

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**HİYALÜNORİK VE GLİKOLİK ASİDİN TUTMAÇ KİLİ ÜZERİNDEKİ
ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Nur BEYAZTAŞ
DANIŞMAN: Dr. Öğretim Üyesi Adnan YILDIZ

VAN - 2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**HİYALÜNORİK VE GLİKOLİK ASİDİN TUTMAÇ KİLİ ÜZERİNDEKİ
ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Nur BEYAZTAŞ

VAN - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Dr.Öğretim Üyesi.Adnan YILDIZ danışmanlığında,Nur BEYAZTAŞ tarafından sunulan” Hiyalünorik ve Glikolik Asidin Tutmaç Kili Üzerindeki Adsorpsiyonun İncelenmesi” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim– Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 26 / 11 / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Dr. Öğretim Üyesi. M.Salih NAS

İmza:

Üye Dr.Öğretim Üyesi.Ahmet SELÇUK

İmza:

Üye Dr.Öğretim Üyesi.Adnan YILDIZ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27.../...12.../2019 tarih ve ...2019/67-I..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../20
Enstitü Müdürü
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



NUR BEYAZTAŞ

ÖZET

HİYALÜNORİK VE GLİKOLİK ASİDİN TUTMAÇ KİLİ ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ

BEYAZTAŞ, Nur
Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğretim Görevlisi Adnan YILDIZ
Aralık, 2019, 81 sayfa

Bu çalışmada ki asıl amacımız; tutmaç kili üzerine hiyalünorik ve glikolik asit adsorplamaktır. Yapmış olduğumuz çalışmada; Van ili Gürpınar ilçesi Güzelsu beldesine bağlı tutmaç köyünden getirilen kil kullanılmıştır. Büyük partiküller şeklinde elde ettiğimiz kil öncelikle gözenek büyüklüğü 0,038 mm (400 mesh) elekten geçirilmiştir. Öğütülen bu kil 100 °C'lik etüv de 24 saat süre ile ısıtılmış ve desikatörde muhafaza edilmiştir. Kil numunesi yani 0,2 gr kil 10'ar tartım yapılarak her 0.2 gr kil için 1,2,3,4,5 ml konsantre hiyalünorik ve glikolik asit ile oda sıcaklığında 10 dakika süresi ile adsorplanma sağlanmıştır. Aynı işlemler ısı işlem görmüş kil için de gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon işlemi dengeye geldiğinde numuneler süzgeç kağıdın da süzülüp sonra iyonize suyla yıkanmıştır. Katı kısım kurutularak bu numunelerin DTA, TGA ve SEM analizleri yapılarak yapılan analizler merkezi laboratuvarında yorumlanarak sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışmada saf kil ve asitlerle işlem görmüş kil üzerine çalışma yapılmıştır. Yapılan işlemler ve termal değişimler sonucu ısı işlem görmemiş kilde hiyalünorik asidin adsorplanma miktarının daha fazla olduğu görülmüştür ve bu kil mineralleri uygun şartlar sağlandığında cilt maskesi olarak kullanılabilir sonucuna ulaşılmıştır. Aynı zamanda saf kilin ısı işleme tabi tutulması ile kilin gözenek yapısının bozulduğu ve düzensiz bir şekle doğru yol aldığı kanısına varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Hiyalünorik asit, Glikolik asit, Kil, Adsorbsiyon, Cilt kırıksıklığı, Botoks, Kozmetik.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF HYALURONIC AND GLYCOLIC ACID ON THE CLAY

BEYAZTAŞ, NUR
M.Sc. Thesis, Chemistry
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Adnan YILDIZ
December 2019, 81 pages

Our main aim in this study; adsorbent hyalunoric and glycolic acid on the retainer clay. In our study; The clay, which was brought from the holding village of Güzelsu, Gürpınar district of Van province, was used. The clay we obtained in the form of large particles was first passed through a sieve of 0.038 mm (400 mesh). The ground clay was heated at 100 °C oven for 24 hours and kept in desiccator. Weighing 10 g of clay sample, ie 0.2 g clay, adsorbed with 1,2,3,4,5 ml concentrated hyalunoric and glycolic acid at room temperature for each 0.2 g clay for 10 minutes. The same operations were performed for heat treated clay. When the adsorption was equilibrated, the samples were filtered through the filter paper and then washed with ionized water. DTA, TGA and SEM analyzes of these samples were made by drying the solid fraction and the results were interpreted in the central laboratory.

In this study, pure clay and acid treated clay were studied. As a result of the processes and thermal changes, it was observed that the amount of adsorption of hyalunoric acid was higher in the untreated clay and it was concluded that these clay minerals could be used as skin masks when suitable conditions were provided. At the same time, it was concluded that the pore structure of the clay was disrupted and the irregular shape proceeded by heat treatment of pure clay.

Keywords: Hyaluronic acid, Glycolic Acid, Clay, Adsorption, Skin wrinkles, Botox, Cosmetics.



ÖN SÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Dr. Öğr. Üyesi Adnan YILDIZ'a teşekkür ederim. Yüksek lisans savunma sınavımdaki görüşleriyle tezime değerli katkılarını sunan Dr. Öğr. Üyesi M. Salih NAS'a ve paylaştığı güzel bilgilerle beni aydınlatan Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK'a teşekkür ederim. Ayrıca kimyasal analizlerde bana yardımcı olan Yüksel AKINAY hocama da teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve değerli eşim Özal ŞAPKAN'a da teşekkürü borç bilirim.

2019

NUR BEYAZTAŞ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Kozmetik	1
1.2. Kozmetik Tarihçesi	1
1.3. Kozmetiklerin Sınıflandırılması	3
1.4. Kozmetolojide α -Hidroksi Asitler ve Glikolik Asit	6
1.4.1. Hidroksi asit nedir?	6
1.4.2. Farmakolojik etki ve kullanım	7
1.4.3. Deri ve deri yapısı	7
1.4.4. Derinin dış görünümü	8
1.4.5. Derinin anatomik yapısı	9
1.4.6. Formülasyon	16
1.4.7. Kozmetik kullanım	19
1.4.8. Akneyi engelleme	20
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	23
2.1. Hidroksi Asitler	23
2.2. Alfa Hidroksi Asitler	24
2.3. Hyaluronic Acid (Hyalüronik Asit)	24
2.4. Hyalüronik Takviyesinin Ana Faydaları	28
2.5. Hyalüronik Asit Hangi Yiyeceklerde Bulunur	30
2.6. Killer ve Kil Mineralleri	30
2.7. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) Tekniği	31
2.8. TGA (Termogravimetrik Analiz) Tekniği	32
2.9. SEM veya Taramalı Elektron Mikroskobu	32
2.10. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi	32

	Sayfa
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1. Materyal.....	35
3.2. Yöntem	35
4. BULGULAR	37
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	73
KAYNAKLAR.....	77
ÖZ GEÇMİŞ.....	81



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. %5 Glikolik ve Laktik Asitlerin 4 haftalık uygulama sonundaki değerleri.....	18
Çizelge 1.2. Farklı AHA'ların 20 haftalık kullanım sonundaki kozmetik faydaları	18
Çizelge 4.1. TGA ve DTA Değerlerinin Karşılaştırılması.....	70
Çizelge 4.2. Isıl işlem görmüş numunenin TGA ve DTA değerlerin karşılaştırılması	71



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Derinin dış görünümü.....	8
Şekil 1.2. Derideki kırışıklıklar.	9
Şekil 1.3. İnsan derisinin yapısı.....	10
Şekil 1.4. Epidermis yapısı.....	11
Şekil 1.5. Derinin Yapısı.	12
Şekil 2.1. Hiyalünorik asidin organik yapısı.	24
Şekil 2.2. Hiyalünorik Takviyesinin Faydaları.....	29
Şekil 4.1. Tez çalışmalarında kullanılan kil çeşidi ve analizi.....	37
Şekil 4.2. Saf kil SEM görüntüsü (100.000 K X).....	38
Şekil 4.3. Saf kil SEM görüntüsü (2.000 K X).....	39
Şekil 4.4. Hiyalünorik asit ile işlem görmüş kil (20.000 K X).....	40
Şekil 4.5. Hiyalünorik asit ile işlem görmüş kil(100.000 K X).....	41
Şekil 4.6. Hiyalünorik asit ile işlem görmüş kil (20.000 K X).....	42
Şekil 4.7. Glikolik asit ile işlem görmüş kil (20.000 K X).....	43
Şekil 4.8. Glikolik asit ile işlem görmüş kil (2.000 K X).....	44
Şekil 4.9. 400 °C’de ısıtılmış işlem görmemiş kilin SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.10. 400 °C’de ısıtılmış işlem görmüş kilin hiyalünorik asit ile adsorpsiyonunun SEM görüntüsü.	46
Şekil 4.11. 400 °C’de ısıtılmış işlem görmüş kilin glikolik asit ile adsorpsiyonunun SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.12. Saf kilin DTA-TGA eğrisi.	48
Şekil 4.13. 1 damla hiyalünorik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	49
Şekil 4.14. 2 damla hiyalünorik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	50

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. 3 damla hiyalünorik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	51
Şekil 4.16. 4 damla hiyalünorik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	52
Şekil 4.17. 5 damla hiyalünorik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	53
Şekil 4.18. 1 damla glikolik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	54
Şekil 4.19. 2 damla glikolik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	55
Şekil 4.20. 3 damla glikolik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	56
Şekil 4.21. 4 damla glikolik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	57
Şekil 4.22. 5 damla glikolik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	58
Şekil 4.23. 400°C de ışıl işlem görmüş saf kilin DTA-TGA eğrisi.....	59
Şekil 4.24. 1 damla hiyalünorik asit ile 400°C de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	60
Şekil 4.25. 2 damla hiyalünorik asit ile 400 °C’de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	61
Şekil 4.26. 3 damla hiyalünorik asit ile 400 °C’de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	62
Şekil 4.27. 4 damla hiyalünorik asit ile 400 °C’de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	63
Şekil 4.28. 5 damla hiyalünorik asit ile 400 °C’de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	64
Şekil 4.29. 1 damla glikolik asit ile 400 °C’de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	65
Şekil 4.30. 2 damla glikolik asit ile 400 °C’de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	66
Şekil 4.31. 3 damla glikolik asit ile 400 °C’de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	67
Şekil 4.32. 4 damla glikolik asit ile 400 °C’de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.	68

Şekil 4.33. 5 damla glikolik asit ile 400 °C’de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi. 69





SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

°C:

Santigrat derece

Kısaltma

Açıklama

CTFA:

Amerika Birleşik Devletleri Kozmetik Üreticileri Birliği

AHA:

α -Hidroksi Asit

BHA:

Beta Hidroksi Asit

PHA:

Poli Hidroksi Asit

HA:

Hiyalüorik Asit

GA:

Glikolik Asit

DTA:

Diferansiyel termal analiz tekniği

TGA:

Termogravimetrik analiz tekniği

SEM:

Scanning Electron Microscope

sn :

Saniye

K X:

X katı kadar büyütme



1. GİRİŞ

1.1. Kozmetik

Kozmetoloji; insan vücudun da yer alan alt ve üst deride, saçlarda, dudaklarda, kıllarda, dişlerde, ağızda ve ağız içi hücrelerde var olan mikropları temizlemek, ilgili bölgelere güzel koku vermek, koku verildiği takdirde bunu sabit düzeyde tutmak yani kalıcılığını sağlamak amacıyla oluşturulan tablet, kapsül, ampul gibi hazır hale getirilen materyalleri inceleyen bilim dalıdır (Kışlalıoğlu, 2004).

Kadınlar ya da erkekler çok uzun yıllardan bu yana genç görünümlerini kaybetmemek, bir toplum içerisinde güzel görünmek, beğenilmek, cildini olumsuz şartlardan korumak ve rahatsız edici tüylerden kurtulmak amacıyla kremler, losyonlar, merhemler ve parfümler yapmışlardır. Kozmetik, Yunanca “süslemekte usta” anlamına gelen *kos-metikos* sözcüğünden türetilmiştir.

Kozmesötikler aktif kozmetikler olarak adlandırılır. Aktif kozmetik ürünleri adı altında bilinen bu ürünler canlıların doku ve doku parçalarının işlevlerini aynı zamanda bu işlevlerinin nasıl yerine geldiklerini inceleyip canlıyı pozitif bir şekilde değiştirmek amacıyla hazırlanan hazır ilaçlardır fakat bu tanım klasik kozmetik tanımına uymamakla beraber kozmetik ve ilaç arasında kullanılan ürünlerdir (Draelos, 2011).

Kozmesötik tanımı ilk kez 1946’da kullanılmıştır. Daha sonra 1961’de, Kozmetik Kimyacılar Birliği Ulusal Bilimsel Kurulu kurucusu Raymond E.Reed tarafından da kullanılan bu terimi asıl gündeme getiren ve açıklayan ise bir dermatolog olan Albert Kligman’dır.

1.2. Kozmetik Tarihçesi

Ölülerle beraber kişisel eşyaların gömüldüğü Eski Mısır da yapılan kazı biliminde vücuda sürülen ürünlerin hazırlandığı kapların da beraber gömüldüğü kanısına varılmıştır. Çoğunlukla rahiplerin hazırladığı bu güzellik ürünlerinin güzel ve kalıcı kokulu bitkilerden, tohumlardan ve yağlardan elde edildiği söylenmiştir. Hazırlanan bu ürünlerin kimyasal formülü ve hazırlanışı belli bir süre gizli tutulmuştur. Farklı bitkilerin kökleri, gövdeleri, çiçekleri ve yaprakları toparlanıp uygun koşullar

altında muhafaza edilip hazırlanarak belirli kozmetik formülleri açığa çıkarmış fakat bunlar paylaşılmamıştır gizli tutulmuştur. Her ne kadar gizli tutulmaya çalışılsa da o dönemde yapılan kazı çalışmalarından ve elde edilen sonuçlardan kozmetik bilimine çok önem verildiği görülmüştür. Yapılan bu çalışmalar Mısır uygarlıkları hakkında bilinmeyenleri de ortaya çıkarmıştır. Eski Mısırda yaşayan kadınların göz makyajına çok önem verdikleri, farklı malzemeler kullanarak gözlerinin altını yeşile boyadıkları ve aynı zamanda ellerinde var olan malzemelerle karışımlar hazırlayarak siyah bir sürme haline getirip göz kapaklarına sürdükleri sonucuna ulaşılmıştır. Mısır Kraliçesi Nefritinin yaşadığı dönemde yapılan çalışmalara öncülük etmesi onun kozmetik alanda uzman olarak tanınmasına neden olmuştur ve Mısır Kraliçesi Kleopatra'nın ise güzel ve kalıcı kokulara sahip olması kendisinin ürettiği kozmetik ürünlere borçlu olduğu söylenmiştir.

Mısırlıların kozmetik alanındaki çalışmaları İbranilere, Asurlulara, Babillilere, Perslere ve Yunanlılara kadar ulaşmıştır. Mezopotamya'da ki kadınlar da Mısır uygarlıklarında yaşayan kadınlardan özenerek gözlerine siyah karışım haline getirdikleri sürmeyi çekermiş ve günümüzde de aynı amaçla kullanılan kına yapraklarını kurutup toz haline getirerek bununla tırnaklarını, parmaklarını, avuç içlerini ve saçlarını boyarlarmış. Babil'in Asma Bahçelerinde ise güzel ve kalıcı parfümler üretmek için çeşitli bitkilerin yetiştirildiği bilinmektedir. Eski Yunan'da Atinalı kadınlar şu an ki saç boyalarını aratmayacak kadar güzel saç pomatları, güzel kokulu merhemler ve günümüzde ki adıyla oje yani tırnak boyaları kullanmışlardır. Uzun çalışmalardan sonra ilk yağlı kremi yapmayı başaran ve bu kremi tanıtan Yunanlı hekim Galenos'tur. Eski Yunanlılarda gelen konuklara banyo yaptırılması ve aynı zamanda kalıcı güzel kokulu yağlar sunulup bu yağlarla banyo yaptırmak da yaygın bir gelenektir hale gelmiştir.

Mısır ve Yunan kültüründen etkilenen Romalıların krem, parfüm ve kozmetik formüllere düşkünlüğü araştırmalar sonucu kanıtlanmıştır. Elde edilen kaynaklarda Neron'un yüzü beyazlaştırmak için tebeşir tozu, göz kapaklarını boyamak için Mısır'dan getirtilen sürme, dudakların ve yanakların canlılığını arttırmak için kırmızı boyalar, dişleri temizlemek ve beyazlatmak için süngertaşı kullandığı yer almaktadır. Yine aynı zamanda yapılan araştırmalarda ve elde edilen kaynaklarda saraylı kadınların saçlarının rengini koyulaştırmak veya açmak için Galya' dan getirtilen özel bir sabun kullandığı sonucuna ulaşılmıştır. Aynı dönemde yaşayan uygarlıklar birbirlerinden

etkilenirken yaptıkları çalışmalarda birbirlerine öncülük etmiştir. Çin ve Hindistan'da da güzel kokulu bitkiler toplanarak kalıcı parfümler elde edilmiştir. İlerleyen zamanlarda Roma İmparatorluğunun yıkılması ve kiliselerin baş göstermesiyle beraber kozmetik alanındaki gelişmelerin hızı azalmaya başlamıştır ancak bu cephede her ne kadar gelişim yavaşlasa dahi Arap ülkelerinde kozmetiğe olan ilgi artmış önceden bildikleri bitkileri kullanarak güzel ve kalıcı kokulu parfümler elde etmişlerdir. Bu gelişmeler sırasında meydana gelen Haçlı Seferleri kozmetiğin Avrupa da tekrardan yaygınlaşmasına sebep olmuştur.

18.yüzyılda İngiltere, Fransa, İtalya ve İspanya kozmetik alanında meydana gelen bu gelişmeleri yakından takip etmiştir. Aynı zamanda bu süreç de teknolojinin ve reklamcılığın gelişmesiyle birlikte kozmetik dünyasında yeni bir çığır açılmıştır. 20.yüzyıla baktığımızda ise sahne sanatçıları kozmetiğin hızlı bir şekilde ilerlemesini sağlamış ve başrol oyuncularının makyaja önem vermesiyle kozmetik ürünlere ilgi artmıştır.

Kozmetik dünyasındaki bu gelişmeleri çabuk fark eden Max Factor, Elizabeth Arden, Helena Rubinstein gibi firmalar bu dönemde kurulmuşlardır. Günümüzde ilk sentetik saç boyası, L'oreal in de kurucusu olan Eugène Schueller tarafından 1907'de bulunmuştur. 1936'da ise Eugène Schueller tarafından ilk güneş koruyucu krem uzun çalışmalar sonucunda bulunmuştur. Günümüzde çok popüler olan koyu renk makyaj yani kırmızı ruj, kırmızı oje ve koyu renkler kullanılarak yapılan göz makyajı 1920'lerde Coco Chanel tarafından bulunmuştur ve Chanel sadece bu çalışmalarla sınırlı kalmayıp hem erkeklerin hem bayanların bronz tene olan meraklarını gidermek için birçok farklı tonda ürün üretmiştir.

İlk deodorant 1888'de, roll-on deodorant 1952'de, gazlı deodorantlar ise 1965'te üretilmeye başlanmıştır fakat ozon tabakasına zarar verdiği gerekçesiyle ülkeler arasında imzalanan Kyoto protokolü gereğince bu deodorantların üretilmesi ve satışı sunulması yasaklanmıştır.

1.3. Kozmetiklerin Sınıflandırılması

Kozmetikler iki şekilde sınıflandırılır (Alpmen, 2010).

1. Uygulanış yerlerine göre
2. Temel etki alanlarına göre

1. Uygulanış Yerlerine Göre Kozmetikler

1.1. Deriye Uygulanan Kozmetik Preparatlar

1. Yumuşatıcı kremler
2. Yumuşatıcı losyonlar
3. Temizleyici kremler
4. Temizleyici losyonlar
5. El krem ve losyonları
6. Temel kremler
7. Günlük kremler
8. Hormon kremleri
9. Sterat kremleri
10. Yüz maskeleri
11. Cildin rengini açan ve ciltteki lekeleri gideren preparatlar
12. Güneş ışınlarına karşı koruyucu ve bronzlaşmayı sağlayıcı preparatlar
13. Terlemeye mani olan (antiperspiran) preparatlar
14. Ter kokularını önleyen (deodorant) preparatlar
15. Traş preparatları

1.2. Tozlar ve Pigmentli Preparatlar

1. Yüz pudraları
2. Allık
3. Dudak boyaları
4. Tırnak cilaları
5. Göze uygulanan kozmetik preparatlar

1.3. Saça Uygulanan Kozmetik Preparatlar

1. Saça şekil veren preparatlar
2. Saçı düzleştiren preparatlar
3. Şampuanlar
4. Saç boyaları
5. Saç rengini açan preparatlar
6. Saçlara parlaklık verici ve saç şeklini koruyucu preparatlar
7. Saçları besleyici preparatlar
8. Saç lakları

1.4. Dişlere Ve Ağız Boşluğuna Uygulanan Kozmetik Preparatlar

1. Diş patları ve diğer preparat şekilleri
2. Takım dişlerin temizlenmesi için kullanılan preparatlar
3. Ağız suları

1.5. Diğer Kozmetik Preparatlar

1. Ayağa uygulanan kozmetik preparatlar
2. Bebek preparatları
3. Banyo preparatları
4. Vücut pudraları
5. Depilatuvarlar

1.3.2. Temel Etki Alanlarına Göre Kozmetikler

1. Tabaka oluşturan maddeler
2. Keratinli maddeler
3. Sebatrop maddeler
4. İndirekt dermatrop maddeler
5. Direkt dermatrop maddeler

Beş duyu organımızdan biri olan derimiz canlıların vücudunu her türlü dış etkiden korumakla birlikte vücutta var olan ısı ve sıvı dengesini ayarlar. Derimizin görevi sadece koruma değil aynı zamanda sahip olduğu canlı ve ölü hücreler ile salgı, terleme, boşaltım olaylarını gerçekleştirme, birçok duyu ve mekanik etkiye tepki verme ve vücudumuzda bağışıklık sistemi oluşturmakla görevli olan karmaşık bir yapıdır (Jakubovic, 1992).

Bu kadar önemli işlevlere sahip olan derimizin temiz, hoş ve pürüzsüz görünmek istenmesi tabii ki kaçınılmaz bir gerçektir ve aynı zamanda fiziksel açıdan güzel bir görünüme sahip olmak insanı mutlu ve huzurlu kıldığı bilinmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar günümüzde hızla artmaya başlamıştır. Bu çalışmalardan biri de Amerikada kemoterapi ve radyoterapi gören kanser hastalarına “*Look good.....Feel Better*” (iyi görün...iyi hisset) başlığı altında CTFA, Amerika Kanser Topluluğu ve Ulusal Kozmetik Derneğinin işbirliği içerisinde yapmış oldukları ve takdir edilmesi gereken çalışmalardır (The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Nisan 2011). Yapılan bu çalışmaların amacı kanser hastalarında tedavi sonucu ortaya çıkan olumsuzlukları bertaraf edip hastanın fiziksel görünümünü iyileştirerek ona moral vermektir bunun yanı

sıra bir cerrahi müdahale sonucu ortaya çıkan yara izini, cildin pigment hücrelerinin melanositlerin belirli alanda yok olması ile ortaya çıkan hastalığı, saç kaybını, küçük yaşlarda başlayan ilerleyen zamanlarda ciltte sarkma veya kırışıklıklarla kendini göstermeye başlayan foto yaşlanma olarak bilinen hastalığa çözüm önerileri sunmaktadır (Bronaugh, 1981).

1.4. Kozmetolojide α -Hidroksi Asitler ve Glikolik Asit

İlk olarak Van Scott ve Yu tarafından yapılan çalışmalar ile 1974 yılında belgelere dayandırılarak açıklanan α -hidroksi asitler (AHA'lar), günümüzde en yaygın olarak kullanılan kozmetik maddelerinden biri haline gelmiştir (Van Scott ve Yu, 1974).

AHA'ların günlük hayatta çok kullanılma sebeplerinden biri biyolojik olarak çok kullanılır olması ve kapalı ortamlarda da güvenli bir şekilde kullanılabilir olmasıdır. Yapay veya doğal kaynaklı AHA'lar, oluşturulan maddelerin formüllerin de ya tek başlarına ya da özel olarak hazırlanmış karışımlar halinde bulunurlar. Günümüzde en fazla cilt bakım ürünlerinde kullanılmaktadır bunun esas amacı ise cilt yaşlanmasını azaltmasına olan pozitif etkisidir. Nemlendirici etkisi kanıtlanmış olmasına rağmen bunun karşıt görüşünü savunanlar bulunmaktadır. Bu var olan negatif görüşü çürütmek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalardan biri de % 2-8'lik konsantrasyonlarda asitler hazırlayarak bunları uygun şartlarda kullanıma sunmaktadır (Dunn, 1996.).

Yapılan AR-GE çalışmalarının sonucunda, günümüzde bu maddelerin yaygın bir şekilde kullanıldığı ve ticari anlamda da pozitif bir artış gerçekleştiği görülmüştür (Canning, 1994).

1.4.1. Hidroksi asit nedir?

Hidroksi asitler, karbon zincirlerinde bir veya birden daha fazla hidroksil grubu içeren yapısında C,H ve O bulunduran organik asitlerdir (Alexander, 1994).Hidroksi asitler yağların en küçük üyesi olan yağ asidi grubuna göre adlandırılırken, kozmetik endüstrisi tarafından da meyve asitleri olarak da kullanılmaktadırlar. Kozmetik formülasyonlarda kullanılan AHA'lardan bazıları şu şekilde sıralanabilir;

Glikolik ($C_2H_4O_3$),

Laktik ($C_3H_6O_3$),
Tartarik ($C_3H_6O_6$),
Sitrik ($C_5H_6O_7$),
Malik ($C_4H_5O_6$),
Mandelik ($C_8H_5O_3$),
Benzilik ($C_{14}H_{12}O_3$),
Glukonik ($C_6H_{12}O_7$),
8-hidroksi kaprilik[$HOCH_2(CH_2)_6COOH$],
10-hidroksi kaprik[$HOCH_2(CH_2)_8COOH$] asitlerdir (Martini, 1992).

Yukarıda da görüldüğü gibi AHA'lar farklı yapılara sahiptir ve bu farklılıklarından dolayı kullanım alanları etkileri de farklılık gösterir. Sadece kullanım alanları ve etkileri farklılık göstermez bunun yanı sıra bir hücre içine girmesi, dağılması ve bu dağılım süresi de farklılık gösterir.

1.4.2. Farmakolojik etki ve kullanım

AHA'ların etki alanları günümüzde araştırma konusu olmuştur yapılan araştırmalar AHA'ların glikoz yıkımı ve üretimi, metabolik faaliyetler sonucu ortaya çıkan enerji üretimi, indirgenme reaksiyonu ve glikozaminoglikan sentezi gibi hücresel olaylarda kullanıldığı görülmüştür. AHA'ların bu hücresel olaylara ve insan vücuduna katkısını detaylı bir şekilde anlatmadan önce vücudumuzun beş duyu organından biri olan derimizden bahsedelim.

1.4.3. Deri ve deri yapısı

Deri vücudumuzun beş duyu organlarından biri olmakla beraber iskelet sisteminden sonraki en geniş organdır (Culliford ve Hazen, 2007). Yetişkin bir insanda yüzey alanı yaklaşık $1,9 m^2$ dir (Mosteller, 1987). Tüm vücudumuzu kaplar ve vücudun belirli bölgelerinde örneğin ağız, göz ile genital bölgelerinde sümük doku olarak adlandırdığımız mukoza ile devam etmektedir. Deri yetişkin bir insanda toplam vücut ağırlığının %15 ini meydana getirmektedir.

Canlının yapısı ve düzenine bağlı olarak değişmekle birlikte $1 cm^2$ lik bir deride; ortalama 10 kıl follikülü, 15 yağ bezi, 100 ter bezi, yarım metre kan damarları, 2

metre sinir, 3000 adet duyu sinir sonlanması, 200 ağrı algılayan sinir sonlanması, 25 adet basınç algılayan sinir organı, 2 adet soğuk algılayan sinir organı ve 12 adet sıcak algılayan sinir organı bulunmaktadır (Archer, 1999).

1.4.4. Derinin dış görünümü

Derimize baktığımızda ince çizgiler gözlenir bu ince çizgilerin görevi cilde kaba bir görünüm vermek ve ışığın dağılımını sağlamaktır. İnce kırışıklıklara “sulkus kutis veya hiyeroglif kalıplar” da denilmektedir. Farklı özelliklere sahip olan bu çizgiler birincil ve ikincil çizgiler olmak üzere iki tanedir. Birincil çizgiler geniş ve derin bir görünüme sahip iken ikincil çizgiler sığı ve dardır. Bu çizgiler birbirlerini çaprazlamakta ve kare, dikdörtgen, üçgen ve yamuk gibi şekiller oluşturmaktadır ve aynı zamanda bu görünüm yani şekiller yaşa, vücut bölgelerine göre değişmektedir.

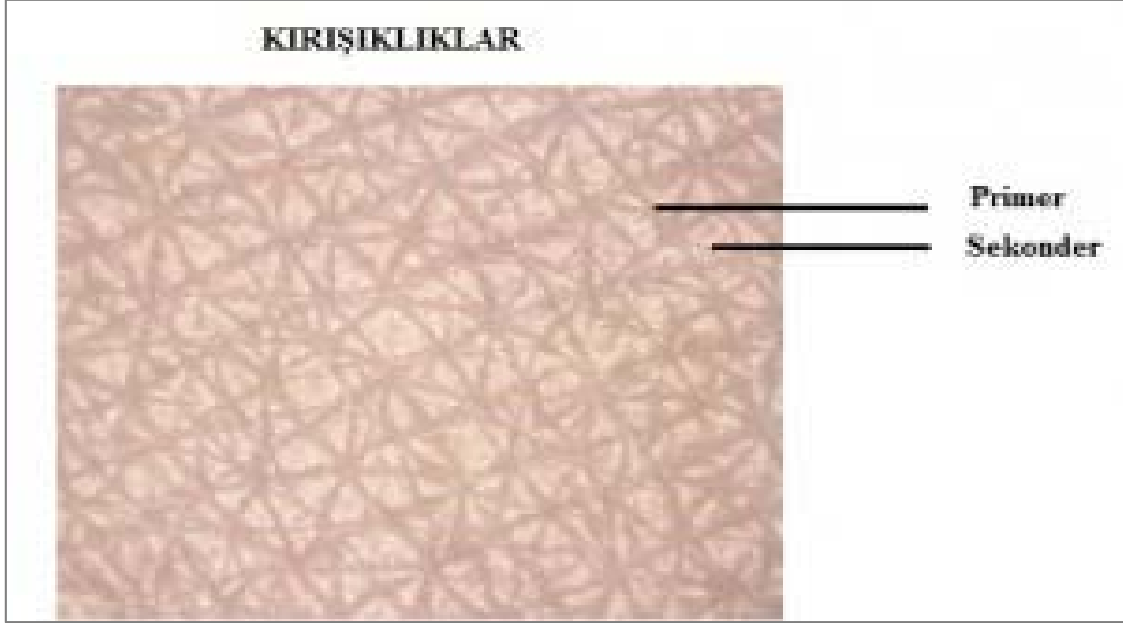


Şekil 1.1. Derinin dış görünümü.

Belirli bir yaştan sonra tüm herkesin korkulu rüyası haline gelen kırışıkların belli başlı sebepleri vardır bu sebeplerden bazıları şunlardır; yaşlanma, mimik ve uyku şekline bağlı olarak derinin yıpranmasıdır. Tıp da farklı kırışıklıklar olmasına rağmen deride en fazla iki tür kırışıklık görmekteyiz bunlar derin olmayan ve derin kırışıklıklardır. Derin olmayan kırışıklıklar alt deride meydana gelen su kaybı sonucunda derinin bozulması sonucu gelişmektedir. Derin kırışıklıklar ise deride bulunan liflerin yani kollajen ve elastik lifleri azalması ve yıpranması nedeniyle estetik kaybına bağlı üst derinin bozulması ile oluşmaktadır. Derin kırışıklıklara benzer mimik ve uyku kırışıklıkları da bulunmaktadır. Mimik kırışıklıkları kas hareketinin sonucu

olarak ortaya çıkan, uyku kırıxıklığı ise uyku sırasında yüzün teması yüzeylerinde meydana gelen olumsuzluklardır.

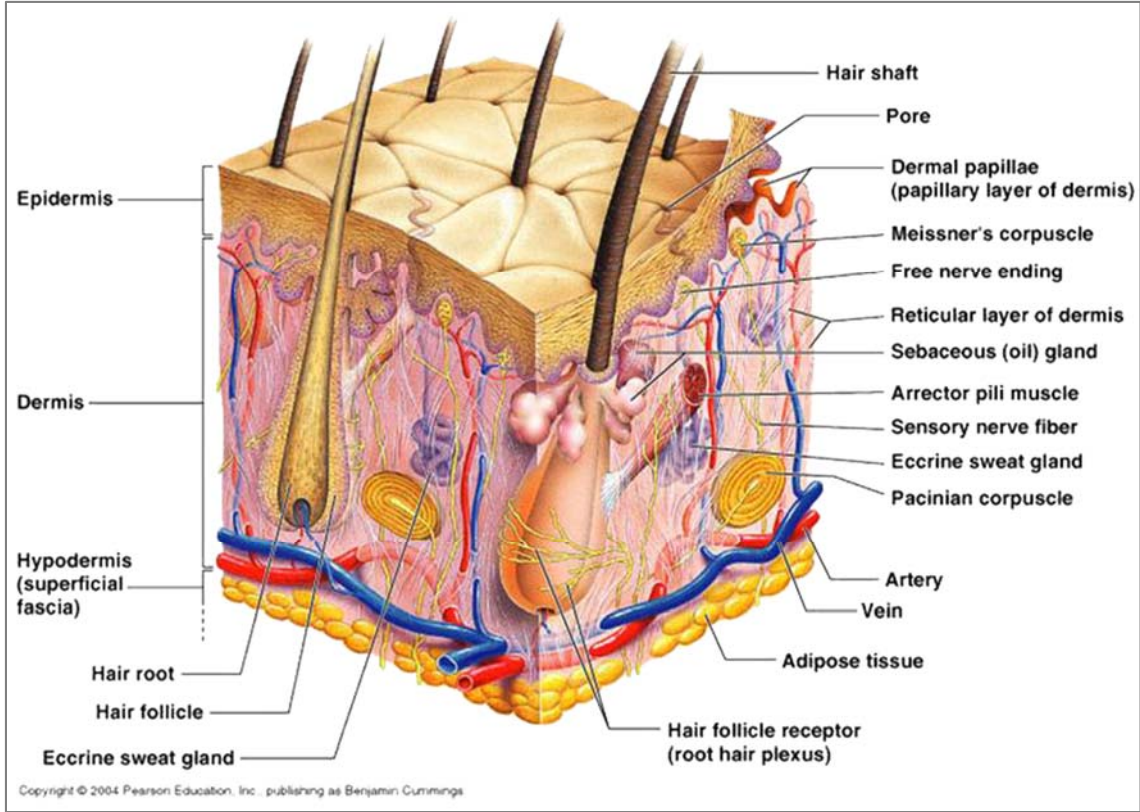
Derideki porlar yani gözenekler üst deride yaygın olarak görünür ve aynı zamanda yağ ve ter bezlerinin cilt yüzeyine açıldıkları kanallarının ağızlarını göstermektedir.



Şekil 1.2. Derideki kırışıklıklar.

1.4.5. Derinin anatomik yapısı

Deri epidermis, dermis ve deri altı dokusu pannikulus olmak üzere üç tabakadan oluşmaktadır (Mosteller, 1987). Bu üç tabakanın kalınlığı vücudumuzun yapısına göre değişmektedir. Örneğin epidermisin en ince olduğu alan 0,1 mm ile göz kapaklarımızdır. En kalın olduğu yerler 1,5 mm ile el içi ve ayak tabanıdır. Dermisin ise en kalın olduğu yer sırt derisidir.

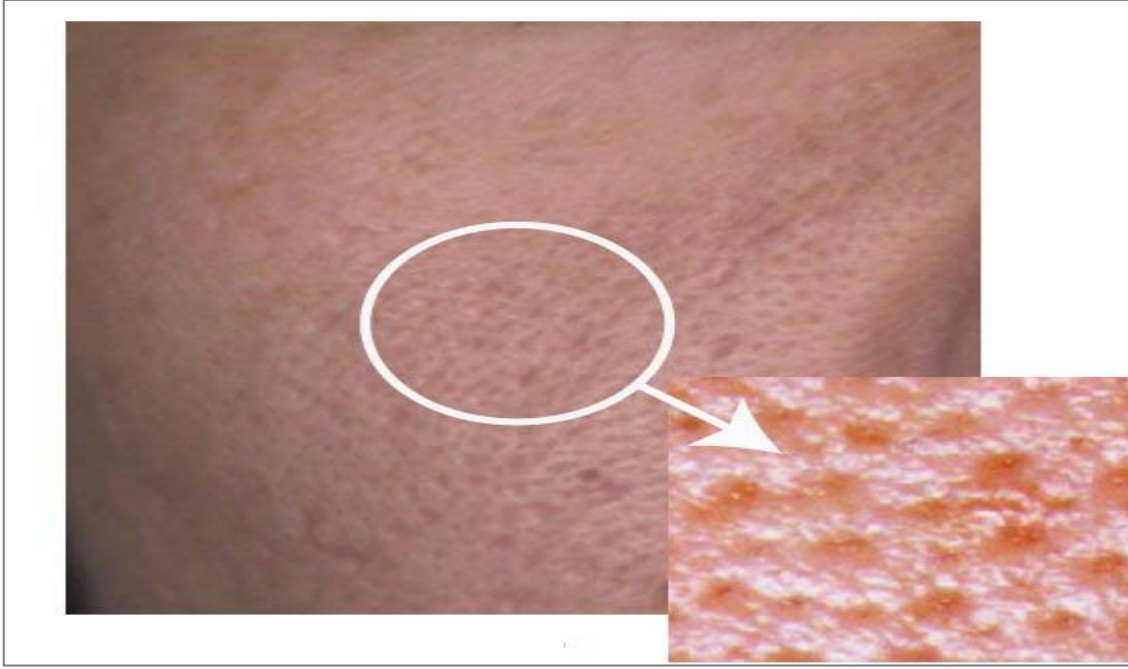


Şekil 1.3. İnsan derisinin yapısı (Anonim, 2019).

Epidermis

Epidermis derimizin en dış tabakasıdır ve çoğunlukla epidermis kavramı yerine keratinosit olarak isimlendirdiğimiz hücreler olarak adlandırılmaktadır. Damarsal yapılar içermez ve bundan dolayı vücut bölgesine göre değişmekle birlikte kalınlığı 05–100 mikron arasında değişmektedir (el ve yakta 600 mikron) . Epidermiste sadece keratinositler bulunmaz bunun dışında Melanosit, Langerhans ve Merkel hücreleride bulunmaktadır (Archer, 1999). Keratinositler derinin % 5 ini oluşturmaktadır ve hücre içerisinde protein yapısında bulunan keratin isimli proteini yapmaktadır.

En alt deri yani dermis ile komşu katmanda keratinositler bölünerek üst katmanlara atılmaktadır. Alt katmanlarda bulunan canlı keratinositler en üst katmanlarda yaşamını yitirmek de ve deriden dökülerek atılmaktadır. Bu süreçte keratinizasyon döngüsü-turnover denir ve bu olay yani bu döngü normal bir bireyde 28 gündür.



Şekil 1.4. Epidermis yapısı.

Epidermis 4 alt tabakadan oluşmaktadır;

1. Stratum basale
2. Stratum spinosum
3. Stratum granulosum
4. Stratum corneum

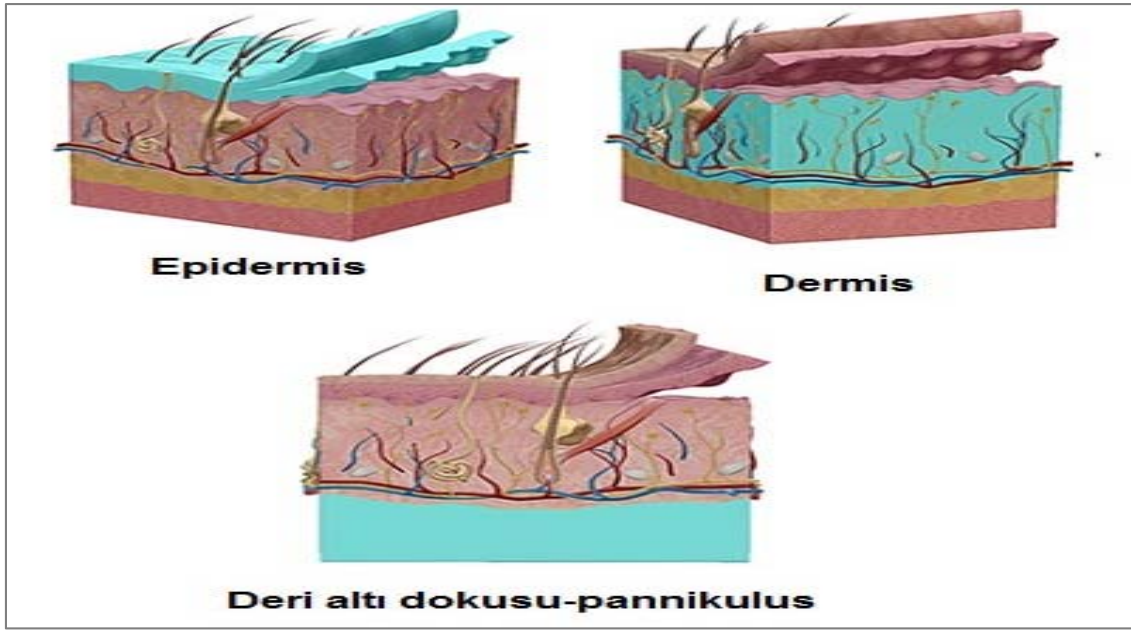
Dermisin tam üzerinde bulunan ve aynı zamanda epidermisin de en alt tabakasıdır. Bu tabaka derinin üst kısmında bulunan keratinleri yaptığı için doğurgan anlamında stratum germinativum da denilmektedir. Bazal tabaka tek sıra silindirik hücrelerden oluşur ve bu hücreler derinin kök hücreleri gibi davranmaktadır bunun yanı sıra derinin dokunma hissini de sinirlere taşımaktadır. Ten rengini belirleyen ve deride bulunan melanin pigmenti de epidermis tabakasında bulunan melanosit hücreleri tarafından üretilir (Ölçer ve Gönül 2002).

Stratum spinosum bölünme yeteneği sınırlı olan ve düzensiz kenarlı keratinositlerden oluşan tabakadır. Arada ise kemik iliği kökenli immün sistem hücreleri olan Langerhans hücreleri bulunmaktadır ve bu hücreler derinin ve vücudun savunma sistemleridir sadece savunma mekanizması olarak görev yapmaz bunun yanı sıra alerji ve ekzamların da gelişiminden sorumludur (Ölçer ve Gönül 2002).

Stratum granulosum diğer tabakalara göre bölünme yeteneğini kaybetmiş düzleşmiş keratinositlerdir. İçlerinde keratohyalin garnülleri barındırmaktadır. Bu

granüllerin çoğalması ile hücre normal işlevini kaybetmeye başlamış ve hücre ölümü hız kazanmıştır (Ölçer ve Gönül 2002).

Stratum corneum hücreleri ölü olarak bilinmektedir fakat biyokimyasal olarak aktif hücrelerdir ve yukarıda da bahsettiğimiz gibi korneosit olarak adlandırılmıştır. Bu tabakanın görevi deriyi ve vücudumuzu dış ortamdan korumak ve deride meydana gelen su kaybını kontrol etmektir (Ölçer ve Gönül 2002).



Şekil 1.5. Derinin Yapısı.

Dermis

Derimizin alt derisi olan dermis epidermal tabakanın altında bulunmaktadır. Dermisin kalınlığı vücut bölgesine göre değişmekle birlikte yaklaşık 2-4 mm kalınlığındadır. Dermiste hücre arası destek dokusu ve bağ doku hücreleri olan fibroblast hücreleri ile bunların arasında sinir, damar, lenfatik yapılar, ter ve yağ bezleri, tırnak ve kıl molekülleri yer almaktadır. Epidermis ile kıyas edildiğinde çok daha az sayıda hücre fakat çok daha fazla lif bulundurmaktadır (Barr, 1988; Tüzün ve Kotoğyan, 1994).

Dermisin ana hücreleri bağ doku hücreleri olan fibroblastlardır ve dermisen hücre dışını destekleyen yapı ise kompleks yapıda olan matriks dokusudur. Bu matriks yapısı kollajen, elastik ve retiküler yapılardan oluşmaktadır. Dermisin görevleri yalnızca

bunlarla bitmez ayrıca başka hücrelerde konaklık etmektedir. Vücut savunma sisteminin bir parçası olan makrofajlar, mast hücreleri gibi.

Dermiste algılamamızı sağlayan duyu sinirleri yani reseptörlerde bulunmaktadır. Dermis de kollajen lifler derinin gerginliğini sağlamaktadır. Elastik lifler ise deriye elastikiyetini vermektedir. Bu ikisi de derminin bağ ve destek dokusudur. Fibriller dışında proteoglikanlar, glikoproteinler, glikozaminoglikanlar, su ve hiyaluronik asit diğer destek yapılarıdır. Bunlar sadece destek sağlamak ile kalmaz bunun yanı sıra deformasyona uğramış bölgelerde yapıcı-onarıcı olarak da karşımıza çıkar. Bunlardan ön plana çıkan ise glikozaminoglikanlardır.

a. Korneosit Kohezyonu

Yukarıda yer alan başlıkta da anlattığımız gibi stratum corneum'da yer alan birtakım ölü hücreler yani korneosit hücreler bulunmaktadır bu ölü hücreler zaman geçtikçe bir araya gelerek kümeler oluşturması sonucu stratum corneum sahip olduğu kalınlığın üzerinde kalınlaşma gösterir. Bu durum da bazı olumsuzluklara neden olur. Örneğin; cilt üzerinde kuruluk, pullanma ve pürüzlenme, cilt bozukluğuna, akneye, sedefe ve bazı ekzemalar gibi.

Stratum corneum'un kalınlığının artması veya azalması da iki unsura bağlıdır:

1. Korneosit hücrelerinin üretim hızı
2. Korneosit hücrelerinin dökülme hızıdır.

Bunlara bağlı olarak, aynı moleküllere sahip korneosit hücrelerinin kümeleşme derecesi farklılık gösterir. AHA'ların, bu yığılma gösteren korneosit hücreleri arasındaki iyonik bağları üç yöntem ile azaltabileceği araştırılmıştır ve şunlar öne sürülmüştür (Berardesca, 1995).

a.) Ölü hücrelerden oluşan stratum corneum, AHA'lar tarafından nemlendirildiği zaman, bu nemlendirmeye beraber korneosit hücreleri arasındaki mesafe artacak ve dolayısıyla hücrelerin bir tarafa yığılması önlenecektir.

b.) Korneosit hücreleri arasında var olan iyonik bağın oluşmasını sağlayan sülfat transferaz, fosfotransferaz veya kinaz enzimleri, AHA'lar tarafından enzim-substrat kompleksinin oluşmasını etkileyerek enzim faaliyetlerinin hızının azalmasına veya reaksiyonun tamamen durmasına sebebiyet verir.

Bunun sonucunda, korneosit hücrelerinin kümeleşmesine neden olan etkenler kaybolacaktır (Van Scott ve Yu, 1995).

c.) Stratum corneumun belirli değerde pH'ı vardır ve AHA'ların uygulanması ile birlikte, stratum corneumun pH'sında düşme olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

pH'ın 10'un altında olması, stratum corneumda var olan keratinosit hücrelerinin parçalanmasına neden olacaktır.

AHA'ların farklı uygulamaları söz konusudur. Topik ve oral yolla uygulamalar kıyaslandığında oral yolla uygulamanın derinin kalınlığına yani stratum corneuma olumsuz bir etkisi görülmemiştir ve bunun sebebi ise karaciğerde ki metabolizmaların hızlarının farklı olmasıdır (Van Scott ve Yu, 1982).

b.) Hidrasyon Etkisi

Su her metabolik faaliyette önemli bir yere sahip olduğu gibi bu faaliyette de önemli bir yere sahiptir. Ciltte suyun varlığı veya yokluğu, stratum corneumun fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler, deride var olan hücrelerin de dökülme hızını da belirler.

Deride su miktarının belirli seviyede olması gerekir fazla ya da eksik çıkması deri de olumsuzluklara neden olur. Örneğin suyun az olduğu ortamlarda, stratum corneum susuz kalarak esnekliğini kaybeder ve dolayısıyla büzülme ve kırılmalar ortaya çıkar. Stratum corneum da suyun fazla olduğu durumlarda ise, ölü hücrelerin dökülmesi artar. Keratinosit hücrelerinin arasında var olan iyonik bağın kuvveti, suyun fazlalığı ile bir azalma gösterir ve dolayısıyla dökülme hızında da artış meydana gelir (Van Scott ve Yu, 1995).

AHA'ların hidrasyon özelliklerinin yanı sıra başka bir özelliği de cildin nem içeriğini arttırmadan stratum corneumun esnekliğinde artışa neden olmalarıdır bu da, cildin daha güzel, parlak, düzgün ve pürüzsüz bir görünüm kazanmasına yol açar (Berardesca, 1995). Ciltte doğal olarak bulunan glikozaminoglikonlardan biri de laktik asittir ve NMF'nin (Natural) Moisturizing Factor~Doğal Nemlendirme Faktörü) % 12'sini oluşturmaktadır. Laktik asit ile ilgili yapılan derin araştırmalar gibi diğer AHA'larında nemlendirici olacağı fikrini doğurmuş ve bilimsel çalışmalar bu yönde yoğunlaştırılarak rota farklı yönlerde çekilmeye başlanmıştır (Scholz ve arkadaşları, 1994).

c.) Keratolitik Etki

AHA'lar farklı konsantrasyonlarda kullanılabilir. Örneğin; oral olarak değil de topik olarak düşük konsantrasyonlarda kullanılması cildin üst derisinin de var olan ölü

hücreleri uzaklaştırmasına yarar ve stratum corneum kalınlığında azalmaya neden olurlar bu da cildin pürüzsüz görünümüne neden olur (Van Scott ve Yu, 1989). Stratum corneum'un en dışta olan 2-3 tabakası uzaklaştırıldığında, ışık daha düzgün yansyarak görünümün pozitif yönde düzelmesine neden olur. Farklı bir görüşe göre ise, yapılan tüm uygulamalar faydasızdır kişinin olumlu sonuçlar alabilmesi için öncelikle psikolojik olarak rahatlaması gerekir (Matarasso, 1991).

Yüksek konsantrasyondaki AHA'ların topik uygulamaları ise cildin epidermis tabakasının soyulmasına yol açar. Yapılan araştırmalarla kanıtlanmış en kuvvetli AHA, saf pirüvik asittir. Pirüvik asitin etanoldeki % 50'lik çözeltisi, glikolik asitin % 70'lik sulu çözeltisi ve laktik asitin % 85'lik sulu çözeltisi, ciltte alt ve üst deriye etki ederek ciltte meydana gelen yüzeysel soyulmalara karşı bir önlem oluşturabilirler bu teoriyi desteklemek amacıyla % 50 etanollü glikolik asit veya % 50 etanollü pirüvik asit uygulamaları söz konusudur (Van Scott ve Yu, 1989).

Yapılan bu tedaviler belirli bir bilgi birikimine sahip kişiler tarafından yapılmaktadır. Dermatologlar tarafından yürütülen bu çalışmalar kısa süreli tedaviler ardından, cildin pürüzsüz bir görünüme sahip olmasını hızlandırmak amacıyla saf su veya sodyum bikarbonat ile durulaması önerilmektedir.

Tedaviler sonucu etkinin erkeklerden ziyade kadınlarda ve genç ciltte yaşlı ciltten daha fazla olduğu belirtilmektedir (Bartolone, 1993). Cildin üst tabakasına yüksek konsantrasyonda AHA'lar uygulandığında soyulmalar gerçekleştiğini yukarıda söylemiştik bu maddeler cilde temas ettiğinde ciltte var olan nasır ve siğilleri yok etme amacı ile kullanılmaktadır. Günümüzde yapılan araştırmalarda sağlıklı ortamların azalması ile birlikte ellerde, parmaklarda ve ayak tabanındaki nasır ve siğiller artmaktadır bu nasır ve siğilleri azaltmak için günde 3-6 kez, yalnız o bölgeye topik uygulama önerilmiştir. Bu tedavi sürelerini veya etki sürelerini kısaltmak için, % 70 glikolik asit veya % 99 pirüvik asitin kullanımının ardından o bölgeye genel bir temizleme yapılarak işlem bitirilebilir (Van Scott ve Yu, 1989).

Uygulamanın sıklığı ve süresi, yaranın çeşidine bağlı olarak değişebilir. AHA'ların yüksek derişimdeki çözeltileri aknelerin tedavisinde de kullanılmaktadır. Örneğin, % 50 ve % 70 sulu glikolik asit çözeltilerinin kullanımı ile derinin üst tabakasının kuruması ve soyulması sonucu olumlu etki elde edilmiştir (Van Scott ve Yu, 1989). AHA'ların, canlı halde bulunan üst deri hücrelerinin protein kullanımlarını

uyararak, yeni hücre oluşumunu hızlandırdığı yapılan araştırmalarla sonuçlanmıştır. Yeni hücre oluşumu gerçekleşir fakat bu etkinin uzun süreli uygulamada azaldığı görülmüştür. Bu teori de cildin AHA'lara karşı bir bağışıklık kazanabileceğini göstermiştir

1.4.6. Formülasyon

Günlük hayatta kullanılan kozmetik ürünleri olan losyon, krem ve jeller farklı konsantrasyonlarda AHA'lar bulundurlar (Fishman, 1993). Farklı formüllerle hazırlanan AHA'lar tek başına kullanılabilirdiği gibi birçok karışımla birlikte de kullanılabilir. AHA'ların cilt üzerindeki etkilerini incelemek üzere yapılan çalışmalarda, farklı AHA'lar, suya veya su ile karışabilen etanol, propilen glikol, butilen glikol ve etoksidiglikol'un farklı oranlardaki karışımlarına eklenerek formüle edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan AHA'lar, sadece küçük bölgelere değil aynı zamanda tüm vücuda uygulanmak üzere uygun koşullarda ve miktarlarda da hazırlanabilir.

Asitler belirli miktarlarda bazlarla nötralleşme tepkimesi gerçekleştirebilir nötralleştirilme tepkimesi için ise trietanolamin, sodyum hidroksit, amonyum veya sodyum laktat kullanılmıştır (Smith, 1994). AHA'lann kozmetik amaçla formülasyonunda iki kriter vardır:

- a) AHA'nın seçimi;
- b) Formülasyonun pH'sı ve serbest asit şeklin konsantrasyonu.

a.) AHA'nın Seçimi

AHA'ların sahip olduğu bir organik yapı vardır bu organik yapıdan yola çıkarak AHA'ların özellikleri hakkında yorum yapılabilir. Örneğin; karbon zincirinin kısa ya da uzun olması cilde farklı özellikler katar yani karbon zinciri ne kadar kısa ise cildin üst tabakasını pürüzsüz hale gelmesi o kadar kolay olurken; bu olayın aksine zincir ne kadar uzun ise AHA'ların sahip olduğu hidrasyon özelliği o derece fazla olmaktadır (Berardesca, 1995).

Aynı zamanda AHA'lar arasında karbon zinciri en kısa olan glikolik asit, bir arayı kurutma ve soyma amacı ile en çok kullanılan AHA'dır. Glikolik asit bir AHA olup çeşitli meyve ve yiyeceklerde bulunmaktadır. Kozmetik sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmakta ve aynı zamanda peeling işleminin gözde asitlerinden biridir (M.J Stiller, 1996).

Glikolik asit küçük bir kimyasal yapıya sahiptir bu özelliğinden dolayı deri hücrelerine etki etme olasılığı daha fazladır. AHA'lar hakkında yapılan çalışmalar AHA'ların farklı fonksiyonel gruplarda etkisini değiştirebileceğini kanıtlamıştır. Hidroksil, keton, tiol veya karboksil fonksiyonel guruplarının varlığında AHA'ların etkisi farklılık gösterir (Hagan ve Taylor, 1993).

Yukarıda da belirttiğimiz gibi AHA'ların bir özelliği de su tutabilme kapasitesinin fazla olmasıdır bu özelliği üstlenen en önemli AHA ise glikolik asittir (Alman Patenti, 1994). Smith'in 23 yaptığı çalışmada, glikolik, L(+) ve D(-) laktik, sitrik, hidroksibutirik ve malik asitler, farklı konsantrasyonlarda cilt üzerine uygulanıp sonuçlar değerlendirilmiştir.

L (+) laktik asitin bir tahriş sonrasında herhangi bir sorun çıkarma ihtimalinin en düşük olduğu, glikolik asitle kıyaslandığında aynı oranda su tutabilme özelliği olduğu ve aynı pH'larda ve derişimlerde kullanıldığında cilt hücrelerini yenileme açısından glikolik asit ile laktik asit arasında fark olmadığı bulunmuştur. Bu iki madde dışındaki AHA'ların ise cilt üzerinde etkilerinin olduğu fakat düşük bir etki olduğu gözlenmiş ancak nedenleri üzerinde bir araştırma yapılamamıştır.

Yazan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, % 5 oranındaki glikolik asit ve laktik asit, ayrı ayrı cilt üzerine 4 hafta uygulanarak kaydedilmiştir. Glikolik asitin vücudu özellikle yanağı nemlendirme ve alındaki cilt sıvısını miktarını arttırma yönü ile laktik asitten üstün olduğu bulunmuştur. Laktik asitin ise tüm vücuda etki etmesinin yanı sıra alın bölgesinin nemlendirilmesi açısından daha üstün olduğu görülmüştür. 4. hafta sonunda yapılan incelemelerle glikolik asidin etkisinin daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır ve aynı zamanda nemlendirme özelliği dışında cilde esneklik kazandırdığı sonucuna da ulaşılmıştır. Bu da glikolik asidin sahip olduğu kısa zincir uzunluğu ile ilgilidir.

Çizelge 1.1. %5 Glikolik ve Laktik Asitlerin 4 haftalık uygulama sonundaki değerleri

	Cilt Nemindeki Artış Yüzdesi		Cilt Sebumundaki Artış Yüzdesi		Kaba Esnekliği	
	Alın	Yanak	Alın	Yanak	Alın	Yanak
Laktik asit	9.7	19.4	18.2	78.5	0.738	0.653
Glikolik asit	0.8	53.5	31.5	76.1	0.767	0.762

b. pH ve serbest asit şeklin konsantrasyonu

AHA'lar bileşik veya karışımlarda serbest asit veya asidin tuzu şeklinde bulunabilirler. Asitin serbest şekli, cilde daha iyi nüfuz ettiğinden dolayı ciltte var olan hücreler arasındaki iyonik bağları bozar. Bu özelliğinden dolayı düşük ve yüksek konsantrasyonlarda farklı özellik gösterir. Örneğin; düşük konsantrasyonlarda ölü hücrelerin daha hızlı dökülmesine ve yüksek konsantrasyonlarda ise stratum corneum'un kurumasına ve zamanla da soyulmalara neden olur. Serbest şekil tuz şekle oranla yaklaşık 10 000 kat daha iyi cilt içine nüfuz eder tuz şeklinin ise, nemlendirici etkisi vardır. Hazırlanan bileşik ve karışımlarda serbest AHA (glikolik, laktik asit) ile AHA-tuzu (sodyum glikolat, sodyum veya amonyum laktat) arasındaki oranı bilmek ve buna göre formülasyonu hazırlamak çok önemlidir.

AHA'ların pH'ı serbest asitin tuz şekle oranının yüzdesi ile bulunur. Serbest asit ne kadar yüksek oranda olursa, ciltte var olan ölü hücrelerin dökülme hızı o derece yüksek olacaktır fakat hassasiyet kadar azalacaktır(Notes de Laboratoire,1994, 1-4). AHA içeren bir kremin, jelin veya losyonun cilt üzerinde etkili ve hassasiyetin en iyi olabilmesi için pH'sının 3.5 olması gerekir.11 pH 3 de olan AHA'ların derişimleri arttıkça hücre yenilenmesi de artmaktadır fakat pH arttıkça, hücre yenilenmesinin uyarılması azalmakta ve pH 6'nın üzerinde olması çok düşük bir uyarılma göstermesine sebep olacaktır.

Çizelge 1.2. Farklı AHA'ların 20 haftalık kullanım sonundaki kozmetik faydaları

Test Maddesi	PH	Cilt			Düzensizlik	Kırışıklık (klinik)
		Hücrelerinin Yenilenmesi	Sıklık	Nemlenme		
Kontrol	7	%6	%9	%12	%7	%17
Laktik asit %3	3	%33	%35	%23	%44	%55
Laktik asit %3	7	%12	%9	%22	%17	%14
Glikolik asit, %5	7	%11	%11	%17	%21	%17

1.4.7. Kozmetik kullanım

AHA'ların kozmetik numunelerde kullanım amaçları vardır. Örneğin; düşük bağıl nemde etkili olmaları, cildin tekrardan formasyonunu sağlayarak kırışıklıkları azaltıp parlak ve güzel görünüm ile cildi pürüzsüz hale getirmektir. Cildin yapısında bu olumlu özellikleri ortaya çıkarmak, korneosit hücreleri ve stratum corneumuna düşmektedir. Korneosit hücreler arasında kümeleşmenin azalması ve stratum corneumun ölü hücrelerinde meydana gelen dökülmeler ciltte meydana gelen olumlu değişimlerin oranını arttırmaktadır. Bu olumlu etkileri ile cildin üzerinde meydana gelen kuru pullanmaları onararak cildin esnekliğinin artmasına da yol açarlar (Berardesca, 1995).

Kozmetik firmaları, AHA'ları tek başlarına, fiziksel karışım veya karmaşık yani kompleks halinde % 4-12 oranında kullanmaktadır (Fishman, 1993). Tek başlarına kullanımları gerektiğinde, laktik veya glikolik asitin kullanılması önerilmektedir

Cildin nemlendirilmesi için hazırlanan AHA bileşikleri, cildi kuruluk, pullanma ve pürüzlenme gösteren kişilerin geniş vücut yüzeylerine veya saçlı deri, avuç içi gibi bölgelerine uygulanabilir. Bu amaçla kullanılan basit bir karışım, % 5 laktik veya glikolik asit içeren çözeltilerdir.

AHA içeren çok yeni bir jel hazırlanırken, glikolik asit, doğal kaynaklı AHA kompleksi (narenciye, elma ve yeşil çay ekstresi) ve sodyum hiyaluronat bir arada kullanılmıştır. Her jel, krem veya losyon tüm ciltlere hitap etmeyebilir fakat bu jelin her tip cilt için iyi bir nemlendirici olduğu bildirilmiştir (Canning, 1994) .

Kuruluk ve pullanmanın ciddi boyutlara ulaştığı durumlarda, farklı maddelerle tepkimeye girdirilmeden yani nötrleştirilmemiş AHA'lar kullanılmıştır. Bu dediğimiz durumlara örnek olarak şunları örnek verebiliriz; % 5-10 oranında glikolik, mandelik, tartarik veya malik asitler (Van Scott ve Yu, 1984).

Ciltte bulunan doğal ve sonradan kazanılmış lekelerinin giderilmesi aynı zamanda yaşlılık kırışıklıklarını uzaklaştırmak için günlük uygulanabilen krem, losyon veya jeller, % 10-12 konsantrasyonlarında nötrleştirilmiş AHA içermektedir. Bu lekelerin yok olması cildin sahip olduğu özelliğe göre bir kaç haftadan 9-12 aya kadar değişiklik gösterebilir 15. Bu şekilde hazırlanan kozmetik ürünlerin yüze uygulanması, cildin hassas olması nedeniyle önerilmemektedir. % 8 glikolik asit, %2 hidrokinon ile

birlikte jel şekline getirilerek, renk oranını azaltarak tüm cildin rengini açmak amacıyla kozmetik ürünlerde kullanılmıştır (Canning, 1994).

1.4.8. Akneyi engelleme

Korneosit hücreler kümeleşerek önce soyulma ve pullanmalara daha sonra ise aknelere sebep olur bu sırada AHA'lar devreye girerek korneosit hücrelerin kümeleşmesini önler ve dolayısıyla ciltte aknelerin oluşmasını ve yerleşmesini engeller. Bu amaçla kullanılan AHA'lar şunlardır; glikolik, laktik, mandelik, benzilik ve malik asittir. Bu yazdığımız sıra aynı zamanda cilde etki etme sırasıdır. AHA içeren su-etanol-propilen glikol bileşiğinin, günde bir veya iki kez düzenli kullanılması sonucu, aknelerin oluşması önlenmiş ve böylece akneye olan eğilim ortadan kaldırılmıştır³. Her cilt tipinde farklı etkinin olmasının yanı sıra cilde uygulama süresine de bağlı olarak düşük derecede kırmızılıklar görülebilir; ancak bu kırmızılıklar çoğu zaman bir veya birkaç saat sonra söner. Bu reaksiyonun ardından az veya orta derecede hasar görülebilir fakat bu uzun süreli bir etki değildir.

Cildin tahriş olması sonucu oluşan bir çeşit yaralar vardır bunlar gözle görülebilir nitelikte olsa dahi bu yaraların derecesini ölçmeye yarayan kromametre kullanılır ve bu ölçümle yaranın kırmızılık derecesi belirlenebilir (Smith, 1996).

AHA'lar sadece yüz bölgesinde kullanılmaz aynı zamanda cildi tazelemek ve düzgün görünüm vermek amacıyla vücudun hemen hemen tüm bölgelerinde kullanılmaktadır. Kozmetik endüstrisine yeni ürünler katılmaktadır bu ürünlerin başında ise AHA içeren kremler, losyonlar ve jeller bulunmaktadır. Bu ürünlerin dışında özellikle pullanma ve kırıksıklıklara iyi gelen yüz maskeleri ve nemlendiricilerde kozmetik endüstrisinde yerini almaya başlamıştır (Alexander, 1994).

Tamamen doğal maddelerden oluştuğu bildirilen ve glikolik asit içeren bir ürün, tüm vücutta cildi soyma ve kırıksıklıkları önlemek amacı ile Enascenl tarafından kozmetik piyasasına girdirilmiştir (Fishman, 1993). Bu ürün %5-12 glikolik asit içeren jel veya losyon olup günde iki kez uygulanması sonucu kırıksıklıklar belirgin şekilde azalmış ve bununla birlikte glikolik asit veya pirüvik asit ile hazırlanan çözeltilerin de 2-4 hafta süresince kullanılması ile aynı etki elde edilmiştir. Bu uygulamanın, dermisin alt tabakasında canlıya esneklik ve destek sağlayan hücrelerin oluşumuna yol açtığı kademeli çalışmalarla gösterilmiştir. Bu uygulamayı gerçekleştiren kişilerin güneş

ışınlarından uzak durmaları ve güneşe çıkmaları kaçınılmaz ise koruma faktörü 15'ten fazla olan güneş preparatı kullanmaları önerilmektedir.

Tabi ki de AHA'lar yılların ve güneşin getirmiş olduğu izleri çok keskin bir şekilde silemezler fakat düzenli bir şekilde kullanıldığı takdirde ciltte var olan renk bozukluklarını düzelterek yüzeysel bir onarım sağlar. AHA'ların kısa süreli uygulamada cilde estetik bir görünüm vermesi gerçeğinin bilinmesi ile birlikte tamamen kırışıklık önleyici ve uzun süredeki etkileri henüz tam olarak tamamlanamamıştır (Smith, 1994).

Tırnaklara sağlam ve güzel bir görünüm vermek amacı ile glikolik asit içeren jel kapsülleri katılarak yeni bir tırnak bakım ürünü hazırlanmış ve Ponds-Cutex tarafından kozmetik piyasasına sürülmüştür. Glikolik asit sadece cilt için geçerli olan bir kozmetik ürün değildir aynı zamanda glikolik asidin özellikleri tırnaklar için de yarar sağlamaktadır. İki basamaklı uygulama gerektiren bu tırnak bakım sisteminin ilk kısmında tırnak yapısına uygun jel kapsüller hazırlanır ikinci kısmında ise tırnakları beslemek, korumak ve kuvvetlendirmek amacı ile A ve E vitaminleri, jelatin ve proteinler uygulamaya dahi edilir (Happi, 1994).

Jiletle traşa bağlı olarak deride kıl dönmesi gerçekleşir bu olumsuzluğu gidermek amacıyla % 8 tamponlanmış glikolik asitin su-içinde-yağ emülsiyonun hazırlanıp verilmesi ile birlikte yaralarda % 60 azalma görülmüştür (Perricone, 1993).

Günümüzde AHA'lar yoğun olarak araştırılmakta ve uygulama alanları her geçen gün artmaktadır. AHA'ların bilinen ve bir o kadar da bilinmeyen yönleri ile bugün sayısız kozmetik üründe yer alması, bu maddelerin önümüzdeki yıllarda daha popüler olacağını göstermektedir.

Her üründe olumsuz bir durum yani bir yan etki çıkabileceği gibi AHA'ların kullanılması sonrasında da yan etki ortaya çıkabilir ancak bu olumsuzlukların anlaşılması için daha yoğun bir çaba gereklidir. Yukarıda kozmetik kavramından bahsederken kozmesötik kavramından bahsetmiştik bu kavram AHA'lar ve buna benzer tüm kozmetik ürünleri içine alarak detaylı bir şekilde inceleyecektir.

Böylece hazırlanan cilt bakım ürünleri böyle bir kavram içine alınarak, gerek yasal düzenlemeler, gerekse tüketici hakları açısından tüm ihtiyaçları karşılanmaya çalışılacaktır.

Kozmetik bilimcilerin hedefi, AHA'ları içeren pahalı marka ürünlerden daha fazla fakat daha ucuz üretimi sağlamaktır bu hedefi gerçekleştirirken de ciltte var olan

kırıklıkları ve yaşlanma izlerini yok etmeye çalışmak asıl görevleri arasındadır. Bu hedef ile güzel ve pürüzsüz bir cilt elde ederek yaşam kalitesi arttırılmaya çalışılmaktadır. Bu kozmetik endüstrisinde büyük bir silah olarak yerini alan AHA'lar sadece bayan kozmetiğinde değil erkek kozmetiklerinde de düşük derişimlerde kullanılmaktadır.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Hidroksi Asitler

Ciltte var olan olumsuzlukları vücuttan uzaklaştırmak her ne kadar yeni olarak görünse de bu olay 1970li yıllara dayanmaktadır. Kozmetiğin Tarihçesi adlı konu başlığında belirttiğimiz gibi kozmetik konusu veya bu konuya ilişkin problemler geçmişten günümüze gelen bir konudur. Hatta bu konunun ana kaynağı güzelliğiyle dillere destan olan Kleopatran'ın süt ve bekletilmiş şarapla yaptığı kürlerdir. Kozmetik yalnızca Kleopatrayla değil Mısırlıların, Romalıların ve İspanyolların çeşitli meyvelerin sindirilmeyen kısımlarını yani posalarını kullanarak hazırlamış oldukları yüz maskeleriyle gelişim göstermiştir.

Bütün bu eski uygulamalar genel olarak hidroksi asitler dediğimiz ürünlere birer köprü oluşturmuştur. Bunlar “meyve asitleri” olarak bilinir. Bu hidroksi asitler sadece meyvelerden elde edilmez meyvelerin yanı sıra zencefil, şarap, şeker kamışı, domates suyu ve sütünden elde edilir.

Hidroksi Asitler;

- ❖ AHA'lar (Alfa Hidroksi Asit)
- ❖ BHA'lar (Beta Hidroksi Asit)
- ❖ PHA'lar (Poli Hidroksi Asit) olarak sınıflandırılır.

Hidroksi asitler günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaya başlamıştır ve yararları oldukça fazladır. Her cildin sahip olduğu bir nem oranı vardır. Kişiler ciltlerine bir bakım yapmadan önce bu nem oranının farkına varıp o şekilde uygulama yapmalıdır. Hidroksi asitlerin çok faydası var dedik şimdi kısaca bunlardan bahsedelim. Hidroksi asitler cildin nem tutma kapasitesini artırarak cildi etkili bir şekilde nemlendirirler bunun yanı sıra ciltteki ölü hücreleri canlandırarak deriyi güçlendirirler.

Üst deride var olan hücrelerin yenilenmesini sağlar ve gençleştirerek ince çizgi ve kırışıklıkların görünümünü azaltırlar. Dermisi kalınlaştırarak, kollajen ve elastik liflerin kalitesini arttırırlar. Yapılan tedaviler kişilerde aynı sonuçlar vermeyebilir. Çünkü her cilt aynı hassasiyete sahip olmamakla birlikte kullanılan hidroksi asitlerin konsantrasyonları ve PH'ları farklılık arz edebilir.

Sivilceler ciltte var olan gözeneklerin cansız hücreler tarafından tıkanmasıyla oluşur. Hidroksi asitler sadece cilt kırışıklıklarında değil sivilce tedavisinde de önemli yere sahiptir bu asitler kullanılarak oluşturulan maskelerle tıkanık olan gözeneklerin açılıp temizlenmesini sağlar.

2.2. Alfa Hidroksi Asitler

- ❖ Glikolik asit veya hidroksi asetik asit: Şeker kamışı suyu ve olgunlaşmamış üzümde elde edilir.
- ❖ Laktik asit: Domates suyu ve ekşi süttten elde edilir.
- ❖ Malik asit: Elmadan elde edilir.
- ❖ Tartarik asit: Üzüm ve şaraptan üretilir.
- ❖ Sitrik asit: Narenciye ve ananastan elde edilir.

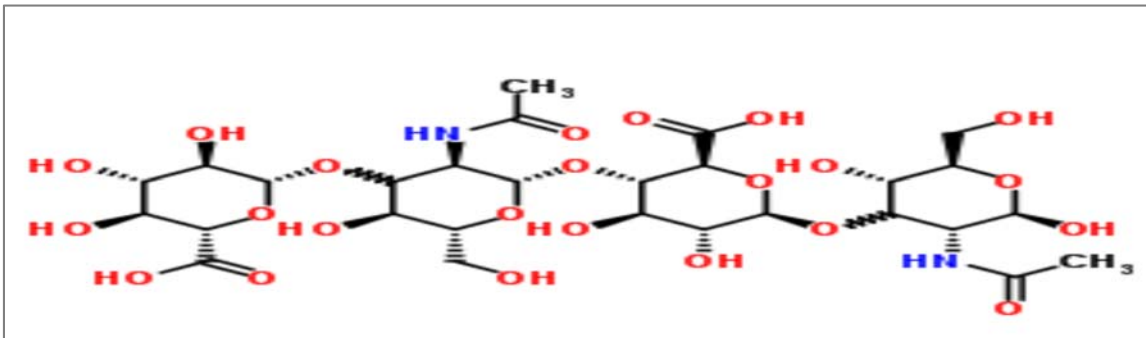
Alfa hidroksi asitler sınıfında en önemli iki asit glikolik ve laktik asittir.

2.3. Hyaluronic Acid (Hyalüronik Asit)

Çalışmamızın asıl konusu olan alfa hidroksi asitler sınıfına mensup hiyalüronik ve glikolik asitten bahsedeceğiz.

a) Hyalüronik Asitin Yapısı

Hyalüronik Asit (kısaca; HA) tüm yaşayan yani canlılık özelliği gösteren organizmalarda bulunur ve vücut dokularının hücreleri arasındaki hücre dışı yani gözenek dışı boşluklarda yaygın bir şekilde bulunan bir bileşendir. HA yukarıda da belirttiğimiz gibi glikozaminoglikan sınıfına ait bir mukopolisakkarit olup en küçük bakterilerde ve insanlarda bulunur.



Şekil 2.1. Hyalüronik asidin organik yapısı.

Hyalüronik asit 'Hyalüronan' olarak da adlandırılan kimyasal bir yapıya sahip asittir ve aynı zamanda insan eklemlerinin içerisinde bulunan ve onun kayganlığını sağlayan özel bir proteindir de. Vücutta bu protein görevini üstlenen Hyalüronik asit kiriş, sinir veya bir kasla kemiğe bağlanan fibröz bağ dokunun sert şeritlerinde ve liflerde bulunur bu protein kayganlaştırıcı özelliğini kullanarak tendon liflerine yardımcı olur. HA temel dokularımızdan biri olan bağ dokuların temel yapısını oluşturmakla beraber kayganlaştırma ve koruma görevini üstlenmektedir. HA vücutta hareketi sağlamak için iki kemiğin birleştiği yerde yani eklemlerde bulunduğu zaman kıkırdak olamasa bile orada yumuşatıcı özelliğini ortaya koyarak hareketi kolaylaştırır. HA günümüzde çok bilinmese dahi eksikliğinde ortaya çıkan olumsuzluklar oldukça fazladır. Ortaya çıkan olumsuzluklar genel itibariyle bağ dokuda görülen rahatsızlıklardır. Kalbin sol kulakçığı ile sol karıncığı yer alan ve kanın geriye kaçmasını engelleyen mitral kalp kapakçığının sarkması, düşmesi, alt çeneyi kafatasına bağlayan eklemden meydana gelen anormallikler, kireçlenme ve gözün kısımlarından olan korneanın koni şekline sahip olması görülen bazı olumsuzluklardandır.

Basit bir yapıya sahip olmayan HA kondroitin sülfat, dermatin sülfat ve heparin sülfat içeren glikosaminoglikan (GAG) sınıfının bir üyesidir. Bu sınıf monosakkarid glikoz olarak bilinir ve bu da vücudun temel şekeri olup vücutta bulunan en önemli karbonhidrattır. Monosakkarid glikoz birçok karmaşık yapıda bulunan bileşiğin ana maddesidir ve vücutta var olan enerjinin üretimi için ana yakıttır.

HA farklı konsantrasyonlarda vücutta kullanılabilir. Örneğin yumuşak bağ dokularında ve gözü çevreleyen saran sıvılarda yüksek konsantrasyonlarda kullanılmaktadır. Aynı zamanda cilt dokusu içerisinde de bulunur. HA diğer maddelerden farklı olarak yüksek düzeyde hidratlama özelliğine sahiptir yani su tutabilme özelliğine. Onun bu özelliği kırısklık oranının ve cildin pürüzsüzlüğünün büyük bir oran da azalmasına aynı zamanda yumuşaklığın artmasına neden olur. Bu nedenden dolayı HA birçok makyaj kremi ve nemlendirici kremde de kullanılır. Cilt dokusu içerisinde bulunan HA jel benzeri bir yapıya sahip maddedir, bu özelliğinden dolayı kollajen ve elastik lifleri arasındaki var olan boşlukları doldurur.

HA hücreleri koruyan ve vücudumuzu savunan beyaz hücreleri aktive eden hücre göçünü kontrol eder. HA hücre ya da sistem içinden gelen dokularda biyosentez

olaylarını gerçekleştiren bir madde olduğundan bağışıklık sistemini uyararak antibiyotiklere olan ihtiyacın azalması için kullanılmıştır.

HA canlı vücudunda meydana gelen bakteriyel enfeksiyonları azaltmasının yanı sıra bu enfeksiyonlara sebep olan bakterilerin gelişimini engelleyebilir. Yapılan araştırmalarda HA'nın çokça sık rastladığımız kronik bronşit enfeksiyonlarının sayısında dahi bir azalma sağlayabileceği kanısına varılmıştır.

HA ticari anlamda ilk olarak 1942 yılında Endre Balazs'ın unlu mamüller içerisindeki yumurta beyazı yerine kullanılmak üzere bu buluşu uygulama alanında kullanma hakkının kime ait olduğunu netleştirmek için başvurusu yapması üzerine kullanılmaya başlanmıştır.

Canlı hücreler esas alınarak yapılan biyoteknolojik çalışmalar HA ve HA türevlerini kullanıp, bu molekülün kullanım alanlarını artırarak ve bu molekülleri farklı moleküllere adapte ederek HA maddesinin günümüzde yaygın bir madde haline gelmesini sağlamıştır.

Hiyalüronik asit hareketli eklem olarak bilinen sinoviyal eklem sıvısı içerisinde bulunur. Dirsek ve dizlerimizde bulunanlar gibi eklemlerimiz, kemiklerin bittiği bölge civarında kapsül şeklinde yer alan ve aynı zamanda seçici bir bariyer görevi üstlenen sinoviyal membran olarak adlandırılan membranlar tarafından çepeçevre sarılmıştır. Bu seçici bariyerler sinoviyal sıvı olarak adlandırılan bir sıvı salgılar ve bu sıvıların kayganlığı sağlamak, meydana gelen olumsuzlukları soğurmak, besinleri taşımak gibi birçok önemli göreve sahiptir. Bu sıvı eklem boşluklarında bulunarak eklem ve kemikleri korur. Kıkırdaklar kan damarlarına sahip olmayan yapılardır. Kıkırdaklar da gerçekleşen besin alışverişini sağlayan temel yapılardan biri de sinoviyal sıvıdır. Sinoviyal sıvı besinlerin kıkırdakların içerisine taşınması ve atıkların mevcut olan kıkırdaktan uzaklaştırılması için tek yoldur diyebiliriz. Hiyalüronik asit kıkırdak bağlayıcı dokuların en önemli maddesidir.

Hiyalüronik asit içinde birçok olayın meydana geldiği hücre dışı matriksde (ECM)'de bulunur. ECM hücreler yoluyla meydana gelen ve belirli görevleri üstlenen dokularla hücre dışı boşluğa atılan maddelerden (glikosamino-glikanları içeren lifli elementlerden) oluşmuştur. Tüm besinler ve metabolizmada meydana gelen yıkım olaylarıyla oluşan atıklar ECM boyunca taşınırlar. HA, ECM'nin esansiyel maddesidir

ve ECM'nin temel yapısal elemanı olarak hizmet eder. HA, ECM'de nemi absorbe eder ve ekstrasellüler matriks'in yani hücre dışı boşluğun korunmasını sağlar.

Yarılanma ömrü genel olarak azalmakta olan bir maddenin baştaki miktarının yarıya düşmesi için gereken zamandır. Yarı ömür bir nevi bozunum olarak ifade edilir. HA'nın kıkırdaklar içerisindeki yarılanma ömrü 2-3 haftadır iken ciltteki yarılanma ömrü 1 günden daha az olarak bilinmektedir. Hem alt deride hem de üst deri de bulunan (%50 üst deride) ve vücudun doğal olarak ürettiği HA metabolizma da gerçekleşen yıkım olayları sonucu 24 saat içerisinde vücuttan atılır.

Bunun yanı sıra HA sadece alt deriyi nemlendirmekle görevli değildir uygun geçişleri sağlayarak üst deriyi de nemlendirir. ECM cilt hücreleri arasında var olan boşlukları doldurur. Bu da cildi yumuşak, pürüzsüz ve esnek hale getirir. Fakat yaş ilerledikçe vücutta doğal olarak üretilen HA maddesi iki unsura bağlı olarak farklılık gösterir.

1. HA sentezinin azalması
2. Tekrar bölümlendirme

Her iki durumda deride HA'nın azalmasına ve bunun sonucu olarak cildin sarkması, yaşlanması ve nem oranının azalmasına sebep olur. Belirli bir zaman geçtikten sonra yalnızca doğal faktörler değil bunun yanı sıra kimyasal maddeler, radyasyon ve güneş gibi çevresel faktörler yaşlanma sürecini hızlandırarak HA maddesinin kaybolmasına neden olur.

Hiyalüronik Asit FDA tarafından onaylandıktan sonra kas ve eklem gibi bölgelere enjekte edilerek kullanılmaktadır bunun yanı sıra sadece enjeksiyon yoluyla değil oral yani ağız yolu ile de kullanılabilir. Son 30 yıl içerisinde sentetik yani yapay hiyalüronik asitler piyasaya çıkmış olup bu asitler romatizma, göz ve yara tedavisinde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Ağız yoluyla alınan HA'nın ilk defa bir veteriner tarafından atının eklemlerinin esnekliğini geliştirmeye çalışması sonucu ortaya çıktığı bilinmektedir Oral HA günümüzde sadece veterinerler tarafından değil eğitimciler ve estetsiyenler tarafından yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar ağız yoluyla alınan yani oral HA ürünlerinin sadece insanların eklem ağrıları veya yara izleri için değil aynı zamanda güzellik ve yaşlanma sürecini yavaşlatma olarak bildiğimiz anti-aging ürünlerinde de kullanıldığı sonucuna ulaşmıştır.

HA enjeksiyonu ile HA'nın oral formu günümüzde oldukça fazla karşılaştırılmaya başlamıştır. Yapılan araştırmalar enjeksiyonun daha zor bir yöntem olduğunu fakat etkililik açısından daha fazla katkı sağladığını kanıtlamışlardır.

2.4. Hiyalüronik Takviyesinin Ana Faydaları

- HA ciltte var olan nem oranını belirli seviyede tutarak cildi içten dışa nemlendirir ve kırışıklıkları azami derecede azaltır.
- HA özellikle dizdeki eklemlerinin esnekliğinin kolaylaştırılması gereken kişilerde eklemlerin yumuşatıcı etkisini onarır.
- HA'nın fayda sağlayabilmesi için 30 ve 40'lı yaşlardaki erkek ve kadınlarda yaşlanmanın ilk belirtileri ortaya çıkmaya başlayınca vücut yapısı temel alınarak kullanılmaya başlamalıdır.
- HA eklem rahatsızlıkları olan yaşı belirli bir seviyeye gelen insanlar tarafından kullanılmalıdır.

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi enjeksiyon HA ile oral olarak kullanılan HA kıyaslandığında oral HA'nın etki potansiyelinin düşük olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalar oral HA kullanımının çoğu insana takviye edildikten sonra sadece 2-4 ay süresince fayda sağladığını göstermiştir. Bu sebeple oral HA formlarının düzenli olarak devamlı kullanılması yönünde karar alınmıştır.

Aynı zamanda Hiyalüronik Asit terapisi yüzsüz çoğaltmalarda geçici dolgu olarak oldukça popüler bir seçenek olmuştur. HA terapisi yüzsüz çizgi ve kırışıklıklarda oldukça uygun bir şekilde kullanılan güvenli ve ameliyatsız bir süreçtir. Kullanımından önce cilt testine gerek kalmaksızın kullanılabilme faydasına sahiptir. Çok ince iğnelerle oldukça küçük miktarlarda HA uygulanır ve cildin kendi HA'sı desteklenir. Kaç tane çizginin tedavi edildiğine bağlı olarak en az rahatsızlıkla tedavi süresi 20 dakika ile 1 saat arasında sürer.



Şekil 2.2. Hiyalünorik Takviyesinin Faydaları.

HA'nın vücut içine gömülmesi ile içlerinde şu durumların bulunduğu yüzsüz çizgiler düzeltilebilir:

- Kaş çatılmasına bağlı çizgiler
- Ağız üzerindeki vertikal çizgiler yani sigara içici çizgileri
- Ağız köşesindeki kukla çizgileri
- Alındaki endişe çizgileri
- Göz köşelerindeki kaz ayakları
- Burun kenarından ağız köşesine kadar uzanan derin gülümseme çizgileri
- Yanak çöküntüleri
- Dudak sınırlarının tekrar tanımlanması
- Akne yara izleri
- Bazı yüzsüz yaralar

HA nem absorbe etme özelliğine sahip olduğundan dolayı cilt bakım ürünleri içeriğinde genel olarak kullanılmaktadır. 2003'den beri Amerika Gıda ve İlaç Dairesi yani FDA yüzsüz kırışıklar, akne izleri ve yüzsüz yaralar gibi kusurları tedavi etmek için HA enjeksiyonunu onaylamaktadır. Bu tedavi yöntemi cildin esnek, sağlam ve pürüzsüz olması için tek kullanımlık aşının deriye enjekte edilmesi ile bilinen kolajen enjeksiyonuna benzer olmakla birlikte etkinliğinin daha uzun süre devam etmesi ve alerjik reaksiyon riskinin azalması gibi bir takım avantajlara sahiptir.

2.5. Hiyalüronik Asit Hangi Yiyeceklerde Bulunur

Hayvansal Kaynaklar: Bu besin maddeleri hiyalüronik asit bakımından en iyi doğal kaynaklardır. Çünkü insanlarda olduğu gibi, hayvanlarının vücutlarında da hiyalüronik asit cildin ve dokuların en önemli bileşenlerinden biridir.

A vitamini açısından zengin olan kırmızı etler, retinol formunda hiyalüronik asit salgılanmasına neden olurlar.

Baharatlar ve Biber: C vitamini askorbik asit olarak tanımlanmaktadır. Bu vücudumuzu için iyi bir hiyalüronik asit kaynağıdır. Yeşil, sarı, turuncu ve kırmızıbiber C vitamini bakımından zengindir. Baharat olarak kullanılan maydanoz, kişniş gibi otlarda zengin C vitamini kaynağıdır.

Taze Meyveler: Greyfurt, limon, portakal gibi meyveler C vitamini kaynağıdır. Bu meyvelerin kabukları ve meyve suları C vitamini açısından daha zengindir. Bu meyvelerin dışında kivi, elma, ananas, avakado, şeftali, armut, domates gibi magnezyum bakımında zengin meyvelerde hiyalüronik asit seviyesini artırma açısından faydalı olur.

Sebzeler: Patates gibi nişasta içeriği olan kök sebzelerinde hyaluronik asit üretmesi açısından fayda sağladığı bilinmektedir. Hyaluronik asit sentezi için magnezyumda gereklidir. Bunu ıspanak, marul, karnabahar, yeşil fasulye, brüksel lahanası gibi sebzelerden sağlayabilirsiniz. Kahverengi pirinç, fasulye, kepekli tahıllar, balkabağı, maya gibi çinko içeren besinlerde hiyalüronik asit bakımından zengindir.

Soya Ürünleri: Soya ürünleri de hiyalüronik asit bakımından zengindir. Yapılan araştırmalar cilde soya sütü uygulandığında, ciltteki asit seviyesinin belirli oranda yükseldiğini göstermiştir. Fermente edilen soya sütü aynı zamanda vücutta olan çinko, magnezyum, demir gibi mineralleri kolay bir şekilde dönüştürebilir.

2.6. Killer ve Kil Mineralleri

Kil tortul bir kayaç türü olup belirli taşların ve maden kütlerinin fiziksel ve kimyasal nedenlerle parçalanmasıyla oluşur. Büyük taneler halinde bulunan taş ve madenlerin küçük parçalara ayrılmasıyla bu taş ve madenler su veya farklı çözücülere ayrılarak kendi kimyasal yapılarını koruyamayarak farklı bileşiklere dönüşmektedir bunun yanı sıra sadece küçük parçalara ayrılan fakat kimyasal yapılarını koruyan büyük

tanecikler zamanla killere dönüşmektedir. Bu oluşan killere farklı elementler içermektedir. Örneğin; silisyum, alüminyum, magnezyum, demir ve titanyum gibi. Fakat bu dediğimiz elementler killeri değil çözülmüş halde bulunan sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi periyodik tablonun 1A ve 2A grubunda bulunan alkali ve toprak alkali iyonlarla birleşerek kil minerallerini oluşturur (Yüksel, 2000).

Kil minerallerinin farklı oranlarla birleşmesi sonucu killere oluşur. Bu killerin laboratuvar mikroskoplarıyla detaylı bir şekilde incelenmesi mümkün değildir. Killerde var olan bu kristal yapıların incelenmesi X ışınları kırınım cihazı ve elektron mikroskopuyla yapılmaktadır. Bu cihazlar sadece killerin kristal yapısı hakkında bilgi vermez bununla birlikte kil yapısını genel itibari ile yorumlar, kimyasal bileşimlerini ayırıp kil minerallerini sınıflandırır(Yücel, 1992).

Kil minerallerinin yapısını birçok faktör etkiler. Kil minerallerinin içerisinde organik maddeler, iyonlar, çözülmüş tuzlar ve farklı elementler bulunur ve bulunan organik maddeler kil içerisinde adsorbe edilebilir aynı zamanda bu adsorbe edilen miktar DTA ile kabaca hesaplanabilir. Diferansiyel Termal Analiz dediğimiz bu yöntem bir madde içerisinde bulunan ısısal değişimin belirlenmesinde kullanılır. Bu çalışmada kullanılan killere yaklaşık 1000°C'a kadar ısıtılabilir. Düzenli bir şekilde yapılan bu sıcaklık artışında buharlaşma, kristalleşme, çevresel şartlara bağlı değişim yani modifikasyon, erime, belirli bir miktarda su kaybı ve atom-molekül gibi yapılarda ayrılma gözlemlenebilir ve gözlemlerde kaydedilir. Diferansiyel Termal Analiz hesaplamasına başlamadan önce kil belirli bir süre havada kurutulup sertleşir fakat 80-160°C arasında ısıtıldığında adsorpsiyon suları kil yapısının içerisinde uzaklaşır, bu durumda diferansiyel termal analiz ve TGA dediğimiz termogravimetrik analiz ile gerçekleşir (Sarıgök, 1987).

2.7. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) Tekniği

DTA yönteminde madde bir kapta ve ısıya yalıtılmış bir hücrede referans bir madde belirli bir sıcaklık aralığına göre ısıtılmaktadır bu ısıtılma sırasında maddenin soğurduğu, içine hapsettiği veya dışarı verdiği enerji aynı ısıtma programındaki referans madde ile karşılaştırılır, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık zamana göre çizilerek DTA termogramı elde edilmektedir (Heyden, London, 1975).

2.8. TGA (Termogravimetrik Analiz) Tekniği

TGA tekniğine gore madde platin bir kap içerisine konulup ve teraziye destek olan quartz bir çubukla fırına sarkıtılmaktadır. Numune belirli bir sıcaklık programında ısıtılmakta ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmektedir (Heyden, London, 1975).

2.9. SEM veya Taramalı Elektron Mikroskobu

(Scanning Electron Microscope), Manfred von Ardenne tarafından 1930'lı yıllarda geliştirilen ve elektronlarla yüzeyin taranması ile çalışan cihaz yayılan ikincil elektronlarla yani yörünge elektronlarıyla yapılan işlemler sonucunda enerjisi düşüp yörüngeden atılan elektronların numune yüzeyine hareket etmesiyle bir yüzeyde toplanırlar ve cihaz bu şekilde çalışmaya başlar. Bu ikincil yani sekonder elektronlar numune odasında bulunan sintilatorde toplanarak ikincil elektron görüntüsüne çevrilir ve bu şekilde ikincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

2.10. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi

Bir katının veya sıvının içerisindeki iyonlar, atomlar ve moleküller farklı bir madde ile etkileşime girdiğinde bir denge kurulur bu dengenin kurulduğu sırada yüzeydeki bazı iyonlar ve moleküller denge konumuna girmeden serbest halde bulunmaktadır. Bu serbest halde bulunan iyonlar, atomlar ve moleküller katı yüzeyinde dengeye gelmemiş kuvvetlerin etkisiyle sıvı ve gaz moleküllerinin tutulması olayına ADSORPSİYON denir (Selçuk, 1991).

Absorpsiyon ve adsorpsiyon kavramları birbirine karıştırılmamalıdır. Absorpsiyon sıvı bir maddenin başka bir sıvı veya onu uygun bir şekilde emme özelliğine sahip bir katı madde ile çözülmesi işlemidir. Adsorpsiyon ise bir maddede var olan iyon, atom veya moleküllerin etkileşime girdiği madde tarafından yüzeye yapışması yani yüzeye tutunması demektir (Selçuk, 1991).

Adsorpsiyon yüzeyi ile çözünmüş maddeler arasında var olan bir çekim kuvveti vardır ve bu çekim kuvvetine bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon türü vardır.

Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan maddenin molekülleri arasında gerçekleşen ve Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon türüdür. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir (Tatlı, 2003).

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasında olan fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan bir adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksek sıcaklıkta gözlenir ve yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Aynı zamanda kimyasal adsorpsiyon maddenin birçok halinde katının bütün yüzeylerinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen bazı yerlerde kendini gösterebilmektedir (Yıldırım, 2003).

İyonik Adsorpsiyon: Seçilen belli iyonlar elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar aynı yüklere sahip ise daha küçük olanlar ilgili bölgeye yani yüzeye tutulur (Tatlı, 2003).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deney çalışmalarında;400 mesh'lik elek, etüv, elektronik hassas terazi, küçük boyutta cam kavanozlar, cam tüpler, beher, erlen, pipet, mezür, balon joje, huni, 30-50 ml'lik ışığı geçirmeyen cam şişeler, magnetik karıştırıcı, Tutmaç kili, kil değirmeni, Hiyalünorik ve Glikolik asit materyalleri ve SEM, DTA ve TGA cihazları kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

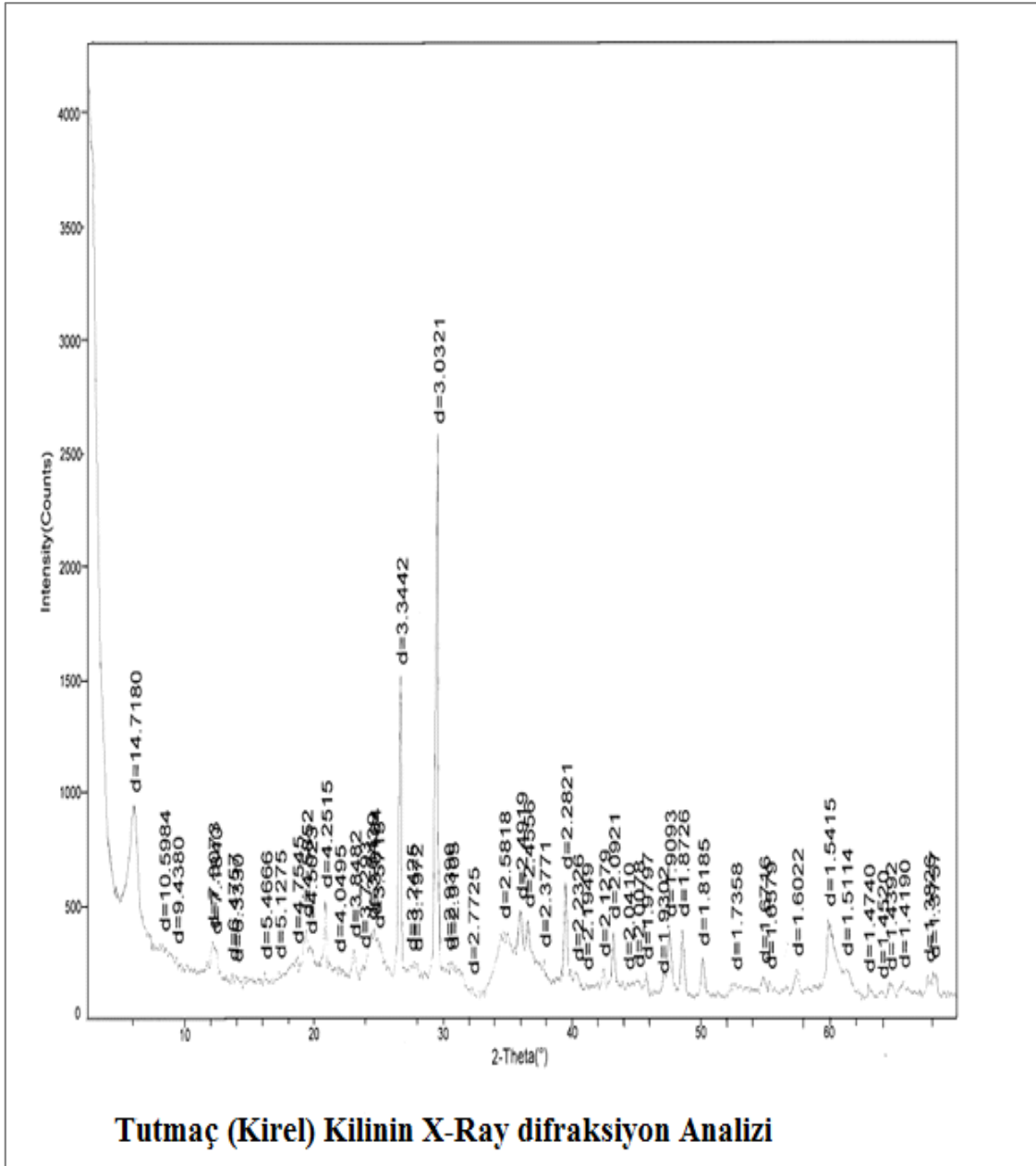
Deneyde kullanılacak olan kil numunesi Van Gürpınar Tutmaç(Krel) köyü civarında çıkarılan kil ocağından alınmıştır ve kil numunesi alınarak kurutulmuş ve değirmende öğütülmüştür, sonra kil numunesi 400 mesh elekten geçirilerek etüvde 24 saat 100°C sıcaklıkta ısıtılarak içindeki nem oranını azaltmak amacıyla ağzı hava almayacak şekilde desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir.

Adsorpsiyonlanacak olan, hiyalünorik ve glikolik asit alınarak 0.2 gr kile farklı derişimlerde adsorplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler oda sıcaklığında dengeye gelinceye kadar magnetik karıştırıcıyla adsorplanmış ve numuneler süzülerek kimyasal analizler için SEM, DTA ve TGA analizleri yapılmıştır.



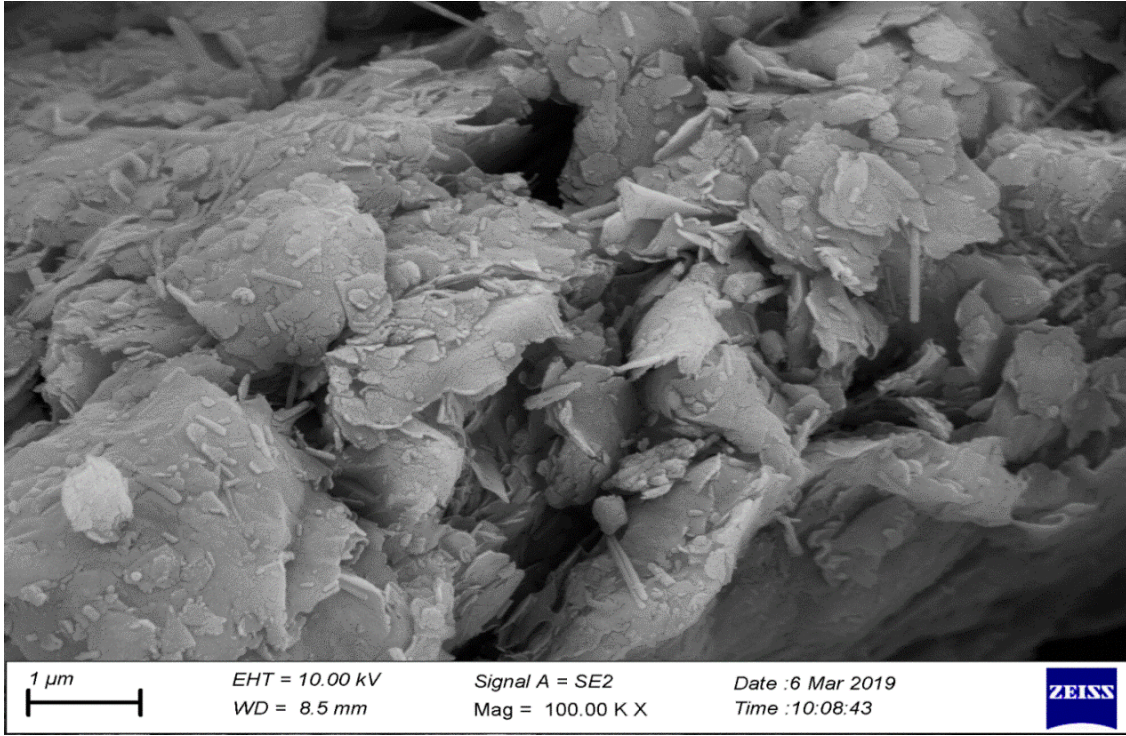
4. BULGULAR

Bu bölümde killerin adsorsiyonu, saf kilin SEM görüntüsü, saf kilin DTA, TGA eğrisi, ısıtılmış kilin SEM görüntüsü, saf kilin DTA, TGA eğrisi ve Hiyalünorik ve Glikolik asit ile işlem killerin SEM görüntüsü ile DTA, TGA eğrilerine yer verilmektedir.



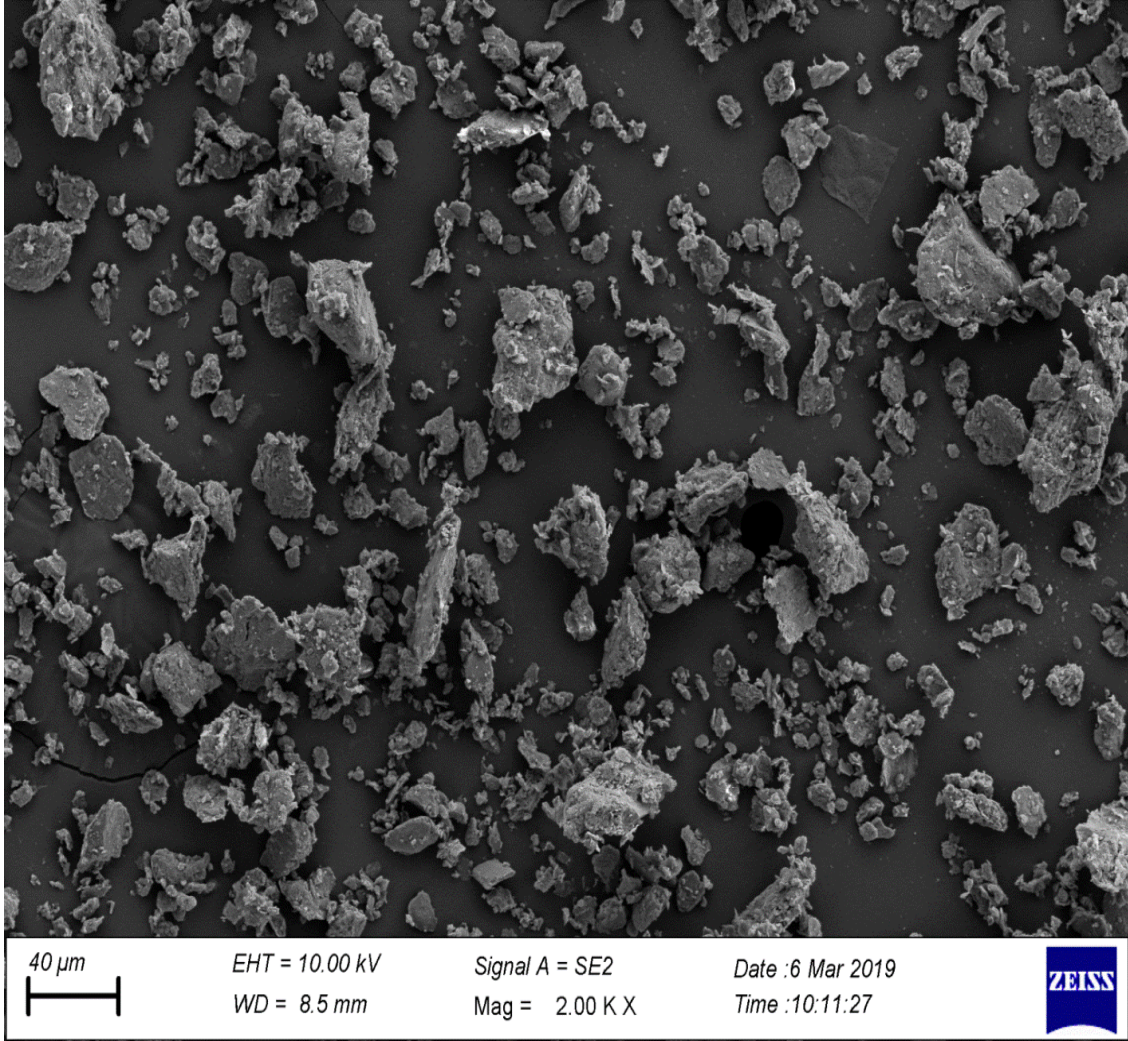
Şekil 4.1. Tez çalışmalarında kullanılan kil çeşidi ve analizi.

Şekil 4.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Kil Çeşidi ve Analizi Çalışmamızda kullanılan tutmaç kilinin tipi ve genel özellikleri belirlenirken X-Ray difraksiyon analizinden yararlanılmıştır. Bu analiz sonucunda kilin yapısının şu şekilde olduğu sonucuna ulaşılmıştır; Karışık tabaklalı kil minarelleri, [Simhtit (hakim)+klorit], [İllit +Simektit] çok az, Kalsit, Kuvars, Serpentin gurubu mineral ve Ferdispet gurubu mineral (çok az) (Alper, 2013).

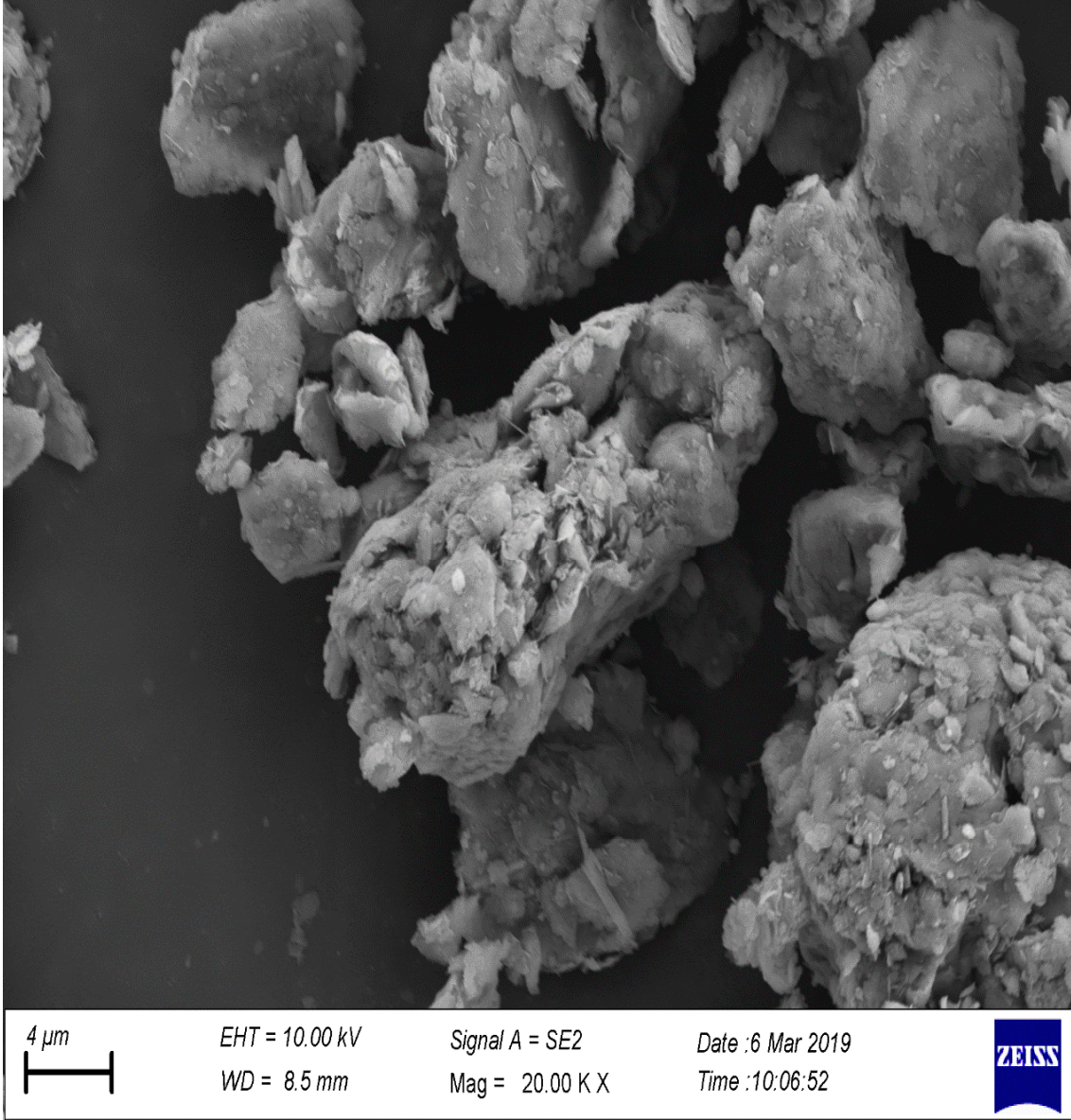


Şekil 4.2. Saf kil SEM görüntüsü (100.000 K X).

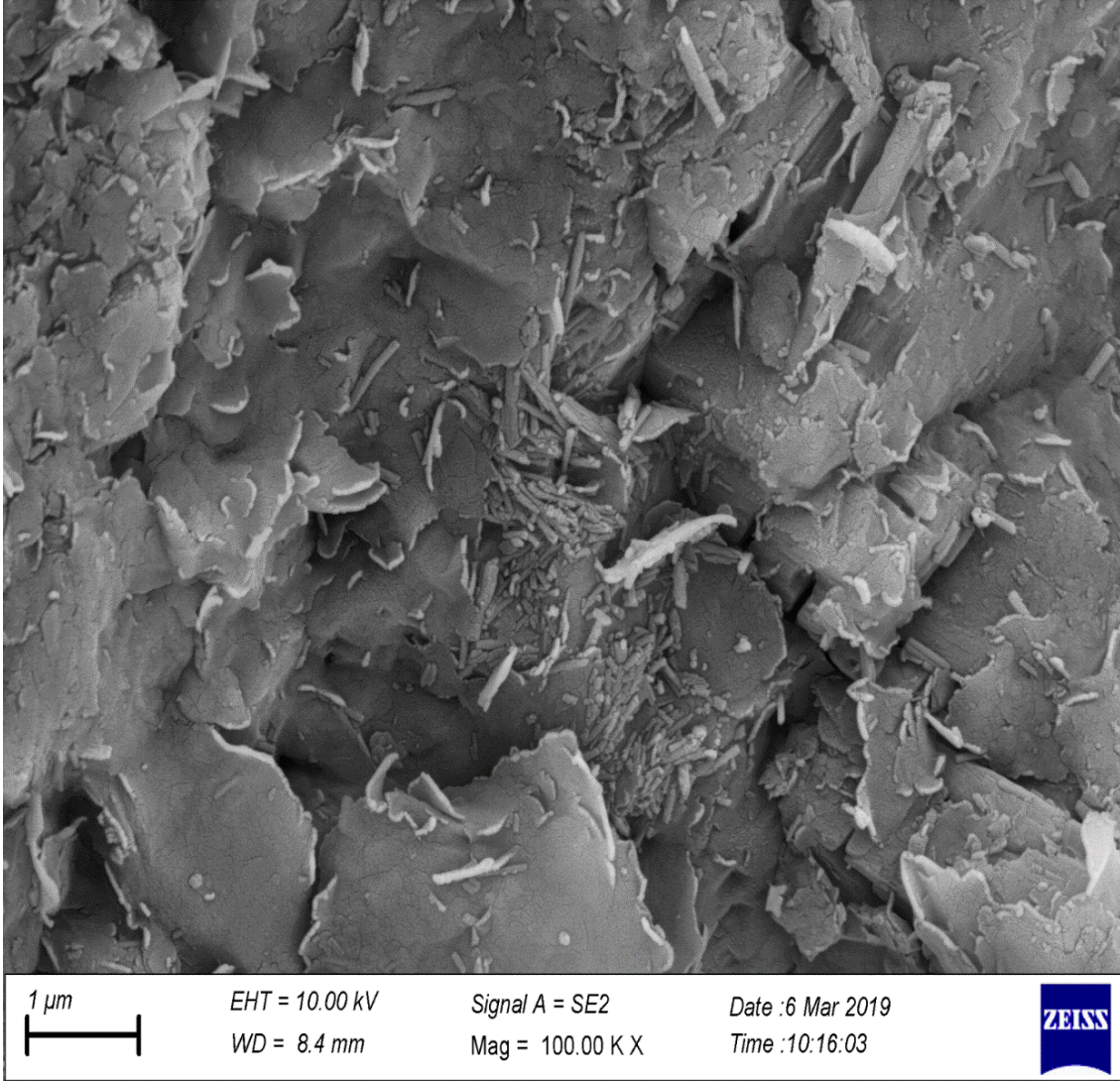
Şekil 4.2’de görülen ve hiçbir işlem yapılmayan saf kilin SEM görüntüsü verilmektedir. Görüntünün yapısına bakıldığında küçük porların gelişim göstermediği görülmektedir. Fakat SEM görüntüsü detaylı bir şekilde incelendiğinde tortullaşmanın kısmen de olsa kendini gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.3. Saf kil SEM görüntüsü (2.000 K X).

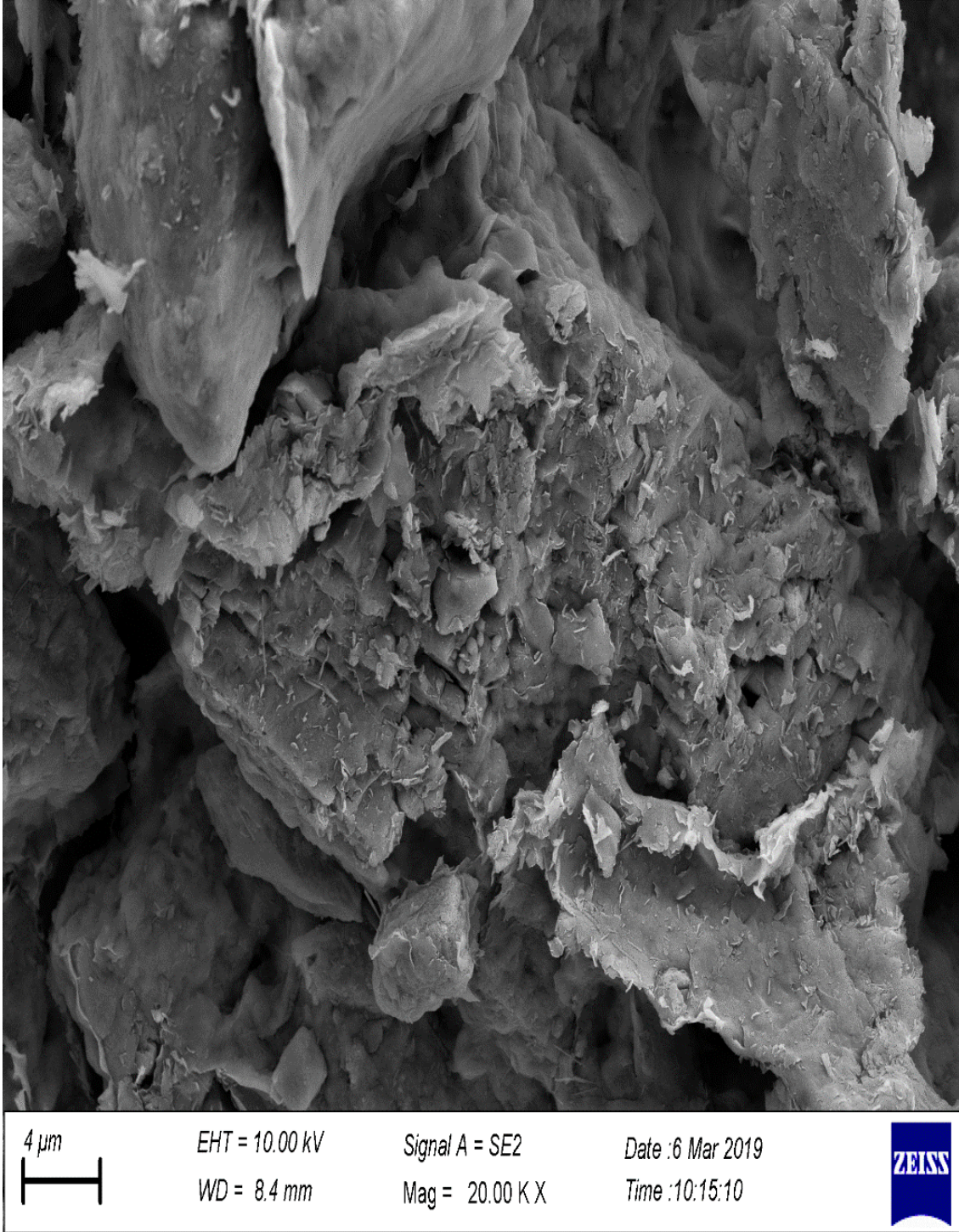


Şekil 4.4. Hiyalüorik asit ile işlem görmüş kil (20.000 K X).

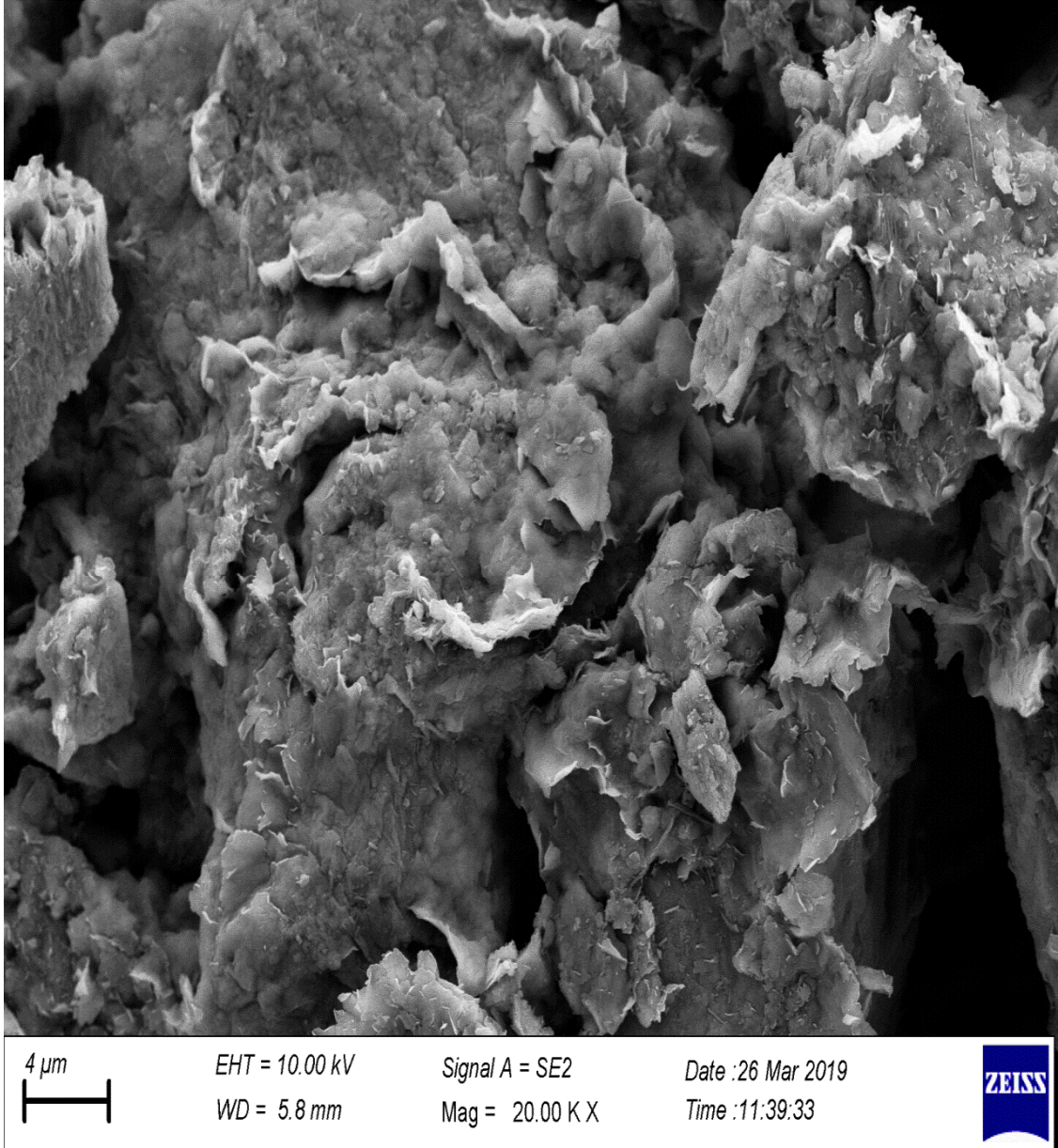


Şekil 4.5. Hiyalüorik asit ile işlem görmüş kil(100.000 K X).

Şekil 4.5’de saf kil hiyalüorik asit ile işlem gördüğünde porların şekil 4.1’e göre daha fazla açıldığı görülmektedir bu genişlemenin yanı sıra dikenimsi yapılara da rastlanmaktadır. Ayrıca yapraksı yapılar içinde bir takım tabakalaşmalar da söz konusudur.

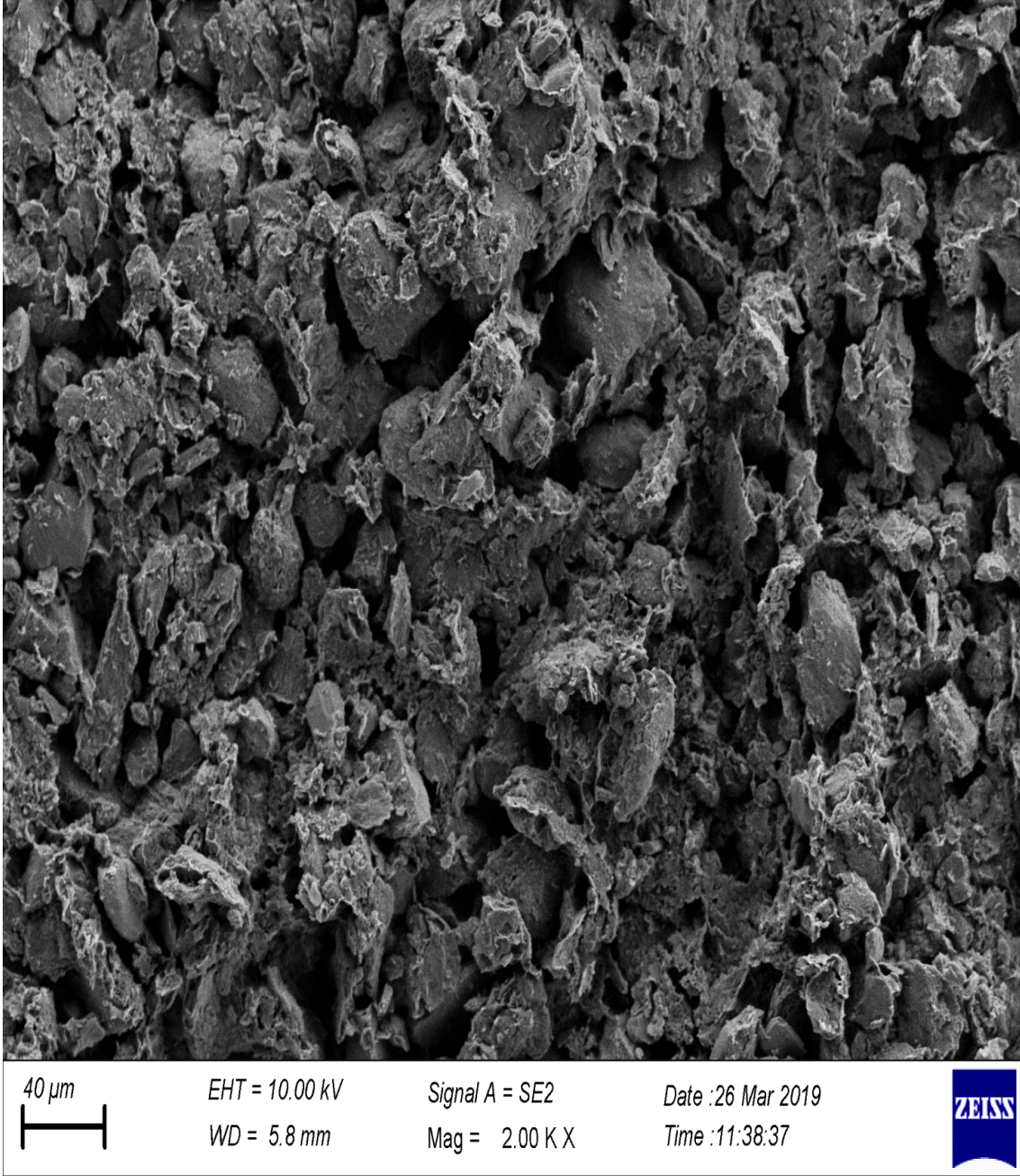


Şekil 4.6. Hiyalüorik asit ile işlem görmüş kil (20.000 K X).

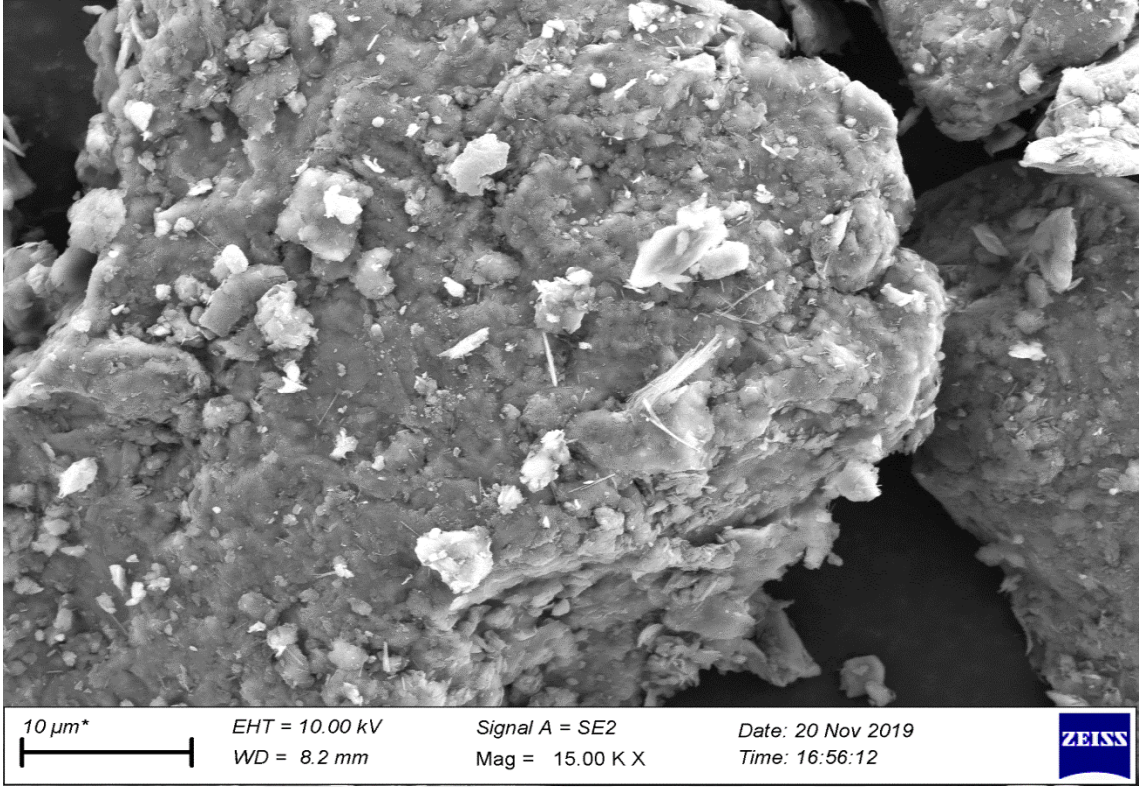


Şekil 4.7. Glikolik asit ile işlem görmüş kil (20.000 K X).

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi saf kilin glikolik asit ile işlem görmesiyle beraber iğnemi yapılaşmadan farklı olarak yapraksı tabakaların daha çok göze çarptığı görülmektedir.

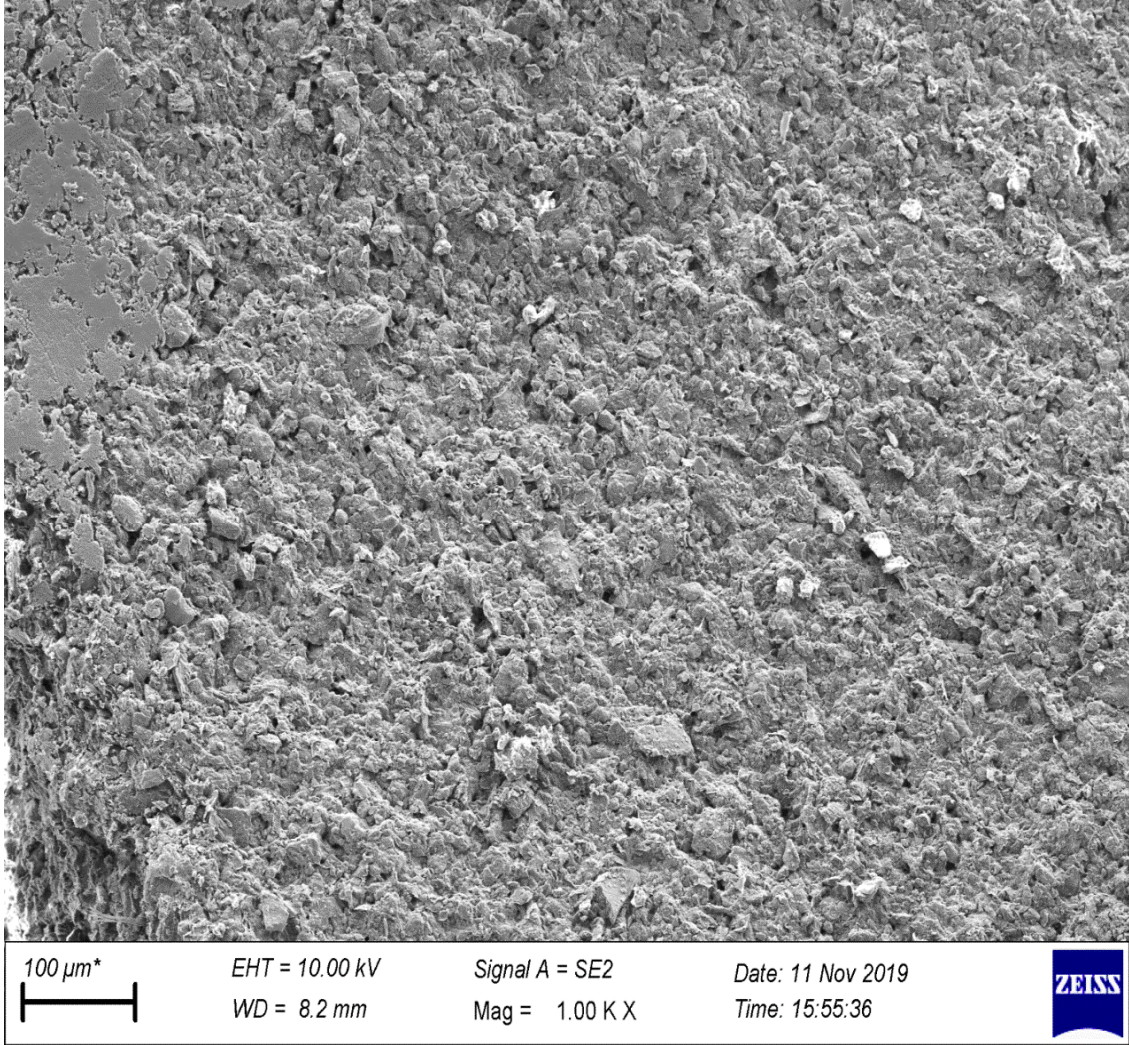


Şekil 4.8. Glikolik asit ile işlem görmüş kil (2.000 K X).



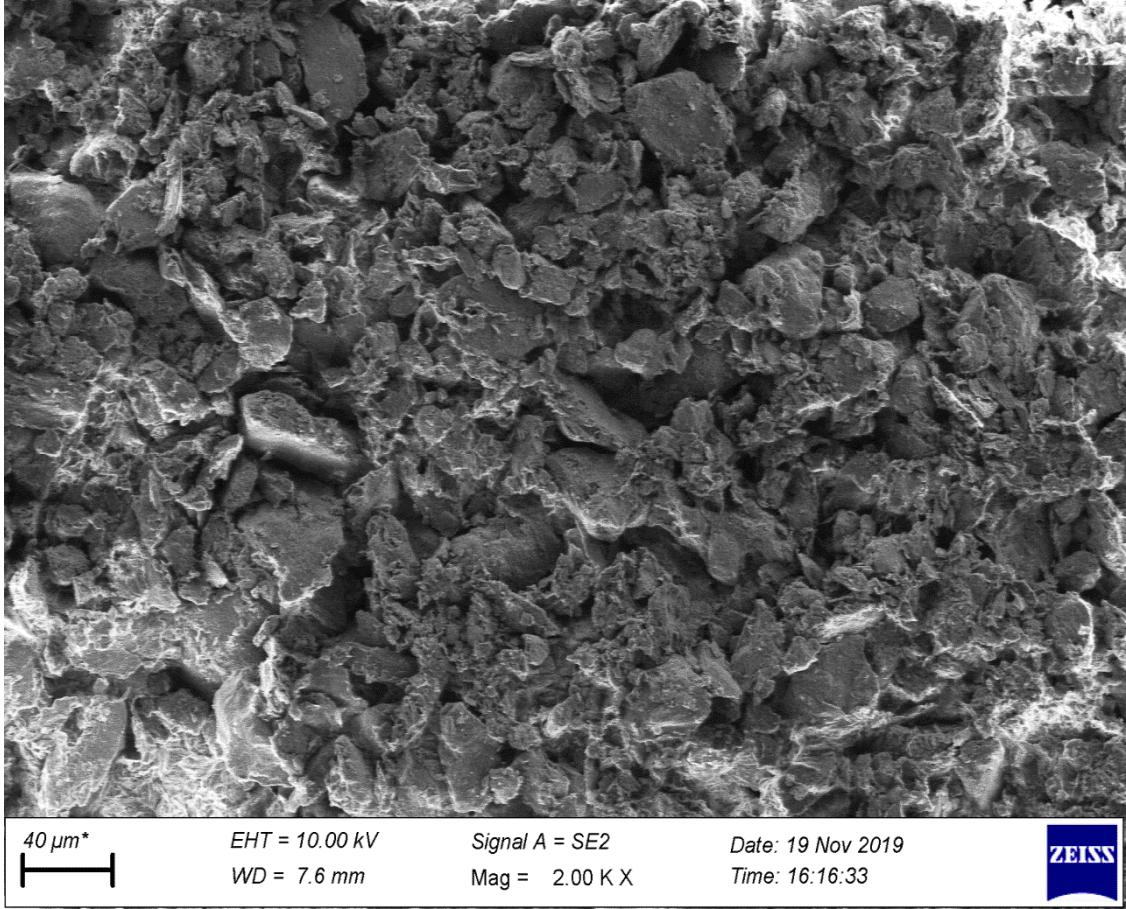
Şekil 4.9. 400 °C’de ısıl işlem görmemiş kilin SEM görüntüsü.

Şekil 4.9 incelendiğinde kilin yapısında var olan tabakaların kısmen de olsa iğnemsî ve yaprak şekline dönüştüğü ancak aynı derecede asitlerle işlem görmüş kile oranla bu farklılaşmaların yok denecek kadar az olduğu görülmektedir.



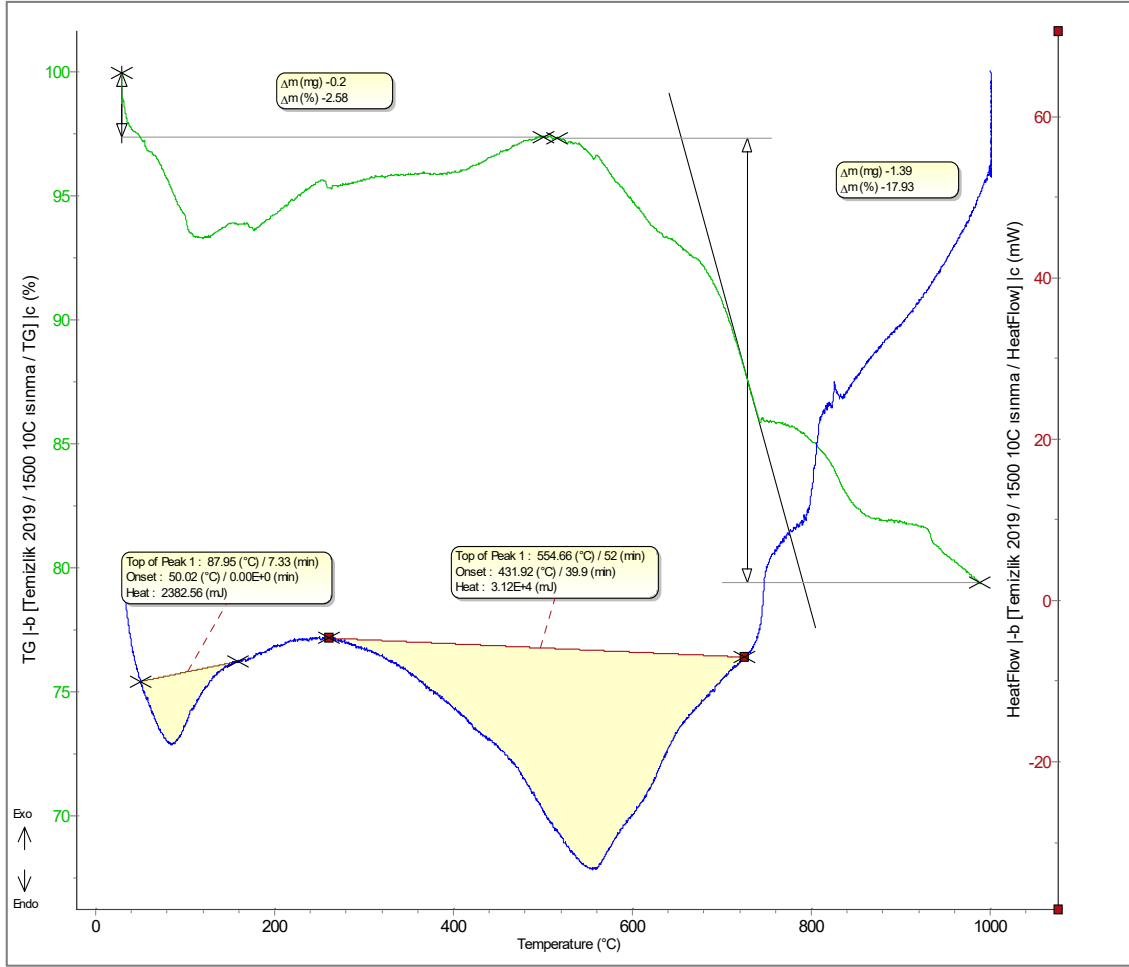
Şekil 4.10. 400 °C’de ısıtılmış kilin hiyalüorik asit ile adsorpsiyonunun SEM görüntüsü.

Şekil 4.10’da görüldüğü gibi alınan kil örneğinin yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM incelemesi yapılmıştır. Bu incelemede 400 °C’de ısıtılan ve hiyalüorik asit ile adsorbe edilen kilin yüzeyinde değişen sıcaklığa bağlı olarak gözeneklilik dağılımının farklılaştığı görülmektedir. Ham kilde görülen yapraksı ve iğnemsı yapılar yerini tortulara bırakmıştır ve aynı zamanda ham kil de var olan homojenlik ortadan kalkmıştır.



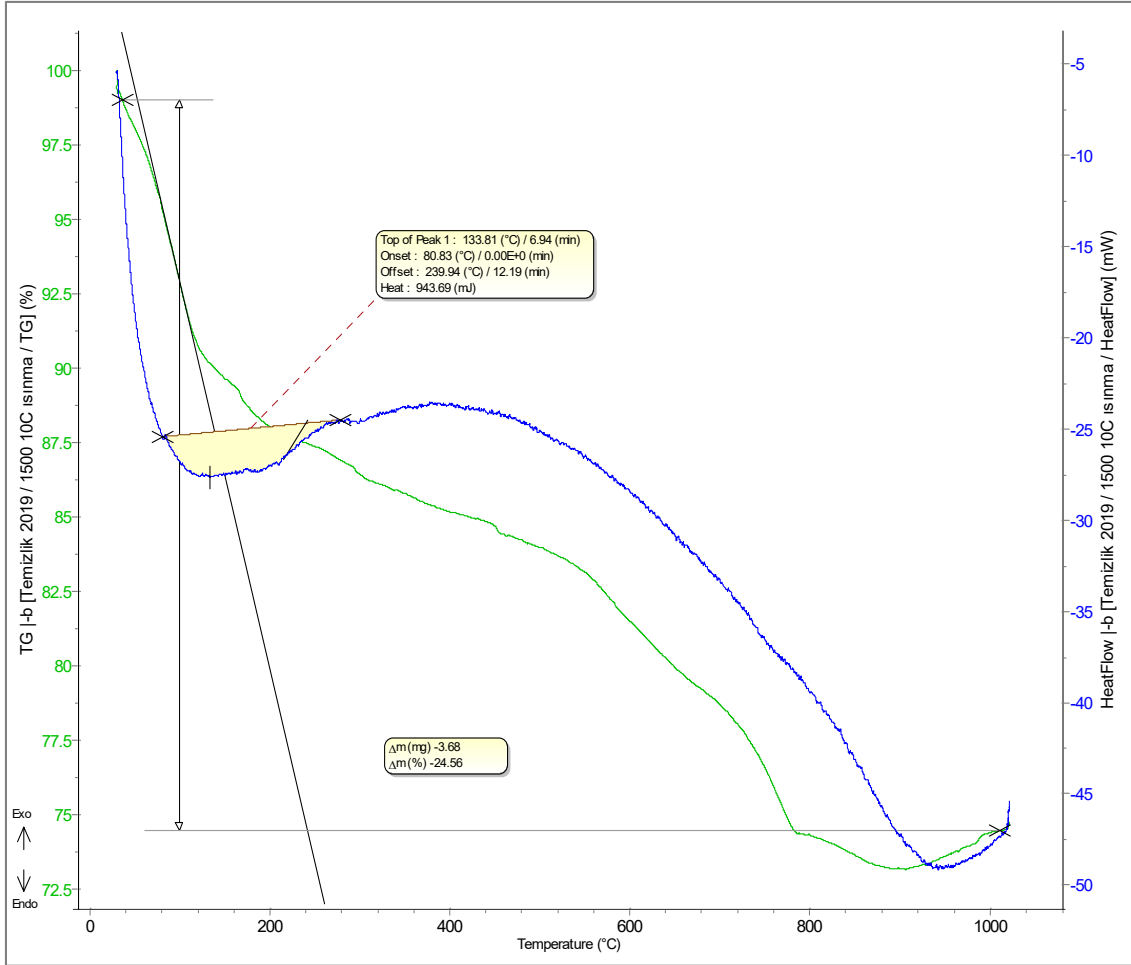
Şekil 4.11. 400 °C’de ısıtılmış kilin glikolik asit ile adsorpsiyonunun SEM görüntüsü.

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi 400 °C’de ısıtılmış kile glikolik asit damlatıldığında saf kile göre yapraksı ve iğnemsî yapıların azaldığını bir tür tortulaşmanın başladığını görmekteyiz.



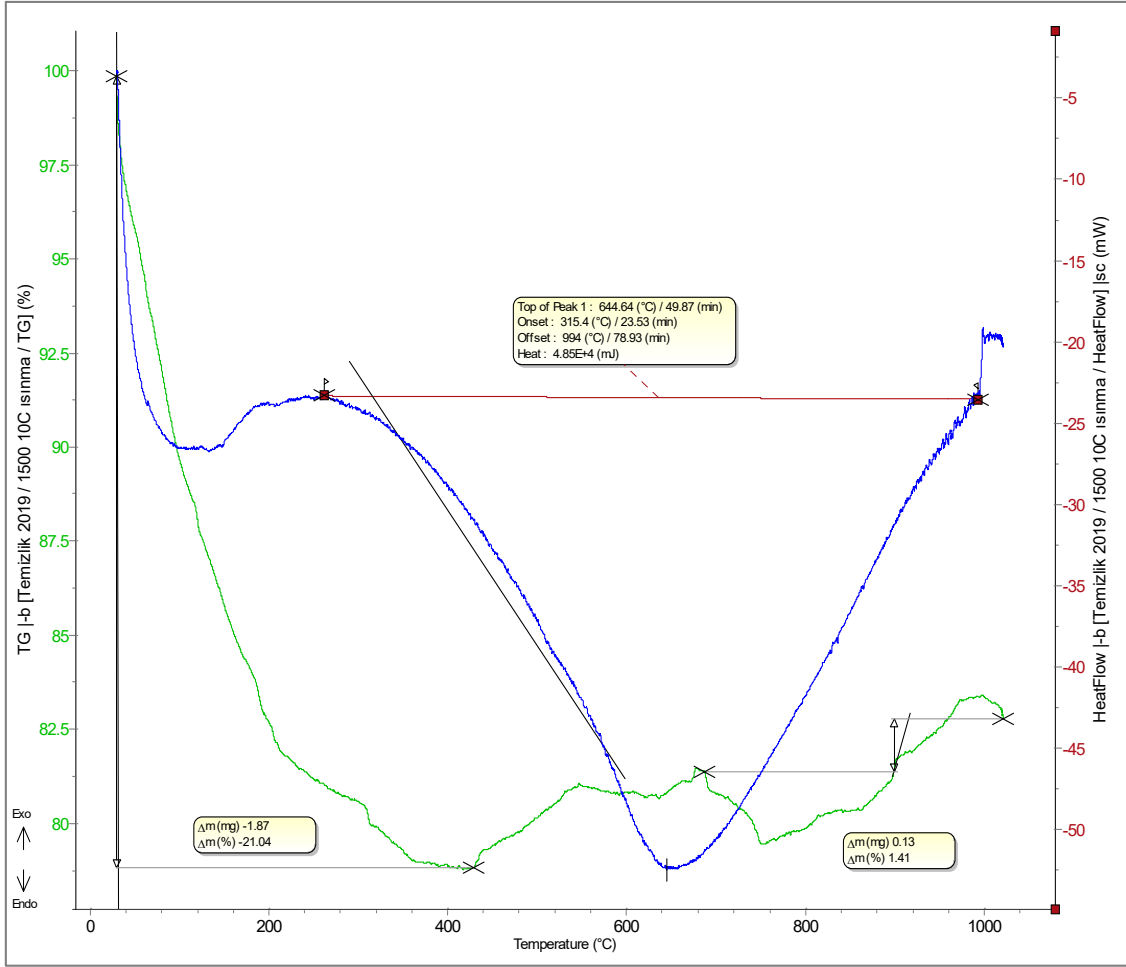
Şekil 4.12. Saf kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.12. TGA grafik incelemelerinde, 0-400 °C arasında ısıl işlem görmemiş saf kil de kütlede %2.58 kayıp görülürken, 400-1000 °C arasında kütle kaybının %17.93 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 50,02-87,95 °C arasında bir endotermik pik olup 2382,56 (mJ) bir enerji almıştır. 429,63-554,66 °C arasında endotermik pik gözlenmekte olup $3.38 \cdot 10^4$ (mJ) ısı aldığı görülmektedir.



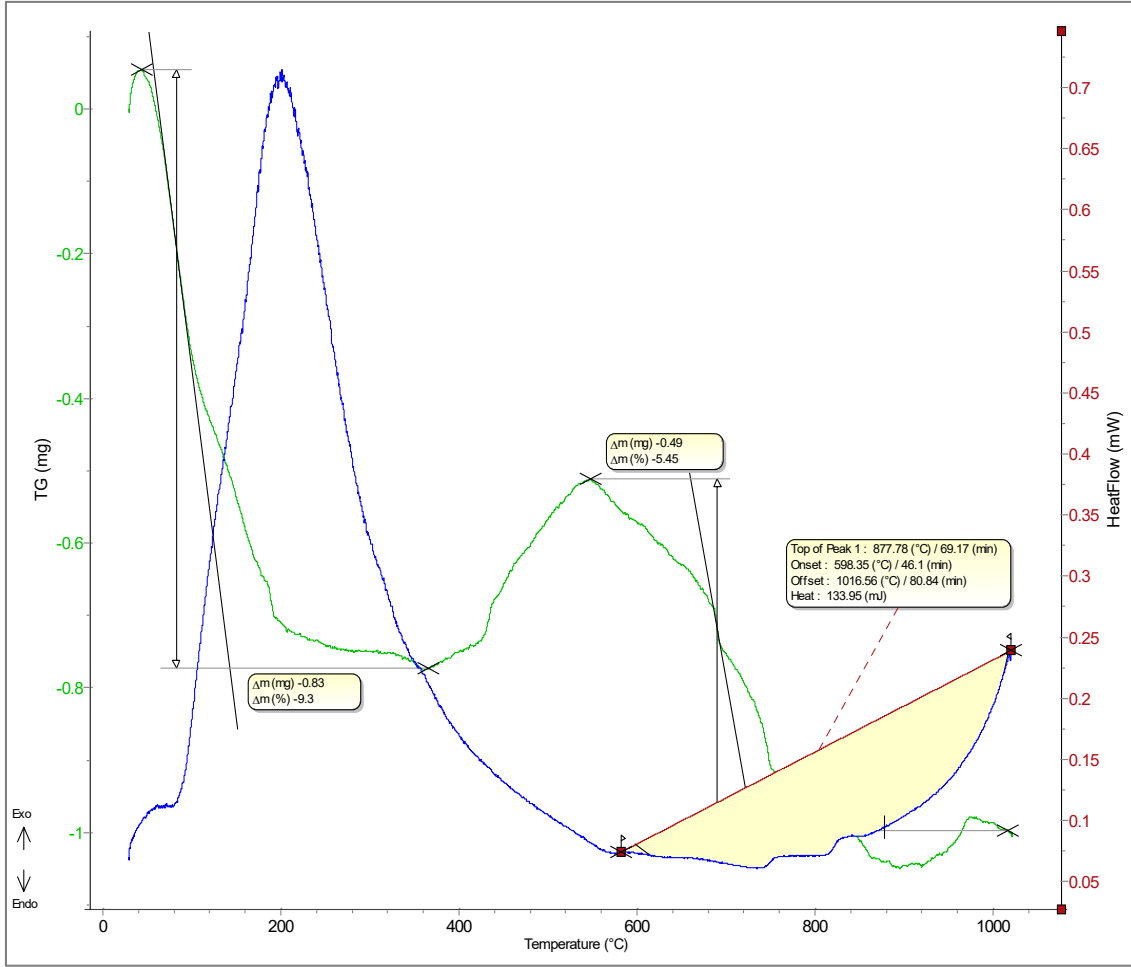
Şekil 4.13. 1 damla hiyalüorik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.13. TGA grafik incelemelerinde, 0-400 °C arasında ısıl işlem görmemiş saf kile 1 damla hiyalüorik asit adsorbe edildiğinde kütlede %24.56 kayıp görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 80,83-133,81 °C arasında bir endotermik pik olup 943,69 (mJ) bir enerji almıştır.



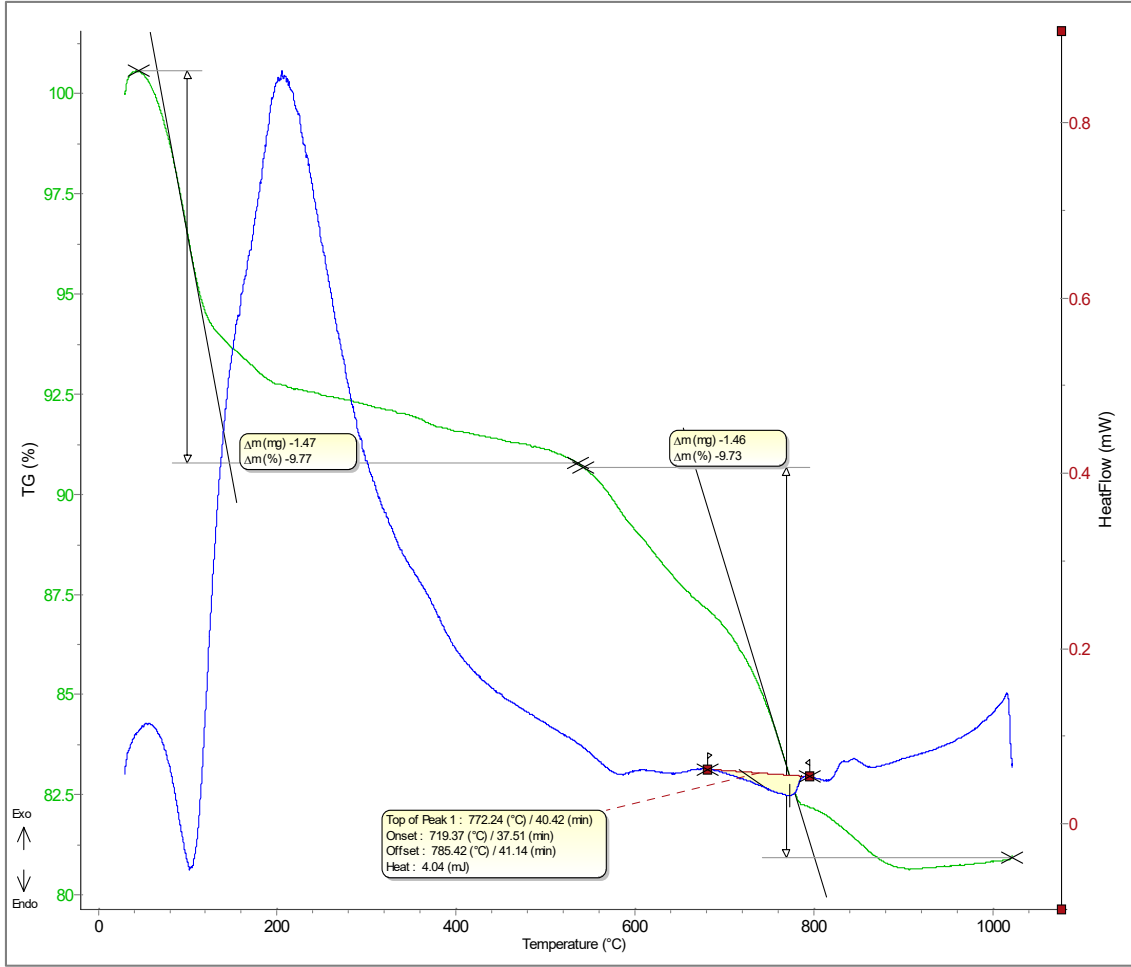
Şekil 4.14. 2 damla hiyalüorik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.14 TGA grafik incelemelerinde, 0-400 °C arasında ısıl işlem görmemiş saf kile 2 damla hiyalüorik asit adsorbe edildiğinde kütlede %21.04 kayıp görülürken, 400-1000 °C arasında kütle kaybının %1.41 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 315.4-644.64 °C arasında bir endotermik pik olup 485×10^4 (mJ) bir enerji almıştır.



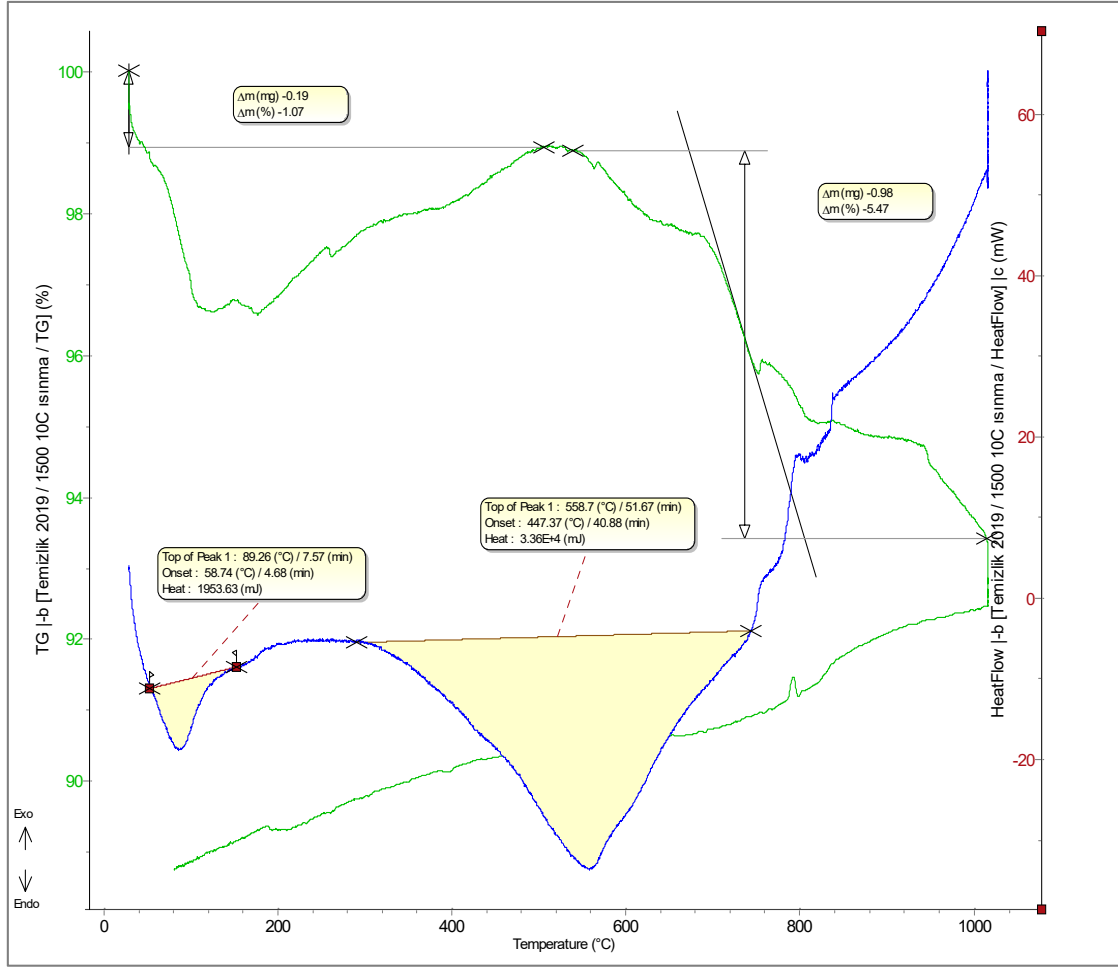
Şekil 4.15. 3 damla hiyalünorik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.15. TGA grafik incelemelerinde, 0-400 °C arasında ısıl işlem görmemiş saf kile 3 damla hiyalünorik asit adsorbe edildiğinde kütlede %9.3 kayıp görülürken, 400-600 °C arasında kütle kaybının %5.45 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 598.35-877.78 °C arasında bir endotermik pik olup 133,95 (mJ) bir enerji almıştır.



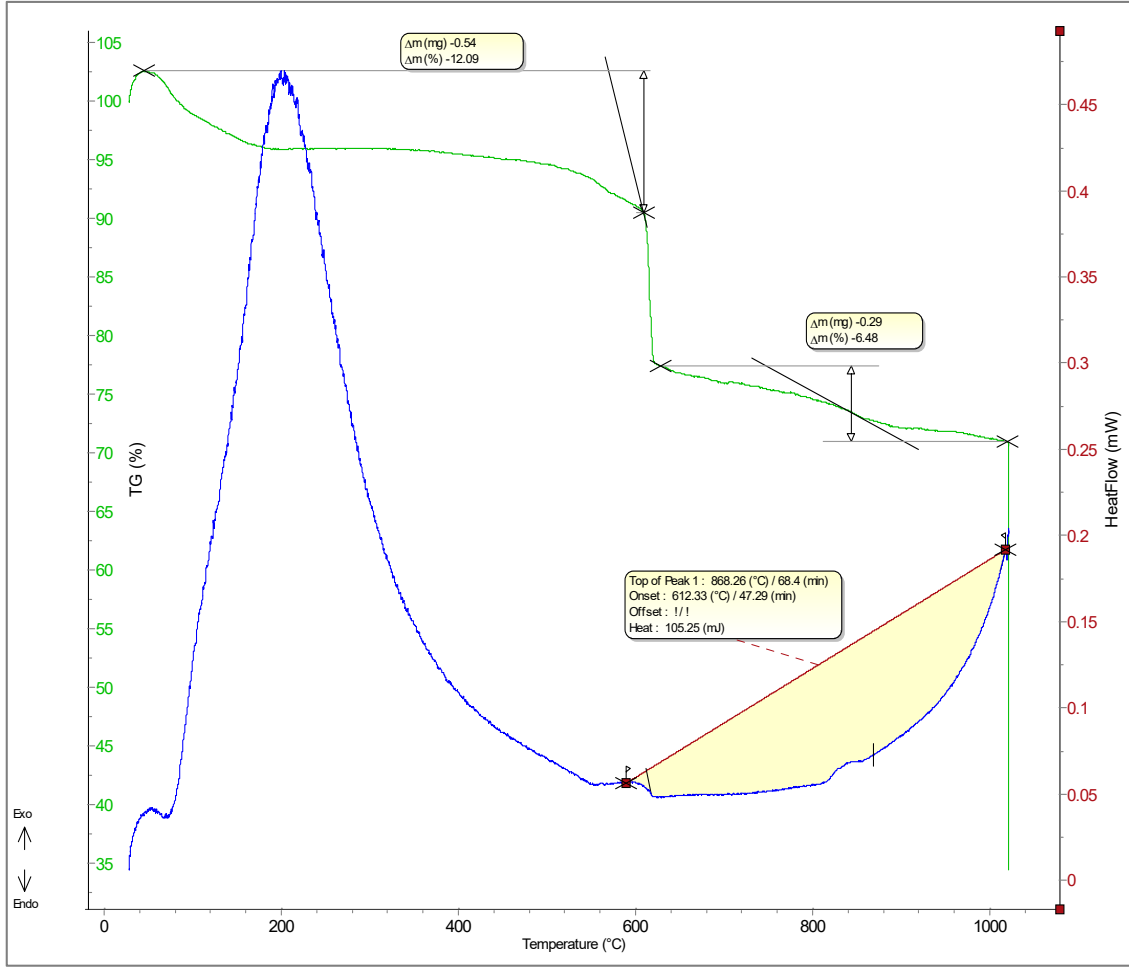
Şekil 4.16. 4 damla hiyalüorik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.16. TGA grafik incelemelerinde, 0-200 °C arasında ısıl işlem görmemiş saf kile 4 damla hiyalüorik asit adsorbe edildiğinde kütlede %9.77 kayıp görülürken, 500-1000 °C arasında kütle kaybının %9.71 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 719,37-772,24 °C arasında bir endotermik pik olup 4,04(mj) bir enerji almıştır.



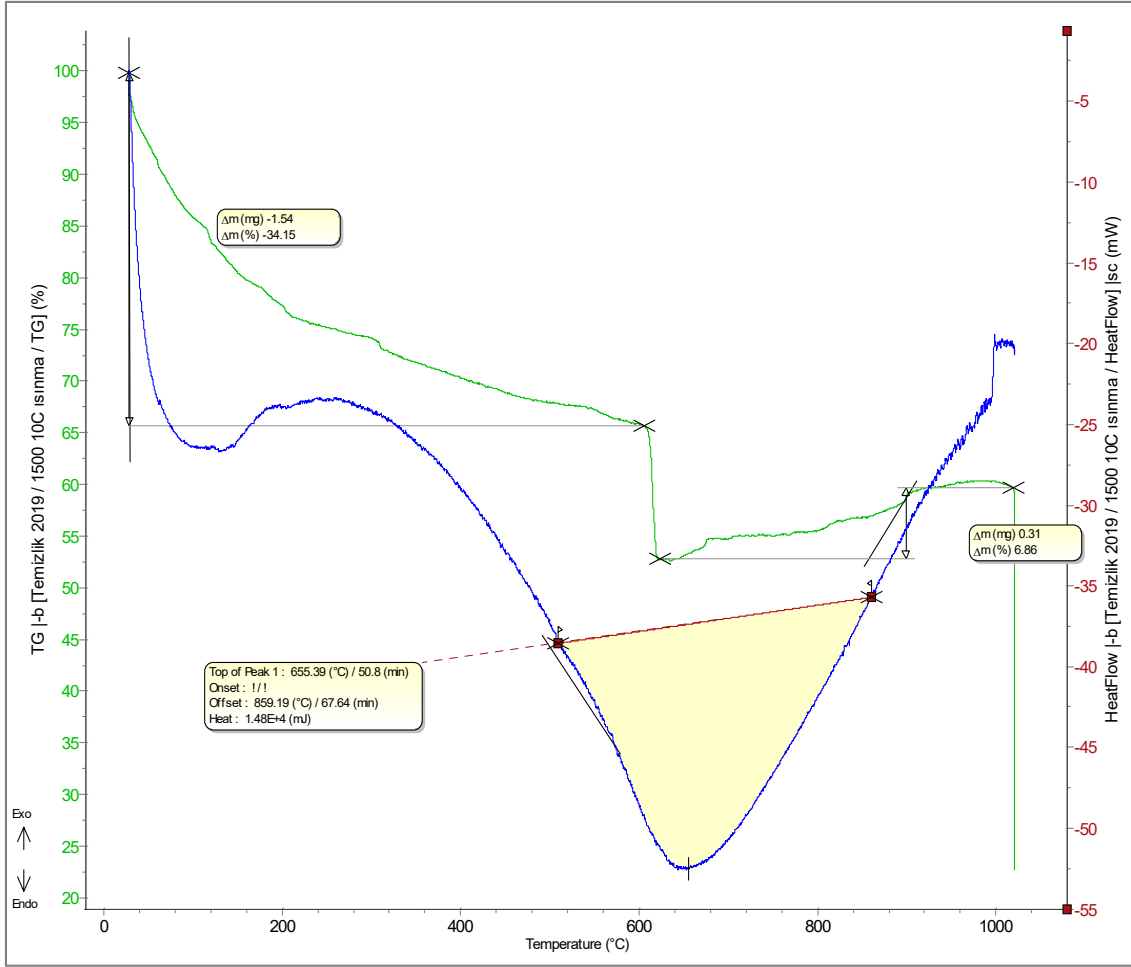
Şekil 4.17. 5 damla hyalüorik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.17. incelendiğinde 0-600 °C arasında kütle kaybının %1.07 civarında olduğu ancak 600-1000 °C arasında ise %5.47 değerine ulaştığı bu da 5 kat daha fazla kütle kaybının olduğunu söyleyebiliriz. DTA eğrilerinde ise 58,74-89,26 °C arasında 1953,63 (mj) lük bir endotermik pik gözlenmekte olup, kil mineralinde farklı şekillerde bulunan su (serbest, adsorplanmış ve bağlı bulunan sulara) ve serbest halde bulunan hyalüorik asite aittir. 447,37-558,7 °C arasında keskin bir endotermik DTA pikinin verilmesi sonucu $3,36 \cdot 10^4$ (mj) enerji almasının nedeni kile farklı şekillerde adsorplanmış hyalüorik asidin etkisinin bir sonucudur.



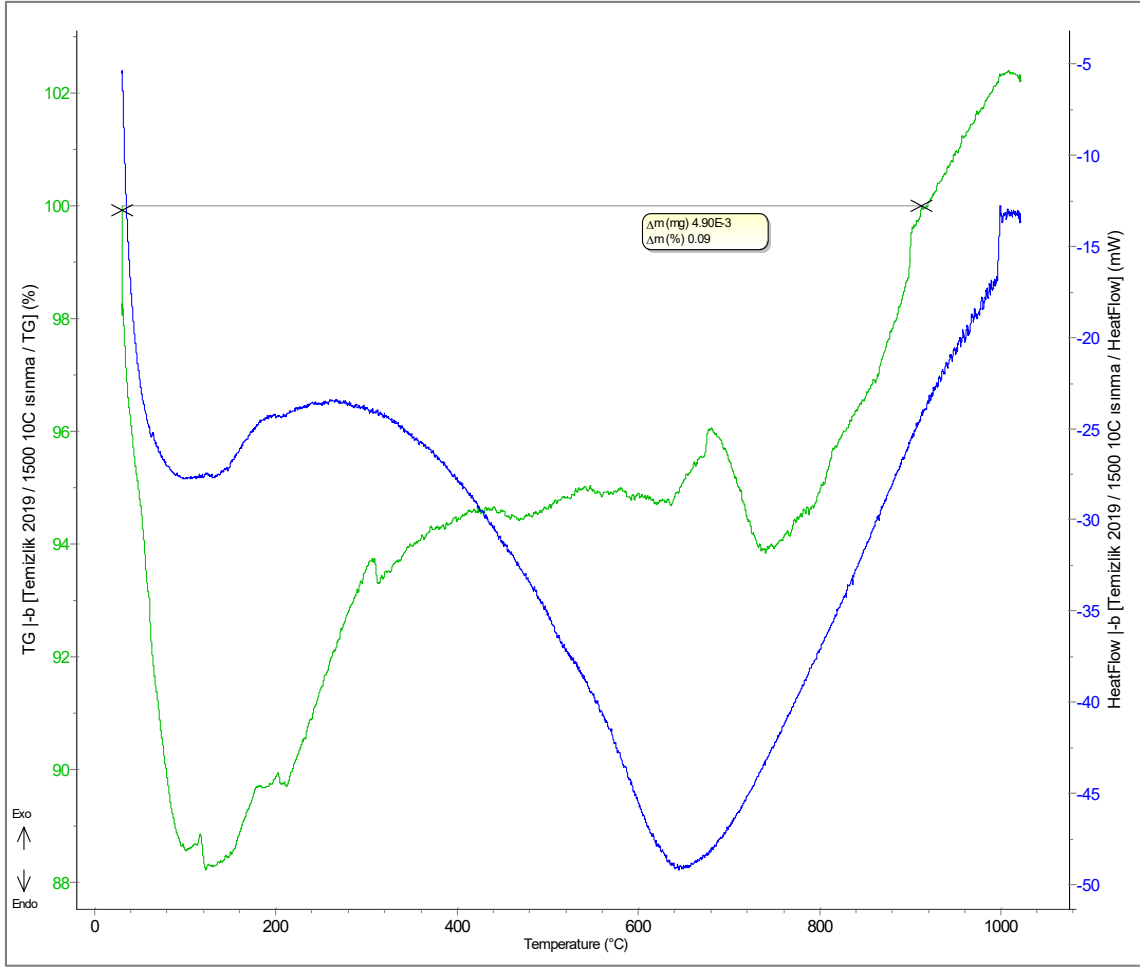
Şekil 4.18. 1 damla glikolik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.18. TGA grafik incelemelerinde, 0-600 °C arasında ısıl işlem görmemiş saf kile 1 damla glikolik asit adsorbe edildiğinde kütlede %12.09 kayıp görülürken, 600-1000 °C arasında kütle kaybının %6.48 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 612,33-888,26 °C arasında bir endotermik pik olup 105,26 (mJ) bir enerji almıştır.



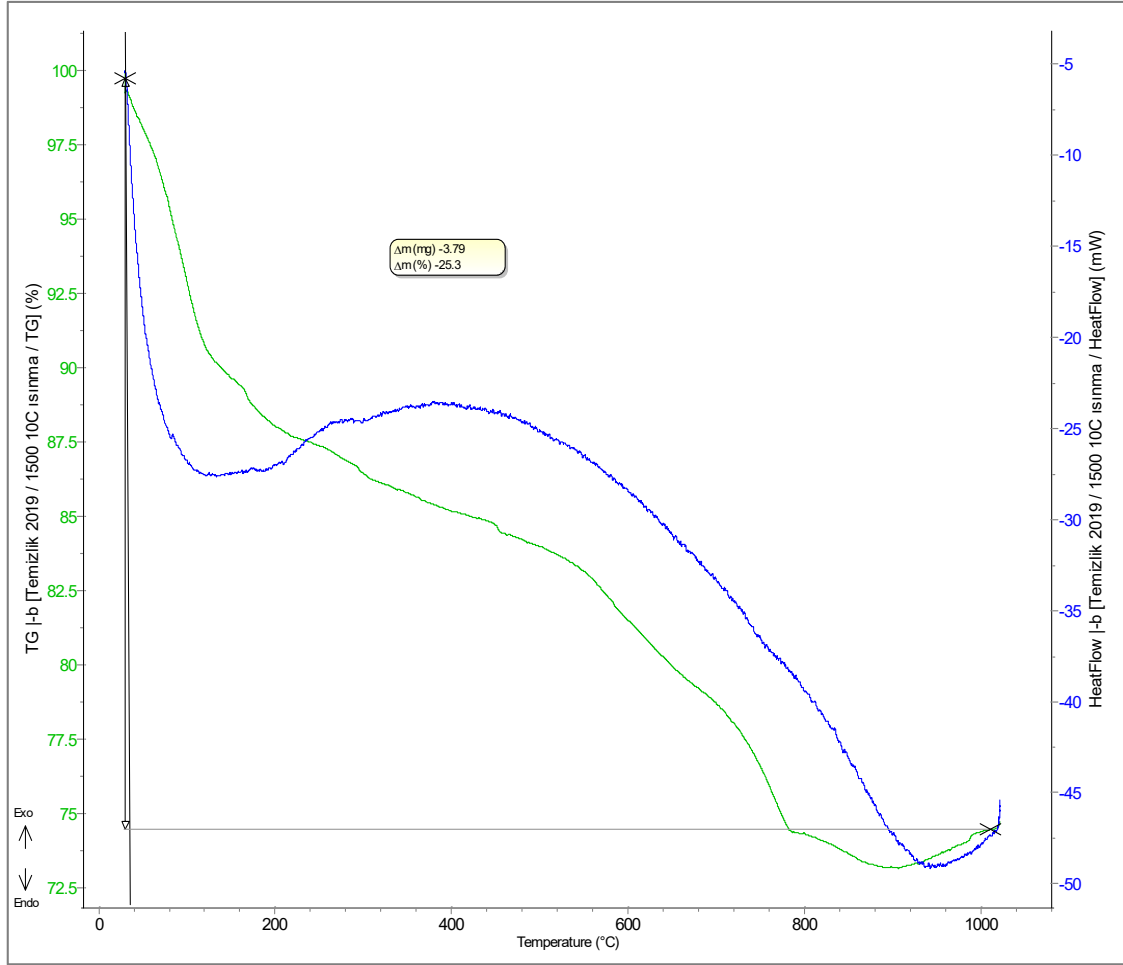
Şekil 4.19. 2 damla glikolik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.19. TGA grafik incelemelerinde, 0-600 °C arasında ısıl işlem görmemiş saf kile 2 damla glikolik asit adsorbe edildiğinde kütlede %34.15 kayıp görülürken, 600-1000 °C arasında kütle kaybının %6.86 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 463,68-655,39 °C arasında bir endotermik pik olup $1,48 \times 10^4$ (mJ) bir enerji almıştır.



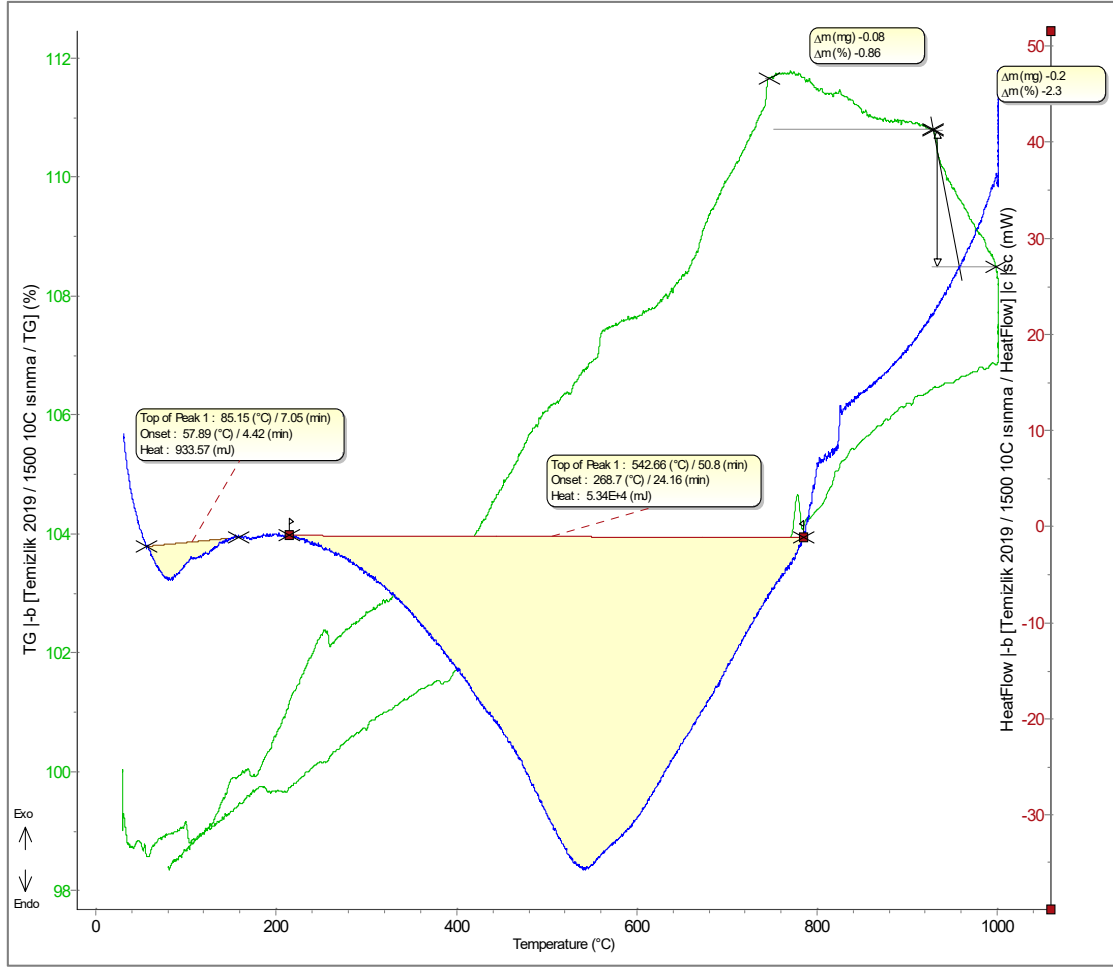
Şekil 4.20. 3 damla glikolik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.20 TGA grafik incelemelerinde, 600-800 °C arasında ısıl işlem görmemiş saf kile 3 damla glikolik asit adsorbe edildiğinde kütlede % 0.09 kayıp görülmektedir.



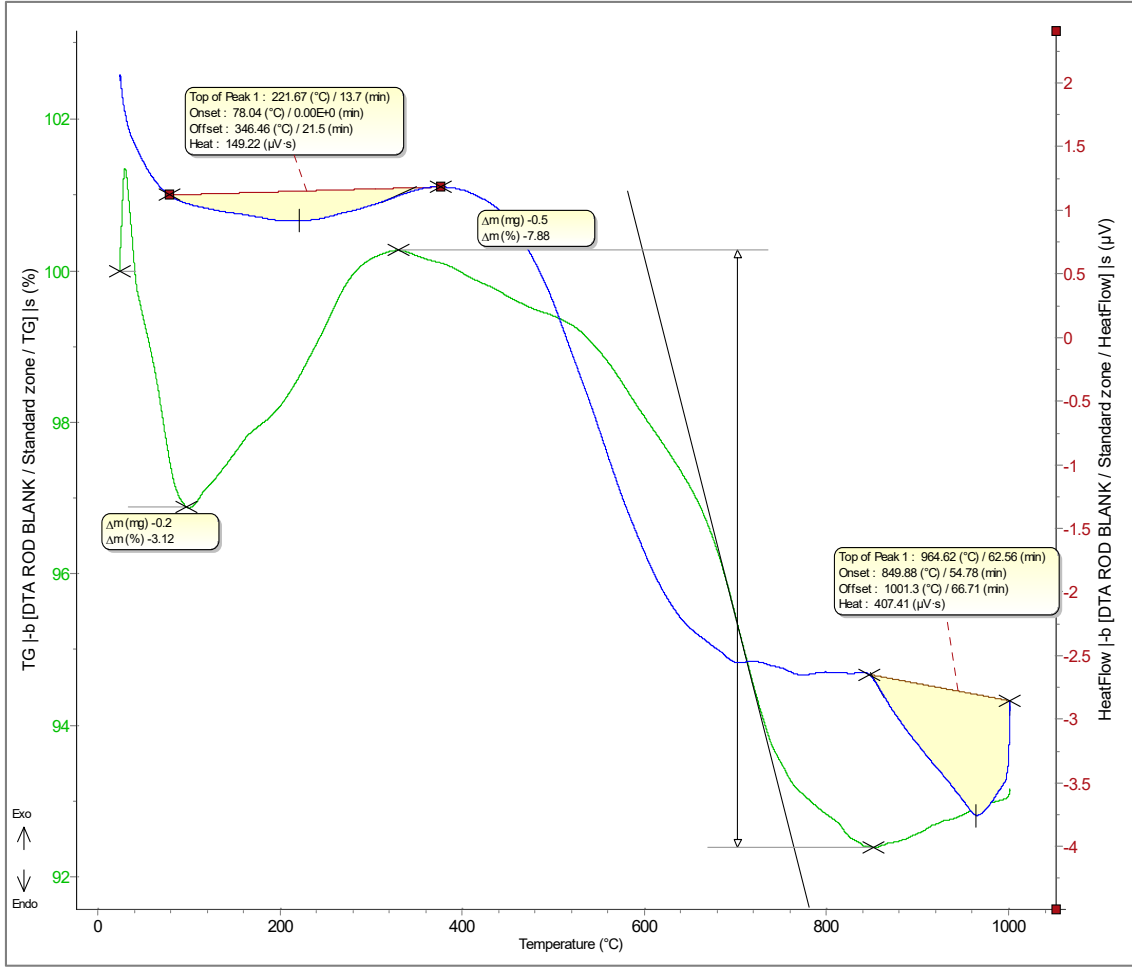
Şekil 4.21. 4 damla glikolik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.21. TGA grafik incelemelerinde, 0-400 °C arasında ısıl işlem görmemiş saf kile 4 damla glikolik asit adsorbe edildiğinde kütlede % 25.3 kayıp görülmektedir.



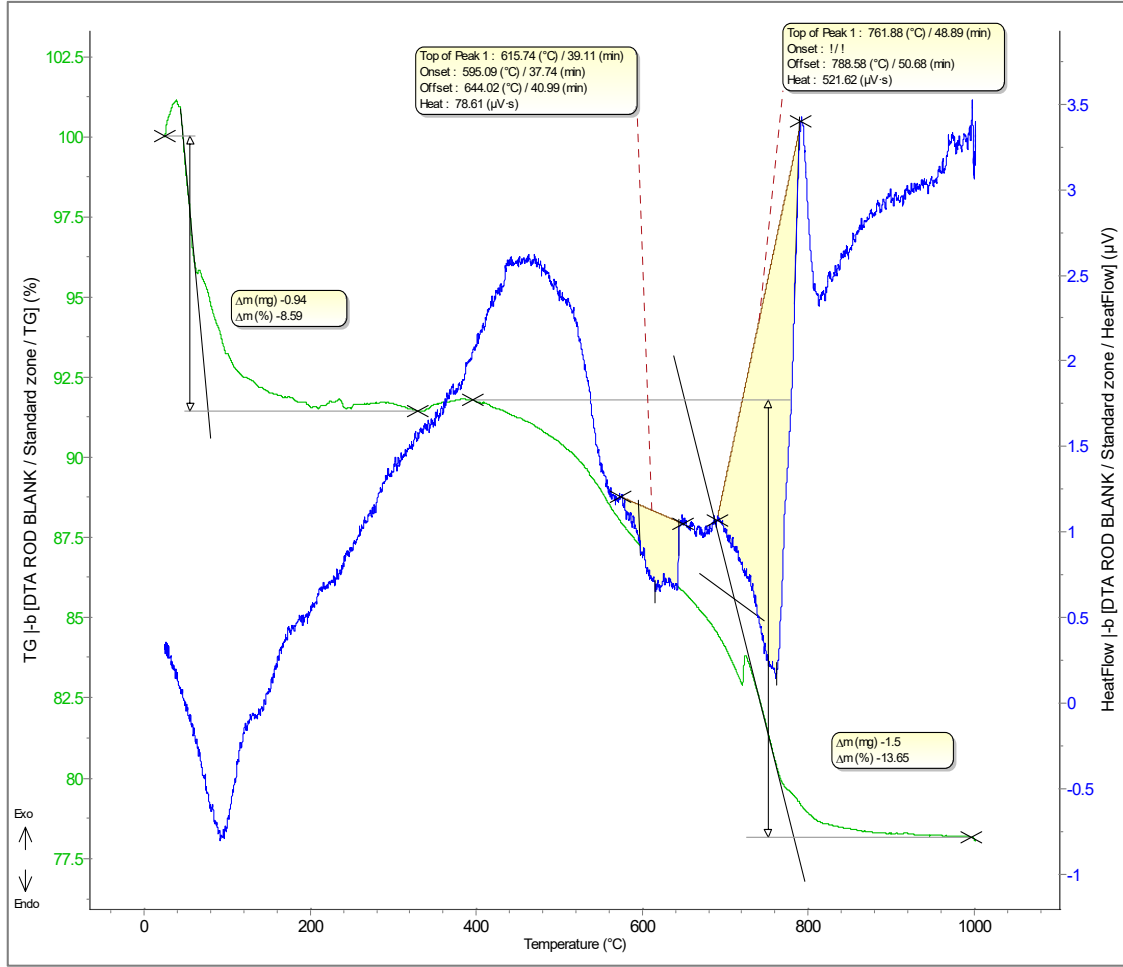
Şekil 4.22. 5 damla glikolik asit ile işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.22 de TGA ve DTA incelemelerinde 57,89-85,15 °C'de 933,57 (mj) luk bir endotermik pik gözlenmiş olup yine kile farklı şekillerde bağlanmış sulara ve serbest halde bulunan glikolik aside aittir. 268,7-542,66 °C'de 5,3410⁺⁴ (mj) lük keskin bir endotermik bir pik vermiş olup kile adsorplanmış glikolik asitte aittir.



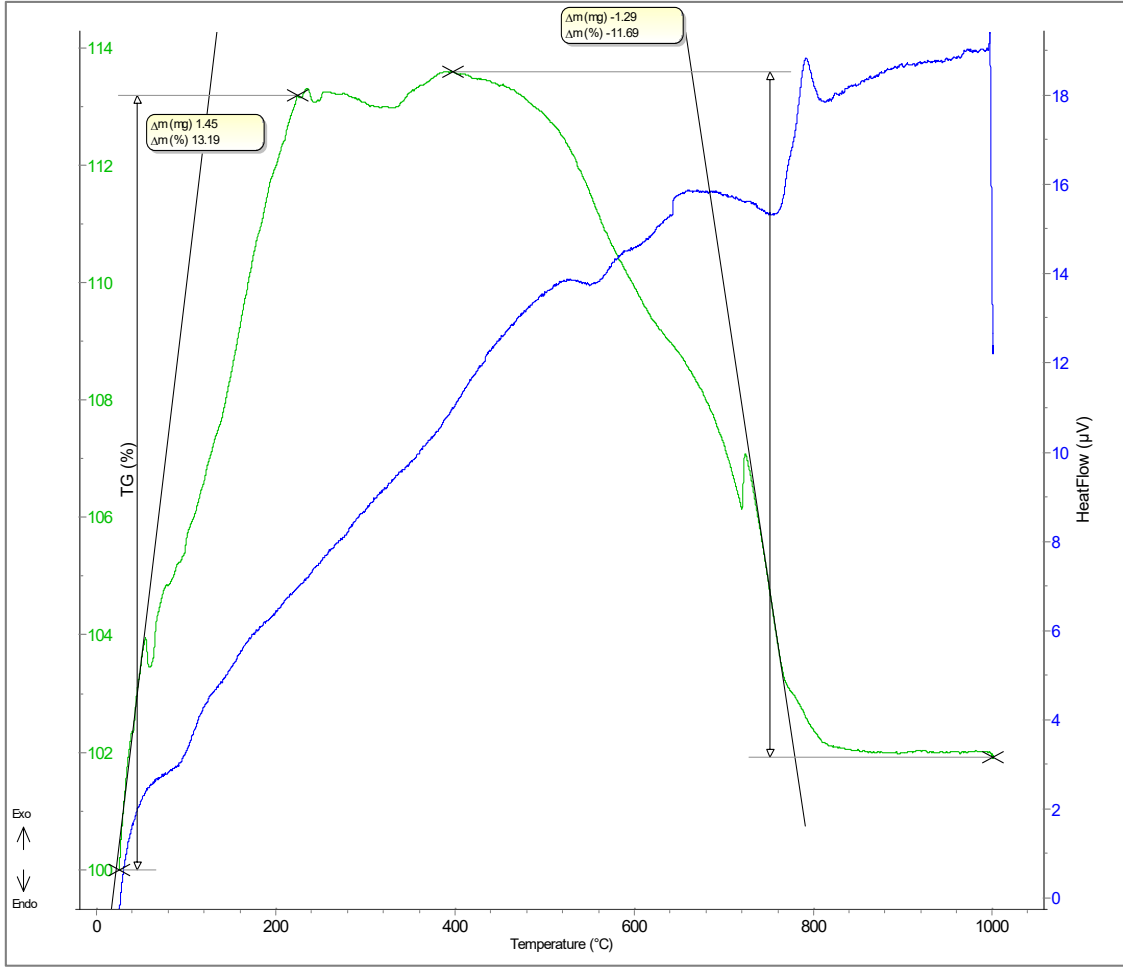
Şekil 4.23. 400^oC de ısı işlem görmüş saf kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.23. TGA incelemelerinde 0-400 °C arasında ısı işlem görmüş saf kilde kütlede %3.12 kayıp görülürken, 400-1000 °C arasında kütle kaybının %7.88 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde ise 78,04-221,67 °C arasında bir endotermik pik olup 149,22 (mj) bir enerji almıştır. 849,88-964,62 °C arasında endotermik pik gözlenmekte olup 407,41 (mj) ısı aldığı görülmektedir.



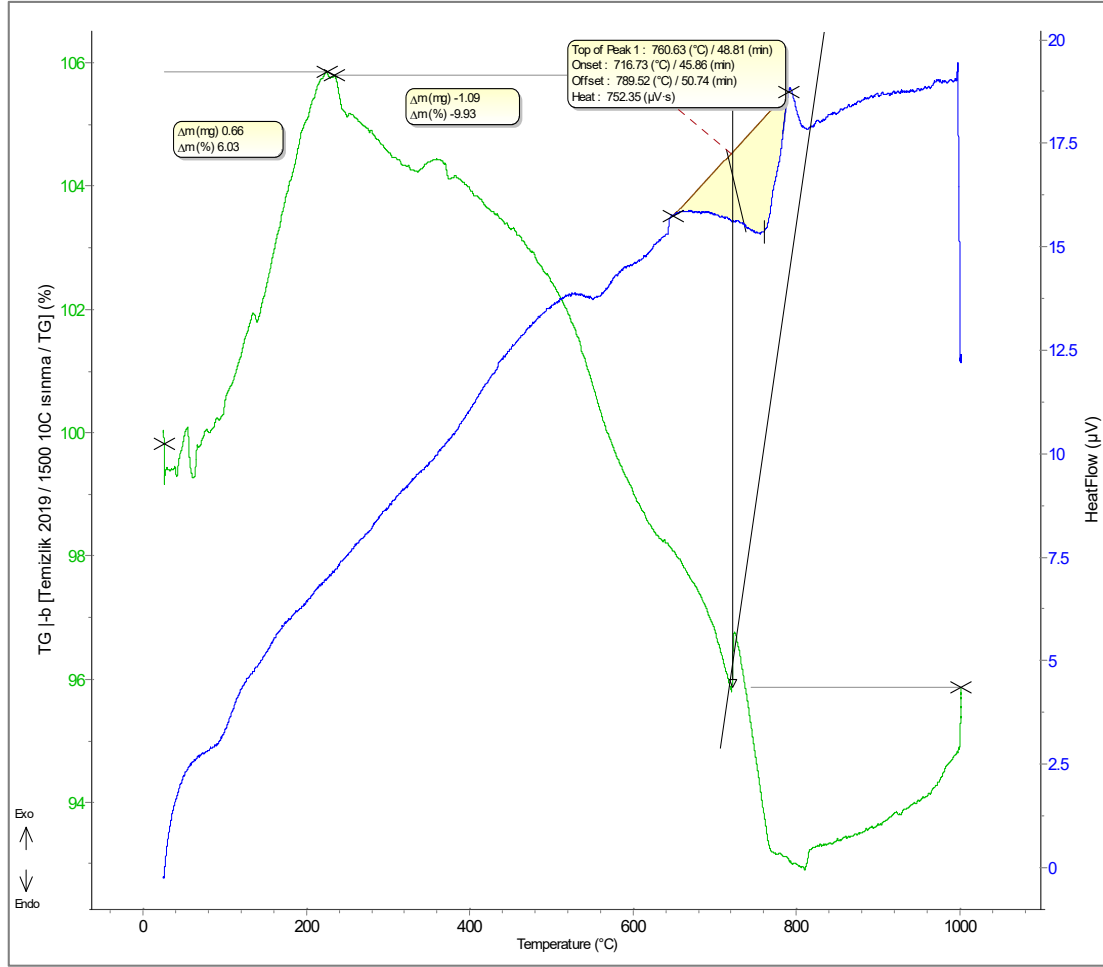
Şekil 4.24. 1 damla hiyalünorik asit ile 400⁰C de ışıl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.24. TGA eğrileri incelendiğinde 0-400 °C arasında kütle kaybının %8.59 civarında olduğu ancak 600-1000 °C arasında ise %13.65 değerine ulaştığını söyleyebiliriz. DTA eğrilerinde ise 595,09-615,74 °C arasında 78,61 (mj) lük bir endotermik pik gözlenmekte olup, 648,53-761,88 °C arasında keskin bir endotermik DTA pikinin verilmesi sonucu 521,62 (mj) enerji almasının nedeni kile farklı şekillerde ve sıcaklıklarda adsorplanmış hiyalünorik asidin etkisinin bir sonucudur.



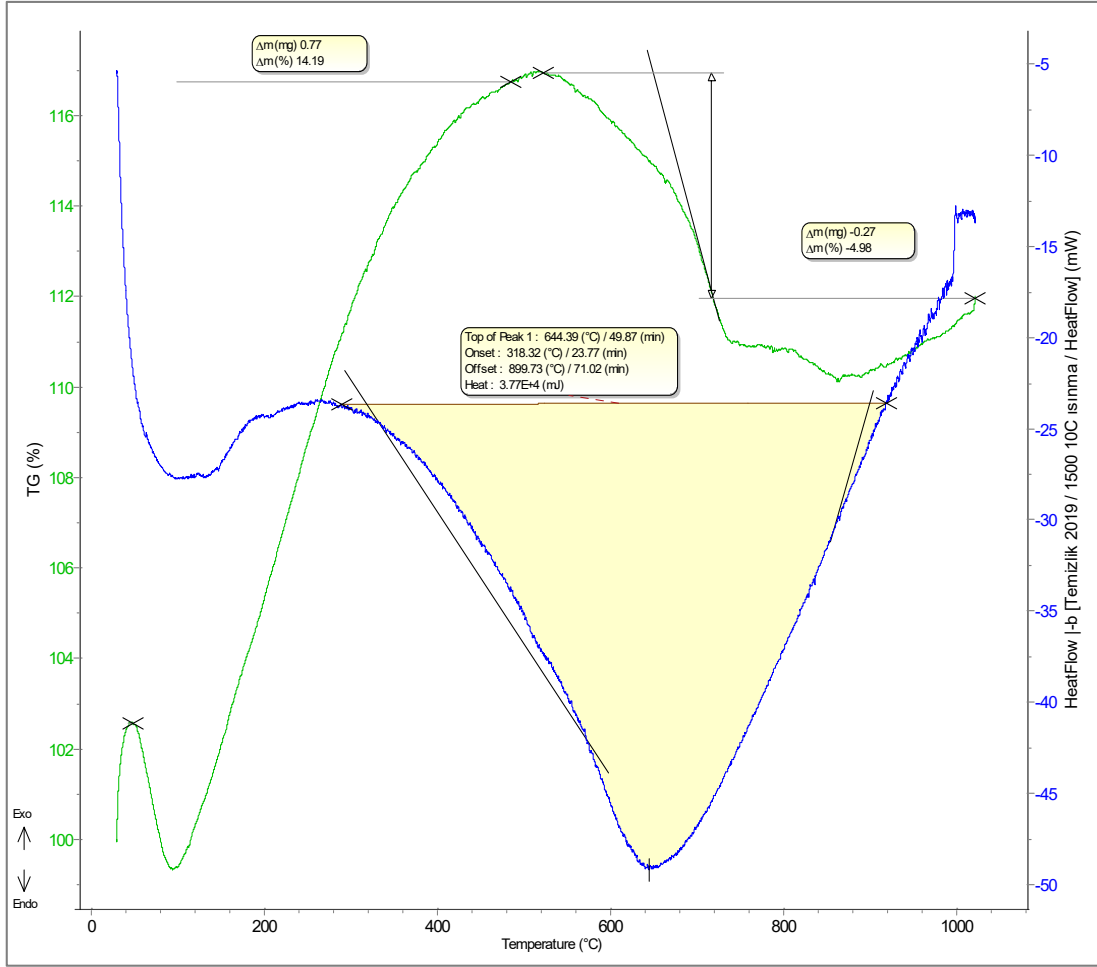
Şekil 4.25. 2 damla hiyalüorik asit ile 400 °C’de ışıllanmış kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.25 TGA eğrileri incelendiğinde 0-400 °C arasında kütle kaybının %13.19 olduğunu, ancak 600-1000 °C arasında ise %11.69 değerine ulaştığını söyleyebiliriz.



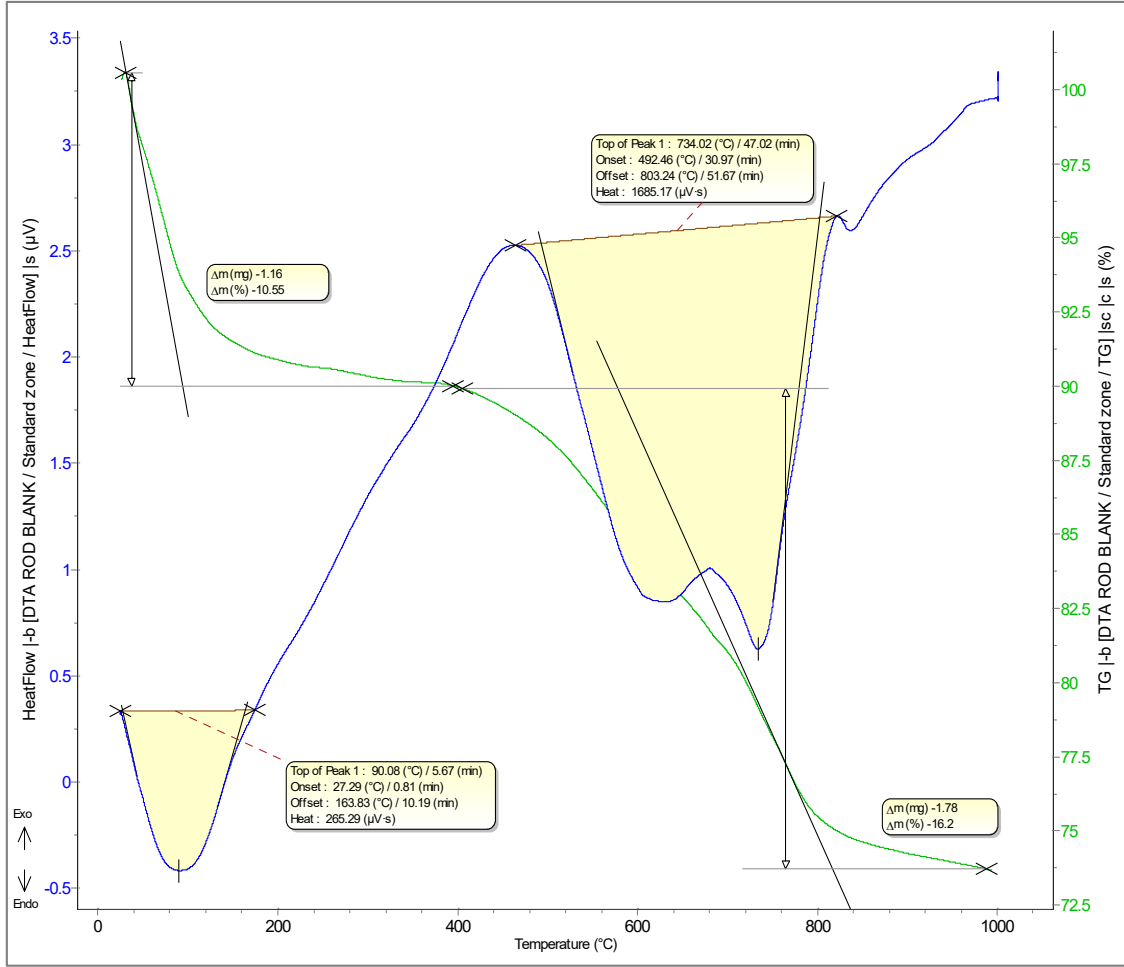
Şekil 4.26. 3 damla hiyalüorik asit ile 400 °C'de ısıtılmış kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.26 TGA grafik incelemelerinde, 0-400 °C arasında ısıtılmış saf kile 3 damla hiyalüorik asit adsorbe edildiğinde kütlede %6.03 kayıp görülürken, 600-1000 °C arasında kütle kaybının %9.93 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 716,73-760,63 °C arasında bir endotermik pik olup 752,35 (mJ) bir enerji almıştır.



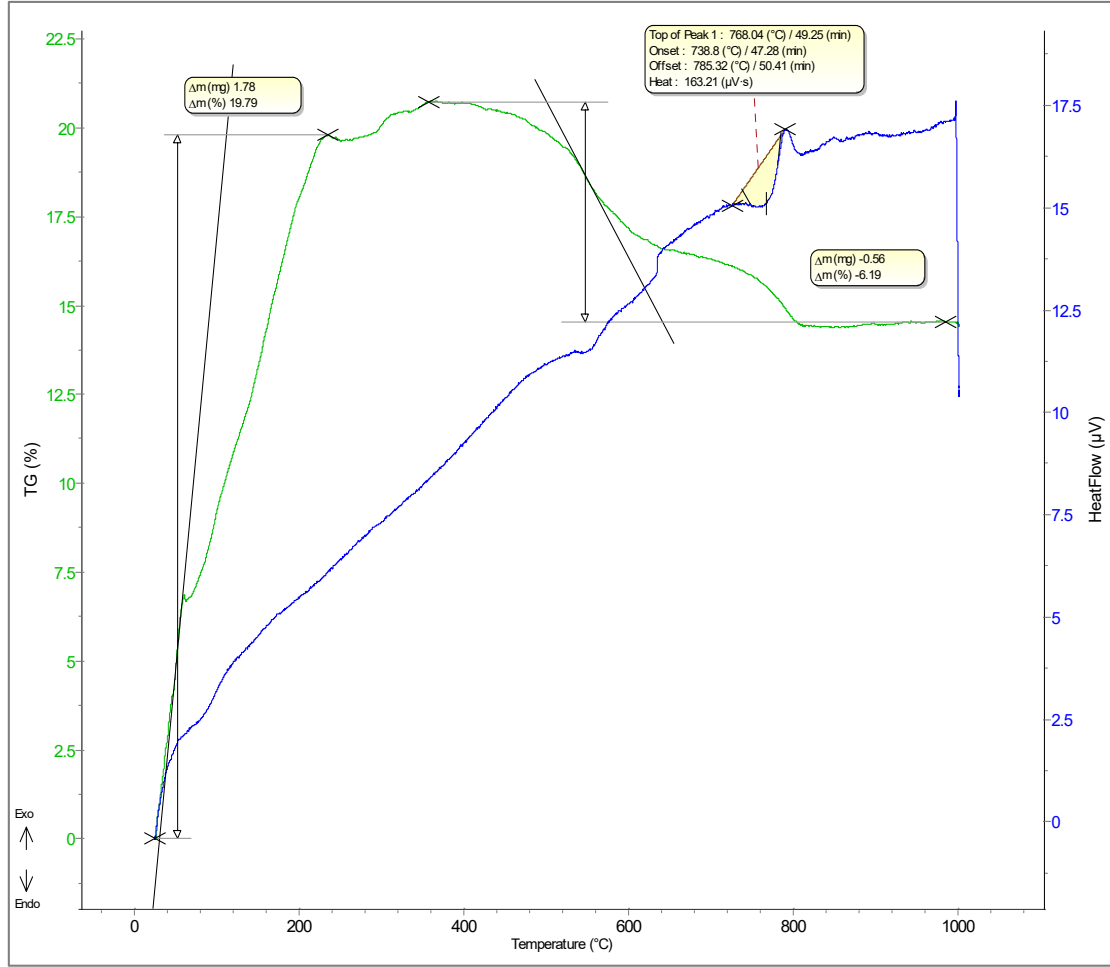
Şekil 4.27. 4 damla hiyalüorik asit ile 400 °C’de ısıtılmış kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.27 TGA grafik incelemelerinde, 0-400 °C arasında ısıtılmış saf kile 4 damla hiyalüorik asit adsorbe edildiğinde kütlede %14.19 kayıp görülürken, 600-1000 °C arasında kütle kaybının %4.98 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 318,32-644,39 °C arasında bir endotermik pik olup 377×10^4 (mJ) bir enerji almıştır.



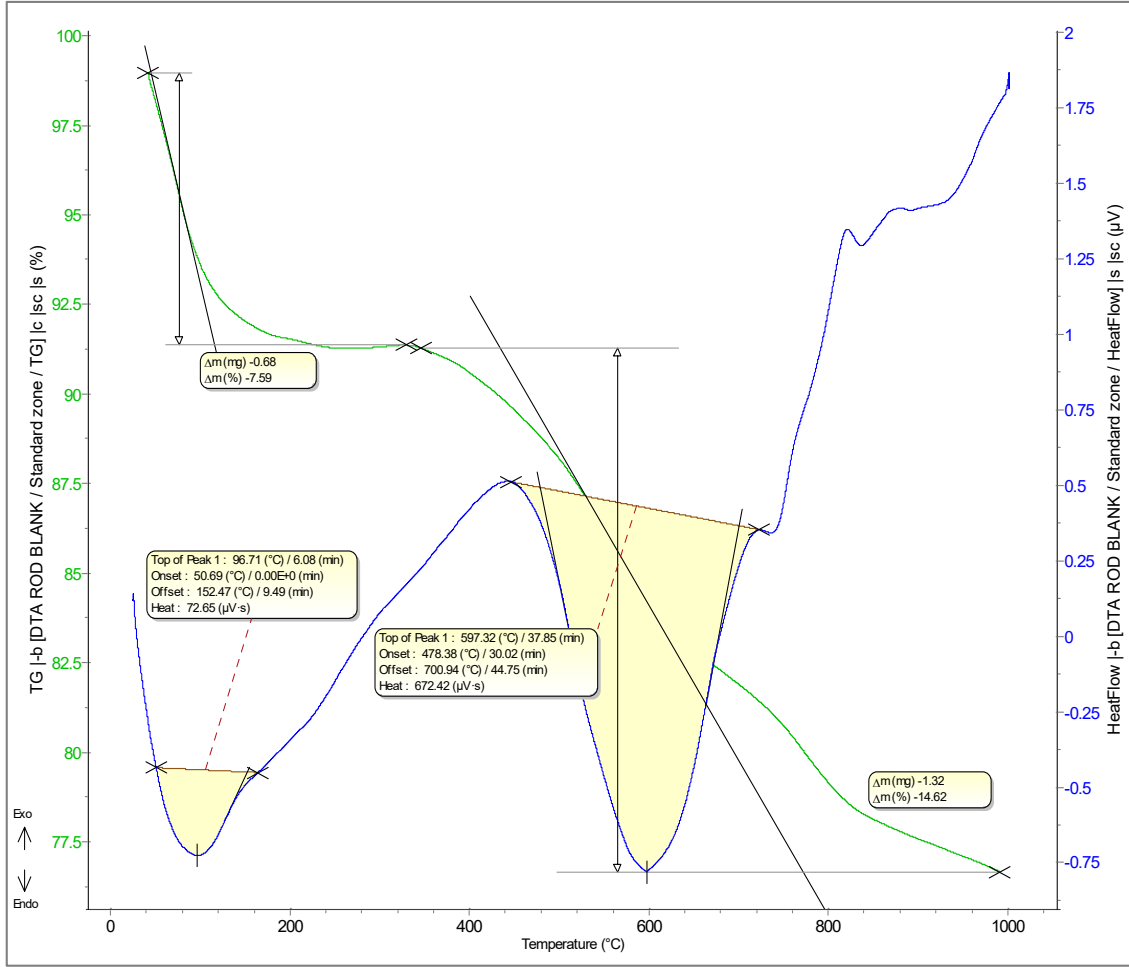
Şekil 4.28. 5 damla hiyalünorik asit ile 400 °C'de ısı işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.28 TGA incelemelerinde 0-200 °C arasında ısıl işlem görmüş saf kile 5 damla hiyalünorik asit adsorbe edildiğinde kütlede %10.55 kayıp görülürken, 400-1000 °C arasında kütle kaybının %16.2 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde ise 27,29-90,08 °C arasında bir endotermik pik olup 265,29 (mj) bir enerji almıştır. 492,46-734,02 °C arasında endotermik pik gözlenmekte olup 1685,17 (mj) ısı aldığı görülmektedir.



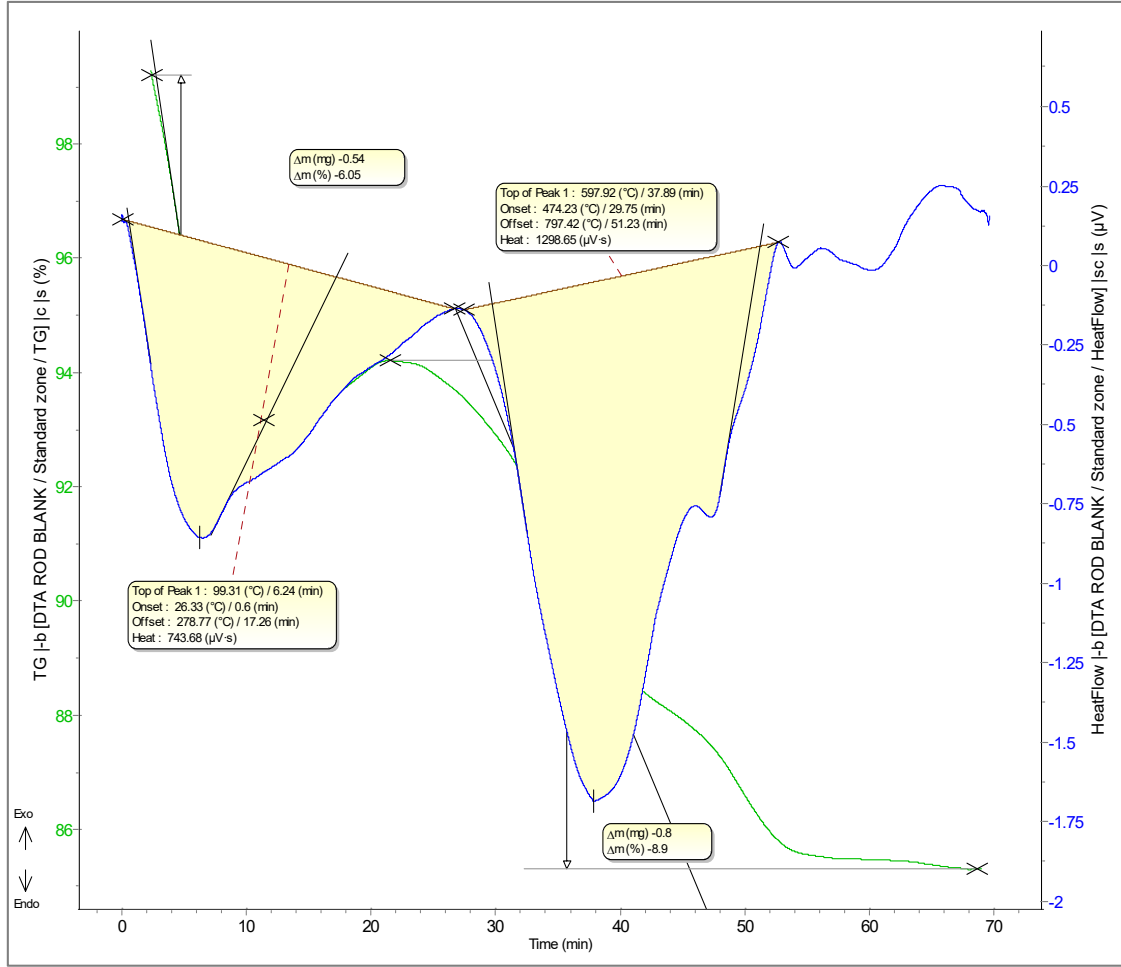
Şekil 4.29. 1 damla glikolik asit ile 400 °C’de ısıtılmış kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.29 TGA grafik incelemelerinde, 0-400 °C arasında ısıtılmış saf kile 1 damla glikolik asit adsorbe edildiğinde kütlede %19.79 kayıp görülürken, 600-1000 °C arasında kütle kaybının %6.19 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 738,8-768,04 °C arasında bir endotermik pik olup 163,21 (mj) bir enerji almıştır.



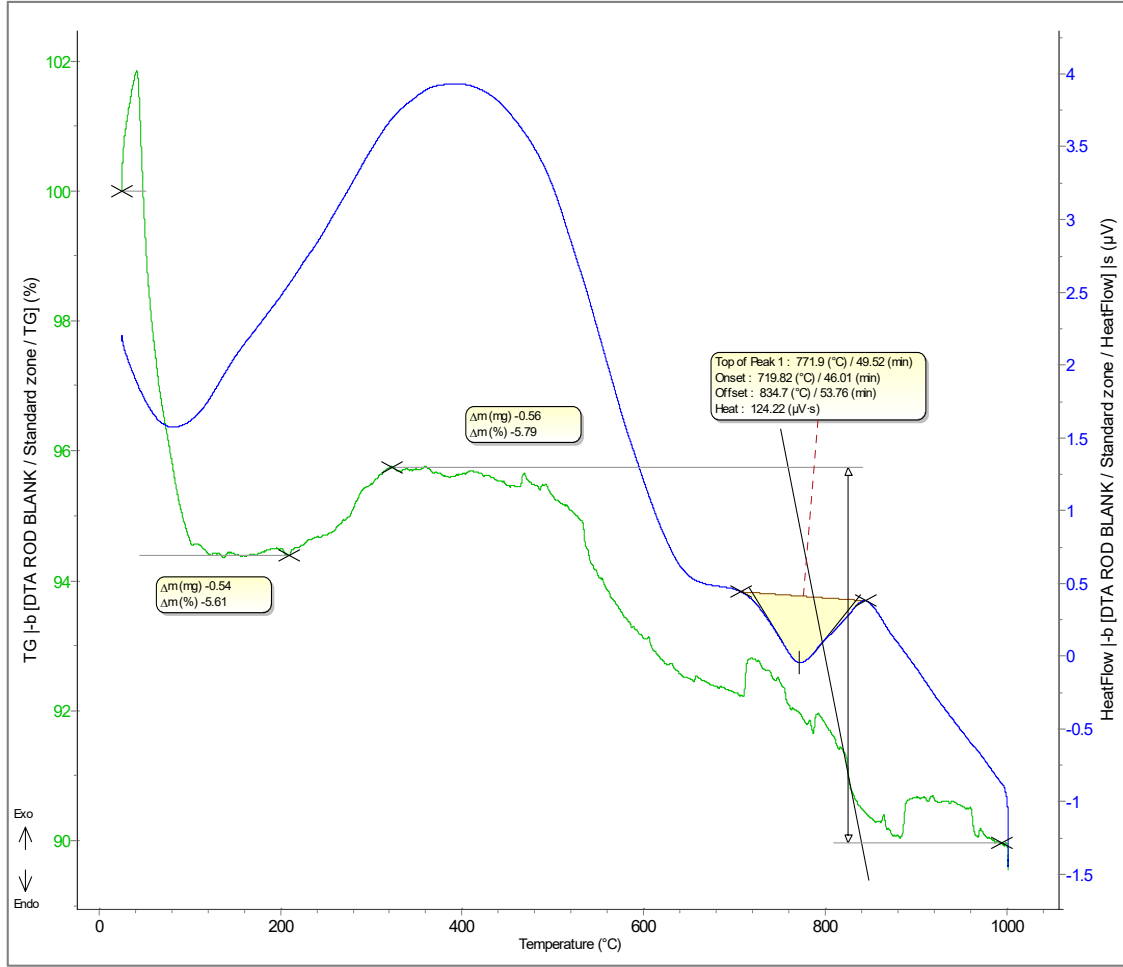
Şekil 4.30. 2 damla glikolik asit ile 400 °C’de ısııl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.30 TGA grafik incelemelerinde, 0-400 °C arasında ısııl işlem görmüş saf kile 2 damla glikolik asit adsorbe edildiğinde kütlede %7.59 kayıp görülürken, 400-1000 °C arasında kütle kaybının %14.62 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 50,69-96,71 °C arasında bir endotermik pik olup 72,65(mj) bir enerji almıştır. 478,38-597,32 °C arasında endotermik pik gözlenmekte olup 672,42 (mj) ısı aldığı görülmektedir.



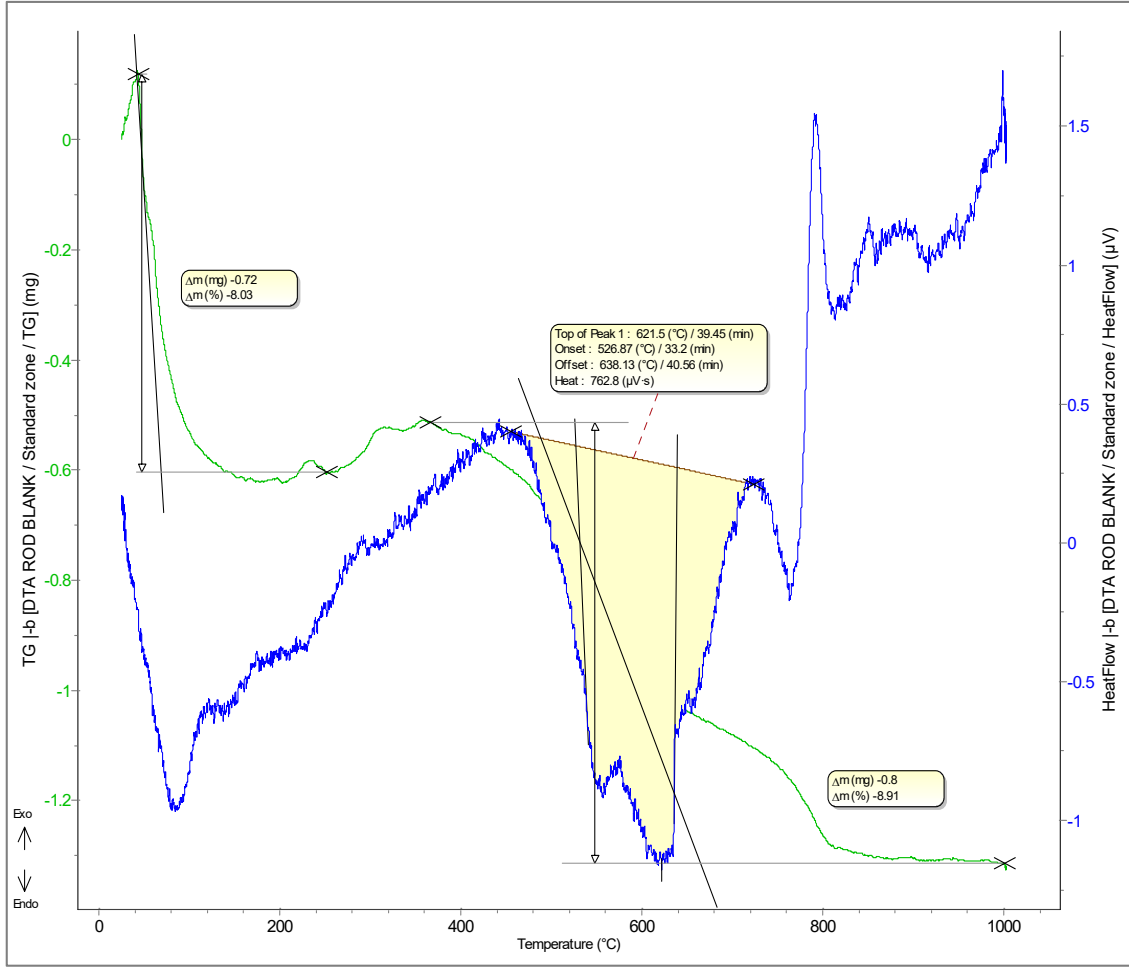
Şekil 4.31. 3 damla glikolik asit ile 400 °C’de ısıll işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.31 TGA incelemelerinde ısıll işlem görmüş saf kile 3 damla glikolik asit adsorbe edildiğinde 0-200 °C arasında kütlede %6.05 kayıp görülürken, 400-1000 °C arasında kütle kaybının %8.9 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde ise 26,33-99,31 °C arasında bir endotermik pik olup 743,68 (mj) bir enerji almıştır. 474,23-597,92 °C arasında da endotermik pik gözlenmekte olup 1298,65 (mj) ısı aldığı görülmektedir.



Şekil 4.32. 4 damla glikolik asit ile 400 °C’de ısııl işlem görmüş kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.32 TGA grafik incelemelerinde, 0-200 °C arasında ısııl işlem görmüş saf kile 4 damla glikolik asit adsorbe edildiğinde kütlede % 5.61 kayıp görülürken, 400-600 °C arasında kütle kaybının % 5.79 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 719,82-771,9 °C arasında bir endotermik pik olup 124,22 (mj) bir enerji almıştır.



Şekil 4.33. 5 damla glikolik asit ile 400 °C’de ısıtılmış kilin DTA-TGA eğrisi.

Şekil 4.33 TGA grafik incelemelerinde, 0-400 °C arasında ısıtılmış saf kile 5 damla glikolik asit adsorbe edildiğinde kütlede % 8.03 kayıp görülürken, 400-1000 °C arasında kütle kaybının % 8.91 olduğu görülmektedir. DTA grafik incelemelerinde 526,87-621,5 °C arasında bir endotermik pik olup 762,8 (mj) bir enerji almıştır.

Çizelge 4.1. TGA ve DTA Değerlerinin Karşılaştırılması

Numuneler	Damla Sayısı	ΔH (sıcaklık aralığı)	ΔH (sıcaklık aralığı)	% Kütle kaybı(sıcaklık aralığı)	% Kütle kaybı(sıcaklık aralığı)
Saf Tutmaç Kili	-	50,02-87,95 °C/ 2382,56 (mj)	429,63-554,66 °C 3.38.10 ⁺⁴ (mj)	0-400°C %2.58	400-1000°C %17.93
Hiyalünorik (kil ile işlem görmüş numune)	1 Damla	80,83-133,81 °C 943,69 (mj)		0-400°C %24.56	
Hiyalünorik (kil ile işlem görmüş numune)	2 Damla		315.4-644.64°C 485x10 ⁺⁴ (mj)	0-400°C %21.04	400-1000 °C %1.41
Hiyalünorik (kil ile işlem görmüş numune)	3 Damla		598.35-877.78°C 133,95 (mj)	0-400°C %9.3	400-600 °C %5.45
Hiyalünorik (kil ile işlem görmüş numune)	4 Damla		719,37-772,24°C 4,04(mj)	0-200°C %9.77	500-1000 °C %9.71
Hiyalünorik (kil ile işlem görmüş numune)	5 Damla	58,74-89,26 °C 1953,63 (mj)	447,37-558,7 °C 3,36.10 ⁺⁴ (mj)	0-600°C %1.07	600-1000°C %5.47
Glikolik asit (kil ile işlem görmüş numune)	1 Damla		612,33-888,26°C 105,26 (mj)	0-600°C %12.09	600-1000 °C %6.48
Glikolik asit (kil ile işlem görmüş numune)	2 Damla	463,68-655,39°C 1,48x10 ⁺⁴ (mj)		0-600°C %34.15	600-1000 °C %6.86
Glikolik asit (kil ile işlem görmüş numune)	3 Damla				600-800°C % 0.09
Glikolik asit (kil ile işlem görmüş numune)	4 Damla			0-400°C % 25.3	

Çizelge 4.2. Isıl işlem görmüş numunenin TGA ve DTA değerlerin karşılaştırılması

Numuneler	Damla Sayısı	ΔH (sıcaklık aralığı)	ΔH (sıcaklık aralığı)	% Kütle kaybı(sıcaklık aralığı)	% Kütle kaybı(sıcaklık aralığı)
Saf Tutmaç Kili(400 °C ısıtıl işlem görmüş)	-	78,04-221,67°C 149,22 (mj)	849,88-964,62 °C 407,41 (mj)	0-400°C %3.12	400-1000 °C %7.88
Hiyalünorik (kil ile 400 °C ısıtıl işlem görmüş)	1 Damla	595,09-615,74°C 78,61 (mj)	648,53-761,88°C 521,62 (mj)	0-400°C %8.59	600-1000°C %13.65
Hiyalünorik (kil ile 400 °C ısıtıl işlem görmüş)	2 Damla			0-400°C %13.19	600-1000°C %11.69
Hiyalünorik (kil ile 400 °C ısıtıl işlem görmüş)	3 Damla		716,73-760,63°C 752,35 (mj)	0-400°C %6.03	600-1000 °C %9.93
Hiyalünorik (kil ile 400 °C ısıtıl işlem görmüş)	4 Damla	318,32-644,39°C 377x10 ⁻⁴ (mj)		0-400°C %14.19	600-1000 °C %4.98
Hiyalünorik (kil ile işlem görmüş numune)	5 Damla	27,29-90,08 °C 265,29 (mj)	492,46-734,02°C 1685,17(mj)	0-200°C %10.55	400-1000 °C %16.2
Glikolik (kil ile 400 °C ısıtıl işlem görmüş)	1 Damla		738,8-768,04 °C 163,21 (mj)	0-400°C %19.79	600-1000 °C %6.19
Glikolik asit (kil ile 400 °C ısıtıl işlem görmüş)	2 Damla	50,69-96,71°C 72,65(mj)	478,38-597,32 °C 672,42 (mj)	0-400°C %7.59	400-1000 °C %14.62
Glikolik asit (kil ile 400 °C ısıtıl işlem görmüş)	3 Damla	26,33-99,31°C 743,68 (mj)	474,23-597,92°C 1298,65 (mj)	0-200°C %6.05	400-1000 °C %8.9
Glikolik asit (kil ile 400 °C ısıtıl işlem görmüş)	4 Damla		719,82-771,9°C 124,22 (mj)	0-200°C % 5.61	400-600 °C % 5.79
Glikolik asit (kil ile 400 °C ısıtıl işlem görmüş)	5 Damla	526,87-621,5°C 762,8 (mj)		0-400°C % 8.03	400-1000 °C % 8.91



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Zeiss Sigma 300 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile çekilmiştir. Görüntüler için ikincil elektron (SE2) dedektörü kullanılmıştır. Mikro yapılar incelendiğinde saf kilin levhamsı yapıya sahip olduğu görülmektedir. Killer asitler ile işlem gördükten sonra levhamsı (flake) yapının yüzeyinde iğnemsî ve gözenekli formların oluştuğu açıkça görülmektedir. Hatta glikolik asit ile işlem gören kilin tabakalı yapısı topaklaşmış yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu yapıdaki değişimler asit türü ve işlem süresine bağlıdır. SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere asit türüne bağlı olarak saf kilin yapısındaki değişim de farklı olmuştur.

Şekil 4.2 de işlem görmeyen saf kilin SEM görüntüsü incelendiğinde kilin yapısının içerisinde var olan gözeneklerin tam olarak gelişmediği fakat killer içerisinde var olan tortulaşmanın kendini göstermeye başladığı görülmektedir. Bu kil örnekleri hiyalünorik ve glikolik asit ile muamele edildiğinde (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) ham numunede var olan ve killeri oluşturan tabakaların yavaş yavaş ortadan kalktığı ve porların daha net bir şekilde görüldüğü gözlenmektedir. Ortadan kalkan bu tabakalar yerini iğnemsî yapılara bırakmaktadır. Bu gözeneklerdeki açıklık hiyalünorik asit ile işlem görmüş kil de daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 4.5).

Ham olan kil 400°C de ısıtılarak işlem gördükten sonra kilin sahip olduğu homojenliğin bozulduğu görülmektedir (Şekil 4.11). Isıtılarak işlem görmüş kil hiyalünorik asit ile işleme girdiğinde değişen sıcaklıkla birlikte gözeneklilik dağılımının farklılaştığı görülmektedir, daha çok kilin kristal yapısının bozulup, amorf yapıya dönüştüğü görülmektedir (Şekil 4.9). Yıldız (1999), killere ait farklı yüzey şekillerinin ve kütle kayıplarının görülmesini killere farklı şekillerde bağlanan sulardan kaynaklandığını görmüştür. Yine Yıldız (1999), çalışmasında doğal killerin yüzeylerinin hidrofilik olduğunu ve hidrofilik özelliğe sahip olan su veya suya benzer yapıların killerin yüzeyinde daha fazla adsorplanacağı sonucuna ulaşmıştır. Bizim çalışmamız ise bu sonuç ile paralellik göstermektedir. Kullandığımız hiyalünorik asit suyu seven bir asittir ve bu nedenle adsorplama oranı da fazladır. Hiyalünorik ve glikolik asit ile işlem görmüş kil saf kile göre yüzeyinin farklılaşması ve iğnemsî-yapraksî yapıların bulunması kilin yüzeyine hiyalünorik ve glikolik asit adsorplandığının bir ispatıdır.

TGA analizi saf ve asitle işlem görmüş killer için Labsys Evo marka TGA cihazı ile 0-1200 °C sıcaklık aralığında 10 °C /sn hızla yapılmıştır.

Çizelge 4.1'e bakıldığında işlem görmemiş kilde kütle kaybı %2.58 iken bu kil hiyalünorik asit ile işleme tabi tutulduğunda bu kütle kaybı %24.56 olmaktadır ve aradaki farka bakıldığında %21.98 gibi bir oran karşımıza çıkmaktadır. Bu oran saf kilde tutulan hiyalünorik asidi göstermektedir. Kullanılan hiyalünorik asidin konsantrasyonu arttırıldıkça bu kütle kaybının oranı da değişmektedir. Saf kil ile 2 damla hiyalünorik asit işleme girdiğinde %21.04'lük bir kütle kaybı oluşmuştur ve saf kil ile arasındaki fark %18.46 olmuştur. Bu oranlar göz önüne alındığında özellikle hiyalünorik asidin düşük konsantrasyonlarında adsorplanmanın daha fazla olduğu görülmektedir. Saf kil glikolik asit ile muamele edildiğinde %12.09 oranında bir kütle kaybı olmuştur ve saf kil ile arasındaki farka baktığımızda %9.51 oranında bir fark mevcuttur. Hiyalünorik ve glikolik asit arasında bir karşılaştırma yapacak olursak saf kile hiyalünorik asidin tutunma oranı daha fazladır.

Çizelge 4.2'ye bakıldığında 400 °C'de ısıtılmış olan saf kilde kütle kaybı %3.12'dir bu ısıl işlem görmüş kile düşük konsantrasyonlarda hiyalünorik asit muamele edildiğinde kütle kaybı %8.59 olmuştur. Muamele öncesi ve sonrası dikkate alınıp farka bakıldığında %5.47 olduğu görülmektedir. Isıl işlem görmüş kil düşük konsantrasyonda glikolik asit ile işlem gördüğünde ise kütle kaybı %7.59 olmuştur ve işlem öncesi ve sonrası arasında ki farka bakıldığında %4.47'lik bir fark oluşmuştur. Bu sonuçlara göre ısıl işlem görmüş ve ısıl işlem görmemiş kil numuneleri karşılaştırıldığında ısıl işlem görmemiş kilde adsorplanmanın daha fazla olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında hiyalünorik asidin adsorplama oranının glikolik asitten fazla olduğu görülmektedir.

Isıl işlem görmemiş Hiyalünorik asit ile kil adsorpsiyonunda TGA eğrileri incelendiğinde saf kile göre göre daha çok kütle kaybının olduğu görülmüştür ve buna bağlı olarak daha çok adsorpsiyon yapmıştır. Kütle kaybının artmasına paralel olarak sıcaklık artışı birlikte entalpi değişiminin de artması adsorpsiyonun arttığını göstermektedir. Hiyalünorik asit ile glikolik asit karşılaştırıldığında ise genel itibariyle hiyalünorik asitte görülen kütle kaybı daha fazladır bunun temel nedenlerinden biri ise hiyalünorik asidin su tutabilme kapasitesinin daha fazla olmasıdır.

Saf kil için 0-200 °C arasında kile farklı şekillerde bağlanmış olan suların DTA eğrilerinde uzaklaştığı görülmektedir. 300 °C'den sonra kilin yapısında mevcut bulunan organik maddelerin uzaklaştığını ve buna bağlı olarak gerçekleşen kütle kaybını görmekteyiz. Killer kristal bir yapıya sahiptirler. 500 - 600 °C'de ise kilin kristal yapısının bozulduğu görülmekle birlikte kil amorf yapıya doğru şekil almaktadır.

Selçuk (1991), yaptığı çalışmada lifli bir yapıya ait olan sepiolit kil mineralini kullanmış olup farklı sıcaklıklarda termal değişimlerini gözlemleyerek adsorplanmış, zeolitik ve bağlı suyun hangi sıcaklıklarda uzaklaştığını araştırıp sonuca ulaşmıştır. Yapılan termal işlemler sonucunda ham ve işlem görmüş kil örnekleri incelenmiştir ve alınan örneklerde kil minerali üzerinde veya bağlı olarak bulunan adsorbe su yaklaşık 105°C den sonra, zeolitik suların 225-350 °C arasında ve kristal suyun ise 350°C nin üzerinde uzaklaştığı belirlenmiştir (Selçuk,1991). Bizim çalışmamız da kullandığımız kil karışık bir kildir (Şekil 4.1).

Karışık olan bu kil asitlerle adsorbe edildiğinde genellikle 0-200 °C'de adsorbe edilen suyun ve zeolitik suyun ise 300-400 °C arasında uzaklaştığını görmekteyiz. Elde ettiğimiz bu sonuçlar önceki yapılan çalışmalarla paralellik göstermektedir.

Sıcaklık artışıyla beraber kütle kayıplarının ve entalpi değişimlerinin oluşturulan tabloya bakıldığında ısı işlem görmemiş kilin adsorplama özelliği daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2).

Kilin DTA ve TGA eğrilerinin incelenmesi sonucunda ısı işlem görmüş tutmaç kili ve ısı işlem görmemiş aynı kilin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılmasında adsorpsiyon değerlerinde farklılıklar gözlenmiştir. Buna göre ısı işlem görmüş kilin hiyalünorik ve glikolik asit adsorpsiyonunun da ısı işlem görmemiş kile göre daha az adsorplama yapmıştır. Bunun nedeni kile farklı şekillerde bağlı bulunan sulardan kaynaklandığı kanısına varabiliriz. Aynı zamanda kilin gözeneklerinde değişik şekillerle bağlı bulunan suların hiyalünorik ve glikolik asit ile bağlanması sonucu adsorpsiyonun artması ve azalması tespit edilmiştir. Isıl işlem görmüş kilde bağlı bulunan suların uzaklaşması sonucu adsorpsiyonda azalma görülmüştür. Isıl işlem görmemiş kil de ise adsorpsiyon daha fazla gözlenmiştir.

Bu kullandığımız kil minerali veya buna benzer diğer killer kozmetik amaçlı daha çok maske biçiminde ya da çamur banyoları şeklinde cilde veya vücuda tatbik

edilmektedir. Bu çalışmanın adsorpsiyon verimi dikkate alındığında %31.57 oranında bir tutunma sağladığı görülmüştür.

Çalışmamızda kullandığımız bu kil minerali farklı modifikasyonlara işlemlere tabi tutulabilir, yani asitlerle ya da bazlarla modifiye edilerek farklı organik veya inorganik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılabileceği kanaatindeyiz.



KAYNAKLAR

- Alexander P., 1993. Cosmetic raw materials: a market in ferment, *Manufac. Chem.*, **64**:5:22-27.
- Alpaslan GH, Alpaslan C., 2001. Efficacy of temporomandibular joint arthrocentesis with and without injection of sodium hyaluronate in treatment of internal derangements. *J Oral Maxillofac Surg*; **59**:6:613-618.
- Alper, Ş., 2013. *Bazı İnorganik İyonların ve Kolesterolün Tutmaç Kili Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Altman RD, Moskowitz R., 1998. Intraarticular sodium hyaluronate (Hyalgan) in the treatment of patients with osteoarthritis of the knee: a randomized clinical trial. *Happi*, **25**:11-12.
- Anonim, 2019. www.en.wikipedia.org/wiki/History_of_cosmetics. [E.T:25.04.2019].
- Bartolone J., 1993. Mechanism of action of AI-IAs unclear, yet effective, in dry skin treatment, in Proceedings of the New Generation of Skin Care Science Symposium, April 22-25.
- Berardesca E, Maibach H., 1995. AHA mechanisms of action, *Cosm. Toilet.*, **110**:6:30-31,
- Beck DE, 1997. The role of Septrafilm bioresorbable membrane in adhesion prevention. *Eur J Surg Suppl*, **577**:49
- Becker JM, Dayton MT, Fazio VW, Beck DE, Stryker SJ, Wexner SD, Wolff BG, Roberts PL, Smith LE, Sweeney SA, 1996. Moore M. Prevention of postoperative abdominal adhesions by a sodium hyaluronate-based bioresorbable membrane: a prospective, randomized, double-blind multicenter study. *J Am Coll Surg*, **183**:4:297-306.
- Bronaugh R, Congdon ER, Scheuplein RJ., 1981. The effect of cosmetic vehicles on the penetration of N-nitrosodiethanolamine through excised human skin. *J Invest Dermatol*; **76**:94-96.
- C. J. Keatch, D. Dollimore., 1975. *An Introduction to Thermogravimetry*, Heyden, London,.
- Canning C., 1994. The skin care market, *Happi*, 31-38.
- Condon PI, McEwen CG, Wright M, Mackintosh G, Prescott RJ, McDonald C., 1999. Double blind, randomised, placebo controlled, crossover, multicentre study to determine the efficacy of a 0.1% (w/v) sodium hyaluronate solution (Fermavisc) in the treatment of dry eye syndrome. *Br J Ophthalmol.*, **83**:10:14.
- Couteau C, Coiffard L., 2010. History of sun protection. *Rev Hist Pharm*; **58**: 151-62.
- Demirci, Ş., Aktaş, N., Şahiner, N., Öztürk, Ö. F., Dudu, T. E., & Alpaslan, D. (2015). Sentetik gübre yükleme ve salım için hidrojel-kil kompozitleri.
- D. Scholz, G.J. Brooks, D.F. Parish, F. Burmeister, 1994. *Int. J. Cosmet. Sci.* **16**:265.
- Dunn CA., 1996. What's new in cosmetic R&D, *Happi*. 56- 62.
- Hagan DB, Parrot DT, Taylor AP, 1993. A study of the structure-activity relationship present in the skin active agents, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **15**: 163-173.
- Hasçakir, B., & Dölgen, D. (2008). Kil minerallerinin atık su arıtımında kullanılabilirliği: Kaolinit ile organik madde giderimi. *Ekoloji Dergisi*, **17**:66.
- Hardy A, Rollinson G. Brown., 2011. Cosmetics in ancient Egypt. *Pharm Hist*; **41**:24-7.

- Hardy A, Rollinson G. Black., 2011. Eye cosmetics in Ancient Egypt. *Pharm Hist*;41: 9-13.
- Hsu P, Litman GI, Brodell RT., 2011. Overview of the treatment of acne vulgaris with topical retinoids. *Postgrad Med*;123:153-61.
- Jakubovic HR, Ackerman AB., 1992. Structure and function of the skin: Development, morphology and physiology. *In Dermatology Editors*: 3-87
- Maes D, Marenus K, Srnith WP, 1990. Invisible irritation a new look at product safety, *Cosm.Toilet.*, **105**: 10: 43-50.
- Martini M-C, 1992. Les Produits Hydratants, in Martini MC, Seiller M (eds), *Actifs et Additifs en Cosmetologie*, Faris, Lavoisier, 200.
- Matarasso SL, Glogau RG., 1991. Chemical face peels, *Dermatol Clin.*, **9**:131-148.
- M.J. Stiller, J. Bartolone, R., 1996. Stern et al., *Arch. Dermatol.* **132**: 631.
- Mitsui T, 1998. Makeup Cosmetics, *In New Cosmetic Science, Elsevier Science Amsterdam.* 370-403.
- Mutlu, G. (2014). *Doku Rejenerasyonunda Kullanılmak Üzere Etken Madde Yüklü Nanofibriler Yapıların Hazırlanması ve Karakterizasyonu.*
- Okuda M, Donahue DA, Kaufman LE, Avalos J, Simion FA, Story DC, Sakaguchi H, Fautz R, Fuchs A., 2011. Negligible penetration of incidental amounts of alpha-hydroxy acid from rinse off personal care products in human skin using an in vitro static diffusion cell model. *Toxicol In Vitro*;25:2041-7.
- Özkan, K. (2006). *Beyşehir Gölü Havzası Çarık Saraylar Yetiştirme Ortamı Yörelere Grubunda Fizyografik Yetiştirme Ortamı Faktörleri ile Ağaç ve Çalı Tür Çeşitliliği Arasındaki İlişkiler Analizi.*
- Perricone NV., 1993. *Treatment of Pseudofolliculitis barbae with topical glycolic acid: a report of two studies*, **52**: 232-235.
- Selçuk, A.,1991.*Termal İşleme Tabii Tutulan Speolitün Bazı Organik Bazlarla Etkileşmesinin Spektrofotometrik İncelenmesi.* YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Report by Nicholas Hall&Company., 1994. Is the future now for cosmeceuticals, *Happi*, 90- 91.
- Scholz, D., Brooks, G. J., Parish, D. F., & Burmeister, F. (1994). Fruit acid extracts, a fresh approach to skin renewal. *International journal of cosmetic science*, **16**: 265-272.
- Smith WP., 1996. Comparative effectiveness of a-hydroxy acids on skin properties, *. International journal of cosmetic Science*, **18**: 75-83.
- Smith WP., 1994. Hydroxy acids and skin aging, *Cosm.Toilet.*, **109**: 41-44.
- Şahne, B. S., Arslan, M., & Şar, S. (2013). Geçmişten günümüze sağlık alanında kil minerallerinin kullanımı. *Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Lokman Hekim Tıp Tarihi ve Folklorik Tıp Dergisi*, **33**: 13-20.
- Türe, C., & Böcük, H. (2001). *The Flora of The Anadolu University Campus* (Eskisehir-Turkey).
- Van Scott EJ, Yu RJ., 1982. Commentary ichthyosis and keratinization, *Arch. Demiatol.*, **118**: 860-861.
- Van Scott, E. J., & Ruey, J. Y., 1984. Hyperkeratinization, corneocyte cohesion, and alpha hydroxy acids. *Journal of the American Academy of Dermatology*, **11**:5: 867-879.
- Van Scott EJ, Yu RJ., 1989. Alpha hydroxy acids: procedures far use in clinical practice, *Cutis*, **43**: 222-228.

- Van Scott, E. J., 1989. Alpha hydroxyacids: therapeutic potentials. *Can J Dermatol*, **1**:108-112.
- Van Scott EJ, Yu Rj. ,1974. Control of keratinization with ahydroxy acids and related compounds, *Archives of Dermatology*, **110**: 586-590.
- Yazan Y, Seiller M, Arslan K., 1997. Formulation and evaluation of a multiple emulsion containing glycolic acid, *Drug Cosm. Ind.*, **160**: 1: 30-37,101-103.
- Yazan Y, Seiller M, Demirel M. *Formulation and evaluation of glycolic and lactic acids as multiple emulsions*, in Proceedings of the Intemational Conference of IFSCC and the 4th.
- Yıldız, A., 1999. *Bazı Toksikantların Modifiye Edilmiş Killer Üzerindeki Adsorpsiyonu*. YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.





ÖZ GEÇMİŞ

1991'de Van da doğdu. Lise öğrenimini 2009'da Van Özel Fen Lisesi Fen Bilimleri alanında tamamladı. 2013 yılında Manisa Celal Bayar Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Öğretmenliği Bölümü Lisans Programı'ndan mezun oldu.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih:/...../20.....

Tez Başlığı / Konusu:

Hiya Leonik ve Glikolik Asidin Tutmaç Kili
Üzerindeki Adsorpsiyonun İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 104 sayfalık kısmına ilişkin, 24/12/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Function intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 1 (...bir...) dır.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih/ve İmza

Adı Soyadı: M.Y. BEYAZTAS

Öğrenci No: 169102209

Anabilim Dalı: Kimya (Fizikokimya)

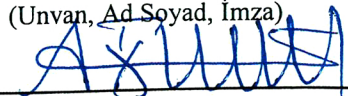
Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Adnan Yıldız
(Unvan, Ad Soyad, İmza)





(Unvan, Ad Soyad, İmza)