



ISSN : 2458-7494

E-ISSN: 2458-7613

KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

KIRKLARELİ UNIVERSITY
JOURNAL of ENGINEERING and SCIENCE

Cilt / Volume: 2

Sayı / Number: 2

Aralık / December 2016

Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

<http://fbedergi.klu.edu.tr>

e-mail:fbedergi@klu.edu.tr

editor@klu.edu.tr



KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ / KIRKLARELİ UNIVERSITY
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ DERGİSİ / JOURNAL of ENGINEERING and SCIENCE

Sahibi / Owner

Kırklareli Üniversitesi Rektörlüğü Adına / Owner on Behalf of Kırklareli Rectorship
Prof. Dr. Mustafa AYKAÇ (Rektör)

Editör / Editor

Doç. Dr. Erol TÜRKEŞ

Yardımcı Editörler / Associate Editors

Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZŞAHİN
Yrd. Doç. Dr. Erdiñ KESKİN

Yayın Kurulu / Editorial Board

Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR
Prof. Dr. A. Sabih ATADAN
Doç. Dr. Erol TÜRKEŞ
Doç. Dr. Meryem ÇAMUR
Doç. Dr. Serpil AKÖZCAN
Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZŞAHİN
Yrd. Doç. Dr. Cemil ÖZYAZGAN
Yrd. Doç. Dr. Erdiñ KESKİN
Yrd. Doç. Dr. Sencer Süreyya KARABEYOĞLU

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü / Editing Manager

Davut CEYLAN

İnternet Adresi / Web Address

<http://fbedergi.klu.edu.tr>

Yazışma Adresi / Correspondence Address

Kırklareli Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
Rektörlük Kültür Merkezi B Blok Merkez/ Kırklareli
e-mail: fbedergi@klu.edu.tr
Tel: 0 (288) 246 15 16
Fax: 0 (288) 246 16 02

Baskı / Publisher

Kırklareli Üniversitesi Matbaası / Kırklareli University Publishing Centre

Yayın Türü / Publication Type

Yaygın Süreli Yayın / International Periodical

Yılda iki kez yayınlanır: Haziran, Aralık / Twice a year: June, December

Bu sayı 100 adet basılmıştır / This issue published as 100 copies

Basım Tarihi / Publication Date: 30.12.2016



KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ / KIRKLARELİ UNIVERSITY
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ DERGİSİ / JOURNAL of ENGINEERING and SCIENCE

Danışma Kurulu / Advisory Board

Abdurrahman GÜNER, İstanbul Esenyurt Üniversitesi, İstanbul
A. Fevzi BABA, Marmara Üniversitesi, İstanbul
A. Sabih ATADAN, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
Aleksandar GEORGIEV, Sofya Teknik Üniversitesi, Bulgaristan
Asım KURTOĞLU, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
Bilal BALKAN, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
Bülent AKBAŞ, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli
Bülent ŞENGÖRÜR, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
Deris STIAWAN, Sriwijaya University, Endonezya
Emrah DOĞAN, Sakarya Üniversitesi, Sakarya
Erhan BUDAK, Sabancı Üniversitesi, İstanbul
Erol TÜRKEŞ, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
Fahri VATANSEVER, Uludağ Üniversitesi, Bursa
F.Onur HOCAOĞLU, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar
Gökhan GÖKMEN, Marmara Üniversitesi, İstanbul
Göksel DEMİR, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
Hasan DEMİR, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ
Hatice ŞANLIDERE ALOĞLU, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
İsmail KIYAK, Marmara Üniversitesi, İstanbul
Kadir GÜLER, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
Kanat Burak BOZDOĞAN, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale
Kamil KAHVECİ, Trakya Üniversitesi, Edirne
Lambros EKONOMOU, Hellenic American University, Yunanistan
M. Hakan HOCAOĞLU, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli
Meryem ÇAMUR, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
M.S. Bhaskar RANJANA, Marathwada Institute of Technology, Hindistan
Murat BOSTANCIOĞLU, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas
Murat KARAHAN, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya
Mustafa BİRİNCİ, İnönü Üniversitesi, Malatya
Nadide SEÇKİN, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
Oğuzhan ERBAŞ, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya
Osman KILIÇ, Marmara Üniversitesi, İstanbul
Osman Nuri UÇAN, İstanbul Kemerburgaz Üniversitesi, İstanbul
Özlem AYTEKİN, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
Ramazan ÇAĞLAR, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
Sarp ERTÜRK, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli
Serpil AKÖZCAN, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli
Sezai TAŞKIN, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa
Veselina Nedeva, Trakia Üniversitesi, Bulgaristan
Yılmaz ÇAN, Trakya Üniversitesi, Edirne
Youcef Soufi, University of Tébessa, Cezayir
Yunus BİÇEN, Düzce Üniversitesi, Düzce
Yüksel OĞUZ, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar
Zafer AĞDELEN, Girne Amerikan Üniversitesi, KKTC
Witold Charatonik, University of Wrocław, Polonya



KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ / KIRKLARELİ UNIVERSITY
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ DERGİSİ / JOURNAL of ENGINEERING and SCIENCE

İçindekiler / Contents

Hıdır Selçuk NOGAY; ACCELERATING THE TRANSITION TO NUCLEAR ENERGY SYSTEMS IN TURKEY.....	90-98
Özen ÖZER; ON THE SOME PARTICULAR SETS.....	99-108
Yasin ÜNLÜTÜRK, Süha YILMAZ; A NOTE ON SOME CHARACTERIZATIONS OF CURVES DUE TO BISHOP FRAME IN EUCLIDEAN PLANE E^2	109-119
Meryem ÇAMUR, Mustafa BULUT; SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF PHTHALOCYANINES BEARING UMBELLIFERONE MOIETIES	120-128
Zafer Ömer ÖZDEMİR, Halil MUTLUBAŞ; BİYODİZEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ ve ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	129-143

ACCELERATING THE TRANSITION TO NUCLEAR ENERGY SYSTEMS IN TURKEY

Hıdır Selçuk NOGAY^{*1}

Erciyes University, Mustafa Çikrikçioğlu V.H.S.

Electric and Energy Department, Kayseri

Abstract

Turkey is the country which imports electricity. Advanced and almost all of the countries that have achieved sustainable development have made investment nuclear power plants about 40 years ago and these countries provide at least 20% to 70% of its energy needs from nuclear energy. Policy makers of Turkey have various goals to achieve through electricity generation in nuclear power plants (NPP). In this way, they are targeting to decrease the current deficit caused by such dependence. This paper analyzes Turkey's past and present situations, motivation, capacity and strategies to determine the factors which influence spread of nuclear power and accelerating the transition to nuclear energy.

Key Words: Nuclear power, Nuclear energy, Energy security, Turkey.

Türkiye de Nükleer Enerji Sistemlerine Geçişin Hızlandırılması

Özet

Türkiye elektriği ithal eden bir ülke konumundadır. Sürdürülebilir kalkınmayı başarmış ülkelerin birçoğu ve gelişmiş ülkelerin hepsi nükleer güç santrallerine yaklaşık 40 yıl öncesinden yatırım yapmışlar ve en azından kendi enerji ihtiyaçlarının %20 ile %70 ini nükleer enerjiden sağlamaktadırlar. Türkiye de politikacıların koyduğu, nükleer güç santrallerinden elektrik üretimi yoluyla ulaşılacak hedefler vardır. Enerjiye olan bağımlılık nedeniyle oluşan cari açığında azaltılması bu hedeflerden birisidir. Bu makalede, nükleer enerjinin yaygınlaşması ve nükleer enerjiye geçişi hızlandırmayı etkileyen faktörleri belirlemek amacıyla Türkiye'nin geçmiş ve mevcut durumları, motivasyon, kapasite ve stratejileri analiz edilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Nükleer güç, Nükleer enerji, Enerji güvenliği, Türkiye

¹ Hıdır Selçuk NOGAY, nogay@erciyes.edu.tr

INTRODUCTION

The development of renewable energy sources for the dissemination throughout the world, as well as for investments in projects on a global scale, nuclear energy is gaining momentum. As of January 2016, 441 nuclear power plants are in operation in 31 countries, 67 units in 16 countries and is also a nuclear power plant is under construction. Electricity generation from nuclear energy is estimated to rise from 3.908 TWh (2010) to 2.756 TWh in 2035. However, it is estimated that too; the share of nuclear energy in total energy production 12.9 percent falls to 9.7 percent. Preparations are underway for the establishment of a nuclear power plant in the world [1].

Turkey is one of many countries trying to become less dependent on imported fuels. Currently, 74 percent of the country's capacity comes from petroleum and natural gas, with about 90 percent of that imported, mostly from Russia and Iran, according to the Daily Energy Report blog. Given Turkey's limited natural resources, nuclear could be a strong, viable option in its energy security quest [2].

Ideal to build Turkey a nuclear power plant for half a century have begun to take place on 12 May 2010 with the signing of the agreement on the establishment and operation of a nuclear power plant in Akkuyu between government of T. C. and the Russian Federation [2- 4].

The commissioning of two nuclear power plants until 2023, and 3 is planned to start the construction of the nuclear power plant to meet the rapidly growing demand for electricity and to reduce the risks associated with the import dependency in Turkey [4, 5].

In this study analysis of Turkey's nuclear transition is made. So for this nuclear power transition process examined and has carried out an analysis of past and present in Turkey. As a result, there is a strongly need nuclear power plant in Turkey. This elimination of the need to reduce dependence on energy and economic efficiency and technological developments in the field will be a huge contribution.

THEORETICAL FRAMEWORK

As a result of fragmentation of atomic nuclei, a large energy is becoming clearer. This energy is called "nuclear power" obtained by fission and fusion reactions. Nuclear reactors are systems that

convert nuclear energy into electrical energy. Basically, the result of released fission nuclear power, thermal energy within the nuclear fuel and other materials, this thermal energy is converted into kinetic energy and then into electric energy in the generator system [5, 6].

A nuclear reactor with 1,000 MW produces fuel used about 27 tons (7 m^3). For the continuity of electricity generation, nuclear power plants are safer than thermal and hydraulic power plants. Nuclear power plants are an option should be preferred in terms of environmental impact. Operating nuclear reactors under normal operating conditions, maximum radioactivity can give out is limited to 0.1-1% of the natural radiation level, in practice this situation is even below these limits [6, 7].

It has been discussed that to find the most appropriate nuclear power plant location alternative for Turkey with using different methods [7]. When considering the Akkuyu Nuclear Power Plants and will be built in Sinop, it is expected to be produced annually about 80 billion kWh of electricity in Turkey. To obtain this amount of electricity from natural gas power plant about 16 billion cubic meters of gas imported annually versus 7.2 billion US dollars (about 13 billion) are to be paid for Turkey. Thus, only 4 units in 3 years in Mersin-Akkuyu nuclear power plant can be set up with the money to be paid to import natural gas.

Turkey - Russia agreement mentioned within the scope of the realization of the project company, it was founded with the name of Akkuyu Nuclear Inc. on December 13, 2010 in Ankara in Turkey. Under this project, for the purpose of nuclear training, 600 Turkish students have been sent to Russia. Concerned Turkish students, after a close study of approximately 6.5 years that including internships at plants in Russia, will be employed in different fields from engineering to management levels in Akkuyu Nuclear Power Plant Project [8].

Turkey also signed a nuclear cooperation agreement with Japan in May, 2013 for exclusive negotiating rights for the Sinop plant. Under the agreement, Japan will build a nuclear power plant with an installed capacity of about 4.5 GWe. The project is estimated to take 10 years and cost 22 billion dollars. The agreement also lays the groundwork for nuclear cooperation on everything from training and capacity development to spent fuel and radioactive waste management. Unlike the Russian deal, according to the information from the government, the share of Turkish Electric-ity Generation Company (EUAS) in the investment could reach up to 49% with the other 51% owned by the Japanese-led consortium. Political statements indicate that

this consortium will include Japan's Mitsubishi and Itochu, France's GDF Suez and Areva, and EUAS from Turkey. Similar to the Russian agreement, the Japanese-led consortium is guaranteed an electricity rate of 11.80¢/kWh [8].

THE HISTORY OF NUCLEAR POWER IN TURKEY

First phase: Initial interest and plans (1953-1971)

- Turkish Atomic Energy Commission established (1957)
- First research reactor commissioned (1961)
- Plan to start nuclear electricity generation by 1977

Outcome: Discontinued following military coup (1971) and accompanying political and economic instability.

Second phase: First site selection and license issued (1972-1980)

- Feasibility studies and site selection at Akkuyu and near Sinop
- License issued negotiations for financing and construction with vendors (1976)

Outcome: Discontinued following military coup (1980) and accompanying political and economic instability

Third phase: Negotiations under proliferation concerns (1982–1988)

- Bids invited from seven major suppliers
- Letters of intent issued to three firms

Outcome: Vendor negotiation failure exacerbated by proliferation concerns and doubts about the appropriateness of the Sinop site

Fourth phase: Another failed negotiation (1993–2000)

- International tender issued for a turnkey project
- Bids received but tender eventually cancelled

Outcome: Vendor negotiation failure combined with proliferation concerns

Fifth phase: Return of nuclear power amidst growing dependence on Russian gas (2002–2009)

- Plan to connect the first nuclear power plant by 2015
- Sinop chosen as the initial site for a nuclear power plant

Outcome: International tender only resulted in one bid (from Rosatom) which was deemed to be too expensive

Sixth Phase: Era of intergovernmental agreements (2010–present)

- Intergovernmental agreements (IGA) signed with Russian Federation for the construction of a Build-Own-Operate nuclear power plant in Akkuyu (2010)
- IGA signed with Japan on the construction of a NPP at Sinop (2013)

Outcome: In progress [9-11].

CURRENT STATUS, PLANS AND FUTURE PROSPECTS

Motivation

Nuclear power in Turkey is framed as central to energy security and as the only “national energy” and necessary to meet growing demand. The ruling party’s economic plans frame nuclear power as central to the Turkey’s economic goals. Several commentators have also hailed it for increasing Turkey’s prestige. Currently, there is controversy as to the proliferation risk in Turkey; historically, proliferation concerns caused several western vendors to abandon negotiations.

Capacity

Turkey’s economy and electricity grid are both large enough to absorb a nuclear power plant though there are concerns about the capacity of the grid operator to regulate frequencies from the NPPs. In spite of the long-standing interest, Ankara has been unable to attract investment over the last five decades partly due to proliferation concerns and political instability. Turkey also has limited human resources capacity with one main research reactor. Furthermore, the program was abandoned following military coups.

Strategy

In Turkey the same organization (TAEK) has been both the promoter and regulator of nuclear energy and reports directly to the prime minister. Ankara has signed intergovernmental agreements with both Russia and Japan. In Turkey, the secrecy surrounding the program in the 1980s and 90s was cited as one of the reasons for Western opposition. Today Ankara’s nuclear energy program is still subject to public opposition, which it has cast as “uncivil” [9, 10].

Current Status and Future Prospects

The current approach to introducing nuclear power in Turkey differs from historical arrangements. In the past, Turkey issued tenders for bids from international companies, whose involvement was limited to the construction and time-limited operation of nuclear power plants. This time, rather than issuing open tenders, Ankara is relying on intergovernmental agreements (IGAs) which allow vendors and the government to sidestep certain competition rules. Thus, Law No. 5710, which regulates nuclear energy investments paves the way for foreign companies and their respective governments to take a more active role in the construction of a nuclear power plant in Turkey and enables them to actually own the plant after construction.

The new strategy also may inoculate Turkey against political opposition. While historically, parties and coalitions from different parts of the political spectrum pursued nuclear power, today two of the three main opposition parties oppose it. Under the current approach, the IGA with Russia has been ratified by the Turkish parliament and cannot be easily withdrawn in the case that the AKP loses power.

Plans for nuclear power are a key aspect of the country's aim for economic growth, and it aims to cut back its vulnerable reliance on Russian and Iranian gas for electricity. The Ministry of Energy and Natural Resources (ETKB) projects 2020 electricity production as possibly 499 TWh in a high scenario of 8% growth, or 406 TWh with a low one with 6.1% growth. The state generation company is Elektrik Uretim AS (EUAS). Plans are to have 30 GWe of coal-fired capacity by 2023, along with 4.8 GWe of nuclear capacity if all goes well. However, much of the country's coal resources are lignite with low calorific value—less than 12.5 MJ/kg—and a substantial amount (Afsin Elbistan) at less than 5 MJ/kg (one-quarter of typical steam coal) with high sulphur [9, 10].

Ankara has declared an ambitious goal of building eight nuclear power reactors with a total capacity 10 GW.¹²¹ The government plans to launch the first two nuclear power plants and start building a third by 2023. Preparations have already begun for the construction of the 4.8 GW Akkuyu nuclear power plant, which will consist of four reactors [10].

Turkey's Strategic Plan for 2019 plans to increase hydroelectric capacity from 25 GWe to 32 GWe, wind capacity from 5 GWe to 10 GWe, geothermal capacity to 700 MWe, solar capacity to 3 GWe and biomass capacity to 700 MWe. Renewables will be supported by feed-in tariffs and

other mechanisms. Natural gas share of electricity generation is planned to drop from 44% to 38%, and coal to increase from 40 to 60 TWh by 2019. The country's National Renewable Energy Action Plan set out by the ETKB aims to boost the share of renewables in the energy mix to 30% by 2023, adding 61 GWe to enable secure energy supply and reduce carbon emissions. This means adding 34 GWe of hydropower, 20 GWe of wind, 5 GWe of solar, 1 GWe of geothermal and 1 GWe of biomass capacity. The plan will be assisted by the European Bank for Reconstruction and Development (EBRD). The planned and proposed nuclear reactors for Turkey are illustrated in Table I [11].

Table 1. Planned and Proposed Nuclear Power Reactors

	Type	MWe gross	Start construction	Start operation
Akkuyu 1	VVER-1200	1200	late 2016	2023
Akkuyu 2	VVER-1200	1200	2017	2023
Akkuyu 3	VVER-1200	1200	2018	2024
Akkuyu 4	VVER-1200	1200	2019	2025
Sinop 1	Atmea1	1150	2017	2023
Sinop 2	Atmea1	1150	2018	2024
Sinop 3	Atmea1	1150		?
Sinop 4	Atmea1	1150		?
Igneada 1-4	AP1000x2, CAP1400x2	2x1250 2x1400		

RESULTS AND SUGGESTIONS

This article examines the Turkish state's motivation, capacity and strategy for implementing nuclear power. Nuclear power has been chased in Turkey since the 1950s by actually all political regimes and parties. In spite of this inexhaustible undertaking, the program has been unable to attract sufficient investment first due to the small size of the economy and later due to political instability and proliferation concerns. By studying Turkey's five failed attempts we are able to reflect on national attributes which have been identified as "drivers" or "preconditions" of

nuclear power to determine whether these factors are sufficient for explaining nuclear energy development.

The mainstay to successfully implemented nuclear energy policy, the same as in the large hydro-electric power plant investment in a country, is that the political will to be in consensus with the community genuine about nuclear power.

In order to meet the rising global energy demand by nuclear, large scale deployment of advanced nuclear reactors is required. Advanced reactors including SMRs are safe, economically competitive with other alternatives and can play a vital role in enhancing Turkey's energy supply security.

It is expected that the Akkuyu nuclear power plant project will use the innovative build-own-operate (BOO) approach, under which Russia will supply fresh nuclear fuel and remove spent fuel back to Russia for the entire life of the nuclear power plant [10].

From an academic perspective, this paper shows that more research is needed on nuclear governance beyond the national level. The future of nuclear energy is clearly going to be shaped through bilateral relations between countries and understanding these dynamics will be key to ensuring the safe and secure development of nuclear power [11].

REFERENCES

- [1] İşleri E., Özen C., Türkiye' de Sürdürülebilir Enerji Politikaları Kapsamında Nükleer Enerjinin Konumu, İ.Ü. Siyasal Bilgiler Fakültesi Dergisi, No.47, pp.161-180, 2012.
- [2] Qureshi K., Role of Advanced Nuclear Reactor Technologies in Meeting the Growing Energy Demands, IEEE, doi. 978-1-4673-6813-1/15/\$31.00, 2015
- [3] Soykenar M., Coşkun S., Toplum ve sağlık etkileri yönüyle nükleer enerjiye genel bir bakış, TAF Preventive Medicine Bulletin, Vol.14, No. 1, pp. 65 – 70, 2015.
- [4] Sözen A., Boran K., Türkiye' nin Enerji Projeksiyonunda Nükleer Santrallerin Yeri, Teknoloji, Vol. 3, No.2-3, pp. 157-169, 2000.
- [5] Yapıcı G., Nükleer Enerji ve Türkiyenin ilk Nükleer Santrali "Akkuyu", Ocak - Şubat Vol. 30, No:1, pp. 42-55, 2015.

- [6] Saidi K., Mbarek M. B., Nuclear energy, renewable energy, CO2 emissions, and economic growth for nine developed countries: Evidence from panel Granger causality tests, *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 88, pp.364-374, 2016.
- [7] Erdogan M., Kaya I., A combined fuzzy approach to determine the best region for a nuclearpower plant in Turkey, *Applied Soft Computing* 39 (2016) 84–93
- [8] Sirin S. M., An assessment of Turkey’s nuclear energy policy in light of South Korea’s nuclear experience, *Energy Policy*, Vol. 38, pp. 6145–6152, 2010.
- [9] Jewella J., Ates S. A., Introducing nuclear power in Turkey: A historic state strategy and future prospects , *Energy Research & Social Science* , Vol. 10, 273–282, 2015.
- [10] Prospects for Nuclear Power in the Middle East: Russia’s Interests, *Valdai Discussion Club Grantees Report*, ISBN 978-5-906757-15-9, Moscow, 2016.
- [11] <http://www.world-nuclear.org/information-library/countryprofiles/countries-t-z/turkey.aspx>: Nuclear Power in Turkey, (Last access: Oct. 1, 2016)

ON THE SOME PARTICULAR SETS

Özen ÖZER

*Kirkklareli University, Faculty of Science and Arts,
Department of Mathematics, 39100, Kirkklareli, Turkey
ozenozer39@gmail.com*

Abstract

For t an integer, a P_t set is defined as a set of m positive integers with the property that the product of its any two distinct element increased by t is a perfect square integer.

In this study, the certain special P_{-5} , P_{+5} , P_{-7} and P_{+7} sets with size three are considered. It is demonstrated that they cannot be extended to P_{-5} , P_{+5} , P_{-7} and P_{+7} with size four. Also, some properties of them are proved.

Mathematics Subject Classifications: 11D45, 11A07, 11A15.

Keywords: P_t Sets, Congruences, Reciprocity.

BAZI ÖZEL KÜMELER ÜZERİNE

Özet

Bir t tamsayısı için P_t kümesi, herhangi iki tane farklı elemanın çarpımının t fazlası bir tamkare olma özelliğine sahip m tane pozitif tamsayıdan oluşan bir küme olarak tanımlanır.

Bu çalışmada, üç elemanlı bazı P_{-5} , P_{+5} , P_{-7} ve P_{+7} kümeleri gözönüne alınıyor. Bu kümelerin dört elemanlı P_{-5} , P_{+5} , P_{-7} ve P_{+7} kümelerine genişletilemez olduğu gösteriliyor. Ayrıca, bu kümelerin bazı özellikleri kanıtlanıyor.

Anahtar Kelimeler: P_t kümeleri, Kongrüanslar, Karşıtlık.

Özen ÖZER, ozenozer39@gmail.com

1. INTRODUCTION

Let t be an integer. A P_t -set of size m is a set $B = \{x_1, x_2, x_3 \dots x_m\}$ of distinct positive integers for which $x_i x_j + t$ is the square of an integer whenever $i \neq j$. If there exists a positive integer $n \notin B$ such that $B \cup \{n\}$ is still a P_t -set, then the P_t -set B can be extended.

The simultaneous Pell equations have been studied by most of authors like Anglin, Baker, Dickson, Mordell, Davenport, Cohn, Mohanty, Ramasamy, Pinch, Ponnudurai, Tzanakis, etc... In this topic, many authors applied Baker-Davenport method [2] provided set $\{1, 3, 8, 120\}$ of size four to investigate similar problems. Besides, some authors such as Kanagasabapathy and Ponnudurai [8], Brown [3] studied on the number of the solutions of simultaneous Pell equations. The other like Mohanty and Ramasamy [12], Gopalan [6] as well as Filipin, Fujita and Mignotte [5] introduced the concept of characteristic number of two simultaneous Pell's equations.

Moreover, Anglin [1] presented a method for solving a system of Pell's equations with the parameters in the boundry. Tzanakis [15] provided elliptic logarithm method using linear forms in elliptic logarithms. In [9], Katayama also partially described elliptic logarithm method for simultaneous Pell equations. Also, readers can look into [4, 7, 10, 11, 13, 14] references for more information about the P_t sets and Pell equations.

In this research paper, we will prove the sets $P_{-5} = \{1, 6, 9\}$, $P_{-5} = \{1, 9, 14\}$, $P_{+5} = \{1, 4, 11\}$, $P_{-7} = \{1, 16, 23\}$, $P_{-7} = \{1, 16, 176\}$, $P_{-7} = \{2, 8, 16\}$ and $P_{+7} = \{1, 9, 18\}$ can not be extended with size four P_{-5} , P_{+5} , P_{-7} and P_{+7} sets. Also, we will demonstrate some properties of such sets.

2. PRELIMINARIES

Definition 2.1. ([14]) If $m \in N$ and $a \in Z$ with $\gcd(a, m) = 1$, then a is said to be a quadratic residue modulo m if there exists an integer x such that

$$x^2 \equiv a \pmod{m} \quad (2.1)$$

and if equivalence has no such solution, then a is a quadratic nonresidue modulo n .

Definition 2.2. ([14]) If $a \in Z$ and $p > 2$ is prime, then

$$\left(\frac{a}{p}\right) = \begin{cases} 0, & \text{if } p|a \\ 1, & \text{if } a \text{ is quadratic residue mod } p \\ -1, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.2)$$

and $\left(\frac{a}{p}\right)$ is called the Legendre Symbol of a with respect to p .

The following is a fundamental result on quadratic residuacity modulo n . This term means the determination of whether n integer to be a quadratic residue or a non-residue modulo n .

Theorem 2.1. ([14]) If $p \neq q$ are odd primes, then

$$\left(\frac{p}{q}\right)\left(\frac{q}{p}\right) = (-1)^{\frac{p-1}{2} \cdot \frac{q-1}{2}} \quad (2.3)$$

where $\left(\frac{\cdot}{\cdot}\right)$ represents Legendre symbol.

Theorem 2.2. ([14]) For any odd prime p ,

$$\left(\frac{2}{p}\right) \equiv (-1)^{(p^2-1)/8} \pmod{p} \quad (2.4)$$

Theorem 2.3. ([14]) Let $s > 1$ be an integer, $c \in Z$ with $\gcd(c, s) = 1$ and

$$s = 2^{a_0} \prod_{j=1}^m p_j^{a_j} \quad (2.5)$$

be the canonical prime factorization of s where $a_0 \geq 0$ and $a_j \in N$ for the distinct odd primes $p_j, j = 1, 2, \dots, m$. Then

$$x^2 \equiv c \pmod{n} \quad (2.6)$$

is solvable if and only if

$$\left(\frac{a}{p_j}\right) = 1 \quad (2.7)$$

for all $j = 1, 2, \dots, m$ and $a \equiv 1 \pmod{\gcd(8, 2^{a_0})}$.

Theorem 2.4. ([14]) If $m, n \in N$ are odd and relatively primes, then

$$\left(\frac{m}{n}\right)\left(\frac{n}{m}\right) = (-1)^{\frac{m-1}{2} \cdot \frac{n-1}{2}} \quad (2.8)$$

holds.

3. MAIN THEOREMS AND RESULTS

Theorem 3.1. The set $P_{-5} = \{1, 6, 9\}$ can not be extended to the set P_{-5} with size 4.

Proof. We assume that $P_{-5} = \{1, 6, 9\}$ can be extended for any positive integer d .

i.e, $\{1, 6, 9, d\}$ is a P_{-5} set. We can find x, y, z integers such that;

$$d - 5 = x^2 \quad (3.1)$$

$$6d - 5 = y^2 \quad (3.2)$$

$$9d - 5 = z^2 \quad (3.3)$$

by dropping d from (3.1) and (3.3) we obtain

$$z^2 - 9x^2 = 40 \quad (3.4)$$

In (3.4), we can write left side as difference of two squares since 9 is a perfect square ($z - 3xz + 3x = 40$). Also, it is clear that 40 can be factorized as finitely. So, integer solutions of (3.4) are obtained as following:

$$(x, z) = (\pm 3, \pm 11) \quad (3.5)$$

or

$$(x, z) = (\pm 1, \pm 7) \quad (3.6)$$

Eliminating d from (3.1) and (3.2) simultaneously, then we obtain

$$y^2 - 6x^2 = 25 \quad (3.7)$$

Using the solutions of equation (3.5) and substituting $x^2 = 9$ into (3.7) we have $y^2 = 79$ which y is not an integer solution.

In a similar way, substituting (3.6) solutions ($x^2 = 1$) into the (3.7), we get $y^2 = 31$. This shows that y is not integer for the solution of (3.7). Thus, there is no a such $d \in \mathbb{Z}$ and the set $P_{-5} = \{1, 6, 9\}$ can not be extended.

Theorem 3.2. The set $P_{-5} = \{1, 9, 14\}$ is nonextendible.

Proof. It can be proved in a similar way of the proof of Theorem 3.1. Suppose that $P_{-5} = \{1, 9, 14\}$ can be extended for any positive integer d . It means that $\{1, 9, 14, d\}$ is a P_{-5} set.

We can find x, y, z integers such that;

$$d - 5 = x^2 \quad (3.8)$$

$$9d - 5 = y^2 \quad (3.9)$$

$$14d - 5 = z^2 \quad (3.10)$$

by dropping d from (3.8) and (3.9) we obtain $y^2 - 9x^2 = 40$ which correspond to (3.4) equation.

In the previous proof we solved this equation and obtained solutions as $(y, x) = (\pm 11, \pm 3)$ or $(y, x) = (\pm 7, \pm 1)$. Eliminating d from (3.8) and (3.10) simultaneously, then we get

$$z^2 - 14x^2 = 65 \quad (3.11)$$

Using $(y, x) = (\pm 11, \pm 3)$ solution and substituting $x^2 = 9$ into the (3.11), we obtain $z^2 = 191$ which z is not an integer.

In a similar way, considering $(y, x) = (\pm 7, \pm 1)$ solutions and substituting $x^2 = 1$ into

the (3.11), we get $z^2 = 79$. This shows that z is not integer.

Thus, there is no such $d \in Z$ and the set $P_{-5} = \{1,9,14\}$ can not be extended.

Theorem 3.3. The set $P_{+5} = \{1,4,11\}$ is nonextendable to set P_{+5} with size four.

Proof. We assume that the set $\{1,4,11,d\}$ is a P_{+5} for any positive integer d . If we consider the definition of P_{+5} , then we have

$$d + 5 = x^2 \quad (3.12)$$

$$4d + 5 = y^2 \quad (3.13)$$

$$11d + 5 = z^2 \quad (3.14)$$

We have to find integers x, y, z , satisfying (3.12), (3.13) and (3.14). From (3.12) and (3.13) we get

$$4x^2 - y^2 = 15 \quad (3.15)$$

and from (3.12) and (3.14) we have

$$11x^2 - z^2 = 50 \quad (3.16)$$

By the same manner of the proof of above theorems and factorising (3.15) we get;

$$(2x - y)(2x + y) = 15 \quad (3.17)$$

If we get the solutions of equation (3.17), we obtain $(x,y)=(\pm 4, \pm 7)$ and $(x,y)=(\pm 2, \pm 1)$. If we substituting $x^2 = 16$ or $x^2 = 4$ into the (3.16) then we obtain $z^2 = 126$ which z is not an integer or $z^2 = -6$ which is impossible, consecutively. So, there is no any integer z satisfying the equation (3.16).

Hence, the set $P_{+5} = \{1,4,11\}$ is non-extendable.

Theorem 3.4. The set $P_{+7} = \{1,9,18\}$ can not extendible.

Proof. Suppose that the set $\{1,9,18,d\}$ is a P_{+7} for any positive integer d . Using the definition of set P_{+7} , then we obtain

$$d + 7 = x^2 \quad (3.18)$$

$$9d + 7 = y^2 \quad (3.19)$$

$$18d + 7 = z^2 \quad (3.20)$$

We have to find integers x, y, z , holding (3.18), (3.19) and (3.20). From (3.18) and (3.19) we get

$$9x^2 - y^2 = 56 \quad (3.21)$$

and by using (3.19) and (3.20) we obtain

$$-z^2 + 2y^2 = 7 \quad (3.22)$$

By factorising (3.21) we have

$$(3x - y)(3x + y) = 56 \quad (3.23)$$

If we search the solutions of the (3.23), we get $(x, y) = (\pm 5, \pm 13)$ and $(x, y) = (\pm 3, \pm 5)$. If we substituting $y^2 = 169$ or $y^2 = 25$ into the (3.22), then we get $z^2 = 331$ or $z^2 = 43$ not integer solution of (3.22) consecutively.

Therefore, the set $P_{+7} = \{1, 9, 18\}$ is nonextendable.

Theorem 3.5. The set $P_{-7} = \{2, 8, 16\}$ is nonextendable.

Proof. We assume that the set $\{2, 8, 16, d\}$ is a P_{-7} for any positive integer d . By considering the definition of the set P_{-7} , then we get

$$2d - 7 = x^2 \quad (3.24)$$

$$8d - 7 = y^2 \quad (3.25)$$

$$16d - 7 = z^2 \quad (3.26)$$

We have to find integers x, y, z , satisfying above equations. From (3.24) and (3.25), we get

$$y^2 - 4x^2 = 21 \quad (3.27)$$

and by using (3.25) and (3.26), we obtain

$$z^2 - 2y^2 = 7 \quad (3.28)$$

Considering the factorization of (3.27), we have

$$(y - 2x)(y + 2x) = 21 \quad (3.29)$$

We obtain $(x, y) = (\pm 5, \pm 11)$ or $(x, y) = (\pm 1, \pm 5)$. If we substituting $y^2 = 121$ or $y^2 = 25$ into the (3.28), then we get $z^2 = 249$ or $z^2 = 57$ consecutively. So, there is no any integer z holding the (3.28) equation.

Hence, the set $P_{-7} = \{2, 8, 16\}$ is non-extendable.

Theorem 3.6. The sets $P_{-7} = \{1, 16, 23\}$ and $P_{-7} = \{1, 16, 176\}$ are nonextendable.

Proof. Let the set $\{1, 16, 23, d\}$ is a P_{-7} for any positive integer d . Then we have

$$d - 7 = x^2 \quad (3.30)$$

$$16d - 7 = y^2 \quad (3.31)$$

$$23d - 7 = z^2 \quad (3.32)$$

From (3.30) and (3.31) we obtain

$$y^2 - 16x^2 = 105 \quad (3.33)$$

and by using (3.30) and (3.32) we obtain

$$z^2 - 23x^2 = 154 \quad (3.34)$$

Using the factorization of (3.33) we get

$$(y - 4x)(y + 4x) = 105 \quad (3.35)$$

We get $(x, y) = (\pm 13, \pm 53)$, $(x, y) = (\pm 4, \pm 19)$, $(x, y) = (\pm 2, \pm 13)$ or $(x, y) = (\pm 1, \pm 11)$. If we substituting $x^2 = 169$ into the (3.34), then we get $z^2 = 4041$ which z isn't an integer holding the (3.34) equation. In the same manner, substituting $x^2 = 16$, $x^2 = 4$ or $x^2 = 1$ into the (3.34), we get $z^2 = 522$, $z^2 = 246$ or $z^2 = 177$ that z is not an integer holding the (3.34) equation either.

Therefore, the set $P_{-7} = \{1, 16, 23\}$ is non-extendable.

For the set $P_{-7} = \{1, 16, 176\}$, we have (3.30) and (3.31) with the equation

$$176d - 7 = z^2 \quad (3.36)$$

From (3.30) and (3.36), we have

$$z^2 - 176x^2 = 1225 \quad (3.37)$$

If we put the solutions of (3.33) into the (3.37), then we get $z^2 = 30969$, $z^2 = 4041$, $z^2 = 1929$ or $z^2 = 1401$ which z isn't an integer holding the (3.37). As a consequence, $P_{-7} = \{1, 16, 176\}$ can not extendible.

Theorem 3.7. There is no set P_{-5} includes any multiple of 4, 11 or 17.

Proof. (i) Suppose that m is an element of set P_{-5} . If $4r$ is also an element of set P_{-5} for $r \in Z$, then

$$4rm - 5 = a^2 \quad (3.38)$$

has to satisfy for integer a . If we apply (modulo 4) into the (3.38), we have

$$a^2 \equiv 3 \pmod{4} \quad (3.39)$$

If a is even integer, then $a^2 \equiv 0 \pmod{4}$ holds. If a is odd integer, then $a^2 \equiv 1 \pmod{4}$ holds. So, there is no an integer satisfying $a^2 \equiv 3 \pmod{4}$.

Hence, there is no set P_{-5} includes any multiple of 4.

(ii) Assume that m is an element of set P_{-5} . If $11s$ is also an element of set P_{-5} for $s \in Z$, then

$$11sm - 5 = b^2 \quad (3.40)$$

has to satisfy for integer b . If we apply (modulo 11) on the (3.40), we get

$$b^2 \equiv 6 \pmod{11} \quad (3.41)$$

Using Theorem 2.2. and the Definition 2.2 or considering residue classes (modulo 11), we obtain $b^2 \equiv 1,3,4,5,9 \pmod{11}$ which not satisfies $b^2 \equiv 6 \pmod{11}$. (It means that there is no any b integer holding (3.41)). This is a contradiction. So, there is no P_{-5} set contains any multiple of 11.

(iii) Similarly, if we suppose that m is an element of set P_{-5} and $17k$ is also an element of set P_{-5} for $k \in Z$, then we have,

$$c^2 \equiv 12 \pmod{17} \quad (3.42)$$

Using residue classes (modulo 17), we have $c^2 \equiv 1,2,4,8,9,13,15 \pmod{17}$ which implies that there is no integer holding $c^2 \equiv 12 \pmod{17}$. This is a contradiction. As a consequence, there is no set P_{-5} involves any multiple of 17.

Theorem 3.8. There is no set P_{+5} contains any multiple of 3,7 or 13.

Proof. (i) Assume that n is an element of set P_{+5} . If $3u$ is also an element of set P_{+5} for $u \in Z$, then

$$3un + 5 = A^2 \quad (3.43)$$

has to satisfy for some integer A . If we apply (modulo 3) on the (3.43), we obtain

$$A^2 \equiv 2 \pmod{3} \quad (3.44)$$

By using Theorem 2.2 and the Definition 2.2, we have

$$\left(\frac{2}{3}\right) \equiv (-1)^{\frac{1}{8}(3^2-1)} = -1 \quad (3.45)$$

since 3 is odd prime number. This means that equation (3.44) is unsolvable, i.e. 2 is non quadratic residue (mod 3). This is a contradiction.

Therefore, $3u$ can not be an element of P_{+5} for $u \in Z$.

(ii) In a similar manner, suppose that r is an element of set P_{+5} and $7t$, ($t \in Z$) is also an element of set P_{+5} then

$$7tr + 5 = B^2 \quad (3.46)$$

has to satisfy for integer B . Applying (modulo 7) of both sides, we get

$$B^2 \equiv 5 \pmod{7} \quad (3.47)$$

We have to calculate the Legendre symbol $\left(\frac{5}{7}\right)$ by using Theorem 2.1 and Definition 2.2. From Theorem 2.1, we obtain

$$\left(\frac{5}{7}\right) \left(\frac{7}{5}\right) = (-1)^{\frac{5-1}{2} \cdot \frac{7-1}{2}} = +1 \quad (3.48)$$

since 5 and 7 are odd primes. By substituting $\left(\frac{7}{5}\right) = \left(\frac{2}{5}\right) = -1$ into the (3.48) then we have $\left(\frac{5}{7}\right) = -1$ which means that equation (3.47) is unsolvable. So $7t$ can not be an element of P_{+5} for $t \in Z$.

(iii) Similarly, suppose that r is an element of set P_{+5} , If $13n$, ($n \in Z$) is also an element of set P_{+5} then

$$13nr + 5 = C^2 \quad (3.49)$$

has to satisfy for integer C . Applying (modulo 13) of both sides, we have

$$C^2 \equiv 5 \pmod{13} \quad (3.50)$$

By using Theorem 2.1 and Definition 2.2, then we obtain

$$\left(\frac{5}{13}\right) \left(\frac{13}{5}\right) = (-1)^{\frac{5-1}{2} \cdot \frac{13-1}{2}} = +1 \quad (3.51)$$

since 5 and 13 are odd primes. By substituting $\left(\frac{13}{5}\right) = \left(\frac{3}{5}\right) = -1$ into the (3.51) then we have $\left(\frac{5}{13}\right) = -1$ which implies that equation (3.50) is unsolvable. So $13n$ can not be an element of P_{+5} for $n \in Z$.

Remark 3.9. We can prove that there is no set P_{+7} contains any positive multiple of 4,5 or 11 and there is no set P_{-7} contains any positive multiple of 6,13 or 17 by using the similar way of the proof of the Theorem 3.7 or Theorem 3.8.

REFERENCES

- [1] Anglin W.S., The queen of mathematics-An introduction to number theory, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
- [2] Baker A., Davenport H., 1969, The equations $3x^2 - 2 = y^2$ and $8x^2 - 7 = z^2$, Quarterly Journal of Mathematics, Oxford(2), 20, 129-137, 1969.
- [3] Brown LE., Sets in Which $xy + k$ is Always a Square, Math. Comp, 45, 613-620, 1985.
- [4] Dickson LE., History of Theory of Numbers and Diophantine Analysis, Vol 2, Dove Publications, New York, 2005.
- [5] Filipin L A., Fujita Y., M. Mignotte, The non-extendibility of some parametric families of $D(-1)$ -triples, Q. J. Math. 63, 605-621, 2012.
- [6] Gopalan M. A., Vidhyalakshmi S., Mallika S., Some special non-extendable Diophantine triples, Sch. J. Eng. Tech. 2, 159-160, 2014.
- [7] Grinstead C.M., On a Method of Solving a Class of Diophantine Equations . Math. Comp.,32, 936-940, 1978.
- [8] Kanagasabapathy P., Ponnudurai T., The Simultaneous Diophantine Equations $y^2 - 3x^2 = -2$ and $z^2 - 8x^2 = -7$, Quarterly Journal of Mathematics, Oxford Ser (3), 26, 275-278, 1975.
- [9] Katayama S., Several methods for solving simultaneous Fermat-Pell equations, J. Math. Tokushima Univ., 33 , 1-14, 1999.
- [10] Kaygısız K., Şenay H., Contructions of Some New Nonextendable P_k Sets, International Mathematical Forum, 2, no. 58, 2869 – 2874, 2007.
- [11] Masser D.W., Rickert J.H., Simultaneous Pell Equations ,Number Theory , 61, 52-66, 1996.
- [12] Mohanty P., Ramasamy A.M.S., The Simultaneous Diophantine Equations $5y^2 - 20 = x^2, 2y^2 + 1 = z^2$, J.Number Theory.18,365-359, 1984.
- [13] Mordell LJ., Diophantine Equations, Academic Press, New York, 1970.
- [14] Mollin R.A., Fundamental Number theory wiyh Applications, CRC Press, 2008.
- [15] Tzanakis N., Effective solution of two simultaneous Pell equations by the elliptic logarithm method, Acta Arithm., 103, 119-135, 2002.

A NOTE ON SOME CHARACTERIZATIONS OF CURVES DUE TO BISHOP FRAME IN EUCLIDEAN PLANE E^2

Süha Yılmaz¹, Yasin Ünlütürk^{2*}

¹ Buca Faculty of Education, Dokuz Eylül University, 35150, Buca-Izmir, Turkey, suha.yilmaz@deu.edu.tr

² Department of Mathematics, Kirkkaleli University, 39100 Kirkkaleli, Turkey, yasinunluturk@klu.edu.tr

Abstract

In this paper, we first obtain the differential equation characterizing position vector of a regular curve in Euclidean plane E^2 . Then we study the special curves such as Smarandache curves, curves of constant breadth due to the Bishop frame in Euclidean plane E^2 . We give some characterizations of these special curves due to the Bishop frame in Euclidean plane E^2 .

AMS Subject Classification: 53A35, 53A40, 53B25

Key Words: A regular plane curve, Euclidean plane, Bishop frame, Smarandache curves, Curves of constant breadth.

E^2 ÖKLİD DÜZLEMİNDE BİSHOP ÇATISINA GÖRE EĞRİLERİN BAZI KARAKTERİZASYONLARI ÜZERİNE BİR İNCELEME

Özet

Bu makalede, öncelikle E^2 Öklid düzleminde regüler bir eğrinin konum vektörünü karakterize eden diferensiyel denklemi elde ediyoruz. Sonra Smarandache eğrileri, sabit genişlikli eğriler gibi özel eğrileri E^2 Öklid düzleminde Bishop çatısına göre inceliyoruz. Bu özel eğrilerin bazı karakterizasyonlarını veriyoruz.

AMS Konu Sınıflandırması: 53A35, 53A40, 53B25

Anahtar kelimeler: Regüler düzlem eğrisi, Öklidyen düzlem, Bishop çatısı, Smarandache eğrileri, Sabit genişlikli eğriler.

² Yasin ÜNLÜTÜRK, yasinunluturk@klu.edu.tr

1. INTRODUCTION

There are lots of interesting and important problems in the theory of curves at differential geometry. One of the interesting problems is the problem of characterization of a regular curve in the theory of curves in the Euclidean and Minkowski spaces, see, [4], [9].

Special curves are classical differential geometric objects. These curves are obtained by assuming a special property on the original regular curve. Some of them are Smarandache curves, curves of constant breadth, Bertrand curves, and Mannheim curves, etc. Studying curves can be differed according to frame used for curve. Recently, in the studies of classical differential geometry of curves, one of the most used frames is parallel transport frame, also called Bishop frame which is an alternative frame needed for non-continuously differentiable curves on which Bishop (parallel transport frame) frame is well defined and constructed in Euclidean and its ambient spaces [2].

Smarandache curves are regular curves whose position vectors are obtained by the Bishop frame vectors on another regular curve [16]. M. Turgut and S. Yılmaz have defined a special case of such curves and call it Smarandache TB_2 curves in the space E_1^4 [16] and Turgut also studied Smarandache breadth of pseudo null curves in E_1^4 [17]. A.T. Ali has introduced some special Smarandache curves in the Euclidean space [1]. Moreover, special Smarandache curves have been investigated by using Bishop frame in Euclidean space [3].

Curves of constant breadth were introduced by L.Euler [5]. M. Fujivara had obtained a problem to determine whether there exist space curve of constant breadth or not, and he defined breadth for space curves on a surface of constant breadth [6]. Some geometric properties of plane curves of constant breadth were given in [12]. And, in another work [13], these properties were studied in the Euclidean 3-space E^3 . Moreover, In [15], these curves were studied in four dimensional Euclidean space E^4 .

In the scope of our study we will take Smarandache curves, and curves of constant breadth into consideration due to the Bishop frame in Euclidean plane E^2 . As much as we look at the classical differential geometry literature of the works in Euclidean plane E^2 , the works were rare, see, [7], [8], [10], [11]. First, we obtain the differential equation characterizing position

vector of curve due to the Bishop frame in Euclidean plane E^2 . Then we study the special curves due to the Bishop frame in Euclidean plane E^2 . We give some characterizations of these special curves in E^2 .

2. PRELIMINARIES

Let E^2 be the Euclidean plane with metric

$$g = dx_1^2 + dx_2^2, \quad (1)$$

where x_1 and x_2 are rectangular coordinate system. A vector r of E^2 is said to be spacelike if $g(r, r) > 0$, or $r = 0$, timelike if $g(r, r) < 0$ and null if $g(r, r) = 0$ for $r \neq 0$ [7].

A curve x is a smooth mapping

$$x: I \rightarrow E^2,$$

from an open interval I onto E^2 . Let s be an arbitrary parameter of x , then we denote the orthogonal coordinate representation of x as $x = (x_1(s), x_2(s))$ and also the vector

$$\frac{dx}{ds} = \left(\frac{dx_1}{ds}, \frac{dx_2}{ds} \right) = T \quad (2)$$

is called the tangent vector field of the curve $x = x(s)$ and also $\langle T, T \rangle = 1$ [7].

In the rest of the paper, we shall consider curves due to the Bishop frame. The Bishop derivative formula is given as follows:

$$\begin{bmatrix} T' \\ M_1' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & k_1 \\ -k_1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ M_1 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

where

$$k_1 = k_1(s) \quad (4)$$

is the curvature of the unit speed curve $x = x(s)$. The vector field M_1 is called the second Bishop vector field of the curve $x(s)$.

3. POSITION VECTOR OF A CURVE IN E^2

Let $\alpha = \alpha(s)$ be an unit speed curve due to the Bishop frame in the plane E^2 . Then we can write position vector of $\alpha(s)$ with respect to the Bishop frame as

$$X = X(s) = \mu_1 T + \mu_2 M_1, \quad (5)$$

where μ_1 and μ_2 are arbitrary functions of s . Differentiating (5) and using Frenet equations we have a system of ordinary differential equations as follows:

$$\begin{cases} \frac{d\mu_1}{ds} - \mu_2 k_1 - 1 = 0, \\ \frac{d\mu_2}{ds} + \mu_1 k_1 = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Using (6)₁ in (6)₂ we obtain

$$\frac{d}{ds} \left[\frac{1}{k_1} \left(\frac{d\mu_1}{ds} - 1 \right) \right] + \mu_1 k_1 = 0. \quad (7)$$

The differential equation of second order, according to μ_1 , is a characterization for the curve $x = x(s)$. Using change of variable $\theta = \int_0^s k_1 ds$ in (7), we arrive

$$\frac{d\left(\frac{1}{k_1}\right)}{d\theta} = \frac{d^2 \mu_1}{d\theta^2} + \mu_1. \quad (8)$$

By the method of variation of parameters and solution of (8) we have

$$\mu_1 = \cosh \theta \left[A - \int_0^\theta \frac{1}{k_1} \sinh \theta d\theta \right] + \sinh \theta \left[B + \int_0^\theta \frac{1}{k_1} \cosh \theta d\theta \right],$$

where $A, B \in \mathbb{R}$. Rewriting the change of variable, we get

$$\begin{aligned} \mu_1 = & \cosh\left(\int_0^s k_1 ds\right) \left[A - \int_0^\theta \sinh\left(\int_0^s k_1 ds\right) d\theta \right] \\ & + \sinh\left(\int_0^s k_1 ds\right) \left[B + \int_0^\theta \cosh\left(\int_0^s k_1 ds\right) d\theta \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Denoting differentiation of the equation (9) as $\frac{d\mu_1}{ds} = l(s)$, and using (6) we have

$$\mu_2 = \frac{1}{k_1} [l(s) - 1] \quad (10)$$

Hence we give the following theorem:

Theorem 3.1. Let $\alpha = \alpha(s)$ be an arbitrary unit speed curve due to the Bishop frame in Euclidean plane E^2 , Position vector of the curve $\alpha = \alpha(s)$ with respect to the Bishop frame can be composed by the following equation

$$\begin{aligned} X &= X(s) \\ &= (\cosh(\int_0^s k_1 ds) \left[A - \int_0^\theta \sinh(\int_0^s k_1 ds) d\theta \right] \\ &\quad + \sinh(\int_0^s k_1 ds) \left[B + \int_0^\theta \cosh(\int_0^s k_1 ds) d\theta \right]) T + \left(\frac{1}{k_1} [l(s) - 1] \right) M_1. \end{aligned}$$

Theorem 3.2. Let $\alpha = \alpha(s)$ be an arbitrary unit speed curve due to the Bishop frame in Euclidean plane E^2 . Position vector and curvature of it satisfy the differential equations of third order

$$\frac{d}{ds} \left[\frac{1}{k_1} \frac{d^2 \alpha}{ds^2} \right] - k_1 \frac{d\alpha}{ds} = 0.$$

Proof. Let $\alpha = \alpha(s)$ be an arbitrary unit speed curve in Euclidean plane E^2 . Then the Bishop derivative formula holds $(3)_1$ in $(3)_2$, we easily have

$$\frac{d}{ds} \left[\frac{1}{k_1} \frac{dT}{ds} \right] + k_1 T = 0. \quad (11)$$

Let $\frac{d\alpha}{ds} = T = \dot{\alpha}$. So, expression of (11) can be written as follows:

$$\frac{d}{ds} \left[\frac{1}{k_1} \frac{d^2 \alpha}{ds^2} \right] + k_1 \frac{d\alpha}{ds} = 0, \quad (12)$$

formula (12) completes the proof.

Let us solve equation (11) with respect to t . Here we know ,

$$t = (t_1, t_2) = (\dot{\alpha}_1, \dot{\alpha}_2),$$

using the change of variable $\theta = \int_0^s k_1 ds$ in (12) we get

$$\frac{d^2t}{d\theta^2} + \theta = 0, \quad (13)$$

or in parametric form it is

$$\frac{d^2t_1}{d\theta^2} + \theta = 0, \quad \frac{d^2t_2}{d\theta^2} + \theta = 0, \quad (14)$$

as the solution of (14), we obtain

$$\begin{cases} t_1 = \eta_1 \cosh\theta + \eta_2 \sinh\theta, \\ t_2 = \eta_3 \cosh\theta + \eta_4 \sinh\theta, \end{cases} \quad (15)$$

where $\eta_i \in R$ for $1 \leq i \leq 4$.

4. SPECIAL CURVES IN E^2

In this section we will study some special curves such as Smarandache curves, Circular indicatrices, and curves of constant breadth in Euclidean plane E^2 .

4.1. Smarandache Curves

A regular curve in Euclidean plane E^2 whose position vector is composed by Bishop frame vectors on another regular curve, is called a Smarandache curve due to the Bishop frame. In this section we will study TM_1 -Smarandache curve as the only Smarandache curve of Euclidean plane E^2 .

Definition 4.1 (TM_1 -Smarandache curves). Let $\alpha = \alpha(s)$ be a unit speed curve due to the Bishop frame in E^2 and $\{T^\alpha, M_1^\alpha\}$ be its moving the Bishop frame, here T^α, M_1^α are the tangent and principal normal vectors of the smarandache curve of the curve α . The curve $\alpha = \alpha(s)$ is said to be TM_1 -Smarandache curve whose form is

$$\beta(s^*) = \frac{1}{\sqrt{2}}(T^\alpha + M_1^\alpha). \quad (16)$$

We can investigate the Bishop invariants of TM_1 -Smarandache curves according to $\alpha = \alpha(s)$. Differentiating (16) with respect to s gives us

$$\dot{\beta} = \frac{d\beta}{ds^*} \frac{ds^*}{ds} = \frac{1}{\sqrt{2}} (k_1^\alpha M_1^\alpha - k_1^\alpha T^\alpha) \quad (17)$$

Rearranging of this expression we get

$$T_\beta \frac{ds^*}{ds} = \frac{1}{\sqrt{2}} (k_1^\alpha M_1^\alpha - k_1^\alpha T^\alpha), \quad (18)$$

by (18) we have

$$\frac{ds^*}{ds} = |k_1^\alpha|, \quad (19)$$

hence using (18) and (19) we find the tangent vector of the curve β as follows:

$$T_\beta = \mp \frac{(M_1^\alpha - T^\alpha)}{\sqrt{2}}, \quad (20)$$

and differentiating (20) with respect to s , we have

$$\frac{dT_\beta}{ds^*} \frac{ds^*}{ds} = \mp \frac{(-k_1^\alpha T^\alpha - k_1^\alpha M_1^\alpha)}{\sqrt{2}}. \quad (21)$$

Substituting (19) in (21), we obtain

$$T_\beta' = \frac{-(T^\alpha + M_1^\alpha)}{\sqrt{2}}.$$

The curvature and principal normal vector field of the curve β are, respectively,

$$\|T_\beta'\| = k_{1\beta} = \sqrt{\frac{(T^\alpha)^2 + (M_1^\alpha)^2}{2}},$$

and

$$M_{1\beta} = \frac{-(T^\alpha + M_1^\alpha)}{\sqrt{(T^\alpha)^2 + (M_1^\alpha)^2}}.$$

4.2. Curves of Constant Breadth

Let $\varphi = \varphi(s)$ and $\varphi^* = \varphi^*(s)$ be simple closed curve due to the Bishop frame in Euclidean plane E^2 . These curves will be denoted by C and C^* . The normal plane at every point p on the curve meets the curve at a single point q other than p . We call the point q as the

opposite point of p . We consider curves in the class Γ as in Fujivara (1914) having parallel tangents T and T^* in opposite directions at the opposite points φ and φ^* of the curve.

A simple closed curve of constant breadth having parallel tangents in opposite directions at opposite points can be represented with respect to the Bishop frame by the following

$$\varphi^* = \varphi + \lambda T + \mu M_1, \quad (22)$$

where λ and μ are arbitrary functions of s and φ and φ^* which are opposite points.

The vector

$$d = \varphi^* - \varphi$$

is called "the distance vector" between the opposite points of C and C^* . Differentiating (29), and considering Frenet derivative equations (3), we have

$$\frac{d\varphi^*}{ds} = T^* \frac{ds^*}{ds} = T + \frac{d\lambda}{ds} T + \lambda k_1 M_1 + \frac{d\mu}{ds} M_1 - \mu k_1 T$$

Since

$$\frac{d\varphi}{ds} = T \text{ and } \frac{d\varphi^*}{ds^*} = T^*,$$

and using Bishop derivative formulas, we get

$$T^* \frac{ds^*}{ds} = (1 + \frac{d\lambda}{ds} - \mu k_1) T + (\lambda k_1 + \frac{d\mu}{ds}) M_1. \quad (23)$$

Since

$$T^* = -T, \text{ and } M_1^* = -M_1, \quad (24)$$

and using (31) in (30), we obtain

$$\frac{ds^*}{ds} = \mu k_1 - \frac{d\lambda}{ds} - 1, \text{ and } \lambda k_1 + \frac{d\mu}{ds} = 0. \quad (25)$$

Let θ be the angle between the tangent vector T at a point $\alpha(s)$ of an oval and a fixed direction, then we have

$$\frac{ds}{d\theta} = \rho = \frac{1}{k_1}, \text{ and } \frac{ds^*}{d\theta} = \rho^* = \frac{1}{k_1^*}. \quad (26)$$

Using (33) in (34), the equation (32) becomes as

$$\begin{cases} \mu - \frac{d\lambda}{d\theta} = \rho + \rho^* = f(\theta), \\ \frac{d\mu}{d\theta} = -\lambda, \end{cases} \quad (27)$$

eliminating λ in (34) we obtain the linear differential equation of the second order as

$$\frac{d^2\mu}{d\theta^2} + \mu = f(\theta), \quad (28)$$

where $f(\theta) = \rho + \rho^*$.

By general solution of the equation (35) we find

$$\mu = \sin\theta\left(\int_0^\theta f(t) \cos t dt + l_2\right) - \cos\theta\left(\int_0^\theta f(t) \sin t dt + l_1\right),$$

where l_1, l_2 are scalars. Also using $\lambda = -\frac{d\mu}{d\theta}$ in (34) we obtain the value of λ as

$$\lambda = -\cos\theta\left(\int_0^\theta f(t) \cos t dt + l_2\right) - \sin\theta\left(\int_0^\theta f(t) \sin t dt + l_1\right).$$

Hence using (29) the position vector of the curve φ^* is given as follows

$$\begin{aligned} \varphi^* = \varphi + &[-\cos\theta\left(\int_0^\theta f(t) \cos t dt + l_2\right) - \sin\theta\left(\int_0^\theta f(t) \sin t dt + l_1\right)]T \\ &+ [\sin\theta\left(\int_0^\theta f(t) \cos t dt + l_2\right) - \cos\theta\left(\int_0^\theta f(t) \sin t dt + l_1\right)]M_1. \end{aligned}$$

If the distance between opposite points of C and C^* is constant, then we can write that

$$\|\vec{\varphi}^* - \vec{\varphi}\| = -\lambda + \mu = \text{const.}, \quad (29)$$

and differentiating (36) we have

$$\lambda \frac{d\lambda}{d\theta} + \mu \frac{d\mu}{d\theta} = 0, \quad (30)$$

and also taking the system (34) and (37) together into consideration, we obtain

$$\lambda \left(\frac{d\lambda}{d\theta} - \mu \right) = 0, \quad (31)$$

so we arrive at

$$\lambda = 0 \text{ or } \frac{d\lambda}{d\theta} = \mu \quad (32)$$

Due to the cases in (39), we will consider the conditions below:

If $\lambda = 0$, then from (34) we find that $f(\theta) = \text{const.}$, and $\mu = \text{const.}$

If $\lambda \neq 0 = \text{const.}$, and also supposing that $\frac{d\lambda}{d\theta} = -\mu$, then we obtain $\mu = 0$.

If $\lambda = c_1, (c_1 \in R)$, then the equation (29) turns into

$$\varphi^* = \varphi + c_1 T. \quad (33)$$

If $\frac{d\lambda}{d\theta} = \mu$, then from (34) we have $f(\theta) = 0$, and $\lambda = \int_0^\theta \mu d\theta$.

If $\frac{d\lambda}{d\theta} = \mu \neq 0 = c_2 = \text{const.}$, then from (34) we obtain $f(\theta) = 0$, and $\lambda = 0$.

Hence the equation (29) becomes as follows:

$$\varphi^* = \varphi + c_2 M_1. \quad (34)$$

REFERENCES

- [1] A.T. Ali, Special Smarandache curves in the Euclidean space. Int J Math Comb 2:30-36 2010.
- [2] Bishop LR(1975) There is more than one way to frame a curve. Am Math Mon 82:246-251
- [3] M. Çetin, Y. Tuncer Y and M.K. Karacan, Smarandache curves according to Bishop frame in Euclidean 3-space, Gen. Math. Notes, 2014; 20: 50-56.
- [4] B.Y. Chen, When does the position vector of a space curve always lie in its rectifying plane?, Amer. Math. Monthly 110 (2003), 147-152.
- [5] L. Euler, De curvis triangularibus, Acta Acad. Petropol., 3-30, 1778 (1780).
- [6] Fujivara M (1914) On space curves of constant breadth. Tohoku Math J 5:179-184.
- [7] C. G. Gibson, Elementary geometry of differentiable curves. An undergraduate introduction. Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [8] A. Gray, E. Abbena, S. Salamon, Modern differential geometry of curves and surfaces with Mathematica Chapman and Hall/CRC, Boca Raton, FL, (2006). 1
- [9] S. Izumiya, N. Takeuchi, New special curves and developable surfaces, Turkish J. Math. 28(2), 2004,531-537.
- [10] S. Izumiya, D. Pei, T. Sano, E. Torii, Evolutes of hyperbolic plane curves, Acta Math. Sin.

(Engl. Ser.), 20 (2004), 543--550.

[11] M.K. Karacan, B. Bükçü, Parallel curve (offset) in Euclidean plane, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 24 (1-2) 334- 345 (2008)

[12] Köse Ö (1984) Some properties of ovals and curves of constant width in a plane. Do ğ a Turk J Math (8) 2:119-126

[13] Köse Ö (1986) On space curves of constant breadth. Do ğ a Turk J Math (10)1:11--14

[14] R. Lopez, The theorem of Schur in the Minkowski plane, Jour Geom Phys 61 (2011) 342--346

[15] A. Ma ğ den, Ö. Köse, On the curves of constant breadth in space, Turk. J. of Mathematics, 21(3) (1997), 277-284.

[16] M. Turgut, S. Y lmaz, Smarandache curves in Minkowski space-time, International J. Math. Combin. 2008; 3,: 51-55.

[17] Turgut (2009) Smarandache breadth pseudo null curves in Minkowski space-time. Int J Math Comb 1:46-49.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF PHTHALOCYANINES BEARING UMBELLIFERONE MOIETIES

Meryem ÇAMUR^{1*}, Mustafa BULUT²

¹Kirkkareli University, Chemistry, 39100, Kirkkareli, Turkey

²Marmara University, Chemistry, 34722 Göztepe-Istanbul, Turkey

Abstract

The preparing and structure determination of new phthalonitrile complex bearing umbelliferone substituent and its phthalocyanine derivatives [M= metal-free, zinc (II), cobalt (II), copper (II)] were made. The structures of these original complexes were characterized by infrared, proton nuclear magnetic resonance, ultraviolet-visible and mass spectroscopic methods.

Keywords: Phthalocyanine; Coumarin; Spectroscopy.

UMBELLIFERON GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özet

Bu çalışmada umbelliferon süstitüe ftalonitril bileşiği ve non-periferal olarak süstitüe metalsiz, çinko (II), kobalt (II), bakır (II) metalli ftalosiyanın türevleri ilk kez sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır. Bu orjinal bileşiklerin yapıları infrared, proton nükleer magnetik rezonans, ultraviyole-görünür bölge ve kütle spektroskopisi gibi spektroskopik metodlardan elde edilen verilerle tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Kumarin, Spektroskopi.

*Correspondence to: Tel.: +90-288-2461734 / 3514; fax: +90-288-2461733;
E-mail addresses: meryemcamur@klu.edu.tr, meryemcamur@gmail.com

1. INTRODUCTION

Coumarins (benzopyran-2-one), generates an elite class of inherently happening complexes [1]. Umbelliferone (7-hydroxycoumarin or 7-hydroxychromen-2-one), esculetin and scopoletin are the most widespread coumarins in nature. [2] Different pharmacological activities of coumarins fundamentally depend on the kind of coumarin center which contains antibacterial [3], scavenging of reactive oxygen species (ROS) [4], anti-inflammatory [5], anticoagulant [6], and anticancer activity [7]. In addition the biologic using, the literature includes their applications from the equipment line of vision like additives in nutrition, fragrances, cosmetics, optical brighteners and would diffused fluorescent and laser dyes. [8-10].

Phthalocyanine (Pc) is a highly blue-green colorful aromatic macrocyclic complex [11]. Pcs are widely used as pigments, paints, nonlinear optical matters, liquid crystals, sensitizers, in photochemical effects or photovoltaic cells, and photodynamic reagents for carcinoma treatment [12-14]. Devoted specificity in numerous using of Pcs can be made by changing of the Pc circle or by replaces in the central metal or axial ligands [11, 12].

Lately, we have described on the preparing and structure determination of the various coumarin substituted Pcs [15-17]. In this work, the formation and characterization of original, solvable, Pcs (M = 2H, Zn, Co, Cu) having umbelliferone (7-hydroxycoumarin) moieties are reported.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and Equipment

Umbelliferone, zinc (II) acetate, potassium carbonate (K_2CO_3) and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) were acquired from Sigma-Aldrich. All solvents were dehydrated as explained by reference [19]. 3-Nitrophthalonitrile was obtained by noticed method [20]. The purity of the products was controlled at all state of reactions by TLC (SiO_2). FT-IR, UV-Vis and 1H NMR spectra were saved on a Shimadzu FTIR-8300, Shimadzu UV-2450 and Varian Unity Inova 500 MHz spectrometers, respectively. Mass spectra were made on a Bruker Autoflex III MALDI-TOF spectrometer using 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB, 0.02 g/mL in THF, tetrahydrofuran) as matrix.

2.2. Synthesis

2.2.1. 3-(2-Oxo-2H-chromen-7-yloxy) phthalonitrile (1)

A mixture of umbelliferone (1.00 g, 6.10×10^{-3} mol) and 3-nitrophthalonitrile (1.06 g, 6.10×10^{-3} mol) were mixed in dried dimethylformamide (DMF) (10 mL), and K_2CO_3 (1.70 g, 12.00×10^{-3} mol) was added. The reaction mixture was blended at $50^\circ C$ for 3 days. An iced HCl solution (10%) was added on the mixture. Occurring precipitate was filtered, washed with water to neutrality and dried. The raw products were cleaned by crystallization from ethyl alcohol.

Yield: 1.300 g (73%). M.p.: $229^\circ C$. FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3066-3028 (Ar-CH), 2225 ($C \equiv N$), 1720 ($C=O$), 1589-1450 ($C=C$), 1245 (Ar-O-C). 1H NMR (d-DMSO, 500 MHz): 7.25 (d, $J=2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (d, $J=8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (dd, $J=2$ Hz, 8 Hz, 1H, Ar-H), 7.91 (d, $J=2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (dd, $J=2$ Hz, 8 Hz, 1H, Ar-H), 8.07 (d, $J=8$ Hz, 1H, Ar-H), 8.13 (d, $J=8$ Hz, 1H, lactone 4-H), 6.45 (d, $j=8$ Hz, 1H, lactone 3-H). UV-VIS (DMF, 1.10^{-5} M) λ (log ϵ) (nm): 307 (3.98). MS (MALDI-TOF); m/z: 288 $[M]^+$, found: 288 $[M]^+$, 289 $[M+1]^+$.

2.2.2. 1,8,15,22-Tetrakis[4-(2-oxo-2H-chromen-7-yloxy)] phthalocyanine (2)

Ligand **1** 0.10 g (0.34×10^{-3} mol) and dry 2-(dimethylamino)ethanol (2 ml) were stirred at reflux temperature for 2 days in a closed glass tube. The green product was precipitated by adding methyl alcohol (2 ml). Obtained crude Pc filtered and cleaned with water, methyl alcohol, acetonitrile, ethyl acetate, acetone, acetic acid, tetrahydrofuran and diethyl ether.

Yield: 0.047g (47%). M.p. $>300^\circ C$. FT-IR (KBr), $\nu_{max}/(cm^{-1})$: 3292 (NH), 3068-2931 (Ar-CH), 1726 ($C=O$), 1602 ($C=C$), 1230 (Ar-O-C). UV-VIS (DMF, 1.10^{-5} M) λ (log ϵ) (nm): 677 (4.36), 630 (4.13), 320 (4.52). MS (MALDI-TOF, DHB as matrix); m/z 1154, found: m/z 1154 $[M]^+$.

2.3. Common preparing method for metallo phthalocyanines (3-5)

Metal salt $[Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O]$ (0.019 g, 0.085×10^{-3} mol), $Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$ (0.021 g, 0.085×10^{-3} mol) or $Cu(AcO)_2$ (0.016 g, 0.085×10^{-3} mol), ligand **1** 0.10 g (0.34×10^{-3} mol) and DBU (10 μL) were mixed in dried hexanol (2 mL). The mixture was blended at reflux temperature for 1 day in a closed glass tube. The green product was precipitated by adding methyl alcohol (2 ml). Obtained crude Pc filtered and cleaned with water, methyl alcohol, acetonitrile, ethyl acetate, acetone,

acetic acid, tetrahydrofuran and diethyl ether.

2.3.1. 1,8,15,22-Tetrakis[4-(2-oxo-2H-chromen-7-yloxy)] phthalocyaninato zinc (II) (3)

Yield: 0.075 g (71%). M.p.>300°C. FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3082-2941 (Ar-CH), 1734 (C=O), 1587 (C=C), 1232 (Ar-O-C). UV-VIS (DMF, 1.10^{-5} M) λ (log ϵ) (nm): 685 (4.85), 316 (4.64). MS (MALDI-TOF, DHB as matrix); m/z 1217, found: m/z, 1217 [M]⁺.

2.3.2. 1,8,15,22-Tetrakis[4-(2-oxo-2H-chromen-7-yloxy)]phthalocyaninato cobalt (II) (4)

Yield: 0.072 g (69%). M.p.>300°C. FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3076-2931 (Ar-CH), 1730 (C=O), 1602 (C=C), 1230 (Ar-O-C). UV-VIS (DMF, 1.10^{-5} M) λ (log ϵ) (nm): 674 (4.42), 319 (4.66). MS (MALDI-TOF, DHB as matrix); m/z 1211, found: m/z 1211 [M]⁺, 1212 [M+1]⁺.

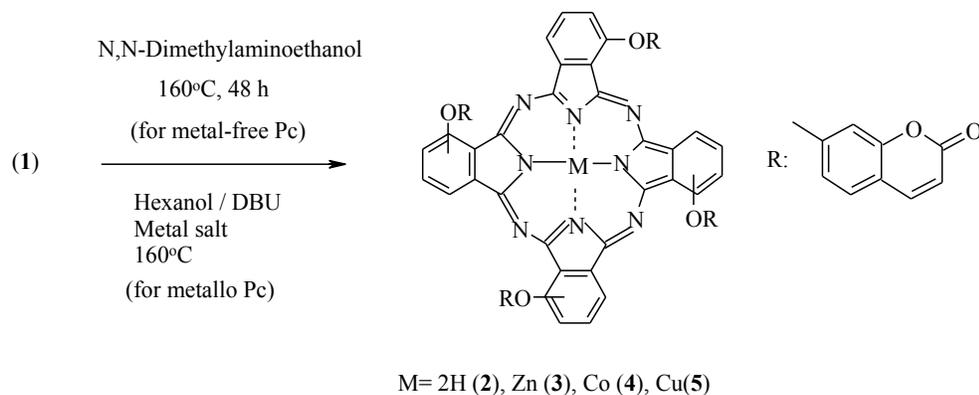
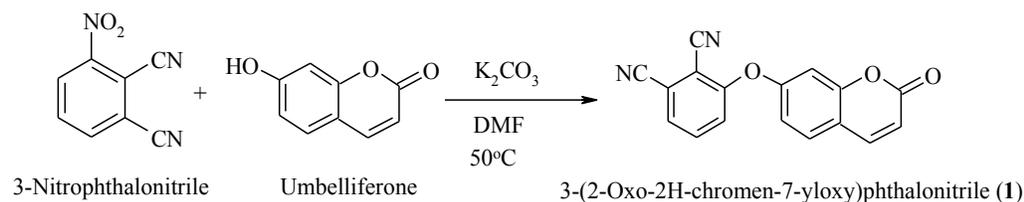
2.3.3. 1,8,15,22-Tetrakis[4-(2-oxo-2H-chromen-7-yloxy)]phthalocyaninato copper (II) (5)

Yield: 0.068 g (64%). M.p.>300°C. FT-IR (KBr), $\nu_{\max}/(\text{cm}^{-1})$: 3070-2958 (Ar-CH), 1730 (C=O), 1605 (C=C), 1232 (Ar-O-C). UV-VIS (DMF, 1.10^{-5} M) λ (log ϵ) (nm): 682 (4.11), 318 (4.35). MS (MALDI-TOF, DHB as matrix); m/z 1216, found: m/z 1216 [M]⁺.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Starting from umbelliferone compound, the synthesis pathway of the novel phthalonitrile and Pcs is displayed in Scheme 1. Novel 3-(2-oxo-2H-chromen-7-yloxy) phthalonitrile (**1**) was prepared by a nucleophilic aromatic substitution reaction of 3-nitrophthalonitrile with umbelliferone under basic condition. Metal-free Pc (**2**) was obtained by refluxing of ligand **1** in 2-(dimethylamino)ethanol for 2 days. Zinc, cobalt and copper metallo Pcs (**3-5**) were synthesized by reaction of **1** with metal acetates in hexanol and DBU for 1 day. The non-peripherally tetrasubstituted Pcs were solvable in DMF and DMSO. The crude Pcs purified by washing with various hot solvents (water, methyl alcohol, ethyl alcohol, acetonitrile, ethyl acetate, acetone, acetic acid, tetrahydrofuran and diethyl ether). For characterization of the ligand and Pcs was used infrared, proton nuclear magnetic resonance, ultraviolet-visible and mass spectroscopic

methods.



Scheme 1. Preparing pathways of phthalonitrile (1) and Pc compounds (2-5).

The structure of compound 1 was proved by IR spectral data with the view of absorption bands at $3066\text{-}3028\text{ cm}^{-1}$ (Ar-CH), 2225 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1720 cm^{-1} (C=O), $1589\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ (C=C) and 1245 cm^{-1} (Ar-O-C) (Figure 1).

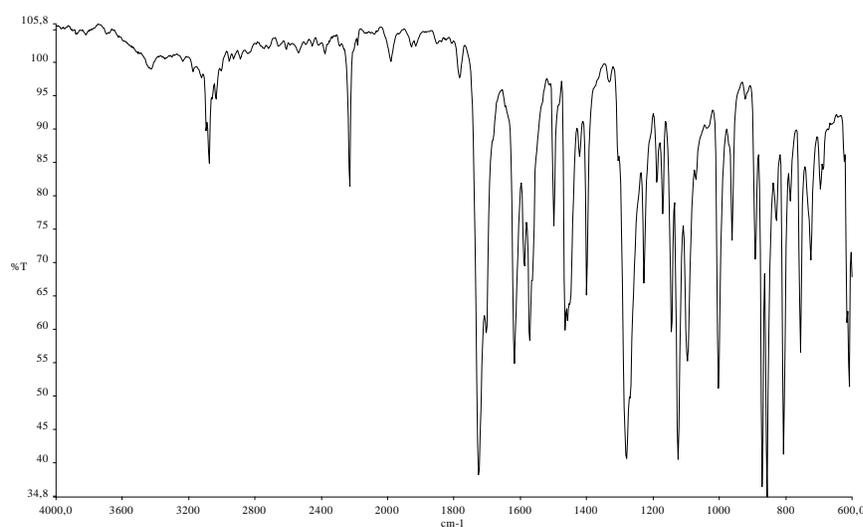


Figure 1. The Infrared spectra of compound 1

The $C\equiv N$ vibration band around 2225 cm^{-1} of **1** was not seen after the formation of Pcs (**2-5**). The IR spectra of the Pc **2** and the metal complexes (**3-5**) were very similar, with the exception of **2** showing NH stretching band. The NH band of the Pc **2** gave a low absorption at 3292 cm^{-1} . In the ^1H NMR analysis of **1** in deuterated DMSO, the protons of carbons 3 and 4 of coumarin lactone ring seen as doublets at δ 6.45 ppm and δ 8.13, respectively. The aromatic protons seen as doublets or double doublets at δ 8.07-7.15 ppm. The mass spectra of dinitrile derivative **1** and Pcs (**2-5**) approved the suggested structures. Molecular ion peaks were recognized at $m/z = 288\text{ [M]}^+$ for **1**. Suggested structure of Pcs (**2-5**) was proved by the mass spectra with the view of molecular ion peaks at $m/z = 1154\text{ [M]}^+$ for **2**, $m/z = 1217\text{ [M]}^+$ for **3** (Figure 2), $m/z = 1211\text{ [M]}^+$ for **4** and $m/z = 1216\text{ [M]}^+$ for **5**.

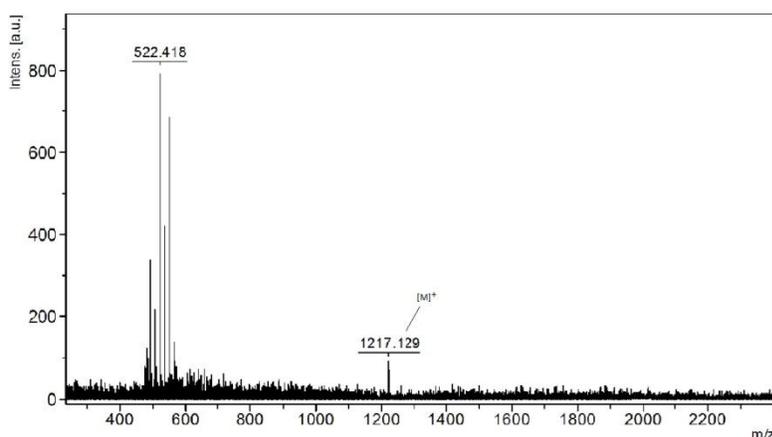


Figure 2. The mass spectra of zinc metallo Pc (**3**)

Pcs show two intense electronic absorption bands in UV-Vis spectroscopy. They have the “Q band” at around 600–750 nm when they show the “B” band (Soret band) at around 300 nm. The Q bands of the metal-free Pcs are noticed as two bands, because of D_{2h} symmetry and the lifting of degeneracy of the LUMO (e_g) level. Because of the D_{4h} symmetry, the metallo Pcs give a single band in the UV-Vis spectroscopy [12, 18]. The absorption spectra of Pcs (**2-5**) in DMF are given in Figure 3. The prepared Pcs displayed monomeric action for indicated by a single (narrow) Q band for **3-5** and divided two bands for **2** in DMF. These results are characteristic for Pc complexes. The characteristic absorption bands (Q) were noticed at 677, 630 nm for **2**, 685 nm for **3**, 674 nm for **4** and 682 nm for **5** in DMF. The Soret bands were seen between 316–320 nm.

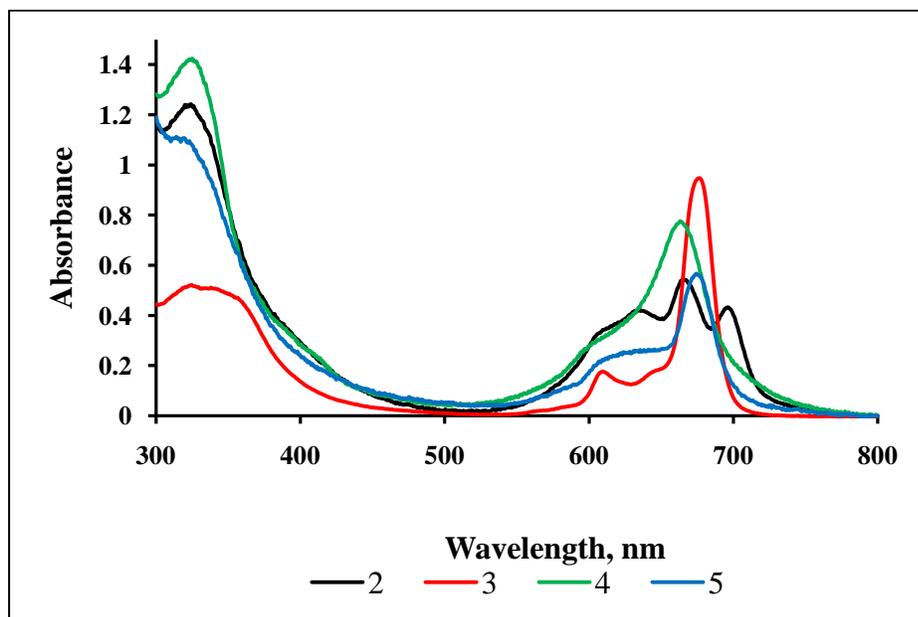


Figure 3. UV-Vis spectra of Pc complexes (2-5) in DMF. Concentration = 1.0×10^{-5} M.

Acknowledgements

This work supported by Kırklareli University (BAPKO) [KLÜBAP-49].

Symbols and abbreviations

Co: Cobalt

Cu: Copper

DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

DMF: Dimethylformamide

DHB: 2,5-Dihydroxybenzoic acid

DMSO: Dimethyl sulfoxide

FT-IR: Fourier transform infrared spectroscopy

^1H NMR: Proton nuclear magnetic resonance

LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital

MALDI-TOF: Matrix assisted laser desorption ionization time of flight

Pc: Phthalocyanine

ROS: Reactive oxygen species

THF: Tetrahydrofuran

UV-Vis: Ultraviolet Visible

Zn: Zinc

REFERENCES

- [1] Sandhu, S., Bansal, Y., Silakari, O., Bansal, G., Coumarin Hybrids as Novel Therapeutic Agents, Review Article. *Bioorg. Med. Chem.*, 22, 3806–3814, 2014.
- [2] Jain, P. K., Himanshu, J., Coumarin: Chemical and Pharmacological Profile. *J. Appl. Pharm. Sci.*, 02, 236-240, 2012.
- [3] Azelmata, J., Fioritob, S., Taddeob, V. A., Genoveseb, S., Epifanob, F., Grenier, D., Synthesis and Evaluation of Antibacterial and Anti-inflammatory Properties of Naturally Occurring Coumarins. *Phytochem. Lett.*, 13, 399–405, 2015.
- [4] Lin, M. H., Cheng, C. H., Chen, K. C., Lee, W. T., Wang, Y. F., Xiao, C. Q., Lin, C. W., Induction of ROS-Independent JNK-Activation-Mediated Apoptosis by a Novel Coumarin-Derivative, DMAC, in Human Colon Cancer Cells. *Chem-Biol. Interact.*, 218, 42–49, 2014.
- [5] Srivastava, P., Vyas, V., Variya, B., Patel, P., Qureshi, G., Ghate, M., Synthesis, Anti-inflammatory, Analgesic, 5-Lipoxygenase (5-LOX) Inhibition Activities, and Molecular Docking Study of 7-Substituted Coumarin Derivatives. *Bioorg. Chem.*, 67, 130–138, 2016.
- [6] Meyler's Side Effects of Drugs (Sixteenth Edition), Coumarin anticoagulants. 702-737, 2016.
- [7] Thakur, A., Singla, R., Jaitak, V., Coumarins as Anticancer Agents: A Review on Synthetic Strategies, Mechanism of Action and SAR Studies. *Eur. J. Med. Chem.*, 101, 476-495, 2015.
- [8] Kumar, K. A., Renuka, N., Pavithra G., Kumar, G. V., Comprehensive Review on Coumarins: Molecules of Potential Chemical and Pharmacological Interest. *J. Chem. Pharm. Res.*, 7(9), 67-81, 2015.
- [9] Jain, V. K., Ab Initio Theoretical Reinvestigation of the Ground and Excited State Properties of Silylated Coumarins: Good Candidates for Solid State Dye Lasers and Dye-Sensitized Solar Cells. *Spectrochim. Acta A*, 150, 806–813, 2015.
- [10] Torres É., Sequeira, S., Parreira, P., Mendes, P., Silva, T., Lobato, K., Brites M. J., Coumarin Dye With Ethynyl Group as π -Spacer Unit for Dye Sensitized Solar Cells. *J. Photoch. Photobio. A*, 310, 1–8, 2015.
- [11] Van Staden, J. F., Application of Phthalocyanines in Flow- and Sequential-Injection Analysis and Microfluidics Systems: A review. *Talanta*, 139, 75–88, 2015.
- [12] Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vols. 1-4,

Weinheim: VCH, 1989-1996.

[13] Claessens, C. G., Blau, W. J., Cook, M., Hanack, M., Nolte, R. J. M., Torres, T., Wöhrle, D., Phthalocyanines and Phthalocyanine Analogues: The Quest for Applicable Optical Properties. *Monats. Chem.*, 132, 3-11, 2001.

[14] Liu, J. Y., Li, J., Yuan, X., Wang, W. M., Xue, J. P., In Vitro Photodynamic Activities of Zinc (II) Phthalocyanines Substituted With Pyridine Moieties. *Photodiagn. Photodyn.*, 13, 341–343, 2016.

[15] Erdogan, T., Bulut, M., Çamur, M., Novel Phthalocyanines Bearing 7-Oxy-3-(3,5-difluorophenyl)coumarin Moieties: Synthesis, Characterization, Photophysical and Photochemical Properties. *J. Photoch. Photobio. A.*, 300, 6–14, 2015.

[16] Çamur, M., Durmus, M., Özkaya, A. R., Bulut, M., Synthesis, Photophysical, Photochemical and Electrochemical Properties of Crown Ether Bearing Coumarin Substituted Phthalocyanines. *Inorg. Chim. Acta*, 383, 287–299, 2012.

[17] Esenpınar, A. A., Bulut, M., Synthesis and characterization of metal-free and metallo-phthalocyanines with four pendant coumarinthio/oxy-substituents. *Dyes Pigm.*, 76, 249-255, 2008.

[18] Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., Purification of Laboratory Chemicals, Second Ed., Oxford: Pergamon Press, 1989.

[19] Young, J. G., Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines. *J. Org. Chem.*, 55, 2155-2159, 1990.

[20] Nyokong, T., Structure and Bonding: Functional Phthalocyanine Molecular Materials, Springer. Berlin. First Ed., 135, 45-88, 2010.

BIYODİZEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ ve ÇEVRESEL ETKİLERİ

¹Zafer Ömer ÖZDEMİR, *²Halil MUTLUBAŞ

ozdemirz@gmail.com, halil_mutlubas_45@hotmail.com

¹ Kırklareli Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 39100, Kırklareli

*² Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 39100, Kırklareli

Özet

Fosil kaynaklı yakıtlar birçok alanda kullanılmaktadır ve ülke ekonomilerinde önemli bir yer tutmaktadır. Fosil kaynaklı yakıt rezervlerinin her geçen gün azalması enerji krizlerine neden olmaktadır. Ayrıca fosil yakıtlı kaynakların kullanımından kaynaklanan çevresel etkilerde gün geçtikçe artmaktadır. Oluşan sorunlara çözüm bulabilmek amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artış göstermektedir. Biyokütle (Biyoenerji) enerjisi sınıfının alt dalı olan biyodizel, dizel motorlarda kullanılabilen hayvansal ve bitkisel yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen alternatif bir yakıttır. Biyodizel; sürdürülebilir, çevre dostu, toksik etkisi olmayan, dizel motorlarda modifikasyonla kullanılabilen bir alternatif yakıttır. Bu çalışmanın amacı, biyodizel üretim yöntemlerini açıklamak ve biyodizelin çevresel etkileri, avantajları-dezavantajları hakkında bilgi vermektir.

Anahtar kelimeler: Biyoenerji, Biyodizel, Biyodizelin Çevresel Etkileri, Enerji Kaynakları, Sürdürülebilirlik

BIODIESEL PRODUCTION METHODS AND ENVIRONMENTAL EFFECTS

Abstract

Fossil fuels are used in many areas and has an important place in the national economy. Every day decline of fossil fuels leads to economic crisis. Also fossil fuels can be cause of increasing in the environmental impact. There is an increased interest in renewable energy sources, because of the finding solutions to environmental problems which fossil fuel dependent. Which is a kind of biomass energy, (bioenergy), biodiesel, can be used in diesel engines as an alternative fuel. Biodiesel is produced from renewable resources such as vegetable and animal oils. Biodiesel is sustainable, environmentally friendly, non-toxic, an alternative fuel for diesel engines. The purpose of this study, is to provide information about the biodiesel production methods, environmental impact of biodiesel advantages and disadvantages.

Keywords: Bioenergy, Biodiesel, Environmental Effects of Biodiesel, Energy Resources, Sustainability

^{2*} Halil MUTLUBAŞ, halil_mutlubas_45@hotmail.com

1. GİRİŞ

Enerji, insanlık için vazgeçilmez unsurlardan biridir. Ekonomik kalkınmanın temelini teşkil etmektedir. Dünya nüfus oranının her geçen yıl artmasıyla birlikte enerjiye olan talepte artmaktadır [1, 2]. Kullanılan enerji kaynaklarının ortalama %80'i fosil kaynaklı yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kaynaklı yakıtlarında %70'ini kömür, %20'sini petrol ve %10'nu da doğalgaz oluşturmaktadır [3]. Fosil kaynakların kullanım oranları doğrultusunda yapılan analizlere göre mevcut olan rezervlerin depo miktarları ortalama 100 yıl içerisinde büyük oranda azalma gösterecektir. Ayrıca fosil kaynaklı yakıtların CO₂ salımı göz önüne alındığında çevre kirliliğinin 2030'lu yıllarda %50 oranında artacağı tahmin edilmektedir [4]. Son yıllarda petrol kaynaklarının giderek azalması, sürekli olarak artan petrol fiyatları ve fosil yakıtların kullanımı ile oluşan olumsuz çevresel etkiler; enerji arayışını alternatif enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasında ve geliştirilmesinde birçok yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında yenilenebilir "*Biyokütle Enerjisinin*" önemi büyüktür. Hayvansal ve bitkisel kökenli maddeler biyokütle enerji kaynağı sınıfında yer alır [5]. Tablo.1'de gösterildiği gibi yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde yer alan biyokütle enerjisinin alt konusu olan biyodizel, bitkisel veya hayvansal kaynaklı yağlardan elde edilen alternatif bir yakıttır. Biyodizel yakıtının üretimi diğer alternatif enerji kaynaklarına göre (rüzgâr enerjisi ve güneş enerjisi gibi) daha kolaydır. Düşük maliyette elde edilmesinden dolayı üretimi her geçen gün yaygınlaşmaktadır. Bununla birlikte sürdürülebilir bir enerji çeşidi olan biyodizel, sanayi, tarım ve çevre alanlarının birlikte çalışmasını sağlayarak özellikle kırsal kesimde yeni iş sahaları oluşturmaktadır [6].

Tablo 1. Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması [7].

Yenilenebilir Enerji Kaynakları	Klasik Enerji Kaynakları
Güneş Enerjisi Rüzgâr Enerjisi Jeotermal Enerji Hidrolik Enerji Biyokütle Enerjisi (Biyodizel)	Fosil Kaynaklı Yakıtlar Nükleer Enerji Kaynakları

2. BİYODİZEL YAKITININ SPESİFİK ÖZELLİKLERİ

Günümüzde motorlu taşıtlarda en çok kullanılan yakıt petroldür. Petrol rezervlerin ömürlerinin kısılmasıyla birlikte petrol fiyatlarında artışlar görülmektedir. Ayrıca petrolün doğaya verdiği zararlar göz önüne alındığında, petrole alternatif olacak bir enerji kaynağının ortaya çıkarılması kaçınılmazdır. Alternatif dizel yakıtlarda kullanılan hammaddeler bitkisel ve hayvansal kökenli yağlardır. Biyodizel, kimyasal olarak hayvansal ya da bitkisel yağlardan elde edilen yağ asidi zincirinin mono alkil esteri olarak tanımlanır. “Biyo” kelimesi yakıtın canlı kaynaklı (hayvansal ve bitkisel yağlar) olduğunu, “dizel” ise motorlu dizel taşıtlarda kullanımını ifade etmektedir. Hayvansal ve bitkisel yağların yakıt olarak kullanabilmelerini sağlamak amacıyla iki alanda çalışmalara ağırlık verilmiştir. Bunlardan birincisi bitkisel ve hayvansal yağların yakıt özelliklerinin ıslah edilmesi, ikincisi ise motorlu taşıtların motor tipinin değiştirilmesi yönündedir [8]. Hayvansal ve bitkisel yağların yakıt özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan ıslah çalışmalarında yağların viskozitelerinin azaltılması amaçlanmıştır. Viskozitelerin azaltılmasında, kimyasal ve ısıl olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır [9]. Isıl yöntemde, yağların viskozitesinin ön ısıtma ile düşürülmesi amaçlanmıştır. Ancak ısıl yöntemin hareketli bir motor üzerinde uygulanması sırasında meydana gelen problemler sebebiyle kimyasal yöntemler daha çok kullanılmaktadır [10].

Tablo 2. Hammadde Kaynaklarının Yağ Özelliklerinin İyileştirilmesi [11].

VİSKOZİTENİN AZALTILMASI	
ISIL YÖNTEM	KİMYASAL YÖNTEM

Tablo 2’de bahsedilen yöntemler içinde en yaygın olanı transesterifikasyon yöntemidir. Transesterifikasyon yöntemi, trigliserit molekülünün alkol ve baz ile reaksiyona girerek, yağ esterleri ve gliserin oluşum süreci olarak tanımlanır. Alternatif enerji kaynaklarından olan biyodizel, transesterifikasyon reaksiyonu ile elde edilir [12].

Stokiyometrik hesaplamalarda transesterifikasyon tepkimesi için alkol ve yağın mol oranının en az 3:1 olması gerekir. Tepkimede alkol olarak metil alkol (CH_3OH , MeOH) kullanılırsa, tepkime

sonunda 3 mol yağ asidi metil esteri ve 1 mol gliserin elde edilir [13]. MeOH kullanımı, piyasadaki diğer alkollere göre daha verimli sonuçlar sağlamaktadır ve düşük maliyette elde edilmektedir. Ayrıca biyodizel üretiminde, etanol (C₂H₅OH), izopropil alkol (C₃H₇OH) ve bütil alkol (C₄H₉OH) gibi alkollerde kullanılmaktadır [14]. Farklı alkollerin kullanılması reaksiyon şartlarını değiştirmektedir ve biyodizel üretimini zorlaştırmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında tepkime hızını artırmak için baz kullanılır. Kullanılan bazlar genellikle sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksittir (KOH) [14, 15].

Tablo 3. Dizel ve Biyodizel Yakıtların Teknik Özelliklerinin Kıyaslanması [16–18]

Yakıt Özellikleri	Birim	Sınır Değeri (Min.-Max.)	Biyodizel	Dizel
Kapalı Formül			C ₁₉ H _{35,2} O ₂	C _{12,226} H _{23,29S0,0575}
Molekül Ağırlığı	g/mol		296	120-320
Özgül Ağırlığı (15 °C)	kg/L	0,875-0,90	0,87-0,88	0,82-0,86
Kinematik Viskozite-40 °C	mm ² /s	2-4,5	4,3	2,5-3,5
Tutuşma Katsayısı	Setan sayısı	49-...	>55	49-55
Alevlenme Noktası	°C	55-...	>100	>55
Su Miktarı	mg/kg	...-200	<300	<200

Tablo 3'te gösterildiği gibi dizel ve biyodizel yakıtların özellikleri kıyaslandığında büyük farklar olmadığı görülmektedir. Ayrıca biyodizelin alevlenme noktası, dizel yakıtlardan daha yüksektir. Biyodizelin bu özelliği sayesinde kullanımı, taşınması ve depolanması daha güvenilir bir şekilde sağlanır. Petrol kaynaklı dizelin kalitesini arttırmak için biyodizel ile belirli oranlarda karıştırma işlemi yapılır. Örneğin:

B20-(%20 Biyodizel-%80 Dizel)

B40-(%40 Biyodizel-%60 Dizel)

B60-(%60 Biyodizel-%40 Dizel)

B80-(%80 Biyodizel-%20 Dizel)

B100-(%100 Biyodizel)

Dizel-biyodizel karışımlarındaki amaç, yanma sonucunda oluşan zararlı gazların çevreye salınım oranını düşürmek, motorlardaki yağlanma derecelerini arttırarak, motor gücünü azaltan birikintilerin çözülmesi sağlamaktır [19]. Laboratuvarında biyodizel üretim basamakları şunlardır:

2.1. Baz ve Alkolün Karıştırılması

Genellikle kullanılan bazlar kostik soda olarak bilinen NaOH veya KOH'tur. Baz, karıştırıcı yardımı ile alkolün içerisinde çözdürülür [20].

2.2. Transesterifikasyon Basamağı

Bitkisel veya hayvansal yağ manyetik ısıtıcıda 55 °C veya 60 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra alkol-baz çözeltisi (MeOH-NaOH/KOH) ilave edilir [21].

Transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanması için ortalama 80 saat beklemeye bırakılır. 80 saat sonunda biyodizel-gliserin'den oluşan iki fazlı karışım elde edilir [22].

2.3. Ayırma İşlemi

Gliserin-biyodizel karışımı ayırma hunisiyle yoğunluk farkına dayalı olarak ayrılır. Gliserinin yoğunluğu daha yüksek olduğu için alt fazda gliserin, üst fazda yağ asidi alkol esteri (biyodizel) toplanır. Her iki fazda da eser miktarda alkol bulunmaktadır.

2.4. Alkolün Uzaklaştırılması

Fazlar birbirinden ayrıldıktan sonra her bir fazdaki fazla alkol damıtma işlemiyle ya da flaş buharlaştırma işlemiyle uzaklaştırılır. Her iki fazdaki fazla alkol geri kazanılır.

2.5. Gliserinin Nötralizasyonu

Gliserin, baz ve sabun kalıntıları içerdiği için yan ürün olarak ham gliserin tanklarda biriktirilir. Alkol ve su kalıntıları uzaklaştırılarak ham gliserin elde edilir. Elde edilen gliserin ilaç ve kozmetik sektöründe kullanılmaktadır [23].

2.6. Metil Esterleri Yıkama İşlemi

Biyodizel –gliserin karışımı ayrıldıktan sonra, biyodizel içerisinde bulunan eser miktardaki sabun ve baz saf su ile yıkanarak uzaklaştırılır. Reaksiyon karışımı nötr hale getirilir. Sonuç olarak açık sarı renkli petrodizele benzer viskoziteli biyodizel elde edilmiş olur.

3. BİYODİZELİN ÇEVRESEL ETKİLERİ

Alternatif dizel yakıt olan biyodizel çevre ile uyumludur. Kısa bir süre içerisinde doğada parçalanabilen (%99,5 oranında) bir yakıttır. Tablo.4'te B20 ve B100 oranlarında hazırlanan yakıtlardaki emisyonların karşılaştırılması gösterilmektedir.

Tablo 4. Dizel ve Biyodizel Emisyonlarının Karşılaştırılması (% oranla) [23, 24].

Oluşan Emisyonlar	B20	B100
CO (karbon monoksit)	-7	-33
Partikül Madde (PM)	-6,50	-32,50
SO _x (kükürt oksitler)	-1,62	- 8,07
CH ₄ (metan)	-0,55	-3,01
HF (hidroflorik asit)	-3,15	-16,02
C _x H _y (hidrokarbonlar)	8,01	37,01
HCl (hidroklorik asit)	3,45	15,04

Dizel ve biyodizel karışımların kullanılmasıyla PM, HF, SO_x, CH₄ ve CO emisyonlarında azalma görülürken; HCl, C_xH_y ve NO_x emisyonlarında artma görülmektedir [26]. Tablodaki özelliklerden dolayı biyodizel, karbon döngüsü içerisinde fotosentez yardımıyla CO₂'yi dönüştürür. Sera etkisini arttırıcı bir özelliği bulunmadığı için karbon döngüsünü hızlandırır. Sülfürsüz olduğu için asit yağmurlarına neden olmaz. Biyodizel yakıtların toplam kirli hava oluşturma potansiyelleri dizel yakıtlara oranla %50 daha azdır [27].

Amerikan Çevre Koruma Ajansı'nın programı çerçevesinde geliştirilen biyodizel yakıtının incelenmesiyle yapılan değerlendirme şu şekilde sıralanmıştır:

1. Kirli hava kütlelerinin toplam miktarı dizel yakıtlardan %50 daha azdır. SO₂ emisyonuna bağlı olarak oluşan asit yağmurları gözlenmemiştir.
2. CO, PM ve yanmamış hidrokarbonlar N14 Dizel motorunda test edilerek miktarlarında ciddi azalmalar görülmüştür.
3. NO_x emisyonu motor özelliğine bağlı olarak artmakta veya azalmaktadır. Analizler sonucunda NO_x emisyon miktarı %13-14 arası artış göstermiştir. Fakat biyodizel yakıtlarda kükürt bulunmadığı için egzoz emisyonu azaltma teknolojileri biyodizel yakıtlara kolayca

uygulanabilmektedir. Böylece NO_x miktarlarını kontrol etmek kolaylaşmıştır.

4. Biyodizel yakıtlar, insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen birçok çevresel faktörü ortadan kaldıracaktır. Dizel yakıtlardaki hidrokarbon türevlerinin emisyonları ortalama %80-90 oranında azalmıştır. Bu durum biyodizelin çevre dostu bir yakıt olduğunu göstermektedir. Tablo.5'te emisyon maddelerinin insan sağlığına etkileri listelenmiştir.

Tablo 5. Emisyon Maddelerinin İnsan Sağlığına Etkileri [27, 28]

Emisyon Maddesi	Etkileri
CO	Kalp rahatsızlıkları, metabolizmada yavaşlama
CO ₂	Akut astım ve nefes hastalıkları
SO _x	Akut nefes yetmezliği
Pb _x O _x	Alyuvar kanseri, kemik iliği kanseri
Hidrokarbonlar	Kanser

3.1. Biyodizel Üretim Teknolojilerinin Karşılaştırılması

3.1.1. Seyreltme Yöntemi

Seyreltme işlemi; bitkisel ve atık yağların belirli oranlarda bir çözücü veya bir dizel yakıtla karıştırılarak inceltmesi işlemidir. Bu işlemlerden en yaygın olanı yağların dizel yakıt ile karıştırılması işlemidir. Böylelikle yağın viskozitesi düşürülür ve dizel yakıt kullanım oranı azaltılır [30]. Yapılan uygulamalarda yağların, dizel yakıtlarla karıştırılma oranları şu şekilde ifade edilir: B20, B30, B40, B50, B80 şeklindedir. Kısacası %20, %30, %40, %50 ve %80 oranlarında bitkisel, hayvansal veya atık yağ bulunmaktadır. Biyodizel üretiminin seyreltme yönteminde kullanılan yağlar; yer fıstığı yağı, kolza yağı, ayçiçeği yağı ve atık yağlardır [31].

3.1.2. Mikroemülsiyon Oluşturma Yöntemi

Mikroemülsiyon, karışmayan iki sıvı ile iyonik ya da iyonik olmayan organik karışımların (1-150 nm boyutlarında) kendi arasında oluşturduğu koloidal bir çözeltidir. Bu yöntem ile alternatif dizel yakıtlar meydana getirmek mümkündür. Bu yöntemde kullanılan organik maddeler kısa zincirli alifatik alkollerdir (MeOH, EtOH) [32].

3.1.3. Piroliz Yöntemi

Tanım olarak piroliz; yüksek sıcaklıklara sahip yüksek moleküllerin, daha düşük seviyeli moleküllere dönüşmesi işlemidir. Genel olarak piroliz işlemi iki şekilde yapılır. Birinci yöntemde, bitkisel yağlar kapalı bir kap içerisinde ısı etkisiyle parçalanır. İkinci yöntemde ise,

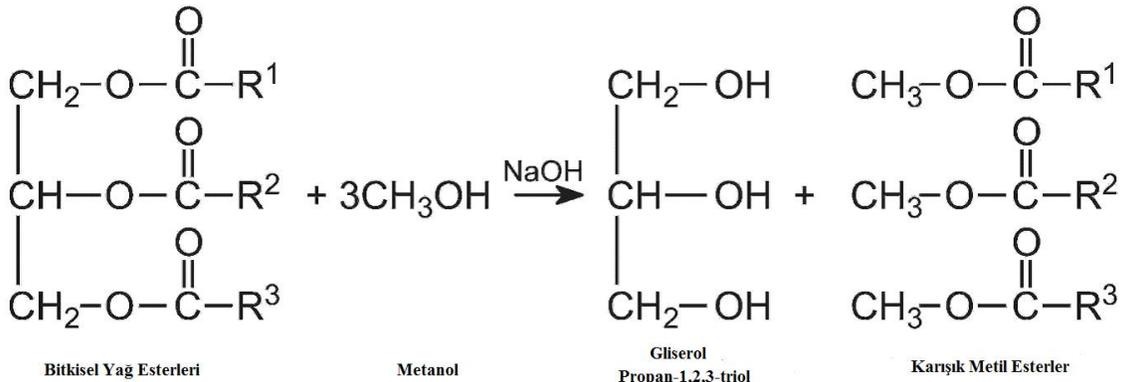
standart olarak hazırlanan maddeler kullanılarak damıtma işlemiyle bitkisel ve atık yağlar ısı olarak parçalanır. İkinci metot ile elde edilen biyodizel, dizel yakıtlara daha yakın özellikler gösterir [33].

3.1.4. Transesterifikasyon Yöntemi (İç Ester Değişim Reaksiyonu)

Transesterifikasyon yöntemi, hayvansal ve bitkisel yağların kısa zincirli alkollerle reaksiyona girmesi sonucu biyodizel oluşturmasıdır. Genel olarak, MeOH ve EtOH kullanılır. Yukarıda ayrıntılı olarak transesterifikasyon yönteminden bahsedilmiştir [34]. Şekil.1’de teorik transesterifikasyon reaksiyonu (iç ester değişimi) gösterilmektedir.

Tablo 6. Kimyasal Yöntemlerle Üretilen Biyodizelin Karşılaştırılması

Yöntem	Avantajı	Dezavantajı
Seyreltme	Doğal sıvı, yenilenebilir özellik, kullanıma hazır.	Yüksek derecede viskozite, düşük miktarda uçuculuk, doymamış hidrokarbonların aktifliği.
Mikroemülsiyon	Yanma esnasında iyi derecede spreyleme, düşük viskozite.	Düşük miktarda enerji içeriği ve düşük setan sayısı.
Piroliz	Petrol kökenli olan dizel ve benzine kimyasal yönden benzerlik gösterir.	Maliyeti yüksektir.
Transesterifikasyon	Yüksek miktarda setan sayısı, yenilenebilir özellik, yüksek yanma verimi ve düşük miktarda emülsiyon içerir.	Biyodizelden suyun ve gliserinin ayrılması zordur.



Şekil 1. Transesterifikasyon reaksiyonu [35]

3.2 Biyodizelin Sağladığı Avantajlar ve Oluşturduğu Dezavantajlar

3.2.1 Biyodizelin Sağladığı Avantajlar

1. Biyodizel yakıtının kimyasal ve fiziksel özellikleri motorlarda yanma verimini olumlu yönde etkilemektedir.
2. CO ve SO_x emisyonlarında azalma sağlarlar.
3. Biyodizel-dizel karışımlarının kullanılmasıyla PM, HF, SO_x, CO ve CH₄ emisyonlarında azalma gerçekleşirken; HCl, C_xH_y ve NO_x emisyonlarında artma göstermektedir.
4. Biyodizel yakıtı dizel yakıt ile belirli oranlarda kullanıldığı gibi %100 oranında da kullanılabilir.
5. Biyodizelin yapısındaki C₁₆-C₁₈ metil esterleri hızlı ve kolayca parçalanarak çözülür. Biyolojik olarak ayrımı gerçekleşir. Toksik etkisi bulunmamaktadır.
6. Biyodizel çevre dostu, alternatif bir enerji kaynağıdır.
7. Dizel yakıtlar ile karşılaştırıldığında CO₂ salımı görülmediği için sera etkisi oluşturmaz.
8. Biyodizelin tutuşma derecesi, dizel yakıtlardan daha yüksektir. (>110 °C) Bu özelliği sayesinde depolanması ve taşınması güvenilirdir [36].

3.2.2 Biyodizelin Oluşturduğu Dezavantajlar

1. Akma noktası dizel yakıtlara göre daha yüksektir. Bitkisel yağların hammadde kaynağı olarak kullanılmasını etkileyen başlıca faktör viskozitelerinin yüksek olmasıdır [37].
2. Hammadde olarak kullanılan bitkisel yağların tohumlarının, ekstrakte edilme işleminde tohum zarının çıkarılmamasından dolayı egzoz borularında ve filtrelerde tıkanmaya neden olmaktadır.
3. Diğer bir sorun ise yakıt olarak kullanılacak bitkisel yağın doymamış yağ içermesidir. Doymamış yağlar, yağlanma yapısına katılarak ortamda polimerizasyonu arttırıp motoru tahrip etmektedir. Bu durum sonucunda viskozite artışı görülmektedir [38].
4. Biyodizel yakıtlar soğuk hava şartlarından kolay etkilenmektedir. Dizel yakıtlara göre düşük bulutlanma noktasına sahiptir. Isıl miktarı dizel yakıtlardan düşük olduğu için motorda yanma sonucunda enerji kaybına neden olmaktadır [39].
5. Saf olarak kullanılan biyodizel (%100), motor parçalarında tahribe sebep olduğundan bu parçaların uygun parçalarla yer değiştirilmesi gerekir. Ekonomik olarak maliyeti

yüksektir[40].

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Birincil enerji kaynaklarının tükenebilir olmasından dolayı enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Biyokütle enerji alt başlığı olan biyodizel, çevre dostu bir yakıttır. Biyodizelin sistemli üretimine geçildiğinde ekonomik kalkınma sağlanacaktır. Bölgesel bir enerji kaynağı olmadığı için dünyanın hemen hemen her yerinde üretimi yapılabilir. Biyodizel yakıtı, tarımsal ve hayvansal ürünlerden elde edilen alternatif bir enerji kaynağıdır. Petrol kaynaklarının giderek azalması ve petrol ithalatçıların, petrol bağımlısı ülkelere getirmiş olduğu ekonomik etkiyi azaltmak için araştırmalar alternatif enerji kaynaklarına yönelmiştir.

Ayrıca biyodizel tarımsal ekonominin ve bitkisel yağ sanayinin gelişimine büyük katkı sağlayacaktır. Biyodizel, çevreye zarar vermeden toprakta kolayca çözülebilen, toksik etkisi olmayan bir enerji kaynağıdır. Sadece NO_x emisyonları barındıran biyodizelin egzoz gazı emisyon miktarları düşüktür. CO₂ salımı olmadığı için sera etkisi oluşturmaz. Dizel motorlarda kullanımında herhangi bir modifikasyon işlemine gerek yoktur.

Ayrıca istenilen oranlarda dizel yakıtlarla karıştırılarak kullanılabilir veya saf halde kullanılabilir. Vuruntu eğiliminin düşük olmasının sebebi ise yüksek miktarda setan sayısına sahip olmasıdır. Parlama noktası 100 °C'den fazla olduğu için taşınması ve depolanması sağlıklı bir şekilde yapılır.

Dizel yakıtlara nazaran biyodizel yakıtlar daha stabildir. Depo esnasında fazla bekletilmiş biyodizel yakıtı asidik yapıya dönüşerek çökeltiler oluşturmaktadır. Bu durumdan dolayı NO_x emisyonları kısmen artış göstermektedir. Soğuk havalarda bulutlanma noktası düşüktür.

Biyodizel üretiminde yeterli potansiyele sahip ülkeler tarım sektöründe yağlı tohum bitkilerinin üretimine ağırlık vermelidir. Hızla artan nüfus, paralelinde enerjiye olan talebi de arttırmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanması ve ekonomik refah düzeyine çıkılabilmesi için “*Biyodizel Yakıtlara*” gereken önemin verilmesi şarttır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kırklareli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından, KLÜBAP-088 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Qiul, J., Fan, X., and Zou, H., “Development of biodiesel from inedible feedstock through various production processes. Review,” *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 47, no. 2. pp. 102–111, 2011.
- [2] WWF-Türkiye, “Yine Yeni Yeniden Yenilenebilir Enerji,” İstanbul, 2010.
- [3] Panwar, N. L., Kaushik, S. C., and Kothari, S., “Role of renewable energy sources in environmental protection: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3. pp. 1513–1524, 2011.
- [4] Stigka, E. K., Paravantis, J. A., and Mihalakakou, G. K., “Social acceptance of renewable energy sources: A review of contingent valuation applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 100–106, 2014.
- [5] Kralova, I., and Sjöblom, J., “Biofuels–Renewable Energy Sources: A Review,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 3, pp. 409–425, 2010.
- [6] Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., T., Mahlia, M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., and Fayaz, H., “Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 211–245, 2013.
- [7] Jebaraj, S., and Iniyar, S., “A review of energy models,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, no. 4. pp. 281–311, 2006.
- [8] Çengelci, E., Bayrakçeken, H., and Aksoy, F., ‘Hayvansal ve Bitkisel Yağlardan Elde Edilen Biyodizelin Dizel Yakıtı ile Karşılaştırılması Animal and Vegetable Oils Obtained Comparison of biodiesel with diesel fuel’, vol. 2011, no. 1, pp. 41–53, 2011.
- [9] Scott, S. A, Davey, M. P., Dennis, J. S., Horst, I., Howe, C. J., Lea-Smith, D. J., and Smith, A. G., ‘Biodiesel from algae: challenges and prospects’, *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 21, no. 3, pp. 277–86, 2010.
- [10] Aksoy, L., ‘Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Biyodizel ve Üretim Prosesleri’, *Electronic Journal of Vehicle Technologies*, vol. 2, no. 3, pp. 45–52, 2010.
- [11] Alptek, E., ‘Biyodizel ve Türkiye’deki Durumu’, *Mühendis ve Makina*, vol. 47, no. 561, pp. 57–64, 2005.
- [12] Viêgas, C. V., Hachemi, I., Freitas, S. P., Mäki-Arvela, P., Aho, A., Hemming, J., Smeds,

- A., Heinmaa, I., Fontes, F. B., Da Silva Pereira, D. C., Kumar, N., Aranda, D. A. G., and Murzin, D. Y., ‘A route to produce renewable diesel from algae: Synthesis and characterization of biodiesel via in situ transesterification of Chlorella alga and its catalytic deoxygenation to renewable diesel’, *Fuel*, vol. 155, pp. 144–154, 2015.
- [13] Cheng, J., Huang, R., Li, T., Zhou, J., and Cen, K., ‘Biodiesel from wet microalgae: Extraction with hexane after the microwave-assisted transesterification of lipids’, *Bioresour. Technol.*, vol. 170, pp. 69–75, 2014.
- [14] Melero, J. A., Bautista, L. F., Morales, G., Iglesias, J., Sanchez-Vazquez, R., ‘Acid-catalyzed production of biodiesel over arenosulfonic SBA-15: Insights into the role of water in the reaction network’, *Renew. Energy*, vol. 75, pp. 425–432, 2015.
- [15] Silva, M. A. A., Correa, R. A., Tavares, M. G. de O., and Antoniosi Filho, N. R., ‘A new spectrophotometric method for determination of biodiesel content in biodiesel/diesel blends’, *Fuel*, vol. 143, pp. 16–20, 2015.
- [16] Stojković, I. J., Stamenković, O. S., Povrenović, D. S., and Veljković, V. B., ‘Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification’, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 1–15, 2014.
- [17] McNeil, J., Day, P., and Sirovski, F., ‘Glycerine from biodiesel: The perfect diesel fuel’, *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 90, no. 3, pp. 180–188, 2012.
- [18] Rahman, M. M., Pourkhesalian A. M., Jahirul, M. I., Stevanovic, S., Pham, P. X., Wang, H., Masri, A. R., Brown, R. J., and Ristovski, Z. D., ‘Particle emissions from biodiesels with different physical properties and chemical composition’, *Fuel*, vol. 134, no. June, pp. 201–208, 2014.
- [19] Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan, K., Assabumrungrat, S., Mantegna, S., and Cravotto, G., ‘Biodiesel production in a novel continuous flow microwave reactor’, *Renew. Energy*, vol. 83, pp. 25–29, 2015.
- [20] Ho, W. W. S., Ng, H. K., and Gan, S., ‘Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production’, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 100, pp. 553–563, 2016.
- [21] Semwal, S., Arora, A. K., Badoni, R. P., and Tuli, D. K., ‘Biodiesel production using heterogeneous catalysts’, *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 3. pp. 2151–2161, 2011.
- [22] Leung, D. Y. C., Wu, X., and Leung, M. K. H., ‘A review on biodiesel production using

- catalyzed transesterification’, *Appl. Energy*, vol. 87, no. 4, pp. 1083–1095, 2010.
- [23] Sugozi, I., Oner, C., and Altun, S., ‘The Performance and Emissions Characteristics of a Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Diesel Fuel’, *Int. J. Agric. Res. Dev.*, vol. 2, no. 1, 2010.
- [24] Demirbas, A., ‘Progress and recent trends in biodiesel fuels’, *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 1, pp. 14–34, 2009.
- [25] Lahane, S. and Subramanian, K. A., ‘Impact of nozzle holes configuration on fuel spray, wall impingement and NOx emission of a diesel engine for biodiesel-diesel blend (B20)’, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 64, no. 1–2, pp. 307–314, 2014.
- [26] Ashraful, A. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Rizwanul Fattah, I. M., Imtenan, S., S. Shahir, A., and Mobarak, H. M., ‘Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review’, *Energy Convers. Manag.*, vol. 80, pp. 202–228, 2014.
- [27] De Paulo, A. A., Da Costa, R. S., Rahde, S. B., Vecchia, F. D., Seferin, M., and Dos Santos, C. A., ‘Performance and emission evaluations in a power generator fuelled with Brazilian diesel and additions of waste frying oil biodiesel’, *Appl. Therm. Eng.*, vol. 98, pp. 288–297, 2016.
- [28] He, B.-Q., ‘Advances in emission characteristics of diesel engines using different biodiesel fuels’, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 570–586, 2016.
- [29] Lanjekar, R. D. and Deshmukh, D., ‘A review of the effect of the composition of biodiesel on NOx emission, oxidative stability and cold flow properties’, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 54, no. x, pp. 1401–1411, 2016.
- [30] Tippayawong, N., Chumjai, P., and Preparation, A. S., ‘Characterization and Performance of Biofuel from Passion Fruit Processing Residues’, vol. II, pp. 24–27, 2012.
- [31] Eryılmaz, T., ‘Yozgat İli Şartlarında Yetiştirilen Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) Dinçer Çeşidinden Üretilen Biyodizelin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi’, *J. Agric. Fac. Gaziosmanpaşa Univ.*, vol. 31, no. 2014–1, pp. 63–63, 2014.
- [32] Acharya, B., Guru, P. S., and Dash, S., ‘Tween-80-n-butanol/isobutanol-(Diesel + Kerosene)-Water microemulsions - Phase behavior and fuel applications’, *Fuel*, vol. 171, pp. 87–93, 2016.

- [33] Zhenyi, C., Xing, J., Shuyuan, L., and Li, L., ‘Thermodynamics Calculation of the Pyrolysis of Vegetable Oils’, *Energy Sources*, vol. 26, no. 9, pp. 849–856, 2004.
- [34] Chee Loong, T. and Idris, A., ‘Rapid alkali catalyzed transesterification of microalgae lipids to biodiesel using simultaneous cooling and microwave heating and its optimization’, *Bioresour. Technol.*, vol. 174, pp. 311–315, 2014.
- [35] Mutlubaş, H., Özdemir, Z. Ö., ‘8 th International Ege Energy Symposium & Exhibition’, *8th Int. Ege Energy Symp. Exhib.*, p. 162, 2016.
- [36] Chattopadhyay, S., and Sen, R., ‘Fuel properties, Engine performance and environmental benefits of biodiesel produced by a green process’, *Appl. Energy*, vol. 105, pp. 319–326, 2013.
- [37] Verma, P., Sharma, M. P., and Dwivedi, G., ‘Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel’, *Energy Reports*, vol. 2, pp. 8–13, 2016.
- [38] Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K., and Yaakub, Z., ‘Overview on the current trends in biodiesel production’, *Energy Conversion and Management*, vol. 52, no. 7. pp. 2741–2751, 2011.
- [39] Moser, B. R., ‘Biodiesel Production, Properties, and Feedstocks’, in *Biofuels*, pp. 285–347, 2011.
- [40] Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S., and Mingdong, D., ‘Opportunities and challenges for biodiesel fuel’, *Applied Energy*, vol. 88, no. 4. pp. 1020–1031, 2011.

KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
KIRKLARELİ UNIVERSITY JOURNAL of ENGINEERING and SCIENCE

Kırklareli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisinde fen ve mühendislik alanında özgün araştırma makaleleri, derlemeler, kısa makaleler, teknik not, vaka takdimleri, kitap eleştirileri ve bilimsel nitelikli editöre mektuplar yayınlanır. Dergi Aralık ve Haziran aylarında olmak üzere yılda iki kez yayınlanır. Yayınlanmak üzere gönderilen eserlerin başka bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere gönderilmemiş olması gerekmektedir. Derginin yayın dili Türkçe ve İngilizcedir. Dergide yayınlanacak eserlerin her türlü sorumluluğu yazar/larına aittir. Makaleler, <http://dergipark.ulakbim.gov.tr> adresine gönderilmelidir. Makalenin hakem incelemesi için kabul edilmesi durumunda, Telif Hakkı Devir Formu tüm yazarlarca imzalanarak editörlüğe gönderilmelidir. Dergiye gönderilen makaleler, öncelikle Dergi Yayın Kurulu tarafından bilimsel içerik ve şekil bakımından ön incelemeye tabii tutulur. Dergi Yayın Kurulu, yayınlanabilecek nitelikte bulmadığı veya yazım kurallarına uygun hazırlanmayan makaleleri hakemlere göndermeden red kararı verme hakkına sahiptir. Değerlendirmeye alınabilecek olan makaleler, incelenmek üzere iki ayrı hakeme gönderir. Dergi Yayın Kurulu, hakem raporlarını dikkate alarak makalelerin yayınlanmak üzere kabul edilip edilmemesine karar verir.

Yazım Kuralları / Instructions

- 1.** Yazı tümüyle (metin, tablolar, denklemler, çizimler) bilgisayarda düzenlenmeli ve baskıya hazır biçimde teslim edilmelidir. Yazı, A4 (210 x 297 mm) boyutlu kâğıda, Word ortamında, 12 punto (ana başlık 14 punto) Times New Roman font kullanılarak, bir buçuk aralıkla ve her iki yana yaslı olarak yazılmalı, kâğıdın tüm kenarlarından 25 mm boşluk bırakılmalıdır.
- 2.** Çizimler ve tablolarla birlikte, makaleler 25 sayfadan, teknik notlar 6 sayfadan daha uzun olmamalıdır.
- 3.** Yazı, elektronik ortamda (CD veya e-posta eki) dergi e-posta adresine veya dergi yazışma adresine gönderilmelidir.
- 4.** Metin yalın bir dil ve anlatımla yazılmalı, Türkçe yazım kurallarına uygun olmalı, üçüncü tekil şahıs ve edilgen fiiller kullanılmalı, devrik cümleler içermemelidir.
- 5.** Bölümler (i) özet ve anahtar kelimeler, (ii) abstract and keywords (İngilizce başlık, özet ve anahtar kelimeler), (iii) ana metin (giriş, materyal ve metod, sonuçlar vb.), (iv) semboller, (v) teşekkür (gerekliyse) ve (vi) kaynaklar sırası içinde düzenlenmelidir.
- 6.** Başlık kısa ve açık olmalı, içeriği yansıtabilmelidir. Başlık büyük harfle ortalanarak yazılmalıdır.
- 7.** Yazar/ların adları kısaltmasız, başlığın altına yan yana, soyadlar büyük harfle ortalanarak 11 punto boyutunda yazılmalıdır. Yazar isimlerinden sonra virgül ve adres belirtmek için üst simge olarak rakam kullanılmalıdır. Yazışmaların yapılacağı sorumlu yazar isminde mutlaka üst simge yıldız (*) sembolü olmalıdır. Adres/ler tam yazılmalı, kısaltma yapılmamalıdır. Sorumlu yazarın e-mail adresi dipnot olarak bulunmalıdır. Yazar adları yazılırken herhangi bir akademik unvan belirtilmemelidir.
- 8.** Özet (ve Abstract) çalışmanın amacını, kapsamını, yöntemini ve ulaşılan sonuçları kısaca tanımlamalı ve 200 kelimeyi aşmamalıdır. En az üç tane anahtar kelime verilmelidir. Anahtar kelimeler, zorunlu olmadıkça başlıktakilerin tekrarı olmamalıdır. Başlık, Özet ve İngilizce başlıklı Abstract birinci sayfaya sığdırılmalı, birinci sayfanın altında on satır boş bırakılmalı ve ana metin ikinci sayfadan başlatılmalıdır.
- 9.** Bölüm ve alt bölüm başlıkları numaralanmalıdır (TS1212).
- 10.** Semboller uluslararası kullanıma uygun seçilmeli; her bir sembol ve varsa kısaltmalar ilk kullanıldığı yerde tanımlanmalı, ayrıca metnin sonunda (Kaynaklardan önce) tüm semboller alfabetik sıra ile (önce Latin, sonra Yunan alfabesi) listelenmelidir.
- 11.** Matematiksel ifadeler (denklemler) Word ortamında "Equation Editör" kullanılarak yazılmalıdır. Metin içerisinde geçen denklemler numaralanmalı ve bu numaralar satır sonunda parantez içinde gösterilmelidir.

12. Tablo dışında kalan fotoğraf, resim, çizim ve grafik gibi gösterimler “Şekil” olarak verilmelidir. Resim, şekil ve grafikler net ve ofset baskı tekniğine uygun olmalıdır. Her tablo ve şeklin metin içindeki yeri belirtilmelidir. Tüm tablo ve şekiller makale boyunca sırasıyla numaralandırılmalı (Tablo 1., Tablo 2., Şekil 1., Şekil 2. gibi) başlık ve açıklama içermelidir. Grafik ve şekiller basılı sayfa boyutları dikkate alınarak çizilmelidir. Şekillerin sıra numaraları ve başlıkları şeklin altına, tabloların ki ise tablonun üstüne yazılmalıdır.

13. Yazılarda yalnızca SI birimleri kullanılmalıdır.

14. Teşekkür olabildiğince kısa olmalı, çalışmaya katkısı ve desteği bulunan kişi ve kuruluşlar belirtilmelidir.

15. Dergimize yayınlanmak üzere gönderilen makaleler benzerlik kontrol programı ile kontrol edilecektir. Benzerlik raporu ilgili yayın danışma kurulu üyesine kontrol etmesi için gönderilecektir. Benzerlik raporu sonucu yüksek çıkan makaleler için yazardan düzenleme talep edilir.

16. Kaynaklar metinde köşeli parantez ([]) içinde numaralanmalı ve kaynaklar listesinde metin içinde veriliş sırasına uygun biçimde belirtilmelidir. Yayınlanmamış bilgiler kaynak olarak verilmemelidir. Ancak tamamlanmış ve jüriden geçmiş tezler ve DOI numarası olan makaleler kaynak olarak verilebilir.

Kaynaklarda şu bilgiler verilmelidir:

Kaynak makale ise: Yazarın soyadı, adının baş harfi, diğer yazarlar, makalenin tam başlığı, derginin adı, cilt, sayı, başlama ve bitiş sayfaları, basıldığı yıl.

Örnek: [1] Naghdi, P. M., Kalnins, A., On Vibrations of Elastic Spherical Shells. J. Appl. Mech., C 29, S 65-72, 1962.

Kaynak kitap ise: Yazarın soyadı, adının baş harfi, diğer yazarlar, kitabın adı, cilt numarası, varsa editörü, yayınlandığı yer, yayınlandığı yıl.

Örnek: [2] Kraus. H., Thin Elastic Shells, New York. Wiley, 1967.

Kaynak bildiri ise: Yazarın soyadı, adının baş harfi, diğer yazarlar, bildirinin adı, konferansın adı, yapıldığı yer, başlama ve bitiş sayfaları, yıl.

Örnek: [3] Cappleman. O., Communication in the Studio, FIDE'98 International Conference on First Year Architectural Design Education Proceedings, Faculty of Architecture İstanbul Technical University, Cilt V, S 48-54, 1998

Kaynak tez ise: Yazarın soyadı, adının baş harfi, tezin adı, derecesi, sunulduğu kurum, başlama ve bitiş sayfaları, yıl.

Örnek: [4] Özşahin. B., Yalıtım Kalıplı Donatılı Beton Duvarlı Binaların Yapımsal ve Ekonomik Uygulanabilirliği, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, S 5-9, 2011

Kaynak rapor ise: Yazarın soyadı, adının baş harfi, diğer yazarlar, raporun adı, türü, numarası, kuruluşun adı, yayınlandığı yer, yıl.

Örnek: [5] Makarewicz. J.C., Lewis. T., Bertram. P., Epilimnetic Phytoplankton and Zooplankton Biomass and Species Composition in Lake Michigan, 1983-1982, IL EPA 905-R-95-009, U.S EPA Great Lakes Natioanl Program, Chicago, 1995

Kaynak internet ise: Eğer bir bilgi herhangi bir internet sayfasından alınmış ise (internetten alınan ve dergilerde yayınlanan çalışmalar hariç)

Yazarın soyadı, adının baş harfi, diğer yazarlar, çalışmanın adı, internet sitesinin adı ve adresi, internet sitesine erişim tarihi

Örnek: [6] Pieper. C. M., Introduction to Activity Based Costing, ATechnical Bulletin From ABC Technologies, www.abctech.com 1998, Erişim tarihi: 12.10.2014

KIRKLARELİ UNIVERSITY JOURNAL of ENGINEERING and SCIENCE
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Kirklareli University Journal of Engineering and Science welcome materials for publications as original research papers, short communications, technical notes, case reports, book/software reviews and scientific letter to editors. Kirklareli University Journal of Engineering and Science is published two issues per year in June and December. Manuscripts submitted to the journal are only accepted if they have not been or will not be published and should not be under review elsewhere. Manuscript's language is English and Turkish. All responsibility of the studies belongs to the authors. Studies should be prepared in accordance with international scientific ethics rules. Studies must be sent to <http://dergipark.ulakbim.gov.tr>.

For the studies accepted for publication in our journal, copyright transfer form signed must be sent to the journal editorial. Papers are firstly checked for their suitability for technical and journal's style. The manuscripts that do not suit journal's standards or not suitable correspond to the scope journal are refused with unexplained reason. Manuscripts that are found suitable for peer review will be assigned to two expert reviewers. The final decision to accept or reject a manuscript will be made by the Editorial Boards. After review process, the Editorial Boards will inform the authors of acceptance, rejection or necessity of revision of the manuscript.

Instructions / Yazım Kuralları

1. Text (tables, equations, figures, pictures etc.) should be prepared using Microsoft Word Processor with Times New Roman font and 12 point (The title 14 point) size. Manuscripts should be written with 1,5 line spacing on A4 (210 x 297 mm) sized typing paper with 25 mm all margins.
2. The maximum number of pages for original research papers (including tables, figures and references) should be 25 and for the technical notes should be 6 respectively.
3. Paper should be sent online by the journal web site or should be posted CD by journal correspondence address.
4. Text should be written in plain language and narrative, it should be free from any spelling or grammatical errors and the third person singular passive verb should be used.
5. The parts should be in order to (i) Turkish abstract and key words, (ii) English abstract and key words, (iii) main text (Introduction, Material and Methods, Results, Discussions etc.), (iv) symbols, (v) acknowledgements and (vi) references.
6. The title suitable for the content should be clear, as short as possible and centered on the page with the capital letters.
7. All Authors full names should be written as lower case 11 font size in the middle and surname of the authors should be written capital letters. After authors name and surnames, authors' addresses should be stated with superscript numbers (e.g. 1, 2, 3). Corresponding author's full name should be marked with an asterisk (*). All authors' addresses must be typed with lower case 11 font in the center. The corresponding author's contact address and e-mail address should be given. Names of institutions and cities each authors also must be stated. Authors' name and surname should not indicated any academic title.
8. A brief, informative English and Turkish abstract, not exceeding 200 words, should be typed in 12 font size. Immediately following the abstract, authors should provide at least 3 English and Turkish keywords or phrases that reflect content of the article. The key words should not repeat of the title as possible.
9. Section and sub-section title should be numbered (TS1212).
10. In general, the recommendations of the SI units should be followed. Symbols, formulas and equations should be written with great care, capitals and lower case letters being distinguished where necessary. Unusual symbols employed for the first time should be defined by name in the left-hand margin. Abbreviations require definition when first used.

11. Mathematical expressions should be written by an equation editor (Word format). Each equation in text should be numbered and numbers should be shown in parentheses at the end of the line.
12. The drawings, photos and graphs except the tables should be given as "Figure" in manuscript. Electronically submitted figures and graphs are preferred *.jpg or *.tiff formats. Do not give magnification on scales in the figure titles; instead draw bar scales directly on the figures. All the tables and figures must be referred in the text. The numbers and headings of figures must be written below the figure. The numbers and headings of tables should be written the top of the table.
13. SI (System International d'Unités) units should be used.
14. The acknowledgement in the manuscript should be short as possible and it should be indicated if any support is given to work by an institution or a person.
15. Manuscripts submitted for publication in our journal are checked a similarity control software. Similarity report will be sent on the advisory board to be checked. If the similarity control program report results as high similarity, manuscripts are sent back to authors for them to make necessary changes.
16. Literature references are to be numbered consecutively in square brackets. The list of references should be given at the end of the paper in order of their first appearance in the text. Unpublished data should not be used as references. But MSc and PhD thesis, accepted by jury and the manuscripts not published yet if accepted for publication with DOI numbers can be use as references.

References should be provided with the following information:

If the reference is a journal paper: Author surname, first name initial(s), title of the paper, journal name, volume number, pages, year.

Example: [1] Naghdi, P. M., Kalnins, A., On Vibrations of Elastic Spherical Shells. J. Appl. Mech., C 29, S 65-72, 1962

If the reference is a book: Author surname, first name initial(s), title of the book, volume number, editor(s) (if provided), place of print , page interval, year.

Example: [2] Kraus. H., Thin Elastic Shells, New York. Wiley, 1967.

If the reference is a congress presentation: Author surname, first name initial(s), title of the presentation, name of the congress, seminar or conference, place, page interval, year.

Example: [3] Cappleman. O., Communication in the Studio, FIDE'98 International Conference on First Year Architectural Design Education Proceedings, Faculty of Architecture İstanbul Technical University, Cilt V, S 48-54, 1998

If the reference is a printed thesis: Author surname, first name initial(s), title of the thesis, thesis type (MSc. or Ph.D), institute submitted, place, page interval, year.

Example: [4] Özşahin. B., Yalıtım Kalıplı Donatılı Beton Duvarlı Binaların Yapımsal ve Ekonomik Uygulanabilirliği, Ph.D, Trakya University Graduate School of Natural and Applied Sciences, P 5-9, 2011

If the reference is a source publication: Author surname, first name initial(s), report name, name of the organization (if the report is prepared by an organization), report number (if applicable), place, page interval, year.

Example: [5] Makarewicz. J.C., Lewis. T., Bertram. P., Epilimnetic Phytoplankton and Zooplankton Biomass and Species Composition in Lake Michigan, 1983-1982, IL EPA 905-R-95-009, U.S EPA Great Lakes Natioanl Program, Chicago, 1995

For Electronic Encyclopedia and books: Author surname, first name initial(s), title of the paper, journal name, website name and web address, date of access

Example: [6] Pieper. C. M., Introduction to Activity Based Costing, A Technical Bulletin From ABC Technologies, www.abctech.com 1998, 12.10.2014



MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
JOURNAL of ENGINEERING and SCIENCE
http://fbedergi.klu.edu.tr

TELİF HAKLARI DEVİR FORMU

Makale Adı:

Yazarların Ad/ları:

Biz aşağıda imzaları bulunan yazarlar, sunduğumuz makalenin orijinal olduğunu; başka bir yerde yayınlanmak üzere verilmediğini, daha önce yayınlamadığını, eğer, tümüyle ya da bir bölümü yayınlandı ise yukarıda adı geçen dergide yayınlanabilmesi için gerekli her türlü izin alındığını ve orijinal telif hakkı devir formu ile birlikte Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'ne gönderildiğini garanti ederiz.

Makalenin telif haklarından feragat etmeyi kabul ederek sorumluluğu üstelenir ve imza ederiz.
Bu vesileyle makalenin telif hakkı Kırklareli Üniversitesi'ne devredilmiştir. Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü makalenin yayınlanabilmesi konusunda yetkili kılınmıştır. Bununla birlikte yazar/ların aşağıdaki hakları saklıdır:

1. Telif Hakkın dışında kalan patent vb. bütün tescil edilmiş haklar.
2. Yazarın gelecekteki yapacağı kitap ve dersler gibi çalışmalarında; makalenin tümü veya bir bölümünü ücret ödemeksizin kullanma hakkı.
3. Makaleyi satmamak koşulu ile kendi amaçları için çoğaltma hakkı.

Yazar Adı: Tarih:/...../..... İmza:

Yazar Adı: Tarih:/...../..... İmza:

Yazar Adı: Tarih:/...../..... İmza:

Yazar Adı: Tarih:/...../..... İmza:

Yazar Adı: Tarih:/...../..... İmza:

Yazar Adı: Tarih:/...../..... İmza:

(Yazar isimleri makaledeki sıraya göre yazılacak ve Telif Hakları Devir Formu tüm yazarlar tarafından imzalanacaktır.)

Makaleyi Gönderen Sorumlu Yazar:

Adı -Soyadı:

Yazışma Adresi:

Telefon: ()

Fax: ()

E-posta:

Bu form makale hakem incelemesi için dergi editörlüğünce kabul edildikten sonra doldurulup imzalandıktan sonra basılı 2 nüsha halinde "Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kavaklı Yerleşkesi Değirmencik Yolu Üzeri Kavaklı/ Kırklareli" adresine gönderilmelidir.



JOURNAL of ENGINEERING and SCIENCE
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
http://fbedergi.klu.edu.tr

COPYRIGHT TRANSFER FORM

Manuscript Title:

Full names of all authors:

The undersigned authors, we guarantee that our submitted manuscript is original work; it has not been published and is not being submitted or considered for publication elsewhere, if, in whole or part of publication of the magazine was published for the above-mentioned receipt of all necessary permits and was sent to Editorial Office of Kırklareli University Journal of Engineering and Science with copyright transfer form.

We agree to waive the right to assume the responsibility of the copyright of the article and thank signature. This article is hereby transferred to the copy right of Kırklareli University. Kırklareli University Journal of Engineering and Science Editor of the publication the article is authorized. However, the authors reverse the following rights:

1. All proprietary rights Copyrights outside, such as patents.
2. to use, free of charge, all parts of this article for the authors' future works in books, lectures.
3. the right to reproduce the article for their own purposes provided the copies are not offered for sale.

Author Name: Date:/...../..... Signature:

Author Name: Date:/...../..... Signature:

Author Name: Date:/...../..... Signature:

Author Name: Date:/...../..... Signature:

Author Name: Date:/...../..... Signature:

Author Name: Date:/...../..... Signature:

(The authors will be written in the order of to appear on manuscript and copyright transfer form should be signed by all authors)

Corresponding Author's:

Name-Surname:

Address:

Phone: ()

Fax: ()

E-mail:

Please, fill in this form after your manuscript accepted by journal editorial for referee review, sign and sent two copies published form to address: "Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kavaklı Yerleşkesi Değirmencik Yolu Üzeri Kavaklı/ Kırklareli"