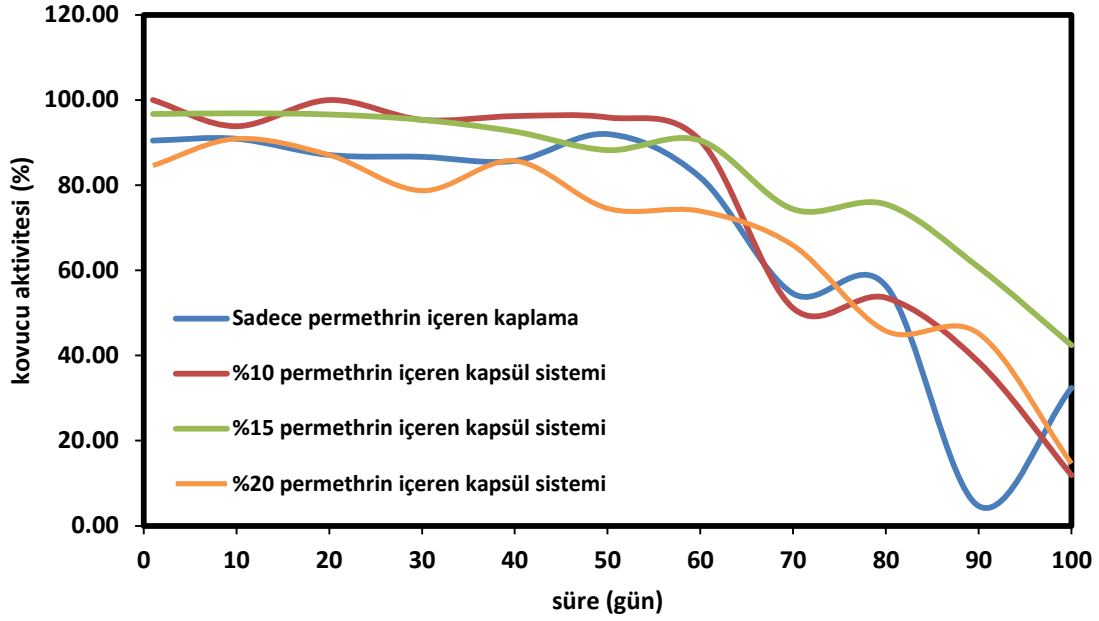
Şekil 4.32. DEET'in farklı oranlardaki kovucu etkisinin grafiksel gösterimi

DEET ile yapılan çalışmanın bulguları ise, çizelge 4.4'te tablosal, Şekil 4.32' de grafiksel olarak verilmiştir. Bunlara göre, DEET'in %10 oranında hazırlanan kapsül sistemi 100 gün sonunda bile %70,91 oranında kovucu etkinlik göstermektedir. 100 gün sonra %15 oranında DEET içeren sistem %74,07 oranında ve %20 oranında DEET içeren sistem %80,77 kovuculuk gösterdi. Hiç kapsül sistemi hazırlanmadan direkt etken maddenin boya ile karıştırılması ile yapılan kaplamanın 100 gün sonra %27 kovuculuk gösterdiği görüldü.

4.4.4. Kapsüllenmiş permethrinin *Musca domestica* (ev sineği) ' ya karşı kovucu etkisi

Çizelge 4.5. Permethrin kullanılarak hazırlanan sistemlerin stiren akrilik kopolimer katkılı su bazlı boya ile karıştırılarak musca domestica'ya karşı kovucu etkisi ve örneklerin standart hatası

SÜRE (GÜN)	Sadece permethrin içeren kaplama* (%)	%10 permethrin içeren kapsül sistemi (36B) (%)	%15 permethrin içeren kapsül sistemi (36D) (%)	%20 permethrin içeren kapsül sistemi (37B) (%)
1.Gün	90,48(±1,50)	100,00(±0,00)	96,72(±0,50)	84,62(±0,50)
10.Gün	90,91(±0,50)	93,85(±1,00)	96,88(±0,50)	90,91(±0,50)
20.Gün	87,10(±2,00)	100,00(±0,00)	96,61(±0,50)	87,10(±1,00)
30.Gün	86,67(±0,50)	95,35(±0,50)	95,35(±0,50)	78,72(±0,50)
40.Gün	85,71(±1,00)	96,23(±0,50)	92,59(±1,00)	85,71(±0,00)
50.Gün	92,00(±1,00)	95,92(±0,50)	88,24(±0,50)	74,55(±0,50)
60.Gün	81,82(±2,00)	90,48(±1,00)	90,48(±0,00)	73,91(±0,00)
70.Gün	54,55(±2,00)	51,11(±1,50)	74,36(±0,50)	65,85(±1,50)
80.Gün	56,36(±3,00)	53,57(±3,00)	75,51(±1,00)	45,76(±1,00)
90.Gün	4,65(±4,50)	38,46(±2,00)	60,71(±0,50)	45,16(±1,50)
100.Gün	32,39(±2,00)	11,90(±4,50)	42,42(±2,50)	14,63(±3,50)



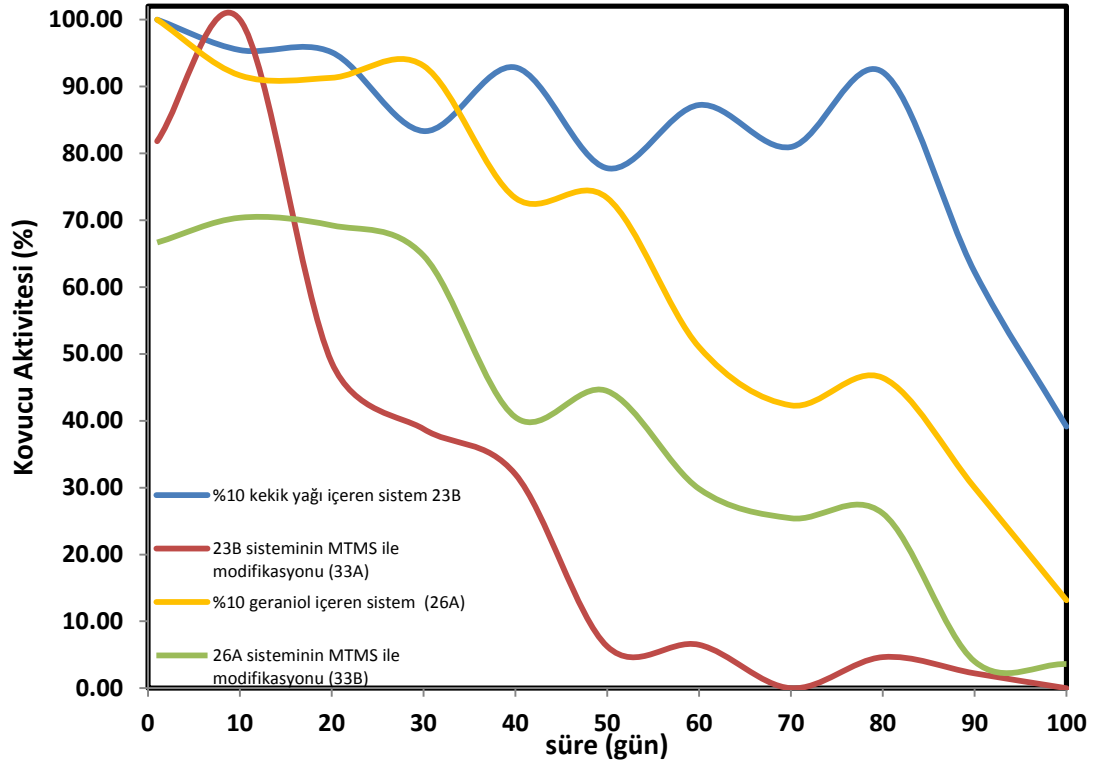
Şekil 4. 33. Permethrinin farklı oranlardaki kovucu etkisinin grafiksel gösterimi

Son çalışılan etken maddenin kovuculuk etkisi ise çizelge 4.5'te verilmiştir. Ayrıca grafiksel gösterimi Şekil 4.24' de verilmiştir. DEET kadar etkin olmasa da 100. Günde 36B sistemi %11,9, 36 D sistemi %42,42 ve 37B sistemi %14,63 oranında kovuculuk göstermektedir. Etken maddenin oranı artıkça genellikle kovuculuk etkinliği artmaktayken permethrin sisteminde bunun aksi bir durum söz konusudur. Çünkü %15 permethrin içeren sistemin kovuculuğu %40 iken %20 permethrin içeren kapsül sisteminin kovuculuğu %14,63 bulundu.

4.4.5. Kekik yağı ve geraniol içeren sistemlerin mtms ile modifikasyonu sonrası kovucu etkisi

Çizelge 4.6. Kekik yağı ve geraniol içeren sistemlerin mtms ile modifikasyonu sonrası kovucu etkisi

SÜRE (GÜN)	%10 kekik yağı içeren sistem (23B) %	23B sisteminin MTMS ile modifikasyonu (33A) %	%10 geraniol içeren sistem (26A) %	26A sisteminin MTMS ile modifikasyonu (33B) %
1.Gün	100,00(±0,00)	81,82(±0,50)	100,00(±0,00)	66,67(±0,50)
10.Gün	95,45(±0,00)	100,00(±0,00)	91,67(±0,50)	70,37(±1,00)
20.Gün	95,12(±0,50)	48,72(±0,00)	91,30(±0,50)	69,23(±1,00)
30.Gün	83,33(±0,50)	38,78(±0,50)	93,10(±0,50)	64,71(±1,00)
40.Gün	92,86(±2,50)	32,00(±2,50)	73,33(±1,00)	40,54(±0,50)
50.Gün	65,52(±1,00)	6,25(±1,00)	73,33(±0,00)	44,44(±1,00)
60.Gün	87,23(±1,00)	6,49(±2,00)	51,02(±1,00)	29,82(±1,00)
70.Gün	80,95(±7,50)	0,00(±2,50)	42,31(±1,50)	25,42(±2,00)
80.Gün	92,16(±1,50)	4,65(±0,50)	46,43(±0,50)	26,15(±4,00)
90.Gün	62,26(±1,00)	2,22(±1,00)	30,00(±0,50)	4,00(±2,00)
100.Gün	39,13(±3,50)	0,00(±4,50)	13,16(±5,50)	3,61(±1,00)



Şekil 4.34. MTMS modifikasyonu sonucu sistemlerin kovucu etkisinin grafiksel gösterimi

Çizelge 4.6 ve Şekil 4.34'te MTMS ile sadece kekik yağı ve geraniolün %10 oranında içerdikleri kapsüllerin yüzeyi modifiye edildi. Modifikasyon sonrasında ise sinek kovucu etkinliğinin daha düşük hatta kekik yağının modifiye edilmiş halinde 100. Günde hiçbir kovuculuk görülmemiştir. Geraniol normalde 100. Günde %13,16 kovuculuk gösterirken MTMS modifikasyonu sonrasında kovuculuk etkisi %10 daha düşerek %3 bulundu.

5. TARTIŞMA

Tez çalışmasında sinek kovucu etken madde olarak birisi uçucu esansiyel yağ olan kekik yağı(origanum oil) olmak üzere dört farklı madde kullanıldı. En güçlü etkinliğe sahip DEET ve permethrin yanı sıra içerisinde bitkisel kaynaklı isopren kısmına sahip olduğu bilinen geraniol de kullanıldı.

Bu etken maddelerin kovucu etkisinin daha uzun süre devam etmesi için kapsülleme yöntemi kullanıldı. Mikrokapsülasyonu sentezlemek için sol- jel yöntemi ile SiO₂ ağları oluşturuldu daha sonra yağ fazı formunda bulunan etken maddeler CDAB surfektantı kullanılarak mikroemülsiyon yolu ile kapsülasyonun içine yerleştirildi.

Kekik yağının oranları %10 ve %15 çalışıldı. Daha fazla oranlar denendi ancak kapsüllemesi olumsuz oldu. Diğer etken maddeler ile %10, %15 ve %20 oranlarında çalışıldı. Ön denemelerde TEOS oranı %10, %20 ve %30 denenmesine rağmen en ideal sistemlerin %10 TEOS kullanılarak olduğu görüldü. Su içinde yağ (Y/S) emülsiyonlarında kararlı bir yapı oluşturmak için yağ fazının miktarının su fazının miktarından küçük olması gerekmektedir. Ne kadar yağ fazının oranı az ise, emülsiyon oluşumu o kadar kararlı olur. TEOS etken madde ile karıştırılarak yağ fazını oluşturduğundan oranının az olması emülsiyonu kararlı yapar. Ayrıca kapsül oluşumunda silika kürelerinin içerisinde yeterince dolması için TEOS oranı arttıkça etken madde oranının da belli bir aralıkta artması gerekir. Bu da maliyeti pahalı olan etken maddelerin daha fazla kullanılmasını gerektirdiğinden istemeyen bir durumdur. Bu sebeplerden dolayı tercih edilen TEOS oranı %10 olmuştur.

DLS bulgularına bakıldığında, etken madde oranının arttıkça kapsül boyutu arttığı görüldü. Çıkış maddesi olarak kullanılan TEOS'un hidroliz ve kondenze olup Si – O – Si ağları ve polisiloksan yapıları oluşturduğunu incelemek için Bruker Tensor 27 model FTIR spektrofometresi kullanıldı. Yine aynı örneklerin yüzey morfolojilerini görmek için SEM analizi LEO 1430 ve FEI NOVA NANOSEM cihazları ile yapıldı. SEM analizinde görülen kapsüller mikron boyutundadır ve burada da partiküllerin boyutunun etken madde arttıkça arttığı görülmektedir.

DLS ölçümlerine bakıldığında en küçük kapsülün DEET etken maddesi ile oluşturulduğu görüldü. Daha sonra permethrin ve kekik yağının partikül boyutları gelirken en büyük partikülleri geraniol sisteminin oluşturduğu belirlendi. Geraniolün yapısında bulunda hidrofilik – OH gurubundan dolayı dış fazı su, iç fazı yağ olan emülsiyon sisteminin boyutunun hidrofilik kısımların artmasından dolayı büyümektedir.

En kararlı, tüm partiküllerinin boyutunun birbirine yakın olduğu görülen sistemler ise %10 DEET etken maddesinin kapsüllendiği 36 A sistemidir.

Sentezlenen SiO₂ kapsüllerinin içerisine hapsedilen etken maddelerin, kapsül içerisine hapsedilmeden Stiren akrilik kopolimer bağlayıcı ajanı bulunan su bazlı boyaya karıştırılması ile hazırlanan etken maddelerden daha fazla süreleri kovucu etkiye sahip olduğu yapılan kovucu etki testinde görülmüştür.

Kekik yağının saf halde boya ile karıştırılmasından hazırlanan kaplama çözeltisinin *Musca domestica* L. türü varsak popülasyonu sineklere karşı 100 gün sonunda kovuculuğu %10 iken kekik yağının 23 B sisteminde kapsüllenmiş olarak kullanıldığı kaplamanın sinek kovuculuğu, %39 bulundu. %15 oranında kekik yağı içeren 24 B sisteminin, %50 sinek kovucu etkinliğe sahip olduğu görüldü.

Aynı şekilde geraniolün de TEOS çıkış maddesi kullanılarak SiO₂ ile kapsüllemesi kapsül sistemi olmadan geraniol saf bir şekilde boyaya karıştırılması ile hazırlanan kaplamaya göre kovucu etkinliği daha uzun süre devam etti. Normalde kapsüllememiş saf geraniolün 100 gün sonunda sinek kovucu etkinliği %6,17 bulundu. Çalışmalar da %10, %15 ve %20 geraniolün kapsüllemesi ile oluşturulan sırasıyla 26 A, 26 B ve 26 C sistemlerinin 1 günden 10 gün aralıklarla 100 güne kadar sinek kovucu etkinlikleri test edildi. Sonuç olarak, 26 A sistemi ilk gün %100 etki gösterirken, 100 gün sonra etkinliğini %13,16 'ya düşürdü. 26 B sistemi ilk gün %100 etki gösterirken, 100 gün sonra etkinliğini %30,30 a kadar; 26 C sistemi ise ilk gün diğerleri gibi %100 etki gösterirken 100 gün sonra kovucu etkinliğini %38,71 'e düşürdü.

Permethrin etken maddesinin uzun sürelerde etkinliği kekik yağına göre daha iyi iken geraniolden düşük çıkmıştır. Ayrıca kekik yağı, geraniol ve DEET'in etken madde miktarları artıka kovuculuk etkileri daha uzun süre ve daha kuvvetli olmuştur. Buna ek olarak kapsüllemenin kovuculuğu gün olarak artırdığı görüldü. Ancak permethrin ile yapılan çalışmalarda bu şekilde bir artıştan söz edilemez. Çünkü %10 permethrin içeren kaplamaların kovuculuğu 100 gün sonunda %11,90 oranında iken içerisinde kapsül bulunmayan sadece saf permethrin bulunan kaplamaların kovuculuğu ise %32,39 çıkmıştır. Bunun sebebi permethrin kapsüllerinde bulunan büyük açık delikler olabilir. Ayrıca kapsüllemiş permethrin sistemleri kendi aralarında da farklılık göstermektedir. %15 oranında permethrin içeren 36 D sisteminin 100 gün sonunda kovuculuğu %42 iken, %20 oranında permethrin içeren 37 B sisteminin 100 gün sonunda kovuculuğu %14,63 bulundu. Bunun nedeni ise; SEM analizinde de görüldüğü gibi kapsüllerin düzgün küresel yapıda olmamaları ve küresel yapının üzerinde belirsiz açıklıklarının olmasıdır. Bu açıklıklardan dolayı salınım hızlanmış ve permethrinin daha uzun süre kovucu etki göstermesini engellemiştir.

Kovucu etki testi sonrasında en başarılı kapsül sistemi en uzun süre kovuculuğa sahip olan DEET ile yapılanlardır. DEET kimyasalı mevcut etken maddeler içerisinde en etkili olan iken, kapsüllendikten sonra bu etkinliğini daha uzun günlerde göstermiştir. Solarbox ile hesaplanmış saat boyunca yaşlandırma yapılan kaplamalar 100. günde etkinliklerinin %30-%20 oranlarını kaybettiler. DEET içerekl sistemlerin SEM analizinde görüntülerine bakıldığında boyutları yaklaşık 100 nm ile 200 nm arasında gözlemlendi. Kekik yağı, geraniol ve permethrin etken maddelerin kapsül boyutları ise mikron boyutunda olup salınımları daha hızlı olmuştur. Bu sebepten partikülün boyutu büyüdükçe kapsül yüzeyindeki alan arttığından içerisindeki etken madde salınımı daha küçük kapsüllere göre daha hızlı olmaktadır. DEET sistemlerinin SEM resimlerinde görüldüğü gibi kapsüllerin boyutu homojen dağılmıştır. Ve kapsüller kapalı şekildedir bu da daha uzun sürelerde etkinliğini korumasına sebep olmuştur.

Ek olarak deney aşamasında kekik yağı ve geraniolün hazır kapsül sistemleri boya ile karıştırıldığında boyayı kuruttuğu için yüzey modifikasyonu yapıldı. SiO₂ yüzeyleri MTMS ile modifiye edildi. Bunun sonucunda mevcut sistemlerin partikül boyutunun büyüdüğü görüldü. Gerçekte partikül boyutunda bir büyüme olmayıp, MTMS ile modifikasyon sonucunda silika yapısında hidrofobikliğin artışından dolayı bir parçalanma olmuştur. Bu parçalanma sonrası kapsüller Şekil 4.15 in C ve D resimlerinde görüldüğü gibi aglomere olmuşlardır. Bu yüzden DLS ölçümlerinde normalde 100 nm olan %10'luk kekik yağı sisteminin (23B) modifikasyon sonrasında 1,9 µm olduğu görüldü. Aslında 1,9 µm olarak ölçülen boyut aglomere olmuş kekik yağı içerikli kapsüllere aittir. Kovucu test sonucunda görüldü ki MTMS modifikasyonu sistemin uzun süreli etkinliğini engellemiştir. Modifiyesiz kapsülleri olan 23B sisteminin 100 gün sonunda etkinliği %39,13 iken modifikasyon sonucu hazırlanan %10 kekik yağı içerikli 33 A sisteminin kovucu etkinliği 100. günde test edildiğinde bulunamadı. Benzer sonuçlar 26 sisteminin MTMS ile modifikasyonu sonucunda da görüldü. 26 A sisteminin ilk gün kovucu etkinliği %100 iken, 100 gün sonra %13,6' dır. Fakat Geraniol sisteminin modifiye edilmiş hali 33 B sistemi sinek kovucu teste ilk gün %66,67 oranında etki gösterdi ve 100 gün sonunda bakıldığında 33 B sisteminin kovucu etkisi %3,61 görüldü. MTMS ile parçalanan ve aglomere olan partiküller içerisindeki etken maddeyi tutamadıklarından ilerleyen günlerde etkinlik sağlayamamışlardır.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında insanların yaşam kalitesini etkileyen ev sineklerinin sosyal ortamlardan uzaklaştırılması için sinek kovucu maddelerin boya ile karıştırılıp dış ve iç cephelerde kullanılması hedeflenmiştir. Sinek kovucu aktif maddelerin rezidüel etkisini artırmak için mikroemülsiyon yöntemi ile kapsülleme yapıldı. Kapsülün kabuk kısmının inert ve sert olması için inorganik silika ağı sol – jel yöntemi ile başarılı şekilde oluşturuldu.

Çalışma sırasında kapsülleme IR spekturumu ile takip edildi. Bu takip, aktif maddelerin karakteristik piklerinin zamanla kayması ve siloksan piklerinin artması sayesinde yapıldı. Mikroemülsiyon oluştuğuna karar verilen sistemlerin, DLS ve SEM analizi ile partikül boyutları ve morfolojileri belirlendi. Kekik yağı, geraniol, DEET ve permethrin maddelerinin oluşturduğu partikül boyutunun farklı olduğu ve aktif madde oranı arttıkça kapsül boyutlarının arttığı görüldü. Ek olarak tüm etkin maddelerin oluştuğu kapsül şeklinin küresel olduğu SEM analizinde görüldü.

Başarılı olan sistemler su bazlı dış cephe boyasının içine %9 oranında eklendikten sonra kaplamaları yapıldı. Kaplamaların repellent etkisi biyolojik *musca domestica L.* türüne karşı 100 güne kadar test edildi. 100 gün sonunda içinde kapsül sistemi olmayan kaplamaların kovucu etkileri önemli oranda düşerken, kapsüllenen aktif maddelerle yapılan kaplamaların aktiviteleri daha uzun süreli yüksek oranda devam etti.

Kaplamalar kendi aralarında karşılaştırıldığında repellent etkisi en uzun süre devam eden DEET içereklili boya kaplamaları olarak saptandı. DEET içereklili kaplamaların arasında da en başarılı %20 oranında DEET içeren 37 A sistemi 100 günün sonunda %80, 77 kovucu etkinliğe sahiptir.

Bitkisel kaynaklı kekik yağı ve geraniolün repellent etkileri 100 günün sonunda kapsül içermeyen sadece aktif maddeyi içeren kaplamalara göre daha fazla çıkmıştır. Bu sonuçtan yola çıkarak kapsülleme yöntemi, esansiyel yağların uçuculuğunu geciktirdiği söylenebilir.

Tez çalışmasının sonucu olarak, silika kapsüllerin içine repellent kekik yağı, geraniol, DEET ve permethrin başarılı şekilde mikroemülsiyon yöntemi ile kapsüllendi. Kapsül sistemleri boya ile karıştırılıp, mevcut boyaya sinek kovucu özellik kazandırıldı. Bu özelliğin 100 güne kadar aktif şekilde devam ettiği analizler ile kanıtlandı.

7. KAYNAKLAR

- ARSHADY, R. 1989. Microspheres and microcapsules: A Survey of manufacturing techniques Part I Suspension crosslinking. *Polymer Engineering & Science* 29 (24): 1746-1758.
- ASPCA, 1986. Permethrin Hazards For Cats. *National Animal Poison Control Center*.
- AVNIR D., 2001. Said sunscreen active ingredient is in the form of sol-gel microcapsules containing at least one sunscreen compound, US 6238650 B1.
- BALDACCHINO F. 2012. The repellency of lemongrass oil against stable flies, tested using video tracking. *Parasite*, 20 (21): 21-22.
- BANCROFT W. D. 1913. Theory of emulsification, *Journal of Physical Chemistry*, 17 (6): 501 – 519.
- BANERJEE, S., PREMCHANDRAN, R., TATA, M.,JOHN, G., AKKARA, J. 1996. Polymer precipitation using a micellar nonsolvent : The role of surfactant polymer interactions and the development of a microencapsulation technique. *Ind. & Engineering Chemistry Research*, 35 (9): 3100-107.
- BARNARD, D.R, XUE, R. 2004. Laboratory evaluation of mosquito repellents against *Aedes albopictus*, *Culex nigripalpus*, and *Ochlerotatus triseriatus* (Diptera: Culicidae). *Journal of Medical Entomology*, 41 (4): 726–730.
- BISSINGER B.W., ROE R.M. 2010. Tick repellents: past, present, and future. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 96 (2): 63–79.
- BRINKER, C.J., SHERER, G.W. 1990. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. *Academic Press, Sol-Gel Science*, San Diego.
- BRINKER, J., ZHANG, Q., CAO, G. 1985. *Annual Review of Nano Research*, 1 (3): 1-79
- BROWN M., ADELAIDE A. 1997. Insect repellents: An overview Original Research Article *Journal of the American Academy of Dermatology*, 36 (2): 243-249.
- CAGLAR, O. 1999. The Preparation, Characterization and Sintering of Nanocrystalline Ceramics, Master of Science, Izmir Institute of Technology, *Materials Science and Engineering Department*, İzmir, Turkey.
- CARIS. C., 1990. Polymerization at the surface of TiO₂ pigments in emulsion-like system, *20th FATIPEC Conference Proceedings* 325–329.

- CARROLL J.F., J.P. BENANTE, J.A. KLUN, C.E. WHITE, M. DEBBOUN, J.M. POUND, W.DHERANETRA, 2008. Twelve-hour duration testing of cream formulations of three repellents against *Amblyomma americanum*, *Medical and Veterinary Entomology*, 22 (2):144-51.
- CARROLL J., SOLBERG, J.A. KLUN, M. KRAMER, M. DEBBOUN, 2004. Comparative activity of deet and AI3-37220 repellents against the ticks *Ixodes scapularis* and *Amblyomma americanum*(Acari: Ixodidae) in laboratory bioassays, *Journal of Medical Entomology*, 41 (2):249-54.
- CHRISTOPHE J., LINGGEN K., KIM S.F., SANDRINE C., JOHN V.H.. 2008. Sol-gel matrices for controlled release: from macro to nano using emulsion polymerization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 46 (3): 393-40.
- DAMGE, C., VRANCKX, H., BALSCHMIDT, P. 1997. P. Poly (alkyl cyanoacrylate) nanospheres for oral administration of Insulin. *Journal of Pharmaceutical Science*, 86 (12): 1403-09.
- DANIELSSON, I. and LINDMAN, B. 1981. *Colloids Surfaces*, A 3: 391.
- DEMİRSOY A. Yaşamın Temel Kuralları, Omurgasızlar/ Böcekler, ENTOMOLOJİ, Cilt – II/ Kısım- II, 9. Baskı.
- DISHLICH, H. 1985. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 73 (1-3): 599-612.
- ERLER F. ULUG I. YALCINKAYA B. 2006. Repellent activity of five essential oils against *Culex pipiens*. *Fitoterapia*, 77 (7-8): 491-494.
- FADEEV, A., HELMY, R. and MARCINKO, S. 2002. Self-Assembled Monolayers of Organosilicon Hydrides Supported on Titanium, Zirconium, and Hafnium Dioxides. *Langmuir*, 18:7521-7529.
- FRIBERG, S.E.; MANDELL, L.; LARSSON, M. J. 1969. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29 (4): 593- 744.
- GHOSH, S.K., 2006. Functional Coatings by Polymer Microencapsulation *Functional coatings*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 369 p.
- GRIFFIN, W.C. 1949. Classification Of Surface-Active Agents By "HLB" *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1 (5): 311-26.

- HEALTH CANADA, Consumer Product Safety, Re-evaluation Decision Document: Personal insect repellents containing DEET (N,N-diethyl-m-toluamide and related compounds).
- HORAK D., SEMENYUK, N., LEDNICKY, 2003. Effect of the reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl and glycidyl methacrylate in the presence of a ferrofluid. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 41: 1848-1863.
- JACKSON L. S., LEE K. 1991. Microencapsulation and the food industry. *Lebensmittel - Wissenschaft Technology*, 02 (02): 245-265.
- JANSSEN, J.M. NIJENHUIS, 1992. Encapsulation by interfacial polymerization I. The capsule production and a model for wall growth. *Journal of Membrane Science*, 65 (1-2): 59-68.
- JENSENIUS, M.A. PRETORIUS, F. CLARKE, B. MYRVANG, 2005. Repellent efficacy of four commercial DEET lotions against *Amblyomma hebraeum* (Acari: Ixodidae), the principal vector of *Rickettsia africae* in southern Africa, *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine*, 99 (9): 708-711.
- KANDIMALLA, V.B., TRIPATHI V.S., 2008. Immobilization of Biomolecules in Sol - Gels: Biological and Analytical Applications, Electrochemical Sensors, *Biosensors and their Biomedical Applications*, 16 (1): 503-529.
- KANEKO T., OKADA T., HATAKEYAMA R., 2007. DNA Encapsulation Inside Carbon Nanotubes Using Micro Electrolyte Plasmas, *Contributions to Plasma Physics*, 47 (1-2): 57-63.
- KEAWCHAOON L., YOKSAN R. 2011. Preparation, characterization and in vitro release study of carvacrol-loaded chitosan nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84 (1): 163-171.
- KOC S., OZ E., CETIN H. 2012. Repellent activities of some Labiatae plant essential oils against the saltmarsh mosquito *Ochlerotatus caspius* (Pallas, 1771) (Diptera: Culicidae). *Journal of Parasitology Research*, 110 (6): 2205–2209
- KULKARNI S.M., NAIK V.M., 1985. Laboratory evaluation of six repellents against some Indian ticks, *Journal of International Medical Research*, 82: 14–18.

- KUMAR, S. S. PRAKASH, M.P. KAUSHIK, K.M. 1992. Comparative activity of three repellents against the ticks *Rhipicephalus sanguineus* and *Argas persicus*, *Medical and Veterinary Entomology*, 6 (1): 47–50.
- MACKENZIE, J.D., 1998. Applications of sol-gel process. *Journal of Non- Crystalline Solids*, 100 (1-3): 162-168.
- MAJI, T., BARUAH, I., DUBE, S., HUSSAIN, M.R., 2007. Microencapsulation of *Zanthoxylum limonella* oil (ZLO) in glutaraldehyde crosslinked gelatin for mosquito repellent application. *Bioresource Technology*, 98 (4): 840–844.
- MATHOWITZ, E. LANGER R. 1987. Polyanhydride microspheres as drug carriers I. Hot melt microencapsulation. *Journal of Controlled Release*, 5 (1): 13-22.
- MERVOSH, T. L., 1995. Effects of starch encapsulation on clomazone and atrazine movement in soil and clomazone volatilization. *Weed Science*, 43: 445-453.
- MEYER, A. 1992. Perfume microencapsulation by complex coacervation, *Chimica*, 46 (4): 101-102.
- MOORES G., BINGHAM G., 2010. Compositions and Methods for Synergistic Manipulation of Plant and Insect Defenses US 2007/0042182 A2
- NAINAR S. M. 2011. Microencapsulation: Process, Techniques and Applications. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 2 (2): 475.
- NEDELEC, J. M. 2007. Sol-Gel Processing of Nanostructured Inorganic Scintillating Materials, *Journal of Nanomaterials*, 2007 (2): 1-8.
- NERIO L. S., JESUS O., STASHENKO E. 2010. Repellent activity of essential oils: A review, *Bioresource Technology*, 101(2010): 372–378.
- NIHANT N, STASSEN S., GRANDFILS C., JRRROME R., P. TEYSSIR, 1993. Microencapsulation by coacervation of Poly(lactide-co- glycolide). II Encapsulation of a dispersed aqueous phase, *Polymer International*, 32 (2): 171-176.
- NIHANT N., STASSEN S., GRANDFILS C., JRRRME R. , TEYSSIO P., GOFFINET G., 1994. Microencapsulation by coacervation of poly(lactide-co-glycolide) III.

- Characterization of the final microspheres. *Polymer International*, 34 (3): 289-299.
- OISHI R., UTAKA K., ONO K., OHKI M., YASUE T. 1993. Vermin-repellent microcapsules with slow-release potentiality, EP0348550 B1.
- ORAFIDIYA L. O. 2007. Determination of the required HLB values of some essential oils. *International Journal of Pharmaceutics*, 237 (1-2): 241–249.
- PARK B.S. CHOI W.S., K. SK, LEE S. 2002. Repellent activities of essential oils and monoterpenes against *Culex pipiens pallens*, *Journal of the American Mosquito Control Association*, 18 (4): 348-51.
- PARK, J.H, YE, M., PARK, K., 2005. Biodegradable polymers for microencapsulation of drugs, *Molecules*, 10 (1): 146-161.
- PATEL P.J. ; GARY A. GILDE; DEHMER P.G. MCCAULEY J.W. 2000. Transparent ceramics for armor and EM window applications. In: International Symposium on Optical Science and Technology. *International Society for Optics and Photonics*, 1-14.
- PATRICIA L, CLAUDIO S. 2008. House fly (*Musca domestica* L.) (Diptera: Muscidae) development in different types of manure Chilean *Journal of Agricultural Research*, 68 (2): 192–197.
- PERMETHRİN TEKNİK BİLGİ SAYFASI - Amerika Ulusal İlaç Bilgi Merkezi.
- PERSICO, P., CARFAGNA, C., DANICHER, L., FRERE, Y. 2005. Polyamide microcapsules containing jojoba oil prepared by interfacial polymerization. *Journal of Microencapsulation*, 22 (5): 471-486.
- PHALIPPOU, J. 2000. Sol-Gel: A Low temperature Process for the Materials of the New Millennium, *solgel.com*
- PICKETT J.A, LOGAN J.G, BIRKETT M.A, MORDUE A.J 2007. Pest repellent comprising geranylacetone WO 2007/099347 A2
- PRETORIUS A.M. JENSENIUS M. CLARKE F. Ringertz S.H. 2003. Repellent activity of DEET and KBR 3023 against *Amblyomma hebraeum* (Acari: Ixodidae), *Journal of Medical Entomology*, 40 (2): 245–248.

- RAMA D., T.C. SHAMI, K.U. BHASKER R. 2009. Microencapsulation Technology and Applications *Defence Science Journal*, 59 (1): 82-95.
- RUBIO F. RUBIO J. OTEO L. 1998. A Ft-Ir Study Of The Hydrolysis Of Tetraethylorthosilicate (TEOS) *Spectroscopy Letters*, 31(1): 199-219.
- SAKKA, S., KAMIYA K. 1982 The Sol-Gel Transition: Formation of Glass Fibers & Thin Films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48 (1): 31-46.
- SANCHEZ, C., LIVAGE, J. 1990. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New journal of chemistry*, 18 (10): 1007-1047.
- SANCHEZ, C. RIBOT, F. 1994. Design of hybrid organic –inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 18 (10): 1007-1047.
- SANCHEZ, L. 2007. Microencapsulation of phase change materials with a polystyrene shell. *Colloid and Polymer Science*, 285 (12): 1377-1385.
- SCHMIDT, H. 1988. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1): 51-64.
- SCHUBERT, U. HUSING, N. AND LORENZ, A. 1995. Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides *Chemistry of materials*, 7 (11): 2010-2027.
- SHAH D.O. 1979. Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery, ed. Proc. of Stockholm Symposium, *Plenum Press, New York*, 80 (1): 49 – 57.
- SJÖBLOM, J., LINDBERG, R., FRIBERG, S. E. 1995. Microemulsions — phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 65 125-287.
- SONENSHINE D.E., LANE R.S., NICHOLSON W.L., 2002. Prevalence of *Borrelia burgdorferi* Senu Lato Infection Among Rodents and Host-Seeking Ticks in South Carolina *Journal of Medical Entomology*, 39(1):198-206.
- STOECKENIUS, W., SCHULMAN, J.H., PRINCE L.M., 1960. The structure of myelin figures and microemulsions as observed with the electron microscope. *Colloid & Polymer Science*, 169 (1) :170-180.
- TADROS, T.F. 2013. Emulsion Formation, Stability, and Rheology, ISBN: 978-3-527-31991-6 1-24 pages.

- TAN B. and RANKIN S.E, 2005. Dual Latex/Surfactant Templating of Hollow Spherical Silica Particles with Ordered Mesoporous Shells, *Langmuir*, 21 (1) : 8180-8187.
- TENG Z., HAN Y., LI J., YAN F., YANG W., 2010. Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a sol-gel/emulsion approach *Microporous and Mesoporous Materials*, 127 (1-2): 67–72.
- TRAU D., RENNEBERG, R. 2003. Encapsulation of glucose oxidase microparticles within a nanoscale layer by layer film: immobilization and biosensor applications. *Biosens. Bioelectron*, 18 (12): 1491-499.
- TURNER C.W. 1991. Sol-gel Process-Principles and Applications, *Ceramic Bulletin*, 70 (9): 1487-1490.
- U.S. Environmental Protection Agency Pesticides: Topical & Chemical Fact Sheets: The Insect Repellent DEET, EPA.
- VATANSEVER, S. 2007. *Katı Oksit Yakıt Hücre Elektrolitlerinin Mikroemülsiyon Yöntemi Ile Nano Boyutta Hazırlanmaları, İstanbul*. Yüksek Lisans Tezi
- WINSOR, P.A. 1948. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. *Trans. Faraday Soc.*,44 (1): 376-398.
- XUE, A. ALİ, J.F. DAY R.D., 2007. Commercially available insect repellents and criteria for their use, 30 (1): 405–415.
- YAMAKAWA, I., TSUSHIMA, Y., 1992. Preparation of neurotensin analogue containing Poly (DL-lactic acid) Microsphere formed by oil in water solvent evaporation. *Journoul of Pharm. Science*, 81 (9):899-903.
- YANG G., WU J., XU G., YANG L. 2009. Improvement of catalytic properties of lipase from *Arthrobactersp.* by encapsulation in hydrophobic sol-gel materials. *Bioresource Technology*, 100 (19): 4311–4316.
- ZHANG H., SUN S. WANG, X. WU D. 2011. Fabrication of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and silica shell through interfacial polycondensation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 389 (1-3): 104– 117
- ZHANG H., WANG, X. WU D. 2010. Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal

conductivity and performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343 (1): 246–255.

ZHANG, M., NI, P. YAN, N. 1995. Effect of operation variables and monomers on the properties of polyamide microcapsules. *Journal of Microencapsulation*, 12 (4): 425-32.

8. EKLER

EK-1 Deneyler Sırasında Kullanılan Su Bazlı Boyanın Bileşenleri ve Oranları

	HAMMADDE ADI	%	KULLANIM AMACI
1	<i>SU</i>	15,25	
2	<i>KALGON</i>	0,20	Su sertliği giderici ve akışkanlık sağlayıcı
3	<i>MONO ETILEN GLIKOL</i>	0,80	Su tutucu, viskozite temin edici
4	<i>BODOXIN TX Kutu içi biocid</i>	0,20	Küf Önleyici
5	<i>CELLOSİZE QP.15.000</i>	0,20	Kıvam artırıcı özellik kazandırma
6	<i>ANTIFOAM XL</i>	0,25	Köpük Önleyici
8	<i>AQUADİS S 40</i>	0,58	Islatıcı ajan olarak sistemdeki tortuları yok etme, dispersiyonu sağlama
9	<i>POTASYUM KARBONAT</i>	0,13	pH düzenleyici
10	<i>TİTAN RUTIL CR 823</i>	18,00	pigment
11	<i>KALSİT UF 95</i>	12,00	dolgu malzemesi
12	<i>KALSİT 2 MIC</i>	13,00	dolgu malzemesi
13	<i>TEGOFÖB 1401</i>	0,50	hidrofoblaştırıcı ajan
14	<i>ORGAL PST 50 A Stren Akriik</i>	33,00	bağlayıcı ajan
15	<i>BERMODOL PUR 2102</i>	0,20	Pigmentlerin Homojen Dağılımı
16	<i>TEXANOL</i>	1,00	Boya Bileşenlerini Birleştirme
17	<i>BOYANIN KATI ORANI</i>	63,50	

ÖZGEÇMİŞ

Mesude TUNCER 1989 yılında Ermenek'te doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ermenek'te tamamladı. 2008 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2012 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2012 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen aynı üniversitede yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.