



Gül Kokusu İçeren Mikrokapsüller

Fethiye GÖDE*1, Kıymet KEBAPÇI

Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32200, Isparta

(Alınış Tarihi: 05.11.2013, Kabul Tarihi: 24.01.2014)

Anahtar Kelimeler

Mikrokapsül,
Kompleks koaservasyon,
Gül, Jelatin-arap zamkı

Özet: Bu çalışmada, kompleks koaservasyon metodu ile jelatin- arap zamkı duvar materyaline sahip çekirdek materyali gül esansı olan mikrokapsüller üretilmiştir. Çekirdek materyalinin değişimi, esansın markası, polimer oranları, yüzey aktif madde miktarları, yüzey aktif maddenin cinsi, çapraz bağlayıcının cinsi ve miktarı, karıştırıcının tipi ve cinsi, çözelti pH'ı ve proses süresi gibi parametrelerin mikrokapsüllenmeye olan etkileri araştırılmıştır. Kokulu mikrokapsül üretimi için en uygun çekirdek materyalinin gül esansı, çapraz bağlayıcının glutaraldehit ve en uygun polimer oranlarının 1:1 olduğu belirlenmiştir. Üretimi yapılan mikrokapsüllerin morfoloji ve oluşumları optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Ayrıca gül kokusunun kapsüllenmesini açıklama ve mikrokapsüllerin yapısını kimyasal olarak incelemek için fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA), gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) analizleri uygulanmıştır.

Microcapsules Containing The Essence of Rose

Keywords

Microcapsule,
Complex coacervation,
Rose, gelatin- gum arabic

Abstract: In this study, microcapsules with gelatin and gum arabic shell and essence of rose core material were prepared by complex coacervation. The effects of the parameters such as core material type, essence brand, polymer ratio, surfactant quantity and type, cross-linker quantity and type, mixer quantity and type, pH of solution and processes time on microencapsulation were investigated. Essence rose as the most suitable core material, glutaraldehyde as the most suitable cross-linker and 1:1 as the most suitable polymer ratio were determined for flavor microcapsule production. Morphology and formation of microcapsules were investigated by optical microscope and scanning electron microscopy (SEM). In addition fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis were carried out to explain the microencapsulation of rose essence and investigate the microcapsule structure chemically.

1. Giriş

Mikrokapsülleme, bir katı partikülün, sıvı damlasının veya gaz kabarcığının bir film tabaka oluşturacak maddeyle kaplanmasıdır (Çimen, 2007). Mikrokapsül, polimerik bir duvar ve bu duvar içerisinde hapsedilmiş sıvı maddesinden oluşur.

Mikrokapsüller maddelerin mikroskobik seviyede depolanmasını sağlar. Mikrokapsülleme işleminin tamamı esasen birbirinden ayrı üç farklı süreci kapsar. İlk süreç, içerdeki materyalin etrafında bir duvar katmanı oluşturmaktır. İkincisi, içerideki materyalin oluşturulan bu dış duvar katmanından dışarı çıkışını engellemektir. Yanı sıra, dış duvar

katmanı içerideki materyale zarar verebilecek istenmeyen materyallerin içeri girişini de engellemelidir. İçerideki materyali dışarıya doğru zaman başlangıcında ve doğru oranda almak ise üçüncü süreç esnasında gerçekleşir (Erikçi, 2010).

Kokuların mikrokapsüllemesi ise kokunun saklanması amacının yanında var olan kokunun uzun süre kullanılması, çevresel bozunmaya karşı dengeleme, sıvı parfümün katılaşma sayesinde kolay kullanımı, kokunun korunması ya da kokunun yavaş salınması amacı ile gerçekleştirilir (Park et al, 2001; Övez ve Yüksel, 2002).

* İlgili yazar: fethiyegode@sdu.edu.tr

Eczacılıkta, sağlıkla ilgili ilaç, vitamin, krem, kozmetik gibi bütün ürünlerde, mikrokapsüller son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır (Övez ve Yüksel, 2002). Günümüzde parfümlerin oksidasyona karşı korunmasında kokulu-parfümlü eşyalarda, basınca hassas kaplama kâğıtlarında, daktilo şeritlerinde, fotoğraf malzemelerinde, gıda ürünlerindeki tat ve koku verici maddelerde, tarımda ilaçlamada, böcek ilaçlarında, yavaş salgılanması istenen gübrelerde, boya malzemelerinde, tütün ürünlerinde, korozyon inhibitörlerinin ve canlı hücrelerin kapsüllemesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır (Övez ve Yüksel, 2002).

Genel olarak mikrokapsülleme yöntemi fiziksel ve kimyasal kapsülleme olarak ikiye ayrılır (Çimen, 2007). Ancak günümüzde fiziksel yöntemler fiziko-kimyasal (koaservasyon (basit koaservasyon, kompleks koaservasyon), fotoelektrolit çok tabaka ile enkapsülasyon, süper kritik akışkanların hızlı genişmesi ile polimer enkapsülasyonu) ve fizikomekanik yöntemler (eş-ekstrüksiyon, sprey kurutma, akışkan yataklı teknoloji, eğirme diski) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Mikrokapsül üretiminde kimyasal yöntemler ise konvansiyonel emülsiyon, miniemülsiyon, mikroemülsiyon, ters emülsiyon, dispersiyon, polikondenzasyondur (Alay, 2010).

Polimer-polimer fazının beraberce ayrıldığı koaservasyon metodu, suda çözünmeyen yağların kaplanması yani kapsüllemesinde en uygun yöntem (Övez ve Yüksel, 2002) olduğundan bu çalışmada kompleks koaservasyon metodu ile mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için yağ fazı dediğimiz Isparta gülünden üretilen gül kokusu, duvar malzemesi olarak seçilen polielektrolit çözeltisinin (jelatin-arap zımkı) içinde karışarak suya yağ emülsiyonu oluşturulmuştur. Uygun pH ayarı ile yağ fazının etrafı kaplanarak kapsül oluşumu sağlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Mikrokapsül Üretimi

% 8-12,5 (a/v) ağırlığındaki 1. polimer çözeltisi (jelatin) manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1500 rpm' de karıştırılmaya başlandıktan sonra polimer çözeltisine eşdeğer oranda gül esansı eklenir. Karışıma sodyumdodesil sülfat (SDS) çözeltisi damla damla ilave edilir ve emülsiyon oluşturulur. Emülsiyon oluşturulduktan 15 dakika sonra % 8-12,5 (a/v) ağırlığındaki duvar materyali olarak 2. polimer çözeltisi olan Arap zımkı ilave edilerek yaklaşık 15 dakika karıştırılmaya bırakılır. Bu sürenin sonunda karışımın pH'ı asit ilavesi ile 4-4,5 arasına getirilir. Bundan sonra manyetik karıştırıcının devri yaklaşık 500 rpm'e düşürülür. Karışımın seyrilmesi için saf su ilave edilir. Çapraz bağ oluşumu için glutaraldehit veya formaldehit çapraz bağlayıcı ilavesi yapılır.

Karışım, içinde soğuk saf su bulunan başka bir reaktöre aktarılır. Bir saat boyunca bu şekilde aynı devirde karıştırılmaya bırakılır. Bir saatin sonunda karışımın pH'ı baz ilavesi ile 9-11 arasına ayarlanarak bir saat daha karıştırılmaya bırakılır. Bir saatin sonunda işleme son verilerek oluşan kapsüller süzülerek ayrılır, toplanır, yıkanır ve kurumaya bırakılır (Kebapçı, 2012). Şekil 1.'de pH değişimi ile oluşan mikrokapsüllerin genel oluşumu yer almaktadır.

3. Bulgular

Kompleks koaservasyon metodu ile çekirdek materyali gül esansı, duvar materyalleri jelatin ve arap zımkı olan mikrokapsüller üretilmiştir. Gül esansı miktarı, farklı işletmelerin hazırladıkları gül esansları, duvar materyallerinin birbirine oranı (polimer oranları), çapraz bağlayıcı miktarı ve çapraz bağlayıcı cinsinin değişimi, karıştırıcının tipi ve karıştırma hızları, yüzey aktif madde miktarları, pH değişimi ve zaman gibi birçok parametrenin değiştirilmesi ile mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir.

Çekirdek materyali olarak gül yağı kullanılarak yapılan deneylerde değişik oranlarda mikrokapsül üretimi yapılmaya çalışılmıştır. Fakat gül yağı ile gerçekleştirdiğimiz deneylerin SEM görüntülerinde küresel formda taneciklere rastlanmamıştır.

Gül yağıyla mikrokapsüller oluşturulamadığı için daha sonraki deneylerde çekirdek materyali olarak gül yağını kullanmak yerine daha küçük molekül yapısına sahip olan gül esansını kullanarak mikrokapsül üretimine devam edilmiştir. Şekil 2' de gül esansı ile gerçekleştirilen deneyin optik mikroskop görüntüsü yer almaktadır. Şekilden, üretilen mikrokapsüllerin küresel şekilde, yağ fazından farklı görünümde ve kapsüllerin içlerinin dolgun görünümde oldukları görülmektedir.

Mikrokapsül üretiminde formaldehit ve glutaraldehit olmak üzere iki farklı tür çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Formaldehit ve glutaraldehitin 3, 5, 7'şer mL alınarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda mikrokapsül üretimi için en uygun çapraz bağlayıcının glutaraldehit ve en uygun miktarın ise 3 mL olarak belirlenmiştir. Şekil 3' de 3 mL glutaraldehit kullanılarak gerçekleştirilen deneyin SEM görüntüsü yer almaktadır.

Şekil 3. 3mL glutaraldehit kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin SEM görüntüsü
Mikrokapsül üretiminde mekanik karıştırıcı, manyetik karıştırıcı, ev tipi mikser olmak üzere üç tip karıştırıcı denenmiştir.

Mekanik karıştırıcı ile deneyleri gerçekleştirdiğimizde kompleks oluşumu sağlanmış fakat kapsül formunda tanecikler görüntülenememiştir. Sadece mikser ile karıştırma işlemini gerçekleştirirken madde kaybı çok olduğu için tercih edilmemiştir. Sadece manyetik karıştırıcı kullanıldığında ise karıştırma hızı yeterli olmadığı için tercih edilmemiştir. Deneyde emülsiyon oluşumu mikser ile emülsiyon oluşumundan sonraki süreçte manyetik karıştırıcı kullanılarak mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.'de mikser ve manyetik karıştırıcı kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin SEM görüntüsü yer almaktadır.

Karıştırma hızının kapsül boyutuna etki ettiği, karıştırma hızı artırıldığında taneciklerin boyutunun küçüldüğü, hızı azaltıldığında ise tanecik boyutunun büyüdüğü literatürlerde yer almaktadır. Gül esansı içeren mikrokapsüllerin üretiminde karıştırma hızı yaklaşık 1500 rpm olarak çalışılmıştır.

Şekil 5.'da karıştırma hızı yaklaşık 1500 rpm olan mikrokapsüllerin SEM görüntüsü yer almaktadır. Mikrokapsüllerin SEM görüntüsü incelendiğinde şekil 5.'da tanecik boyutlarının 6-8 µm arasında değiştiği görülmektedir.

Kompleks koaservasyon yönteminde polielektrolitlerin (duvar materyali) zıt yüklü olacağı pH'nın ayarlanması büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden mikrokapsül üretiminin gerçekleştirilmesinde kullandığımız duvar materyalleri olan jelatin ve arap zamkının zıt yüklü olacakları pH aralığında çalışma yapılmıştır. Asit ilavesi ile beraber en uygun pH değeri iki farklı elektrolitin zıt yüklü olacağı 4-4,5 aralığı olarak belirlenmiştir ve bu bilgi literatürle de uyum içindedir (Thies, 2008).

Mikrokapsül üretiminde baz ilavesiyle birlikte reaksiyonun sonlandırıldığı 2. pH ayarında pH 6 ve pH 9 çalışılmıştır. Literatürde yer alan bilgilerden dolayı 2. pH ayarı farklı değerlerde çalışılmıştır. Yapılan deneylerin SEM görüntülerinde pH 6 ile gerçekleştirdiğimiz deneylerde mikrokapsüle ait küresel formda tanecikler gözlenememiştir. pH 9 ile gerçekleştirdiğimiz deneylerin SEM görüntülerinde ise küresel formda tanecikler gözlemlenmektedir. Şekil 6.' de pH 9 ile gerçekleştirilmiş deneyin SEM görüntüsü yer almaktadır.

Mikrokapsül üretiminde sodyum dodesil sülfat (SDS) yüzey aktif madde olarak seçilmiştir. Yüzey aktif madde miktarı olarak % 0,1- % 1 arasında çalışılmıştır. Mikrokapsül üretiminde, deneylerin SEM görüntülerinden yola çıkılarak en uygun SDS miktarı % 0,5 olarak belirlenmiştir. Şekil 7.' de yüzey aktif madde miktarı % 0,5 olan mikrokapsülün SEM görüntüsü yer almaktadır.

Mikrokapsülleme işleminde duvar materyallerinin (jelatin-Arap zamkı) birbirine oranları olan polimer oranları 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1 olarak çalışılmıştır. Mikrokapsül üretiminde, deneylerin SEM görüntülerinden yola çıkarak en iyi polimer oranı 1:1 (Şekil 9) olarak belirlenmiş ve bu polimer oranında çalışılarak üretimi yapılan mikrokapsüllerin SEM görüntüleri haricinde, optik mikroskop, GC-MS, TGA ve FT-IR analizleri yapılmıştır. TGA analizinde SEM görüntüsünden yola çıkarak kapsül formunda tanecikler 1:2 (Şekil 8) oranında da yer aldığı için bu orana sahip mikrokapsüllerinde TGA analizi yapılmıştır. Deneylerin SEM görüntüleri incelendiğinde en iyi kapsül oluşumunun polimer oranı 1:1 olarak alındığında oluştuğu görülmektedir.

Şekil 10-12'de üretilen mikrokapsül ve gül esansı, jelatin ve arap zamkına ait FT-IR spektrumundan aşağıdaki bilgilere ulaşılmıştır:

FT-IR analizi kompleks oluşturma hakkında kesin bir bilgi vermemektedir. Fakat kompleks oluştuğunda bazı bantların kaydığı gözlenmektedir. Şekil 10.'de üretilen mikrokapsülün ve gül esansının FT-IR spektrumu gösterilmektedir. Şekil 11. ve 12.'de jelatin ve arapzamkına ait FT-IR spektrumu gösterilmektedir. Şekil 10.'deki spektrumu incelediğimizde jelatin ve Arap zamkının spektrumlarında ~ 2800-2900 cm⁻¹ civarında olmayan bantlar mikrokapsülde ve güle ait spektrumunda yer almaktadır. Bu da ürettiğimiz maddenin içinde gül esansının varlığının ispatıdır. Mikrokapsülün spektrumuna bakıldığında ~ 1000 cm⁻¹'deki bant Arap zamkına ait banttir. Mikrokapsülün yapısına Arap zamkının girdiği görülmektedir. Ayrıca gülün parmak izi bölgesine, jelatin ve Arap zamkının parmak izi bölgesine baktığımızda gülün mikrokapsülün yapısına girdiğini söyleyebiliriz. Jelatin ve arapzamkına ait spektrumlarda yer alan pikler, mikrokapsüle ait spektrumda da bu piklerin kayarak yer aldığını görülmektedir.

Jelatin ve arapzamkına ait FT-IR spektrumları incelendiğinde bu spektrumlarda yer alan bazı bantların kayıp kompleks oluştuğu görülmektedir. Jelatinin fonksiyonel grubunda yer alan alkolün ortamda bulunan asitle reaksiyona girmesi sonucu esterleşme oluşmuştur. Bu pik mikrokapsülün FT-IR spektrumunda ~1600 cm⁻¹ de görülmektedir.

Mikrokapsüle ait spektruma bakıldığında 2356 cm⁻¹ da yapıda yer alan C=C bağlarını, 2856 cm⁻¹, 2923 cm⁻¹, 2963 cm⁻¹ yapıda yer alan C-H bağlarını, 1642 cm⁻¹ de ise yapıda yer alan C=O grubunu göstermektedir. Arap zamkına ait spektrum incelendiğinde ~3414 cm⁻¹ de görülen pikin OH gerilimine, ~2931 cm⁻¹ de görülen pikin C-H gerilimine, ~1610 cm⁻¹ de görülen pikin C=O gerilimine ait olduğu spektrumda görülmektedir. Jelatine ait spektrum incelendiğinde ~3500 cm⁻¹ de

görülen pikin yapıda yer alan OH bağına, ~1678 cm⁻¹ de yer alan pik topluluğunun yapıdaki C=O gruplarının varlığını göstermektedir (Kebapçı, 2012). Termogravimetrik analiz sıcaklık doğrusal olarak arttırıldığında analizi yapılan maddenin ağırlığını ölçmektedir. Yöntem numunenin ağırlık kaybına uğradığı sıcaklığı saptar. Bu kayıp örneğin bozulduğunu ya da buharlaştığını gösterir. Ayrıca, ağırlık kaybının olmadığı sıcaklık aralığını da gösterir. Bu da materyalin kararlı olduğu durumu ifade eder (<http://www.scribd.com>).

Şekil 13'de polimer oranı 1:1 olan mikrokapsülün, şekil 14'de polimer oranı 1:2 olan mikrokapsülün TGA diyagramları yer almaktadır.

Her iki diyagrama bakıldığında sıcaklığın yaklaşık 50°C den sonra madde miktarında azalma görülmektedir. Polimer oranı 1:2 olan mikrokapsülün TGA eğrisine bakıldığında sıcaklık arttıkça madde kaybının, polimer oranı 1:1 olandan daha fazla olduğu görülmektedir. Her iki TGA eğrisinde sıcaklık azaldıkça madde miktarının azaldığı görülmektedir.

Polimer oranı 1:1 olan mikrokapsüllerin GC-MS kromatogramına şekil 15'e bakıldığında gül esansında yer alan geraniol, geranyl acetate, nerol, eugenol gibi maddeler ile, gül esansının karakteristik koku oluşumuna büyük katkı sağlayan β -damascone, β -citronellol gibi maddelerin üretimi yapılan mikrokapsüllerin GC-MS kromatogramında yer aldığı gözlenmektedir. Bu da ürettiğimiz mikrokapsüllerde etken madde olan gül esansının varlığını ispatlamaktadır (Kebapçı, 2012).

4.Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, kompleks koaservasyon metodu ile çekirdek materyali gül esansı olan mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir. Mikrokapsülün duvar maddesi olarak jelatin ve Arap zıncı kullanılmıştır. Üretimi yapılan mikrokapsüllerin SEM, FT-IR, optik mikroskop, TGA, GC-MS analizleri yapılmıştır.

Farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin tanecik oluşumu, boyutları ve boyut dağılımları SEM ile analiz edilmiştir. Glutaraldehit çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen mikrokapsüllerin SEM görüntülerinde tanecik formunda yapılar oluştuğu belirlenmiştir. Üretilen mikrokapsüllerin tanecik boyutları 6-8 μ m arasındadır.

Duvar materyallerinin birbirine oranları (polimer oranları) 1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1 olarak çalışılmıştır. SEM görüntülerinden yola çıkarak mikrokapsüller için en iyi duvar materyali (polimer oranı) oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. Polimer oranı 1:1 olan mikrokapsüllerin GC-MS analizinde mikrokapsülün içinde gül esansına ait yapıların yer aldığı belirlenmiştir. Polimer oranları 1:1 ve 1:2 olan

mikrokapsüllerin TGA analizlerinde ise polimer oranı 1:2 olanın hemen hemen aynı sıcaklıklara varıldığında madde kaybının daha fazla olduğu belirlenmiştir. Çekirdek materyali olarak gül yağı kullanıldığında üretimi yapılan mikrokapsüllere ait SEM görüntülerinde tanecikli bir yapı gözlenmediği için çekirdek materyali gül esansı kullanılarak mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, kompleks koaservasyon metodu ile gül kokusu içeren mikrokapsül üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir.

Kaynaklar

Alay, S., 2010. Isıl Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Doktora Tezi, 203s, Isparta.

Çimen, E., 2007. Mikrokapsülleme Yöntemiyle Dokuma Kumaşlara Yeni Özellikler Katma Olanakları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 62s, İstanbul.

Erikci, T., Kalaoglu, F., 2010. Mikrokapsül Uygulanmış Kumaşı Chitosan ile Kaplamanın Mikrokapsüllerin Yıkama Dayanımı Üzerine Etkileri. İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi, 9(2), 135-146.

Kebapçı, Kıymet, 2012. Kokulu Mikrokapsüller. Süleyman Demirel Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Isparta.

Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S., 2006. Flavour Encapsulation and Controlled Release-a Review. International Journal of Food Science and Technology, 41, 1-21.

Övez, B., Yüksel, M., 2002. Parfümlerin Çapraz Bağlı Mikrokapsüllerden Yavaş Salgılanmaları. Ekoloji Dergisi, 43(10), 26-29.

Park, S., Shin, Y., Lee, J., 2001. Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Lemon Oil. Journal of Colloid and Interface Science, 241, 502-508.

Scribd 2012.<http://www.scribd.com/doc/9417633/Enstrumental-Analizde-Seçme-Konular-Thermal-Analiz-Ders-1> Erişim Tarihi: 20.05.2012.

Thies, C., 2008. Microencapsulation of Flavors by Complex Coacervation. Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems, 256p, 149-169, Hoboken, NJ, USA.