

Cilt / Volume: 10, Sayı / Issue: 1

Mart / March , 2020

ISSN 2146-0574

E-ISSN 2536-4618

**FBED / JIST**

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

**JOURNAL OF THE INSTITUTE  
OF SCIENCE AND  
TECHNOLOGY**



# FBED / JIST

**IĞDIR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

***Journal of the Institute***  
***of Science and Technology***

<http://dergipark.gov.tr/jist>





**Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**  
**Kısaltılmış Başlık: Iğdır Üniv. Fen Bil. Enst. Der.**

**Journal of the Institute of Science and Technology**  
**Abbreviated Title: J. Inst. Sci. and Tech.**

**Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal**

**Basılı ISSN: 2146-0574**

**Elektronik ISSN: 2536-4618**

**Veri Tabanı / Indexed by**

TR Dizin, EBSCO, ROAD, Open Access Library (oalib), COSMOS IF, Sobiad, Google Scholar, Türkiye Atıf Dizini, International Institute of Organized Researches, Sindex, CrossRef, Eurasian Scientific Journal Index, CiteFactor, International Scientific Indexing, CAB Abstract

**Sahibi / Owner**

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA  
Rektör / Rector

**Sorumlu Müdür / Director**

Doç. Dr. Süleyman TEMEL / Assoc. Prof. Dr. Süleyman TEMEL  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü / Director of the Inst. of Sci. and Technology

**Baş Editör / Editor in Chief**

Doç. Dr. Süleyman TEMEL / Assoc. Prof. Dr. Süleyman TEMEL

**Yardımcı Editörler / Associate Editors**

Prof. Dr. Bilal KESKİN / Assoc. Prof. Dr. Bilal KESKİN  
Doç.Dr. Adem KOÇYİĞİT / Assist. Prof. Dr. Adem KOÇYİĞİT  
Dr. Öğr. Üyesi Ersin GÜLSOY / Assist. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY  
Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO / Assist. Prof. Dr. Ümit YILDIKO

**Danışma Kurulu/ Advisory Board**

Prof.Dr. Kağan KÖKTEN / *Field Crop*, Bingol University, Agricultural, Bingol, Turkey  
Prof.Dr. Abdulmecit TÜRÜT/ *Physics*, İstanbul Medeniyet University, İstanbul, Turkey  
Prof.Dr. Muhammad SARWAR, *Animal Science*, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan  
Prof.Dr. Vaqif ABBASOV, *Chemistry*, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan  
Prof.Dr. Şükrü BEYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu University, Eskisehir, Turkey  
Prof.Dr. Salih DOĞAN, *Zoology*, Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Turkey  
Doç.Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Ataturk University, Erzurum, Turkey  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet POLAT, *Horticulture*, Isparta University, Isparta, Turkey  
Dr.Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*, Institute Za Krmno Bilje, Krusevac, Republic of Serbia

**Tasarım / Design**

Prof. Dr. Bilal KESKİN  
Dr.Öğr.Üyesi. Barış EREN  
Arş.Gör. Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM

**Web link:** <https://dergipark.org.tr/tr/pub/jist>

**Mail address:** fbed@igdir.edu.tr

**ULUSAL EDİTÖRLER KURULU**  
**NATIONAL EDITORIAL BOARD**

- Doç. Dr. Beyhan KİBAR, Bahçe Bitkileri  
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye
- Prof. Dr. Ferhat MURATOĞLU, Bahçe Bitkileri  
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ersin GÜLSOY, Bahçe Bitkileri  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Gültekin IŞIK, Bilgisayar Mühendisliği  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, Bitki Koruma  
Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye
- Doç. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK, Bitki Koruma  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, Bitki Koruma  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ramazan GÜRBÜZ, Bitki Koruma  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, Biyoloji  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Emel DİRAZ, Biyoloji  
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üni. K.Maraş, Türkiye
- Doç. Dr. Hakan KİBAR, Biyosistem  
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye
- Doç. Dr. Sefa ALTIKAT, Biyosistem,  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Handan UCUN ÖZEL, Çevre Mühendisliği  
Bartın Üniversitesi, Bartın, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL, Çevre Mühendisliği  
Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye
- Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT, Elektrik-Elekt. Müh.  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Kenan ÇİÇEK, Elektrik-Elekt Müh.  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Agah Oktay ERTAY, Elektrik-Elekt Müh.  
Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Seda TÜRK, Endüstri Mühendisliği  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Hamid YILMAZ, Endüstri Mühendisliği  
Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye
- Doç. Dr. Ferdi AKMAN, Fizik  
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye
- Doç. Dr. İkrım ORAK, Fizik  
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Abdulkerim KARABULUT, Fizik  
Sinop Üniversitesi, Sinop, Türkiye
- Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, Gıda Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Gıda Mühendisliği  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üye. Mubin KOYUNCU, Gıda Mühendisliği  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Prof. Dr. İlker KAZAZ, İnşaat Mühendisliği  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Doç. Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, İnşaat Müh.,  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Alperen ÖZDEMİR, İnşaat Mühendisliği  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN, Kimya,  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Şılan TURHAN IRAK, Kimya,  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO, Kimya  
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER, Kimya  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Doç. Dr. Mahir UZUN, Makine Mühendisliği  
İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi İsmail Hakkı KORKMAZ, Makine Müh.  
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Mustafa HAMAMCI, Makine Mühendisliği  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Prof. Dr. İsa YILDIRIM, Matematik  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Gökçe DİLEK KÜÇÜK, Matematik  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Lokman BİLEN, Matematik  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL, Moleküler Biyoloji ve Genetik  
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, Moleküler Biy. ve Genetik  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Can Ali AĞCA, Moleküler Biy. ve Genetik  
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye
- Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, Orman Endüstri Müh.  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Prof. Dr. Ahmet Tuğrul POLAT, Peyzaj Mimarlığı,  
Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye
- Prof. Dr. Murat ZENGİN, Peyzaj Mimarlığı  
Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye
- Prof. Dr. Deniz ÇOBAN, Su Ürünleri  
Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye
- Doç. Dr. İlknur MERİÇ TURGUT, Su Ürünleri  
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, Tarım Ekonomisi  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Tuba Pekkirbizli ZEMESTANİ, Tarım Ekonomisi  
Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye
- Prof. Dr. Burhan KARA, Tarla Bitkileri  
Isparta Üniversitesi, Isparta, Türkiye
- Prof. Dr. Bilal KESKİN, Tarla Bitkileri  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Doç. Dr. Süleyman TEMEL, Tarla Bitkileri  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Doç. Dr. Adem GÜNEŞ, Top. Bilimi ve Bitki Bes.  
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Serdar SARI, Top. Bilimi ve Bitki Bes.  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi İsa YILMAZ, Zootekni,  
Muş Alparslan Üniversitesi, Muş, Türkiye
- Dr. Öğr. Üyesi Ali İhsan ATALAY  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

**ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU**  
**INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD**

Prof. Dr. Muhammad HANIF, Mathematic  
Lahore Üniversitesi, Lahore, Pakistan  
Prof. Dr. Muhammad SARWAR, Animal Science  
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan  
Prof. Dr. Tan YANWEN, Economics  
South China Agricultural University, Guangzhou, China  
Prof. Dr. Abdul WAHID, Department of Botany  
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan  
Prof. Dr. Zafar IQBAL, Veterinary Science  
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan  
Prof. Dr. Khalid JAVED, Dep. of Livestock Prod.  
University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan  
Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, Forestry,  
Beijing Forestry University, China  
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, Chemistry,  
Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azərbaycan  
Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, Food Science and Technology  
Free University of Bozen, Bolzano, Italy  
Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, Food and Nutrition,  
Czech Uni. of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic

Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, Dep. of Bus. Admin.  
Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece  
Dr. Abdul WAHEED, Animal Science  
Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan  
Dr. Snezana ANDJELKOVIC, Forage Crops  
Institute for Forage Crops(IFC), Krusevac, Republic of Serbia  
Dr. Ferhat ABBAS, Vet- Animal Science, CASVAB  
University of Balochistan, Balochistan, Pakistan  
Dr. Naveen KUMAR, Horticulture  
University of Florida, Florida, USA

**DİL EDİTÖRLERİ**  
**LANGUAGE CONSULTANTS**

Dr. Öğr. Üyesi Didem ERDEL,  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye  
Uzm. Handan YILDIZ,  
Milli Eğitim Müdürlüğü, İğdır, Türkiye  
Öğr. Gör. Talha YILDIZ,  
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

**BU SAYININ HAKEM LİSTESİ**  
**REFEREE LIST IN THIS NUMBER**

Prof. Dr. Gülfem BAKAN, Çevre Mühendisliği  
Prof. Dr. Hakan GEREN, Tarla Bitkileri  
Prof. Dr. Sukru KARATAS, Fizik  
Prof. Dr. Adem TATAROĞLU, Fizik  
Prof. Dr. Ahmet KARATAŞ, Biyoloji  
Prof. Dr. Arif SALIMOV, Matematik  
Prof. Dr. Aydın VURAL, Gıda Mühendisliği  
Prof. Dr. Ayhan ÜNLÜ, Çevre Mühendisliği  
Prof. Dr. Bilal KESKİN, Tarla Bitkileri  
Prof. Dr. Cumali İLKILIÇ, Otomotiv Mühendisliği  
Prof. Dr. EMEL YİĞİT, Biyoloji  
Prof. Dr. Emine CAN, Fizik  
Prof. Dr. Ercan BURSAL, Kimya  
Prof. Dr. İbrahim HAN, Fizik  
Prof. Dr. Mahir KADAKAL, Matematik  
Prof. Dr. Mehmet Akif CEVİZ, Makine Mühendisliği  
Prof. Dr. Melih Ertan ÇINAR, Su Ürünleri  
Prof. Dr. Mevlüt BAYRAKCI, Kimya  
Prof. Dr. Muharrem KAYA, Tarla Bitkileri  
Prof. Dr. Mustafa SÜRMEK, Tarla Bitkileri  
Prof. Dr. Mustafa TAN, Tarla Bitkileri  
Prof. Dr. Nevzat ARTIK, Gıda Mühendisliği  
Prof. Dr. Nezir YILDIRIM, Fizik  
Prof. Dr. Nuri YILMAZ, Tarla Bitkileri  
Prof. Dr. Orhan GEZİCİ, Kimya  
Prof. Dr. Özlem ÖNAL AŞCI, Tarla Bitkileri  
Prof. Dr. Ramazan ERENLER, Kimya  
Prof. Dr. Rasim BEHCET, Makine Mühendisliği  
Prof. Dr. Refik KAYALI, Fizik  
Prof. Dr. Selahattin CELEBİ, Fizik  
Prof. Dr. Selahattin MADEN, Matematik

Prof. Dr. Serdar AYDIN, Fizik  
Prof. Dr. Şenol EREN, Matematik  
Prof. Dr. Tahir Hikmet KARAKOÇ, Uçak Gövde-Motor Bakım  
Prof. Dr. Yusuf KUMLUTAŞ, Biyoloji  
Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT, Fizik  
Doç. Dr. Mehmet Emin ÇORMAN, Kimya  
Doç. Dr. Ramazan DEMİRDAĞ, Kimya  
Doç. Zehra Tuğba MURATHAN, Bahçe Bitkileri  
Doç. Dr. Adem KAYA, Zootekni  
Doç. Dr. Aykut ASTAM, Fizik  
Doç. Dr. Burcu OKUTUCU, Biyokimya  
Doç. Dr. Dilek TÜRKER, Su Ürünleri  
Doç. Dr. Elif GÜNGÖR, Fizik  
Doç. Dr. Eylem DİZMAN TOMAK, Orman Mühendisliği  
Doç. Dr. Eyüphan MANAY, Makine Mühendisliği  
Doç. Dr. Faruk KARAASLAN, Matematik  
Doç. Dr. Fethullah GÜNEŞ, Malzeme ve Metalurji Mühendisliği  
Doç. Dr. Göksel ÖZER, Bitki Koruma  
Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU, Fizik  
Doç. Dr. Hamit ADİN, Makine Mühendisliği  
Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK, Makine Mühendisliği  
Doç. Dr. Hüseyin Avni KIRMACI, Gıda Mühendisliği  
Doç. Dr. İbrahim KARACA, Fizik  
Doç. Dr. İhsan KIRIK, Makine Mühendisliği  
Doç. Dr. İkrım ORAK, Fizik  
Doç. Dr. İlke TAŞÇIOĞLU, Fizik  
Doç. Dr. Köksal KARADAŞ, Tarım Ekonomisi  
Doç. Dr. Levent AKGÜN, Matematik  
Doç. Dr. Mehmet Akif AKYOL, Matematik  
Doç. Dr. Mehmet Ali KURT, Çevre Mühendisliği  
Doç. Dr. Mehmet MERDAN, Matematik

- Doç.Dr. Mehmet Nuri ALMALI, Elektrik Elektronik Müh.  
Doç.Dr. Mehmet SARI, Zootekni  
Doç.Dr. Mehtap TANYOL, Çevre Mühendisliği  
Doç.Dr. Murat BEKAR, Matematik  
Doç.Dr. Murat KURUDİREK, Fizik  
Doç.Dr. Murat Yavuz SOLMAZ, Makine Mühendisliği  
Doç.Dr. Nasrettin GENLİ, Kimya  
Doç.Dr. Nevzat KONAR, Gıda Mühendisliği  
Doç.Dr. Numan ŞARLI, Fizik  
Doç.Dr. Nurettin MENGEŞ, Kimya  
Doç.Dr. Özkan BAYRAM, Elektrik Elektronik Mühendisliği  
Doç.Dr. Serhat YILMAZ, Elektrik Elektronik Mühendisliği  
Doç.Dr. Serkan ISLAK, Makine Mühendisliği  
Doç.Dr. Sevil ÖZKINALI, Kimya  
Doç.Dr. Sinan BAŞÇEKEN, Kimya  
Doç.Dr. Tevfik ISLEYEN, Matematik  
Doç.Dr. Yasin ŞÖHRET, Uçak Gövde-Motor Bakım  
Doç.Dr. Yusuf KAYALI, Tarım Ekonomisi  
Doç.Dr. Zehra CAN, Orman Mühendisliği  
Dr. Öğr. Üyesi Hatice DANAHALİLOĞLU, Kimya  
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin CÜCE, Çevre Mühendisliği  
Dr. Pınar GÜLLER, Kimya  
Dr. Rana Muhammad ARMAGHAN AYAZ, Elek. Elektro.Müh.  
Dr.Öğr.Üyesi Mustafa SEVİNDİK, Biyoloji  
Dr.Öğr.Üyesi Abdulkerim KARABULUT, Elek. Elektro. Müh.  
Dr.Öğr.Üyesi Adnan DOĞAN, Bahçe Bitkileri  
Dr.Öğr.Üyesi Ahmet Sabri ÜNSAL, Gıda Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Ali AYDOĞDU, Matematik  
Dr.Öğr.Üyesi Ali BALTAKESMEZ, Fizik  
Dr.Öğr.Üyesi Ali İhsan ATALAY, Zootekni  
Dr.Öğr.Üyesi Alkan ÖZKAN, Matematik  
Dr.Öğr.Üyesi Bayram YURT, Gıda Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Bedrettin SAVAŞ, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Burak TANYERİ, Otomotiv Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Bünyamin ALIM, Fizik  
Dr.Öğr.Üyesi Çetin BAYRAK, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Doğan ÇİLOĞLU, Makine Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Duried ALWAZEER, Gıda Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Elif AKIN KAZANCIOĞLU, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Emine AŞKAN, Tarım Ekonomisi  
Dr.Öğr.Üyesi Engin ALNAK, Otomotiv Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Erdal BÜYÜKBIÇAKCI, Elek. Elektronik Müh.  
Dr.Öğr.Üyesi Erdem ŞAKAR, Fizik  
Dr.Öğr.Üyesi Erdin DALKILIÇ, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Erman Kadir Öztekin, Makina Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Fatih SEVGİ, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Fatma EKMEKYAPAR TORUN, Çevre Müh.  
Dr.Öğr.Üyesi Fevzi TOPAL, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Fikret TÜRKAN, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Gökçe Didar DEĞERMENÇİ, Çevre Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Gökçe Dilek KÜÇÜK, Matematik  
Dr.Öğr.Üyesi Gülben TORĞUT, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Harun GÜNEY, Fizik  
Dr.Öğr.Üyesi Haydar KILIÇ, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Hülya GÜLTEKİN ÇİTİL, Matematik  
Dr.Öğr.Üyesi İbrahim CENGİZ, Çevre Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi İbrahim Halil YILDIRIM, Genetik  
Dr.Öğr.Üyesi İlkay ORHAN, Sivil Havacılık  
Dr.Öğr.Üyesi İlyas HACISALİHOĞLU, Makine Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi İsmail Yasin SÜLÜ, Makine Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Kemal KESKİN, Elektrik Elektronik Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Melih KUNCAN, Elektrik Elektronik Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Meltem ÇELEN, İnşaat Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Meryem TOPAL, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Mesut KARABACAK, Matematik  
Dr.Öğr.Üyesi Musa Nurullah YAZAR, Elektrik Elektronik Müh.  
Dr.Öğr.Üyesi Mustafa HAMAMCI, Makine Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Mustafa Kenan GEÇER, Bahçe Bitkileri  
Dr.Öğr.Üyesi Mustafa Şinasi AYAS, Elektrik Elektronik Müh.  
Dr.Öğr.Üyesi Mustafa Zahriddin KAZANCIOĞLU, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Nilay BEĞİÇ, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi OĞUZHAN ÇAKIR, Elektrik Elektronik Müh.  
Dr.Öğr.Üyesi Parham TASLİMİ, Biyoteknoloji  
Dr.Öğr.Üyesi Serkan DEMİREL, Fizik  
Dr.Öğr.Üyesi Sıdıka Şule ŞENER, Matematik  
Dr.Öğr.Üyesi Sinan KUL, Çevre Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Süleyman ÇALIŞLAR, Zootekni  
Dr.Öğr.Üyesi Şevki ÖZTÜRK, İnşaat Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Tarkan KOCA, Makine Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Tuba PEKKIRBIZLI ZEMESTANI, Tarım Ekon.  
Dr.Öğr.Üyesi Ümit YILDIRIM, Çevre Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Üsame DEMİR, Makine Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Volkan KALPAKCI, İnşaat Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Yahya TAŞGIN, Makine Mühendisliği  
Dr.Öğr.Üyesi Yahya TEPE, Biyoloji  
Dr.Öğr.Üyesi Yalçın KALKAN, Fizik  
Dr.Öğr.Üyesi Zeynep KÖKSAL, Kimya  
Dr.Öğr.Üyesi Züleyha BİNGÜL, Çevre Mühendisliği  
Öğr.Gör.Dr. Yasin POLAT, Fizik  
Öğr.Gör.Dr. Yeliz DEMİR, Kimya  
Arş.Gör.Dr. Elif CAN YILMAZ, Su Ürünleri  
Arş.Gör.Dr. Murat KALOĞLU, Kimya  
Arş.Gör.Dr. Mustafa ÇİFTÇİ, Kimya  
Arş.Gör.Dr. Tuğrul YUMAK, Kimya

**İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)**

**YAYIN İLKELERİ**

1. FBED, Uluslararası hakemli bir dergi olup yılda dört kez yayınlanır. Dergimiz herhangi bir ücret talep etmemektedir. Makalelerin tümüne açık erişimle ulaşılabilir ve tam metin olarak indirilebilir.
2. Dergiye gönderilebilecek makale konuları Bahçe bitkileri, Bilgisayar mühendisliği, Bitki koruma, Biyoloji, Biyosistem mühendisliği, Çevre mühendisliği, Elektrik elektronik mühendisliği, Endüstri mühendisliği, Fizik, Gıda mühendisliği, İnşaat mühendisliği, Kimya, Makina mühendisliği, Matematik, Moleküler biyoloji ve genetik, Orman mühendisliği, Peyzaj mimarlığı, Su ürünleri, Tarım ekonomisi, Tarla bitkileri, Toprak bilimi ve bitki besleme ve Zootekni'dir. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, teknik not yayımlanabilir.
3. Tüm yazılar iki profesyonel hakem tarafından değerlendirilir, Editör ve Yayın Kurulu tarafından incelenir.
4. FBED Türkçe ve İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makalesi, teknik not ve derleme (toplam yayınların %20) yayınlamaktadır.
5. Yayımlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayımlanmamış veya yayımlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
6. Dergiye yayımlanmak üzere gönderilen eserlerle birlikte Telif Hakkı Devir Sözleşmesi de tüm yazarlarca (farklı adreslerde bulunan yazarlar forma ait tüm bilgileri doldurarak ayrıca imzalamak suretiyle gönderebilirler) imzalanarak gönderilmelidir.
7. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
8. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
9. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
10. Herhangi bir sorunuz için lütfen [fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr) adresine başvurun.

**Journal of the Institute of Science and Technology (JIST)**

**PUBLISHING POLICIES**

1. JIST is International Peer Reviewed Journal and published four times a year. Our journal does not charge any fees. All of the articles are accessible by open access and can be downloaded in full text.
2. The articles that can be sent to the journal are Horticulture, Computer engineering, Plant protection, Biology, Biosystem engineering, Environment engineering, Electrical-electronic engineering, Industrial engineering, Physics, Food engineering, Civil engineering, Chemistry, Mechanical engineering, Mathematics, Molecular biology and genetic, Forestry engineering, Landscape architecture, Fisheries, Agricultural economy, Field crops, soil science and plant nutrition and animal science.
3. All the manuscripts submitted to our journal are peer reviewed by two professional referees, Editor in Chief, and Editorial Board.
4. JIST intends to publish original research papers, technical notes, and reviews (20% of total papers) written in Turkish and English languages.
5. Manuscripts and communications are accepted on the understanding that these have not been published nor are being considered for publication elsewhere.
6. All the authors should submit their manuscript with transfer form of copyright for potential publication. The transfer form of Copyright should be signed by all authors.
7. All the authors will be responsible contextually for contents of their manuscripts.
8. Only two manuscripts of each author as first author can be published in same issue of JIST.
9. Manuscripts should be prepared in accordance with scientific ethic rules. When required, ethical committee reports with the related documents should be submitted to JIST.
10. Please contact for any question to [fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr)



## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

### Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Gerçek Zamanlı Araç Hız Ölçümü ve Takip Sistemi Tasarımı

Design of Real Time Vehicle Speed Measurement and Tracking System

Emre DANDIL, Esra DEMİR

13

### Bitki Koruma / Plant Protection

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Bitlis İli Ceviz Yetiştiriciliği Yapılan Alanlarında Görülen Ceviz Antraknozu (*Ophiognomonina leptostyla*) Hastalığının

Morfolojik ve Moleküler Karakterizasyonu

Morphological and Molecular Characterization of Walnut Anthracnose (*Ophiognomonina leptostyla*) Disease in Walnut Growing Areas of Bitlis Province

İbrahim KOÇ, Ali ÇELİK, Emre DEMİRER DURAK, İbrahim DEMİR, Serkan BAYMAN, Hamit MİRİTAGİOĞLU, Semra DEMİR

28

### Biyoloji / Biology

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Body size and age structure of the *Parvilacerta parva* (Boulenger, 1887) population from Sivas, Turkey

*Parvilacerta parva*'nın Sivas, Türkiye'deki popülasyonunun vücut büyüklüğü ve yaş yapısı

Tuğba ERGÜL KALAYCI, İbrahim UYSAL, Çiğdem GÜL, Nurhayat ÖZDEMİR

39

### Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Recycling of Municipal Solid Waste in Sinop, Turkey: Practices, Problems and Challenges

Oylum Gökkurt BAKI, Osman Nuri ERGUN, Ahu NOGAY

45

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Hazar Gölü Havzası'ndaki (Elazığ) Yeraltı ve Yüzeysel Suların İz Element İçerikleri

Trace Element Contents of Groundwater and Surface Waters in the Lake Hazar Basin (Elazığ)

Murat ÇELİK, Mualla ÖZTÜRK, Nurettin PARLAKYILDIZ, Cüneyt GÜLER

53

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Sulu Çözeltilerden Remazol Brilliant Blue R Gideriminde Kaolin Destekli Nano Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir Kullanımı

Use of Kaolin-supported Nano-scale Zero-valent Iron for Removal of Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solution

Müslün Sara TUNÇ

63

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using pyrolytic bio-char of *Spirulina*

Gamze ÖZÇAKIR

73

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Taş Ocağı Kaynaklı Hava Kirliliği ve Emisyon Konulu Çevre İzin Süreci

Dust Emission From Stone Quarry and Environmental Permitting Process

Züleyha BİNGÜL

84

### Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Arayüzey Doğal Oksit Tabakalı Al/p-Si/Al Yapıların Dielektrik Karakteristiklerine Ölçüm Frekansının Etkileri

The Effect of Measurement Frequency on Dielectric Characteristics in Al/P-Si Structures with Interfacial Native Oxide Layer

Muhammed Can ÖZDEMİR, Ömer SEVGİLİ, İkrım ORAK, Abdulmecit TURUT

91

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Design and Implementation of Autonomous Surface Vehicle for Inland Water

İç Sular İçin Otonom Suüstü Araç Tasarımı ve Uygulaması

Haluk BAYRAM

101

#### Araştırma Makalesi / Research Article

FCS Based Memcapacitor Emulator Circuit

Mehmet MADSAR, Yunus BABACAN, Kenan CICEK

112

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Reliable Video Multicasting over WLANs

Berna BULUT

118

**Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Proportional-Integral Controller Design for Thermal Systems  
Termal Sistemler için Oransal-Integral Denetleyici Tasarımı  
Bilal ŞENOL, Uğur DEMİROĞLU

128

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Yüzeyi Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Grafen Kaplanmış Gümüş Yüzeyin Yansıtma ve Islatılabilirlik Özelliklerinin İncelenmesi  
Investigation of Reflection and Wettability Properties of Graphene Coated Silver Surface by Chemical Vapor Deposition Method  
Muhammed Emre AYHAN, Bahri GÜR

141

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Double-Slot Optical Ring Resonator Sensor  
Kenan CICEK

149

**Fizik / Physics**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Zamanla Değişen Altta Sıcaklığının Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemiyle Üretilen CdS İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisi  
The Effect of Time-varying Substrate Temperature on Structural Properties of CdS Thin Films Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis  
Murat KALELİ, Celal Alp YAVRU

156

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Fenol-4-Sülfonik Asit ve 1,3-Bis(4-Piridil)Propan Tabanlı Yeni Organik Bileşiğin Hidrotermal Sentezi ve Karakterizasyonu  
Hydrothermal Synthesis and Characterization of New Organic Compound Based on Phenol-4-Sulfonic Acid and 1,3-Bis(4-Pyridyl)Propane  
Mustafa Burak COBAN

163

**Araştırma Makalesi / Research Article**

ABO<sub>3</sub>-tipi Perovskitlerin Süper iletken Manyetik Histerezis Davranışları  
Superconducting magnetic hysteresis behaviors in ABO<sub>3</sub>-type Perovskites  
Serkan GÜLDAL

171

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si (MPS) Yapının Elektriksel Özelliklerinin Frekansa Bağlı İncelenmesi  
The Investigation of Frequency Dependent Electrical Characteristics Of Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si (MPS) Structure  
Seda BENGİ

179

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Investigation of the Protective Capacities of Precipitation-Hardening Stainless Steels in terms of Charged and un-Charged Particle Radiation  
Erdem ŞAKAR

190

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Determination of Radiation Protection Features of the Ag<sub>2</sub>O Doped Boro-Tellurite Glasses Using Phy-X / PSD Software  
Bünyamin ALIM

202

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Electrical characterization and solar light sensitivity of SnS<sub>2</sub>/n-Si junction  
Ali BALTAKESMEZ

214

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Determination of Structural Properties of Some Important Polymers Used as Interfacial Layer in Fabrication of Schottky Barrier Diodes (SBDs)  
Çiğdem BİLKAN

225

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Elektrodepozisyon Yöntemiyle Bakır Katkılı Tungsten Oksit (Cu:WO<sub>3</sub>) İnce Filmlerinin Üretilmesi Ve Karakterizasyonu  
Fabrication And Characterization Copper Doped Tungsten Oxide Thin Films (Cu:WO<sub>3</sub>) Using Electrodeposition Technique  
Yunus Emre FIRAT

234

### Gıda Mühendisliği / Food Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Doğu Anadolu Bölgesinde Yetiştirilen Bazı Elma Genotiplerinin Antioksidan Özellikleri  
Antioxidant Properties of Some Apple Genotypes Grown in Eastern Anatolia Region  
Nurcan ÖZEL, İhsan Güngör ŞAT, Hüseyin VURGUN

242

#### Derleme Makalesi / Review Article

Production Of Biocomposite Packaging Materials From Fruit Juice Processing Wastes  
Meyve Suyu İşleme Tesisi Atıklarından Biyokompozit Ambalaj Malzemelerinin Üretimi  
Seda ERSUS, Arzu YALÇIN MELİKOĞLU, Serap CESUR

250

#### Derleme Makalesi / Review Article

Türkiye’de Gıda Endüstrisinde Gıda güvenliği ve Denetimlerin Rolü: Iğdır İli Örneği  
Role of Food Safety and Inspections in Food Industry in Turkey: Iğdır Province Example  
Mehmet BEYKAYA

260

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Suriye Burma Tatlısının Bazı Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi  
Determination of Some Quality Characteristics of Syria Burma Dessert  
Mustafa SATOUF, Mehmet KÖTEN, Beyen HATİB, Rama ALKAYARİ, Aye ŞEYHAHMET

271

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Erişte Üretiminde Şeker Pancarı Lifinin Kullanımı  
Utilization of Sugar Beet Fiber in the Production of Noodle  
İncilay GÖKBULUT, Pınar BOY

280

### İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Nano-CuO İle Hazırlanan Kompozit Kil Karışımlarının Kıvım Limitleri, pH ve Elektrik İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi  
Investigation of Liquid Limit, pH and Electrical Conductivity Properties of Composite Clay Mixtures Prepared With Nano-CuO  
Ahmet Şahin ZAİMOĞLU, Faruk ALTUN, Fatih IŞIK, Rahim Kağan AKBULUT

290

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Gübre Kullanım Alışkanlıklarının Su Kalitesine Etkisinin Araştırılması: Konya İli Örneği  
Investigation of the Effect of Fertilizer Usage Habits on Water Quality: The Case Study of Konya Province  
Nadire ÜÇLER

299

### Kimya / Chemistry, Kimya Mühendisliği / Chemical Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitinin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi  
Investigation of Adsorption Characteristic of Basic Blue 41 (BB41) onto Raw Kütahya Ca-Bentonite  
Buket DEMİR, Yasemen KALPAKLI

309

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Yeni N-benzilbenzimidazol-gümüş(I) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, karbonik anhidraz ve polifenol oksidaz enzimleri üzerindeki inhibitör özellikleri  
Synthesis, characterization, and inhibitory properties of novel N-benzylbenzimidazole-silver(I) complexes on carbonic anhydrase and polyphenol oxidase enzymes  
Adem ERGÜN, Mert Olgun KARATAŞ

320

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Membrane Filtration of Methyl Orange  
Levent Semiz

328

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Inhibition Effect of Eosin Y on Carbonic Anhydrase (CA) I and II Isoenzymes Purified from Human Erythrocytes  
İnsan Eritrositlerinden Saflaştırılan Karbonik Anhidraz (CA) I ve II İzoenzimleri Üzerinde Eozin Y'nin İnhibisyon Etkisi  
Zuhale ALIM

338

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Tek Kapta Yeni Bir Yöntemle Alkollerden Potansiyel Biyolojik Aktif Azidosülfonil Bileşiklerinin Sentezi  
The Novel Method and One-pot Synthesis of Potential Biological Active Azidosulfonyl Compounds from Alcohols  
Ufuk ATMACA

345



## Kimya / Chemistry, Kimya Mühendisliği / Chemical Engineering

### Araştırma Makalesi / Research Article

Modeling and Optimizing of Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants and Phenolics from Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) Using Response Surface Methodology  
Mustafa BENER 357

### Araştırma Makalesi / Research Article

4-Amino-Tetrahidrokinolin Türevlerinin Organokatalizör Varlığında Sentezi ve Karakterizasyonu  
Synthesis and Characterization of 4-Amino-Tetrahydroquinoline Derivatives via Organocatalyst  
Mustafa Zahritin KAZANCIOĞLU 368

### Araştırma Makalesi / Research Article

Comparison of Total Phenolic Contents and Antioxidant Activities of Different Parts of The Endemic Plant *Geranium ibericum* subsp. *Jubatium*  
Endemik Tür *Geranium ibericum* subsp. *jubatum*'un Farklı Kısımlarının Toplam Fenolik İçerikleri ve Antioksidan Aktivitelerinin Karşılaştırılması  
Emriye AY, Erhan Seyhan GEZEN, Rena HÜSEYİNOĞLU 378

### Araştırma Makalesi / Research Article

4-(Hetarilazoil)anilinlerin Skuaramik Asit Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu  
Synthesis and Characterization of Squaramic Acid Derivatives of 4-(Hetarilazoil)anilines  
Fatih EYDURAN, Mine AYDOĞAN YERLİKAYA 386

### Araştırma Makalesi / Research Article

ZnFe/Poly(N-metilpirol-co-o-anisidin) Kaplı Karbon Çelik Elektrodun Antikorozif Davranışı  
Anticorrosive Behavior of ZnFe/Poly(N-methylpyrrole-co-o-anisidine) Coated Carbon Steel Electrode  
Abdurrahman AKDAĞ 399

### Araştırma Makalesi / Research Article

Koruyucu Yardımcı Maddeler Olarak Kullanılan Parabenin Yeni Türevlerinin Sentezi ve Antimikrobiyal Etkilerinin İncelenmesi  
Synthesis and Antimicrobial Effects of New Derivatives of Paraben Used as Protective Excipients  
Mehmet Fatih HAKİMOĞLU, Meltem TAN 406

### Araştırma Makalesi / Research Article

A Study on The Usability of Some Phthalonitrile and Diiminoisindoline Substituted Calixarenes as Liquid-Phase Extraction Agents for Some Toxic Ions  
Ömer GÜNGÖR 418

### Araştırma Makalesi / Research Article

Poliyeten-İndirgenmiş Grafen Oksit ve Poliyeten-İndirgenmiş Grafen Oksit-Aramid Kompozitlerinin Hazırlanması  
Preparation of Polyethylene-Reduced Graphene Oxide and Polyethylene-Reduced Graphene Oxide-Aramid Composites  
Bahar MERYEMOĞLU, Oktay ERBATOR 427

### Araştırma Makalesi / Research Article

Preparation, Characterization, and Antioxidant Features of Some New Schiff Bases Derived from Isatins and Hydrazine  
Hidrazin ve Isatinlerden Elde Edilen Bazı Yeni Schiff Bazlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Antioksidan Özellikleri  
Halit MUĞLU, Hasan YAKAN 439

### Araştırma Makalesi / Research Article

Kopolimerlerin Tuz Stresi Altındaki Mısır Bitkilerine Etkisinin Biyokimyasal Olarak İncelenmesi  
Biochemical Investigation of Effects of Copolymers on Corn Plants Under Salt Stress  
Gülben TORĞUT, Gülçin BEKER AKBULUT 448

## Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

### Araştırma Makalesi / Research Article

Katkılı La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Esaslı Seramiklerin Termal Bariyer Kaplama Olarak Kaplanabilirliğinin Araştırılması  
Investigation of Coatibility of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Based Ceramics as Thermal Barrier Coating  
Mustafa Güven GÖK, Ömer CİHAN, Muhammet KARABAŞ, İlker TEMİZER 456

### Araştırma Makalesi / Research Article

Non-linear analysis of composite parts jointed with embedded adhesive under tensile load  
İsmail Yasin SÜLÜ 465

### Araştırma Makalesi / Research Article

Effect of Using Fins on Cell Temperature at Air-Based PVT  
Ahmet Numan ÖZAKIN, Ferhat KAYA 477

## Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

### Araştırma Makalesi / Research Article

Dizel Motorda Kullanılan Biodizel/Motorin Karışımli Yakıtların Yanma, Performans ve Emisyon Parametrelerinin Deneysel ve Sayısal Araştırılması

Experimental and Numerical Investigation of Combustion, Performance and Exhaust Emission Parameters of Biodiesel / Diesel Mixture Fuels Used in a Diesel Engine

İlker TEMİZER, Bünyamin ESKİCİ

489

### Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of the Effect of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Coating by Plasma Spray Process on Exhaust Pipe of a Diesel Engine

Plazma Püskürtme İşlemi ile Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Kaplamanın Dizel Motorun Egzoz Borusu Üzerine Etkilerinin Araştırılması

Serhat ŞAP, Hanbey HAZAR, Emine ŞAP

499

### Araştırma Makalesi / Research Article

Hava Soğutmalı PVT Panellerde Panel Yüzey Sıcaklığını Etkileyen Kontrol Parametrelerinin Optimizasyonu

Optimization of Control Parameters Affecting Panel Surface Temperature in Air-Cooled PVT Panels

Ahmet Numan ÖZAKIN, Ferhat KAYA

509

### Araştırma Makalesi / Research Article

Asbest İçermeyen Fren Balata İmalatında Farklı Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Tribolojik ve Mekanik Özelliklere Etkisi

The Effect of Different Sintering Temperature and Time on Tribological and Mechanical Properties in Non Asbestos Brake Pad Manufacturing

Benek HAMAMCI\*, Merve SALI

520

### Araştırma Makalesi / Research Article

Design of Unmanned Helicopter Equipped with Turboshaft Engine for Agriculture Spraying Mission Based on Thermodynamic Analysis

Selcuk Ekici

532

## Matematik / Mathematics

### Araştırma Makalesi / Research Article

Sözel Soruların Matematik Diline Dönüştürülmesi Becerisinde İki Öğrenci Grubunun Karşılaştırılması

Comparison of Two Student Groups in The Skills of Transformation of the Verbal Questions to Mathematical Language

Diñer ATASOY

547

### Araştırma Makalesi / Research Article

Kuantum Kodlar

Quantum Codes

Abdullah DERTLİ, Yasemin ÇENGELLENMİŞ

556

### Araştırma Makalesi / Research Article

A Hybrid Third-Order Iterative Process To Solve Nonlinear Equations

Kadri DOĞAN

563

### Araştırma Makalesi / Research Article

On a Fuzzy Problem with Variable Coefficient by Fuzzy Laplace Transform

Hülya GÜLTEKİN ÇİTİL

576

### Araştırma Makalesi / Research Article

Bulanık Parametrelili İkinci Mertebeden Bulanık Sınır Değer Problemi

Second Order Fuzzy Boundary Value Problem with Fuzzy Parameter

Nihat ALTINISIK, Tahir CEYLAN

584

### Araştırma Makalesi / Research Article

Geodesics and Torsion Tensor according to g-lift of Riemannian Connection on Cotangent Bundle

Kotanjant Demette Riemann Konneksiyonun g-liftine göre Burulma Tensörü ve Geodezikler

Rabia CAKAN AKPINAR

595

### Araştırma Makalesi / Research Article

Complex-Clifford Tori and Special Complex Unitary Matrices

Hasan ES

601

## Orman Mühendisliği / Forestry Engineering

### Araştırma Makalesi / Research Article

Bazı Meyve Ağaçlarının Diri ve Öz Odunlarının Çürüklük Mantarlarına Karşı Anti-fungal Dayanımlarının Belirlenmesi

Determination of Anti-fungal Resistance of Sapwood and Heartwood of Some Fruit Wood Species Against Rot Fungi

Elif TOPALOĞLU, Derya USTAÖMER, Sibel YILDIZ

609

## Su Ürünleri / Fisheries

### Araştırma Makalesi / Research Article

Length-Length and Length-Weight Relationships of Lessepsian *Saurida undosquamis* from the İskenderun Bay (Eastern Mediterranean, Turkey)

İskenderun Körfezi'nde (Doğu Akdeniz, Türkiye) Yayılım Gösteren Lessepsisyen *Saurida undosquamis* Türünün Boy-Boy ve Boy-Ağırlık İlişkileri

Serdar YEDİER, Seda KONTAŞ, Derya BOSTANCI

616

### Araştırma Makalesi / Research Article

Ordu İli (Türkiye) Ascidiacea (Tunicata, Chordata) Faunası Üzerine Bir Araştırma

A Study on Ascidiacea (Tunicata, Chordata) Fauna of Ordu Province (Turkey)

Ali MİROĞLU, Mehmet YALÇIN

624

## Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy

### Araştırma Makalesi / Research Article

Restructuring Efforts in the Turkish Agriculture, Availability of Resources and Developments in Rural: An Overall Analysis from 2001 to 2016

Türk Tarımında Yeniden Yapılanma Çalışmaları, Kaynakların Kullanılabilirliği ve Kırsal Kesimdeki Gelişmeler: 2001'den 2016'ya Kadar Kapsamlı Bir Analiz

Nizamettin ERBAŞ

636

## Tarla Bitkileri / Field Crops

### Araştırma Makalesi / Research Article

Endemik *Haplophyllum* A. Juss. Türlerinin Antioksidan Aktivitesi Üzerine Lokasyon ve Tür Farkının Etkisi

The Effect of Location And Species Differences on Antioxidant Activities of Endemic *Haplophyllum* A. Juss.

Cennet YAMAN, Osman TUGAY, Deniz ULUKUŞ

648

### Araştırma Makalesi / Research Article

Dallıdırı (*Panicum virgatum*)'da Farklı Biçim Sıklıklarının Yem Verimi ve Bazı Silaj Kalite Özelliklerine Etkisi

Effect of Different Cutting Frequencies on the Forage Yield and Some Silage Quality Characteristics of Switch grass (*Panicum virgatum*)

Zübeyde KESEN, Hakan GEREN

658

### Araştırma Makalesi / Research Article

Yemlik Börülce (*Vigna unguiculata* L. Walp)' de Tuzluluk Stresinin Çimlenme ve Fide Gelişimine Etkisi

Impact of Salinity Stress on Germination and Seedling Development in Feeding Cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp)

Melih OKCU

669

## Zootekni / Animal Science

### Araştırma Makalesi / Research Article

Yumurta Tavuğu Rasyonlarına Vitamin E ve Organik İlavelerinin Serumda Bazı Hormonlar Üzerine Etkisi

The Effect of Vitamin E and Organic Selenium Supplementation into Diet of Laying Hens on Some Hormones in Serum

Şeyda KURT, Necati UTLU

677

### Araştırma Makalesi / Research Article

İğdir İli Büyükbaş Hayvan Yetiştiriciliğinin Yapısal Analizi

Structural Analysis of Cattle Breeding in Iğdir Province

İsa YILMAZ, Volkan KAYLAN, Mete YANAR

684

### Araştırma Makalesi / Research Article

Influence of Vitamin E and Organic Selenium Supplementation on Antioxidant Enzymes Activities in Blood and Egg Samples of Laying Hens

Cihangir TİMUR, Necati UTLU

694

## DÜZELTME NOTU:

Dergimizin 2019 Yılı, 9. Cilt, 4. Sayı, 1887–1900 sayfaları arasında yayımlanan "İğdir İli Buğday Ekim Alanlarında Segetal Floranın Belirlenmesi ve Bazı Yabancı Otların Gelişme Biyolojilerinin İncelenmesi" isimli çalışma İğdir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017-FBE-L21 numaralı proje ile desteklendiği halde makalemizde sehven BAP'a teşekkür edilmemiştir. "İğdir İli Buğday Ekim Alanlarında Segetal Floranın Belirlenmesi ve Bazı Yabancı Otların Gelişme Biyolojilerinin İncelenmesi" isimli çalışma İğdir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017-FBE-L21 numaralı proje ile desteklenmiştir. İğdir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Ramazan GÜRBÜZ  
Sorumlu Yazar

## Gerçek Zamanlı Araç Hız Ölçümü ve Takip Sistemi Tasarımı

Emre DANDIL<sup>1\*</sup>, Esra DEMİR<sup>1</sup>

**ÖZET:** Öncelikli amacı araçların konumunu takip etmek olan araç takip sistemlerinin teknolojik gelişmelere bağlı olarak son yıllarda birçok alanda kullanıldıkları görülmektedir. Gerçek zamanlı araç takibi ile araçların güvenliği, toplu taşıma sistemlerinin izlenmesi, filoların yönetimi gibi birçok uygulama gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, küresel boyutta yollardaki araç sayısı da hızla artmaktadır. Bu nedenle, Global Konumlandırma Sistemini (GPS) ve Mobil İletişim için Global Sistem (GSM) kullanarak araçların takip sistemlerinin geliştirilmesi ile araçların konumlarına kolay bir şekilde ulaşılabilir. Bu çalışmada, GSM/GPRS ve GPS teknolojileri yardımıyla kullanışlı bir araç takip ve hız ölçüm sistemi önerilmiştir. Önerilen sistemde, öncelikle tasarlanan devre üzerinde GPS ile aracın konum bilgisi alınarak GSM modülü üzerinden bir web sunucusuna aktarılmaktadır. Sonraki aşamada, web sunucusuna gelen bilgiler bağlı bir web servis aracılığıyla, web ve mobil uygulamalara aktarılarak, aracın konumu harita üzerinde izlenebilmektedir. Ayrıca, sistemde belirli aralıklarla alınan konum bilgileri arasındaki mesafe ve zaman parametreleri kullanılarak, aracın hız bilgisi de gerçek zamanlı belirlenebilmektedir. Yürütülen test işlemlerinde, hareket halindeki bir araç içerisinde gerçek zamanlı olarak gerçekleştirilen 8 farklı hız değerinin ölçüm sonucu karşılaştırmasına göre, önerilen sistem ile ölçülen iki hız değerinin arasında mutlak ortalama hata 1.51 km/s olarak hesaplanmıştır. Ek olarak, önerilen sistem ile aracın tam konum bilgisi belirlendikten sonra, kullanıcı SMS ile bilgilendirilebilmektedir. Sonuç olarak, geliştirilen gerçek zamanlı araç takip sistemi özellik, işlevsellik ve maliyet bakımından mevcut çözümlerle karşılaştırıldığında daha avantajlı bir altyapı sunmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Araç takip sistemleri, konum tespiti, GPS, GSM, GPRS, araç hız ölçümü

## Design of Real Time Vehicle Speed Measurement and Tracking System

**ABSTRACT:** Vehicle tracking systems, whose primary objective is to monitor the location of vehicles, is used in many areas in recent years due to technological developments. Many applications such as safety of vehicles, monitoring of public transportation systems, fleet management are realized thanks to real-time vehicle tracking. In addition, the number of vehicles on the roads is rapidly increasing globally. Therefore, development of vehicle tracking systems using the Global Positioning System (GPS) and the Global System for Mobile Communication (GSM) can be easily reached to location of vehicles. In this study, a useful vehicle tracking and speed measurement system proposed using GSM/GPRS and GPS technologies. In the proposed system, firstly, the location information of the vehicle is received via GPS on the designed circuit and transmitted to a web server via GSM module. In the next stage, the information coming to the web server can be transferred to the web and mobile applications using a connected web service and the location of the vehicle can be monitored on the map. Furthermore, the speed information of the vehicle can be determined in real time using the distance and time parameters between the position information received at certain intervals in the system. According to the comparison of the measurement results of 8 different speed values carried out in real time in a moving vehicle, the absolute average error between the two speed values measured using the proposed system is 1.51 km / h. Moreover, after the certain location information of the vehicle is determined using the proposed system, the user can be informed by SMS. As a result, the improved real-time vehicle tracking system offers a more advantageous infrastructure that can be used in real time compared to existing solutions in terms of feature, functionality and cost.

**Keywords:** Vehicle tracking system, location determination, GPS, GSM, GPRS, vehicle speed measurement

<sup>1</sup> Emre DANDIL (Orcid ID: 0000-0001-6559-1399), Esra DEMİR (Orcid ID: 0000-0003-3603-8425), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Bilecik, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Emre DANDIL, e-mail: emre.dandil@bilecik.edu.tr

## GİRİŞ

Araç takip sistemleri hangi aracın, hangi zaman diliminde, nerede olduğunu görebilmek için ilk olarak ulaşım/taşıma endüstrisinde kullanılmıştır. Günümüzde, teknolojideki hızlı gelişmelere paralel olarak, otomatik araç takip sistemleri, gerçek zamanlı olarak araçların konumlarını takip etmek ve görüntülemek gibi birçok farklı amaç için kullanılmaktadır (Lee ve ark., 2014). Araç takip sistemlerinde temel amaç, özel hedef olarak belirlenmiş bir aracı veya diğer nesnelere izlemektir. Araca entegre edilmiş izleme cihazları sayesinde, aracın konum, hız gibi bilgileri GPS ve GSM teknolojileri üzerinden, izlemenin veya takibin yapılacağı sunucu sisteme aktarılmaktadır. Araç takip sistemleri ile bir filo takibi yapılabileceği gibi özel araç, motosiklet, otobüs, tren ve uzun araçların takibi yapılabilmektedir. Bir araç takip sistemi, filo yönetim sistemlerinde bulunması gereken en temel gerekliliklerden birisidir. Filo yönetim sistemleri, bir şirketin kaliteli ve etkili endüstri süreçlerinin oluşması için taşımacılık alanındaki hizmetlerinin yönetilmesini sağlamaktadır. Bu hedefe ulaşmak için, filonun yol güzergâhı üzerinde oluşabilecek tıkanıklıkların hızlı bir müdahale ile giderilmesi ve filonun konumunun gerçek zamanlı olarak bir harita üzerinde izlenebilmesi gerekmektedir (Al-Khedher, 2012). Araç takip sistemlerinin birçoğu GPS ve GSM teknolojileri kullanılarak tasarlanmaktadır (Tarapiah ve ark. 2013). Araç takip sistemlerinde, bir aracın anlık konum bilgisi en önemli bileşendir. Dünya üzerinde herhangi bir yerdeki konum ve zaman bilgileri ise GPS teknolojileri kullanılarak elde edilmektedir (Muruganandham ve Mukesh, 2010).

Araç takip sistemlerinde, kablosuz bir şekilde verilerin aktarılması için GSM ve SMS teknolojilerinden yaygın olarak yararlanılmaktadır. Araç takip sistemlerinde SMS, hem maliyetinin düşük olması hem de kolay olması nedeniyle, genellikle bir aracın konum bilgisini kullanıcıya bildirmek için kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise araçların takip ve izlenmesini sağlamak için SMS bilgisinin yanında, harita ile desteklenmiş mobil ve web tabanlı uygulamalar da geliştirilmiştir. Sistemde, GPS modülünden alınan bilgiler bir Arduino mikrodenetleyici tarafından işlenerek, aracın takibinin ve izlenmesinin yapılacağı Google haritalar üzerinde işaretleme yapılabilen mobil ve web tabanlı uygulamalara aktarılmaktadır.

Araç bulundurma veya kullanmaya bağlı olarak trafik kazası, aracın çalınması, araçta arıza meydana gelmesi, aracın doğal afete maruz kalması gibi birçok sorun ortaya çıkabilmektedir. En önemli trafik sorunlarından birisi de hız yapılmasından dolayı trafik kazalarının oluşmasıdır. Sürücüler yolda aşırı hız yaparak hem kendi hayatını hem de başkalarının hayatlarını tehlikeye atabilmektedirler ve bu nedenle can ve mal kaybı meydana gelebilmektedir (Tercan ve Beşdok, 2018). Bu sorunlar göz önüne alındığında, bu sorunların ortadan kaldırılması için aracın izlenmesi, çevrimiçi takip edilmesi gibi öneriler çözüme katkı sunulabilir.

Araç takip sistemleri araçların GPS uyduları sayesinde sürekli olarak internete bağlı bir bilgisayar, akıllı telefon, tablet gibi mobil cihazlar üzerinden anlık olarak takip ve kontrol edilmesini sağlayan sistemlerdir. Araç takip sistemleri genel olarak GPS, GSM/GPRS, sayısal haritalar ve özel yazılımlardan oluşan bir mimari içerisinde çalışmaktadır. Araçlara uygun bir yere takılan mobil veri takip cihazları, GPS uydularından aldıkları zaman, uydunun yörüngedeki konum ve hız bilgisini GSM/GPRS şebekesi üzerinden kontrol ve iletişim merkezine aktarmaktadır. Gelen bu bilgiler geliştirilen uygulama yazılımları ile derlenir ve sunucular üzerindeki veri tabanına kaydedilir. Kullanıcı tarafında ise yine mobil ve web tabanlı uygulama yazılımları sayesinde araçlar, internete bağlı bir bilgisayar, akıllı telefon ve diğer mobil cihazlar ile anlık olarak izlenebilir. Araç Takip Sistemlerinin genel çalışma altyapısı ve mimarisi Şekil 1’ de gösterilmiştir.





Şekil 1. Araç takip sistemlerinin genel mimarisi ve çalışma prensibi

Araç takip sistemlerinin kullanılma amaçlarından birisi de araçların hızlarının kontrol edilmesi gerekliliğidir. Yüksek hızda trafikte seyreden bir araç, durmasını gerektiren bir engelle karşılaştığı zaman, durmak için normale göre daha fazla mesafeye ihtiyaç duymaktadır. Araçlar da hız arttıkça aracın kontrol edilmesi o oranda güçleşmektedir. Bu durum bazı hallerde çevresel koşullarla birleşerek trafik kazalarına yol açabilmektedir. Buna benzer durumlarda, araçların hızlarının uzaktan izlenmesi, şoförlerin hız kurallarına daha fazla dikkat etmesini sağlayacaktır.

Araç takip sistemleri, dünyada konum takibi, hırsızlığa karşı izleme, filo takibi ve akıllı ulaşım sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Lau, (2013), otobüs takibi için önerdiği çalışmada, öğrencileri taşımak için belirli bir rota izleyen eden otobüslerin takibini sağlamıştır. Öğrencilerin otobüsteki durumları tasarlanan bir LED panel ve mobil uygulama yazılımı ile görselleştirilmiştir. Hırsızlığa karşı geliştirilen takip sistemleri, araca yetkisiz kişilerin ulaşması ve kaçırılmalarını önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Ramadan ve ark., (2012), çalışmalarında GSM ve GPS teknolojileri desteklenmiş, bu doğrultuda bir öneri sunmuşlardır. Önerilen sistemde araca yetkisiz girişler yapıldığında ve motoru çalıştırıldığında araç sahibi SMS ile bilgilendirilmektedir. Ayrıca aracın on anki konumu harita ile desteklenmiş bir uygulama ile izlenebilmektedir. Son yıllarda ise sosyal paylaşım platformları üzerinde sunulan bir web tabanlı servis altyapısı ile araçların takibi ve uzaktan komutlarla yönlendirilmesi de sağlanabilmektedir.

Literatürde bu konuda farklı teknolojiler kullanılarak yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda farklı amaçlar var olsa da, geliştirilen devre ve yazılım çözümlerinin benzer yapıda olduğu görülmektedir. Bunlardan birisinde Ramani ve ark., (2013), çalışmalarında GSM ve GPS teknolojileri ile araç takip ve uzaktan kilitleme sistemi önermişlerdir. Bir başka çalışmada ise Chadil ve ark., (2008), GPS, GPRS ve Google Haritalar kullanarak gerçek zamanlı takip sistemi geliştirmişlerdir. Almomani ve ark., (2011), çalışmalarında, sürücülerin davranışlarını takip etmek amacıyla bir araç takip sistemi önermişlerdir. Mobil uygulamalar ile desteklenen çalışmada, GPS, GSM, GPRS teknolojileri ve SMS altyapısı da bulunmaktadır (Wang ve ark., 2016). Wang ve ark., (2016), çalışmalarında, yol üzerinde araç tespiti ve takibine yönelik olarak bir radar sistemi önermişlerdir (Özerdem ve Cengiz, 2018). Özerdem ve Cengiz, (2018), çalışmalarında, düşük maliyetli bir araç takip sistemi geliştirmişlerdir. Bir başka çalışmada Zein ve ark., (2018), belirlenen bir yörüngede hareket eden otonom olarak tasarlanan araçların takibi için GPS destekli bir mekatronik sistem önermişlerdir. Araç takibi konusunda sunulan bir başka çalışmada (Anandhalli ve Baligar, 2018), Raspberry Pi ve

kamera yardımıyla gerçek zamanlı bir yaklaşım geliştirilmiştir. Cui ve ark., (2019), ise çalışmalarında, lidar sensörü kullanarak yollarda otomatik araç takip sistemi geliştirmişlerdir.

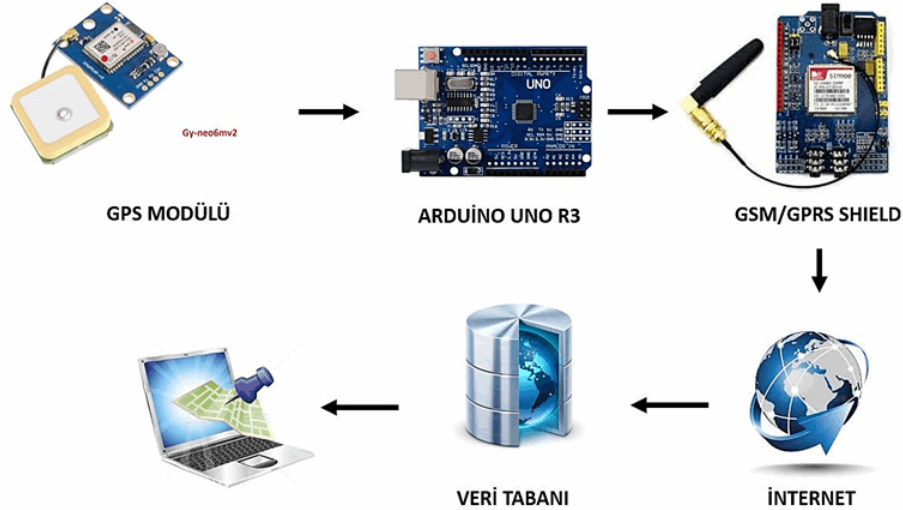
Bu çalışmada, kullanıcılara daha etkili servis ve maliyet hizmetleri sunmak için, mobil ve web uygulamaları destekli GPS/GSM/GPRS teknolojileri kullanılarak geliştirilmiş bir araç takip sistemi önerilmiştir. Çalışmada önerilen araç takip sistemi aşağıdaki özellikleri sağlayacak şekilde geliştirilmiştir.

- GPS ve GSM modülleri kullanarak geliştirilen ve araç içine yerleştirilen bir cihaz ile gerçek zamanlı olarak aracın coğrafi konum ve hız bilgilerinin alınması,
- Aracın konum ve hız bilgilerinin belirli zaman aralıklarında web sunucularına aktarılması,
- Aracın konum bilgilerinin tasarlanan bir veri tabanında tutulması,
- Yer ve zaman kısıtları olmadan, geliştirilen mobil ve web tabanlı uygulamalar ile haritalar üzerinde aracın konumunun gerçek zamanlı takip edilmesi ve izlenmesi,
- Önerilen sistem ile aracın tam konum bilgisi belirlendikten sonra, kullanıcının SMS ile bilgilendirilebilme desteğinin olması

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Tasarlanan Sistemin Mimarisi

Çalışmada gerçek zamanlı olarak, araç içerisine yerleştirilen devre içerisinde bulunan GPS modülü uydudan alınan konum bilgisine ulaşmaktadır. GPS modülü uydudan enlem/boylam bilgisini alarak Arduino UNO R3 mikrodenetleyicisine aktararak aracın hareket halinde aldığı mesafe ve hız hesaplanmıştır. Aynı zamanda GPS üzerinden alınan konum bilgisi ve hesaplanan hız bilgisi web servis aracılığı ile veri tabanına kaydedilerek web sitesi üzerindeki haritaya eklenerek anlık çekilmekte ve konum bilgisi sürekli yenilenmektedir. Çalışma kapsamında araçların takibi ve hız ölçümü için tasarlanan devrenin sistematik blok diyagramı Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Araçların takibi ve hız ölçümü için tasarlanan devrenin sistematik blok diyagramı

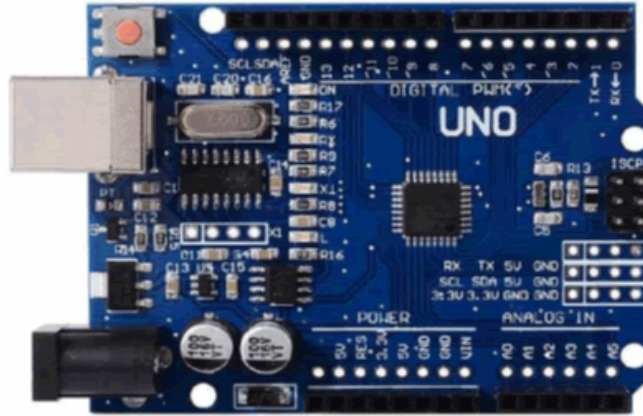
### Donanımsal Altyapı

Araç takibi ve gerçek zamanlı hız ölçümü için tasarlanan sistemde, Arduino UNO R3 mikrokontrolcü, GY-NEO6MV2 GPS donanımı ve SIMCom SIM900 GSM/GPRS modülü kullanılarak oluşturulan devrenin fiziksel bağlantıları gerçekleştirilmiştir.

### Arduino UNO R3 mikrodenetleyicisi

Arduino bir giriş-çıkış kartı olup, Atmel'in AVR tabanlı mikrodenetleyicileri üzerine kurulmuş bir fiziksel programlama platformudur. Arduino giriş ve çıkışları kullanılarak, çevre birimlerin kontrol edilmesini sağlayan programlar geliştirilebilmektedir. Arduino kartlarının donanım yapısında, bir adet Atmel AVR mikrodenetleyicisi bulunmakta olup, programlama yapabilme ve diğer çevre birimleri ile bağlantılar için yardımcı elemanlar bulunmaktadır (Dandil ve Gültekin, 2017).

Arduino kartlarının donanım özelliklerine göre yapıları birbirlerinden farklı olan çeşitleri bulunmaktadır. Bu çalışmada, araç takip sisteminin kontrolü için Arduino UNO R3 geliştirme kartı kullanılmıştır. Arduino UNO mikro kontrolcü kartında 14 sayısal giriş ve çıkış pini ile 6 analog giriş bulunmaktadır (Ferdoush ve Li, 2014). Atmega 328 tabanlı Arduino UNO R3 mikrodenetleyicisi araç takip sisteminin merkezi işlem birimi olarak görev yapmaktadır. Arduino kartı üzerine monte edilen GPS ve GSM/GPRS modüllerini kullanarak giriş-çıkış operasyonlarını yürütebilmektedir. Sistemin devresini kontrol etmek için geliştirilen C programlama dili tabanlı program parçası derlenerek, mikrodenetleyicinin belleğine aktarılmaktadır. Arduino UNO R3 mikrodenetleyici kartının donanımsal yapısı Şekil 3' te sunulmuştur.



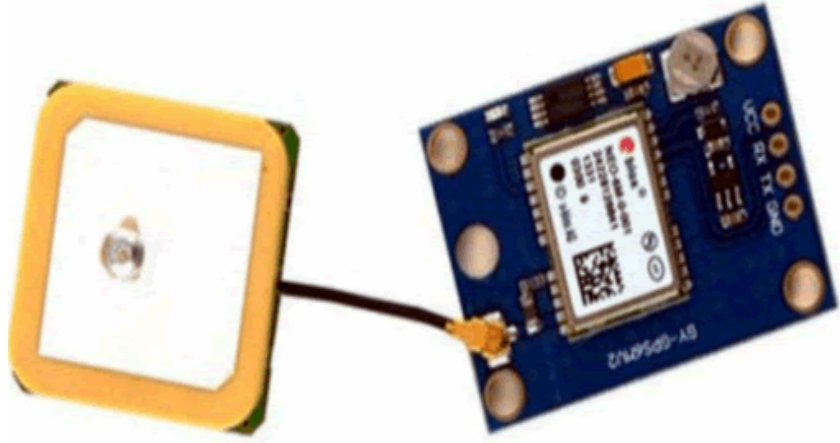
Şekil 3. Arduino UNO R3 mikrodenetleyici kartı

### GPS (Global Positioning System) modülü

GPS askeri servisler için başlatılan, ancak daha sonra ticari faaliyetler için de izin verilen Birleşik Devletlerin 24 tane uydu ağından oluşan bir sistemdir. Uydular, GPS alıcıları için periyodik olarak kısa dalga radyo sinyalleri yayarlar. Bir GPS alıcısı mesafe hesabı için birinci seçenek olarak, en az üç uydudan sinyal alır ve bu hesaplama için iki boyutlu düzlemde (enlem ve boylam) üçgen tekniğini kullanır. İkinci seçenek olarak ise, en az dört uydudan sinyal alarak üç boyutlu düzlemde (enlem, boylam ve rakım/yükselti) hesaplama yapar (Chadil ve ark., 2008). Konum hesaplandıktan sonra, ortalama hız ve hareket yönü de bulunabilir. Bu yüzden, GPS nesnelerin konum bilgilerinin hesaplanması için anahtar bir rol oynar.

Çalışmada konum almak için GY-NEO6MV2 GPS donanım modülü kullanılmıştır. Bu GPS modülü; UART haberleşme arayüzü ile kolay kullanılabilen, yerleşik bataryası bulunan ve 9600 Kbps veri hızına sahip bir donanım bileşenidir. Çalışmada kullanılan GPS donanım modülü Şekil 4'te gösterilmiştir.





Şekil 4. GY-NEO6MV2 GPS modülü

### GSM/GPRS modülü

GSM/GPRS modülü, GPS teknolojisinden alınan konum bilgisini GSM altyapısı tarafından sağlanan GPRS servisi kullanarak web sunuculara belirli aralıklarla aktarmak için kullanılır. Ayrıca bu modül üzerine takılan bir SIM kart ile internete bağlantı sağlanabilmekte, sesli aramalar yapılabilmekte ve kısa mesaj (SMS) gönderilip alınabilmektedir. Bu çalışmada GPS modülünden gelen konum bilgileri, SIMCom SIM900 GSM/GPRS modülü ile sunucu veri tabanlarına kaydedilmektedir. SIMCom SIM900 modülü, GSM bünyesindeki frekanslarda çalışabilen çift bantlı bir yapıya sahiptir (Salim ve Idrees, 2013). Çalışmada kullanılan GSM modülü Şekil 5’te sunulmuştur.

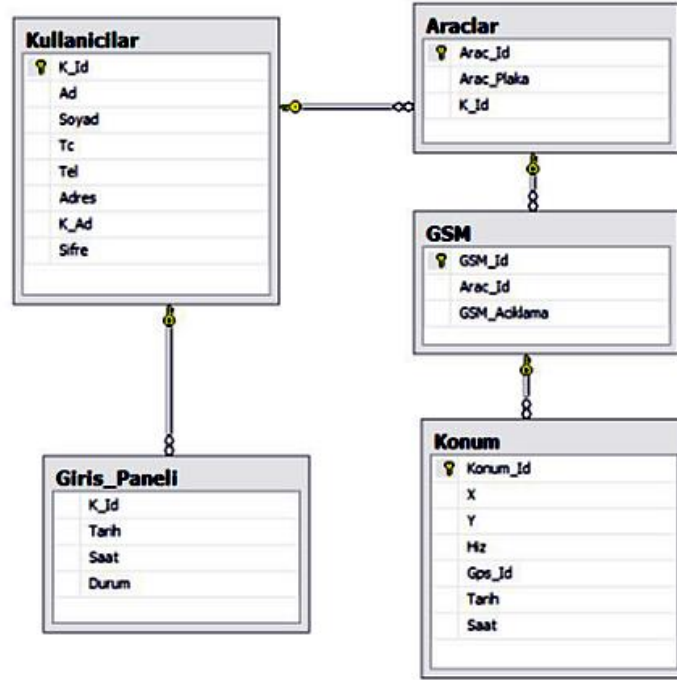


Şekil 5. SIMCom SIM900 GSM/GPRS modülünün donanımsal yapısı

### Yazılımsal Altyapı

#### Sistem veri tabanı

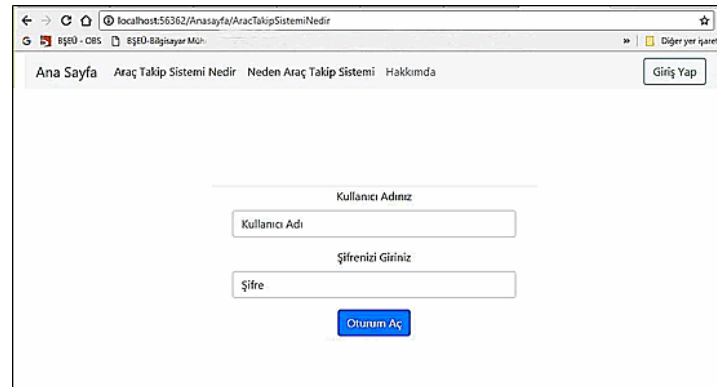
Araç takibi ve hız ölçümü için önerilen sistemde GPS modülünden alınan konum bilgilerinin ve hesaplanan hız bilgisinin mobil ve web uyumlu uygulamalar tarafından bir web servis aracılığıyla kullanılabilmesi için bir veri tabanı gerekmektedir. Bu işlemler için MS SQL Server veri tabanı yönetim sistemi ile oluşturulan veri tabanına ait ilişkiyel diyagram Şekil 6’ da gösterilmiştir.



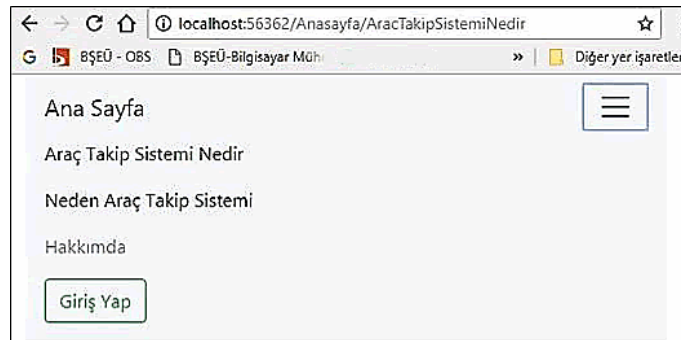
Şekil 6. MS SQL Server ile oluşturulan sisteme ait veri tabanı

#### Mobil ve masaüstü uyumlu web tabanlı takip uygulamaları

Çalışma kapsamında harita üzerinde araçların takibinin yapılabilmesi için MVC (Model-View-Controller) mimari örüntüsü ile hem masaüstü hem de mobil cihazlara uyumlu web uygulamaları geliştirilmiştir. Ayrıca geliştirilen uygulamalar bootstrap CSS altyapısı ile masaüstü, tablet, mobil cihaz ve tüm tarayıcılara uyumlu web siteleri haline getirilmiştir. Önerilen araç takip sistemi kapsamında hem masaüstü hem de mobil uyumlu web uygulamaları Şekil 7 ve Şekil 8’de sunulmuştur.



Şekil 7. MVC mimarisi ile geliştirilen masaüstü cihazlar ile uyumlu web sitesi uygulaması

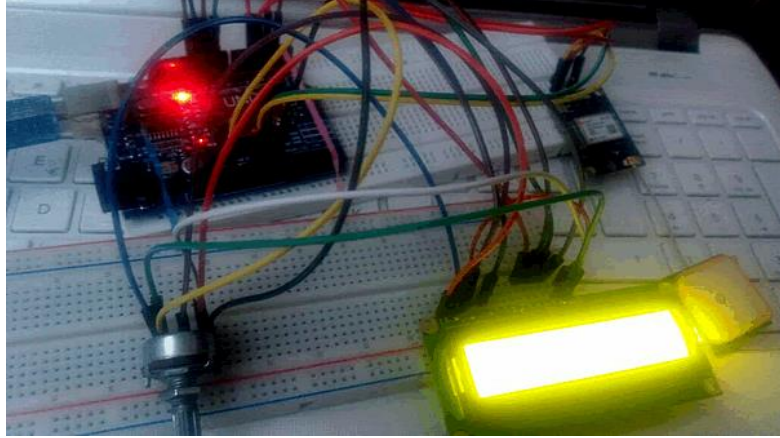


Şekil 8. MVC mimarisi ile geliştirilen mobil cihaz uyumlu web sitesi uygulaması

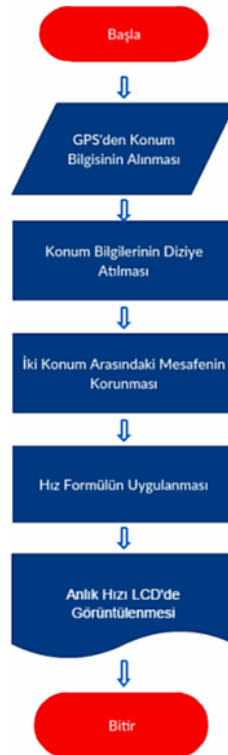
## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Araç Takip ve Hız Ölçüm Sistemi

Çalışma kapsamında, gerçek zamanlı araç takibi ve hız ölçüm sistemi için Arduino mikro kontrolcü, GPS ve GSM modülleri kullanılarak tasarlanan devrenin fiziksel bağlantılarının yapılmış hali Şekil 9'da gösterilmiştir. Aynı zamanda aracın konum bilgisinin alınması ve hız ölçümünün yapılması için oluşturulan akış diyagramı Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 9. Devrenin fiziksel bağlantılarının yapılmış hali



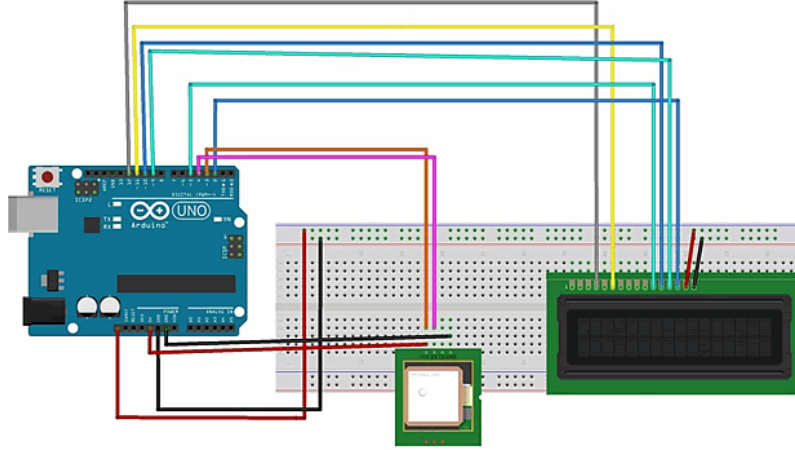
Şekil 10. Aracın konum bilgisinin alınması ve hız ölçümünün yapılması akış diyagramı

Tasarlanan sistemde ilk olarak Arduino UNO R3 mikrodenetleyicisi ile GPS modülünün fiziksel bağlantıları yapılmıştır. Daha sonrasında gerekli kod parçacıkları oluşturularak GPS modülü ile uydudan enlem ve boylam bilgileri elde edilmiştir. Alınan konum bilgisi, internete çıkışı sağlanan GSM/GPRS modülü ile masaüstü ve mobil uyumlu web uygulamalarındaki haritalar üzerinde gösterilmek amacıyla yazılan bir web servis ile http aracılığıyla veri tabanına kaydedilmiştir. Veri

tabanındaki konum bilgileri web uygulamaları tarafından alınarak belli aralıklarla aracın anlık konumu harita üzerinde işaretlenmiştir. Ayrıca uydudan alınan konum bilgileri sayesinde hareket eden aracın 5 saniye süresince aldığı mesafe ölçülerek araç hareket halinde iken anlık hızı hesaplanarak devre üzerindeki LCD ekran üzerinde gösterilmiştir.

### Araç takip sistemi

Aracın konum bilgisinin alınabilmesi için tasarlanan devrede Arduino mikrodenetleyisi, GPS modülü ve LCD ekranın bağlantıları Şekil 11'deki gibi olmalıdır. Arduino UNO R3 ile GPS modülünün pin bağlantıları ise Çizelge 1'deki gibi yapılmalıdır.



Şekil 11. Konum bilgisinin alınması için tasarlanan devre bağlantıları

Çizelge 1. Arduino UNO R3 ile GPS modülünün pin bağlantıları

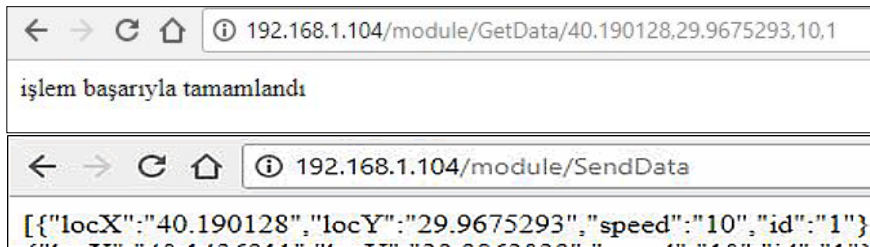
Arduino UNO R3 Pin	GPS Modül Pin
+5 V	VCC
Pin 3	Pin RX
Pin 4	Pin TX
GND	GND

Devrenin bağlantıları yapıldıktan sonra GY-NEO6MV2 GPS modülü ile Arduino mikrodenetleyicisi için yazılan uygulama yazılımı kullanılarak konum bilgileri alınmıştır. GPS modülü ile alınan konum bilgilerinin bir kısmı Şekil 12'de sunulmuştur. Alınan konum bilgisinin doğruluğu teyit edildikten sonra 1 saniye aralıkla konum bilgisinin sürekli alınmasına devam edilmektedir. Bu enlem ve boylam değerlerinin iki konum arasındaki mesafeyi ölçmek için bir dizi içerisinde saklanması sağlanmıştır. Dizi içerisine 5 saniyelik periyotlar ile yeni konum bilgisi alınmaktadır. Dizi işlemlerinde ilk giren ilk çıkar temeline dayanan kuyruk veri yapısı mantığı kullanılmıştır. Alınan ilk konum dizinin birinci ayrılan bölümünde tutulmaktadır daha sonra alınan yeni bir konum ikinci ayrılan bölümde tutulmaktadır. Periyotlar ile alınan konum bilgileri ikinci bölümden birinci bölüme aktarılıp, ikinci bölüm boş bırakılarak yeni alınan konum bilgisini almaktadır. Böylece ilk giren ilk çıkar algoritması ile bir kaydırma işlemi yapılır. Sürekli konum bilgisi yenilenerek son iki konum bilgisi bellekte saklanmaktadır.

Sats	HDOP	Enlem (deg)	Boylam (deg)	Fix Age	Zaman	Tarih	Age	GPS'den (m)	Kurs	Uzaktan Ders KartÄ±	Kare	CÄmle	SorgularÄ±	Fail			
4	214	40.172454	29.974874	237	05/19/2017	11:53:11	358	581.60	316.29	5.91	NW	2625	308.77	NW	467	2	0
4	214	40.172451	29.974863	262	05/19/2017	11:53:12	377	583.10	316.29	1.11	NW	2625	308.77	NW	859	4	0
4	214	40.172439	29.974851	266	05/19/2017	11:53:13	382	585.40	316.29	0.22	NW	2625	308.77	NW	1259	6	0
4	214	40.172435	29.974851	280	05/19/2017	11:53:14	395	587.40	316.29	0.19	NW	2625	308.77	NW	1659	8	0
4	214	40.172431	29.974849	282	05/19/2017	11:53:15	398	587.90	316.29	0.74	NW	2625	308.77	NW	2059	10	0
4	215	40.172431	29.974851	294	05/19/2017	11:53:16	409	588.40	316.29	0.24	NW	2625	308.77	NW	2485	12	0
4	215	40.172431	29.974845	301	05/19/2017	11:53:17	417	588.80	316.29	1.89	NW	2625	308.77	NW	2911	14	0
4	215	40.172435	29.974826	300	05/19/2017	11:53:18	422	589.30	310.37	7.11	ENE	2625	308.77	NW	3365	16	0

Şekil 12. GPS modülü ile konum bilgilerinin alınması

GPS modülü ile konum bilgisi alındıktan sonra bu konum bilgisinin web uygulamaları tarafından alınabilmesi için, veri tabanına kaydedilmesi gerekmektedir. Web servisler, http protokolünün kullanımını hizmet sağlayan yapılardır. Bu çalışmada da bir http link üzerinden gönderilen enlem, boylam, hız ve GSM'e ait kimlik numarasını GSM modülü ile veri tabanına kaydeden bir web servis yazılmıştır. Şekil 13'te gösterildiği gibi bilgisayarın aldığı ip adresi ile *ipadres/module/GetData/enlem,boylam,hız,kimlik adresi* çalıştırıldığında gönderilen bilgiler web servis ile MS SQL Server ile oluşturulan veri tabanına kaydedilmektedir. Web servis ile veri tabanına kaydedilen bilgiler Şekil 14'te gösterilmiştir.



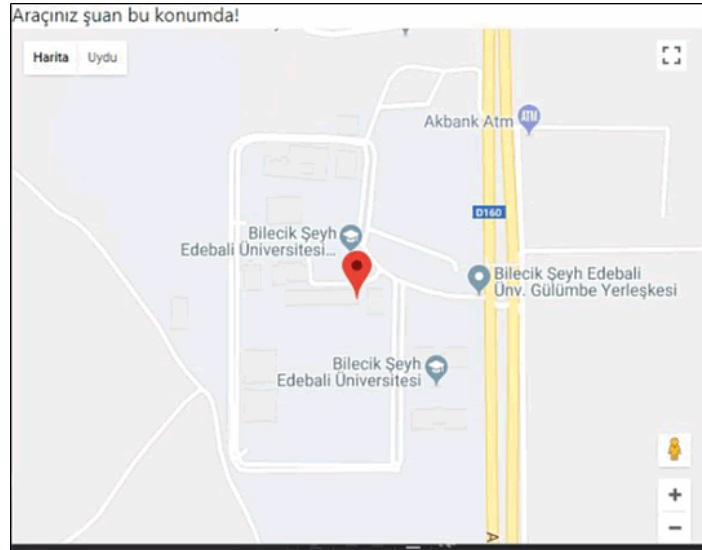
Şekil 13. Web servis ile verilerin veri tabanına gönderilmesi

ID	X	Y	Hız	Gps_Id	Tarih
15	40.1899102	29.9669259	20	1	2018-04-27 02:36:25.767
16	40.190128	29.9675293	10	1	2018-04-27 02:40:25.010

Şekil 14. Web servis ile verilerin veri tabanına kaydedilmesi

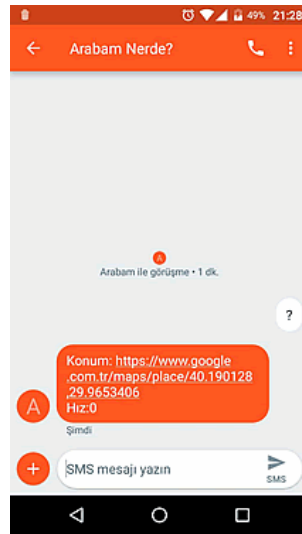
Araçtan GPS modülü ile alınan konum bilgisi GSM modülü ve web servis aracılığıyla veri tabanına kaydedildikten sonra mobil ve masaüstü uyumlu web uygulamaları üzerindeki Google haritalar üzerinde işaretlenmektedir. Mobil ve masaüstü uyumlu web uygulamalarında kullanıcı girişi yapıldıktan sonra Şekil 15'te gösterildiği gibi alınan bir konuma göre harita üzerinde aracın konumunun işaretlenmesi gösterilmiştir.





Şekil 15. Araç konumunun Google harita üzerinde işaretlenmesi

Geliştirilen sistemde, ayrıca aracın konumu ile ilgili olarak kullanıcıya Şekil 16’ da olduğu gibi istenirse belli zaman aralıklarında otomatik olarak, istenirse GSM/GPRS modülüne “Arabam Nerede?” sorusu gönderildiğinde aracın konumu kısa mesaj da (SMS) iletebilmektedir.



Şekil 16. Aracın konumu ile ilgili kullanıcıya SMS gönderilmesi

### Araç hız ölçümü

Konumu belirlenen bir araçta hız ölçümü yapabilmek için, hareket halindeki bir aracın ilerlediği mesafenin ölçülmesi gerekmektedir. Bunun için aracın son bulunduğu iki konum arasındaki mesafenin ölçümünün yapılması sağlanmalıdır. Bunun için Eşitlik 1’de verilen Öklid mesafe ölçümünden yararlanılmıştır. Bu eşitlikte  $d$  iki konum arasındaki mesafenin ölçümünü göstermektedir.

$$d = \sqrt{(\text{Son Enlem} - \text{ilk Enlem})^2 + (\text{Son Boylam} - \text{ilk Boylam})^2} \quad (1)$$

Hareket halinde sürekli değişen konum bilgilerinin sayesinde ölçülen mesafe bilgileri ile aracın kat edilen yol bilgisi ve zaman bilgisi (5 saniye) ile hareket halindeki aracın o anki hız bilgisine ulaşılmıştır. Eşitlik 2’de verildiği gibi aracın hızı, iki konum arası hesaplanan mesafesinin periyodik konum bilgisinin alınma süresine bölünerek hesaplanmaktadır. Bu eşitlikte  $V$  araç hızını temsil etmektedir.

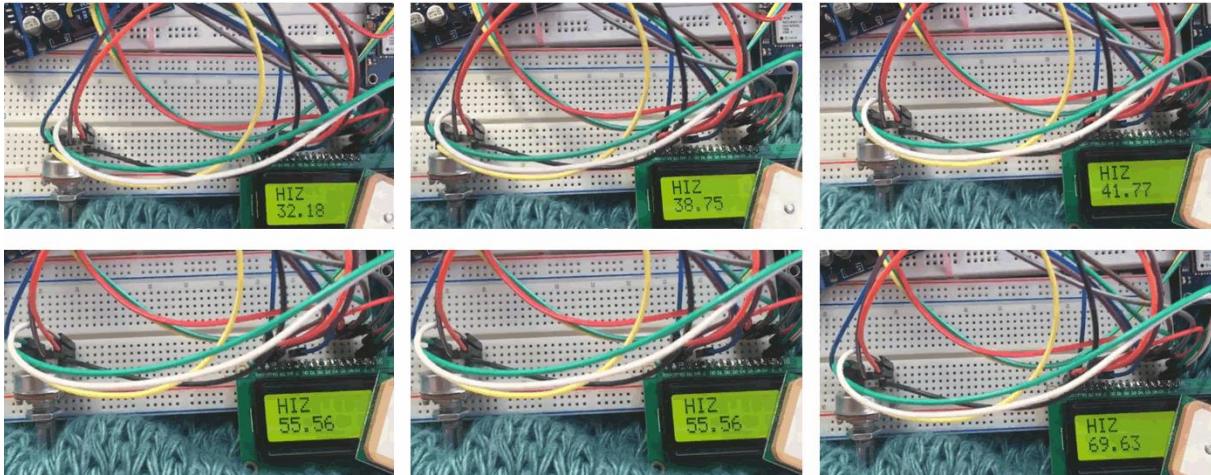
## Gerçek Zamanlı Araç Hız Ölçümü ve Takip Sistemi Tasarımı

$$V = \frac{\text{iki konum arası mesafe (d)}}{\text{zaman (periyodik konum alma süresi)}} \quad (2)$$

Arduino UNO R3 ile GPS modülünden alınan konum bilgilerine göre aracın aldığı mesafe ve gerçek zamanlı olarak hızının hesaplanması ile ilgili sonuçlar Şekil 17’ de sunulmuştur. Tasarlanan devre ile LCD ekran üzerinde görüldüğü gibi araç içerisinde bir aracın gerçek zamanlı olarak hız ölçüm sonuçları Şekil 18’ de sunulmuştur.

Sats	HDOP	Enlem (deg)	Boylam (deg)	Fix	Age	Zaman	Tarih	Age	GPS'den	Kurs	Uzaktan Ders	KartA	Kare	CÄeme	SorgularA	Fail					
													---	HÄzÄ	KartÄ	--	to London	----	RK	RK	
													63	0			1				
LAT[0]=	*****	LAT[1]=	*****	LNG[0]=	*****	LNG[1]=	*****	MESAFE=	*****	HIZ=	*****										
7	117	40.171936	29.974922	342	05/19/2017	12:35:55	466	606.70	135.85	59.47	W	2625	308.77	NW	2478	10	1				
LAT[0]=	0.000000	LAT[1]=	40.171936	LNG[0]=	0.000000	LNG[1]=	0.000000	MESAFE=	0.000000	HIZ=	0.000000										
7	117	40.171344	29.975496	357	05/19/2017	12:36:00	481	609.40	147.75	59.54	NNE	2625	308.77	NW	4893	20	1				
LAT[0]=	40.171936	LAT[1]=	40.171344	LNG[0]=	29.974922	LNG[1]=	29.974922	MESAFE=	0.000824	HIZ=	59.376411										
6	165	40.170703	29.975976	379	05/19/2017	12:36:05	504	612.40	153.68	59.17	WSW	2625	308.77	NW	7288	30	1				
LAT[0]=	40.171344	LAT[1]=	40.170703	LNG[0]=	29.975496	LNG[1]=	29.975496	MESAFE=	0.000801	HIZ=	57.715160										
7	117	40.170032	29.976333	390	05/19/2017	12:36:10	514	613.70	160.07	53.62	SSE	2625	308.77	NW	9693	40	1				
LAT[0]=	40.170703	LAT[1]=	40.170032	LNG[0]=	29.975976	LNG[1]=	29.975976	MESAFE=	0.000760	HIZ=	54.772895										
6	164	40.169376	29.976615	407	05/19/2017	12:36:15	531	613.30	166.20	57.32	ENE	2625	308.77	NW	12086	50	1				
LAT[0]=	40.170032	LAT[1]=	40.169376	LNG[0]=	29.976333	LNG[1]=	29.976333	MESAFE=	0.000714	HIZ=	51.460807										
7	117	40.168724	29.976734	418	05/19/2017	12:36:20	541	611.00	176.10	49.39	NRW	2625	308.77	NW	14491	60	1				
LAT[0]=	40.169376	LAT[1]=	40.168724	LNG[0]=	29.976615	LNG[1]=	29.976615	MESAFE=	0.000663	HIZ=	47.762657										
7	117	40.168106	29.976774	436	05/19/2017	12:36:25	560	606.00	175.93	50.50	NW	2625	308.78	NW	16914	70	1				
LAT[0]=	40.168724	LAT[1]=	40.168106	LNG[0]=	29.976734	LNG[1]=	29.976734	MESAFE=	0.000619	HIZ=	44.616546										
7	117	40.167449	29.976833	449	05/19/2017	12:36:30	573	601.50	176.23	53.02	NRW	2625	308.78	NW	19331	80	1				
LAT[0]=	40.168106	LAT[1]=	40.167449	LNG[0]=	29.976774	LNG[1]=	29.976774	MESAFE=	0.000659	HIZ=	47.463024										

Şekil 17. Gerçek zamanlı olarak aracın hız bilgisinin hesaplanması



Şekil 18. Tasarlanan devre üzerinde gerçek zamanlı araç hızının ölçümü (ölçülen hızın birimi: km/s)

Çizelge 2’de aracın gerçek hızı ve tasarlanan sistem ile yapılan hız ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlardan da görülebileceği gibi ölçülen hız değeri ile aracın gerçek hız değerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Çalışmada, LCD ekranda her bir hız ölçüm değeri 5 saniye tutulmaktadır Araç hız ölçüm testleri, gerçek zamanlı olarak araç içerisinde 10 kez yapılmıştır. Her bir test işleminde benzer ölçümlerin yapıldığı görülmüştür. Bu test işlemlerinde ölçülen son 8 farklı hız sonucu karşılaştırmasına göre, iki hız değerinin arasında mutlak ortalama hata 1.51 km/s olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, önerilen sistemde ortalama karesel hataları gösteren ve Eşitlik (3)’e göre hesaplanan RMSE (Root Mean Squared Error) değeri ise 1.87 olarak bulunmuştur. Ortalama hataların belirlenmesinde önemli bir kriter olan RMSE eşitliğinde N veri sayısını,  $v_1$  ve  $v_2$  ise bir önceki ve bir sonraki hızları temsil etmektedir.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_1 - v_2)^2} \quad (3)$$

Çizelge 2. Aracın gerçek hızı ve tasarlanan sistem ile yapılan hız ölçüm sonuçları

Aracın Gerçek Hızı (km/s)	Önerilen Sistemle Hesaplanan Hız (km/s)	Hata Oranı (km/s)
0	0	0
10	8.44	-1.56
20	19.51	-0.49
30	32.04	+2.04
35	35.24	+0.24
40	41.77	+1.77
50	53.19	+3.19
60	62.81	+2.81
<b> Mutlak Ortalama Hata </b>		<b>1.51</b>
<b>RMSE</b>		<b>1.87</b>

Her ne kadar literatürde bulunan araç hız ölçüm sistemlerinin, benzer altyapılar ve yöntemlerle hız ölçümü yapmadıkları için başarımlarını karşılaştırmalarının yapılması zor olsa da, bu çalışmada önerilen yöntem ve literatürde araç hız ölçümü için önerilen bazı çalışmaların kıyaslaması Çizelge 3'te sunulmuştur. Buradan da görülebileceği gibi, önerilen çalışma araç hız ölçümü ile ortaya çıkan hata değerleri kabul edilebilir düzeyde olduğu söylenebilir.

Çizelge 3. Araç hız ölçümü için önerilen literatür çalışmalarının karşılaştırılması

Çalışma	Ortalama Hata (km/s)	RMSE (km/h)	Maksimum Hata Tolerans Aralığı (km/s)
Tang vd. (Tang ve ark., 2018)	Belirtilmemiş	6.59	Belirtilmemiş
Luvizon vd. (Luvizon ve ark., 2016)	-0.5	1.36	[-4.68, +6.00]
<b>Önerilen sistem</b>	<b>1.51</b>	<b>1.87</b>	<b>[-1.56, +3.19]</b>

GSM/GPRS teknolojisi çalışmamızda, kullanıcıların SMS ile bilgilendirilmesi ve aracın elde edilen hız, konum gibi bilgilerinin web ve mobil uygulama yazılımlarında gösterilmek üzere, veri tabanına kaydedilmesi için kullanılmaktadır. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, verilerin işlenmesinde kuyruklama tekniği kullanılmaktadır. GSM şebekesinin olmadığı durumlarda veriler kuyrukta tutulmakta ve GSM erişimleri sağlandığı zaman veri tabanına kayıtları sağlanmaktadır. Yine de bu durum bir bellek kullanımı gerektirdiği için, GSM şebekesinin çok uzun süre olmadığı durumlarda bellek sıkıntısını ortaya çıkarabilir.

## SONUÇ

Bu çalışmada, GSM/GPRS ve GPS teknolojileri kullanılarak her zaman, her yerden ulaşılabilir şekilde kullanılabilir düşük maliyetli ve kolay adapte edilebilir bir araç takip ve hız ölçüm sistemi geliştirilmiştir. Yürütülen test çalışmalarında, geliştirilen gerçek zamanlı araç takip sisteminin özellik, işlevsellik ve maliyet bakımından mevcut çözümlerle karşılaştırıldığında daha avantajlı bir altyapı sunduğu görülmüştür.

Çalışmada, aracın takibi ve hız ölçümünün yapılabilmesi için, araç içine yerleştirilebilecek yapıda olan Arduino mikrodenetleyici kontrollü bir devre tasarlanmıştır. Böylece, aracın konum ve hız bilgilerinin belirli zaman aralıklarında web sunucularına aktarılması sağlanmıştır. Sunuculara aktarılan bilgiler kullanılarak, geliştirilen sistem ile takip edilen araçların konumları, hızları, hareketleri ve duruş/kalkışları izlenebilmektedir. Bunun yanında, tasarlanan araç takip sisteminde gerçek zamanlı olarak aracın hız bilgisi alınabilmekte ve konum bilgileri ile birlikte geliştirilen bir web servis



aracılığıyla veri tabanında saklanmaktadır. Sistemde, aracın anlık konumunun takibi için MVC mimarisine dayalı hem masaüstü hem de mobil cihazlarla uyumlu olacak şekilde web tabanlı uygulamalar geliştirilerek, yer ve zaman kısıtları olmadan aracın konumu harita üzerinde gerçek zamanlı olarak izlenebilmesi sağlanmıştır. Ek olarak, önerilen sistem ile aracın tam konum bilgisi belirlendikten sonra, aracın konumu ve hız bilgisi gerekli hallerde araç sahibine/kullanıcıya SMS olarak ulaştırılabilmektedir.

Geliştirilen araç takip ve hız ölçüm sisteminde yürütülen test işlemlerinde, hareket halindeki bir araç içerisinde gerçek zamanlı olarak gerçekleştirilen 8 farklı hız değerinin ölçüm sonucu karşılaştırmasına göre, önerilen sistem ile ölçülen iki hız değerinin arasında mutlak ortalama hata 1.51 km/s olarak hesaplanmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda, araçların takibi için gelişmiş kullanıcı arayüzüne mobil uygulamalar gibi daha fazla servisin entegrasyonu sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

- Al-Khedher MA, 2012. Hybrid GPS-GSM localization of automobile tracking system. arXiv preprint arXiv:1201.2630.
- Almomani I M, Alkhalil NY, Ahmad EM, Jodeh RM, 2011. Ubiquitous GPS vehicle tracking and management system. IEEE Jordan Conference on Applied Electrical Engineering and Computing Technologies (AEECT), 6-8 December 2012, Jordan.
- Anandhalli M., Baligar VP, 2018. A novel approach in real-time vehicle detection and tracking using Raspberry Pi. Alexandria engineering journal, 57(3):1597-1607.
- Chadil N, Russameesawang A, Keeratiwintakorn P, 2008. Real-time tracking management system using GPS, GPRS and Google earth. 5th International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology, 14-17 May 2008, Thailand.
- Cui Y, Xu H, Wu J, Sun Y, Zhao J, 2019. Automatic Vehicle Tracking with Roadside LiDAR Data for the Connected-Vehicles System. IEEE Intelligent Systems, 45-51.
- Dandil E, Gültekin S, 2017. Web Service-based Automation System for Duration Scheduling and Remote Control of Traffic Signal Lights. International Conference on Computer Science and Engineering (UBMK), 5-8 October 2017, Turkey.
- Ferdoush S, Li X, 2014. Wireless sensor network system design using Raspberry Pi and Arduino for environmental monitoring applications. Procedia Computer Science, 34: 103-110.
- Lau E C-W, 2013. Simple bus tracking system. Journal of Advanced Computer Science and Technology Research, 3(1).
- Lee S, Tewolde G, Kwon J, 2014. Design and implementation of vehicle tracking system using GPS/GSM/GPRS technology and smartphone application. IEEE world forum on internet of things (WF-IoT), 6-8 March 2014, South Korea.
- Luvizon DC, Nassu BT, Minetto R, 2016. A video-based system for vehicle speed measurement in urban roadways, IEEE Trans. Intell. Transp. Syst., 18 (6):1393-1404.
- Muruganandham PM, Mukesh R, 2010. Real time web based vehicle tracking using GPS. World Academy of Science, Engineering and Technology, 61(1): 91-99.
- Özerdem MS, Cengiz R, 2018. GSM Tabanlı Çoklu Takip Sistem Uygulaması. DÜMF Mühendislik Dergisi, 9(1): 153-160.
- Ramadan MN, Al-Khedher MA, Al-Kheder SA, 2012. Intelligent anti-theft and tracking system for automobiles. International Journal of Machine Learning and Computing, 2(1): 83.
- Ramani R, Valarmathy S, SuthanthiraVanitha N, Selvaraju S, Thiruppathi M, Thangam R, 2013. Vehicle tracking and locking system based on GSM and GPS. IJ Intelligent systems and Applications, 9: 86-93.
- Salim KA, Idrees IM, 2013. Design and Implementation of Web-Based GPS-GPRS Vehicle Tracking System. International Journal of Computer Science Engineering & Technology, 3(12).

- Tang Z, Wang G, Xiao H, Zheng A, Hwang J-N, 2018. Single-camera and inter-camera vehicle tracking and 3D speed estimation based on fusion of visual and semantic features,' IEEE Conf. Comput. Vis. Pattern Recognit. Workshops, pp. 108\_115.
- Tarapiah S, Atalla S, AbuHania R, 2013. Smart on-board transportation management system using gps/gsm/gprs technologies to reduce traffic violation in developing countries. International Journal of Digital Information and Wireless Communications (IJDIWC), 3(4): 96-105.
- Tercan E, Beşdok E, 2018. Trafik Kazalarına Etki Eden Faktörler Arasındaki İlişkilerin TBA Biplot Analiz Yöntemi İle Değerlendirilmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8(1):103-111.
- Zein Y, Darwiche M, Mokhiamar O, 2018. GPS tracking system for autonomous vehicles. Alexandria engineering journal, 57(4): 3127-3137.
- Wang X, Xu L, Sun H, Xin J, Zheng N, 2016. On-road vehicle detection and tracking using MMW radar and monovision fusion.IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems,17(7):2075-2084.

## Bitlis İli Ceviz Yetiştiriciliği Yapılan Tarım Alanlarında Görülen Ceviz Antraknozu (*Ophiognomonia leptostyla*) Hastalığının Morfolojik ve Moleküler Karakterizasyonu

İbrahim KOÇ<sup>1\*</sup>, Ali ÇELİK<sup>2</sup>, Emre DEMİRER DURAK<sup>3</sup>, İbrahim DEMİR<sup>4</sup>,  
Serkan BAYMAN<sup>5</sup>, Hamit MİRTAĞIOĞLU<sup>6</sup>, Semra DEMİR<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bitlis, ceviz üretiminde ülkemizde öne çıkan illerimiz arasında yer almaktadır. Ceviz insan beslenmesi açısından oldukça yüksek besin değerlerine sahiptir. Ceviz antraknozu (*Ophiognomonia leptostyla*) hastalığı dünyada olduğu gibi ülkemizde de cevizin en önemli fungal hastalıkları arasında yer almaktadır. Bu çalışmada Bitlis il genelinde (Adilcevaz, Ahlat, Güroymak, Hizan, Merkez, Mutki ve Tatvan) sürveyler yapılmış ve gözle görülür semptomların çıkış zamanının Haziran sonu (Temmuz başı) olduğu gözlenmiştir. Bahsi geçen ceviz üretimi yapılan alanlardan hastalık etmeninin kültür ortamına izolasyonu yapılmış olup, besi ortamında meydana getirdiği kolonial özelliklere göre hastalık etmeni morfolojik olarak doğrulanmıştır. Ayrıca gelişen kolonilerden DNA izolasyonu yapılarak etmene ait ITS (Internal Transcribed Spacer) bölgeleri PCR ile çoğaltılmıştır. PCR sonucu elde edilen yaklaşık 560 bp uzunluğundaki ampliconlar dizilenmiştir. Etmenin ITS bölgesine ait diziler diğer dünya izolatları dikkate alınarak “Blastn” analizine tabi tutulmuş ve Genbank veri tabanına erişim numaraları (MK685678 ve MK685679) altında kaydedilmiştir. Çalışma ülkemizde hastalık etmeninin moleküler düzeyde incelendiği ilk araştırma özelliğindedir.

**Anahtar Kelimeler:** Antraknoz, Bitlis, ceviz, *Ophiognomonia leptostyla*

## Morphological and Molecular Characterization of Walnut Anthracnose (*Ophiognomonia leptostyla*) Disease in Walnut Growing Areas of Bitlis Province

**ABSTRACT:** Bitlis is an important province for walnut production in Turkey. Walnut has a very high nutritional value in terms of human diets. Walnut anthracnose (*Ophiognomonia leptostyla*) is one of the most important fungal diseases of walnut in Turkey as in the world. In this study, the surveys were carried out in the provinces of Bitlis (Adilcevaz, Ahlat, Güroymak, Hizan, Merkez, Mutki, and Tatvan). The symptoms were observed towards the end of June (beginning of July). According to the colonial characteristics on PDA, the pathogen was morphologically identified. In addition, ITS (Internal Transcribed Spacer) regions of the pathogen isolates were amplified and then approximately 560 bp amplicons were sequenced. The sequences of the ITS region of the isolates were subjected to “Blastn” analysis according to the reference data in the world and deposited in Genbank database with (MK685678 and MK685679) accession numbers. This is the first study of walnut anthracnose examined at the molecular level in Turkey.

**Keywords:** Bitlis, walnut, anthracnose, *Ophiognomonia leptostyla*.

<sup>1</sup> İbrahim KOÇ (Orcid ID: 0000-0003-0803-6801), Bitlis Eren Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitlis, Türkiye

<sup>2</sup> Ali ÇELİK (Orcid ID: 0000-0002-5836-8030), Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Bolu, Türkiye

<sup>3</sup> Emre DEMİRER DURAK (Orcid ID: 0000-0001-5757-6332), Semra DEMİR (Orcid ID: 0000-0001-2345-6789), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Van, Türkiye

<sup>4</sup> İbrahim DEMİR (Orcid ID: 0000-0003-1533-556X), Bitlis Eren Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Bitlis, Türkiye

<sup>5</sup> Serkan BAYMAN (Orcid ID: 0000-0002-4573-8688), Dicle Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

<sup>6</sup> Hamit MİRTAĞIOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-2952-9584), Bitlis Eren Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, Bitlis, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İbrahim KOÇ, e-mail: ibrahimkoc47@gmail.com

\* Bu çalışma, Bitlis Eren Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeler Birimince (BEBAP 2018.01) desteklenmiştir.

## GİRİŞ

Türkiye, bağ-bahçe ürünlerinin üretimi, tüketimi ve ticareti yönünden önemli ülkeler arasında yer alır ve birçok meyve çeşidinin olduğu gibi cevizin de yetiştirilebildiği uygun ekolojiye sahiptir. Dünya ceviz üretiminde Türkiye, ABD ve Çin'den sonra üçüncü sırada yerini almakta, ağaç başına verim 33-37 kg arasında değişmektedir. Bahçe, aşılı ceviz fidanları ile tesis edildiği takdirde aşısızlara göre verimde %50-60 oranında artış sağlanabilmektedir (Anonim, 2019). TÜİK 2016 yılı verilerine göre ülkemizin hemen hemen her bölgesinde ceviz tarımı yapılmakta olup özellikle Bitlis ili 31.610 da alanda yapılan ceviz üretimi ile ön plana çıkmaktadır (Anonim, 2018a). Ceviz yetiştiriciliğinde çokça görülen hastalık ve zararlıların antraknoz, karaleke (ceviz yanıklığı) ve ceviz iç kurdu olduğu bildirilmiştir (Anonim, 2019). Ceviz antraknozu [*Ophiognomonina leptostyla* (Fr.) Sogonov], Avrupa'da 1815'te ilk kez rapor edilen, ceviz yetiştiriciliğinin yapıldığı çoğu yerde yaygın olarak görülen ve ciddi kayıplara yol açabilen bir hastalıktır (Belisario ve ark., 2008). Antraknoz, Akdeniz ülkelerinde, ceviz bahçelerinde ve kereste plantasyonlarında en etkili hastalıklardan biri olarak görülmektedir (Belisario, 2005). Ülkemizde de cevizin en önemli fungal hastalıklarından biri ceviz antraknozu olup, özellikle ilkbaharın çok yağışlı, yazların ise az yağışlı olduğu dönemlerde önemli düzeyde ekonomik zararlara neden olabilmektedir. Bu hastalığın belirtileri ağacın yaprak, meyve ve genç sürgünlerinde görülebilmektedir. Yapılan bir çalışmada, yapraklarda kahve renkli nekrotik dokular üzerinde konsantrik daireler şeklindeki aservuluslar makroskobik olarak tespit edilmiştir. Sürvey alanlarının %100'ün de yoğunlukları farklı olarak bu hastalığa rastlanılmış ve kuruma etkenlerinden biri olarak ifade edilmiştir (Gökçe ve ark., 2011). Patojenin enfeksiyonu sonucunda yapraklar, sürgünler, dallar ve meyve saldırıya uğramakta, ilerleyen salgınlarda bitkinin tamamen ölümü gerçekleşebilmektedir. Enfekte bitki dokusunda koyu kahverengiden siyah yuvarlak şekline dönebilen noktalar oluşur. Özellikle vejetasyon sonlarına doğru lekeler, daha büyük nekrotik alanlar oluşturmak üzere birleşmektedirler (Belisario ve ark., 2001). Nekrotik lekeler yaprak, dallar ve kabuklarda görülür. Hastalıklı olgunlaşmamış meyveler normal şekilde gelişmez ve erken düşebilir (Nelly ve Black, 1976). *O. leptostyla* genellikle yapraklarda askokarp, nadiren dallar ve meyve lezyonlarında miselyum oluşturur. Primer enfeksiyonlar başta askosporlar olmak üzere erken ilkbaharda yeni vejetasyonda ortaya çıkar. Sporlar ve kolonizasyon yaprak yüzeyinde konsantrik halkalar halinde yer almakta olup, büyüme mevsimi boyunca birkaç ikincil döngü meydana gelir (Belisario ve ark., 2001). Çorum ilinin Oğuzlar ilçesi ülkemizin önemli ceviz üretim bölgelerinden olup, 2005-2011'te bir ceviz bahçesinde, yürütülen çalışmada hastalığın mücadelesine yönelik biyolojik parametreler tespit edilmiştir (Uzunok ve Kurbetli, 2017). İran'dan toplanan *O. leptostyla* popülasyonlarının moleküler RAPD (Random Amplified Polymorphic DNA) ve ISSR (Inter Simple Sequence Repeats) verileri ile nicel ve nitel morfolojik ve patolojik özellik ilişkileri aşamalı çoklu analiz regresyonu ile analiz edilmiştir. RAPD-12 ve RAPD-211 vermiş oldukları bant sayıları bakımından oldukça başarılı bulunmuştur. ISSR'lerin, RAPD'lere göre daha az korelasyona sahip olduğu rapor edilmiştir (Jamshidi, 2012). İran'ın kuzeybatısında toplanan 75 *O. leptostyla* izolatının genetik çeşitliliği RAPD ve ISSR primerleri ile incelenmiştir. RAPD primeri ile çalışılan izolatlarda ISSR'lerden daha fazla polimorfizm ortaya koymuş ancak daha az bant üretilmiştir. Popülasyon analizi, komşu iller arasında genetik bir ilişki tespit etmiş; ancak Tahran ve Batı Azerbaycan'daki makul mesafedeki izolatlar, RAPD ve ISSR primerleri ile elde edilen sonuçlara göre daha yakın görülmüştür. Her iki markörün de, genetik varyasyon tespitinde başarılı olduğu görülmüştür (Jamshidi ve Zare, 2012). İran'ın kuzeybatı bölgesinden toplanan 16 *O. leptostyla* izolatı üzerinde gerçekleştirilen başka bir çalışmada ITS amplifikasyonu, ITS1 ve ITS4 primerler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve diziler analiz edilmiştir. ITS sekanslarına dayanılarak yapılan filogenetik ağaçlar,

İran izolatlarının tamamının, *Juglans regia*'dan izole edilen *O. leptostyla* izolatları ile aynı grupta yer aldığını göstermiştir (Jamshidi ve Zare, 2012). Yapılan başka bir çalışmada, Gnomoniaceae içerisinde yer alan 322 izolat için, ITS sekansları üretilmiştir (Sogonov ve ark., 2008).

Bu çalışmada Türkiye'nin önemli ceviz üretim bölgesi olan Bitlis yöresinde ceviz antraknozu hastalığı etmeni için sürveyler yapılmış, hastalık çıkışı gözlenmiş, patojen izolasyonu gerçekleştirilmiş ve ITS bölge sekans dizileri elde edilmiştir. Söz konusu çalışma ülkemiz antraknoz izolatlarına ait ilk ITS verilerinin elde edilmesi ve literatüre kazandırılması özelliğini taşımaktadır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Sürveyler

TÜİK 2016 verilerine göre Bitlis ili ve ilçelerinin ceviz yetiştiriciliği bakımından ayrıntılı üretim verileri Çizelge 1'de verilmiştir. 2018 Mayıs-Ağustos ayları arasında söz konusu yerlere sürveyler düzenlenmiş ve hastalıkla bulaşık bitki materyalleri toplanmıştır. Hastalıkla bulaşık olduğu düşünülen bitki materyalleri lokasyon ve koordinat bilgileri yazılarak toplanmıştır. Toplanan materyal Bitlis Eren Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama laboratuvarına getirilerek izolasyon için kullanılmıştır. Toplanan bir kısım materyal soğuk zincir yoluyla Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü'ne izolasyon için gönderilmiştir.

**Çizelge 1.** Bitlis ili ceviz üretim verileri (Anonim, 2018a)

Yer	Meyve Verecek Yaşta Ağaç Sayısı	Meyve Vermeyen Yaşta Ağaç Sayısı	Toplam Alan (Da)	Verim (kg/ağaç)	*Bölgeden alınan minimum izolat sayısı
Adilcevaz	49300	48700	9000	26	49
Ahlat	15200	5200	4000	42	15
Güroymak	2425	8200	1010	43	3
Hizan	55000	40000	10000	9	55
Merkez	4800	2540	650	28	5
Mutki	24700	27000	5000	22	24
Tatvan	9100	18000	1950	26	9

\*Toplanan minimum örnek sayısı meyve verecek yaşta olan ağaç sayısının 1/1000' i olarak hesaplanmıştır.

### Patojenin Dokulardan İzolasyonu ve Morfolojik Karakterizasyonu

Araziden toplanan ve hastalıkla bulaşık olduğu düşünülen bitki materyalinden patojenin izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Patojenin bitki dokularından izolasyonu Jamshidi ve Salahi (2008)'e göre yapılmıştır. Bu maksatla sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

1. Hastalıkla bulaşık bitki kısmından, enfekteli ve sağlıklı bitki dokusunu kapsayacak şekilde yaklaşık 5-6 mm çapında kesitler alınmıştır.
2. Alınan kesitler %70 etil alkol içerisinde 1 dak. bekletilmiş ve 4 defa steril saf sudan geçirilmiştir.
3. Elde edilen kesitler steril bistüri yardımıyla 2-3 parçaya ayrılarak içerisinde steril saf su bulunan 1.5 ml eppendorf tüplere aktarılmıştır.
4. Bitki parçalarının yer aldığı eppendorf tüpler 20 sn süre ile vortekslenmiştir.
5. Elde edilen karışım %2'lik water agar (WA, MERCK, Katalog No: 101614) ortamına steril pipet uçları vasıtasıyla ve otomatik pipetlerle aktarılmıştır.
6. WA ortamında 48 saatlik gelişim sonrasında çimlenen sporlar, litrede 7 g yulaf unu ihtiva eden patates dekstroz agar (PDA, MERCK, 39 gr/L) ortamına aktarılmıştır.
7. Gelişen kolonilerden Sogonov ve ark. (2008)'e göre morfolojik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.



İzolatların morfolojik karakterizasyonu makroskobik ve mikroskobik özelliklerine göre yapılmıştır. Fungusun gelişimi ve konidi üretmesi oldukça yavaş olduğu için izolatlar besiyerlerinde yaklaşık bir ay inkübe edilmişlerdir. Makroskobik teşhis için PDA'da 25 °C'de inkübasyona bırakılan izolatların besiyerindeki koloni gelişimlerine ve morfolojik özelliklerine bakılmıştır. Mikroskobik teşhis de izolatların WA'da 25 °C'de geliştirildikten sonra binoküler mikroskop kullanılarak konidi özelliklerine göre yapılmıştır.

## Patojenin Moleküler Karakterizasyonu

### DNA izolasyonu

DNA izolasyonunda iki farklı yöntem denenmiştir.

I. yöntem, proje kapsamında ticari firmalardan alınan DNA izolasyon kitleri ile gerçekleştirilmiş olup, 10 günlük patojen kolonial gelişiminden steril bistüriler ile kazınan miselyum kitleleri üzerinden firmanın talimatları doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

II. yöntem Anonim (2018b)'e göre yapılmıştır. Buna göre ;

1. 10 günlük kolonilerden yaklaşık 250 mg misel steril bistüriler yardımıyla kazınıp steril eppendorf tüplere alınmıştır.
2. 65 °C'ye kadar önceden ısıtılmış 700 µL taze karışım solüsyonu misel bulunan eppendorf tüplere ilave edilmiştir.
3. Oluşan karışım 65 °C'de 1 saat süreyle inkübe edilmiş (30 dakika daha uzatılarak), tüpleri her 20 dakikada bir ters düz etmek suretiyle homojeniasyon sağlanmıştır.
4. Elde edilen karışıma 700 µL klorofom/isoamylalkol (24:1) eklenmiş ve karıştırılmıştır.
5. Oda sıcaklığında 20 dk, 10000 g'de santrifüj edilmiştir.
6. Üst faz yeni bir tüpe alınmış ve üzerine eşit hacimde soğuk isopropanol ilave edilmiştir.
7. Tüpler ters düz edilmek suretiyle karıştırılmış ve nükleik asitler gözle görünür hale gelmiştir.
8. Elde edilen karışım 30 dk 10000 g'de santifrüj edilmiştir.
9. Süpernatant dökülmüş ve oluşan pellet 2 ml %70'lik alkolle yıkanmıştır.
10. Alkol dökülmüş ve pellet saf suda çözülüp Nanodropta kalitesi ölçülmüştür.
11. Ölçülen DNA -20 °C'de muhafaza edilmiştir.

### PCR çalışmaları

PCR reaksiyonu 25 µL hacimde, 50 ng genomik DNA, her primerden 12.5 pmol Taq DNA Polymerase 2x Master Mix (Ampliqon Denmark, Katalog No: A180301) ile gerçekleştirilmiştir. ITS bölgesi amplifikasyonu için PCR programı 94 °C'de 5 dak (başlangıç denatürasyonu), 94 °C'de 40 s, 50 °C'de 50 s, 72 °C'de 2 dak (35 döngü) ve 72 °C'de 10 dak olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon sonucunda 516 bp büyüklüğünde bir bant elde edilmiştir (Şekil 2, 3).

### Elektroforez çalışmaları

Elde edilen amplifikasyon ürünlerinin görülebilmesi için %1.5 (w/v)'lik agaroz jel elektroforezi yöntemi kullanılmıştır. Uygun miktarda agaroz tampon çözelti içerisinde mikrodalga fırın yardımıyla çözülmüş ve yaklaşık 50 °C sıcaklığa soğuyunca jel karışımı jel kasetine dökülerek katılaşmaya kadar bekletilmiştir. Çoğaltılan PCR ürünleri, oluşan kuyucuklara 7 µL eklenerek, 120 V'da 45 dk yürütülmüş, işlem tamamlanınca jel ethidium bromide (0.5 µg/ml) içinde bekletilmiş ve jel görüntüleme cihazında jelin görüntüsü alınmıştır (Galitelli ve Minafra, 1994).

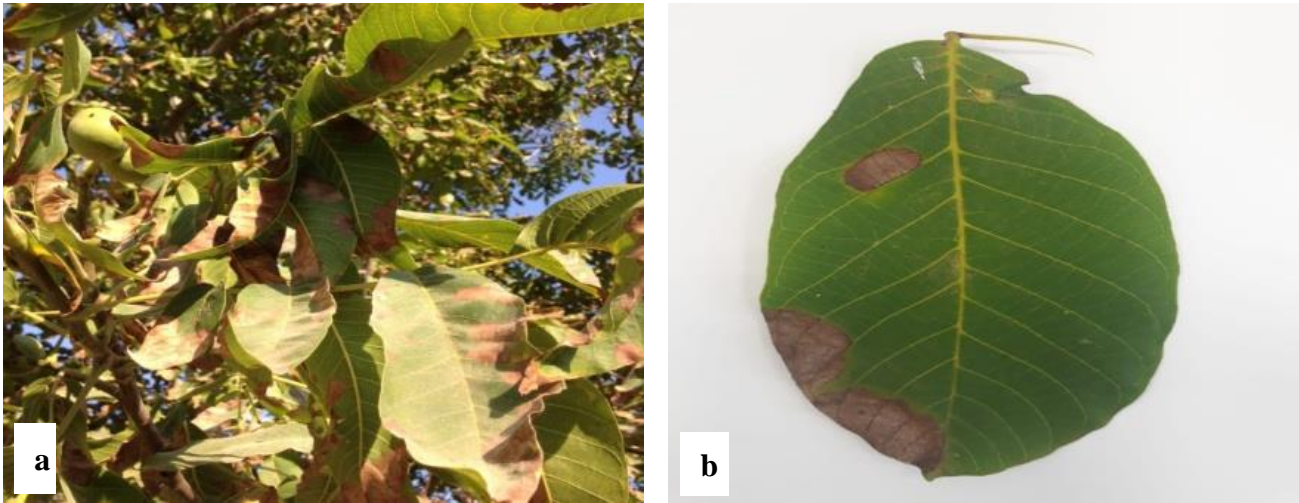
### Sekans analizi

Elde edilen PCR ürünlerinin DNA dizilimleri çift taraflı döngü dizileme metodu kullanılarak ilgili firmadan hizmet alımı yöntemiyle elde edilmiştir

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### Sürveyler

Sürvey planı çerçevesinde Bitlis ili ve ilçelerinden üç ayrı zamanda numuneler (bazı koordinatlar; E:38.757672-B:42.520041, E:38.752939-B:42.489502, E:38.745878-B:42.474193, E:38.620635-B:42.415403, E:38.530586-B:42.306375, E:38.523434-B:42.300084, E:38.517524-B:42.295688, E:38.518981-B:42.276687, E:38.434964-B:42.138804, E:38.433837-B:42.138253 gibi) alınmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Hastalıklı yaprakların toplu görünümü (a), ve hastalıklı yaprak örneği (b)

#### Patojenin Dokulardan İzolasyonu ve Morfolojik Karakterizasyonu

Patojen izolatları dokulardan izole edildikten sonra morfolojik karakterizasyonu PDA ve SA' da gelişen kolonilerine göre yapılmıştır. Makroskobik özelliklerine göre, koloniler kirli beyaz renkte, düzgün olmayan gelişim göstermişlerdir (Şekil 2). Mikroskop altında etmenin miselyumlarının bölmeli olduğu, genç dönemlerinde renksiz, yaşlandıkça krem rengini aldığı görülmüştür. Aservulus oluşumundan sonra fungusun konidiosporları besiyerine dağılmıştır. Konidiosporlar renksiz, yarım ay şeklinde, ortadan bölmeli özelliktedir. Peritesyumlardan çıkan askosporlar renksiz, iğ şeklinde ve ortadan bölmelidirler. Askosporların boyutları konidiosporlardan daha küçüktür. Makroskobik ve mikroskobik özelliklerine göre yapılan morfolojik karakterizasyon çalışmaları sonucunda izolatların *Ophiognomonina leptostyla* fungusu oldukları belirlenmiştir.

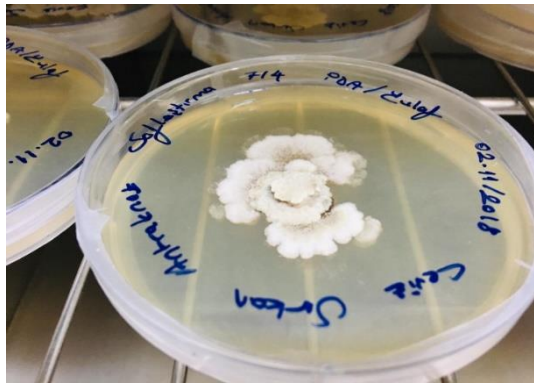
#### Moleküler Bulgular

##### DNA izolasyonu

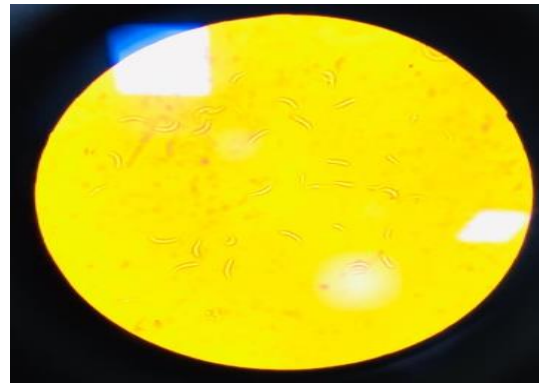
Moleküler analizler için 20 günlük gelişmiş olan saf kolonilerden DNA izolasyonu yapılmıştır. Bu amaçla miseller steril bistüri yardımıyla titiz bir şekilde besi ortamından kazanılmıştır. Temiz DNA eldesi için mümkün olduğu kadar besi ortamı kazanılmamaya çalışılmıştır. DNA izolasyonu GeneJET Plant Genomic DNA Purification Kit (Catalog number: K0791) yardımıyla ilgili firmanın talimatları doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DNA Denovix (DS-11 Series) marka nanodrop yardımıyla ölçülmüş ve beklenen saflıkta ve kalitede genomik DNA izolasyonu sağlanmıştır.



Şekil 2. Patojenin dokulardan izolasyonu ve besiyeri ortamında gelişimi (a. Yaprak materyalinden kesit alınımı, b. Kesitlerin eppendorf tüplere aktarımı, c. Besiyerine aktarımı, d. Besiyerindeki koloni gelişimi)



Şekil 3. Besiyerindeki koloninin gelişimi



Şekil 4. Mikroskop altında etmenin görünümü

### PCR reaksiyonu

Elde edilen DNA'lar 100 ng/μL konsantrasyona ayarlanarak PCR reaksiyonuna kadar -20 °C'de muhafaza edilmiştir. PCR reaksiyonu Bio-rad T100 Thermal Cycler (BIO-RAD) cihazında 95 °C'de 3 dk, 95 °C'de 45 sn 54 °C'de 45 sn, 72 °C'de 1.5 dk ve 72 °C'de 5 dk olmak üzere 35 döngüde (White ve ark., 1990) gerçekleştirilmiştir.

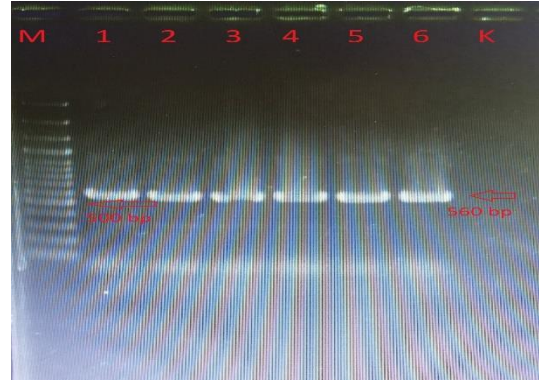
Reaksiyonda ITS-1 ve ITS-4 (White ve ark., 1990) primerleri kullanılmıştır. PCR reaksiyonu 25 μL mastermix (Taq DNA Polymerase 2x Master Mix ), 1.5 μL her bir primer (10 nmol) 2 μl DNA (100 ng/μL) ve 20 μL su olmak üzere toplam 50 μL gerçekleştirilmiştir. PCR sonucu 10 μL amplifikasyon ürünü agaroz jel (%1.5) de yürütülerek sonuçlar gözlenmiştir (Galitelli ve Minafra, 1994). PCR reaksiyonu sonucu yaklaşık 560 bp büyüklüğünde beklenen bant görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 5, 6).



Bitlis İli Ceviz Yetiştiriciliği Yapılan Tarım Alanlarında Görülen Ceviz Antraknozu (*Ophiognomonina leptostyla*) Hastalığının Morfolojik ve Moleküler Karakterizasyonu



Şekil 5. PCR sonucu elde edilen 560 bp büyüklüğündeki jel görüntüsü. (M: Marker, N: Negatif kontrol, 1-7 sırasıyla *Ophiognomonina leptostyla* PCR ürünleri)



Şekil 6. Yaklaşık 560 bp büyüklüğündeki banda ait jel görüntüsü (M: Marker, K: Kontrol)

Ceviz dünya üzerinde farklı coğrafyalarda yetiştiriciliği yapılan, özellikle ılıman ve subtropik iklim kuşağında yayılım gösteren *Juglans* cinsine ait bir bitkidir. Anavatanının bazı araştırmacılar tarafından Çin, bazıları tarafından ise İran olduğu kabul edilmektedir. İçeriğinde bulunan vitamin, protein, yağ ve mineral maddeler ile hem zengin besin hem de doğal şifa kaynağıdır. Türkiye uzun yıllar boyunca ceviz üretiminde dünya birincisi iken son yıllarda Çin, ABD ve İran üretim alanlarını büyük miktarda artırmışlardır. Zengin iklim ve coğrafik özelliklere sahip Türkiye' de birçok ceviz tiplerinden oluşan zengin bir kaynağa sahiptir ve üretimini gün geçtikçe artırmaktadır. Ceviz, sadece beslenme amaçlı değil, aynı zamanda kereste ve boya sanayisinde, parklarda süs bitkisi olarak da yetiştirilir (Oliveira ve ark., 2008; Şen, 2011). Ceviz ağacı yetiştiriciliği yapılırken en çok karşılaşılan problemlerden bir tanesi de hastalık ve zararlılar sebebiyle verim ve kalitenin düşük olmasıdır. Bunların içinde fungal bir hastalık olan ceviz antraknozu, özellikle tek konukçusunun ceviz olmasından dolayı daha fazla zarar meydana getirmektedir. Ağaçların sürgün, meyve ve yapraklarında belirtiler görülmektedir. Daha çok yaprak hastalığı olmasına rağmen meyvelerin yeşil kabuklarından içeri girerek depolama sırasında çürümelere neden olur. Ceviz, ülkemizin tüm tarım bölgelerinde yetiştirilmesine rağmen hastalık ve zararlılarıyla ilgili yapılmış araştırmalar çok azdır. Türkiye'de ceviz araştırmaları ile ilgili çalışmalar yapan Bayazit ve ark. (2016), bitki ile ilgili "ıslah" ve "çoğaltma" çalışmalarının ağırlıkta olduğu, buna rağmen hastalık ve zararlılar konusunun çok az olduğunu vurgulamışlardır. Ülkemizde ceviz antraknozu hastalığını ilk kez Bremer (1954) bildirmiştir. Özellikle nemli yerlerde zararının daha fazla olduğunu vurgulayan araştırmacı, Türkiye'nin her tarafında hastalığın yaygın olarak bulunduğunu ifade etmiştir. Geçmişten günümüze bu konuda yapılmış nadir çalışmalar hastalığın ülkenin birçok kesiminde yaygın olduğunu göstermektedir (Bremer, 1954; Karaca, 1960; Gökçe ve ark., 2011). Hastalık etmeninin biyolojisine yönelik ilk çalışma ise 1955-1959 yılları arasında Artvin ili ve ilçelerinde yapılmıştır (Karaca, 1960). Orta Anadolu'da Çorum ilinde yapılan bir çalışmada hastalığın mücadelesine yönelik biyolojik parametreler elde edilmiş, bu verilerin mücadele araştırmalarına ışık tutacağı ifade edilmiştir (Uzunok ve Kurbetli, 2017). Gökçe ve ark. (2011), Doğu Anadolu Bölgesi' nde yaptıkları sürveyler sonucunda hastalığın 0.25 bulunuş oranı ile en az Iğdır' da, 0.72 oranı ile en fazla Gümüşhane'de, yayılış ise %100 oranı ile en fazla hastalığa diğer illerde rastlanırken %76.6 ile en az Gümüşhane'de bulunduğunu belirtmişlerdir. Bitlis'te yapılan sürvey çalışmalarında antraknoz hastalığının belirtilerinin yapraklarda koyu renkli lekeler, ilerleyen zamanda genişleyerek nekrozlaşma, şiddetli durumlarda kavrulma olduğu gözlemlenmiştir. Nitekim başka araştırmacılar da belirtilerinin bu şekilde olduğunu ifade etmişlerdir (Bremer, 1954; Eken ve Demirci, 1998). Konya'nın Beyşehir ilçesinde 2015-2016 yıllarında 8 farklı ceviz çeşidinde yapılan bir çalışmada yapraklardaki yoğunluğa

göre Kaman 1 ve Yavuz, meyve üzerindeki yoğunluğa göre Kaman 1 ve Şebin olarak belirlenmiştir. En dayanıklı çeşidin hem yaprak hem de meyvede Chandler olduğu ifade edilmiştir (Karahana ve ark., 2018). Son yıllarda ülkemizde ceviz ağaç sayısı ve üretimi artış göstermektedir. Buna paralel olarak üretilen cevizin kaliteli olması için hastalık ve zararlıların takibinin iyi yapılması ve üreticinin bu konuda bilinçlendirilmesi gerekmektedir. Bölgede üreticinin hastalıkları birbirine karıştırarak yanlış mücadele yöntemleri uyguladıkları gözlenmiştir. Özellikle ceviz antraknozu ile ceviz bakteriyel yanıklık hastalıklarının belirtileri birbirine çok benzemektedir. Hastalığın biyolojisinin tespit edilmesi bu sebeplerden dolayı oldukça önemlidir. Araziden toplanan hastalıklı olduğundan şüphelenilen örneklerden patojenin izolasyonu sonrasında makroskopik ve mikroskopik özelliklerine göre morfolojik karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve izolatların *Ophiognomonium leptostyla* fungusu oldukları belirlenmiştir. Daha sonra izolatlar moleküler olarak teyit edilmişlerdir. PCR ürünlerinden 20 tanesi 30 µL hacimde ITS1/ITS4 primerleri ile birlikte çift taraflı okuma yöntemi kullanılarak dizi analizi için gönderilmiştir. Elde edilen sekans verileri ClustalX veya BioEdit programları yardımı ile düzenlenmiştir (Thompson ve ark., 1997; Hall, 1999). Bitlis il genelini temsil eden 10 adet izolata ait sekans verileri elde edilmiş ve MEGA 6 programında Tamura ve ark. (2013)'e göre diğer dünya izolatları ile consensus serileri oluşturulmuştur. Her bir dizi NCBI veri tabanında (<https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>) aranmış ve diğer *Ophiognomonium leptostyla* izolatlarına ait sekans verileri ile %99 üzerinde benzerlik göstermiştir. Düzenlenen sekans verilerinden 2 tanesi MK685678 ve MK685679 erişim numaraları adı altında GenBank veri tabanına kaydedilmiştir. Elde edilen sekans verileri antraknoz hastalığının DNA dizilimlerinin belirlenmesi bakımından ülkemiz için ilk kayıtlar olma özelliğindedir.

## SONUÇ

Bu çalışma ile bölgede önemli miktar ve kalitede ceviz üreticisi olan Bitlis ilinde ceviz antraknozu hastalığının yaygın olduğu yapılan sürveyler neticesinde belirlenmiştir. Hastalık etmeni izole edilmiş, morfolojik ve moleküler karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışma sonucunda Türkiye'de ilk defa ceviz antraknozu hastalığının moleküler yöntemlerle (PCR) tür teşhisi yapılmış ve gen bankasına kaydı gerçekleştirilmiştir.

Türkiye'de ceviz konusunda şimdiye kadar yapılmış bilimsel çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda; özellikle ıslah çalışmalarında temel hedefin çeşit geliştirmek olduğu bildirilmiştir. Bu bağlamda verim ve kalite üzerine olumsuz etkisi bulunan özellikle fungal hastalıklar için dayanıklı çeşit geliştirmek de üzerinde durulması gereken en önemli konulardan biridir. Ülkemizde ceviz hastalık ve zararlıları üzerinde gerçekleştirilen çok az sayıda araştırma mevcuttur, daha çok çalışma yapılarak verim ve kalite kayıplarını azaltmanın çarelerini bulmak hedeflenmelidir. Ayrıca rastgele ilaç kullanımının önüne geçilebilmesi için üreticilerin hastalık hakkında bilinçlendirilmesi gerekmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu projenin yürütülmesinde desteklerini esirgemeyen Bitlis Eren Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, Bitlis Eren Üniversitesi Rektörü Sayın Prof. Dr. Erdal Necip YARDIM'a, Sayın Prof. Dr. Hamit KAVAK'a (Dicle Üniversitesi) ve Adilcevaz Tarım İlçe Müdürü Sayın Selami SAVAŞ'a teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Anonim, 2018a. TÜİK kayıtları, <http://www.tuik.gov.tr> (Erişim Tarihi: 07.02.2018).
- Anonim, 2018b. [https://www.diversityarrays.com/files/DARt\\_DNA\\_isolation.pdf](https://www.diversityarrays.com/files/DARt_DNA_isolation.pdf) (Erişim Tarihi: 07.02.2018).
- Anonim, 2019. [https://adana.tarimorman.gov.tr/Belgeler/SUBELER/bitkisel\\_uretim\\_ve\\_bitki\\_sagligi\\_sube\\_mudurlugu/meyve\\_yetistirciligi\\_ve\\_mucadelesi/Ceviz.pdf](https://adana.tarimorman.gov.tr/Belgeler/SUBELER/bitkisel_uretim_ve_bitki_sagligi_sube_mudurlugu/meyve_yetistirciligi_ve_mucadelesi/Ceviz.pdf) (Erişim Tarihi: 29.05.2019).
- Bayazit S, Tefek H, Çalışkan O, 2016. Türkiye’de Ceviz (*Juglans regia* L.) Araştırmaları. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 11 (1): 169-179.
- Belisario A, 2005. Aspetti Di Ezologia, Epidemiologia E Difesa Delle Principali Avversita` Patologiche Del Noce in Italia. Inf. Fitopatol. 7-8, 51-57.
- Belisario A, Scotton M, Santori A, Onofri S, 2008. Variability in the Italian Population of *Gnomonia leptostyla*, Homothallism and Resistance of Juglans Species to Anthracnose. Forest Pathology, 38 (2): 129-145.
- Belisario A, Zoina A, Forti E, Barbieri G, Valier A, 2001. Epidemiological Surveys of *Gnomonia leptostyla* in Juglans Regia Hedgerow Trained Orchard. Acta Hort. 544, 405-408.
- Bremer H. 1954. Türkiye Fitopatolojisi. Cilt 3 Bahçe Kültürleri Hastalıkları, Çeviren: M. Özkan. Ziraat Vekaleti Neşriyat ve Haberleşme Müdürlüğü, Ankara İstiklal Matbaası, Sayı: 715.
- Eken C, Demirci E, 1998. Erzurum İlinde Meyve Ağaçlarında Görülen Fungal Etmenler. Doğu Anadolu Tarım Kongresi, s:106-112.
- Gallitelli D, Minafra A, 1994. Electroforesis Course on Plant Virus Diagnosis. 15-30 October 1994, Adana-Turkey, pp: 89-99.
- Gökçe AY, Turak S, Albayrak S, Akbaş HR, 2011. Doğu Anadolu Bölgesinde Meyve Ağaçlarında Sorun Olan Fungal Etmenlerin Tespiti. Bitki Koruma Bülteni, 51 (1).
- Hall AT, 1999. BioEdit: A User-Friendly Biological Sequence Alignment Editor and Analysis Program for Windows 95/98/NT. Nucleic Acids Symposium Series, 41: 95-98.
- Jamshidi S, Salahi S, 2008. Growth and Sporulation of Some *Gnomonia leptostyla* Isolates in Various Culture Media. Agroecology Journal (Journal of New Agriculture Science). 4 (12): 1-10.
- Jamshidi S, 2012. Phenotypic and Genotypic Traits Relationship in Iranian *Ophiognomonia leptostyla* Populations Using Stepwise Multiple Regression. 2nd International Conference on Chemical, Biological and Environment Sciences (ICCEBS'2012), June 30-July 1, 2012 Bali.
- Jamshidi S, Zare R, 2012. Molecular Phylogeny of *Ophiognomonia leptostyla* Isolates Collected from Iran Based on ITS nrDNA Sequences. International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics, 2 (6), 438.
- Karahan A, Bostancı C, Yıldırım F, 2018. Bazı Ceviz Çeşitlerinin Antraknoz Hastalığına [*Gnomonia leptostyla* (Fr.) Ces. & De Not.] Duyarlılığının Belirlenmesi. Bitki Koruma Bülteni, 58 (3): 183-193.
- Karaca İ. 1960. *Gnomonia Leptostyla* (Fr.) Ces. et de Not. Mantarlarının Biyolojisi Üzerinde Bir Etüd. Bitki Koruma Bülteni, 1 (3): 3-9.
- Neely D, Black WM, 1976. Anthracnose of Black Walnuts in the Midwest. Plant Disease Reporter, 60 (6): 519-521.
- Oliveira I, Sous A, Ferreira ICFR, Bento A, Estevinho L, Pereira JA, 2008. Total Phenols, Antioxidant Potential and Antimicrobial Activity of Walnut (*Juglans regia* L.) Green Husks. Food and Chemical Toxicology, 46: 2326-2331.
- Sogonov MV, Castlebury LA, Rossman AY, Mejía LC, White JF, 2008. Leaf-inhabiting Genera of the Gnomoniaceae, Diaporthales. Studies in Mycology, 62, 1-77.
- Şen SM, 2011. Ceviz (4th ed.). ÜÇM yayıncılık, Samsun.
- Tamura K, Stecher G, Peterson D, Filipski A, Kumar S, 2013. “MEGA6: Molecular Evolutionary Genetics Analysis Version 6.0”. Molecular Biology and Evolution, 30 (12): 2725-2729.
- Thompson JD, Gibson TJ, Plewniak F, Jeanmougin F, Higgins DG, 1997. “The CLUSTAL\_X Windows Interface: Flexible Strategies for Multiple Sequence Alignment Aided by Quality Analysis Tools”. Nucleic Acids Research, 25 (24): 4876-4882.
- Uzunok S, Kurbetli İ, 2017. Orta Anadolu Koşullarında Ceviz Antraknozu Etmeni *Gnomonia leptostyla* (Fr.) Ces et de Not.’nın Mücadelesine Yönelik Biyolojik Parametreler. 1. Bitki Koruma Bülteni, 57 (3): 349.
- White TJ, Bruns T, Lee SJ, Taylor JL, 1990. Amplification and Direct Sequencing of Fungal Ribosomal RNA Genes for Phylogenetics. PCR Protocols: A Guide to Methods and Applications, 18 (1): 315-322.

**EK: Dizi Bilgisi 502 bp**

#4-ITS4

TCAGAGAGTTGGGGGGGTTTTATGGCAAGAAGTCCCACTAGATCTTACAAACGAGGTAAAAAGGTACTACGC  
TCAAATTTCTAGCGAGCCCGCCACTACATTTAGAGGGTACTCGGGTGAAAAGTATTCTCCAACACCAAAA  
CCAAAAGTTTTGAGGGGTGAAATGACGCTCGAACAGGCATGCCCGGTGGAATACCACCGGGCGCAATGTGC  
GTTCAAAGATTCGATGATTACTGAATTCTGCAATTCACATTACTTATCGCATTTCGCTGCGTTCTTCATCGAT  
GCCAGAACCAAGAGATCCGTTGTTGAAAGTTTTGATTCATTTATTTTTCTTTCCTCAGAAGATACTACAAAA  
CAAGAGTTTGTAAGGGGCCACCGGCCGGTTTGCTCCGCTGACGCGGGACTTCATTTCGAAGCCAACCATGCCG  
AGGCAACAAAGTAGGAATGTTTACAAAGGGTTTCTGGGTAGCGCCCGTGAGGACGTTTGTTCAGCAATGA

#3-ITS4

TCAGAGAGTTGGGGGGGTTTTATGGCAAGAAGTCCCACTAGATCTTACAAACGAGGTAAAAAGGTACTACGC  
TCAAATTTCTAGCGAGCCCGCCACTACATTTAGAGGGTACTCGGGTGAAAAGTATTCTCCAACACCAAAA  
CCAAAAGTTTTGAGGGGTGAAATGACGCTCGAACAGGCATGCCCGGTGGAATACCACCGGGCGCAATGTGC  
GTTCAAAGATTCGATGATTACTGAATTCTGCAATTCACATTACTTATCGCATTTCGCTGCGTTCTTCATCGAT  
GCCAGAACCAAGAGATCCGTTGTTGAAAGTTTTGATTCATTTATTTTTCTTTCCTCAGAAGATACTACAAAA  
CAAGAGTTTGTAAGGGGCCACCGGCCGGTTTGCTCCGCTGACGCGGGACTTCATTTCGAAGCCAACCATGCCG  
AGGCAACAAAGTAGGAATGTTTACAAAGGGTTTCTGGGTAGCGCCCGTGAGGACGTTTGTTCAGCAATGA

#2-ITS4

TCAGAGAGTTGGGGGGGTTTTATGGCAAGAAGTCCCACTAGATCTTACAAACGAGGTAAAAAGGTACTACGC  
TCAAATTTCTAGCGAGCCCGCCACTACATTTAGAGGGTACTCGGGTGAAAAGTATTCTCCAACACCAAAA  
CCAAAAGTTTTGAGGGGTGAAATGACGCTCGAACAGGCATGCCCGGTGGAATACCACCGGGCGCAATGTGC  
GTTCAAAGATTCGATGATTACTGAATTCTGCAATTCACATTACTTATCGCATTTCGCTGCGTTCTTCATCGAT  
GCCAGAACCAAGAGATCCGTTGTTGAAAGTTTTGATTCATTTATTTTTCTTTCCTCAGAAGATACTACAAAA  
CAAGAGTTTGTAAGGGGCCACCGGCCGGTTTGCTCCGCTGACGCGGGACTTCATTTCGAAGCCAACCATGCCG  
AGGCAACAAAGTAGGAATGTTTACAAAGGGTTTCTGGGTAGCGCCCGTGAGGACGTTTGTTCAGCAATGA

#1-ITS4

TCAGAGAGTTGGGGGGGTTTTATGGCAAGAAGTCCCACTAGATCTTACAAACGAGGTAAAAAGGTACTACGC  
TCAAATTTCTAGCGAGCCCGCCACTACATTTAGAGGGTACTCGGGTGAAAAGTATTCTCCAACACCAAAA  
CCAAAAGTTTTGAGGGGTGAAATGACGCTCGAACAGGCATGCCCGGTGGAATACCACCGGGCGCAATGTGC  
GTTCAAAGATTCGATGATTACTGAATTCTGCAATTCACATTACTTATCGCATTTCGCTGCGTTCTTCATCGAT  
GCCAGAACCAAGAGATCCGTTGTTGAAAGTTTTGATTCATTTATTTTTCTTTCCTCAGAAGATACTACAAAA  
CAAGAGTTTGTAAGGGGCCACCGGCCGGTTTGCTCCGCTGACGCGGGACTTCATTTCGAAGCCAACCATGCCG  
AGGCAACAAAGTAGGAATGTTTACAAAGGGTTTCTGGGTAGCGCCCGTGAGGACGTTTGTTCAGCAATGA

#5-ITS4

TCAGAGAGTTGGGGGGGTTTTATGGCAAGAAGTCCCACTAGATCTTACAAACGAGGTAAAAAGGTACTACGC  
TCAAATTTCTAGCGAGCCCGCCACTACATTTAGAGGGTACTCGGGTGAAAAGTATTCTCCAACACCAAAA  
CCAAAAGTTTTGAGGGGTGAAATGACGCTCGAACAGGCATGCCCGGTGGAATACCACCGGGCGCAATGTGC  
GTTCAAAGATTCGATGATTACTGAATTCTGCAATTCACATTACTTATCGCATTTCGCTGCGTTCTTCATCGAT  
GCCAGAACCAAGAGATCCGTTGTTGAAAGTTTTGATTCATTTATTTTTCTTTCCTCAGAAGATACTACAAAA  
CAAGAGTTTGTAAGGGGCCACCGGCCGGTTTGCTCCGCTGACGCGGGACTTCATTTCGAAGCCAACCATGCCG  
AGGCAACAAAGTAGGAATGTTTACAAAGGGTTTCTGGGTAGCGCCCGTGAGGACGTTTGTTCAGCAATGA

#6-ITS4

TCAGAGAGTTGGGGGGGTTTTATGGCAAGAAGTCCCACTAGATCTTACAAACGAGGTAAAAAGGTACTACGC  
TCAAATTTCTAGCGAGCCCGCCACTACATTTAGAGGGTACTCGGGTGAAAAGTATTCTCCAACACCAAAA  
CCAAAAGTTTTGAGGGGTGAAATGACGCTCGAACAGGCATGCCCGGTGGAATACCACCGGGCGCAATGTGC  
GTTCAAAGATTCGATGATTACTGAATTCTGCAATTCACATTACTTATCGCATTTCGCTGCGTTCTTCATCGAT  
GCCAGAACCAAGAGATCCGTTGTTGAAAGTTTTGATTCATTTATTTTTCTTTCCTCAGAAGATACTACAAAA  
CAAGAGTTTGTAAGGGGCCACCGGCCGGTTTGCTCCGCTGACGCGGGACTTCATTTCGAAGCCAACCATGCCG  
AGGCAACAAAGTAGGAATGTTTACAAAGGGTTTCTGGGTAGCGCCCGTGAGGACGTTTGTTCAGCAATGA

#7-ITS4

TCAGAGAGTTGGGGGGGTTTTATGGCAAGAAGTCCCACTAGATCTTACAAACGAGGTAAAAAGGTACTACGC  
TCAAATTTCTAGCGAGCCCGCCACTACATTTAGAGGGTACTCGGGTGAAAAGTATTCTCCAACACCAAAA  
CCAAAAGTTTTGAGGGGTGAAATGACGCTCGAACAGGCATGCCCGGTGGAATACCACCGGGCGCAATGTGC

**Bitlis İli Ceviz Yetiştiriciliği Yapılan Tarım Alanlarında Görülen Ceviz Antraknozu (*Ophiognomonina leptostyla*) Hastalığının Morfolojik ve Moleküler Karakterizasyonu**

GTTCAAAGATTCGATGATTCACTGAATTCTGCAATTCACATTACTTATCGCATTTTCGCTGCGTTCTTCATCGAT  
GCCAGAACCAAGAGATCCGTTGTTGAAAGTTTTGATTCATTTATTTTTCTTTCCTCAGAAGATACTACAAAA  
CAAGAGTTTGTAAGGGGCCACCGCCGGTTTGCTCCGCTGACGCGGGACTTCATTCGAAGCCAACCATGCCG  
AGGCAACAAAGTAGGAATGTTCAAAAGGGTTTCTGGGTAGCGCCCGTGAGGACGTTTGTTCAGCAATGA  
#8-ITS4

TCAGAGAGTTGGGGGGGTTTTATGGCAAGAAGTCCCCTAGATCTTACAAACGAGGTAAAAAGGTTACTACGC  
TCAAATTTCTAGCGAGCCCGCCACTACATTTAGAGGGTACTCGGGTGAAAAGTATTCTCCAACACCAAAA  
CCAAAAGTTTTGAGGGGTGAAATGACGCTCGAACAGGCATGCCCGGTGGAATACCACCGGGCGCAATGTGC  
GTTCAAAGATTCGATGATTCACTGAATTCTGCAATTCACATTACTTATCGCATTTTCGCTGCGTTCTTCATCGAT  
GCCAGAACCAAGAGATCCGTTGTTGAAAGTTTTGATTCATTTATTTTTCTTTCCTCAGAAGATACTACAAAA  
CAAGAGTTTGTAAGGGGCCACCGCCGGTTTGCTCCGCTGACGCGGGACTTCATTCGAAGCCAACCATGCCG  
AGGCAACAAAGTAGGAATGTTCAAAAGGGTTTCTGGGTAGCGCCCGTGAGGACGTTTGTTCAGCAATGA  
#9-ITS4

TCAGAGAGTTGGGGGGGTTTTATGGCAAGAAGTCCCCTAGATCTTACAAACGAGGTAAAAAGGTTACTACGC  
TCAAATTTCTAGCGAGCCCGCCACTACATTTAGAGGGTACTCGGGTGAAAAGTATTCTCCAACACCAAAA  
CCAAAAGTTTTGAGGGGTGAAATGACGCTCGAACAGGCATGCCCGGTGGAATACCACCGGGCGCAATGTGC  
GTTCAAAGATTCGATGATTCACTGAATTCTGCAATTCACATTACTTATCGCATTTTCGCTGCGTTCTTCATCGAT  
GCCAGAACCAAGAGATCCGTTGTTGAAAGTTTTGATTCATTTATTTTTCTTTCCTCAGAAGATACTACAAAA  
CAAGAGTTTGTAAGGGGCCACCGCCGGTTTGCTCCGCTGACGCGGGACTTCATTCGAAGCCAACCATGCCG  
AGGCAACAAAGTAGGAATGTTCAAAAGGGTTTCTGGGTAGCGCCCGTGAGGACGTTTGTTCAGCAATGA  
#10-ITS4

TCAGAGAGTTGGGGGGGTTTTATGGCAAGAAGTCCCCTAGATCTTACAAACGAGGTAAAAAGGTTACTACGC  
TCAAATTTCTAGCGAGCCCGCCACTACATTTAGAGGGTACTCGGGTGAAAAGTATTCTCCAACACCAAAA  
CCAAAAGTTTTGAGGGGTGAAATGACGCTCGAACAGGCATGCCCGGTGGAATACCACCGGGCGCAATGTGC  
GTTCAAAGATTCGATGATTCACTGAATTCTGCAATTCACATTACTTATCGCATTTTCGCTGCGTTCTTCATCGAT  
GCCAGAACCAAGAGATCCGTTGTTGAAAGTTTTGATTCATTTATTTTTCTTTCCTCAGAAGATACTACAAAA  
CAAGAGTTTGTAAGGGGCCACCGCCGGTTTGCTCCGCTGACGCGGGACTTCATTCGAAGCCAACCATGCCG  
AGGCAACAAAGTAGGAATGTTCAAAAGGGTTTCTGGGTAGCGCCCGTGAGGACGTTTGTTCAGCAATGA



## Body size and age structure of the *Parvilacerta parva* (Boulenger, 1887) population from Sivas, Turkey

Tuğba ERGÜL KALAYCI<sup>1</sup>, İbrahim UYSAL<sup>2</sup>, Çiğdem GÜL<sup>2</sup>, Nurhayat ÖZDEMİR<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** Longevity and age of sexual maturity are key life history trait factors directly linked to ecological and evolutionary aspects. In this study, we determined age structure of *Parvilacerta parva* individuals from Sivas (Turkey) using skeletochronology. The maximum age was found to be seven years for females and six years for males of *P. parva*. A significant relationship was found between age and body size in individuals whose head length, head width and body length were measured. Additionally, it was seen that there is a significant relationship among body length, head length and head width.

**Keywords:** *Parvilacerta parva*, Dwarf Lizard, Lacertidae, skeletochronology, life-history traits

### *Parvilacerta parva*'nın Sivas, Türkiye'deki popülasyonunun vücut büyüklüğü ve yaş yapısı

**ÖZET:** Yaşam tarihi özelliklerinden; ömür uzunluğu ve eşeyssel olgunluk yaşı, bireyin ekolojik ve evrimsel safhaları ile direkt bağlantılı kilit faktörlerdir. Bu çalışmada Sivas'tan (Türkiye) toplanan *Parvilacerta parva* bireylerinin iskelet kronolojisi yöntemi ile yaş yapıları belirlenmiştir. Maksimum yaş *P. parva*'nın dişi bireylerinde 7 yıl, erkeklerinde 6 yıl olarak bulunmuştur. Baş uzunluğu, baş genişliği ve vücut uzunluğu belirlenen bireylerde, yaş ve vücut boyu arasında anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir. Bununla birlikte, vücut uzunluğu, baş uzunluğu ve baş genişliği arasında da anlamlı bir ilişki mevcuttur.

**Anahtar Kelimeler:** *Parvilacerta parva*, Cüce kertenkele, Lacertidae, iskelet kronolojisi, yaşam öyküsü özellikleri.

<sup>1</sup> Tuğba ERGÜL KALAYCI (Orcid ID: 0000-0002-4790-0263), Nurhayat ÖZDEMİR (Orcid ID: 0000-0001-2345-6789), Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Rize, Türkiye

<sup>2</sup> İbrahim UYSAL (Orcid ID: 0000-0002-7507-3322), Çiğdem GÜL (Orcid ID: 0000-0003-4736-2677), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Çanakkale, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nurhayat ÖZDEMİR, e-mail: nurhayat.ozdemir@erdogan.edu.tr

## INTRODUCTION

Dwarf lizard, *Parvilacerta parva* (Boulenger, 1887), which a member of the genus *Lacerta* L., 1758, included into the genus *Parvilacerta* that has been recently established by Harris et al. (1998). Individuals of *P. parva* were recognized with their small size and called as a Dwarf Lizard. This species is endemic to the Anatolian peninsula and Transcaucasia (Bologna and Venchi, 1996) and is distributed in central and eastern Anatolia. It lives at an altitude between 800 and 2400 m above sea level (IUCN, 2019).

The main purpose of life-history studies of animals is to estimate variation in traits associated with longevity (age) of populations (Stearns, 1992). The age of animals is influenced by a wide variety of abiotic and biotic factors (like temperature, food availability, competition, predation, etc.). Different methods exist for age determination, such as body size correlation, mark and recapture, and skeletochronology. However, skeletochronology is the most trustworthy age determination method in reptiles and amphibians (Castanet, 1994; Smirina, 1994). This method appertaining to the number of lines of arrested growth (LAG) in the cross-sections of examined specimens has been used in amphibians and reptiles (Altunışık et al., 2018; Kurnaz et al., 2018).

Although there are studies about the hematology (Arıkan et al., 2009), phylogeny (Harris et al., 1998) and skull osteology of *P. parva* (Müller, 2002), only an age structure study from Konya, Turkey (Yakın et al., 2012) is present in literature. The ageing structure of natural populations can considerably vary among species, across populations of species, among individuals of the same population, and even among siblings of the same family (Toïgo et al., 2007; Lemaître and Gaillard, 2017). In addition to that, demographic population structures can vastly differ across latitudes and altitudes both within as well as among species (Gül et al., 2014; Bülbül et al., 2016; Kurnaz et al. 2018). Life-history research of *P. parva* is also needed according to IUCN Red List.

Here, we described longevity, age structure, age at sexual maturity and some morphological traits of *P. parva* from Sivas, central region of Turkey. Our goal is to find the relationship among these parameters and evaluate the feature which affects the age structure of the natural population of *P. parva*.

## MATERIAL AND METHODS

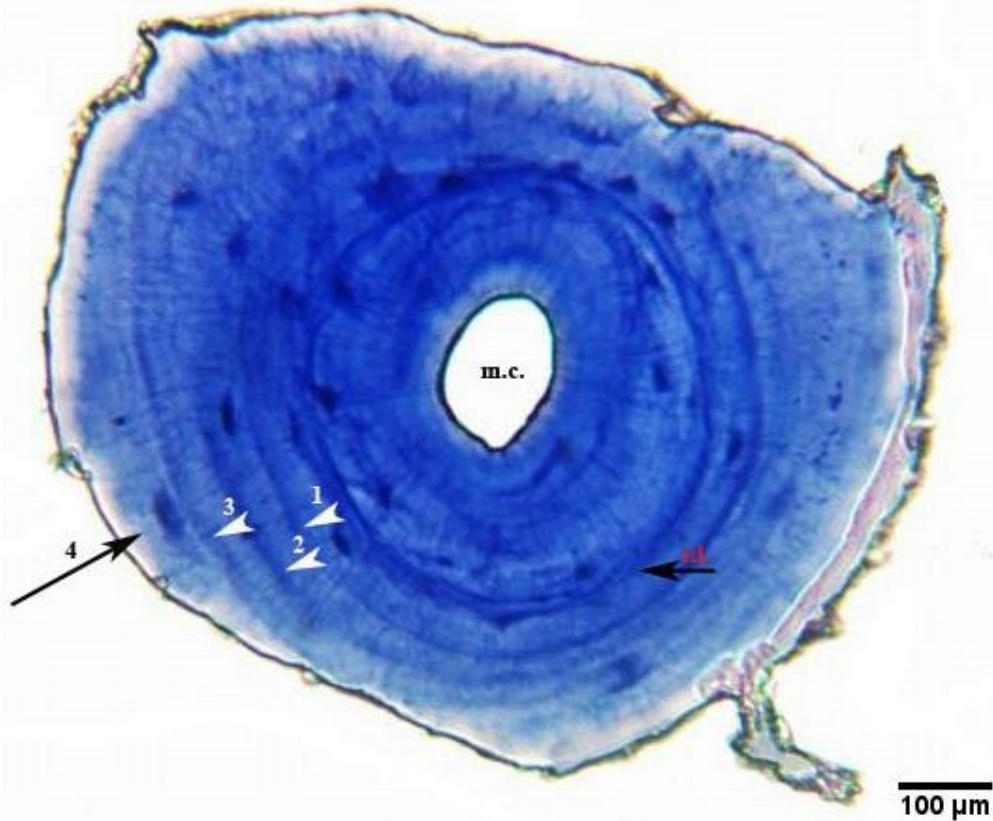
### Sampling

We used museum specimens of the Herpetological Collection of the Section of Zoology, Department of Biology, Çanakkale Onsekiz Mart University, Turkey (COMU-ZM, Baycan and Tosunoğlu, 2017) for the present study. A total of 24 preserved (21 ♀♀, 3 ♂♂) *P. parva* specimens from Sivas (1738 m a.s.l.), Turkey were evaluated.

Snout-vent length (SVL), head width (HW) and head length (HL) of each individual were measured with a digital caliper (nearest 0.01 mm) (Mitutoyo Corp., Kawasaki, Japan). Sex and description of subadult or adult were identified by the base of gonad condition. The longest toe of the hind limb of each sample was used for skeletochronological analysis.

### Age Determination

The removed bone tissue of each specimen was left in 5% nitric acid for 1-2 h for decalcification and then was washed in tap water. Cross-sections at mid-diaphyseal level (approximately 17 µm) were gained using a freezing microtome (Shandon, Thermo) and after that each cross-section was stained with Hematoxylin. The phalanges having the smallest medullar cavity were selected and mounted in aqueous synthetic resin (Figure 1).



**Figure 1.** A cross-section (17 µm thick) at the diaphysis level of a phalanx of a *P. parva* indicates 4 LAGs (m.c. = marrow cavity, r.l. = resorption line).

The histological sections were examined with a light microscope (Olympus BX51) equipped with a camera. The sections were evaluated using a BAB Bs200 pro analyzer. Two observers evaluated the number of LAGs on each section independently (T. Ergül Kalaycı and N. Özdemir). The decrease in distance between adjacent two LAGs was accepted as the sign of sexual maturity age (Ryser, 1988).

Due to inadequate numbers of male individuals, the survival rate ( $S_r$ ) and the adult life expectancy were estimated only for the females. The following formula formed by Robson and Chapman (1961) was used for the calculation of survival rate:

$S_r = T / (R + T - 1)$ , where  $T = N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots$ ,  $R = \sum N_i$ , and  $N_i$  = the number of individuals in the age group  $i$ .

The adult life expectancy (ESP) was calculated via Seber's (1973) formula:  $ESP = 0.5 + 1 / (1 - S)$ .

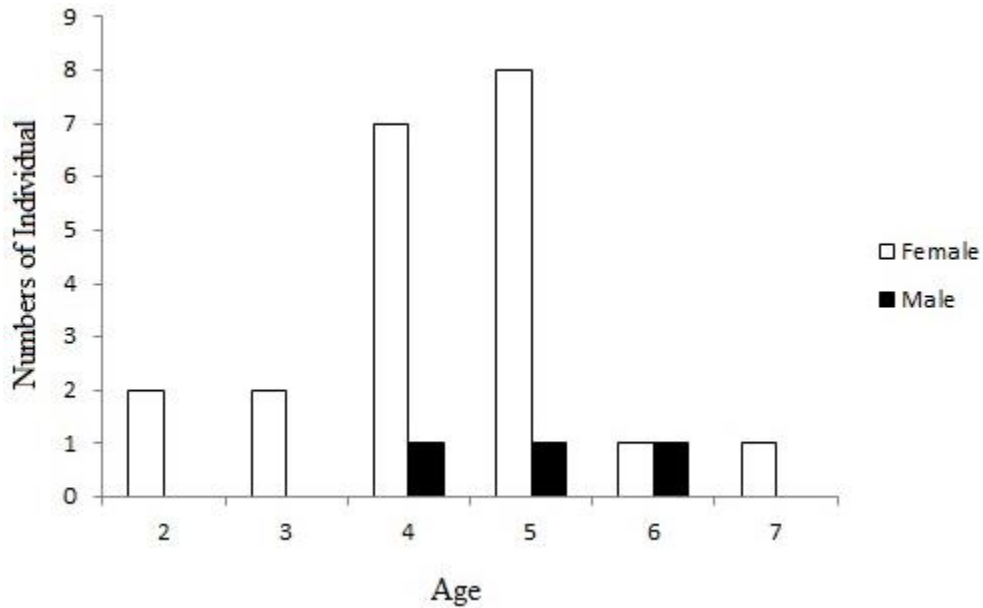
### Statistical Analysis

Normality was calculated by the Kolmogorov-Smirnov test. SVL and age were normally distributed ( $P > 0.05$ ). Because of inadequate numbers of male individuals, differentiation between sexes in terms of morphological measurements and age was not determined, only descriptive value was exhibited. Only statistical differences were calculated between studied female population and literature (Yakın et al., 2012) and these were exhibited by Student's t-test.

Pearson's correlation was performed to test the relationship between the variables. All statistical analysis were tested via SPSS 21 (IBM SPSS Statistics for Windows).

### RESULT AND DISCUSSION

The oldest individuals were found to be 7 years (range from 2 years to 7 years) for females and 6 years (range from 4 years to 6 years) for males (Figure 2). The mean age was determined as  $4.33 \pm 1.20$  years for female and  $5.00 \pm 1.00$  years for male individuals. Individuals reached sexual maturity at the age of 2 or 3 years. There was a false lines among sections, but we did not consider them as a LAGs. In addition to this, we detected double line 57.14% of individuals.



**Figure 2.** Age frequency of *P. parva* from Sivas population.

The survival rate and adult life expectancy (ESP) were calculated for only females of *P. parva* and they were found as 0.71 and 3.94, respectively.

The mean body size (SVL) was detected as  $45.64 \pm 6.66$  mm in females and  $51.09 \pm 2.93$  mm for males (Table 1). Descriptive statistics of head length and head width of the individuals were also given in Table 1.

Significant correlation was found in body size and age of females ( $r=0.96$   $P<0.05$ ). In addition, SVL-HL, SVL-HW, and HL-HW were significantly correlated ( $r_{\text{SVL-HL}}=0.88$ ,  $r_{\text{SVL-HW}}=0.67$  and  $r_{\text{HL-HW}}=0.80$   $P<0.01$ ).

**Table 1.** Descriptive statistic of *P. parva* from Sivas

Sex	Number of individuals (years)	Mean SVL $\pm$ S.D. (mm)	Range SVL (mm)	Mean Head Width $\pm$ S.D. (mm)	Range Head Width (mm)	Mean Head Length $\pm$ S.D. (mm)	Range Head Length (mm)
Female	21	$45.64 \pm 6.66$	31.18-58.76	$6.84 \pm 0.62$	5.70-7.83	$11.00 \pm 1.21$	8.32-12.67
Male	3	$51.09 \pm 2.93$	47.70-52.82	$7.19 \pm 0.19$	6.98-7.35	$11.78 \pm 0.69$	11.20-12.55

The one and only study in the literature about the age structure of *P. parva* is the study of Yakin et al. (2012) from Akşehir, Konya (c. 1050 m a.s.l.), Turkey. In that study, the highest age was found to be 8 years in female and 7 years for the male individual in *P. parva* from Konya. We found that maximum age was 7 years for female and 6 years for male in Sivas population. Additionally, significant differences in age were found between females of Konya and Sivas population ( $df=28$ ,  $t=3.663$ ,  $P<0.05$ ). Generally, activity seasons of reptile are shorter at high altitudes and it is probably linked to slower growth and increased longevity (Piantoni et al., 2006; Kubisch et al., 2012). The altitude of Sivas locality is higher and the climate here is colder than Konya province (according to Turkish state meteorological service, the mean annual temperature is  $9^{\circ}\text{C}$  in Sivas and  $11.6^{\circ}\text{C}$  in Konya). Despite that, longevity of *P. parva* population is significantly higher in Konya. Researchers also found results in accordance with ours. Gül et al. (2014, 2015) estimated that individuals from lower altitudes exhibited higher mean ages than those from higher altitudes in *Darevskia rudis* and *Apathya cappadocica*, respectively. According to Boretto et al. (2018), differences in environmental condition, diet, and reproductive plasticity affect physiological and metabolic processes of the species resulting in the different longevities observed. Also, Tarkhnishvili and Gokhelasvili (1996) indicated that longevity is mostly related to the type of locality rather than other factors. As a result, physiological differences between two habitats of *P. parva* could lead to life history tradeoffs.

We found the age of sexual maturity as 2 and 3 years, although IUCN Red List database declared that sexual maturity comes after second hibernation (IUCN, 2019).



High survival rate was detected in females of *P. parva* (found as 0.71). Concordantly, the risk factor of this species is categorized in IUCN Red List as a LC (Least Concern).

Kumlutaş et al. (2004) reported that the body length was higher in females than males in *P. parva*. In addition, Yakın et al. (2012) observed that females were larger in average SVL than males. In spite of that, we found higher values of the mean body length in males than the females. But it is a common fact that sexual dimorphism is almost absent in *P. parva* and we have inadequate numbers of males.

Yakın et al. (2012) found the mean SVL as 53.11 mm in females and 50.81 mm in males from lower (c. 1050 m a.s.l.) altitude than studied locality (1738 m). Mean SVL value of females was smaller in our study (Table 1). In most other reptiles, larger body size is characterized by high altitudes (Cabezas-Cartes et al., 2015; Bülbül et al., 2016). The selection towards more rapid heating abilities could be the reason for small body size in lizards which inhabit at colder climates (Pianka and Vitt, 2003). In addition, the body size of females is linked to fecundity and this pattern generally shows geographic variation (Horvathova et al., 2013). Climate has little effect on this variation (Bleu et al., 2011).

We found closer values in both sexes for head length. Similarly, in the absence of sexual dimorphism in *P. parva*, observing similarity in two sexes of *P. parva* is not surprising (Müller, 2002).

In this study, the significant correlation was detected between age and SVL. Correspondingly, Yakın et al. (2012) indicated a positive correlation between age and SVL in *P. parva* population from Konya. It appears that indeterminate growth is generally seen in lizards (Bauwens, 1999).

## CONCLUSION

The field application of skeletochronology include conservation biology (habitat management of species) (de Buffrénil and Castanet, 2000) or it determines the effects of comparative climatic features on population age structure and longevity (Wapstra et al., 2001). Findings of this study extend the knowledge of life-history traits of *P. parva*. Studies on different regions of Anatolia populations of *P. parva* are needed to understand the effects of local conditions on age structure and life histories of *P. parva*.

## REFERENCES

- Altunişik A, Eksilmez H, 2018. Demographic Life History Traits in a Population of a Critically Endangered Species, *Darevskia dryada* (Darevsky & Tuniyev, 1997). *Animal Biology*, 68: 27-37.
- Arıkan H, Göçmen B, Yıldız MZ, Ilgaz Ç, Kumlutaş Y, 2009. Morphology of Peripheral Blood Cells From Some Lacertid Lizards From Turkey. *Russian Journal of Herpetology*, 16 (2): 101-106.
- Bauwens D, 1999. Life-History Variations in Lacertid Lizards. *Natura Croatica*, 8: 239-252.
- Baycan B, Tosunoğlu M, 2017. The Catalog of Amphibia and Reptilia Specimens in The Çanakkale Onsekiz Mart University Zoology Museum (COMU-ZM). *Turkish Journal of Bioscience and Collections*, 1 (1): 38-55.
- Bleu J, Le Galliard JF, Meylan S, Massot M, Fitze PS, 2011. Mating Does Not Influence Reproductive Investment, in a Viviparous Lizard. *Journal of Experimental Zoology Part A, Ecological Genetics and Physiology*, 315A: 458-464.
- Bologna MA, Venchi A, 1996. *Lacerta parva* Boulenger, a New Lizard Species For The European Fauna. *Amphibia-Reptilia*, 17 (1): 89-90.
- Boretto JM, Cabezas-Cartes F, Ibargüengoytia NR, 2018. Slow Life Histories in Lizards Living in The Highlands of The Andes Mountains. *Journal of Comparative Physiology B*, 188 (3): 491-503.
- de Buffrénil V, Castanet J, 2000. Age Estimation By Skeletochronology in The Nile Monitor (*Varanus niloticus*), A Highly Exploited Species. *Journal of Herpetology*, 34: 414-424.
- Bülbül U, Kurnaz M, Eroğlu Aİ, Koç H, Kutrup B, 2016. Age And Growth of The Red-Bellied Lizard, *Darevskia parvula*. *Animal Biology*, 66 (1): 81-95.
- Cabezas-Cartes F, Boretto JM, Ibargüengoytia NR, 2015. Age, Growth and Life-History Parameters of an Endemic Vulnerable Lizard From Patagonia, Argentina. *The Herpetological Journal*, 25 (4): 215-224.
- Castanet J, 1994. Age Estimation and Longevity in Reptiles. *Gerontology*, 40 (2-4): 174-192.



- Eden CJ, Whiteman H., Dubois-Gray L, Wissinger SA, 2007. Accuracy Assessment of Skeletochronology in The Arizona Tiger Salamander (*Ambystoma tigrinum nebulosum*). *Copeia*, 2007 (2): 471-477.
- Gül S, Özdemir N, Kumlutas Y, Ilgaz C, 2014. Age Structure and Body Size in Three Populations of *Darevskia rudis* (Bedriaga, 1886) From Different Altitudes. *Herpetozoa*, 26:151-158.
- Gül S, Özdemir N, Avcı A, Kumlutas Y, Ilgaz C, 2015. Altitudinal Effects On The Life History of The Anatolian Lizard (*Apathya cappadocica*, Werner 1902) From Southeastern Anatolia, Turkey. *Turkish Journal of Zoology*, 39: 507-512.
- Harris DJ, Arnold EN, Thomas RH, 1998. Relationships Of Lacertid Lizards (Reptilia: Lacertidae) Estimated From Mitochondrial DNA Sequences and Morphology. *Proceedings of The Royal Society B: Biological Science B*, 265:1939-1948
- Horváthová T, Cooney CR, Fitze PS, Oksanen TA, Jelić D, Ghira I, Uller T, Jandzik D, 2013. Length of Activity Season Drives Geographic Variation in Body Size of a Widely Distributed Lizard. *Ecology and Evolution*, 3 (8): 2424-2442.
- Khonsue W, Matsui M, Misawa Y, 2000. Age Determination By Skeletochronology of *Rana nigrovittata* a Frog From Tropical Forest of Thailand. *Zoological Science*, 17: 253-257.
- Kubisch E, Piantoni C, Williams J, Scolaro A, Navas CA, Ibarguengoytia NR, 2012. Do Higher Temperatures Increase Growth in The Nocturnal Gecko *Homonota darwini* (Gekkota: Phyllodactylidae)? A Skeletochronological Assessment Analyzed at Temporal and Geographic Scales. *Journal of Herpetology*, 46 (4): 587-596.
- Kumlutaş Y, Durmuş SH, Kaska Y, Öz M, Tunç MR, 2004. A Morphological and Taxonomic Study On *Lacerta parva* Boulenger, 1887 (Sauria: Lacertidae) From West Taurus, Turkey. *Asiatic Herpetological Research*, 10: 202-207.
- Kurnaz M, Bülbül U, Eroğlu Aİ, Uzun F, Koç H, Kutrup B, 2018. Age and Growth of the Artvin Lizard, *Darevskia derjugini* (Nikolsky, 1898), in Turkey (Squamata: Sauria: Lacertidae). *Herpetozoa*, 30: 147-158.
- Lemaître JF, Gaillard JM, 2017. Reproductive Senescence: Newperspectives in the Wild. *Biological Reviews*, 92: 2182-2199.
- Müller J, 2002. Skull Osteology of *Parvilacerta parva*, a Small-Sized Lacertid Lizard From Asia Minor. *Journal of Morphology*, 253 (1): 43-50.
- Pianka ER, Vitt LJ, 2003. *Lizards: Windows to The Evolution of Diversity*, University of California Press, Berkeley, USA.
- Piantoni C, Ibarguengoytia NR, Cussac VE, 2006. Age and Growth of The Patagonian Lizard *Phymaturus patagonicus*. *Amphibia-Reptilia*, 27: 385-393.
- Robson DS, Chapman DG, 1961. Catch Curves and Mortality Rates. *Transactions of The American Fisheries Society*, 90 (2): 181-189.
- Ryser J, 1988. Determination of Growth and Maturation in The Common Frog, *Rana temporaria*, by Skeletochronology. *Journal of Zoology*, 216: 673-685.
- Seber GAF, 1973. *The Estimation of Animal Abundance*, Hafner Press, New York, USA.
- Smirina EM, 1994. Age Determination and Longevity in Amphibians. *Gerontology*, 40 (2-4): 133-146.
- Stearns SC, 1992. *The Evolution of Life Histories*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom.
- Tarkhnishvili DN, Gokhelasvili RK, 1996. A Contribution To The Ecological Genetics Of Frogs: Age Structure and Frequency of Striped Specimens in Some Caucasian Populations of The *Rana macrocnemis* Complex. *Alytes*, 14: 27-71.
- Toïgo C, Gaillard J-M, Festa-Bianchet M, Largo E, Michallet J, Maillard D, 2007. Sex-and Age-Specific Survival of The Highlydimorphic Alpine İbex: Evidence For a Conservative Life-History Tactic. *Journal of Animal Ecology*, 76: 679-686.
- Tok V, Ugurtas I, Sevinç M, Böhme W, Crochet P, Akarsu F, 2009. *Parvilacerta parva*. The IUCN Red List of Threatened Species 2009: e.T164674A5917051. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2009.RLTS.T164674A5917051.en>. Downloaded on 17 May 2019.
- Yakin BY, Gürkan M, Hayretdağ S, Tok CV, 2012. Preliminary Data on Age Estimation and Body Size of the Dwarf Lizard, *Parvilacerta parva* (Boulenger, 1887) (Reptilia: Lacertilia) from Akşehir, Konya (Turkey). *Ecologia Balkanica*, 4(1): 81-85.
- Wapstra E, Swain R, O'Reilly JM, 2001. Geographic Variation in Age And Size At Maturity in a Small Australian Viviparous Skink. *Copeia*, 2001: 646-655.

## Recycling of Municipal Solid Waste in Sinop, Turkey: Practices, Problems and Challenges

Oylum Gökkurt BAKİ<sup>1\*</sup>, Osman Nuri ERGUN<sup>2</sup>, Ahu NOGAY<sup>3</sup>

**ABSTRACT:** In this study, recycling potentiality of municipal solid wastes of the province of Sinop, being a significant coastal town of Central Black Sea in terms of tourism. The studies related to nonhazardous kinds of wastes formed within the borders of the province have been assessed. The compositions and the changes in the amounts of the wastes formed in the province have been analyzed and assessed in association with the consumption habits. The composition of the recyclable wastes among the municipal solid wastes in the province and the management of these wastes have been studied. The amount of municipal solid wastes occurred has been determined and the mount of the wastes recycled by these wastes has been detected and thus the recycling activities started in the region have been evaluated. Recycling activities started in some regions of the province for recyclable urban wastes such as paper, carton, glass, metal and plastic etc., which are of high incidence within waste composition have been assessed. The analysis and evaluation of the studies conducted to some districts of the city related to packing wastes and management have been conducted. Therefore, applicability of recycling works and management of municipal solid waste in the city has been assessed and besides this “sustainability” has been researched. Furthermore, research and evaluation on production, collection-transportation, recycling applications and phases of these wastes, having an economic value and evaluation on the issue have been carried out in the study.

**Keywords:** Waste management, recycling, municipal waste, sustainability.

<sup>1</sup> Oylum GÖKKURT BAKİ (Orcid ID: 0000-0001-7823-0824), Sinop University, Engineering and Architecture Faculty, Environmental Engineering Department, Sinop, Turkey

<sup>2</sup> Osman Nuri ERGUN, Ondokuz Mayıs University, Engineering Faculty, Environmental Engineering Department, Samsun, Turkey

<sup>3</sup> Ahu NOGAY, Sinop University, Institute of Science, Environmental Health Programme, Sinop, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Oylum GÖKKURT BAKİ, e-mail: oylumbaki@gmail.com

Makale 11-14 Mayıs 2016 tarihinde Kastamonu’da düzenlenen “8. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi UKAY’2016”da poster olarak sunulmuştur.

## INTRODUCTION

Solid waste management includes the entire process of the formation, transport, sorting, recycling, and lastly disposal of the waste. To manage this process well, firstly the composition, amount and characteristic of the waste should be known. It is very important to define the waste and know its characteristics in selecting the disposal method to be applied in the waste management process of these characteristics changing with respect to many factors. Waste management is a topic, which needs to be discussed with the system approach. System approach requires addressing the main elements of the waste management like waste formation, collection, processing and disposal, as well as other topics, such as energy, environmental protection, and the conservation of resources, productivity growth and employment in a holistic way. The system approach in waste management will make positive contributions to economic development by not only removing solid wastes from human environment, but also protecting and developing environmental and human health (Palabıyık and Altunbaş, 2004; Fettahoğlu, 2011). Increasing population levels, booming economy, rapid urbanization and the rise in community living standards have greatly accelerated the municipal solid waste generation rate in developing countries (Guerrero et al., 2013; Minghua, 2009) as in our country. And also, municipal solid waste generally includes degradable and recyclable such as paper, textiles, food waste, straw and yard waste and non-degradable and again recyclable materials such as leather, plastics, rubbers, metals, glass, ash from fuel burning like coal, briquettes or woods, dust and electronic waste (Gupta, et al., 2015; Jha, 2011; Herat, 2009; Tchobanoglous et al., 1993).

This study investigates the recovery possibilities of municipal solid wastes in the city center of Sinop. The municipal wastes formed in the city center with recycling potentials were considered. In the city, high, medium and low income levels of the regions having different consumption habits were combined. Diversity and change in the amounts of wastes formed in the city were investigated and then compared. The applicability of municipal waste solid management and recycling activities were investigated and suggestions about the sustainability of these activities were made.

## MATERIAL AND METHOD

Sinop, which is in the Central Black Sea Region and Turkey's northernmost point, is located on a peninsula surrounded by the sea with three sides. Sinop, surrounded by Kastamonu to the west, Çorum to the south, and Samsun to the east, are at  $41^{\circ}12'$ -  $42^{\circ}06'$  northern latitudes and  $34^{\circ}14'$ - $35^{\circ}26'$  east longitudes. The location of Sinop on the Turkey's map is shown in Figure 1 (Anonymous, 2006).

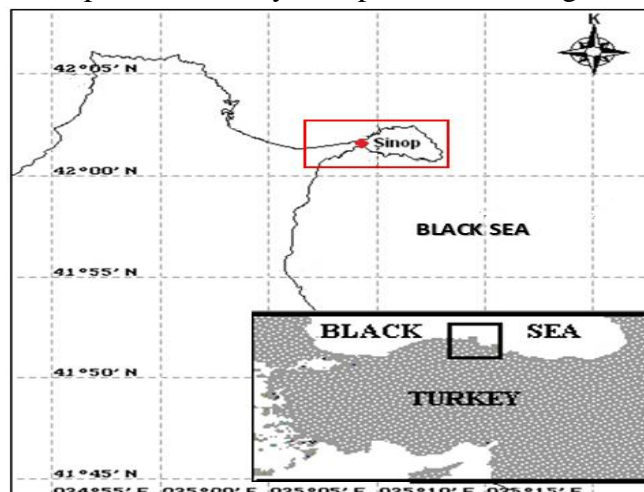


Figure 1. The map of study area

The land border of the city is 300 km long and its coastal length is 175 km (SCOM, 2005). There are two harbors in the city with one in the northwest and one in the southeast. The main harbor is located in a bay in the southeastern. Akliman and Hamsilos Bays located in the northwest are important shelters of ancient times (MSU, 2005). In the Sinop Peninsula where the climate specific to the Black Sea Region dominates, spring and autumn is cool and heavy rainy while winter is rainy, humid and cold. The summers are short and warm. In Sinop, there are 45 people per km<sup>2</sup> in the provincial but 124 people per km<sup>2</sup> in the city center where the population is the most concentrated (SB, 2009). It is a moderate-level developed city in terms of education level.

The project area is located inside the city center borders of Sinop; on the geographical coordinates of 41°56'25'' northern latitudes, and 35°02'40'' east longitudes and in a region called Meşedağı District restricted by Sinop-Gerze State Road to the west, Eldevüz to the east, Yenimahalle to the north and Uzungürgen villages to the south (Anonymous, 2006). In the scope of the works performed leading by Sinop Municipality, the project area is one of the Solid Waste areas that have a landfill of 30 hectares. After accomplishing the 'Meşedağı' project entitled by the name of the region, the common landfill of Sinop province and Gerze, and Erfelek counties was created (Anonymous, 2008). The site will meet the need of the project area for solid waste storage for approximately 15 years. Table 1 shows the information about the capacity of the site (Anonymous, 2006).

**Table 1.** Solid waste landfill information (Anonymous, 2017a)

Population (2015)	Recycling and storage facilities		Regular storage coordinates		Waste amount (tonnes.day <sup>-1</sup> )	
	Municipality	Private sector	Y	X	Normal season	Busy season
110.617		X	41.94892	35.03675	75.64	97.88
Waste composition			Storage facility			
Domestic organic	Recyclability	Inert	Solidity ratio (%)	Capacity	Permission License Startup	Permission License end
46.55	41.23	12.22	%22	555.000	2013	2018

This study consisted of two stages. The first collecting data from and the second evaluating of municipal solid waste data with potential for recycling. The municipal solid waste data collecting was done in 2015 and beginning of 2016 (January, February and March of 2016). When evaluating the recycling potential of wastes, % values of wastes with recycling potential are taken into consideration based on years. The data were taken from the municipality records of 2015 and beginning of 2016. Sinop Municipality does not implement any waste separation in the sanitary landfill. The percentages of wastes that are likely to be recycled were determined from the obtained data and the unit prices of recycling potential waste were determined and evaluated.

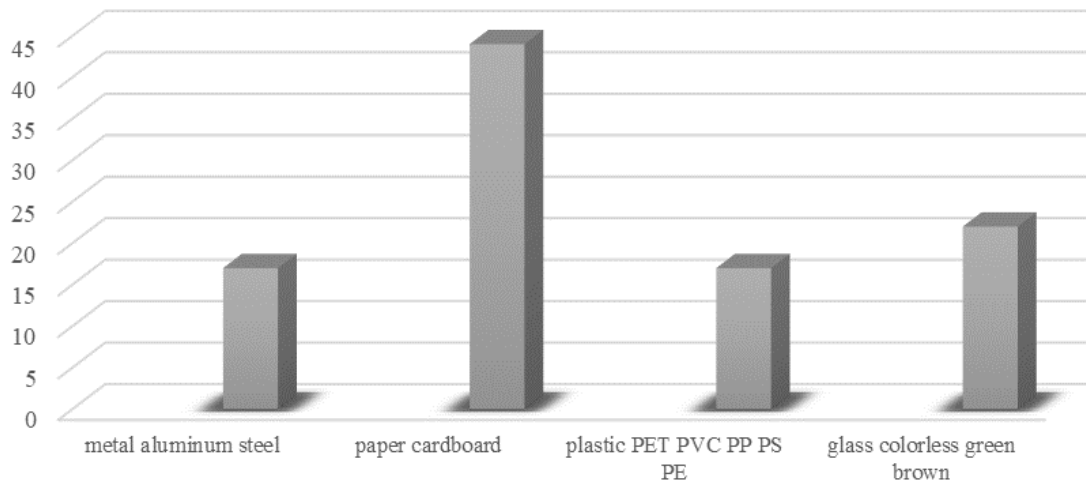
## RESULTS AND DISCUSSION

The amounts of waste formed in the study area are shown in Table 2. Although the amount of recyclable waste is 18%, it is not possible to entirely separate it. The separation works are performed with approximately 5% wastage. There is a high loss in the amount of waste to be recycled because wastes cannot be collected separately at the 'source' (Gokkurt Baki and Ergun, 2015).

The recycling potential of overall wastes was determined to be 18% in this study. This value was used as a base in the recycled amount calculations in the waste projection. Figure 2 shows the amounts of domestic waste and recyclable waste for Sinop.

**Table 2.** Waste projection (Anonymous, 2006; 2008)

Year	Population	Domestic solid waste			Amount of recycling	Amount of storage		Waste of added waste
		kg. person <sup>-1</sup> .gün <sup>-1</sup>	ton. day <sup>-1</sup>	ton. year <sup>-1</sup>	ton. year <sup>-1</sup>	ton. year <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup> . year <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup> . year <sup>-1</sup>
2005	62291	0.9	56	20440	1226	19214	27449	27449
2006	63517	0.9	57	20805	1248	19557	27939	27939
2007	64770	0.9	58	21170	1270	19900	28429	56368
2008	66049	0.9	59	21535	1292	20243	28919	85287
2009	67336	0.9	61	22265	1336	20929	29899	115186
2010	68690	0.9	62	22630	1358	21272	30389	145575
2011	70053	0.9	63	22995	1380	21615	30879	176454
2012	71446	0.9	64	23360	1402	21958	31369	207823
2013	72868	0.9	66	24090	1445	22645	32350	240173
2014	74321	0.9	67	24455	1467	22988	32840	273013
2015	75805	1.2	91	33215	1993	31222	44603	317616

**Figure 2.** Distribution of recyclable materials for Sinop Provincial Center (IB, 2004)

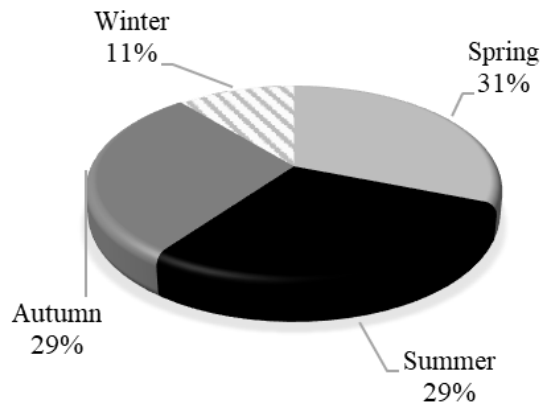
The collection of municipal solid wastes in the city center of Sinop is carried out with containers and special vehicles. The collection of municipal mixed packaging wastes formed in the region were carried out daily by a private waste collection and recycling company. Garbage collection is done every day except Sundays and two times a week in neighborhoods. The collection process is performed between 08:00-20:00 hours during the daytime.

One of the most important problems of solid wastes is their accumulation and collection. In Turkey, garbage are accumulated in an unhealthy way in waste storage containers on streets and left to irregular waste areas by trash men. Today, in the world, while healthy and economical models are being developed for the issues about accumulating solid wastes in a healthy way and collecting them separately at the source, most of the recyclable materials in Turkey are collected from garbage areas in an unhealthy way (Turan and Ekmekyapar, 2009).

The recyclable management of municipal wastes in the region is carried out within the scope of "The Separate Collection at Source, Transport and Recovery of Packaging Wastes Process Implementing Procedures and Principles Protocol" signed between Provincial Municipality and Licensed Company. As the accumulation method, packaging waste units are directly placed in the vicinity of companies especially having high amounts of packaging wastes and wastes are accumulated and then collected in these units. The collection process is carried out with three workers and two vehicles belonging to the

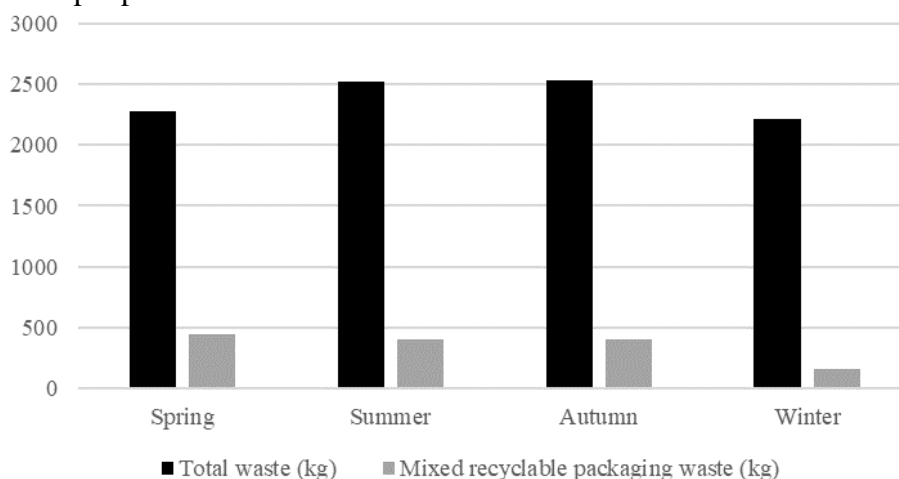


Municipality. One of these vehicles is a compressive-type and the other is a van-type vehicle. Vehicles belonging to both the Municipality and authorized company provide service six days a week. The authorized company supplied the followings to the city center for collecting mixed packaging wastes: 10 containers in 2012, 30 cage trashcans in 2013, 20 cage trashcans in 2014, and 30 containers in 2015. As of the beginning of 2016, a total of 120 containers were placed, out of 30 for primary education institutions. Figure 3 shows the seasonal changes of mixed packaging amounts in 2015 while Figure 4 shows the comparison of total waste and recovery data of 2015.



**Figure 3.** Seasonal variation of mixed packaging quantities for 2015 ( Anonymous, 2017a)

Collection is carried out from recycling cages located in markets, schools and various government offices. In the first three months of 2016, 22 tons of paper-cardboard, 1.5 tons of plastic and 500-600 kg of glass wastes were collected for recycling. There are two street recycling collectors under registration. As can be seen from Figure 4, the amount of summer and winter wastes in Sinop and the amount of recycling are different. It can be said that both the amounts of total wastes and recyclable wastes increase in Sinop, which a coastal city preferred for tourism in the summer months. Moreover, there are also street recycling collector activities. In the city, there are two registered street recycling collectors under the control of municipal police.



**Figure 4.** Comparison of waste and recycling data for 2015 (Anonymous, 2017a)

The collection process is provided with containers and cages supplied by the company and with bags given by the company at some points. The process is carried out by collection staff by first receiving mixed packaging wastes and then replacing them. Accordingly, ratios of the compositions of the wastes collected in the city center of Sinop were evaluated on three different regions with respect to low, medium and high income groups (Table 3).

**Table 3.** Composition and quantities of provincial solid waste recycling products according to income groups for 2015 (Anonymous, 2017a)

Waste composition	Income levels								
	Low			Middle			High		
	Gross	Tare	%	Gross	Tare	%	Gross	Tare	%
Domestic wastes	111.20	106.49	56.41	21.40	19.83	24.41	81.34	76.63	32.34
Paper	8.12	5.96	3.16	3.88	2.80	3.45	27.97	26.40	11.14
Cardboard	10.62	7.48	3.96	8.59	7.02	8.64	9.61	8.04	3.39
Bulky cardboard			4.28		2.71	3.33	18.08	14.94	6.30
Plastic	60.80	28.08	14.88	49.62	25.08	30.86	62.82	38.28	16.15
Glass	17.56	13.63	7.22	9.12	7.81	9.61	13.27	11.72	4.95
Metal	5.33	3.47	1.84	1.21	0.90	1.11	2.78	2.16	0.91
Other burning	19.04	17.47	9.26	16.68	15.11	18.59	45.73	44.80	18.91
Others (ash)	6.17	6.17	3.27				14.00	14.00	5.91
<b>Total</b>	<b>238.84</b>	<b>188.75</b>	<b>100</b>	<b>114.78</b>	<b>81.26</b>	<b>100</b>	<b>275.6</b>	<b>236.97</b>	<b>100</b>

The collection of mixed packaging wastes has continued throughout the city. The data for the recycled materials registered from the 2015 and initial data of 2016 are shown in Figure 5.

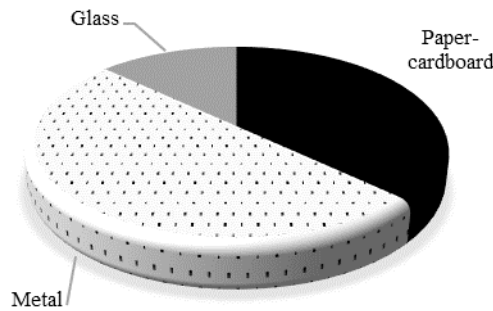
**Figure 5.** Evaluation of recorded parts of recycled products collected from 2015 and initial data of 2016 (Anonymous, 2017a)

Table 4 shows the unit price of packaging wastes processed on the market in December 2015 and the amount of waste collected in the same month within the provincial borders. It should be noted that unit prices and collected packaging waste amounts reveal a fluctuation on a monthly basis. Rearrangements are made according to the fluctuated values.

**Table 4.** December 2015 waste unit price and waste quantities

Recyclable waste	2015 December waste unit price (kg.₺ <sup>-1</sup> )	Collective waste quantities (kg)
Paper cardboard	0.15	22000
Glass	0.10	1500
Nylon	0.70	600
Plastic (PET PVC PP PS PE)	0.70	1000

The change in the unit prices of mixed packaging wastes varies depending on the abundance ratio of the waste in the market. For example, the unit price of the waste type, which is abundant in the market, shows a decrease for that period.

In addition to the applications for mixed packaging wastes, there are also works for waste batteries carried out by the authorized company. The total amount of waste batteries collected between 2013 and 2014 was found to be 748.37 kg and this amount was documented as 568 kg in the 2014-2015 years.

## CONCLUSION

Of approximately 25 million tons of domestic solid wastes formed annually in Turkey, 3 million tons which correspond almost to 12% of the total, are the packaging wastes defined as recyclable wastes and the priority of solid waste recycling works is the revaluation of packaging materials. To recycle these wastes for economy, the works initiated by the Ministry of Environment for “packaging wastes” have been carried out since 1992 (TCA, 2004; Fettahoğlu, 2011).

Within the scope of this study, the recycling possibilities of municipal wastes in the city center of Sinop and the sustainability of the works were investigated with the data of 2015. The collection of domestic wastes formed in the city is carried out by the Municipality. Packaging wastes are collected by a special Waste Collection and Recycling Ind. Trade Ltd. Com. examining generally the composition of the waste formed in the city, the composition is as follows: 44% of paper-cardboard, 22% of glass, 17% of PET PVC PP PS PE, 17% of metals, 68% of organic wastes (organic waste, textile and garden wastes). However, according to Sinop 2016 Environmental Status Report, the recovery rate to be recovered in 2016 is 52% (Anonymous, 2017).

There are not substantial changes observed in monthly waste profile and amounts except summer months. Recyclable wastes account for 18% among total waste amounts. The majority of the organic wastes formed is sent to regular storehouse. The numbers reached by the province in separate collection activities are quite satisfactory in terms of sustainability. However, the assessment of recycled wastes by provincial municipality and companies in a more regular data infrastructure will be more appropriate to make a long-term plan. The formation of significant data infrastructure for total and recyclable wastes is critical for long-term waste management planning. There are also works performing for packaging wastes, park-garden wastes, waste batteries, debris construction wastes and the management of waste oils.

As a result, it can be generally said that Sinop has been successful in terms of waste management. In order for waste management to be carried out without any problem, it is important to first raise the awareness of consumers and then solve legal, economic and political problems in terms of the sustainability of waste management.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors owe thanks to anonymous reviewers for many penetrating comments.

## REFERENCES

- Anonymous, 2006. Katı Atık Yönetimi Yasal Düzenlemeler ve Sinop Örneği, [http://www.yerelnet.org.tr/yerel\\_hizmetler/kati\\_atik/rapor](http://www.yerelnet.org.tr/yerel_hizmetler/kati_atik/rapor). (date of access: 09.02.2017)
- Anonymous, 2008. Meşedağ Solid Waste Disposal Facility Introduction, Sinop Municipality, <http://www.sinop.bel.tr/index.php> (date of access: 16.01.2017)
- Anonymous, 2017. Sinop Provincial Directorate of Environment and Urbanization (PDEU), 2017, Provincial Environmental Status Report 2016, Sinop, 126 p.
- Anonymous, 2017a. Solid Waste Report of Union of Coastal Municipalities of Sinop, 2017, Sinop, 24 p.
- Fettahoğlu F, 2011. İstanbul Başakşehir Bölgesi Kentsel Katı Atıkların Geri Kazanım Olanaklarının İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 160 s, Samsun.
- Gökkurt Baki O, Ergun ON, 2015. Example of Coastal Settlement Investigation of Solid Waste Management in Sinop, 7th National Solid Waste Management Congress, UKAY 2015, 14-16 October, Abstract Book, 65 p. Gaziantep.
- Guerrero LA, Maas G, Hogland W, 2013. Solid Waste Challenges for Cities in Developing Countries, Waste management, 33(2013): 220-232.

- Gupta N, Yadav KK, Kumar V, 2015. A Review on Current Status of Municipal Solid Waste Management in Indiad, *Journal of Environmental Sciences*, 37(2015): 206-217.
- Herat S, 2009. Electronic Waste: An Emerging Issue in Solid Waste Management in Australia. *Int. J. Environ. Waste Manag.*, 3(1/2), 120-134.
- IB, 2004. Special Conditions of Solid Waste Facilities, Bank of Provinces, Ankara.
- Jha, A. K., Singh, S. K., Singh, G. P., Gupta, P. K. 2011. Sustainable Municipal Solid Waste Management in Low Income Group of Cities: A Review. *Int. Soc. Trop. Ecol.*, 52(1), 123-131.
- Minghua Z, Xiumin F, Rovetta A, Qichang H, Vicentini F, Binghai L, Giusti A, Yi L, 2009. Municipal Solid Waste Management in Pudong New Area, China, *Journal of Waste Management* 29, 1227-1233.
- MSÜ, 2005. Sinop Construction Plan Study, Mimar Sinan University, 168 p, Istanbul.
- Palabıyık H, Altunbaş D, 2004. Kentsel Katı Atıklar ve Yönetimi, Çevre Sorunlarına Çağdaş Yaklaşımlar: Ekolojik, Ekonomik, Politik ve Yönetimsel Perspektifler (C. Marin, U. Yıldırım ed.), Beta Yayınları, 103-124. İstanbul.
- SCOM, 2005. Sinop Provincial Directorate of Environment and Forestry, Sinop Province Environmental Status Report for 2004, 32 p, Sinop.
- SB, 2009. Preliminary Report of Sinop-Erfelek Dam, Transmission Line and Expansion Plant Project. Ministry of Environment and Forestry, General Directorate of State Hydraulic Works (DSI), Directorate of Drinking Water and Sewerage Department, Ankara.
- TCA, 2004. Environmental Atlas of Turkey, Ministry of Environment and Forestry, Ankara, 2004.
- Tchobanoglous G, Theisen H, Vigil SA, 1993. Integrated solid waste management-engineering Principles and Management Issues, Tata McGraw Hil International Edition.
- Turan T, Ekmekyapar F, 2009. Problems Encountered in Solid Waste Management in Our Country and Solutions, TÜRKAY

## Hazar Gölü Havzası'ndaki (Elazığ) Yeraltı ve Yüzeysel Sularının İz Element İçerikleri

Murat ÇELİKER<sup>1</sup>, Mualla ÖZTÜRK<sup>2</sup>, Nurettin PARLAKYILDIZ<sup>2</sup>, Cüneyt GÜLER<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, Hazar Gölü Havzası'ndaki (Elazığ) yeraltı ve yüzeysel sularının iz element içeriklerinin belirlenmesi ve bu elementlerin insan sağlığı açısından değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, havza içindeki 51 farklı noktadan alınan su örneklerinde arsenik (As), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), manganez (Mn), kurşun (Pb), çinko (Zn), nikel (Ni) ve krom (Cr) gibi iz elementlerin konsantrasyonları İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak analiz edilmiştir. Seçilen iz elementlerin su örneklerindeki en düşük ve en yüksek konsantrasyonları (ppb) As için 0.01–2.08; Cd için 0.01–0.15; Cu için 0.05–111.35; Mn için 0.06–311.44; Pb için 0.01–2.56; Zn için 1.73–896.11; Ni için 0.09–14.21 ve Cr için 0.05–3.39 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre; bazı su örneklerinde Cu ve Mn konsantrasyonlarının içme suyu için önerilen standart değerlerin üzerinde olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Yeraltı suyu, iz element, ICP-MS, Hazar Gölü Havzası, CBS.

### Trace Element Contents of Groundwater and Surface Waters in the Lake Hazar Basin (Elazığ)

**ABSTRACT:** In this study, it is aimed to determine the trace element contents of groundwater and surface waters in Hazar Lake Basin (Elazığ) and to evaluate these elements in terms of human health. For this purpose, concentrations of trace elements such as arsenic (As), cadmium (Cd), copper (Cu), manganese (Mn), lead (Pb), zinc (Zn), nickel (Ni), and chromium (Cr) in water samples taken from 51 different sites in the basin were analyzed using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The lowest and highest concentrations of the selected trace elements in water samples (ppb) were determined as 0.01–2.08 for As, 0.01–0.15 for Cd, 0.05–111.35 for Cu, 0.06–311.44 for Mn, 0.01–2.56 for Pb, 1.73–896.11 for Zn, 0.09–14.21 for Ni, and 0.05–3.39 for Cr. According to these results, Cu and Mn concentrations in some water samples were found to be higher than the recommended standard values for drinking water.

**Key Words:** Groundwater, trace element, ICP-MS, Lake Hazar Basin, GIS.

<sup>1</sup>Murat ÇELİKER (Orcid ID: 0000-0003-1211-5561), DSİ 9. Bölge Müdürlüğü Elazığ, Türkiye,

<sup>2</sup>Mualla ÖZTÜRK (Orcid ID: 0000-0001-8727-6737), Nurettin PARLAKYILDIZ (Orcid ID: 0000-0001-7827-7537), Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye,

<sup>3</sup>Cüneyt GÜLER (Orcid ID: 0000-0001-8821-6532), Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Murat ÇELİKER, e-mail: mceliker23@gmail.com

\* Bu çalışma Nurettin PARLAKYILDIZ'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Makale 20-22 Nisan 2019 tarihlerinde Trabzon'da düzenlenen "4. International Conference on Civil, Environmental, Geology and Mining Engineering (ICOCEM- Trabzon 2019)" sözlü olarak sunulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 07-08- 2019

Kabul tarihi / Accepted: 08-10-2019



## GİRİŞ

Günümüzde, insan sağlığını tehdit eden hastalıkların yaklaşık %24'ünün kronik olarak çevre kirliliğine maruziyetten kaynaklandığı belirlenmiştir (WHO, 2006). Burada özellikle, çeşitli doğal süreçler ve antropojenik faaliyetler sonucu kirlenen suların insan sağlığı üzerinde birçok olumsuz etkiye neden olduğu günümüzde yaygın olarak kabul edilen bir gerçektir. Literatürde, çeşitli iz elementler, mikroorganizmalar ve sayısız diğer toksik organik bileşikler su kirletici maddeler olarak tanımlanmaktadır (Desjardins, 1997; Güler ve ark., 2017). İz elementler, yer kabuğunun doğal bileşenleri olarak bulunur ve çevrede uzun süre kalıcı özelliğe sahiptirler. İz elementlerin yeraltı sularındaki varlığı hem doğal hem de antropojenik birçok kaynakla ilişkili olabilmektedir. Örneğin, belirli iz elementleri içeren mineralizasyon bölgelerinde doğal olarak meydana gelen kayaç-su etkileşim süreçleri yoluyla yeraltı sularındaki bazı elementler çok yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. İz elementler, piller, boyalar, ilaçlar, zirai kimyasallar, vb. birçok teknolojik ürünün üretimi için gerekli kimyasalların kullanıldığı endüstriyel alanların çevresindeki yeraltı ve yüzey sularında da bulunabilirler (Vetrimurugan ve ark., 2017). Çok düşük konsantrasyonlarda bile sağlık problemlerine neden olabilen iz elementler, canlı organizmaların dokularında biyolojik olarak birikme eğilimindedirler (Ikejimba ve Sakpa, 2014). Bu yüzden de insan sağlığını tehdit eden birçok akut ve kronik hastalığa yol açma potansiyeline sahiptirler (Bodaghpour ve ark., 2012).

Bu çalışmada, Hazar Gölü Havzası'ndan alınan su örneklerinin, arsenik (As), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), manganez (Mn), kurşun (Pb), çinko (Zn), nikel (Ni) ve krom (Cr) içeriklerinin belirlenmesi, bu elementlerin havza genelindeki mekânsal dağılımlarının ortaya konulması ve bu iz elementlerin insan sağlığı üzerindeki olası etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

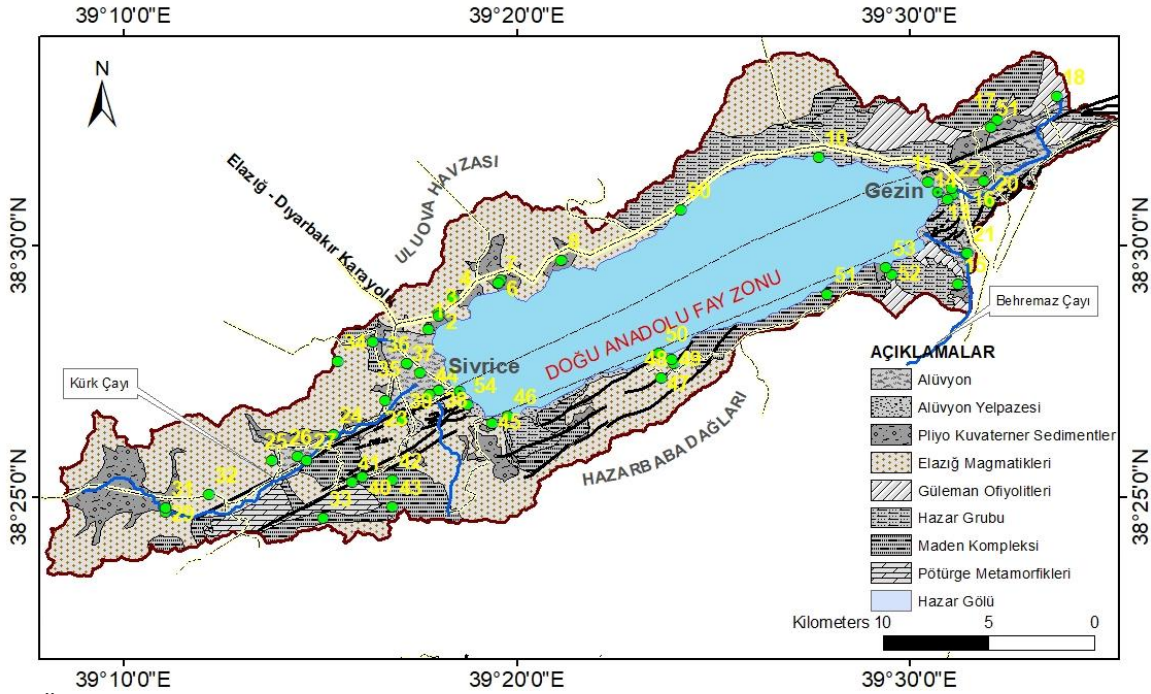
## MATERYAL VE METOT

Yaklaşık olarak 280 km<sup>2</sup>'lik bir yüzey alanına sahip olan Hazar Gölü Havzası, Elazığ ilinin güneydoğu kesiminde 38°24'–38°34' N enlemleri ve 39°8'–39°35' E boylamları arasında konumlanmıştır (Şekil 1). Hazar Gölü Havzası'nın orta kısmında, 5-6 km genişliğinde bir zon oluşturan Doğu Anadolu Fayı (DAF) üzerinde yer alan çalışma alanı, tektonik olarak oldukça aktiftir (İmamoğlu ve ark., 2007). Paleozoyik-Mesozoyik yaşlı Pütürge metamorfikleri, Jura-Alt Kretase yaşlı Guleman ofiyolitleri, Senoniyen yaşlı Elazığ magmatikleri, Maastrichtiyen-Üst Paleosen yaşlı Hazar Grubu ve Orta Eosen yaşlı volkano-sedimanter Maden Kompleksi (Şekil 1) çalışma alanının temel kayaçları olarak tanımlanır (Aksoy ve ark., 2007). Bu birimlerin üzerine jeomorfolojik yapıya uyumlu gölsel depolar, deltalar ve birikinti konilerinden oluşan Kuvaterner yaşlı genç çökeller gelir (Tonbul ve Yiğit, 1995).

Hazar Gölü Havzası, karakteristik olarak yazları serin ve kışları çok soğuk olan bir karasal iklim bölgesinde yer almaktadır. Elazığ meteoroloji istasyonundan alınan verilere göre; uzun yıllar (1929–2016) ortalama yıllık yağış miktarı 416 mm ve yıllık ortalama sıcaklık ise 13.1 °C'dir (DMİ, 2016).

Bu çalışma kapsamında, Eylül 2015 döneminde, Hazar Gölü Havzası'nda bulunan kuyu, kaynak ve akarsulardan toplam 51 adet su örneği alınmıştır (Şekil 1). İz element analizleri için alınan su örneklerine pH<2 olacak şekilde nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ilave edilmiş ve analizler yapılabildiği kadar örnekler +4° C'de saklanmıştır. İz element analizleri, Siirt Üniversitesi Kimya Laboratuvarında bulunan iCAP Q model (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Almanya) İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

ile yapılmıştır. Elde edilen analitik sonuçlar, içme suları için belirlenmiş ulusal (İTASHY, 2005) ve uluslararası (WHO, 2011) standartları ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 1. Örneklem noktaları ve Hazar Gölü Havzası jeoloji haritası (MTA, 2002'den değiştirilerek).

Çalışma kapsamında oluşturulan tematik haritalar, bir Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) yazılımı olan ArcGIS 10.1 (ESRI, 2013) kullanılarak hazırlanmıştır. İz elementlerin havza içerisinde dağılımını gösteren tematik haritaların yapımı için, ArcGIS 10.1 yazılımının ArcToolbox araç kutusu içerisinde bulunan Spatial Analyst arayüzü kullanılmıştır. Örneklem noktalarında ölçülen çeşitli iz elementlere ait konsantrasyon değerlerinin alansal dağılımlarını ortaya koymak amacıyla ters mesafe ağırlıklandırma (IDW) yöntemi kullanılmıştır. Çalışma kapsamında oluşturulan tüm CBS katmanlarının jeoreferanslandırma işlemleri için, UTM (Universal Transverse Mercator) projeksiyonu (zon 37) ve ED 50 (European Datum 1950) datumu seçilmiştir.

## BULGULAR ve TARTIŞMA

Su örneklerine ait iz element analiz sonuçları ile içme suyu için belirlenen ulusal (İTASHY, 2005) ve uluslararası (WHO, 2011) içme suyu standartları Çizelge 1'de sunulmuştur.

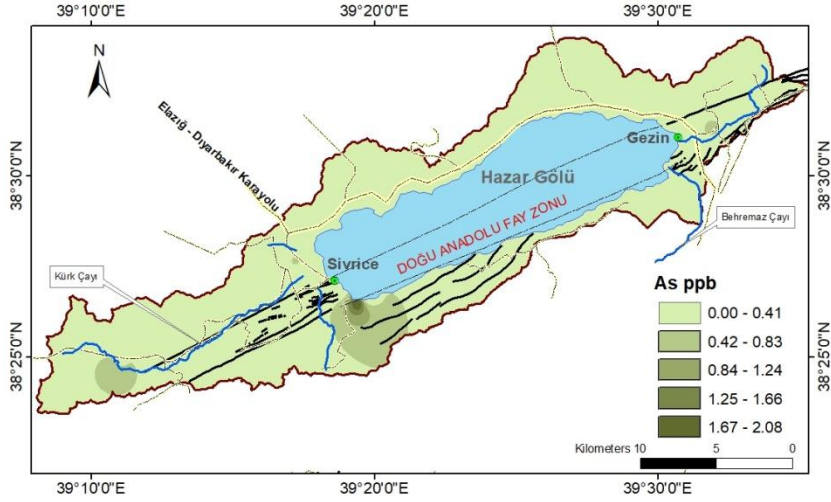
Toksik ve kanserojen özelliklere sahip olan arsenik (Singh ve ark., 2007) hem ekosistem hem de insan sağlığı için endişe oluşturan önemli iz elementlerden biridir (Hughes ve ark., 1988). Su örneklerinde en yüksek As seviyesi 2.08 ppb (SK-45) olarak ölçülmüştür. Çalışma alanında, fay hatlarına yakın noktalardan alınan su örneklerinde As içeriği, havzadaki diğer alanlardan alınan su örneklerine oranla biraz daha yüksek seviyede izlenmiştir (Şekil 2). Farklı su kaynaklarından alınan örneklerin As konsantrasyonları, İTASHY (2005) ve WHO (2011) tarafından üst sınır değer olarak belirlenen 10 ppb'nin altındadır ve içme suyu standartlarına uygundur.

## Hazar Gölü Havzası'ndaki (Elazığ) Yeraltı ve Yüzeysel Sularının İz Element İçerikleri

Çizelge 1. Su örneklerinin iz element analiz sonuçları (konsantrasyonlar ppb cinsindedir).

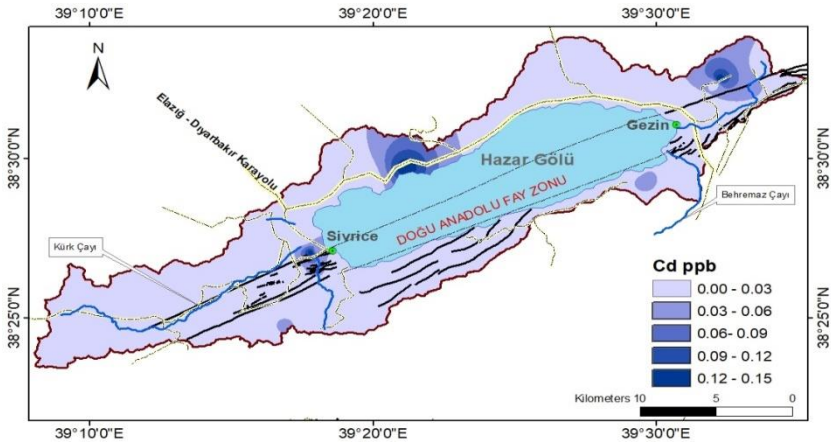
Örnek No	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Cr
SK-1	0.16	DL	5.19	2.82	0.34	176.98	0.84	2.43
SK-2	0.04	DL	1.21	2.03	0.07	2.48	0.55	1.18
SK-3	0.07	0.01	0.19	1.39	0.27	206.16	1.05	1.26
SK-4	0.02	DL	0.16	1.24	0.06	13.28	0.6	1.24
SK-6	0.02	DL	15.04	1.25	0.22	16.16	0.48	0.84
SK-7	0.03	0.01	3.78	2.01	2.56	896.11	0.28	1.18
SK-8	0.02	0.14	0.63	1.52	0.15	5.87	0.51	1.26
SK-9	0.04	0.02	1.27	0.91	0.07	44.66	0.17	0.86
SK-10	0.18	DL	DL	1.29	DL	17.46	119.06	0.73
SK-11	0.04	DL	1.62	0.7	0.29	11.6	1.08	2.11
SK-13	0.03	DL	DL	1.66	DL	DL	0.09	2.08
SK-14	0.43	DL	DL	2.47	DL	DL	0.28	1.41
A-15	0.13	DL	DL	6.35	DL	116.61	311.44	1.12
SK-16	0.59	DL	111.35	0.85	1.16	30.03	2.88	0.83
SK-17	0.19	0.15	DL	1.68	0.21	156.16	0.92	2.27
K-18	0.03	0.02	0.24	0.95	0.04	DL	0.23	1.75
K-20	0.03	DL	DL	1.2	DL	DL	0.09	0.88
K-21	0.02	DL	DL	1.33	DL	DL	0.11	2.28
SK-22	DL	DL	DL	0.81	DL	DL	0.28	0.51
SK-23	0.05	DL	DL	2.35	DL	DL	2.84	1.04
SK-24	DL	DL	DL	0.97	DL	DL	0.07	0.62
SK-25	0.06	DL	DL	0.79	DL	DL	0.44	0.57
SK-26	0.08	DL	0.05	0.24	DL	DL	0.13	0.47
K-27	0.13	DL	DL	0.63	DL	DL	0.62	0.44
A-29	0.87	DL	DL	0.56	DL	DL	0.58	0.37
K-30	0.09	DL	DL	0.12	DL	DL	0.14	0.16
SK-31	0.13	DL	0.12	2.27	DL	DL	0.08	0.05
SK-32	0.04	DL	DL	0.83	DL	5.4	0.16	0.64
SK-33	0.01	DL	DL	0.2	DL	11.7	0.12	0.31
K-34	0.18	DL	DL	0.28	DL	DL	0.42	0.31
K-35	0.18	DL	3.19	0.74	DL	1.73	0.37	0.21
K-36	0.49	DL	DL	1.12	DL	DL	1.51	0.74
K-37	0.02	DL	DL	14.21	DL	DL	15.97	0.63
SK-38	0.02	0.04	DL	10.67	0.02	10.58	77.14	1.04
SK-39	0.06	DL	5.27	2.96	DL	5.04	34.33	0.67
SK-40	DL	DL	DL	2.75	0.01	DL	1.06	0.92
A-41	0.06	DL	DL	0.22	DL	DL	0.1	0.55
SK-42	0.07	DL	3.95	1.18	0.06	72.52	1.52	0.56
K-43	0.4	0.04	0.88	0.32	0.22	DL	0.11	0.24
SK-44	0.23	0.14	DL	1.59	1.05	9.19	1.91	0.6
SK-45	2.08	0.02	2.33	0.36	DL	DL	3.33	0.18
SK-46	DL	DL	DL	1.29	DL	DL	3.08	0.42
K-47	0.02	DL	DL	0.09	DL	DL	0.06	0.34
SK-48	0.07	DL	3.57	0.67	0.11	15.97	0.29	3.39
K-49	DL	DL	0.19	2.27	0.02	DL	0.35	0.3
SK-50	DL	DL	DL	1.14	DL	DL	0.2	0.6
SK-51	DL	DL	DL	0.14	DL	DL	0.19	0.23
SK-52	DL	0.06	0.76	0.58	1.43	126.95	0.27	0.33
SK-53	0.07	DL	0.11	1.14	0.11	116.76	16.25	0.6
SK-54	DL	DL	DL	0.74	DL	DL	0.29	0.46
SK-55	0.4	DL	DL	0.79	DL	8.65	0.29	0.33
İTASHY(2005)	10*	5*	50*	20*	10*	5000*	50*	50*
WHO (2011)	10*	3*	2000*	70*	10*	3000*	400*	50*

SK: Sondaj kuyusu, K: Kaynak, A: Yüzeysel suyu DL: Dedeksiyon limiti, \*: Üst limit değeri



Şekil 2. Hazar Gölü Havzası için arsenik konsantrasyonlarının mekânsal dağılım haritası.

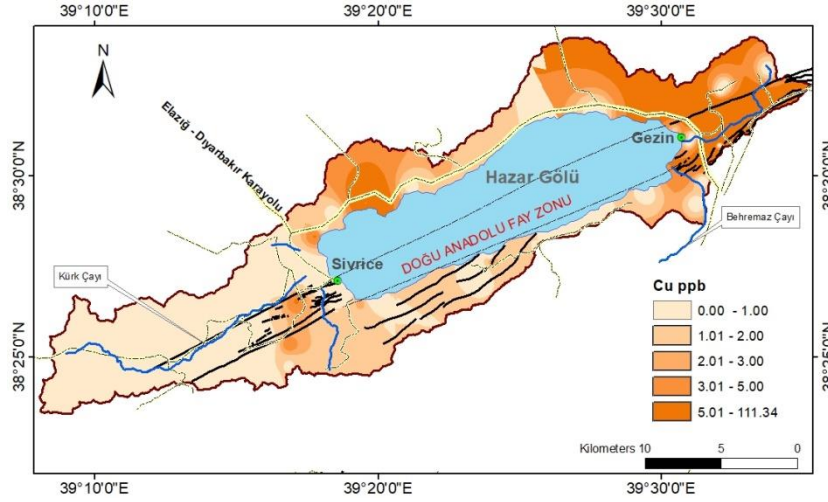
Kadmiyum, insan vücudu için gerekli olmayan toksik bir elementtir ve böbreklere, kemiklere ve kardiyovasküler sisteme zarar verir (Fang ve ark., 2014). Kadmiyum konsantrasyonları, yüzeY sularının sadece %4'ünde 10 ppb'ye ulaşmaktadır (Hem, 1992) ve genellikle akarsularda, konsantrasyonlar tipik olarak <0.5 ppb'nin altındadır (Neal ve Robson, 2000). Çalışma alanından alınan su örneklerinin Cd konsantrasyonları 0.01 ile 0.15 ppb arasında değişmektedir (Çizelge 1, Şekil 3) . Kadmiyum konsantrasyonları, içme suları için İTASHY (2005) ve WHO (2011) tarafından önerilen üst sınır değerlerini aşmamaktadır.



Şekil 3. Hazar Gölü Havzası için kadmiyum konsantrasyonlarının mekânsal dağılım haritası.

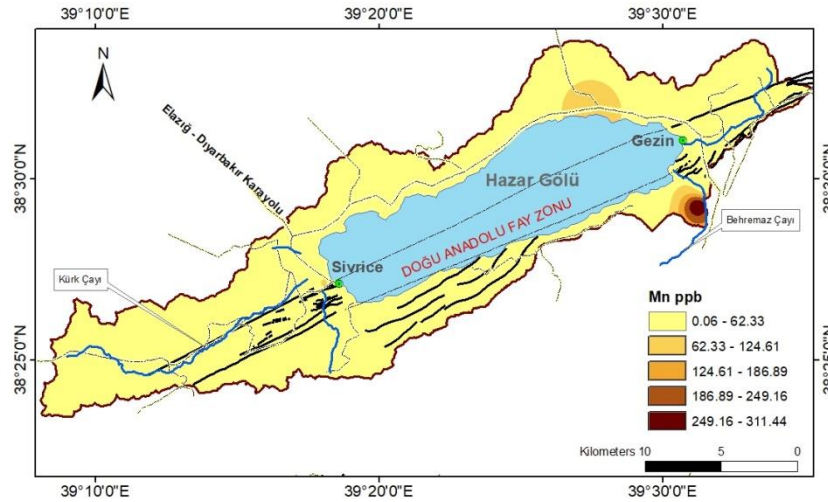
İçme suyundaki yüksek bakır konsantrasyonu kusma, karın ağrısı, bulantı, ishal, anemi ve sinir sistemi bozukluğu, karaciğer ve böbrek yetmezliği gibi hastalıklara neden olabilir (Bent ve Bohm, 1995; Madsen ve ark., 1999; Salem ve ark., 2000). Su örneklerinin Cu konsantrasyonları 0.05 ile 111.35 ppb arasında değişmektedir (Çizelge 1). Çalışma alanındaki en yüksek Cu konsantrasyonu SK-16 nolu örnekte ölçülmüştür. Cu konsantrasyonlarının mekânsal dağılımı incelendiğinde, havzanın kuzeydoğu kesiminde daha yüksek konsantrasyon değerlerinin izlendiği görülmüştür (Şekil 4). SK-16 (111.35 ppb) nolu su örneği hariç, tüm su örneklerinin ölçülen Cu konsantrasyonları İTASHY (2005) tarafından kabul edilebilir üst sınır olan 50 ppb ve WHO (2011) tarafından izin verilebilir üst sınır olan 2000 ppb'nin altındadır.





Şekil 4. Hazar Gölü Havzası için bakır konsantrasyonlarının mekânsal dağılım haritası.

Düşük seviyedeki mangan, enzim aktivitesi için oldukça önemli olmasına karşın, bu element kaslarda ve karaciğerde yüksek seviyelerde birikmekte, beyin ve merkezi sinir sistemini etkilemektedir (Salem ve ark., 2000; Luqueno ve ark., 2013). Su örneklerinin Mn konsantrasyonları 0.06 ile 311.44 ppb arasında değişmektedir (Çizelge 1, Şekil 5). En yüksek Mn konsantrasyonu, A-15 nolu su örneğinde ölçülmüştür. İçme suları için Mn konsantrasyonu üst limit değeri İTASHY (2005) tarafından 50 ppb ve WHO (2011) tarafından 400 ppb olarak belirlenmiştir. Buna göre; SK-10, A-15 ve SK-38 nolu su örneklerinde Mn konsantrasyonları İTASHY (2005) standardının üstünde, ancak WHO (2011) standardının altındadır.

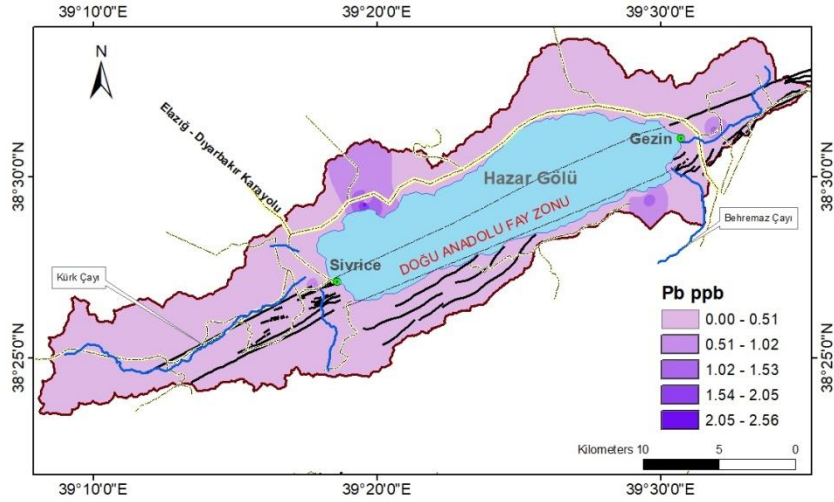


Şekil 5. Hazar Gölü Havzası için mangan konsantrasyonlarının mekânsal dağılım haritası.

Kurşun, toksik bir element olup, yüksek dozlarda hemoglobinin sentezi, nöro-davranışsal ve psikolojik fonksiyonların azalması, periferik nöropati, kalp üzerinde dolaylı etki, böbrek hasarı ve üreme sorunlarına yol açmaktadır (Brown ve Kodama, 1986; Jarup, 2003). Kurşun, sedimentler üzerine adsorbsiyon olma eğiliminden dolayı doğal sularda düşük konsantrasyonlarda bulunur (Hem 1985). Çoğu kirlenmemiş yüzeY ve yeraltı suları için yaklaşık 1 ppb düzeyindedir. Bununla birlikte, çözünmüş kurşun

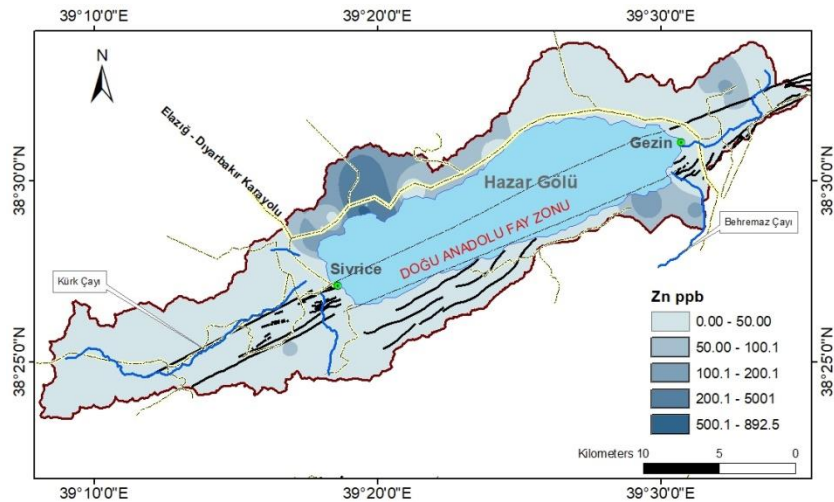


konsantrasyonu düşük pH'lı sularda daha yüksek olabilmektedir (Hem, 1992). Çalışma alanından alınan su örneklerinin Pb konsantrasyonları, 0.01 ile 2.56 ppb arasında değişmektedir (Şekil 6). En yüksek Pb içeriği SK-7 nolu örnekte ölçülmüştür (Çizelge 1). Bu çalışmada ölçülen Pb konsantrasyonları, İTASHY (2005) ve WHO (2011) tarafından önerilen sınır değerlerin (10 ppb) altındadır (Çizelge 1).



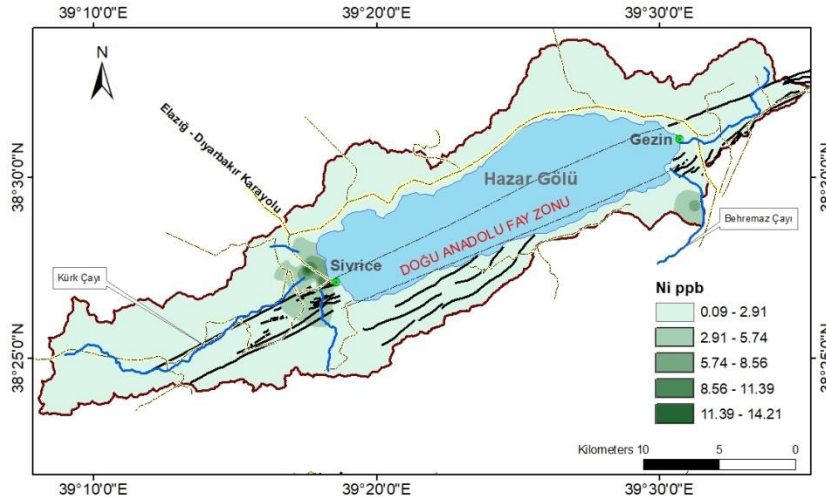
Şekil 6. Hazar Gölü Havzası için kurşun konsantrasyonlarının mekânsal dağılım haritası.

Çinkonun insan sağlığı üzerinde, kanser, doğum kusurları, organ hasarları, sinir sistemi bozuklukları ve bağışıklık sistemi hasarları gibi olumsuz etkileri bulunmaktadır (Salem ve ark., 2000; Mohod ve Dhote, 2013). Çalışma alanına ait su örneklerinin çinko konsantrasyonları 1.73 ile 896.11 ppb arasında değişmektedir (Şekil 7). En yüksek Zn konsantrasyonu SK-7 nolu su örneğinde tespit edilmiştir (Çizelge 1). Kirlenmemiş doğal sulardaki çinko konsantrasyonları tipik olarak 10 ppb'den daha azdır (Hem, 1992). Analiz sonuçlarına göre; havzadaki yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına ait Zn konsantrasyonlarının, İTASHY (2005) (5000 ppb) ve WHO (2011) (3000 ppb) su kalite standartlarının altında olduğu belirlenmiştir.



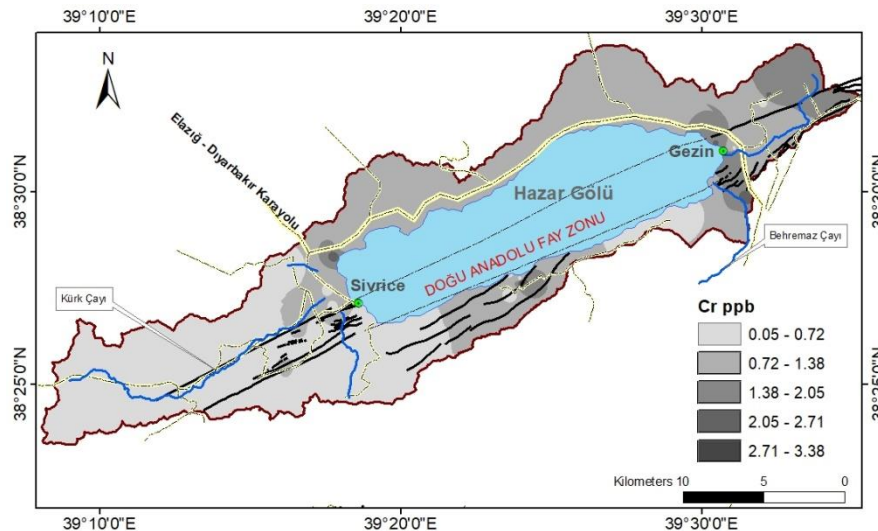
Şekil 7. Hazar Gölü Havzası için çinko konsantrasyonlarının mekânsal dağılım haritası.

Nikel, vücutta toksisiteye, alerjiye, saç dökülmesine ve anemiye neden olmakta ve DNA'ya zarar vermektedir (Salem ve ark., 2000; Gebrekidan ve Samuel, 2011). YüzeY sularındaki ortalama Ni konsantrasyonları, 1-10 ppb arasında değişmektedir (Hem, 1992). Bu çalışmada, en yüksek Ni konsantrasyonu K-37 nolu su örneğinde ölçülmüş olup konsantrasyonlar 0.09 ve 14.21 ppb (Şekil 8) arasında değişmektedir (Çizelge 1). Bu sonuçlara göre; tüm su örneklerinde Ni konsantrasyonları İTASHY (2005) ve WHO (2011) tarafından izin verilen sınır değerlerin (sırasıyla 20 ppb ve 70 ppb) altındadır.



Şekil 8. Hazar Gölü Havzası için nikel konsantrasyonlarının mekânsal dağılım haritası.

Krom, değerlik durumuna bağlı olarak insanlar için toksik olabilmektedir. Üç değerlikli krom ( $Cr^{3+}$ ) yararlı bir temel element iken, altı değerlikli krom ( $Cr^{6+}$ ) insanlar için toksiktir (Tüzen, 2009). Bu çalışmada analiz edilen tüm su örneklerinin bünyesinde Cr bulunmakta olup konsantrasyonları İTASHY (2005) ve WHO (2011) tarafından belirlenen sınır değer (50 ppb) oldukça altındadır. Su örneklerinde ölçülen Cr konsantrasyonları genellikle çok dar bir aralıkta (0.05-0.39 ppb) (Şekil 9) değişim göstermektedir (Çizelge 1).



Şekil 9. Hazar Gölü Havzası için krom konsantrasyonlarının mekânsal dağılım haritası.

Hazar Gölü havzasında ölçülen iz element konsantrasyonları, havzanın kuzeyinde yer alan Uluova havzasında ölçülen iz element konsantrasyonlarına oranla daha düşük seviyelerdedir. Çeliker (2014, 2019), Uluova havzasının yeraltı sularındaki yüksek iz element konsantrasyonlarının, esas olarak jeojenik kaynaklar (örneğin, Cu, Fe, Mn mineralizasyonları) ve aktif tektonik hareketlerden kaynaklandığını belirtmiştir. Bu çalışmada, tektonik yapının (Doğu Anadolu Fay Zonu) havzadaki yeraltı suyu iz element konsantrasyonlarına etkisinin sınırlı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, Hazar Gölü Havzası çevresinde bulunan cevherleşme zonlarının, havzadaki su kaynaklarının iz element konsantrasyonları üzerine az da olsa etkisinin olduğu düşünülmektedir.

## SONUÇ

Bu çalışma, Hazar Gölü havzasında bulunan çeşitli su kaynaklarının, analiz edilen kimyasal parametreler (iz elementler) bakımından, İTASHY (2005) ve WHO (2011) içme suyu standartlarına uygun olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte, çalışma alanının bazı bölgelerinde, jeolojik faktörlere bağlı olarak sularındaki Cu ve Mn konsantrasyonlarının, içme suyu için belirlenen sınır değerlerini aştığı belirlenmiştir. Bu nedenle, özellikle yüksek iz element konsantrasyonunun görüldüğü bölgelerde, yeraltı ve yerüstü suları uygun arıtma işlemlerine tabi tutulmadan içme suyu olarak tüketilmemelidir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (MF. 15.07) tarafından desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Aksoy E, İnceöz M, Koçyiğit H, 2007. Lake Hazar Basin: A Negative Flower Structure on the East Anatolian Fault System (EAFS), SE Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 16: 319-338.
- Bent S and Bohm K, 1995. Copper induced liver cirrhosis in a 13-month-old boy, *Gesundheitswesen*, 57 (10): 66-79.
- Bodaghpour S, Joo NB and Ahmadi S, 2012. A review on the existence of chrome in cement and environmental remedies to control its effects. *International Journal of Geology*, 2 (6): 62-67.
- Brown SS and Kodama Y, 1986. *Toxicology of metals, clinical and experimental research*. Ellis Howard Ltd, Chichester.
- Çeliker M, 2014. Elazığ Uluova Yeraltısu Akiferinin Arsenik ve Ağır Metal İçeriğinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış), 254 s.
- Çeliker M, Türkmen S, Güler C, Kurt MA, 2019. Factors controlling arsenic and selected potentially toxic elements in stream sediment–soil and groundwater–surface water systems of a hydrologically modified semi-closed basin (Uluova) in Elazığ Province, Eastern Turkey, *Journal of Hydrology*, 569:167-187.
- Desjardins R, 1997. *Le Traitement Des Eaux*. 2nd ed. Ecole Polytechnique de Montreal; Montreal, QC, Canada: p. 304.
- DMİ, 2016. Elazığ Bölge Müdürlüğü İstasyon Raporu, Devlet Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Ankara.
- ESRI, 2013. ArcGIS version 10.1. 380 New York Street, Redlands, CA 92373-8100 USA.
- Fang Y, Sun XY, Yang WJ, Ma N, Xin ZH, Fu J, Liu XC, Liu M, Mariga AM, Zhu XF, Hu QH, 2014. Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic, and mercury in rice and edible mushrooms in China. *Food Chem*, 147: 147-151.
- Gebrekidan M, Samuel Z, 2011. Concentration of heavy metals in drinking water from urban areas of the Tigray Region, Northern Ethiopia. *MEJS*, 3 (1): 105-112.
- Güler C, Thyne GD, Tağa H, Yıldırım Ü, 2017. Processes Governing Alkaline Groundwater Chemistry within a Fractured Rock (Ophiolitic Mélange) Aquifer Underlying a Seasonally Inhabited Headwater Area in the Aladağlar Range (Adana, Turkey), *Geofluids*, 3153924: 21.

- Hem, J.D., 1985. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, Third Edition. US Geological Survey Water Supply Paper 2254. US Geological Survey, Alexandria, VA. Available online: <http://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf>, (Erişim Tarihi: 18.03.2018).
- Hem JD, 1992. Study and Interpretation of Chemical Characteristics of Natural Water (3rd ed.), USGS Water-Supply Paper 2254.
- Hughes JP, Polissar L, Van Belle G, 1988. Evaluation and synthesis of health effects studies of communities surrounding arsenic producing industries. *Int J Epidemiol.*, 17: 407-413.
- Ikejimba CC and Sakpa S, 2014. Comparative study of some heavy metals' concentrations in water and *Tympanotonus fuscatus* var *radula* samples of Egbokodo River, Warri, Nigeria. *International journal of Modern Biological Research*, 2: 7-15.
- İmamoğlu MŞ, Çetin E, 2007. Güneydoğu Anadolu Bölgesi ve Yakın Yöresinin Depremselliği, D.Ü. Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Dergisi, 9: 93-103
- İTASHY, 2005. Sağlık Bakanlığı, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik 17.02.2005, 25730 sayılı Resmi Gazete.
- Jarup L, 2003. Hazard of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.*, 68: 167-182.
- Luqueno FF, Valdez FL, Melo PG, Suarez SL, Gonzalez ENA, 2013. Heavy metal pollution in drinking water - a global risk for human health: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 7 (7): 567-584.
- Madsen H, Poulsen L and Grandjean P, 1999. Risk of high copper content in drinking water. *Ugeskr. Laeger*, 152 (25): 1806-1809.
- Mohod CV, Dhote J, 2013. Review of heavy metals in drinking water and their effect on human health. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, 2: 2992-2996.
- MTA, 2002. Türkiye Jeoloji Haritası, 1:500.000, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Neal C, Robson AJ, 2000. A summary of river water quality data collection within the land-ocean interaction study: core data for Eastern UK Rivers draining to the North Sea. *Science of the Total Environment*, 251(252): 585-665.
- Salem HM, Eweida EA and Farag A, 2000. Heavy Metals in Drinking Water and their Environmental Impact on Human Health. ICEHM; Cairo University, Egypt, 542-556.
- Singh N, Kumar D, Sahu A, 2007. Arsenic in the environment: effects on human health and possible prevention. *J Environ Biol.*, 28 (2): 359-365.
- Tonbul S, Yiğit A, 1995, Pleistosen'den Günümüze Hazar Gölü'ndeki Seviye Değişimleri, Çevresel Etkileri ve Hatunköy Kapması, 1. Hazar Gölü ve Çevresi Sempozyumu Bildiriler, Sivrice Kaymakamlığı Yayın No:2, s. 41-68, Sivrice.
- Tüzen M, 2009. Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey. *Food Chem. Toxicol.*, 47: 1785-1790.
- Vetrimurugan E, Brindha K, Elango L, Ndwandwe OM, 2017. Human exposure risk to heavy metals through groundwater used for drinking in an intensively irrigated river delta, *Appl. Water Sci.*, 7: 3267-3280.
- WHO, 2006. <https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2006/pr32/en/>, World Health Organization, (Erişim Tarihi: 18.04.2018).
- WHO, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality, 4th ed., Geneva. Available online: [http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf), World Health Organization, (Erişim Tarihi: 15.06.2018).

## Sulu Çözeltiden Remazol Brilliant Blue R Gideriminde Kaolin Destekli Nano Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir Kullanımı

Müslün Sara TUNÇ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, kaolin destekli nano boyutlu sıfır değerlikli demir (K-nZVI) partikülleri kaolin varlığında borhidrür indirgeme metodu ile sentezlenmiş ve sulu çözeltiden Remazol Brilliant Blue R (RBBR) gideriminde kullanılmıştır. RBBR gideriminde çözelti başlangıç pH'ı, K-nZVI dozajı, temas süresi ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi değerlendirilmiştir. Giderim veriminin pH'a bağlı olduğu tespit edilmiş ve RBBR'nin maksimum giderim verimi pH 3'te gerçekleşmiştir. 0.3-1.0 g L<sup>-1</sup> dozaj aralığında K-nZVI dozajının artışı ile RBBR giderim verimi artmıştır. 60 dakikalık temas süresinde dengeye ulaşılmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artışı ile giderim verimi azalmıştır. Çalışmada, deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellere uygunluğu da araştırılmış ve bu modellere ait parametreler hesaplanmıştır. K-nZVI ile RBBR adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uygun olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 200 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Adsorpsiyon, boyar madde giderimi, K-nZVI, izoterm, RBBR

## Use of Kaolin-supported Nano-scale Zero-valent Iron for Removal of Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solution

**ABSTRACT:** In this study, kaolin supported nano-sized zero-valent iron (K-nZVI) particles were synthesized by borohydride reduction method in presence of kaolin and used for removal of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) from aqueous solution. The effects of solution initial pH, K-nZVI dosage, contact time and initial dye concentration for removal of RBBR were evaluated. The removal efficiency was determined to be pH dependent and the maximum removal efficiency of RBBR was obtained at pH 3. RBBR removal efficiency increased with increasing K-nZVI dosage in the dosage range of 0.3 and 1.0 g L<sup>-1</sup>. The equilibrium was reached at the contact time of 60 minutes. The removal efficiency decreased with the increase of the initial dye concentration. In this study, the suitability of experimental data to Langmuir and Freundlich isotherm models was also investigated and the parameters of these models were calculated. It was found that RBBR adsorption by K-nZVI was suitable for both Langmuir and Freundlich isotherm. The maximum adsorption capacity was determined as 200 mg g<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Adsorption, dye removal, K-nZVI, isotherm, RBBR

<sup>1</sup> Müslün Sara TUNÇ (Orcid ID: 0000-0001-9907-0428), Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Müslün Sara TUNÇ, e-mail: saratunc@firat.edu.tr



## GİRİŞ

100 000'in üzerinde boya ticari olarak mevcut olup farklı endüstrilerde kapsamlı bir şekilde kullanılmakta ve dünyada yılda 700 000 tondan fazla sentetik boya üretilmektedir (Li ve ark., 2015). Boyalar tekstil, baskı, deri, kağıt, kozmetik ve plastik gibi birçok endüstride yaygın şekilde kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2015). Tekstil endüstrileri fazla miktarda su kullanan ve sonuç olarak fazla miktarda atıksu üreten en büyük endüstri gruplarından biridir (Ghanbari ve ark., 2014). Boyama prosesinde, boyar maddenin yaklaşık % 15'i endüstriyel çıkış suları ile deşarj edilmektedir (Li ve ark., 2015). Dünyada her yıl 70 000 tondan fazla renkli atıksu deşarj edilmektedir (Han ve ark., 2015). Arıtılmamış renkli atıksuları deşarj etmek şüphesiz ki ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. Boyar madde içeren atıksular, güneş ışığının suyun derinliklerine ulaşmasını engellemekte ve sucul organizmaların gelişimini olumsuz etkilemektedir (Lin ve ark., 2008; Wang ve ark., 2015). Potansiyel toksisite, karsinogenik ve teratojenik etkilerinden dolayı su ortamlarında boyar maddelerin birikimi insanlar ve diğer canlılar için tehlikeli olmaktadır. Bu nedenle çevreye deşarj edilmeden önce atıksulardan boyar maddelerin giderilmesi temel olarak gerekli olmaktadır (Wang ve ark., 2015). Ancak, kompleks molekül yapılarından dolayı tekstil endüstrilerden salınan boyar maddelerin arıtılması kolay değildir. Boyar madde giderim verimleri, boyar maddelerin fiziksel ve kimyasal karakteristiklerine ve ayrıca seçilen arıtma teknolojilerine bağlıdır (Abbassi ve ark., 2013).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin yaygın sınıflarından biri reaktif boyar maddelerdir. Reaktif boyar maddeler renk tonu çeşitliliğinden, yüksek yaş haslık profillerinden, kolay uygulanabilirliğinden ve parlak renklerinden dolayı tekstil endüstrisinde ağırlıklı olarak pamuk liflerinin yanı sıra yün ve poliamid liflerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan tüm reaktif boyar maddelerin yaklaşık % 60'i azo boyar maddeler olmasına rağmen antrakinon boyar maddeler ve ftalosiyanın boyar maddeler gibi başka reaktif boyar maddeler de kullanılmaktadır. Tekstil atıksularından renk gideriminde çoğu çalışmalar azo boyar maddeler ile yürütülmüştür. Nispeten birkaç çalışma antrakinon boyar maddeler üzerine yürütülmüştür. Bu nedenle, reaktif antrakinon boyar maddeler için etkili ve verimli renk giderim proseslerinin geliştirilmesine gereksinim duyulmaktadır (Epiloto ve ark., 2008).

Literatürde, adsorpsiyon (Dursun ve ark., 2013), koagülasyon-flokülasyon (Riera-Torres ve ark., 2010), membrane filtrasyonu (Capar ve ark., 2006; Liu ve ark., 2011), biyolojik arıtma (Sahinkaya ve ark., 2013) ve oksidasyon (Panizza ve Cerisola, 2009) gibi çeşitli arıtma teknolojileri atıksulardan boyar maddenin gideriminde kullanılmıştır. Son yıllarda, boyar madde içeren atıksuların arıtımında yeni bir teknoloji olan nano boyutlu sıfır değerlikli demir (nZVI) teknolojisine ilgi gittikçe artmaktadır (Wang ve ark., 2015). Yüksek spesifik yüzey alanı ve yüksek reaktivite ve nispeten düşük maliyetinden dolayı, nZVI; klorlu organik bileşikler (Liu ve ark., 2005), antibiyotik (Fang ve ark., 2011; Chen ve ark., 2012; Hanay ve Türk, 2015), ağır metal (Karabelli ve ark., 2008), boyar madde (Fan ve ark., 2009) ve fosfat (Almeelbi ve Bezbaruah, 2012) gibi çeşitli kirleticilerin gideriminde kullanılmıştır. Bununla birlikte, nZVI partikülleri bir araya toplanma eğilimindedir. Bu durum nanopartiküllerin etkili yüzey alanını önemli ölçüde azaltabilmekte ve böylece önemli ölçüde azalan reaktiviteye neden olmaktadır (Sun ve ark., 2013). nZVI partiküllerini dağıtmak için rektorit (Luo ve ark., 2013), bentonit (Xi ve ark., 2011), kaolin (Zhang ve ark., 2010), zeolit (Lee ve ark., 2007), paligorskit (Frost ve ark., 2010), reçine (Ponder ve ark., 2000) ve diğerleri gibi çeşitli materyallerin kullanımı önerilmiştir. Kaolin kimyasal olarak stabil, ucuz ve nZVI için uygun bir destek malzemesidir (Zhang ve ark., 2010).

Bu çalışmada, kaolin destekli nano boyutlu sıfır değerlikli demir (K-nZVI) ile sulu çözeltiden Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyar madde giderimi araştırılmıştır. Çalışmada K-nZVI ile RBBR giderimi üzerinde başlangıç pH'ı, K-nZVI dozajı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve temas süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### K-nZVI Partiküllerinin Sentezi

K-nZVI sentezinde kaolin destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Sentezde kaolin kullanılmadan önce 200 mesh bir elekten elenmiş, elekten geçen kısım 100 °C'de 12 saat etüvde kurutulmuş ve kullanımdan önce desikatörde muhafaza edilmiştir. K-nZVI partikülleri kaolin varlığında sodyum borhidrür indirgeme metodu ile sentezlenmiştir. Kaolin ve nZVI'nin ağırlık oranı 1:1'dir. Oksitlenmeyi önlenmek için işlemin başlangıcından sonuna kadar çözeltiye azot gazı uygulanmıştır. K-nZVI, Shi ve ark.'nın (2011) metoduna göre hazırlanmıştır. K-nZVI partiküllerin sentezi 4 boyunlu bir balonda azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. 9.66 g demir (III) klorür heksahidrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dört boyunlu balonda 50 mL'lik etanol/su (4/1, v/v) karışımında çözdürüldükten sonra 2 gr kaolin ilave edilmiş ve azotlu ortam altında 10 dakika sürekli olarak karıştırılmıştır. Daha sonra, azot gazı altında sürekli ve şiddetli bir şekilde karıştırılan bu karışıma sodyum borhidrür çözeltisi ( $3.54 \text{ g NaBH}_4 / 100 \text{ mL}^{-1}$ ) saniyede 1-2 damla ilave edilmiştir. Karışımın rengi kırmızı kahveden açık sarıya ve daha sonra siyaha dönmüştür.  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinin tamamı ilave edildikten sonra karışım 20 dakika boyunca azotlu ortam altında karıştırılmıştır. Üretilen K-nZVI partiküllerini toplamak için demir partikülleri vakum filtrasyonu kullanılarak hızlı bir şekilde 0.45  $\mu\text{m}$  filtreden geçirilmiş ve K-nZVI partikülleri hızlı bir şekilde 3 kez etanol ile yıkanmıştır (Shi ve ark., 2011). Üretilen K-nZVI partikülleri 50 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kullanımdan önce azot gazı altında muhafaza edilmiştir.

### Kesikli Deneyler

Deneylerde boyar madde çözeltisinin gerekli konsantrasyonları,  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  olarak hazırlanan stok RBBR çözeltisi seyreltilerek hazırlanmıştır. Kesikli deneyler sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcıda (Gallenkamp) 150 rpm karıştırma hızında yürütülmüştür. Deneyler, 250 mL'lik cam erlenlerde 100 mL'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Erlenlerden belirli zaman aralıklarında alınan numunelerden K-nZVI'ı ayırmak için numuneler santrifüj cihazında (Nüve NF 800R) 4000 rpm hızında 5 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra üst kısımdan numune alınıp absorbans değeri UV-Vis Spektrofotometrede (Perkin Elmer Lambda 365) 592 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'ı pH metre (Thermo Scientific Orion Star A111) kullanılarak seyreltik sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltilerinin ilavesi ile ayarlanmıştır.

### Analitik Metot

Bilinen konsantrasyonlara sahip standart boyar madde çözeltisi kullanılarak bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Deneylerde çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonunu belirlemek için UV-Vis Spektrofotometre kullanılarak 592 nm dalga boyunda çözeltinin absorbans değeri ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak boyar madde konsantrasyonu belirlenmiştir.

Denge süresinde K-nZVI birim ağırlığı başına adsorblanan RBBR miktarı Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Burada  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) başlangıç RBBR konsantrasyonu,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) denge süresinde RBBR konsantrasyonu,  $V$  (L) çözelti hacmi ve  $m$  (g) ise K-nZVI miktarıdır.

RBBR giderim verimi Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Giderim verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Burada  $C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) herhangi bir  $t$  süresindeki RBBR konsantrasyonudur.

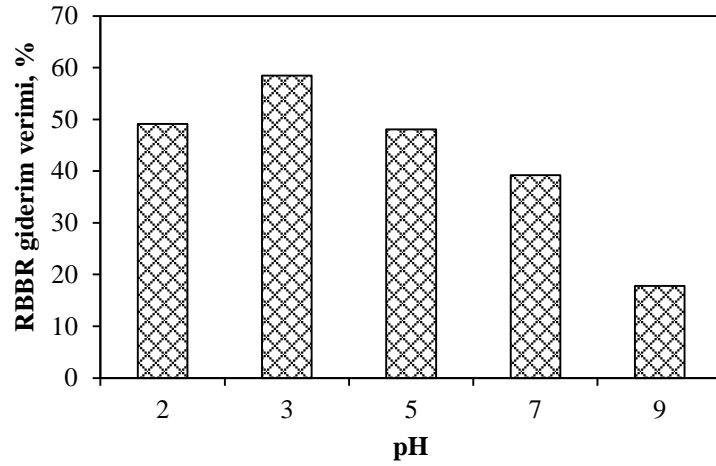
## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Başlangıç pH'nın Etkisi

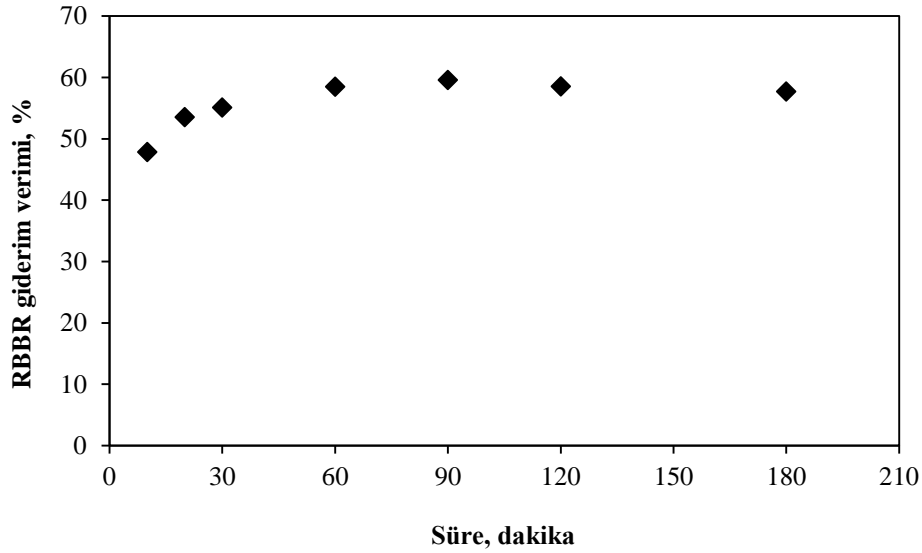
Çözelti pH'ı boyar maddelerin giderim sürecini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Materyalin yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve molekülleri veya demir türleşmesini etkileyerek süreci etkilemektedir (Chen ve ark., 2013). RBBR giderim verimi üzerinde çözelti pH'ının etkisi 2'den 9'a kadar değişen farklı pH değerlerinde araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'den görüldüğü üzere pH değeri 3'den 9'a kadar arttırıldığında RBBR giderim verimi % 58.5'den % 18.0'a kadar düşmüştür. Sonuçlardan açıktır ki alkali şartlar, K-nZVI partikülleri ile RBBR giderimi için uygun değildir. Hidroksil iyonu, reaktif bölgeleri işgal eden demir hidroksit oluşumunu önemli derecede arttırdığı için alkali pH aralığında giderim engellenmiştir (Bokare ve ark., 2008; Chen ve ark., 2013). pH 2'de gözlenen giderim veriminin azalması nZVI'nin çözelti içinde çözünmesine ve sonuç olarak boyar madde giderimi için yüzey alanının yetersiz olmasına bağlanabilir (Shu ve ark., 2010). En yüksek giderim verimi pH 3'te elde edilmiştir. Bunun olası nedeni hidrojen iyonunun nZVI'nin korozyonuna katkıda bulunmasıdır (Chen ve ark., 2013). Ayrıca, pH<sub>zpc</sub> değeri de esas alınarak K-nZVI ile RBBR giderim verimi üzerinde pH'ın etkisi açıklanabilir. Çözeltinin pH'ı pH<sub>zpc</sub>'nin altında ise adsorbent yüzeyi pozitif yüklü olduğu için adsorbent yüzeyi çözeltiden anyonları çekebilmektedir. Ancak çözeltinin pH'ı pH<sub>zpc</sub>'nin üzerinde ise adsorbent yüzeyi negatif yüklü olduğu için adsorbent yüzeyi çözeltiden katyonları çekebilmektedir (Çakmak ve ark., 2017). K-nZVI'nin pH<sub>zpc</sub> değeri 6.6 olarak bulunmuştur. Çözeltinin pH değeri 6.6'dan düşük olduğunda, K-nZVI'nin yüzeyi pozitif olarak yüklenmekte, bu da K-nZVI yüzeyini anyonik bir boya olan RBBR adsorpsiyonuna uygun hale getirebilmektedir.

### Temas Süresinin Etkisi

K-nZVI ile RBBR giderim verimi üzerinde temas süresinin etkisi Şekil 2'de gösterilmiştir. K-nZVI ile RBBR giderimi, temas süresinin ilk 10 dakikasında hızlıca ve daha sonra dengeye ulaşana kadar yavaşça gerçekleşmiştir. RBBR ile K-nZVI yüzeyinin doymasından sonra, giderim verimi sabit kalmıştır. 60 dakikalık sürede dengeye ulaşılmıştır. Adsorbent yüzeyinde çok sayıda boş alan bulunmasından dolayı temas süresinin ilk kademelerinde giderim hızlıca meydana gelmekte, ancak zaman geçtikçe bu alanlar boya molekülleri tarafından işgal edilmekte ve dengeden sonra giderim verimi sabit kalmaktadır (Baghapour ve ark., 2014).



Şekil 1. RBBR giderim verimi üzerinde pH'nın etkisi ( $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $K\text{-nZVI}=0.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Süre=60 dakika)



Şekil 2. K-nZVI ile RBBR gideriminde temas süresinin etkisi ( $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $K\text{-nZVI}=0.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

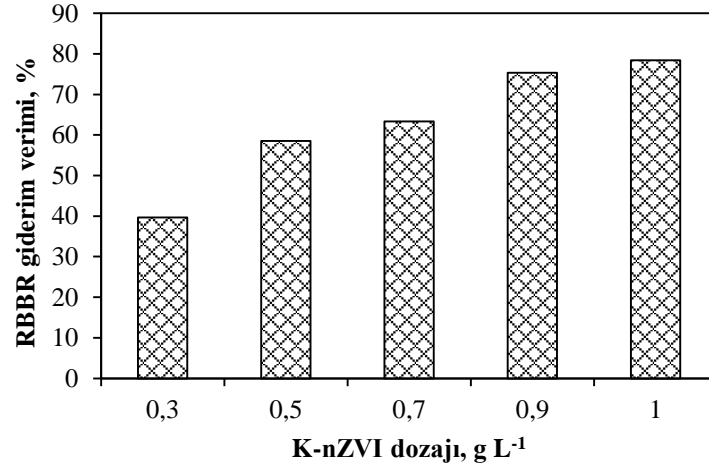
### K-nZVI Dozajının Etkisi

RBBR giderim verimi üzerinde K-nZVI dozajının etkisi,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık, 60 dakikalık temas süresi ve pH 3'te  $100 \text{ mg L}^{-1}$  RBBR boyar madde konsantrasyonuna çeşitli dozajlarda K-nZVI ( $0.3\text{-}1.0 \text{ g L}^{-1}$ ) ilave edilerek araştırılmış ve sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü üzere  $0.3 \text{ g L}^{-1}$ 'den  $1.0 \text{ g L}^{-1}$ 'e kadar K-nZVI dozajı arttırıldığında RBBR giderim verimi % 39.7'den % 78.4'e kadar artmıştır. Bu artış, daha yüksek adsorbent dozu ile sağlanan daha fazla yüzey alanına, dolayısıyla aktif adsorpsiyon bölgelerinin sayısının artmasına bağlanabilir (Çakmak ve ark., 2017).

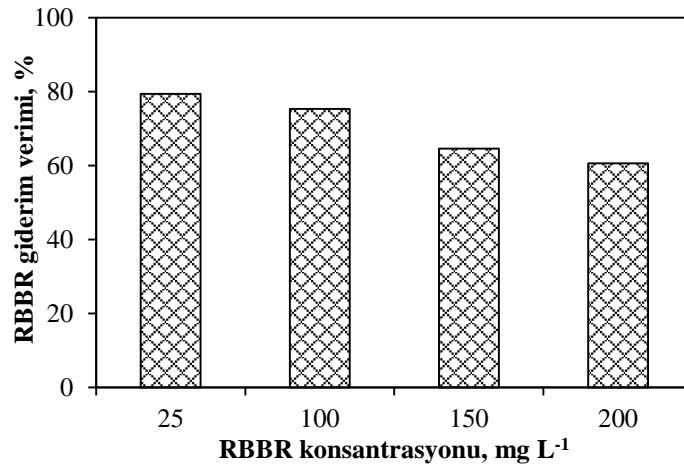
### Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Bilindiği üzere başlangıç konsantrasyonu, sulu faz ve katı faz arasında boyar maddenin kütle taşınım dirençlerinin üstesinden gelecek önemli bir sürücü kuvvet sağlamaktadır (Tunc ve ark., 2009). Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve  $0.9 \text{ g L}^{-1}$  K-nZVI dozaj şartında çeşitli konsantrasyonlarda boyar madde çözümleri kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla RBBR giderim verimi azalmıştır. Yüksek boyar madde konsantrasyonlarında, adsorbentin yüzey aktif bölgelerinin

neredeysse tamamının kaplanmasından dolayı artan boyar madde konsantrasyonu ile boyar madde giderim verimi azalmıştır (Tunc ve ark., 2009).



Şekil 3. RBBR giderim verimi üzerinde K-nZVI dozajının etkisi ( $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Süre=60 dakika)



Şekil 4. RBBR giderim verimi üzerinde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi ( $\text{pH}=3$ ,  $\text{K-nZVI}=0.9 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Süre=60 dakika)

### Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için yıllar boyunca farklı izoterm modelleri geliştirilmiştir. Mevcut adsorpsiyon izoterm modelleri arasında Langmuir ve Freundlich izotermeleri yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, K-nZVI üzerinde RBBR adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için yaygın şekilde kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri test edilmiştir.

Langmuir model adsorpsiyon bölgelerinin belirli sayısını içeren yüzeyin homojen olduğu ve adsorpsiyonun adsorplanmış moleküller arasında etkileşimler olmaksızın adsorbatın tek tabaka oluşumu yoluyla meydana geldiği varsayımlarına dayanmaktadır (Marković ve ark., 2015). Langmuir izotermin lineer formu Eşitlik 3 ile gösterilmektedir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (3)$$



Burada  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) adsorbent birim ağırlığı başına adsorblanan boyar madde miktarı,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) Langmuir sabiti ve  $q_{\text{max}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir.  $K_L$  ve  $q_{\text{max}}$  değerleri,  $C_e$  değerlerine karşı  $C_e/q_e$  grafiğe geçirilerek kesim noktası ve eğimden belirlenmiştir.

Langmuir denkleminin bir başka analizi, boyutsuz bir denge parametresi ( $R_L$ ) temelinde yapılabilmektedir (Demiral ve ark., 2010). Langmuir parametreleri, adsorpsiyon prosesinin uygun olup olmadığını belirlemek için kullanılabilir. Bunu tanımlamak için Langmuir izoterm için önemli bir parametre olan  $R_L$  değeri belirlenmelidir.  $R_L$ , Eşitlik (4) ile hesaplanabilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

$R_L$  değeri adsorpsiyon prosesinin karakteristiğini aşağıdaki şekilde ifade etmektedir (Cengiz ve ark., 2012):

- $R_L > 1$  ise uygun değil
- $R_L = 1$  ise lineer
- $0 < R_L < 1$  ise uygun
- $R_L = 0$  ise tersinmez

Langmuir izotermin aksine, Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon bölgelerinin heterojen olduğuna dayanmakta ve adsorplanan moleküller arasında etkileşimlerin varlığını kabul etmektedir (Marković ve ark., 2015). Freundlich izotermin lineerleştirilmiş formu aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

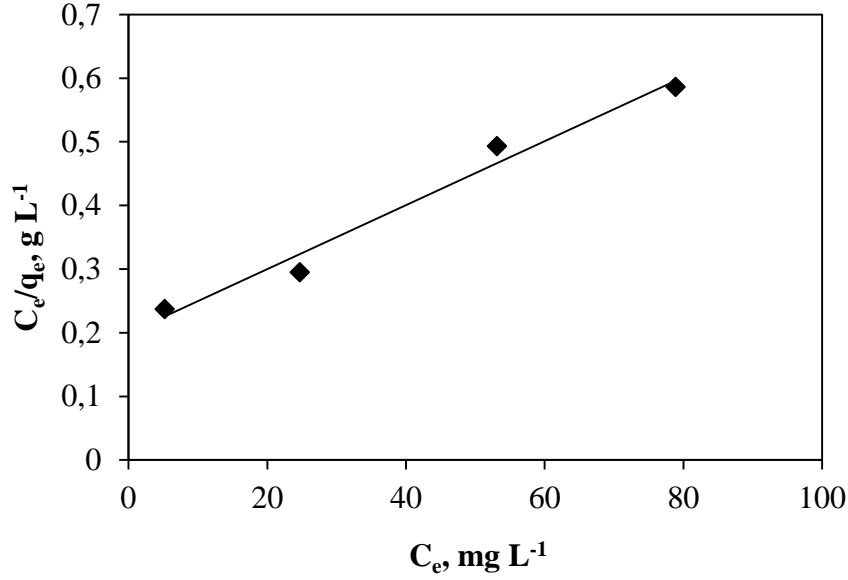
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Burada  $K_F$  ve  $n$  sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti ile ilgili Freundlich sabitleridir.  $K_F$  ve  $n$  değerleri,  $\ln C_e$  değerlerine karşı  $\ln q_e$  grafiğe geçirilerek doğrunun kesim noktası ve eğiminden belirlenmiştir.

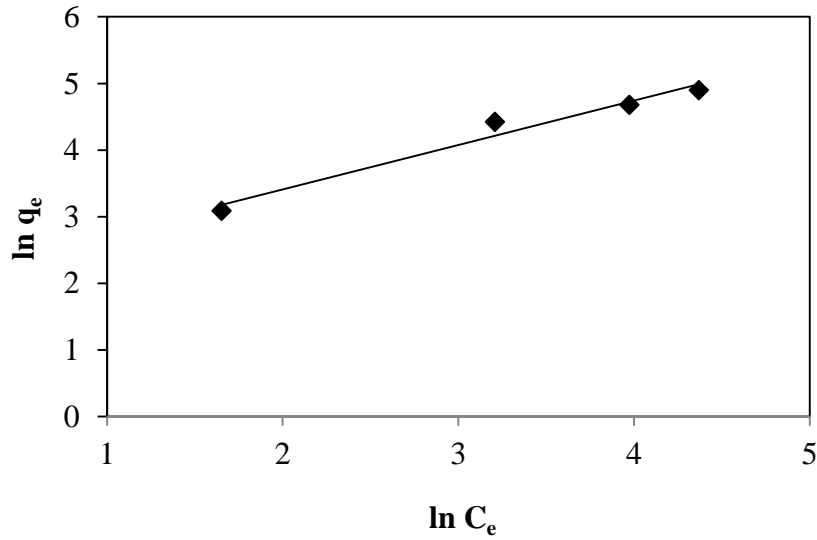
Lineerleştirilmiş Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiş ve bu izotermi parametreleri ve regresyon katsayıları ise Çizelge 1'de sunulmuştur. Langmuir izoterm modelinden, K-nZVI ile RBBR adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $200 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $K_L$  değeri  $0.0251 \text{ L g}^{-1}$  ve regresyon katsayısı ( $R^2$ )  $0.9782$  olarak belirlenmiştir. Yüksek  $q_{\text{max}}$  değeri, RBBR gideriminde K-nZVI etkililiğinin kuvvetli olduğunu göstermektedir. Başlangıç RBBR konsantrasyonlarına göre hesaplanan  $R_L$  değerleri  $0.166$  ve  $0.614$  arasında değişmiştir.  $R_L$  değerinin  $0$  ile  $1$  arasında olması K-nZVI ile RBBR gideriminde adsorpsiyon prosesinin uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 1'de görüldüğü üzere Langmuir ve Freundlich model için regresyon katsayısı ( $R^2$ ) sırasıyla  $0.9782$  ve  $0.9686$  olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich modeli için belirlenen regresyon katsayılarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu regresyon katsayıları, K-nZVI ile RBBR adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich modellere uyum sağladığını göstermektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon sürecinin adsorbent yüzeyi üzerine adsorbatın tek tabaka oluşum ile homojenli bir yüzey üzerine spesifik lokalize olmuş bölgelerde ve adsorpsiyon bölgelerinde farklı adsorpsiyon enerjilerinden ibaret olan tersinir heterojenli bir yüzeyde meydana gelmiş olduğunu göstermektedir (Chen ve ark., 2013). Benzer bir sonuç K-nZVI ile Kristal Violet boyar madde

giderimini çalışmış olan Chen ve ark. (2013) tarafından elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modele uyum sağlamıştır.



Şekil 5. Lineerleştirilmiş Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 6. Lineerleştirilmiş Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 1. İzoterm parametreleri ve regresyon katsayıları

İzoterm model	İzoterm parametreleri	Parametre değerleri
Langmuir	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	200
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.0251
	$R^2$	0.9782
Freundlich	$K_F$	7.96
	$n$	1.50
	$R^2$	0.9686

## SONUÇ

Bu çalışma sulu çözeltiden RBBR'nin K-nZVI ile giderilebildiğini ve giderim veriminin başlangıç pH'ı, K-nZVI dozajı ve boyar madde konsantrasyonu gibi faktörler tarafından etkilenebildiğini göstermiştir. RBBR giderim verimi K-nZVI dozajının artışı ile artarken, çözelti pH'ı ve boyar madde konsantrasyonunun artışı ile azalmıştır. K-nZVI asidik pH'da daha iyi giderim verimi sergilemiştir. K-nZVI sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan kaolin ucuz olduğu ve kolay temin edilebildiği ve K-nZVI laboratuvar ortamında kolaylıkla sentezlenebildiği için boyar madde içeren atıksuların arıtımı için bir alternatif olabilir.

## KAYNAKLAR

- Abbassi R, Yadav AK, Kumar N, Huang S, Jaffe PR, 2013. Modeling and Optimization of Dye Removal Using “Green” Clay Supported Iron Nano-Particles. *Ecological Engineering*, 61 (PART A): 366–370.
- Almeelbi T, Bezbaruah A, 2012. Aqueous Phosphate Removal Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *Journal of Nanoparticle Research*, 4: 900.
- Baghapour MA, Pourfadakari S, Mahvi AH, 2014. Investigation of Reactive Red Dye 198 Removal Using Multiwall Carbon Nanotubes in Aqueous Solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5): 2921–2926.
- Bokare AD, Chikate RC, Rode CV, Paknikar KM, 2008. Iron-Nickel Bimetallic Nanoparticles for Reductive Degradation of Azo Dye Orange G in Aqueous Solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(3): 270–278.
- Çakmak M, Taşar Ş, Selen V, Özer D, Özer A, 2017. Removal of Astrazon Golden Yellow 7GL from Colored Wastewater Using Chemically Modified Clay. *Journal of Central South University*, 24(4): 743–753.
- Capar G, Yetis U, Yilmaz L, 2006. Membrane Based Strategies for the Pre-Treatment of Acid Dye Bath Wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3): 423–430.
- Cengiz S, Tanrikulu F, Aksu S, 2012. An Alternative Source of Adsorbent for the Removal of Dyes from Textile Waters: *Posidonia Oceanica* (L.). *Chemical Engineering Journal*, 189–190: 32–40.
- Chen J, Qiu X, Fang Z, Yang M, Pokeung T, Gu F, Cheng W, Lan B, 2012. Removal Mechanism of Antibiotic Metronidazole from Aquatic Solutions by Using Nanoscale Zero-Valent Iron Particles. *Chemical Engineering Journal*, 181–182: 113–119.
- Chen Z, Wang T, Jin X, Chen Z, Megharaj M, Naidu, R, 2013. Multifunctional Kaolinite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron Used for the Adsorption and Degradation of Crystal Violet in Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 398: 59–66.
- Demiral H, Gündüzoğlu G, 2010. Removal of Nitrate from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Sugar Beet Bagasse. *Bioresource Technology*, 101(6): 1675–1680.
- Dursun AY, Tepe O., Uslu G., Dursun G., Saatci Y., 2013. Kinetics of Remazol Black B Adsorption onto Carbon Prepared from Sugar Beet Pulp. *Environmental Science and Pollution Research* 20(4): 2472–2483.
- Epolito WJ, Yang H, Bottomley LA, Pavlostathis SG, 2008. Kinetics of Zero-Valent Iron Reductive Transformation of the Anthraquinone Dye Reactive Blue 4. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 594–600.
- Fan J, Guo Y, Wang J, Fan M, 2009. Rapid Decolorization of Azo Dye Methyl Orange in Aqueous Solution by Nanoscale Zerovalent Iron Particles. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3): 904–910.
- Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu, L, 2011. Effective Removal of Antibiotic Metronidazole from Water by Nanoscale Zero-Valent Iron Particles. *Desalination*, 268(1-3): 60–67.
- Frost RL, Xi Y, He H, 2010. Synthesis, Characterization of Palygorskite Supported Zero-Valent Iron and Its Application for Methylene Blue Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(1): 153–161.
- Ghanbari F, Moradi M, Manshouri M, 2014. Textile Wastewater Decolorization by Zero Valent Iron Activated Peroxymonosulfate: Compared with Zero Valent Copper. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3): 1846–1851.
- Han L, Xue S, Zhao S, Yan J, Qian L, Chen M, 2015. Biochar Supported Nanoscale Iron Particles for the Efficient Removal of Methyl Orange Dye in Aqueous Solutions. *PLOS ONE*, 1-15.
- Hanay Ö, Türk H, 2015. Comprehensive Evaluation of Adsorption and Degradation of Tetracycline and Oxytetracycline by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Desalination and Water Treatment*, 53(7): 1986–1994.

- Karabelli D, Üzüm Ç, Shahwan T, Eroğlu AE, Scott TB, Hallam KR, Lieberwirth I, 2008. Batch Removal of Aqueous  $\text{Cu}^{2+}$  Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent Iron: A Study of the Capacity and Mechanism of Uptake. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(14): 4758–4764.
- Lee S, Lee K, Rhee S, Park J, 2007. Development of a New Zero-Valent Iron Zeolite Material to Reduce Nitrate without Ammonium Release, *Journal of Environmental Engineering*, 133(1): 6–12.
- Li P, Song Y, Wang S, Tao Z, Yu S, Liu Y, 2015. Enhanced Decolorization of Methyl Orange Using Zero-Valent Copper Nanoparticles under Assistance of Hydrodynamic Cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22: 132–138.
- Lin Y-T, Weng C-H, Chen F-Y, 2008. Effective Removal of AB24 Dye by Nano/Micro-Size Zero-Valent Iron. *Separation and Purification Technology*, 64(1): 26–30.
- Liu M, Lü Z, Chen Z, Yu S, Gao C, 2011. Comparison of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes in the Treatment of Biologically Treated Textile Effluent for Water Reuse. *Desalination*, 281: 372–378.
- Liu Y, Majetich SA, Tilton RD, Sholl DS, Lowry GV, 2005. TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. *Environmental Science and Technology*, 39(5): 1338–1345.
- Luo S, Qin P, Shao J, Peng L, Zeng Q, Gu J-D, 2013. Synthesis of Reactive Nanoscale Zero Valent Iron Using Rectorite Supports and Its Application for Orange II Removal. *Chemical Engineering Journal*, 223: 1–7.
- Marković S, Stanković A, Lopičić Z, Lazarević S, Stojanović M, Uskoković D, 2015. Application of Raw Peach Shell Particles for Removal of Methylene Blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2): 716–724.
- Panizza M, Cerisola G, 2009. Electro-Fenton Degradation of Synthetic Dyes, *Water Research*, 43(2): 339–344.
- Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE, 2000. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 34(12): 2564–2569.
- Riera-Torres M, Gutiérrez-Bouzán M, Crespi C, 2010. Combination of Coagulation–Flocculation and Nanofiltration Techniques for Dye Removal and Water Reuse in Textile Effluents. *Desalination*, 252(1-3): 53–59.
- Sahinkaya E, Uzal N, Yetis U, Dilek FB, 2008. Biological Treatment and Nanofiltration of Denim Textile Wastewater for Reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3): 1142–1148.
- Shi L-n, Lin Y-M, Zhang X, Chen Z-l, 2011. Synthesis, Characterization and Kinetics of Bentonite Supported NZVI for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 171(2): 612–617.
- Shu H-Y, Chang M-C, Chen C-C, Chen P-E, 2010. Using Resin Supported Nano Zero-Valent Iron Particles for Decoloration of Acid Blue 113 Azo Dye Solution. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3): 499–505.
- Sun Z, Zheng S, Ayoko GA, Frost RL, Xi Y, 2013. Degradation of Simazine From Aqueous Solutions by Diatomite-Supported Nanosized Zero-Valent Iron Composite Materials. *Journal of Hazardous Materials*, 263(Part 2): 768–777.
- Tunc O, Tanacı H, Aksu Z, 2009. Potential Use of Cotton Plant Wastes for the Removal of Remazol Black B Reactive Dye. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1): 187–198.
- Wang X, Wang P, Ma J, Liu H, Ning P, 2015. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Cellulose Modified Nano Zero-Valent Iron for Dye Discoloration. *Applied Surface Science*, 345: 57–66.
- Xi Y, Megharaj M, Naidu R, 2011. Dispersion of Zerovalent Iron Nanoparticles onto Bentonites and Use of These Catalysts for Orange II Decolourisation. *Applied Clay Science*, 53(4): 716–722.
- Zhang X, Lin S, Lu X-Q, Chen Z-l, 2010. Removal of Pb(II) from Water Using Synthesized Kaolin Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Chemical Engineering Journal*, 163(3): 243–248.

## Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using pyrolytic bio-char of *Spirulina*

Gamze ÖZÇAKIR<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** Effect of microalgal pyrolytic bio-char on the copper ions removal from water was investigated. Scanning Electron Microscope (SEM) and elemental analysis were done for bio-char before the adsorption experiments. Adsorbent dosage ( $10-40 \text{ g L}^{-1}$ ), copper concentration ( $10 \text{ 000}-20 \text{ 000 mg L}^{-1}$ ), time ( $15-90 \text{ min}$ ) parameters were changed. UV visible spectrometer was used to analyze the results. The most adjustable kinetic and adsorption model with data were specified as Pseudo-Second-Order and Freundlich respectively. Maximum adsorption capacity and removal efficiency were found as nearly  $150 \text{ mg Cu(II) g}^{-1}$  bio-char and 20% respectively. To characterize the char after the adsorption, it was took the advantage of fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR).

**Keywords:** Microalgae, pyrolysis, bio-char, water purification, heavy metal adsorption

<sup>1</sup> Gamze ÖZÇAKIR (Orcid ID: 0000-0003-0357-4176), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Gamze ÖZÇAKIR, e-mail: gamze.ozcakir@bilecik.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 31-07-2019  
Kabul tarihi / Accepted: 07-11-2019



## INTRODUCTION

Biomass has come to the forefront as an alternative energy source to fossil fuels (petroleum, charcoal and natural gas) (Semelsberger et al., 2006). Agricultural and industrial wastes can be used as biomass (Salema et al., 2019). Besides that plants such as microalgae has drawn attention of the researchers because of its unique properties. Microalgae can be grown in the laboratory with desired properties under controllable conditions and their grown period is quite short (Xie et al., 2015).

Energy production from microalgae can be made by using two different methods. In the biochemical method, the aim is to produce fuel like bioethanol and biodiesel. In the thermochemical method like pyrolysis; gas, liquid and solid products can be obtained from microalgae (Chiaramonti et al., 2017).

Bio-char is the solid product of microalgae pyrolysis. It has porous structure and it composes of highly carbon atoms. Physicochemical properties of algal bio-char are affected by pyrolysis temperature and heating rate significantly (Suliman et al., 2016).

Metals whose density are more than  $5 \text{ g cm}^{-3}$  can be classified as heavy metals like lead (Pb), cadmium (Cd) and copper (Cu). Heavy metals cause toxicity and pollution on the environment since they can not disappear naturally (Wang et al., 2019).

To remove heavy metal ions from water, several methods like chemical precipitation, electrocoagulation, filtration, solvent extraction, ion exchange and adsorption can be applied to the solution (Inyang et al., 2016). In adsorption technique, it is important to select the adsorbent whose properties are harmless, cheapness, insolubility in water (Zhang et al., 2016). Biochar possesses the whole desired features. Biochars which were obtained with pyrolysis of several feedstocks have been used commonly for heavy metal removal in recent years (Komkiene and Baltreinaite, 2016; Hodgson et al., 2016; Park et al., 2016b; Qian et al., 2016; Xiao et al. 2017; Hass and Lima, 2018).

Within the scope of the study, effect of residual bio-char on the copper ion removal from aqueous solution at room temperature was examined. SEM and elemental analysis were used to detect morphological properties of the pyrolysis char. UV-vis analysis were used to characterise the solution after the adsorption experiments.

## MATERIALS AND METHODS

### Biochar Synthesis

*Spirulina* sp. Microalgae was purchased from a local herbalist in dry and powder form. Particle size measurement of *Spirulina* was made by using Malvern Mastersizer 2000 Particle Size Analyzer. According to the analysis results, average particle size of the sample was detected  $37 \mu\text{m}$  by volume.

Pyrolysis of *Spirulina* was carried out in a semi-batch glass reactor system. Experiments were performed in  $25 \text{ mL min}^{-1}$  nitrogen atmosphere with 15 g feedstock during 60 min. Temperature was adjusted as 470 and 520°C with Protherm brand PID controller whose heating rate was  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Obtained biochars were labelled as B470 and B520 with respect to pyrolysis temperature. Bio-char yield was calculated by using Eq. 1.

$$\text{Bio-char yield (\%)} = \frac{(\text{Feedstock + Reactor, g})_{\text{after the experiment}} - (\text{Feedstock + Reactor, g})_{\text{before the experiment}}}{(\text{Feedstock, g})_{\text{before the experiment}}} \quad (1)$$

## Biochar Characterization

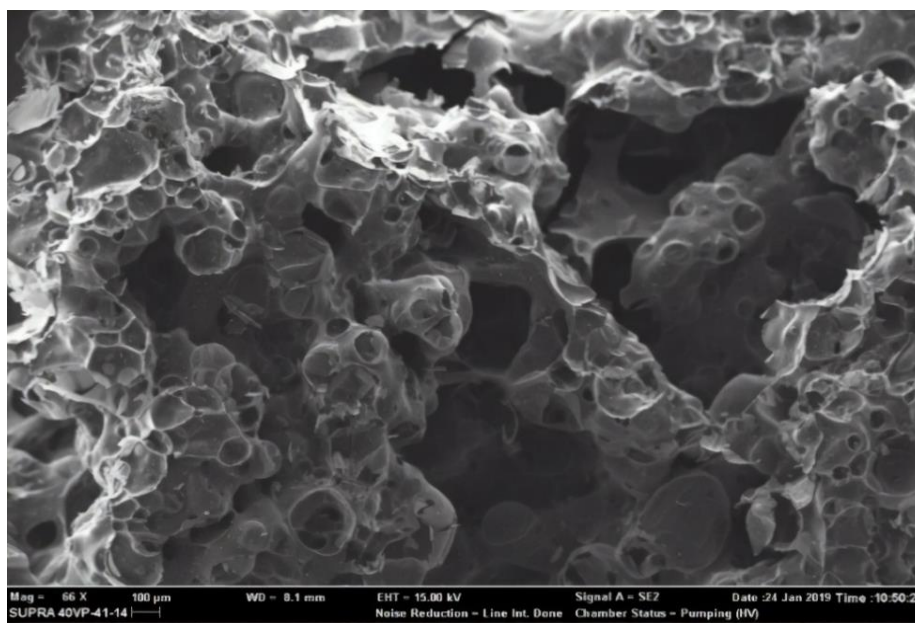
Elemental analysis of *Spirulina* feedstock, B470 and B520 were performed by utilizing Leco brand and CHN628 model with Sulfur add-on module equipment. Result of the analysis was shown in Table 1.

**Table 1.** Comparison of bio-char and feedstock compositions for *Spirulina* (ash free and dry basis)

Elements (% , wt./wt.)	<i>Spirulina</i> Feedstock	B470	B520
C	46.69	56.31	58.17
H	6.22	1.87	1.98
N	10.76	10.38	10.10
S	1.55	0.00	0.00
O*	34.78	31.44	29.76

\* by difference

Morphologies of bio-char products were determined by SEM. Before analysis, B470 sample were covered with Au and Pd blend by Quorum Q150R under argon atmosphere. Analysis was made by ZEISS (Supra 40VP). Order of magnitude was chosen for powder form bio-char as 66. Before B470 and B520 were tried in adsorption study, their particle sizes were reduced under 0.425 mm with a stainless steel sieve.



**Figure 1.** SEM images for B470

## Adsorption Procedure

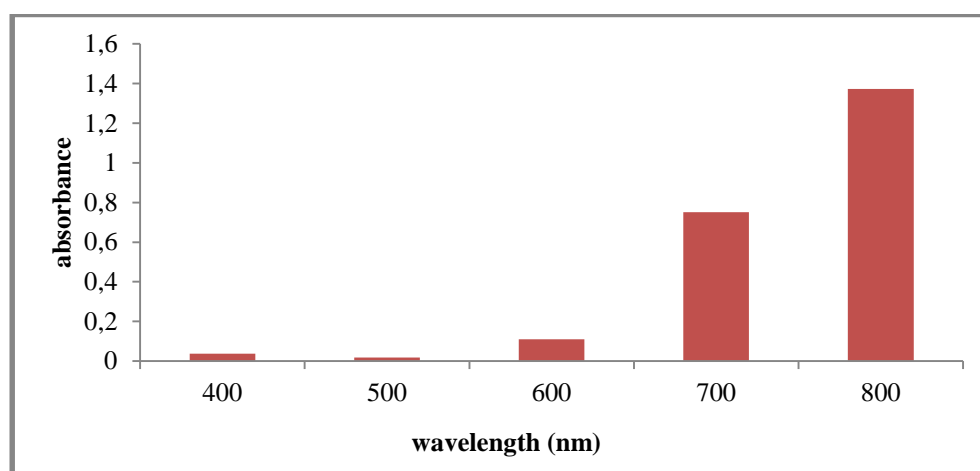
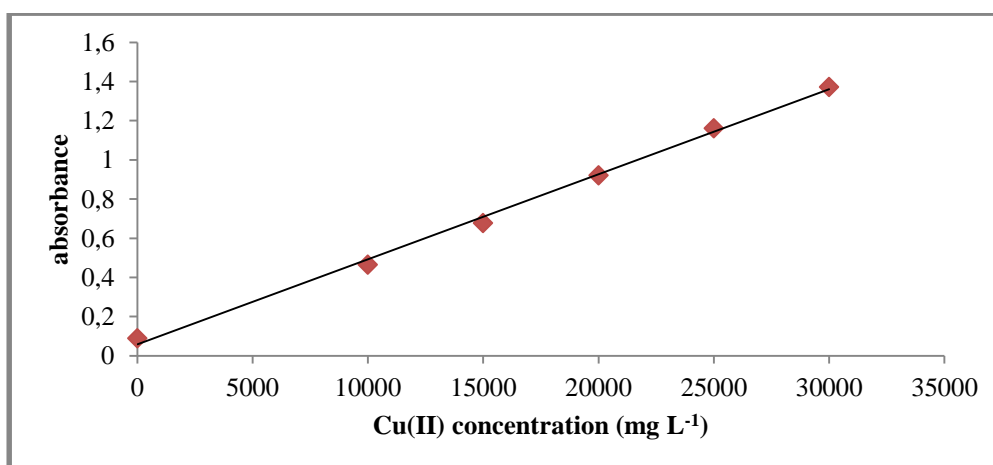
As a Cu(II) source, it was utilized  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $M_w = 241.6 \text{ g mol}^{-1}$ ) water soluble salt whose brand was Merck. 100 mL 50 000 mg Cu(II)  $\text{L}^{-1}$  stock solution was prepared. Then, 10 mL each of 10 000; 15 000; 20 000; 25 000; 30 000 mg  $\text{L}^{-1}$  solutions were formed in pyrex volumetric flasks 25 mL in volume. At room temperature, pH of the solutions was measured with Mettler Toledo SevenCompact™ pH meter (S210 model) and the results were given in Table 2.

**Table 2.** pH values of Cu(II) solutions (25°C, 1 atm)

Cu(II) concentration (mg L <sup>-1</sup> )	pH
10 000	4.73
15 000	4.57
20 000	4.44
25 000	4.32
30 000	4.23

Before the adsorption experiments, it was detected that maximum absorbance value for prepared Cu(II) solutions by utilizing Agilent Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer (Figure 2). After it was determined that 800 nm wavelength is suitable for the solutions, it was formed a graph to identify the absorbance values of each solution at 800 nm wavelength (Figure 3). Hereby, it was possible to pass absorbance value for any copper concentration by utilizing the Eq. 2. Stuart brand and SSL1 model orbital shaker equipment was settled for the adsorption experiments.

$$\text{Absorbance} = (4 \cdot 10^{-5}) \cdot \text{Concentration} + 0.0578 \quad (2)$$

**Figure 2.** Absorbance vs. wavelength for 30 000 mg L<sup>-1</sup> Cu(II) solution**Figure 3.** Concentration vs. absorbance values for each solution at 800 nm

### Kinetic Study

As an adsorbent, bio-char yield rose from 28.7 to 32.8 with fall in temperature from 520 to 470°C in pyrolysis experiments.

Four solutions whose Cu(II) concentration and volume were 10 000 mg L<sup>-1</sup> 10 mL respectively were prepared for kinetic experiments. Before the experiments, 0.1 g B520 was added to each of the solutions. First solution was shaken for 15 min. Second one was shaken for 30 min. Third one was shaken for 60 min. And the last one was shaken for 90 min. By utilizing these datas, the most suitable kinetic model (Pseudo-first-order, Pseudo-second-order, Intra-particle diffusion) and equilibrium time were selected for the char in the copper removal. Statements of the kinetic models were given in Eq. 3, Eq. 4 and Eq. 5 for Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order and Intra-particle-diffusion respectively. In these models, adsorption capacity at equilibrium time was symbolised as  $q_e$  whose unit was mg g<sup>-1</sup>. Kinetic model constants was labelled as  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{pi}$  and  $C_i$  whose units were min<sup>-1</sup>, g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup> and mg g<sup>-1</sup> respectively. Adsorption capacity and copper removal efficiency were computed with the Eq. 6 and Eq. 7. In Eq. 6,  $t$ ,  $q_t$ ,  $C_0$ ,  $C_t$ ,  $W$ ,  $V$  were given as time in min, adsorption capacity at time  $t$  in mg g<sup>-1</sup>, initial concentration of solution in mg L<sup>-1</sup>, concentration of solution at time  $t$  in mg L<sup>-1</sup>, weight of adsorbent in g and volume of the solution in L respectively.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) * t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) * t \quad (4)$$

$$q_t = k_{pi} * t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

$$q_t = \left(\frac{C_0 - C_t}{W}\right) * V \quad (6)$$

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) * 100 \quad (7)$$

### Adsorption Isotherm

After the kinetic experiments, 10 mL each of 10 000; 15 000; 20 000 mg L<sup>-1</sup> three solution was subjected to the adsorption with 0.1 g B520 throughout the specified equilibrium time. By using these datas, the most suitable adsorption isotherm (Langmuir, Freundlich) was found. Statements of the isotherms were given in Eq. 8, Eq. 9 for Freundlich and Langmuir respectively. Units of the adsorption isotherms were given as L mg<sup>-1</sup> for  $k_L$ , mg g<sup>-1</sup> for  $k_F$ . In the formula of Freundlich isotherm,  $n$  represented unitless constant. In addition to that,  $q_m$  was the symbol of maximum capacity of adsorbent and its unit was in mg g<sup>-1</sup>.

$$\log(q_e) = \log(k_F) - \left(\frac{1}{n}\right) * \log(C_e) \quad (8)$$

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{k_L * q_m}\right) * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (9)$$

### Effect of adsorbent dosage

Four solutions whose Cu(II) concentration and volume were  $10\ 000\ \text{mg L}^{-1}$   $10\ \text{mL}$  respectively were prepared for the experiments. Each solution was contained different B520 amount as 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 g. The solutions were shaken during 30 min.

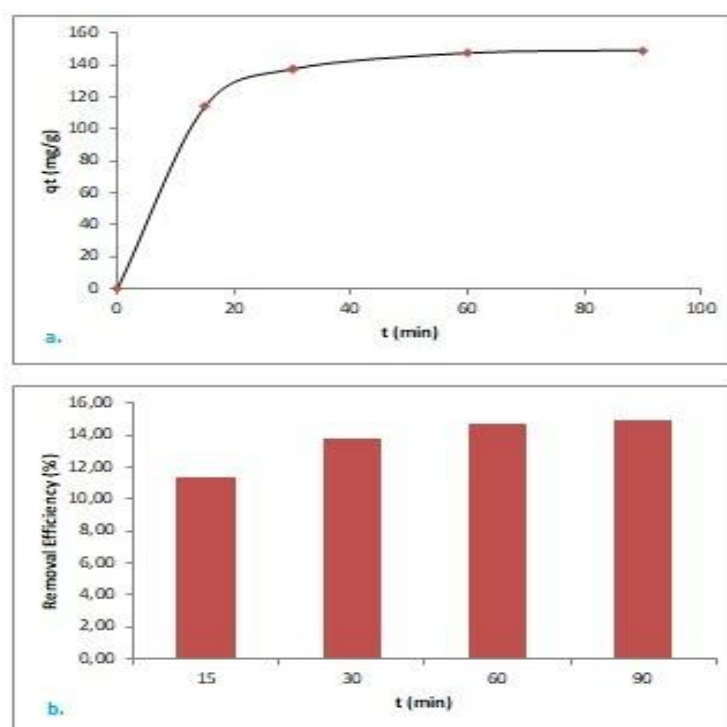
### Effect of pyrolysis temperature

Two solutions whose Cu(II) concentration and volume were  $10\ 000\ \text{mg L}^{-1}$   $10\ \text{mL}$  respectively were prepared for the experiments. Each solution was contained 0.4 g bio-char which was B520 and B470. After the study FTIR analysis was done for B470 with Agilent brand Cary 630 model equipment.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Kinetic Study

Concentration values after the experiments were obtained by utilising Eq. 2. Then  $q_t$  and efficiency values were calculated with Eq. 6 and 7 respectively. In Figure 4, the data was shown. It was detected that  $q_t$  value, which represented removed mg Cu(II) per g bio-char, nearly did not effect with duration time after 60 min. Because the value at 60 min which was  $147.5\ \text{mg g}^{-1}$  was selected as equilibrium adsorption capacity. That adsorption capacity was found high in comparison with adsorption capacity of macroalga bio-char which was  $80\ \text{mg g}^{-1}$  (Bordoloi et al., 2017). Copper removal percentage from the aqueous solution in that time was 14.75.

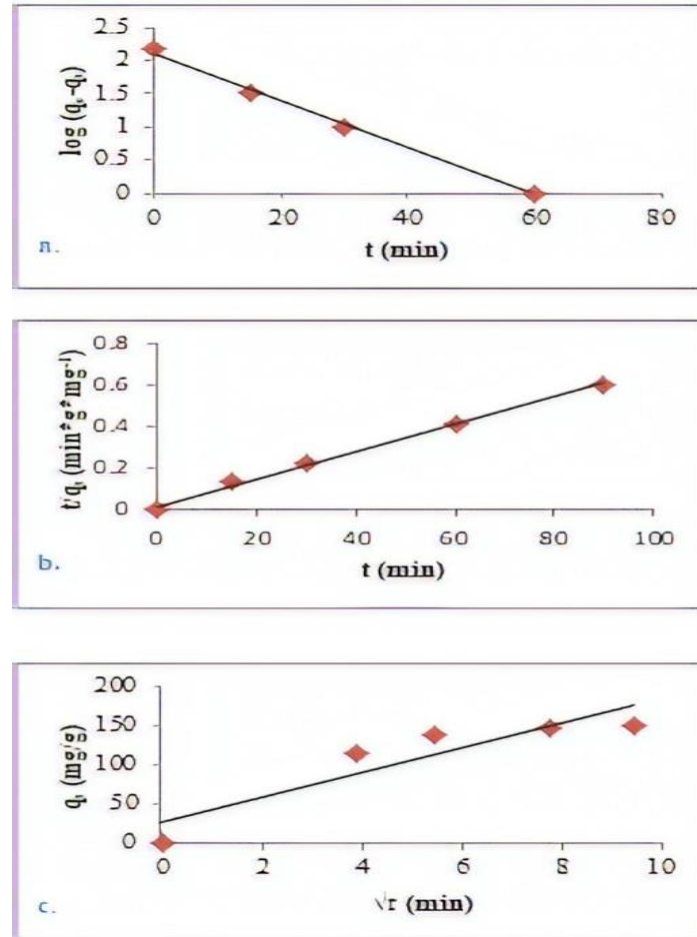


**Figure 4.** Change in adsorbate amount (a.) and Cu(II) removal efficiency (b.) with time

To determine the most logical kinetic model, the data was adjusted to the equation which was given in Eq. 3, Eq. 4 and Eq. 5. Hence, the equation of regression line for each model was indicative to specify the constant for each kinetic model. It was decided to the most logical one by considering R-square values. Graphical demonstration and the constant of the models were shown in Fig. 5 and Table



3 respectively. Considering Table 3, the most logical kinetic model was selected as Pseudo-Second-Order for *Spirulina* bio-char. In Table 3, it was demonstrated the kinetic results of other studies about Cu(II) removal for a few bio-char as well. Like that study, Pseudo-Second-Order kinetic model was determined as the favourite one for the bio-chars by researchers.



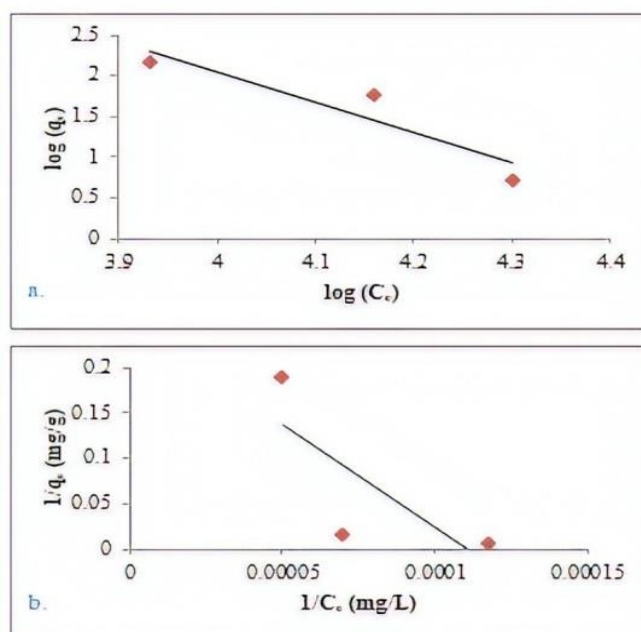
**Figure 5.** Representation of the kinetic data for Pseudo-First-Order (a.), Pseudo-Second-Order (b.) and Intra-Particle-Diffusion (c.)

**Table 3.** Comparison of computed constants and R-square values for kinetic models in this study with the others

Kinetic Model	Bio-char source			
	Microalgae (This study)	Municipal solid waste (Hoslett et al., 2019)	Palm oil mill sludge (Goh et al., 2019)	Red macroalga (Park et al., 2016a)
<i>Pseudo-First-Order</i>				
$q_e$	129.21	3.6249	48.98	13.2
$k_1$	0.08	1.0060	0.0150	0.00084
$R^2$	0.9967	0.9692	0.9509	0.7270
<i>Pseudo-Second-Order</i>				
$q_e$	153.85	3.8726	51.81	74.6
$k_2$	0.0026	0.3357	0.0006	0.00038
$R^2$	0.9973	0.9900	0.9936	0.9980
<i>Intra-particle-diffusion</i>				
$k_{pi}$	15.62	-	14.53	-
$C_i$	26.61	-	2.2157	-
$R^2$	0.8277	-	0.9426	-

### Adsorption Isotherm

To determine the most logical adsorption isotherm model, the data was adjusted to the equation which was given in Eq. 8 and Eq. 9. Hence, the equation of regression line for each model was indicative to specify the constant for each isotherm model. It was decided to the most logical one by considering R-square values. Graphical demonstration and the constant of the models were shown in Fig. 6 and Table 4 respectively. Considering Table 4, the most logical isotherm model was chosen as Freundlich. Bordoloi and co-workers was also reached the same result. Freundlich was the most suitable isotherm model for algal bio-char in metal removal, i.e.



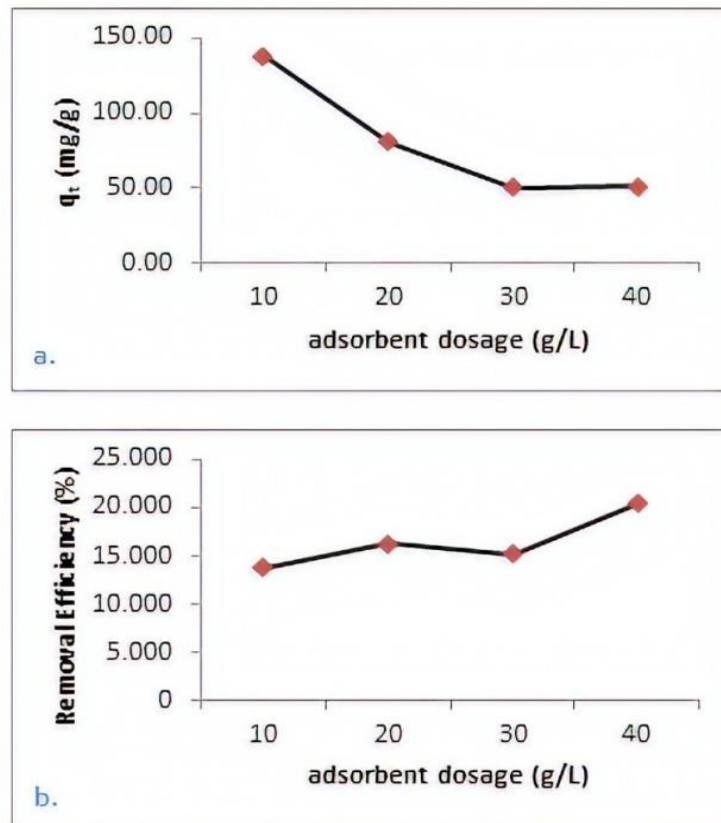
**Figure 6.** Representation of the adsorption data for Freundlich (a) and Langmuir (b)

### Effect of Adsorbent Dosage

It was deduced that increase in adsorbent dosage for 10 000 mg L<sup>-1</sup> copper solution decreased adsorbent capacity significantly. As shown in Fig 7 (a), after it was surpassed 30 g L<sup>-1</sup> dosage, it was not detected any alteration in  $q_t$  value. However, removal efficiency affected positively due to increase in the dosage. As shown in Fig 7 (b.), efficiency increased nearly 5% when the dosage was increased to 40 from 10 g L<sup>-1</sup>.

**Table 4.** Comparison of computed constants and R-square values for isotherm models in this study with the other

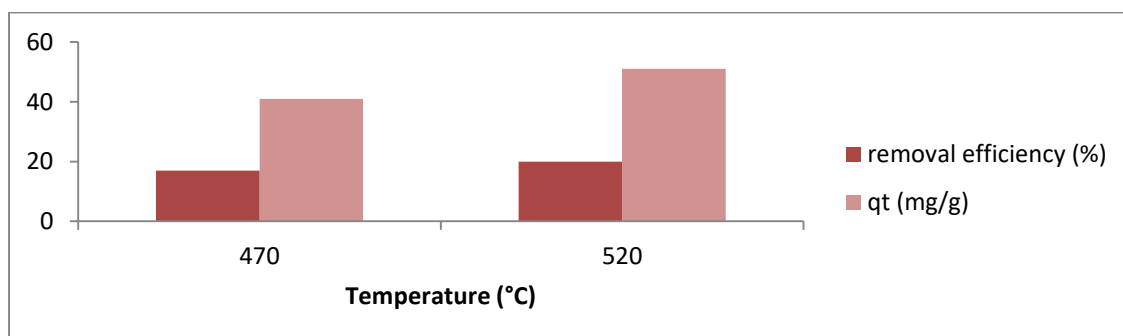
Isotherm Model	Microalgae (This study)	Microalgae (Bordoloi et al., 2017)
Freundlich		
n	0.27	1.004
$k_F$	$7.93 \times 10^{16}$	0.136
$R^2$	0.8504	0.9981
Langmuir		
$q_m$	4	0.672
$k_L$	$-1.1 \times 10^{-4}$	0.014
$R^2$	0.5684	0.6680



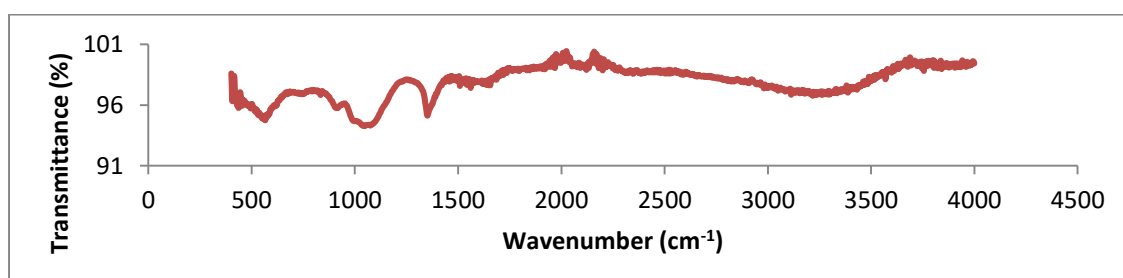
**Figure 7.** Adsorbent dosage versus  $q_t$  (a.) and removal efficiency (b.)

### Effect of Pyrolysis Temperature

Relative to B520, B470 reduced to  $q_t$  and efficiency values slightly. It was shown in Fig 8. Besides that, FTIR analysis result was given in Fig. 9. Characteristic peaks for *Spirulina* bio-char were detected as the work whose Leng et al., 2015. Hence, it was deduced that after adsorption, chemical structure of the bio-char did not destroy.



**Figure 8.** Pyrolysis temperature of bio-char versus  $q_t$  and removal efficiency



**Figure 9.** FTIR result for B470 after adsorption

## CONCLUSION

Biochar which was obtained with pyrolysis of *Spirulina* was tested in Cu(II) adsorption from the aqueous solution. Removal efficiency was determined as 20% for the non-pretreated bio-char. It was obtained that 50 mg Cu(II) ion was able to removed per g adsorbent. The most suitable kinetic and isotherm model were found as Pseudo-Second-Order ( $R^2 = 0.9973$ ) and Freundlich ( $R^2 = 0.8504$ ) respectively.

## REFERENCES

- Bordoloi N, Goswami R, Kumar M, Kataki R, 2017. Biosorption of Co (II) from Aqueous Solution Using Algal Biochar: Kinetics and Isotherm Studies. *Bioresource technology*, 244: 1465-1469.
- Chiaramonti D, Prussi M, Buffi M, Rizzo M, Pari L, 2017. Review and Experimental Study on Pyrolysis and Hydrothermal Liquefaction of Microalgae for Biofuel Production. *Applied Energy*, 185: 963-972.
- Goh L, Sethupathi S, Bashir J, Ahmed W, 2019. Adsorptive Behaviour of Palm Oil Mill Sludge Biochar Pyrolyzed at Low Temperature for Copper and Cadmium Removal. *Journal of environmental management*, 237: 281-288.
- Hass A, Lima M, 2018. Effect of Feed Source and Pyrolysis Conditions on Properties and Metal Sorption by Sugarcane Biochar. *Environmental Technology and Innovation*, 10: 16-26.
- Hodgson E, Lewys-James A, Ravella R, Thomas-Jones S, Perkins W, Gallagher J, 2016. Optimisation of Slow-Pyrolysis Process Conditions to Maximise Char Yield and Heavy Metal Adsorption of Biochar Produced from Different Feedstocks. *Bioresource technology*, 214: 574-581.
- Hoslett J, Ghazal H, Ahmad D, Jouhara H, 2019. Removal of Copper Ions from Aqueous Solution Using Low Temperature Biochar Derived from the Pyrolysis of Municipal Solid Waste. *Science of the Total Environment*, 673: 777-789.
- Inyang I, Gao B, Yao Y, Xue Y, Zimmerman A, Mosa A, Cao X, 2016. A Review of Biochar as a Low-Cost Adsorbent for Aqueous Heavy Metal Removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4): 406-433.
- Komkiene J, Baltreinaite E, 2016. Biochar as Adsorbent for Removal of Heavy Metal Ions [Cadmium (II), Copper (II), Lead (II), Zinc (II)] from Aqueous Phase. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(2): 471-482.
- Leng J, Yuan Z, Huang J, Wang H, Wu B, Fu H, Zeng M, 2015. Characterization and Application of Bio-Chars from Liquefaction of Microalgae, Lignocellulosic Biomass and Sewage Sludge. *Fuel Processing Technology*, 129: 8-14.
- Park H, Cho J, Ryu C, Park K, 2016a. Removal of copper (II) in aqueous solution using pyrolytic biochars derived from red macroalga *Porphyra tenera*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36 : 314-319.
- Park H, Ok S, Kim H, Cho S, Heo S, Delaune D, Seo C, 2016b. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142: 77-83.
- Qian L, Zhang W, Yan J, Han L, Gao W, Liu R, Chen M, 2016. Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, 206 : 217-224.
- Salema A, Ting W, Shang K, 2019. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. *Bioresource Technology*, 274: 439-446.
- Semelsberger A, Borup L, Greene L, 2006. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*, 156(2) : 497-511.

- Suliman W, Harsh B, Abu-Lail I, Fortuna M, Dallmeyer I, Garcia-Perez M, 2016. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy*, 84: 37-48.
- Wang B, Bai Z, Jiang H, Prinsen P, Luque R, Zhao S, Xuan J, 2019. Selective heavy metal removal and water purification by microfluidically-generated chitosan microspheres: Characteristics, modeling and application. *Journal of Hazardous Materials*, 364 : 192-205.
- Xiao Y, Xue Y, Gao F, Mosa A, 2017. Sorption of heavy metal ions onto crayfish shell biochar: effect of pyrolysis temperature, pH and ionic strength. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80: 114-121.
- Xie Q, Addy M, Liu S, Zhang B, Cheng Y, Wan Y, Ruan R, 2015. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of microalgae and scum for bio-oil production. *Fuel*, 160 : 577-582.
- Zhang L, Zeng Y, Cheng Z, 2016. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 214 : 175-191.



## Taş Ocağı Kaynaklı Hava Kirliliği ve Emisyon Konulu Çevre İzin Süreci

Züleyha BİNGÜL<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Hızlı nüfus artışı ve toplumsal ihtiyaçların değişmesi doğal kaynaklara olan talebi artırarak çeşitli çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Taş ocakları doğal kaynaklardan biri olup, yapı malzemesi olarak kullanılan kum, çakıl, granit, andezit, bazalt, kalker ve mermer gibi taş ve benzeri minerallerin açık işletme yöntemiyle çıkarıldığı madenlerdir. Taş ocaklarının gerekli önlemler alınmadan işletilmesi doğanın temel unsurları olan toprak, hava ve su üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu olumsuz etkilerin en önemlisi de toz emisyonlarıdır. Kontrol altına alınmadıkları takdirde kabul edilebilir sınır değerlerin üzerine çıkarak hava kirliliğine neden olmaktadır. Ülkemizde çevreye kirlenici etkisi olan faaliyet ve tesislerin çevrenin korunmasına yönelik tedbirler alarak faaliyetlerini devam ettirmeleri için bir takım yasal düzenlemeler getirilmiştir. Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği’de bu yasal düzenlemelerden birisidir. Çevre İzin Lisans Yönetmeliği’ne göre Maden Kanununun I. grup (a ve b), II. grup (kireçtaşı dahil), IV. grup, V. grup’larında yer alan madenlerin çıkartıldığı ve üretim kapasitesi 200 ton gün<sup>-1</sup> ve üzeri olan ocaklar ile patlayıcı kullanılan madenler çevre iznine tabidir. Bu kapsamda olan taş ocakları, işletme aşamasında oluşan toz emisyonları için toz önleyici tedbirleri olarak Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği’nde belirtilen sınır değerleri sağlamak ve emisyon konulu çevre izni almakla yükümlüdür. Bu çalışmada; kapasitesi 192 ton saat<sup>-1</sup> olan ve günde 8 saat çalışan bir bazalt ocağının atmosfere olan kirlenici etkisini kontrol altında tutmak için emisyon konulu çevre izin süreci değerlendirilmiş ve tesiste alınan toz önleyici tedbirlerin yeterli olup olmadığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çevre izni, emisyon, hava kirliliği, taş ocağı, toz.

## Dust Emission From Stone Quarry and Environmental Permitting Process

**ABSTRACT:** Rapid population growth and changing social needs have increased the demand for natural resources and brought about various environmental problems. Stone quarries are one of the natural resources and mines in which stone and similar minerals such as lime, andesite, basalt, limestone and marble, which are used as building material, are extracted by open-pit method. Operation of quarries without taking necessary precautions causes negative effects on the basic elements of nature such as air, water and soil. In order to mitigate and prevent these impacts, a number of legal regulations have been brought for the activities and facilities that have pollutant impact on the environment in our country to continue their activities by taking measures to prevent environmental pollution. Environmental Permit and License Regulation is one of these legal regulations. According to the Environmental Permit License Regulation, “the quarries in which the mines in the first, second, fourth and fifth groups of the Mining Law No. 3213 dated 4/6/1985 are extracted and with a production capacity of 200 ton day<sup>-1</sup> and more” and “mines that use explosives” are subject to environmental permission. The most important environmental problem during the operation of quarries is dust emissions. In this study; the environmental permit process on emission of this sector was investigated to control the pollutant effect to the atmosphere during the operation phase of quarry which has a production capacity of 192 tons per hour and operates 8 hours a day. The results of the dust measurement in the emission sources in the quarry were evaluated within the scope of Industrial Air Pollution Control and it was determined whether the dust prevention measures taken at the plant were sufficient.

**Keywords:** Air pollution, dust, emissions, environmental permit, quarry.

<sup>1</sup> Züleyha BİNGÜL (Orcid ID: 0000-0003-2472-9077), Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Iğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Züleyha BİNGÜL, e-mail: zuleyha.bingul@igdir.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 03-09-2019

Kabul tarihi / Accepted: 14-11-2019

## GİRİŞ

Taş ocağı işletmeciliği birçok ülkenin temel endüstrilerinden biri olup, enerji ve sanayi sektörlerinin çeşitli kollarına ekonomik ve güvenli hammadde sağlayarak ülkelerin gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. Taş ocakları çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere madenlerin bulunduğu noktadan çıkarıldığı yerlerdir. Taş çıkarma faaliyetlerinde iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar açık ocak işletmeciliği ve yeraltı madenciliğidir. Seçilen yöntem çıkarılacak malzemeye ve çıkarılacağı yerin özelliğine göre değişmektedir. Yüze yakın ve fazla derin olmayan rezervler açık ocak teknikleri ile işletilmektedir. Açık ocak işletmeciliğinde ocaklarda üretim delme, patlatma, sökme ve kesme ile yapılmaktadır. Ocaklardan çıkarılan taşlar kırıcı ünitesinin besleme haznesine sığacak büyüklükte bloklar halinde ya da küçük parçalar halindedir. Ocaklardan inşaat faaliyetlerinde ve birçok endüstriyel uygulamada birincil hammaddeyi oluşturan, dolgu malzemesi, çimento ve beton üretimi gibi amaçlarda kullanılan kalker, bazalt, mıcır, granit, kireçtaşı ve mermer gibi taşlar çıkartılmaktadır.

Taş ocaklarının gerekli önlemler alınmadan işletilmesi halk sağlığı ve çevre kalitesi açısından büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Silvester ve ark., 2009; Bingul, 2018). Bu sorunların ciddiyeti çıkarılan mineralin özelliklerine, madencilik yöntemlerine, üretilen atık malzemelere, jeolojik yapıya, mevcut toprak yapısına, bitki örtüsüne, ocak alanlarının genişliği ve derinliğine, hidrolojik özelliklere ve iklim şartlarına bağlıdır (Ceylan, 2008; Ukpong, 2012). Taş ocağı işletmeciliğinin çevreye iki türlü olumsuz etkisi vardır. Bunlardan birincisi yenilenemeyen doğal kaynakların tükenmesi, ikincisi ise doğal yaşam alanları olan hava, su ve toprağı olumsuz yönde etkilemesi, gürültü ve vibrasyon, topoğrafyanın bozulması, bitki örtüsünün ortadan kaldırılması ve görsel kirlilik ile çevreye olan olumsuz etkileridir (Çelik ve ark., 2003; Cındık ve Acar, 2010; Fugiel ve ark., 2017)

Toz emisyonları taş ocaklarındaki en ciddi çevresel sorunlar arasında yer almaktadır. Açık ocaklarda taş çıkarma işlemlerinde önemli miktarda kaçak toz emisyonları ortaya çıkmaktadır (Vella ve Camilleri, 2005; Madungwe ve Mukonzvi, 2012). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, açık ocaklardaki toz emisyon kaynaklarını proses ve kaçak toz kaynakları olarak sınıflandırmaktadır. Proses kaynağı emisyonlar tutulmakta ve daha sonra kontrol edilmektedir. Kaçak toz, çöken tozun rüzgâr veya makine hareketi ile yeniden sürüklenmesini içermekte ve bu nedenle taş ocaklarındaki en büyük sorunlardan birini teşkil etmektedir (Abu-Allaban ve ark., 2006). Delme, taş ocaklarında en çok toz üreten işlemdir. Delme işlemi sırasında delici kayaya girdiği zaman toz oluşmakta ve bu işlem esnasında üretilen toz kütle konsantrasyonları, taş ocağında bulunan yerel hava akımları ve delme işleminin aşamaları nedeniyle büyük farklılıklar göstermektedir. Ancak son yıllarda yaygın olarak kullanılan toz kontrol sistemleri nedeniyle delme işlemi sırasında oluşan toz miktarı azalmıştır (Sairanen ve Selonen, 2018). Madencilik faaliyetlerinde zaman zaman üretim ve örtü kazı amaçlı patlayıcı kullanımı gerekmektedir. Patlatma işlemi sırasında patlayıcı enerjisinin bir kısmı kayacda bir çatlak şebekesi oluşturmak ve oluşan bu yapıyı ileriye doğru ötelemek amacıyla kullanılmaktadır (Hüdaverdi ve Kuzu, 2005). Patlatma işlemi esnasında hakim rüzgar ile yayılan toz oluşmaktadır. Patlatmanın neden olduğu olumsuzlukları önlemek için galeri usulü patlatma yapılmamalı, gecikmeli patlatma yapılmalı ve basamak usulü çalışılmalıdır (Anonim, 2009). Taş ocaklarında nakliye işlemi de özellikle kuru ve rüzgârlı hava koşullarında bir diğer toz kaynağıdır. Elde edilen ürünlerin taşınması hava akışına neden olmakta bu da tozu havaya kaldırmaktadır. Taşıma yolu tozunu önlemek için kullanılan en yaygın yöntem sulamadır (Sairanen ve ark., 2018).

Taş çıkarma esnasında oluşan toz emisyonları hem çalışan personel hem de civarda yaşayan insanlar için ciddi çevre, sağlık ve toksikolojik etkilere sahiptir. Farklı toz türlerine maruz kalmanın neden olduğu sağlık etkileri, kanser, tahriş ve astım gibi alerjik tepkileri içermektedir. Sağlık sorunlarına neden olma potansiyeli doğrudan parçacık büyüklüğü ile bağlantılıdır. Çapı 10 µm'nin altındaki küçük parçacıklar, akciğerlere ve hatta kan dolaşımına derinlemesine nüfuz ederek en büyük problemleri oluşturur. Bitkilerin yapraklarına düşen toz da yaprak yaralanmasına neden olabilir ve fotosentezi, solunum ve terlemeyi etkiler. Taş ocağı tozu bitki örtüsü kaybına, tarım ve orman arazilerinin zarar görmesine neden olmakta ve bu olumsuzluklar da ekosistemin işlevselliğini etkilemektedir (Missanjo ve ark., 2015).

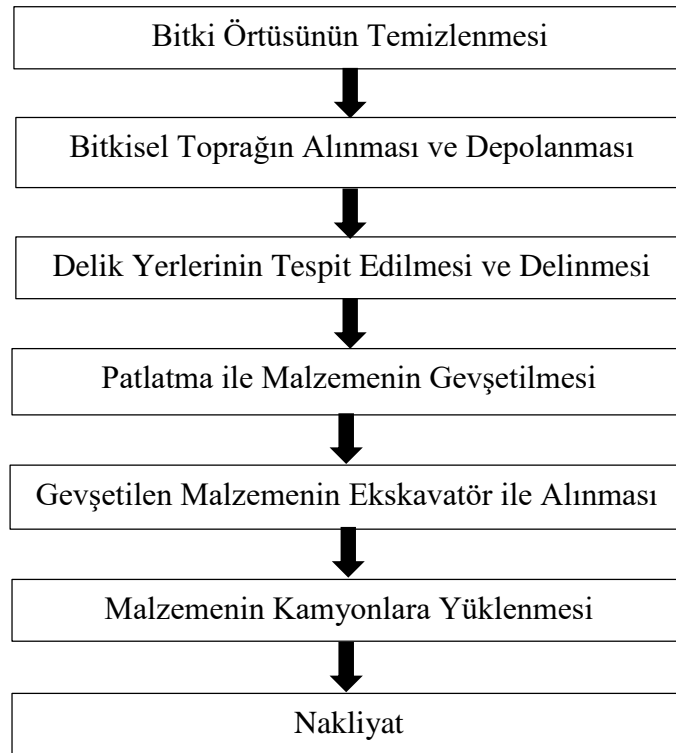
Sanayi tesislerinin üretim faaliyetleri sırasında ortaya çıkan kirleticiler kontrol altına alınmadıkları takdirde kabul edilebilir sınır değerlerin üzerine çıkarak çevre kirliliğine neden olmaktadır. Ülkemizde ve gelişmiş diğer ülkelerde endüstriyel kirliliği önlemek ve kontrol etmek için usul ve esaslar belirlenerek bu kapsamda değerlendirme ve denetleme için yasal düzenlemeler ortaya konmuştur. Ülkemizde doğal ortamların korunması ve çevre kirliliğinin önlenmesi ile ilgili ilk yasal düzenleme 1983 yılında yürürlüğe giren 2872 sayılı Çevre Kanunu olup, Çevre Kanunu'nda herkes, çevrenin korunması ve kirliliğin önlenmesi ile görevli olup bu konuda alınacak tedbirlere ve belirlenen esaslara uymakla yükümlendirilmiştir. Aynı kanun yerleşim birimlerini, işletme ve tesisleri üretim ve tüketim faaliyetleri esnasında oluşan atıklarını ilgili yönetmeliklerde belirtilen standartlara uygun olarak arıtmak ve bertaraf etmek ya da ettirmekle ve aynı zamanda gerekli izinleri almakla yükümlü kılmıştır. Bu doğrultuda, Çevre Kanunu'na dayanılarak hazırlanan Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği'ne (Anonim, 2014) göre “üretim kapasitesi 200 ton gün<sup>-1</sup> ve üzeri olan ve Maden Kanunu'nun I.grup (a ve b), II.grup (kireçtaşı dahil), IV.grup, V.grup'larında yer alan madenlerin çıkarıldığı ocaklar” ile “patlayıcı kullanılan madenler” çevre iznine tabidir. Bu kapsamda olan taş ocakları, işletme aşamasında oluşan toz emisyonları için toz önleyici tedbirleri alarak Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'nde (SHKKY) belirtilen sınır değerleri sağlamak ve emisyon konulu çevre izni almakla yükümlüdür.

Bu çalışmada; kapasitesi 192 ton saat<sup>-1</sup> olan patlatmalı taş ocağının hava kirliliğine neden olan emisyon kaynakları belirlenerek, oluşan emisyonu azaltmak için alınan tedbirler incelenmiş ve yapılan toz ölçüm sonuçları emisyon konulu çevre iznine esas olmak üzere SKHKKY kapsamında değerlendirilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Bu çalışmada, materyal olarak günde 8 saat çalışan ve saatte 192 ton üretim yapan patlatmalı bazalt ocağının emisyon ölçüm sonuçları kullanılmıştır. Taş ocağı Erzurum İli, Aziziye İlçesi, Eğerti Köyü Mevkiinde yer almaktadır. Ocağın açık işletme yöntemiyle işletilmekte olup, patlatma ve delme yoluyla üretim yapılmaktadır. Ocağa ait iş akım şeması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Taş Ocağı İş Akım Şeması

Açık işletme yönteminin seçilmesinde cevherin jeolojik konumunun ve topoğrafyanın uygun olması ile işletmeciliğinin ekonomik olması en önemli etkenlerdir. Ocakta basamak oluşturularak kademeli şekilde çalışılmaktadır. Üretimde ilk önce bitkisel toprak sıyrılmaktadır. Daha sonra üretim yapılacak bölgede delikler delinerek, bu deliklere yerleştirilen patlayıcılar ile patlatma işlemi yapılmaktadır. Patlatma işlemi ile gevşetilen malzeme ekskavatörle sökülüp alınarak kamyonlara yüklenmekte ve işlenmek üzere kırma-eleme tesislerine taşınmaktadır.

### Yöntem

Taş ocaklarının emisyon konulu çevre izin süreci SKHKKY ile Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği kapsamında değerlendirilmektedir. Çevre izninin amacı çevreye kirletici etkisi olan faaliyet ve tesisleri, faaliyetleri esnasında çevrenin korunmasına yönelik tedbirleri almaya teşvik etmektir. Çevre izni çevre kirliliğini önleyici bir araç olup, devletin çevreye kirletici etkisi olan faaliyetlere karşı yasal bir müdahale şeklidir (Monteito ve Aparecida da Silva E, 2018; Bingul, 2019) ve Çevre Kanununca alınması gereken; emisyon, deşarj, gürültü kontrol, derin deniz deşarjı ve tehlikeli madde deşarjı konularından en az birini içeren izni ifade etmektedir. Emisyon konulu çevre izni ile SKHKKY'nin amacı da sanayi ve enerji üretim tesislerinin faaliyeti sonucu atmosfere yayılan is, duman, toz, gaz, buhar ve aerosol halindeki emisyonları kontrol altına almak; insanı ve çevresini hava alıcı ortamındaki kirlenmelerden doğacak tehlikelerden korumaktır. Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği de çevre izin ve lisansı sürecinde uyulacak usul ve esasları düzenlemekte olup, bu yönetmelikte yer alan faaliyet ve tesisler de çevre izni almakla yükümlüdürler. Bu çalışmada; saatte 192 ton agrega üretiminin gerçekleştiği patlatmalı taş ocağında işletme aşamasında oluşan ve hava kirliliğine neden olan toz emisyonlarının SKHKKY kapsamında kontrol altına alınarak yapılan toz ölçüm sonuçlarının Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği gereğince alınması gereken emisyon konulu çevre iznine esas olmak üzere değerlendirilmesi yapılmıştır.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Taş ocaklarında üretim aşamasında yapılan delme, patlatma, kayanın makine ile kazılması, kaldırılması, depolanması ve taşınması aşamalarında toz oluşmaktadır (Chaulya ve ark., 2001; Bluvstein ve ark., 2011; Peng ve ark., 2016). Oluşan bu toz emisyonları alansal kaynak olup, havanın bileşimini bozarak hava kalitesini değiştirmektedir. Taş ocaklarında tozu önlemek için savurma yapılmadan doldurma ve boşaltma yapılmaktadır. Ocak sahasında araç hareketlerinden kaynaklanan tozu önlemek için de sulama yapılmaktadır. Kamyonlar üzeri kapalı bir şekilde sevkiyat yapmakta ve tesis içi yollar da sulanmaktadır.

SKHKKY'nde "çapı 5 milimetreden daha büyük tane boyutlu maddelerin doldurma, ayırma, eleme, taşıma, kırma ve öğütme işlemleri; sabit tesislerde ve açık alanlarda gerçekleştiriliyorsa; baca dışındaki yerlerden toz emisyonlarının kaynaklandığı tesisler için belirtilen esaslara göre işletme sahası içinde hakim rüzgar yönü de dikkate alınarak ölçülen çöken toz miktarı aylık ortalama değer olarak 450 mg m<sup>-2</sup>gün<sup>-1</sup> değerini aşamaz" hükmü yer almaktadır. Bu hüküm gereğince tesiste 2 noktada çöken toz ölçümü hakim rüzgar yönü dikkate alınarak yapılmış olup, ölçüm sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Örneklem noktaları tesis kurulmadan önce hazırlanan ÇED raporundaki modelleme ve bölgede gerçekleştirilen faaliyetlerin konumuna göre belirlenmiştir. Tesis içi 1. nokta olarak adlandırılan örneklem noktası tesise giriş güzergahıdır. Tesis içi 2. nokta olarak adlandırılan örneklem noktası da ocaktan patlatma yapılarak malzeme alımının yapıldığı noktanın yaklaşık olarak 700 metre karşısındadır.

**Çizelge 1.** Tesiste Yapılan Çöken Toz Ölçüm Sonuçları

Kaynak Adı	Ölçüm (mg m <sup>-2</sup> gün <sup>-1</sup> )	Ölçüm (mg m <sup>-2</sup> gün <sup>-1</sup> )	Ortalama (mg m <sup>-2</sup> gün <sup>-1</sup> )	Sınır Değer (mg m <sup>-2</sup> gün <sup>-1</sup> )
Tesis içi 1. nokta	322.1	242.9	282.6	<b>450</b>
Tesis içi 2. nokta	298.4	311.6	305.0	<b>450</b>

Ölçümler birer ay süreyle iki kez yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre, tesiste çöken toz değerleri 450 mg m<sup>-2</sup>gün<sup>-1</sup> sınır değerini aşmamakta ve yönetmelikte istenen şartlar sağlanmaktadır.

SKHKKY’nde ayrıca “Tane boyutu  $1 \text{ mm} \leq \text{çap} < 5 \text{ mm}$  olan maddelerin doldurma, ayırma, eleme, taşıma, kırma, öğütme işlemlerinin yapıldığı tesislerden kaynaklanan toz emisyonunun önlenmesi; kimyasal toz bastırma sistemi veya basınçlı pülverize su kullanılması ile de gerçekleştirilebilir. Bu durumda da hakim rüzgar yönü de dikkate alınarak toz kaynağından 3 metre uzaklıkta toz konsantrasyonu saatlik ortalama değeri (PM 10) en fazla  $3 \text{ mg Nm}^{-3}$  değerini aşmamalıdır.” hükmü yer almaktadır. Bu kapsamda mevzuatta belirtilen şekilde tesis içerisinde ve çevresinde toz kaynaklarından 3 metre mesafede 4 noktada partikül madde ölçümü yapılmış olup, ölçüm sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre tesisteki PM10 konsantrasyonları  $3 \text{ mg Nm}^{-3}$ ’ün altındadır ve yönetmelikte belirtilen sınır değer sağlanmaktadır.

**Çizelge 2.** Tesiste Yapılan PM10 Ölçüm Sonuçları

Ölçüm Yeri	1. Ölçüm ( $\text{mg Nm}^{-3}$ )	2. Ölçüm ( $\text{mg Nm}^{-3}$ )	3. Ölçüm ( $\text{mg Nm}^{-3}$ )	Ort. Değer ( $\text{mg Nm}^{-3}$ )	Sınır Değer ( $\text{mg Nm}^{-3}$ )
Ocak Sahası 1	0.24	0.38	0.45	0.36	3
Ocak Yolu 1	0.32	0.26	0.30	0.29	3
Ocak Sahası 2	0.44	0.23	0.40	0.36	3
Ocak Yolu 2	0.17	0.23	0.22	1.03	3

İşletmelerden atmosfere verilen emisyonların saatlik kütleli debi değerleri SKHKKY’nde baca dışı kaynaklar için verilen emisyon faktörleri kullanılarak tespit edilmektedir. Bu kapsamda; saatte 192 ton üretim kapasitesine sahip olan tesiste patlatma, sökme, yükleme ve nakliye işlemlerinden kaynaklanan toz emisyon kütleli debisi SKHKKY’nde yer alan kontrollü emisyon faktörleri kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 3’de verilmiştir. Tesis içi nakliye yolu 0.5 km olup, nakliye işlemi 6 araçla günde 15 kez yapılmaktadır. Baca dışındaki yerlerden toz emisyonu için saatlik kütleli debi sınır değeri  $1 \text{ kg saat}^{-1}$  olup, Çizelge 3’de görüldüğü gibi tesiste toz emisyonu için kütleli debi sınır değeri aşılmıştır. Bu durumda toz emisyonunun tesis etki alanında Çizelge 4’de verilen hava kalitesi sınır değerlerini sağlaması gerekmektedir. Tesis etki alanında birer aylık iki kez toz ölçümü yapılmış olup, ölçüm sonuçları Çizelge 5’te verilmiştir. Tesis etki alanı 1 olarak adlandırılan örnekleme noktası tesisin kuzey doğusunda, işletme alanı dışında ve yaklaşık olarak 1700 metre mesafededir. Tesis etki alanı 2 olarak adlandırılan örnekleme noktası da tesisin kuzey batısında, işletme alanı dışında ve yaklaşık olarak 1925 metre mesafededir.

SKHKKY’nde tesis etki alanında 2019 yılı için çöken toz konsantrasyonlarında KVS  $390 \text{ mg m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$  ve UVS  $210 \text{ mg m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ ’dir. UVS tesiste yapılan bütün sonuçların aritmetik ortalamasını, KVS de maksimum günlük ortalama değerleri veya sayısal değerler büyüklüğüne göre dizildiğinde, istatistik olarak bütün ölçüm sonuçlarının % 95’ine tekabül eden değeri ifade etmekte olup tesis etki alanında yapılan çöken toz ölçüm sonuçlarına göre tesis için KVS ve UVS değerleri yönetmelikte belirtilen sınır değerlerin altındadır.

**Çizelge 3.** Baca Dışındaki Yerlerden Gelen Toplam Emisyon Debisi ( $\text{kg saat}^{-1}$ )

Kaynak	Emisyon Faktörü	Toz Emisyonu ( $\text{kg saat}^{-1}$ )
Patlatma	0.08 ( $\text{kg ton}^{-1}$ )	15.3600
Sökme	0.0125 ( $\text{kg ton}^{-1}$ )	2.4000
Malzemenin araçlara yüklenmesi	0.0050 ( $\text{kg ton}^{-1}$ )	0.9600
Malzemenin nakliyesi	0.35 ( $\text{kg km}^{-1} \text{ araç}^{-1}$ )	19.6875
<b>TOPLAM</b>		<b>38.4075</b>



**Çizelge 4.** Tesis Etki Alanında Hava Kalitesi Sınır Değeri

Parametre	Süre	Birimi	Sınır Değer						
			2014	2015	2016	2017	2018	2019-2023	2024 ve son
Çöken	KVS	mg m <sup>-2</sup> gün <sup>-1</sup>	390	390	390	390	390	390	390
Toz	UVS	mg m <sup>-2</sup> gün <sup>-1</sup>	210	210	210	210	210	210	210

**Çizelge 5.** Tesis Etki Alanında Yapılan Çöken Toz Ölçüm Sonuçları

Ölçüm Noktası Adı	Sonuçlar m <sup>2</sup> gün <sup>-1</sup>			
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	KVD <sup>(1)</sup>	UVD <sup>(2)</sup>
Tesis Etki Alanı 1	177	201	201	189
Tesis Etki Alanı 2	185	190	190	187
<b>KVS (Kısa Vadeli Sınır Değer) mg m<sup>-2</sup>gün<sup>-1</sup></b>	<b>390<sup>(3)</sup></b>			
<b>UVS (Uzun Vadeli Sınır Değer) mg m<sup>-2</sup>gün<sup>-1</sup></b>				<b>210<sup>(3)</sup></b>

<sup>(1)</sup>Sonuçlardaki maksimum değeri ifade eder.

<sup>(2)</sup>Bütün sonuçların aritmetik ortalaması olan değeri ifade eder.

<sup>(3)</sup>2019 yılı için geçerli olan sınır değerleri ifade eder.

## SONUÇ

Taş ocakları çeşitli sanayi kollarına yapı malzemesi olarak hammadde görevi gören ve ihtiyaca bağlı olarak taş üretimi yapan önemli bir sektördür. Taş ocaklarının işletme aşaması potansiyel toz kaynağı olup, gerekli önlemler alınmadığı takdirde, insan ve çevre sağlığı için tehlike oluşturmaktadır. İşletmeciler, tesislerinde işletme aşamasında oluşan toz emisyonlarını önlemek, azaltmak ve kontrol altında tutmak için gerekli önlemleri alarak SKHKKY'nde belirtilen standartları sağlamak ve emisyon konulu çevre izni almakla yükümlüdürler. Bu çalışmada saatlik üretim kapasitesi 192 ton olan bir taş ocağının emisyon konulu çevre izin süreci değerlendirilmiştir. Tesiste patlatma, delme, sökme, taşıma önemli toz kaynakları olup, toz oluşumunu önlemek için savurma yapılmadan doldurma ve boşaltma yapılmakta, kamyonlar üzeri kapalı bir şekilde sevkiyat yapmakta ve tesis içi yollar sulanmaktadır. Tesis içinde ve tesis etki alanında yapılan alansal kaynak toz ölçüm sonuçları toz konsatrayonlarının yönetmelikte belirtilen sınır değerleri aşmadığını ve tesiste tozu önlemek için alınan önlemlerin etkin olduğunu göstermektedir. Bu şartlarda tesise emisyon konulu çevre izni verilmesi uygundur. Bu iznin süresi 5 yıl olup, işletmenin faaliyet yerinin değişmesi, üretim kapasitesinin 1/3 oranında artması ve işletmenin 3 yıl süre ile çalışmaması halinde izin sürecinin yeniden başlatılması ve toz ölçümlerinin 2 yılda teyit edilmesi gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abu-Allaban M, Hamasha S, Gertler A, 2006. Road dust resuspension in the vicinity of limestone quarries in Jordan. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(10):1440-1444.
- Anonim, 2009. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği. 03.07.2009 tarih ve 27277 sayılı Resmi Gazete.
- Anonim, 2014. Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği. 10.09.2014 tarih ve 29115 sayılı Resmî Gazete.
- Bingul Z, 2018. Environmental effects of quarry and control. UMTEB IV. Uluslararası Mesleki ve Teknik Bilimler Kongresi, 7-9 Aralık 2018, Erzurum.
- Bingul Z, 2019. The Effect of Stone Crushing-Screening Plant on Air Pollution. IESS 2019 International Engineering and Science Symposium'19, 1234-1242, 20-22 Haziran 2019, Siirt.
- Bluvshstein N, Mahrer Y, Sandler A, Rytwo G, 2011. Evaluating the impact of a limestone quarry on suspended and accumulated dust. *Atmospheric Environment*, 45:1732-1739.
- Ceylan H, 2008. Mermer Madenciligi ve Çevre Kanunu. CBÜ Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi, 1(9):
- Chaulya SK, Chakraborty MK, Singh RS, 2001. Air pollution modelling for a proposed limestone quarry. *Water, Air, and Soil Pollution*, 126: 171-191.

- Cındık Y, Acar C, 2010. Rehabilitation of Quarries to Finished Re-Gaining Activity and The Nature. Artvin Çoruh University Faculty of Forestry Journal, 11(1):11-18.
- Çelik MY, Saruışık A, Gürcan S, 2003. Mermer ve Taş Ocaklarının Çevreye Olan Görsel Etkileri. Türkiye IV. Mermer Sempozyumu (MERSEM'2003) Bildiriler Kitabı, 18-19 Aralık 2003, Afyon.
- Fugiel A, Burchart-Korol D, Czaplicka-Kolarz K, Smolinski A, 2017. Environmental impact and damage categories caused by air pollution emissions from mining and quarrying sectors of European countries. Journal of Cleaner Production, 143, 159-168.
- Hüdaverdi T, Kuzu C, 2005. Madencilik Faaliyetlerinde Patlatma Kaynaklı Çevresel Etkilerin Ölçülmesi ve Analizi. Madencilik ve Çevre Sempozyumu, 5-6 Mayıs 2005, Ankara.
- Madungwe E, Mukonzvi T, 2012. Assessment of Distribution and Composition of Quarry Mine Dust: Case of Pomona Stone Quarries, Harare. Atmospheric and Climate Sciences, 2:52-59.
- Missanjo E, Ndalama E, Sikelo D, Kamanga-Thole G, 2015. Quarry dust emission effects on tree species diversity in Chongoni forest reserve and vegetation characteristics in Adjacent Villages, Dedza, Malawi. International Journal of Information Research and Review; 2(3): 511-515.
- Monteito NBR, Aparecida da Silva E, 2018. Environmental licensing in Brazilian's crushed stone industries. Environmental Impact Assesment Review, 71, 49-59.
- Peng X, Shi GL, Zheng J, Liu JY, Shi XR, X J, Feng YC, 2016. Influence of quarry mining dust on PM<sub>2.5</sub> in a city adjacent to a limestone quarry: Seasonal characteristic and source contributions. Science of the Total Environment, 550, 940-949.
- Sairanen M, Rinne M, Selonen O, 2018. A review of dust emission dispersions in rock aggregate and natural stone quarries. International Journal of Mining, Reclamation and Environment, 32(3): 196–220.
- Sairanen M, Selonen O, 2018. Dust formed during drilling in natural stone quarries. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 77:1249–1262
- Silvester SA, Lowndes IS, Hargreaves DM, 2009. A computational study of particulate emissions from an open pit quarry under neutral atmospheric conditions. Atmospheric Environment, 43, 6415-6424.
- Ukpong EC, 2012. Environmental impact of aggregate mining by crush rock industries in Akamkpa Local Government Ares of Cross River State. Nigerian Journal of Technolog, 31(2):128-138.
- Vella AJ, Camilleri R, 2005. Fine dust emissions from softstone quarrying in Malta. Xjenza, 10:47-54.

## Arayüzey Doğal Oksit Tabakalı Al/p-Si/Al Yapıların Dielektrik Karakteristiklerine Ölçüm Frekansının Etkileri

Muhammed Can ÖZDEMİR<sup>1</sup>, Ömer SEVGİLİ<sup>2</sup>, İkram ORAK<sup>2</sup>, Abdulmecit TURUT<sup>3</sup>

**ÖZET:** Deneysel olarak karakteristiklerini belirlemeye çalıştığımız arayüzey doğal oksit tabakalı Al/p-Si/Al metal/oksit tabaka/yarıiletken veya diğer bir adıyla metal/yalıtkan tabaka/yarıiletken (MIS) yapılar elde edilmiştir. Bu yapı için taban malzeme olarak 1-10  $\Omega$ -cm öz dirençli p-Si yarıiletkeni kullanılmıştır. Arka yüzeyi omik kontaklı olan bu p-Si dilim, laboratuvar ortamında ön parlak yüzeyi üzerinde doğal oksit SiO<sub>2</sub> tabakasının oluşması sağlanmıştır. Diyot parametrelerinin elde edilmesi için, yaygın olarak kullanılan, farklı frekanslarda kapasite-gerilim (C-V) kondüktans-gerilim (G-V) ölçümlerinden Al/p-Si MIS yapının deneysel frekans admittans karakteristikleri elde edilmiştir. Bu karakteristiklerinden, gerçek  $\epsilon'$  ve sanal dielektrik  $\epsilon''$  sabiti, loss-tanjant ( $\epsilon''/\epsilon'$ ), gerçek  $M'$  ve sanal elektriksel modülüs  $M''$  ve ac iletkenliği  $\sigma_{ac}$  gibi parametreleri hesaplanmış ve gerekli grafikler çizimleri ve yorumları yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Metal/oksit tabaka/yarıiletken (MIS), Schottky diyotlar, Dielektrik Özellikler, kapasite-kondüktans, Dielektrik Spektroskopi

### The Effect of Measurement Frequency on Dielectric Characteristics in Al/P-Si Structures with Interfacial Native Oxide Layer

**ABSTRACT:** Al/p-Si/Al metal/oxide layer/semiconductor or so-called metal/insulating layer/semiconductor (MIS) structures with interfacial native oxide layer are experimentally determined. For this structure, p-Si semiconductor with 1-10  $\Omega$ -cm resistivity was used as base material. The native oxide SiO<sub>2</sub> layer was formed on the front polished surface the p-Si wafer in the laboratory environment. In order to obtain diode parameters, it was determined the experimental frequency admittance characteristics of the Al/p-Si MIS structure from commonly used capacitance-voltage (C-V) conductance-voltage (G-V) measurements at different frequencies, and parameters such as the real  $\epsilon'$  and imaginary dielectric  $\epsilon''$  constant, loss-tangent ( $\epsilon''/\epsilon'$ ), real  $M'$  and imaginary electrical modulus  $M''$  and ac conductivity  $\sigma_{ac}$  were calculated and interpreted.

**Keywords:** Metal/oxide layer/semiconductor (MIS), Schottky diodes, Dielectric Properties, Capacitance-conductance, Dielectric Spectroscopy

<sup>1</sup> Muhammed Can ÖZDEMİR (Orcid ID: 0000-0002-4002-7967), Institute of Graduate Education, Istanbul Medeniyet University, Nanoscience and Nanoengineering Department, 34700 Istanbul, Turkey

<sup>2</sup> Ömer SEVGİLİ (Orcid ID: 0000-0003-1740-1444), Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Bingöl Üniversitesi, 12000 Bingöl, Turkey,

<sup>2</sup> İkram ORAK (Orcid ID: 0000-0003-2318-9718), Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Bingöl Üniversitesi, 12000 Bingöl, Turkey,

<sup>3</sup> Abdulmecit TÜRÜT (Orcid ID: 0000-0002-4664-4528), Fizik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Istanbul Medeniyet Üniversitesi, 34700 Istanbul, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdulmecit TÜRÜT, e-mail: amecit2002@yahoo.com

## GİRİŞ

Schottky diyotlar çoğunluk taşıyıcılara dayalı elektronik cihazlardır. Çoğunluk taşıyıcılara dayalı olması hız açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Radyo frekans uygulamalarında ve diğer güç elektroniği uygulamalarında Schottky diyotlar oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Schottky diyotlar *pn* eklem diyotlara göre, aynı potansiyel farkı altında, çok daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olmasından ötürü ileri beslem durumunda, arınma bölgesi boyunca düşen gerilim oldukça düşüktür. Buna bağlı olarak Schottky diyotlar doğrultucu güç elektroniği devreleri için idealdirler. Ayrıca, imal etme kolaylığı ve elektronik özelliklerin genel olarak bilinmesi itibarıyla Schottky diyotlar opto-elektronik sanayisinde de önemini korumaktadır.

Metal-yarı iletken kontaklar, 1900'lü yıllara kadar radyo dedektörü, sonra radar dedektörü olarak kullanılmış olup mikro dalga diyotu olarak kullanılmaya başlanmaları 1970'lere rast gelmektedir. Bu yapıların teknolojik olarak kullanılmaya başlanmasından çok daha sonra teorik olarak anlaşılmaları gerçekleşmiştir. Schottky potansiyel engel yüksekliği (SPEY), metal-yarıiletken yapıdaki potansiyel engelin kimyasal bir tabakadan ziyade sadece yarıiletken içerisindeki kararlı uzay yüklerinden kaynaklandığı, Schottky engeli modeliyle 1938'de ortaya konulmuştur (Schottky, 1926). Bethe, 1942'de bu enerji engeli üzerinden taşıyıcıların SPEY teorisini termoyonik emisyon (TE) için geliştirmiştir. Daha sonra Crowel ve Sze, Schottky'nin difüzyon teorisi ile Bethe'nin TE teorisini tek bir TE-difüzyon modelinde birleştirmişlerdir (Cowley ve Sze, 1965).

Bir cihazın teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için, onun elektriksel özellikleri çok iyi bilinmelidir. Bu durum metal-yarıiletken eklemeler için de geçerlidir ve bu özelliklerden biri, oluşan potansiyel engel yüksekliği (PEY) diğeri, metal-yarıiletken eklemdeki akım geçiş mekanizmasıdır. Yukarıda ifade edildiği gibi, metal/yarıiletken (MS) ve metal/yalıtkan tabaka/yarıiletken (MIS) veya metal/oksit tabaka/yarıiletken (MOS) kontak yapıların alternatif akım (*ac*) frekans verilerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi, iki kutuplu eklem transistörler (*pnp* veya *nnp*), metal/yarıiletken/Alan etkili transistörler (MESFET) ve MOSFET gibi elektronik aygıtlar alanında ayrıcalıklı bir yere sahiptirler (Altındal, Karadeniz ve ark., 2003; Akın ve Yüksel 2018). Bundan dolayı, *ac* frekans bağımlı kondüktans-voltaj (*G-V*) ve kapasite-voltaj (*C-V*) ölçümlerinden karakteristik diyot parametrelerinin belirlenmesi elektronik sanayisine büyük bir katkı sağlar (Nicollian, Goetzberge, 1967; Nicollian ve Brews, 1982; Mönch, 2001; Şafak ve ark., 2015). Bu aygıtların kaliteli ve güvenilir olması, kullanılacak malzemelerle oluşturulacak omik ve doğrultucu kontak yapılarının kalitesine bağlıdır. Zira, teknolojide kullanılan opto-elektronik devre elemanları gibi ticari ürünlerin fabrikasyonunda imal edeceğimiz diyotların optimize edilmesi yadsınmayacak derecede bir boşluğu dolduracaktır (Aydın ve ark., 2004; Badalı ark., 2018; Çağlar ve ark., 2018).

Bunlardan başka, arayüzey doğal oksit tabakalı Al/p-Si MIS yapısının deneysel frekans bağımlı *C-V* ve *G-V* verilerinden admittans karakteristikleri, yani, gerçek ve sanal dielektrik sabiti, loss-tanjant, gerçek ve sanal elektriksel modülüs ve *ac* iletkenliği gibi parametrelerinin belirlenmesi ve bilinmesi de opto-elektronik sanayisinde büyük bir önem arz etmektedir. Frekansa bağlı olarak MIS yapının dielektrik sabiti veya dielektrik özelliklerinin değişimi, esas olarak, elektrik dipol kutuplanmasına, arayüzey kutuplanmasına ve arayüzey hallerinin yoğunluk dağılımına bağlıdır. Yapıdaki iletkenlik veya iletim ve hoping mekanizması hakkında detaylı bilgi edinmek için, voltaj ve frekans bağımlı admittans ölçümlerine ihtiyaç duyulur (Çetinkaya, ve ark., 2017; Polat, ve ark., 2019; karabulut ve ark. 2017; Koçyiğit ve ark. 2018). Bu çalışma içerik olarak, oda sıcaklığında *C-V-f*, *G-V-f* ölçümlerinden dielektrik özelliklerin belirlenmesi, grafik ve hesaplamalarını içine alan deneysel bulgular ve tartışma bölümlerinden oluşmaktadır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### p-tipi Si Kristal Dilimlerinin Temizlenmesi ve Metal Kontakların Yapılması

Deneyisel olarak diyot karakteristiklerini belirlemeye çalıştığımız Al/p-Si MIS yapısını elde etmek için taban malzeme olarak 1-10 Ω-cm öz dirençli p-Si kullanılmıştır. Kimyasal temizleme işlemi için, p-Si kristal dilimleri, ilk olarak 30 derece asetonda ultrasonik banyoda üç dakika yıkandı. Hemen sonra, izopropanol alkol ile ultrasonik banyoda üç dakika yıkandı. Saf su ile aynı işlem tekrarlandı. Son olarak kuru azot ile numune kurutuldu. Omik ve doğrultucu kontak yapımında kullanılacak olan alüminyum parçacıkları da aynı şekilde kimyasal olarak temizlendi. Hazırlanan p-tipi Si dilim, omik kontak oluşturulması için, vakumlu kaplama ünitesi içindeki yerine konuldu ve birkaç alüminyum parçası tablaya yerleştirildi.  $6 \times 10^{-6}$  Torr, 48A altında Si taban malzemenin parlak olmayan arka yüzeyi üzerinde ince Al film tabakası oluşturuldu. Düşük dirençli iyi bir omik kontak elde etmek için, p-Si/Al sistem 570 °C'ye ayarlanmış fırın içinde, azot gazı akışı altında, 3 dakika kadar 570 °C'de ısıl olarak tavlandı. Tavlanmadan sonra Si/Al yapı, fırının ön tarafına alınarak oda sıcaklığında azot gazı akışı altında soğumaya bırakıldı. Arka yüzeyi omik kontaklı olan bu Si dilim laboratuvar ortamında tutularak ön parlak yüzeyi üzerinde doğal SiO<sub>2</sub> tabakasının oluşması sağlandı. Sonra, SiO<sub>2</sub>/p-Si/Al dilim farklı büyüklükte parçalar halinde kesildi ve bu parçalardan bazıları kaplama ünitesi içine alındı.  $6 \times 10^{-6}$  Torr basınçlı vakumlu kaplama ünitesi içinde ve 1.75 mm çaplı deliklere sahip olan maskeler üzerine konulmuş olan SiO<sub>2</sub>/p-Si/Al parçaların SiO<sub>2</sub> üstüne Al nokta Schottky kontaklar oluşturuldu.

Böylece, SiO<sub>2</sub> üzerinde  $2.41 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup> yüzeyli Al nokta Schottky kontakların oluşturulmasıyla Al/SiO<sub>2</sub>/Si/Al yapı imal edilmiş oldu. MIS: metal/yalıtkan tabaka/yarıiletken/metal olarak tanımlanır. AVO metreyle yapılan numune davranış testinde, bu yapının bir diyot davranışı gösterdiği görülmüştür. Bu numunelerin farklı frekanslarda admittans ölçümleri, HP model 4192A LF impedance analyzer cihazı kullanılarak, karanlıkta ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

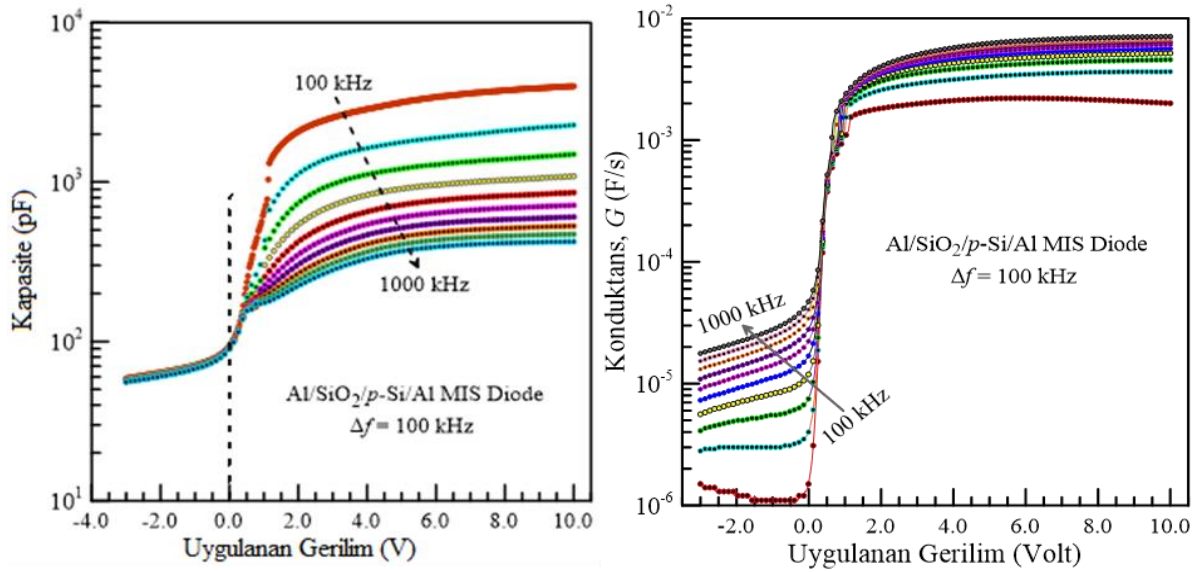
### Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS Yapının Dielektrik Özellikleri

Bir dielektrik malzeme, bir elektrik alan altında polarize olabilen bir yalıtkandır. Bir dış elektrik alan altında elektrik yükleri bu dielektrik malzeme boyunca bir akım oluşturmazlar, fakat yüklerin denge durumundaki konumlarında bir değişim olur. Dolayısıyla, dielektrik malzeme polarize olur ve böylece içerisinde bir elektrik alan oluşur. Malzeme içerisinde oluşan bu elektrik alan kısmen, dışarıdan uygulanan elektrik alanı dengelemeye çalışır. Özellikle de metallerde bu iç elektrik alan uygulanan dış elektrik alanı sıfırlayınca kadar devam eder. Yaygın olarak kullanılan "yalıtkan" terimi düşük elektriksel iletimi ima etmesine rağmen, "dielektrik" tipik olarak yüksek polarize olma yeteneği olan malzemeleri tanımlamak için kullanılır. Bu da "dielektrik sabiti" denilen bir büyüklükle ifade edilir (Murarka ve ark., 2003).

Malzemelerin dielektrik özelliklerinin analizi, tipik olarak, malzemelerin kompleks permitivitesi  $\epsilon^*$  'nin kombinasyonu olan permitivite (geçirgenlik) ve iletkenlikliği belirler. Bu kompleks dielektrik sabiti  $\epsilon^*$  niceliği, kompleks impedans  $Z^*$  kavramının bir benzeridir. Kompleks impedans  $Z^*$  ve kompleks dielektrik sabiti  $\epsilon^*$  nicelikleri gerçek ve sanal kısımlardan oluşurlar.  $\epsilon^*$  niceliği, gerçek permitiviti  $\epsilon'$  (çoğu kez permitiviti veya dielektrik sabiti) ve sanal permitiviti  $\epsilon''$  (veya dielektrik loss, dielektrik kayıp) olarak,  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ , iki bileşene ayrılır (Nicollian ve Goetzberge, 1967; Nicollian ve Brews, 1982; Şafak ve ark. 2015). Dielektrik malzemelerde, enerji depolama bileşeni olan gerçek kısım  $\epsilon'$ , dipollerin dizilmesini ve düzenlenmesini ve sanal kısım  $\epsilon''$  enerji kaybını temsil eder. Yani, kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı,  $\epsilon''$ , uygulanan elektrik alandan dolayı malzemede ne kadar enerjinin dağıldığının ve kaybolduğunun bir ölçüsüdür. Sanal kısmın  $\epsilon''$  değerinin düşüklüğü yani, enerji kaybının düşük



olması, malzemenin iyi bir dielektrik malzeme olduğunun bir göstergesidir (Güçlü ve ark., 2016; Coskun ve ark., 2018; Polat ve ark., 2018; Kumar ve ark., 2016; Cetinkaya ve ark. 2015).



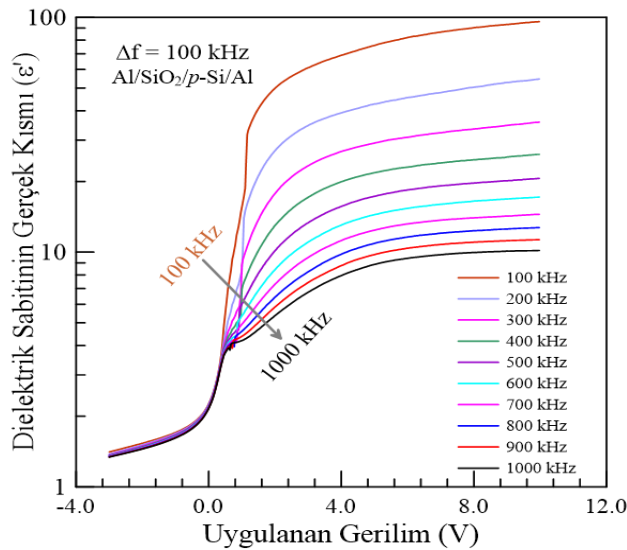
Şekil 1. Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS yapısının kapasite ve kondüktans datalarının uygulanan potansiyel farkına bağlı farklı frekanslardaki grafikleri

Frekansa bağlı olan dielektrik sabitinin gerçek kısmı  $\epsilon'$ , dielektrik sabitinin sanal kısmı veya dielektrik loss  $\epsilon''$ , tanjant loss  $\tan(\delta)$ , gerçek ve sanal elektrisel modulus  $M'$ ,  $M''$  ve  $ac$  öziletkenlik  $\sigma_{ac}$  parametreleri Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS diyot için Şekil 1'de verilen 100-1000 kHz frekans aralığında deneysel kondüktans ve kapasitans değerleri dikkate alınarak aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanabilir. Kompleks dielektrik sabiti:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

Bu denklemde bulunan  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  nicelikleri, yukarıda işaret edildiği gibi, dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımlarıdır ve  $i$  imajiner  $\sqrt{-1}$ 'dir. Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0} = \frac{C d_i}{\epsilon_0 A} \quad (2)$$



Şekil 2. Dielektrik sabitinin gerçek kısmının gerilime bağlı farklı frekanslardaki grafiği

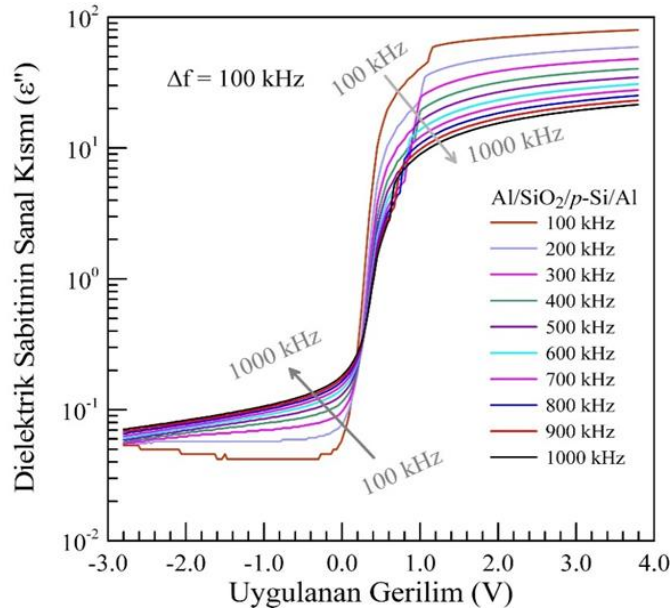
Eşitlikteki  $C_0$  niceliği boş kapasitörün sığasını,  $A$  doğrultucu kontak alanını ( $\text{cm}^2$ ),  $d_i$  arayüzey tabakası SiO<sub>2</sub> 'nin kalınlığını,  $\epsilon_0$  serbest uzay dielektrik sabitini ( $\epsilon_0=8,85 \times 10^{-14}$  F/cm) ifade etmektedir. Doğru beslem (ileri beslem) mevcut yığılma bölgesindeki en yüksek kapasitans değeri arayüzey tabakası kapasitansına eşittir ( $C_{ox} = C_i = \epsilon' \epsilon_0 A / d_i$ ). Herbir frekastaki  $C-V$  ve  $G-V$  grafiklerinin yığılma bölgesindeki  $C_{ox}$  ve  $G_{ox}$  değerleri kullanılarak arayüzey tabakası SiO<sub>2</sub> 'nin kalınlığı 8.06 nm olarak hesaplanmıştır. Kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmı,

$$\epsilon'' = \frac{G_{ox}}{\omega C_i} = \frac{G d_i}{\epsilon_0 \omega A} \quad (3)$$

Denklemlerle ifade edilebilir. Tanjan Loss,  $\tan(\delta)$ :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4)$$

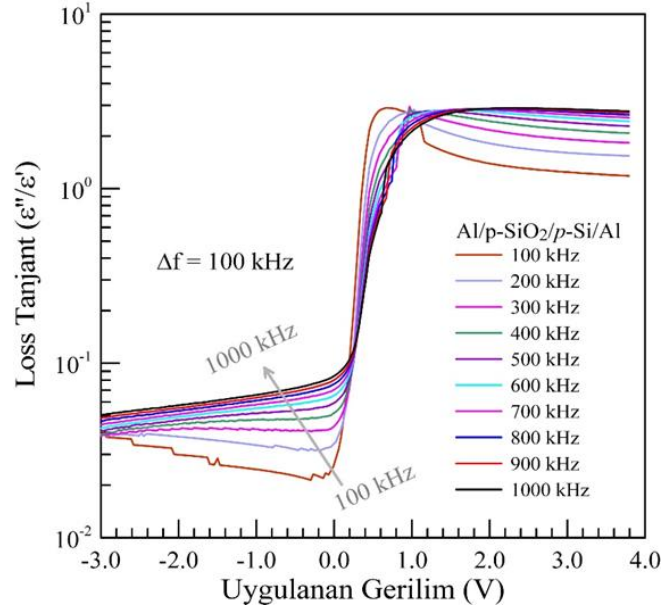
Şeklinde verilebilir.  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ , ve  $\tan(\delta)$  parametrelerinin farklı frekanslardaki gerilime bağlı grafikleri Şekil 2, 3 ve 4 'te verilmiştir. Bu parametrelerin her bir frekansta ki voltaj bağımlı değerleri, ölçülmüş olan kapasitans ve kondüktans değerleri kullanılarak hesaplanmış ve belli bir voltajda frekansa güçlü bir şekilde bağlı olduğu görülmektedir (Polat ve ark., 2018; Kumar ve ark., 2016; Cetinkaya ve ark., 2015; Turut ve ark., 2015; Koçyiğit ve ark., 2018).



Şekil 3. Dielektrik sabitinin sanal kısmının gerilime bağlı farklı frekanslardaki grafiği

Şekil 3 'den görülebildiği gibi, sıfır volta yakın bir voltajda, daha düşük frekanstaki dielektrik sabitinin sanal kısmı  $\epsilon''$  değerinin daha yüksek frekanstaki  $\epsilon''$  değerini geçtiği bir kesişim noktası göze çarpmaktadır. Bu kesişim noktasında yaklaşık olarak 0.3 'lük bir değer alan  $\epsilon''$  bu noktada frekanstan bağımsızdır. Denklem (3)'den görüldüğü gibi,  $\epsilon''$  niceliği, kondüktansla doğru orantılı olduğundan, genel olarak, verilen bir ileri beslem veya ters beslem voltajında, hem kondüktans hem de  $\epsilon''$  değeri artan frekansla artmalıdır. Fakat, ters beslem kısmında belli bir voltajda artan frekansla  $\epsilon''$  değeri artarken, ileri beslem kısmında belli bir voltajda artan frekansla,  $\epsilon''$  değeri azalmaktadır. Aynı olay, Şekil 1'de yer alan kondüktans karakteristikleri için de gözlenmektedir. Yukarıda ifade edildiği gibi, sanal kısım,  $\epsilon''$ , uygulanan elektrik alandan dolayı malzemede ne kadar enerjinin kaybolduğunun bir ölçüsüdür. Sanal kısmın  $\epsilon''$  değerinin veya enerji kaybının düşük olması, malzemenin iyi bir dielektrik malzeme olduğunu söyler. (Güçlü ve ark., 2016; Coskun ve ark., 2018; Polat ve ark., 2018; Kumar ve

ark., 2016; Cetinkaya ve ark., 2015). O halde, malzememiz, ters beslem durumunda azalan frekansla ve ileri beslem durumunda artan frekansla iyi bir dielektrik malzeme davranışı gösteriyor diyebiliriz. Bu tür bir olay, daha yüksek frekanslarda, uygulanan *ac* frekansına cevap veren arayüz yük yakalama durumlarının sayısının düşük olması nedeniyle kaybın daha küçük olduğu anlayışını verir.



Şekil 4. Uygulanan elektriksel potansiyel farkına bağlı farklı frekanslardaki Loss tanjant grafikleri

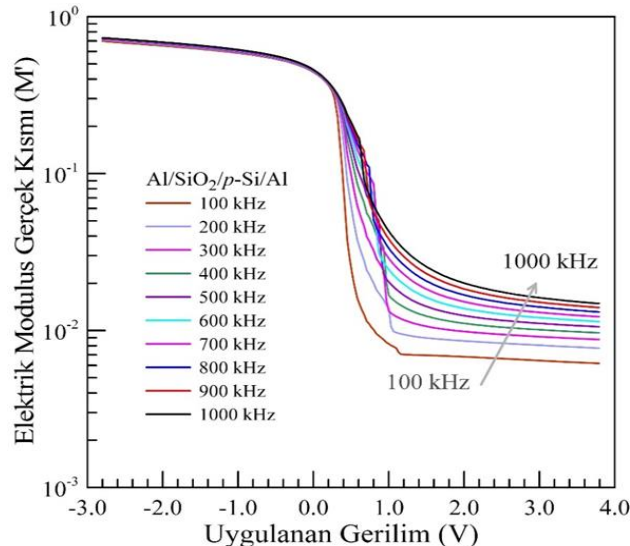
*ac* elektrik iletkenliği ( $\sigma_{ac}$ )

$$\sigma_{ac} = \omega C \tan \delta \left( \frac{d}{A} \right) = \epsilon'' \omega \epsilon_0 \quad (5)$$

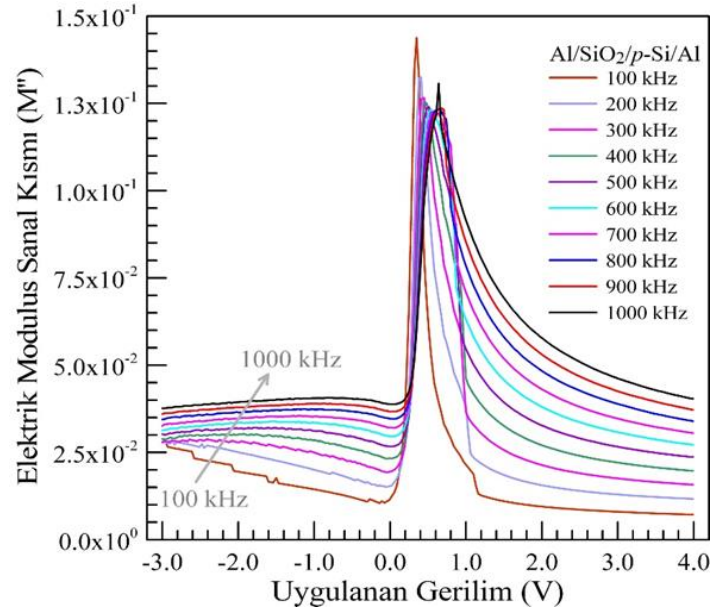
olarak verilebilir. Dielektrik özelliklerin hesaplanmasında yoğunluklu olarak tercih edildiği üzere, bu çalışmada da dielektrik özelliklerinin hesaplanmasında elektrik modulus ifadesi kullanılacaktır. Kompleks impedans veya kompleks dielektrik sabiti ( $\epsilon^* = 1/M^*$ ) değeri aşağıdaki eşitlik modulus formalizmine dönüştürülebilir (Çetinkaya ve ark., 2017; Polat ve ark., 2019.)

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \quad (6)$$

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + jM'' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (7)$$



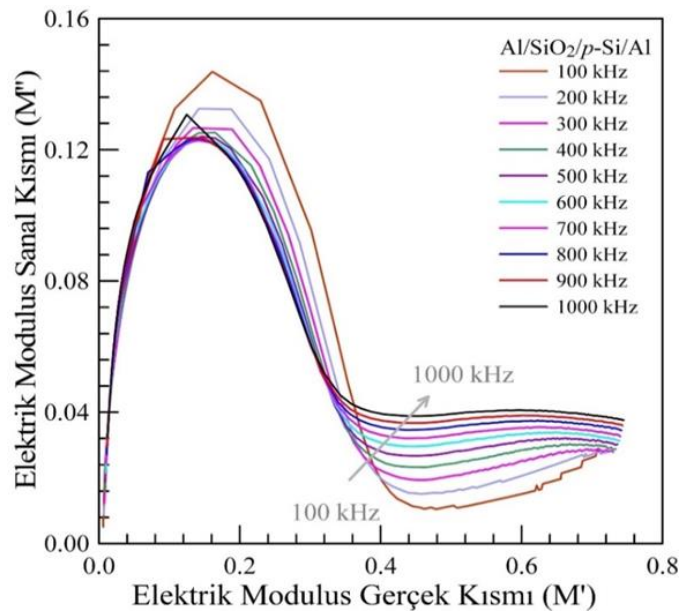
Şekil 5. Gerilime bağlı, 300K ve farklı frekanslarda elektriksel modulusun reel kısmının grafiği



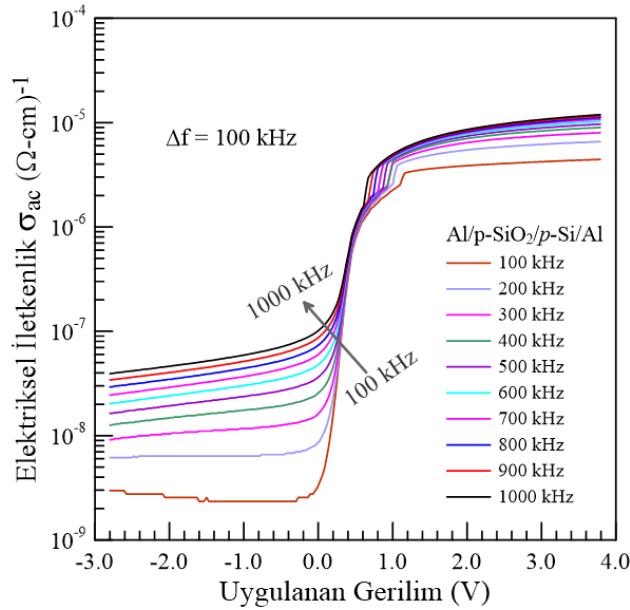
Şekil 6. Gerilime bağlı, 300K ve farklı frekanslarda elektriksel modülüs sanal kısmının grafiği

Reel kısım  $M'$ , ve imajiner kısım  $M''$  gibi nicelikler  $\varepsilon'$  ve  $\varepsilon''$  deneysel değerleri kullanılarak hesaplanır. Şekil 5 ve 6'da  $M'$  ve  $M''$  parametrelerinin gerilime karşı farklı frekanslardaki grafikleri verilmiştir. Grafiklerden de görülebileceği üzere her iki parametre de gerilim ve frekans değişimlerinden özellikle ters ve ileri beslem bölgelerinde etkilenmektedir. Malzemelerin impedans davranışı, elektrik modülüsleri kullanılarak açıklanabilir.

Şekil 7 farklı frekanslarda  $M'$  'ye karşı çizilen  $M''$  eğrilerini gösterir. Şekil 8, 300 K'lik sıcaklıkta ve farklı frekanslarda  $ac$  elektriksel iletkenlik-voltaj grafiğini gösterir.  $ac$  öziletkenlik belli bir gerilimde artan frekansla artmıştır (Çetinkaya ve ark., 2017; Polat ve ark., 2019). Ters beslemde, yani 0.0 Volttan sola doğru ve ileri beslemde, yaklaşık 1.0 Volttan sağa doğru her bir frekansta öziletkenlik sabit davranmaktadır. Böylece, bu voltaj aralıklarında diyotun dielektrik sabitinin değişmeden sabit kaldığını ve istenilen bir davranış sergilediği söylenebilir.



Şekil 7. Farklı frekanslarda elektrik modülüs sanal kısmının gerçek kısma karşı grafiği



Şekil 8. 300K ve farklı frekanslarda *ac* elektriksel iletkenlik grafiği

Şekil 8 'den görüldüğü gibi, öziletkenlik 0.0 Volttan yaklaşık 1.0 Volta kadar farklı bir davranış sergilemektedir. Bu voltaj aralığında, her frekansta keskin bir artış yani üstsel (exponansiyel) göstermiştir. Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si diyodu için, malzemenin polarizasyonunun artan frekansla azaldığı dolayısıyla artan frekansla elektrik iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS diyodun iletkenliğinin, bir atlama modeline (hopping mechanism) sahip olduğunu göstermektedir.

## SONUÇ

DeneySEL olarak karakteristiklerini belirlemeye çalıştığımız Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si/Al MIS yapılar elde edilmiştir. Bu yapı için taban malzeme olarak 1-10 Ω-cm öz direçli p-Si kullanılmıştır. Diyot parametrelerinin elde edilmesi için, yaygın olarak kullanılan denklemler kullanılmıştır. DeneySEL sonuçlara göre, frekans ve potansiyel farkına bağlı olarak kompleks dielektrik sabitinin gerçek  $\epsilon'$  ve sanal  $\epsilon''$  kısımları ve loss tanjant  $\tan(\delta)$ , parametrelerinin farklı frekanslarda gerilime bağlı grafikleri, Şekil 2, 3 ve 4'te verilmiştir. Bu parametrelerin değerleri, ölçülmüş olan kapasitans ve kondüktans değerleri kullanılarak hesaplanmış ve belli bir voltajda frekansa güçlü bir şekilde bağlı bir ilişki gözlenmiştir. Frekansa bağlı olarak MIS yapının dielektrik sabiti veya dielektrik özelliklerinin değişimi, esas olarak, elektrik dipol kutuplanmasına, arayüzey kutuplanmasına ve arayüzey hallerinin yoğunluk dağılımına bağlıdır. Yapıdaki iletkenlik veya iletim (conduction) ve hopping mekanizması hakkında detaylı bilgi edinmek için, voltaj ve frekans bağımlı admittans ölçümlerine ihtiyaç duyulur. Dielektrik sabitinin azalan frekansla artan bu değerleri, muhtemel bir arayüz polarizasyon mekanizmasının varlığına bağlanabilir, çünkü arayüz durumları *ac* sinyalini düşük frekanslarda izleyebilir ve hem kapasitans hem de dielektrik değerlere katkıda bulunabilir.  $\epsilon'$  ve sanal  $\epsilon''$  'deki frekansa bağlı bu dağılım Maxwell-Wagner'e ve uzay yük polarizasyonuna bağlanabilir. Şekil 2 'den görüldüğü gibi, dielektrik sabitinin gerçek kısmı, ters beslem durumunda, ileri beslem durumuna zıt olarak frekandan bağımsız bir davranış gösterir. Bu durum, ters beslemde, Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS yapının kapasitif bir özelliğe sahip olduğunun bir göstergesidir denilebilir (Yıldız ve ark.2011; Dökme ve ark., 2007; Karataş ve ark., 2011; Attındal ve ark., 2012; Afandiyeva ve ark., 2008).

Şekil 5 ve 6 'da,  $M'$  ve sanal  $M''$  parametrelerinin gerilime karşı farklı frekanslardaki grafikleri verilmiştir. Grafiklerden de görülebileceği üzere, her iki parametre de yaklaşık 0.0 V ile 1.0 V gerilim



aralığında her bir frekansta gerilime bağlı bir değişim gösterirken, diğer voltaj aralıklarında değişen voltaja rağmen hemen hemen sabit kalmaktadırlar.  $M' \sim V$  ve  $M'' \sim V$  grafikleri Eşitlik 6 ve 7 kullanılarak hesaplanmıştır. Özellikle 0.0 V ile 1.0 V gerilim aralığında, her bir frekansta,  $M''$  bir pik göstermekte olup bu pik yüksekliği frekans arttıkça sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu davranış dielektrik röleksasyon (durulma) mekanizmasının frekansa olan hassasiyetinden ziyade uygulanan öngerilim voltajı ile ilgilidir.  $M'$  'ye karşı  $M''$  eğrilerinde, ters beslem ve arınma bölgesindeki pik değerleri MIS yapıdaki arayüzey tuzakların parçacık yoğunluk dağılımı ve bunların durulma zamanı ile ilgilidir. Öte yandan  $M'$  değeri minimum değerinde iken  $M''$  değeri maksimum değerine ulaşmaktadır, bu durum SiO<sub>2</sub> katmanına bağlı olarak oluşan indükleyici davranış ve durulma süreci nedeniyle,  $M_{\infty} = 1/\epsilon_{\infty}$  değerinde maksimumuna ulaşır (Yıldız ve ark.2011; Dökme ve ark., 2007; Karataş ve ark., 2011; Altındal ve ark., 2012; Afandiyeva ve ark., 2008).

Malzemelerin empedans davranışı, elektrik modülüsleri kullanılarak çizilen  $M' \sim M''$  eğrisi ile açıklanabilir. Şekil 7, farklı frekanslarda  $M' \sim M''$  eğrilerini gösterir. Kompleks koordinat düzlemi üzerinde, tüm frekanslar için farklı yarıçaplı bombeli bir yarım daire gözlemlenmiştir. Özellikle düşük frekanslarda, elektrik modülüsünün  $M' \sim M''$  diyagramını durulma işlemleri oluşturmaktadır. Arayüzey polarizasyonu, düşük frekansta aşırı hassastır ve mobil şarj taşıyıcıların, bariyerlerin taşınmasını sağlayan fiziksel bir bariyer tarafından kesilmesi durumunda oluşur. Ayrıca, grafikte gözlenen yarım daire biçimler, tane sınırlarının dirençliliğine karşılık gelmektedir. Özellikle düşük frekanslarda gözlenen yarım daire biçimleri, baskın yarıiletken ve arayüzey tabakasının etkilerinden ziyade arayüzey hallerinin ve yüklerinin katkısına karşılık gelir.

## KAYNAKÇA

- Afandiyeva I. M, Dokme I, Altındal S, Bulbul M. M, Tataroğlu A, (2008). Frequency and voltage effects on the dielectric properties and electrical conductivity of Al-TiW-Pd2Si/n-Si structures, *Microelect. Engineer.* 85: 247-252.
- Akın Ü, Yüksel Ö, 2018. Frequency and voltage dependence of electrical modulus and dielectric studies of spin coated perylene-diimide (PDI) organic semiconductor films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(17): 15183-15190.
- Altındal Ş, Karadeniz S, Tuğluoğlu N, Tataroğlu A, 2003. The role of interface states and series resistance on the I-V and C-V characteristics in Al/SnO<sub>2</sub>/p-Si Schottky diodes. *Solid-State Electronics*, 47(10): 1847-1854.
- Altındal Ş, Asar Y. Ş, Kaya A, Sönmez Z, 2012. Investigation of interface states in Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si (MIS) structures with 50 and 826 Å SiO<sub>2</sub> interfacial layer using admittance spectroscopy method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*.14(1): 998-1004.
- Aydin M, Akkiliç K, Kiliçoğlu T, 2004. The importance of the neutral region resistance for the calculation of the interface state in Pb/p-Si Schottky contacts. *Physica B: Condensed Matter*, 352(1-4): 312-317.
- Badali Y, Altındal Ş, Uslu İ, 2018. Dielectric properties, electrical modulus and current transport mechanisms of Au/ZnO/n-Si structures. *Progress in Natural Science: Materials International*, 28(3): 325-331.
- Caglar Y, Caglar M, Ilıcan S, Yakuphanoglu F, 2009. Determination of the electronic parameters of nanostructure SnO<sub>2</sub>/p-Si diode. *Microelectronic Engineering*, 86(10): 2072-2077.
- Card H, Rhoderick E, 1971. Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4(10): 319.
- Çetinkaya H, Yıldırım M, Durmuş P, Altındal, Ş, 2017. Correlation between barrier height and ideality factor in identically prepared diodes of Al/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/p-Si (MFS) structure with barrier inhomogeneity. *Journal of Alloys and Compounds*, 721: 750-756.

- Cetinkaya A. O, Kaya S, Aktag A, Erhan B, Ercan Yılmaz, 2015. Structural and electrical characterizations of BiFeO<sub>3</sub> capacitors deposited by sol-gel dip coating technique. *Thin Solid Films*, 590: 7–12.
- Cowley AM, Sze SM, 1965. Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems, *J. Appl. Phys.*, 36: 3212.
- Coskun M, Polat O, Coskun FM, Durmus Z, Caglar M, Turut A, 2018. The electrical modulus and other dielectric properties by the impedance spectroscopy of LaCrO<sub>3</sub> and LaCr<sub>0.90</sub>Ir<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub> perovskites, *RSC Adv.*, 2018: 8, 4634–4648
- Güçlü Ç, Özdemir A, Kökce A, Altındal Ş, 2016. Frequency and Voltage-Dependent Dielectric Properties and AC Electrical Conductivity of (Au/Ti)/Al /n-GaAs with Thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interfacial Layer at Room Temperature. *Acta Physica Polonica A*, 130(1): 325-330.
- Dökme İ, Altındal Ş, 2007. On the profile of frequency and voltage dependent interface states and series resistance in MIS structures. *Physica B*, 393: 328–335.
- Karabulut A, Efeoglu H, Turut A, 2017. Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier on the interfacial electronic structure of Au/Ti/n-GaAs structures. *Journal of Semiconductors*, 38(5): 054003.
- Karatas Ş, Kara Z, (2011). Temperature dependent electrical and dielectric properties of Sn/p-Si metal semiconductor (MS) structures, *Microelectron. Reliability*, 51: 2205–2209.
- Kocuyigit A, Orak İ, Turut A, 2018. Temperature dependent dielectric properties of Au/ZnO/n-Si Heterojunction. *Mater. Res. Express*, 5: 035906
- Kumar V, Kaminski A. S, Akhtar J, 2016. Capacitance roll-off and frequency dispersion capacitance – conductance phenomena in field plate and guard ring edge-terminated Ni/SiO<sub>2</sub>/4H-nSiC Schottky barrier diodes. *Phys. Status Solidi A*, 213(1) 193–202.
- Mönch W, 2001. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 553 p.
- Murarka S, Eizenberg M, Sinha A, 2003. *Interlayer dielectrics for semiconductor technologies*, 459 p.
- Nicollian E, Brews J, 1982. *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*. Wiley, 917 p.
- Nicollian E, Goetzberger A, 1967. The Si-SiO<sub>2</sub> Interface - Electrical Properties as Determined by the Metal-Insulator-Silicon Conductance Technique. *Bell System Technical Journal*, 46(6): 1055-1133.
- Polat O, Coskun M, Coskun F, Zengin Kurt B, Durmus Z, Caglar Y, Turut A, 2019. Electrical characterization of Ir doped rare-earth orthoferrite YbFeO<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 787: 1212-1224.
- Polat O, Coskun M, Coskun FM, Durmus Z, Caglar M, Turut A, 2018. Os doped YMnO<sub>3</sub> multiferroic: A study investigating the electrical properties through tuning the doping level, *J. Alloys Compd.* 752: 274-288.
- Şafak Asar Y, Asar T, Altındal Ş, Özçelik S, 2015. Dielectric spectroscopy studies and ac electrical conductivity on (AuZn)/TiO<sub>2</sub>/p-GaAs(110) MIS structures. *Philosophical Magazine*, 95(26): 2885-2898.
- Schottky W, 1926. On the Origin of the Super-Heterodyne Method. *Proceedings of the IRE*, 14(5): 695-698.
- Turut A, Karabulut A, Ejderha K, Bıyıklı N, 2015. Capacitance–conductance characteristics of Au/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaAs structures with very thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfacial layer. *Mater. Res. Express*, 2: 046301.
- Yıldız D. E, Dökme İ, (2011). Frequency and gate voltage effects on the dielectric properties and electrical conductivity of Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si metal-insulator-semiconductor Schottky diodes. *J. Appl. Phys.* 110: 014507.

## Design and Implementation of Autonomous Surface Vehicle for Inland Water

Haluk BAYRAM<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** This paper considers the design and implementation of a low-cost and modular autonomous surface robot for inland water. The design process consists of three stages: Mechanical and electro-mechanical design, electrical and electronic design and software design. The mechanical design is based on a two-hull construction because of its low risk of capsizing in rough water. Off-the-shelf hulls and electric trolling motor are preferred to reduce the cost. The robot is steered by a rudder controlled by a servo motor. A Robot Operating System based software running on an on-board computer is developed to achieve autonomy. The robot's status is monitored using the ground station software. The developed system was tested through a series of field experiments. The system is also compared with the existing designs. The robot's available deck space and modular software architecture enable users to easily integrate various sensors and mechanical parts for a wide range of applications such as environmental monitoring, surveillance and patrolling.

**Keywords:** Autonomous surface vehicle, autonomous robots, field robotics

### İç Sular İçin Otonom Suüstü Araç Tasarımı ve Uygulaması

**ÖZET:** Bu makale, iç sularında çalışacak düşük maliyetli ve modüler bir otonom suüstü robotunun tasarım ve gerçekleştirilmesini ele almaktadır. Tasarım süreci üç aşamadan oluşmaktadır: Mekanik ve elektro-mekanik tasarım, elektrik ve elektronik tasarım ve yazılım tasarımı. Mekanik tasarım, dalgalı zamanlarda devrilme riskinin düşük olmasından dolayı çift gövdeli yapıya dayanmaktadır. Maliyeti düşürmek için piyasada mevcut gövdeler ve elektrikli dıştan takmalı motor tercih edilmiştir. Robot, servo motor tarafından kontrol edilen dümen sayesinde yönlendirilir. Robotun otonomisini gerçekleştirmek için üzerindeki bilgisayarda çalışan Robot Operating System tabanlı yazılım geliştirilmiştir. Robota ait bilgiler yer istasyon yazılımı üzerinden anlık gözlemlenebilmektedir. Geliştirilen robotik sistem, bir dizi saha deneyleriyle test edilmiştir. Sistem ayrıca mevcut tasarımlar ile de karşılaştırılmıştır. Robotun geniş güverte alanına ve modüler yazılım mimarisine sahip olması kullanıcılara, çevre izleme, gözetleme ve devriye gibi çok çeşitli uygulamalar için gerekli farklı sensörleri ve mekanik parçaları sisteme kolayca entegre etmelerini sağlamaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Otonom suüstü aracı, otonom robotlar, saha robotiği

<sup>1</sup> Haluk BAYRAM (Orcid ID: 0000-0002-7883-0077), İstanbul Medeniyet University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Electrical and Electronics Engineering, Field Robotics Laboratory, Istanbul, Turkey

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Haluk BAYRAM, e-mail: haluk.bayram@medeniyet.edu.tr

## INTRODUCTION

Autonomous robots/vehicles have the capability of effectively performing long-term, labor-intensive and dangerous tasks. Autonomous surface vehicles (ASVs) have many applications ranging from civil to military purposes. Among the civil applications are environmental monitoring (Bayram et al., 2016; Hitz et al., 2017; Jung et al., 2017; Patel et al., 2019), water quality assessment (Ferri et al., 2014; Fornai et al., 2016; Hitz et al., 2012), inspection of wet nuclear storage facilities (Groves et al., 2019), bridge inspection (Murphy et al., 2011) and oceanographic research (Caccia et al., 2005). In the military domain, ASVs are used for patrolling shorelines or harbors (Wolf et al., 2017) and maritime interdiction (See, 2017). ASVs are also integrated with other types of autonomous vehicles, such as unmanned aerial vehicles (Nistico et al., 2017) and autonomous underwater vehicle (Melo and Matos, 2008).

There are many commercially available ASVs as research platforms, such as Heron (ClearPath Robotics, Ontario, Canada), SR-Surveyor (Searobotics, Stuart, FL, USA) and C-Enduro (L3 ASV, Portchester, UK). However they either are expensive or do not allow users to easily make revisions on the mechanical units and to mount additional hardware on them. Therefore, it is difficult for those who do research on ASVs to find an appropriate ASV. In this paper, we aim to design and implement a low-cost and modular ASV using off-the-shelf hulls and electro-mechanical units for inland water.

In the design of autonomous surface vehicles, two-hull based design, known as a catamaran-type of construction, is commonly used since it provides stability, ease of deck access and allows for additional mechanisms, such as a winch mechanism, to be placed centric between the hulls (Manley, 2008; Liu et al., 2016). This is the reason why we choose the two-hull design in our surface vehicle.

Single or multiple motors can be used for propulsion. In a two-motor based design, the motors are identical and fixed. The heading of an ASV is controlled by differential thrust provided by these motors. Therefore, there is no need for an additional steering mechanism. However, any performance difference between the motors makes it harder to control the robot. In a single-motor based design, this problem does not show up. But a steering mechanism is needed. Therefore, we prefer the single-motor design to avoid this problem and decrease the cost.

Since electric motors are widely used in ASVs, batteries are the main source of power. In addition, other energy sources, such as solar (González-Reolid et al., 2018) and wind (Friebe et al., 2017), are also utilized to enable long-term autonomy. The power source of our design is selected as lead-acid batteries due to their low cost and high energy density.

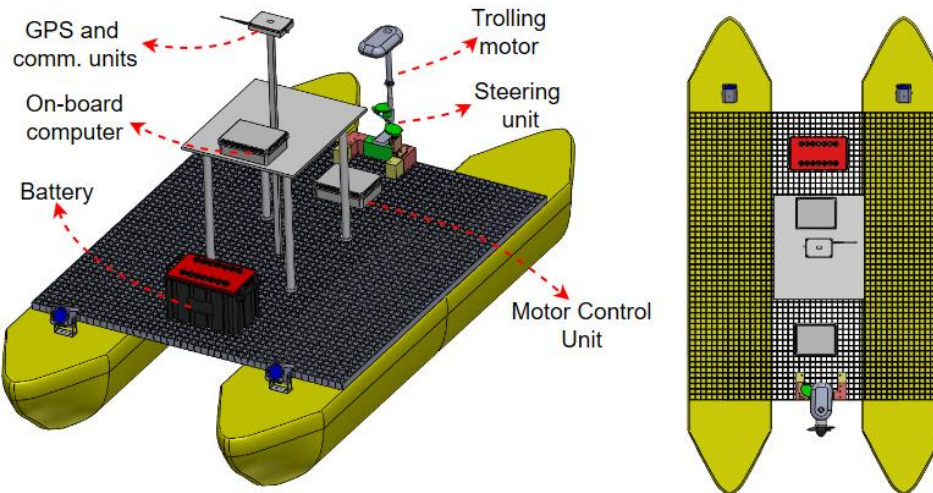
The design of an ASV may require special equipment depending on whether the vehicle operates in an inland water or at sea. Operation at sea differs from inland water in that a surface vehicle must comply with the marine rules, which are described in Convention on the International Regulations for Preventing Collisions at Sea (COLREGS) (Beser and Yildirim, 2018; Woerner et al., 2019). In order to operate according to these rules, the surface vehicle should be equipped with advanced active sensors, such as radar, LIDAR or sonar.

In this paper, we study the design and implementation of a low-cost and modular ASV using off-the-shelf hulls and electro-mechanical units for inland water. We proceed as follows. First, the mechanical design and electro-mechanical components are described. Secondly, the electrical and electronic system is introduced. Thirdly, the software design of the robot is explained. Then, the comparison with the existing designs is presented. After the field experiment section, the paper concludes with a summary and future directions.

## MATERIALS AND METHODS

### Mechanical and Electro-mechanical Design

The robot's mechanical construction has two main parts: (i) Floating body, (ii) Propulsion and steering units. The floating body is chosen as a catamaran with two hulls. The design of the robot is shown in Figure 1.



**Figure 1.** Design of the unmanned surface robot: Front view (left), top view (right)

To reduce the cost, the hulls are taken from an off-the-shelf rowing boat, NE336 Catamaran Rowing Boat (Martek, Izmir, Turkey), which is used for recreational purposes. The exterior of each hull is made of polyethylene. To prevent sinking when the hulls are broken, polyurethane foam is filled to the interior of the hulls. Each hull is 336 cm long and 35 cm width. The catamaran with two hulls can carry approximately a 200 kg payload, which was verified in the field experiments.

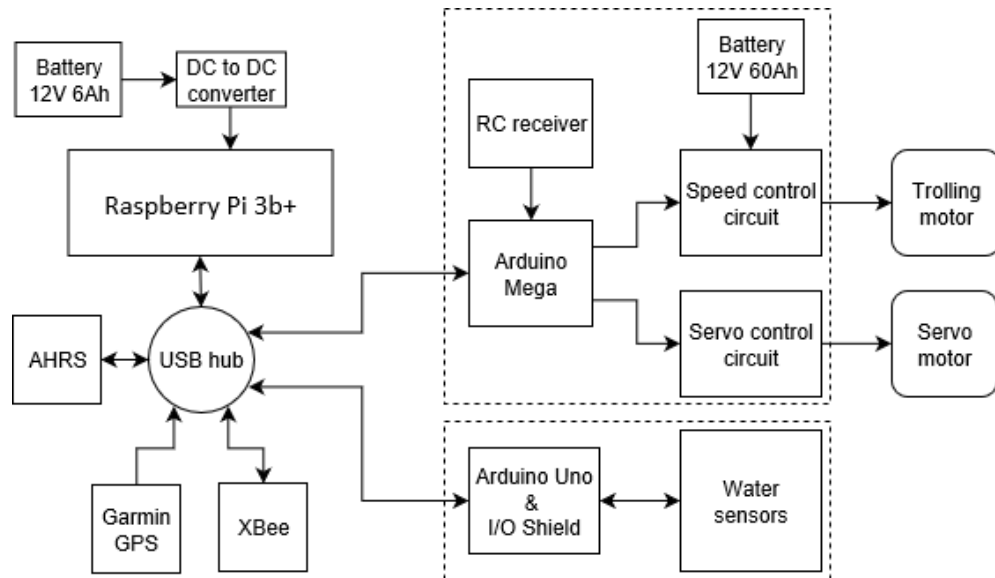
We choose an electric trolling motor, Haibo ET-54 (Haibo Motor, Ningbo, China), for the propulsion unit because it is light-weight and low cost. The thrust it provides is 25 kg. It operates at 12 Volt. The maximum current it draws at the highest speed is 50 Amper.

A servo motor system with Annimos 25 kg Digital Servo (Dsservo, Dongguan, China), is designed and manufactured using a 3D printer. The servo system is used to steer the trolling motor. The stall torque of the servo is  $21 \text{ kgcm}^{-1}$  at 5 Volt operating voltage. The maximum steering angle is set to  $\pm 30$  degrees because of the mechanical restrictions.

### Electrical and Electronic Design

The electrical and electronic system consists of the following components: An on-board computer, two microcontroller cards, custom designed speed control circuit, servo control circuit, sensors (Attitude and Heading Reference System - AHRS, Global Positioning System - GPS, water sampling), remote-control (RC) receiver and two lead acid batteries. While the battery with higher energy density is used for the trolling motor, the one with low energy density is to power up the on-board computer and other electronic components. Although LiPo batteries provide better weight-energy density ratio, we prefer lead acid batteries as the power source of the system due to their low cost. The connection of these components can be seen in Figure 2.





**Figure 2.** Connection of the electrical, electronic and electro-mechanical components

The electric trolling motor has five speed levels for forward direction and two for backward direction. The speed level is controlled by hand in the original version of the motor. Since we need to control the speed via a computer, we design a speed control circuit (Figure 2), which takes eight digital signals from the Arduino Mega card to determine the speed level and two inputs from the 12 Volt 60 Ah battery (Mutlu, Istanbul, Turkey) to provide power to the trolling motor, and has four output lines for the motor. The servo motor used for steering the trolling motor is controlled via a pulse-width modulation (PWM) signal sent by the Arduino Mega.

The robot can operate at two different modes: Autonomous and remote-control. In the autonomous mode, the robot is controlled by a Robot Operating System (ROS) based software running on its own on-board computer. Whereas, in the remote-control mode, a user can drive the robot using a remote controller, Radiolink AT9S (Radiolink Electronics, Guangdong, China). The user can choose one of these two modes via a switch on the remote controller. The commands sent by the remote controller are received by the RC receiver on the boat, which is connected to the Arduino Mega. In case of any failure in the software, the user can override the software and take control of the robot.

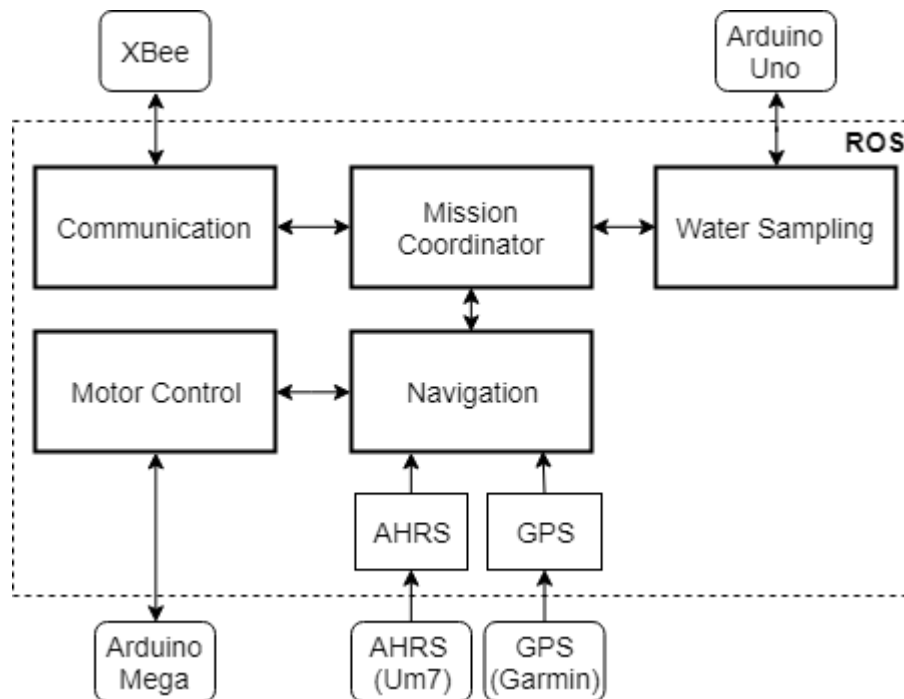
Raspberry Pi 3 B+ (Raspberry Pi Foundation, UK) is chosen as an on-board computer for the system due to its low cost and low power consumption. The computer is powered by a 12 Volt 6Ah battery. The software running on the computer sends relevant commands to the Arduino cards and receives data from them over USB. Even though the computer has a built-in WiFi module, it is not suitable for a long-range communication. Therefore, we integrated an XBee Pro module (Digi, Hopkins, MN, USA) into the system, which has a maximum range of 3000 meters line-of-sight. To monitor the robot's internal states, the computer communicates with the ground station computer via the XBee module over RF communication.

An AHRS module, UM7 orientation sensor (Redshift Labs, Orem, UT, USA), is connected to the on-board computer. It contains a three-axis accelerometer, rate gyro, and magnetometer sensors. It has an extended Kalman filter (EKF) to combine all the data coming from these sensors to provide attitude and heading estimates. Its heading precision is about  $\pm 3$  degrees. A GPS sensor, Garmin 18X (Garmin, Olathe, KS, USA), provides the global position with the robot. It has a 5-meter localization precision depending on weather and proximity to the ground. The heading and GPS position estimates coming from these sensors are used as inputs to the autonomous waypoint navigation module, which will be described in the next section.

## Software Design

We aim to build an easily customizable software infrastructure, whose core modules are available as open-source software. To achieve this aim, we choose Linux as an operation system for our on-board computer and Robot Operating System (ROS) as our software framework to develop the required software modules.

The on-board computer has an Ubuntu 16.04 Linux operating system (Canonical Group Limited, London, UK), which is installed from an Ubuntu image (Anonymous, 2018). The system has Robot Operating System Kinetic (Open Source Robotics Foundation, Mountain View, CA, USA) running on the Ubuntu 16.04.



**Figure 3.** ROS based software architecture. While bold rectangles represent the ROS nodes developed in this work, other two rectangles denote the nodes available as a ROS package. The devices connected to the computer are shown by rounded rectangles.

We designed and developed a custom ROS software implementing the autonomous waypoint navigation, communication and other task related missions. The ROS based software has seven nodes as shown in Figure 3. We developed the following ROS nodes except AHRS and GPS nodes, which are available as a ROS package in ROS repositories.

- *Communication Node:* This node is responsible for sending messages to the ground station and receiving messages from the ground station over the XBee module.
- *AHRS Node:* This node gets the current heading estimate from the AHRS module. The node is available as a ROS package (Purvis and Brown, 2017).
- *GPS Node:* This node receives the robot's current GPS position from the Garmin GPS module. This node is available as a ROS package (Tossell and Thomson, 2013).
- *Mission Coordinator Node:* This node coordinates the mission which requires user-defined tasks (such as autonomous waypoint navigation, water sampling, video recording) to be done in a predefined order. The mission can be only autonomous waypoint navigation in which the user sends the GPS coordinates of the waypoints to the robot via the ground station and the robot navigates autonomously to them in the given order. In addition to the autonomous navigation

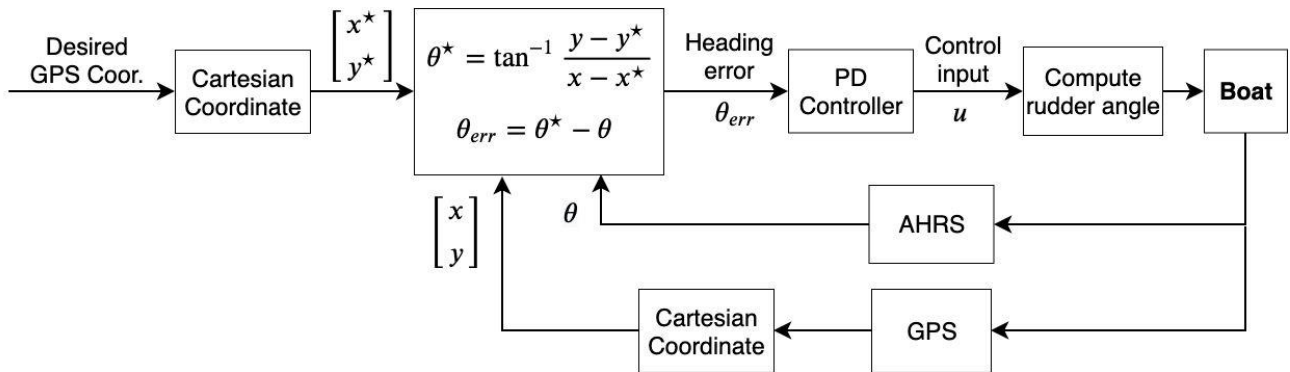
mission, the user can also define additional tasks which will be done when the robot reaches the associated waypoint. In our case, this additional task is water sampling. When the robot reaches the given waypoint, it takes measurement of the water parameters (temperature, pH, dissolved oxygen, conductivity and oxidation-reduction potential) through its water sampling sensors.

- *Navigation Node:* This node is responsible for autonomous waypoint navigation. It takes the current GPS position from the GPS node, the current heading from the AHRS node and the desired GPS position. In turn, it sends the velocity and the steering angle commands to the motor control node. A PD controller (Figure 4) is implemented to steer the rudder in order to navigate to a goal GPS position. The control input to the rudder angle calculation is given in Equation 1.

$$u = K_p \theta_{err} + K_d \frac{d}{dt} \theta_{err} \quad (1)$$

where  $K_p$  and  $K_d$  are the parameters of the PD controller and set to 15 and 1.5, respectively.  $\theta_{err}$  is defined as the error between the current heading  $\theta$  and the desired heading  $\theta^*$ . The current heading  $\theta$  is obtained from the AHRS. The desired heading  $\theta^*$  is calculated using the desired position  $[x^* \ y^*]^T$  and the current position  $[x \ y]^T$ . These positions are obtained by converting GPS coordinates to local Cartesian coordinates in order to make the trigonometric and other calculations easier.

- *Motor Control Node:* This node transmits the speed and steering angle commands to the Arduino Mega, which in turn sends the relevant signals to the speed and servo control circuits.
- *Water Sampling Node:* This node is responsible for gathering water related data from the water sampling sensors through the Arduino Uno.



**Figure 4.** PD controller for steering the rudder

A ground station software (Figure 5) was developed using Python and JavaScript. The user can monitor the robot's status (battery level, current GPS location, current state, distance to the goal location, heading) and send the robot the GPS location list to be visited. The user can also track the robot on the Google-map based interface.

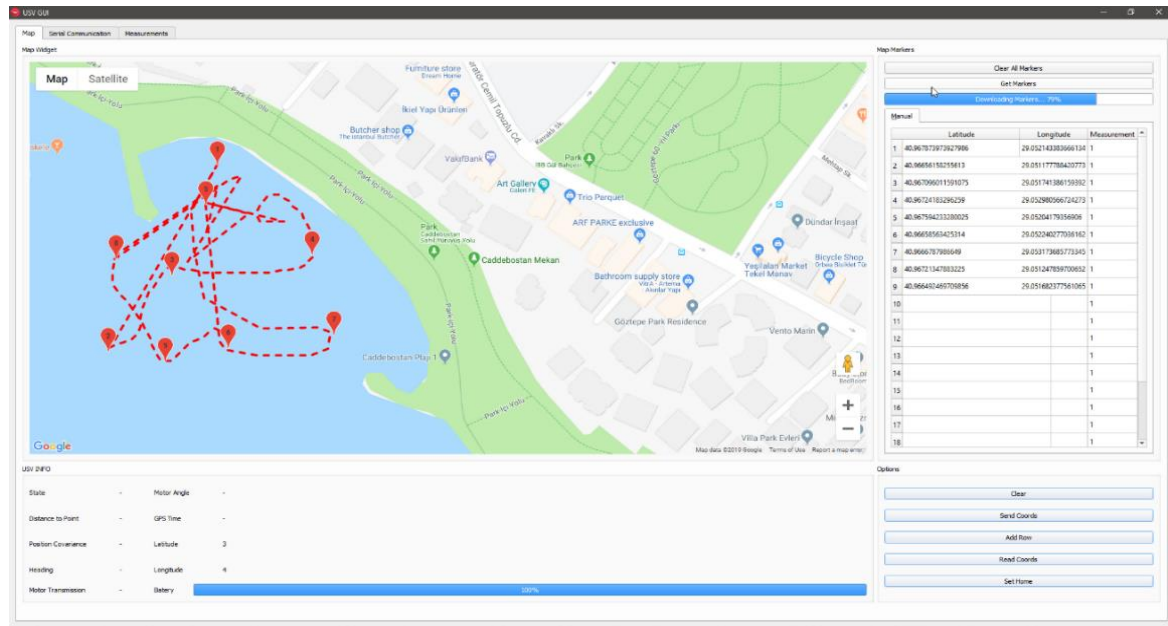


Figure 5. Ground station software

## RESULTS AND DISCUSSION

### Comparison with Existing ASV Designs

We compare our design with the previous works based on the following criteria: Type of construction, floating body, dimension, customizability, operation environment, weight, extra payload, autonomy, propulsion unit, power supply for the propulsion, maximum speed, operation duration and cost. According to the comparison given in Table 1, the main advantage of our design over the others is that it has the lowest cost and allows users to mount additional mechanical and/or electronic hardware on the robot's deck. The deck is a grid-like plane. Therefore, it is easy to add new parts to the deck or remove any part from it.

Table 1. Comparison with other ASV designs

	ASV DESIGNS				
	(Moulton et al., 2018)	(Hitz et al., 2011; Hitz et al. 2012)	(Curcio et al., 2005)	(Murphy et al., 2011; Steimle and Hall, 2006; Lindemuth et al., 2011)	Our ASV
<b>Type of Construction</b>	Mono hull	Catamaran	Mono hull	Catamaran	Catamaran
<b>Floating Body</b>	Off-the-shelf	Custom	Off-the-shelf	Custom	Off-the-shelf
<b>Dimension</b>	3.6m length	2.5m length & 1.8m width	3m length	1.9 m length & 1.2 m width	3.4m length & 1.8m width
<b>Customizability</b>	Not easy	Not easy	Not easy	Not easy	Easy
<b>Operation Environment</b>	Inland water	Inland water	Sea	Sea/Inland water	Inland water
<b>Weight</b>	90 kg	130 kg	80 kg	147 kg	90 kg
<b>Extra Payload</b>	70 kg	200 kg	N/A	N/A	200 kg
<b>Autonomy</b>	Commercial autopilot + ROS based software	ROS based software	Custom software	N/A	ROS based software
<b>Propulsion</b>	Engine	Electric motor	Electric motor	2xElectric motor	Electric motor
<b>Power Supply</b>	9.8-liter fuel	2xLead acid 12V 70Ah battery	Lead acid battery	Lead acid battery	Lead acid 12V 60Ah battery
<b>Maximum Speed</b>	5.8 m sec <sup>-1</sup>	1.5 m sec <sup>-1</sup>	2.5 m sec <sup>-1</sup>	4 m sec <sup>-1</sup>	2 m sec <sup>-1</sup>
<b>Operation Duration</b>	16 hours at low speed	3 hours at 0.7 m sec <sup>-1</sup>	N/A	2 hours at 2 m sec <sup>-1</sup>	3 hours at 1 m sec <sup>-1</sup>
<b>Cost</b>	Only engine >\$5500	N/A	N/A	\$25000	\$2175

The bill of materials of our design is given in Table 2. Although the most expensive part of the robot is its floating body, if we manufactured this part, the cost would exceed the current cost. Furthermore, manufacturing such a part may require a special process depending on the material of which the boat is made.

**Table 2.** Bill of materials

Material	Description	Qty	Price Per	Cost
Hull	NE336 Rowing Boat (Martek, Izmir, Turkey)	2	\$445	\$890
Trolling motor	Haibo ET-54 (Haibo Motor, Ningbo, China)	1	\$265	\$265
Servo motor	ANNIMOS 25 Kg Digital Servo (Dsservo, Dongguan, China)	1	\$25	\$25
Flament for 3D printer	ABS flament	2	\$15	\$30
Battery 12V 60Ah	12V 60Ah Full Energy (Mutlu, Istanbul, Turkey)	1	\$75	\$75
Battery 12 6Ah	Ttech 12V 6Ah (Tesan, Istanbul, Turkey)	1	\$15	\$15
AHRS sensor	UM7 Orientation Sensor (Redshift Labs, Orem, UT, USA)	1	\$200	\$200
GPS sensor	Garmin GPS 18X (Garmin, Olathe, KS, USA)	1	\$160	\$160
RF communication	XBee Pro S2C + antenna (Digi, Hopkins, MN, USA)	2	\$40	\$80
Microcontroller	Arduino Mega 2560	1	\$10	\$10
On-board computer	Raspberry Pi 3 B+ (Raspberry Pi Foundation, UK)	1	\$45	\$45
SD Card	Sandisk Ultra Plus 64 GB (SanDisk, Milpitas, California, USA)	1	\$20	\$20
Remote controller	Radiolink AT9S (Radiolink Electronics, Guangdong, China)	1	\$210	\$210
Other electrical and mechanical parts	Plastic enclosure boxes, cables, connectors, screws etc.	1	\$150	\$150
			<b>Total</b>	<b>\$2175</b>

## Field Experiments

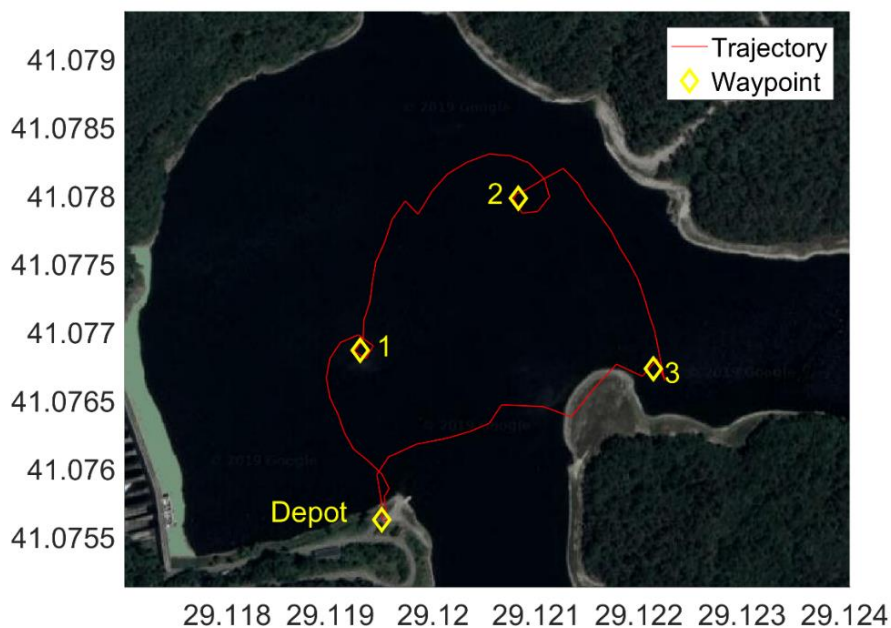
We conducted a series of field experiments at the two different sites in order to evaluate the system performance. The first field trial was done in March 9th, 2019 at Caddebostan beach, Istanbul, Turkey. In this trial, the steering mechanism and the manual mode were tested. We also tested the payload that the robot can handle. After adding an extra payload (approximately 200 kg) to the robot, we drove the robot at varying speed levels by using the remote controller. The steering mechanism and the propulsion unit handled such an extra payload.



**Figure 6.** Footage from the field experiments in Elmali Dam, Istanbul, Turkey



The second field experiment was conducted in April 30th, 2019 in Elmali Dam, Istanbul, Turkey. We tested all the system modules and the autonomous mode. A picture from the field trials can be seen in Figure 6. The robot navigated autonomously to the goal GPS locations. In a sample scenario, the robot began from the depot location, navigated to the three waypoints, and then returned the depot. The distance threshold which determines whether the distance between the robot and the goal waypoint is sufficient for a successful navigation was set to 5 meters. The average speed was about  $1 \text{ m sec}^{-1}$ . The trajectory the robot followed is shown in Figure 7. (Note that some portion of the robot's trajectory seems to be outside of water in Figure 7. But in the experiment day, the water level of the dam was higher than when the Google-maps took the picture of the dam.) It is observed that the robot sometimes made a small deviation along the way to the goal. This happened because it was windy, and the dam was choppy in the experiment day. However, the controller immediately corrected the robot's heading.



**Figure 7.** A sample trajectory from the field experiments in Elmali Dam, Istanbul, Turkey. The robot starts from the depot location, navigates to the waypoints (denoted by yellow diamond markers), and finally returns to the depot. The red line represents the robot's trajectory.

## CONCLUSION

In this paper, we consider the design and implementation of a low-cost and modular autonomous surface robot for inland water. The two-hull construction is chosen due to its low risk of capsizing. To decrease the cost, off-the-shelf hulls and electric trolling motor are used in the system. The robot is steered by a rudder controlled by a servo motor. The autonomy is achieved by a ROS based software running on an on-board computer. The ground station software is developed to monitor the robot's state. The developed system was tested through a series of field experiments. The system is also compared with the existing designs. This comparison reveals that our design is a low-cost design and allows users to add extra hardware on the robot's deck.

As part of future work, we will consider two extensions. First, LIDAR, ultrasound or vision sensors will be integrated into the system in order to map the environment and avoid dynamic obstacles. Secondly, we will develop informative path planning algorithms to determine measurement locations for water quality monitoring in which the developed ASV will be used as an experimental platform.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful for the financial and logistical support of ENARGE and the contribution of Ali Akdemir, M. S. Aydogan, K. Caliskan and A. Gurses to the ground station software, mechanical design, speed control circuit, and electrical design, respectively.

## REFERENCES

- Anonymous, 2018. Raspberry Pi Images. <http://downloads.ubiquityrobotics.com/pi.html> (Date of access: 10 July 2019)
- Bayram H, Hook JV, Isler V, 2016. Gathering bearing data for target localization. *IEEE Robotics and Automation Letters*, 1(1): 369-374.
- Beser F, Yildirim T, 2018. COLREGS Based Path Planning and Bearing Only Obstacle Avoidance for Autonomous Unmanned Surface Vehicles. *Procedia Computer Science*, 131: 633-640.
- Caccia M, Bono R, Bruzzone G, Spirandelli E, Veruggio G, Stortini AM, Capodaglio G, 2005. Sampling sea surfaces with SESAMO: an autonomous craft for the study of sea-air interactions. *IEEE Robotics & Automation Magazine*, 12(3): 95-105.
- Curcio J, Leonard J, Patrikalakis A, 2005. SCOUT-a low cost autonomous surface platform for research in cooperative autonomy. *IEEE OCEANS*, Brest, June 20-23, 2005, pp: 725-729.
- Ferri G, Manzi A, Fornai F, Ciuchi F, Laschi C, 2014. The HydroNet ASV, a small-sized autonomous catamaran for real-time monitoring of water quality: From design to missions at sea. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 40(3): 710-726.
- Fornai F, Ferri G, Manzi A, Ciuchi F, Bartaloni F, Laschi C, 2016. An autonomous water monitoring and sampling system for small-sized ASVs. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 42(1): 5-12.
- Friebe A, Olsson M, Le Gallic M, Springett JL, Dahl K, Waller M, 2017. A marine research ASV utilizing wind and solar power. *IEEE OCEANS*, Aberdeen, June 19-22, 2017, pp: 1-7.
- González-Reolid I, Molina-Molina J, Guerrero-González A, Ortiz F, Alonso D, 2018. An Autonomous Solar-Powered Marine Robotic Observatory for Permanent Monitoring of Large Areas of Shallow Water. *Sensors*, 18(10): 1-24.
- Groves K, West A, Gornicki K, Watson S, Carrasco J, Lennox B, 2019. MALLARD: An Autonomous Aquatic Surface Vehicle for Inspection and Monitoring of Wet Nuclear Storage Facilities. *Robotics*, 8(2): 1-17.
- Hitz G, Pomerleau F, Garneau M, Pradalier C, Posch T, Pernthaler J, Siegwart RY, 2011. Lizabeth: Toward Autonomous Toxic Algae Bloom Monitoring. *IEEE/RJS International Conference on Intelligent Robots and Systems - Workshop Robotics for Environmental Monitoring*, San Francisco, CA, USA, 2011, pp: 1-5.
- Hitz G, Pomerleau F, Garneau ME, Pradalier C, Posch T, Pernthaler J, Siegwart RY, 2012. Autonomous inland water monitoring: Design and application of a surface vessel. *IEEE Robotics & Automation Magazine*, 19(1): 62-72.
- Hitz G, Galceran E, Garneau M, Pomerleau F, Siegwart R, 2017. Adaptive continuous-space informative path planning for online environmental monitoring. *Journal of Field Robotics*, 34(8): 1427-1449.
- Jung S, Cho H, Kim D, Kim K, Han J, Myung H, 2017. Development of algal bloom removal system using unmanned aerial vehicle and surface vehicle. *IEEE Access*, 5, 22166-22176.
- Lindemuth M, Murphy R, Steimle E, Armitage W, Dreger K, Elliot T, Hall M, Kalyadin D, Kramer J, Palankar M, Pratt K, 2011. Sea robot-assisted inspection. *IEEE Robotics & Automation Magazine*, 18(2): 96-107.
- Liu Z, Zhang Y, Yu X, Yuan C, 2016. Unmanned surface vehicles: An overview of developments and challenges. *Annual Reviews in Control*, 41, 71-93.
- Manley JE, 2008. Unmanned surface vehicles, 15 years of development. *IEEE OCEANS*, Quebec City, September 15-18, 2008, pp: 1-4.
- Melo J, Matos A, 2008. Guidance and control of an ASV in AUV tracking operations. *IEEE OCEANS*, Quebec City, 2008, September 15-18, pp: 1-7.

- Moulton J, Karapetyan N, Bukhsbaum S, McKinney C, Malebary S, Sophocleous G, Li AQ, Rekleitis I, 2018. An Autonomous Surface Vehicle for Long Term Operations. IEEE OCEANS, Charleston, October 22-25, 2018, pp: 1-10.
- Murphy RR, Steimle E, Hall M, Lindemuth M, Trejo D, Hurlebaus S, Medina-Cetina Z, Slocum D, 2011. Robot-Assisted Bridge Inspection. Journal of Intelligent and Robotic Systems, 64(1): 77-95.
- Nisticò A, Baglietto M, Simetti E, Casalino G, Sperindè A, 2017. Marea project: UAV landing procedure on a moving and floating platform. IEEE OCEANS, Anchorage, Alaska, September 18-21, 2017, pp: 1-10.
- Patel M, Jernigan S, Richardson R, Ferguson S, Buckner G, 2019. Autonomous Robotics for Identification and Management of Invasive Aquatic Plant Species. Applied Sciences, 9(12): 1-21.
- Purvis M, Brown A, 2017. um7. <http://wiki.ros.org/um7> (Date of access: 10 July 2019)
- See HA, 2017. Coordinated guidance strategy for multiple USVs during maritime interdiction operations. Naval Postgraduate School Systems Engineering, Master Thesis.
- Steimle ET, Hall ML, 2006. Unmanned surface vehicles as environmental monitoring and assessment tools. IEEE OCEANS, Singapore, May 16-19, 2006, pp: 1-5.
- Tossell K, Thomson R, 2013. gpsd\_client. [http://wiki.ros.org/gpsd\\_client](http://wiki.ros.org/gpsd_client) (Date of access: 10 July 2019)
- Woerner K, Benjamin MR, Novitzky M, Leonard JJ, 2019. Quantifying protocol evaluation for autonomous collision avoidance. Autonomous Robots, 43(4): 967-991.
- Wolf MT, Rahmani A, Croix JDL, Woodward G, Hook JV, Brown D, Schaffer S, Lim C, Bailey P, Tepsuporn S, Pomerantz M, 2017. CARACaS multi-agent maritime autonomy for unmanned surface vehicles in the Swarm II harbor patrol demonstration. Proceedings of SPIE 10195 Unmanned Systems Technology XIX, Anaheim, California, April 9-13, 2017, pp: 10195O.

## FCS Based Memcapacitor Emulator Circuit

Mehmet MADSAR<sup>1</sup>, Yunus BABACAN<sup>2</sup>, Kenan CICEK<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this paper we have designed a grounded memcapacitor emulator which is a part of memristive system providing a nonlinear relationship between Charge and Voltage. The Floating Current Source (FCS) possesses a low power consumption feature, has been utilized for the memcapacitor emulation. In this study, a memcapacitor emulator is designed utilizing discrete circuit elements. The proposed emulator circuit exhibits a simple design consisting of MOSFETs and capacitors. The emulator performance is verified theoretically, and computer simulations and results are discussed here.

**Keywords:** Memcapacitor, FCS, Emulator

<sup>1</sup> Mehmet MADSAR (Orcid ID: 0000-0002-3901-9767), Kenan CICEK (Orcid ID: 0000-0001-5686-6872), Iğdir University, Engineerin Faculty, Electrical and Electronics, Iğdir, Turkey

<sup>2</sup> Yunus BABACAN (Orcid ID:0000-0002-6745-0626), Binali Yildirim University, Engineerin Faculty, Electrical and Electronics, Erzincan, Turkey

\*Corresponding Author: Kenan CICEK, e-mail: kenan.cicek@igdir.edu.tr

## INTRODUCTION

Memristor is a semiconductor that connects a resistor, capacitor, and inductor to make the fourth new type of element. Its resistance is named as memristance that differs as a function of flux and current. Memristance is charge dependent resistance and have the unit of the Ohm. Leon Chua mathematically expressed memristor utilizing the relation between flux and charge (Chua et al., 1971; Chua et al., 1976). After this expression, Stanley Williams and his team fabricated first physical memristor (Strukov et al., 2008). The physical production of memristor attracted the attention of the scientific world leading to increase studies in this field (Abdallah et al., 2011; Kolka et al., 2012; Kim et al., 2012; Williemas et al., 2013; Kvatinsky et al., 2013). The main reason of this interest is because of the memristor's permanent memory feature as well as nonlinear resistance and great operation performance (Babacan et al., 2017). In 2009, the memristive concept was implied to memcapacitor and meminductor which also exhibits nonlinear characteristic and memory like memristor (Ventra et al., 2009).

The memcapacitors defined by the charge-voltage relationship can be developed from a memristor with a mutator. They are also one of the fundamental circuit elements, which are the generalizations of ordinary capacitors with nonlinearity and immediate responses. This new element, memcapacitor, provides connection between the second derivative of voltage and first derivative of current with nonlinearity and memorial behavior. In other words memcapacitors are high-orders circuit elements so brings new possibilities new nonlinear circuit design. Memcapasitors, has the potential applications in nanoscale devices that can store data without power source.

In this paper, we designed memcapacitor emulator circuit using floating current source (FCS) structure which is current mode and require low power consumption. The emulator circuit is designed and simulated with LTspice program, the unlicensed computer software. The performance of this simple circuit design has been verified theoretically and by comparison with previous studies. It is believed that this study will encourage future studies to design more power efficient and simple memristor/memristor based circuits for practical usage.

## MATERIALS AND METHODS

### Memcapacitor Emulator Circuit

Memcapacitor is one of the last elements of the mem-system with current source based and low power consumption characteristic (Babacan et al. 2017). In this paper, a memcapacitor emulator circuit is proposed employing FCS due to its low power requirement. In this study, the current mode FCS circuit design proposed by Arbel and Goldminz is utilized, shown in Figure1, for memcapasitor emulator circuit (Arbel et al., 1992). In this design, the difference between input voltages of FCS ( $V_P$ ,  $V_N$ ) is transferred to output as a current. In case of  $V_P$  voltage is greater than  $V_N$  voltage, FCS output current is positive. Otherwise, if  $V_N$  voltage is greater than  $V_P$  voltage, then FCS output current is negative.

According to the Ohms' law;

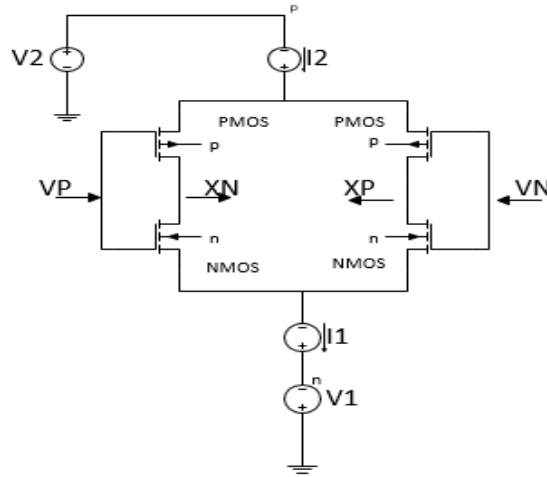
$$I_2 - I_1 + (I_{XN} + I_{XP}) = 0 \quad (1)$$

$$I_2 = I_1 \quad (2)$$

$$I_{XP} = -I_{XN} \quad (3)$$

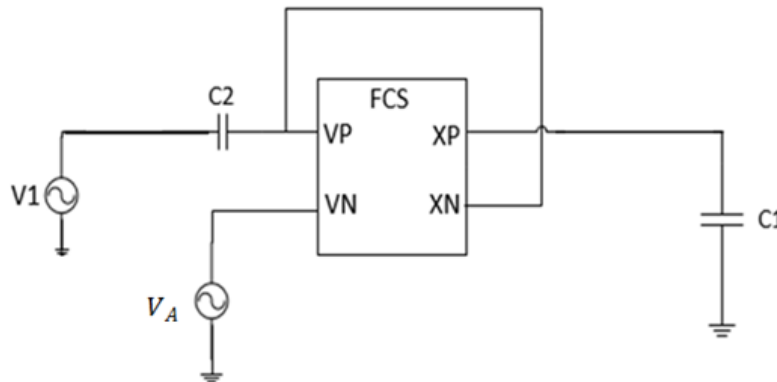
Where  $I_1$  and  $I_2$  are bias currents,  $I_{XN}$  and  $I_{XP}$  are FCS output currents.





**Figure 1.** FCS Circuit. PMOS  $L=1\mu\text{m}$ ,  $W=8\mu\text{m}$  and NMOS  $L=1\mu\text{m}$ ,  $W=2$ , ( $V_2=+0.9\text{V}$ ,  $V_1=-0.9\text{V}$ ,  $I_2=+0.9\mu\text{A}$  and  $I_1=-0.9\mu\text{A}$ )

Employing the aforementioned FCS, the memcapacitor emulator circuit is design and shown in Figure 2. In this design,  $V_1$  is input voltage,  $C_2$  is initial capacitor,  $C_1$  is connected to the FCS output to generate memory, and the other FCS output is connected to the FCS positive input to create resistive behavior.  $V_A$  input voltage is equal to product of  $C_1$  capacitor voltage and its voltage integral. This product is the one provides non-linear characteristic in emulator circuit.



**Figure 2.** Memcapacitor emulator circuit. ( $C_1=100\text{pF}$ ,  $C_2=1\text{nF}$  and  $V_1=100\text{mV}$ )

$$V_A = V_{C1} \int V_{C1} \quad (4)$$

$$V_A = \frac{q(t)}{C_1} \int \frac{q(t)}{C_1} d(t) \quad (5)$$

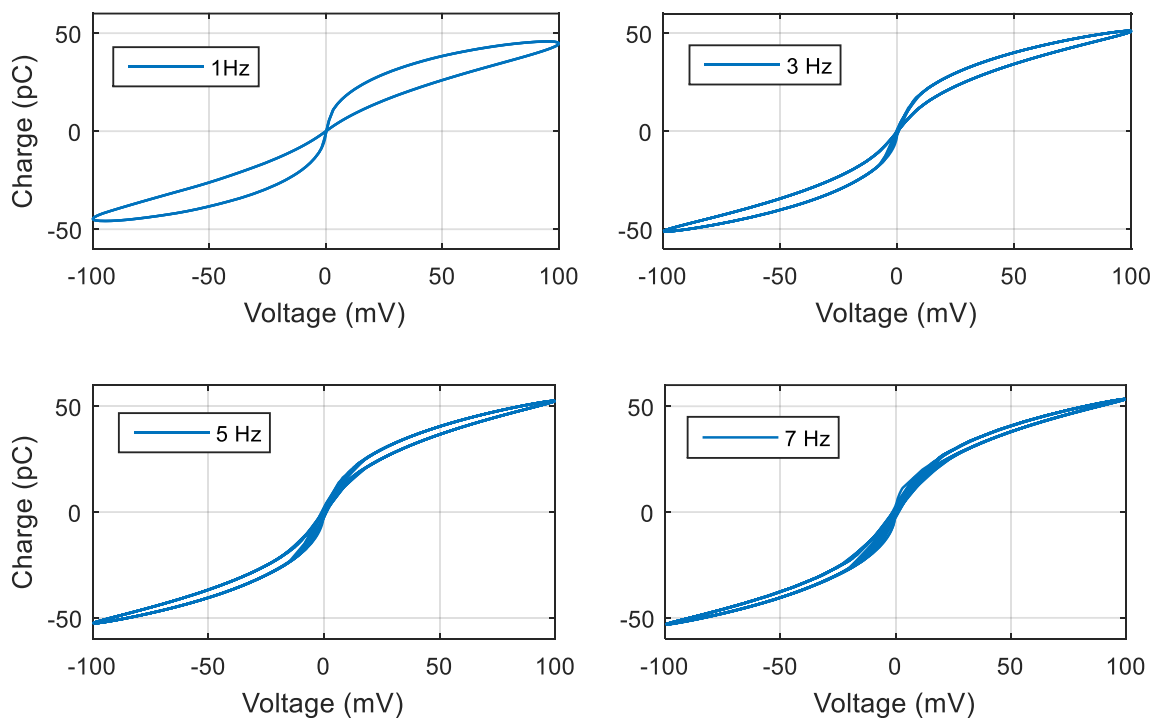
$$V_A = \frac{q(t)}{(C_1)^2} \int q(t) d(t) \quad (6)$$

As can be seen from the equations above, the voltage  $V_A$  shows a nonlinear change with respect to the charge  $q(t)$ . In equation 6,  $q(t)$  is a control parameter which provides memcapacitor characteristic to emulator. Therefore, due to the dependency of  $V_A$  to the charge  $q(t)$ , it is clear to say that the emulator is a charge-controlled circuit.

## RESULT AND DISCUSSION

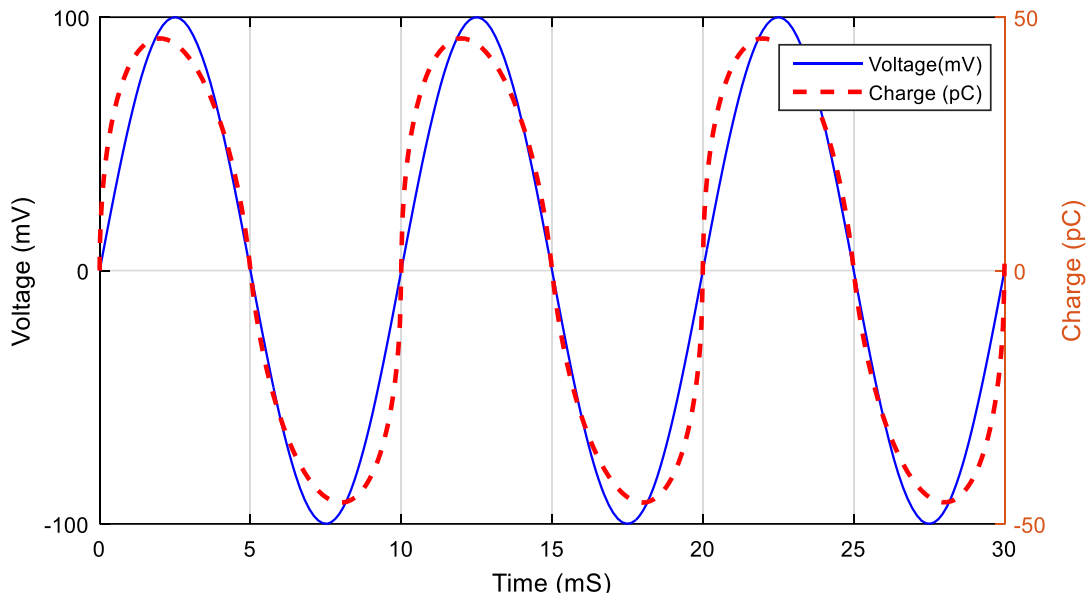
### Simulation results

The proposed design is simulated in order to validate the theoretical outcome. Figure 3 shows the charge and voltage hysteresis loop of design. In a range of  $\pm 100\text{mV}$  input voltage, the output has been also analyzed for frequencies of 1Hz, 3Hz, 5Hz and 7Hz to see the dependency of frequency. It is known that the mem-elements have non-linear characteristic at low frequency but at high frequency they lose their non-linearity characteristic and they behave like linear elements (Babacan et al., 2017; Karakulak et al., 2011). This theorem explains the hysteresis behaviors towards frequency in Figure 3 as the input voltage alternates between  $+100\text{mV}$  and  $-100\text{mV}$ . As can be seen in the figure, regardless of frequency, it is clear that the emulator Memcapacitor exhibits capacitive effect. Even though the hysteresis loop is non-linear at low frequencies it is gradually becoming linear with the increase in frequency. In other words, three important things can be understood from frequency depended pinched hysteresis loop: 1. The element has zero phase shift, 2. the element has memorial behavior, 3. The element exhibits nonlinear behavior.



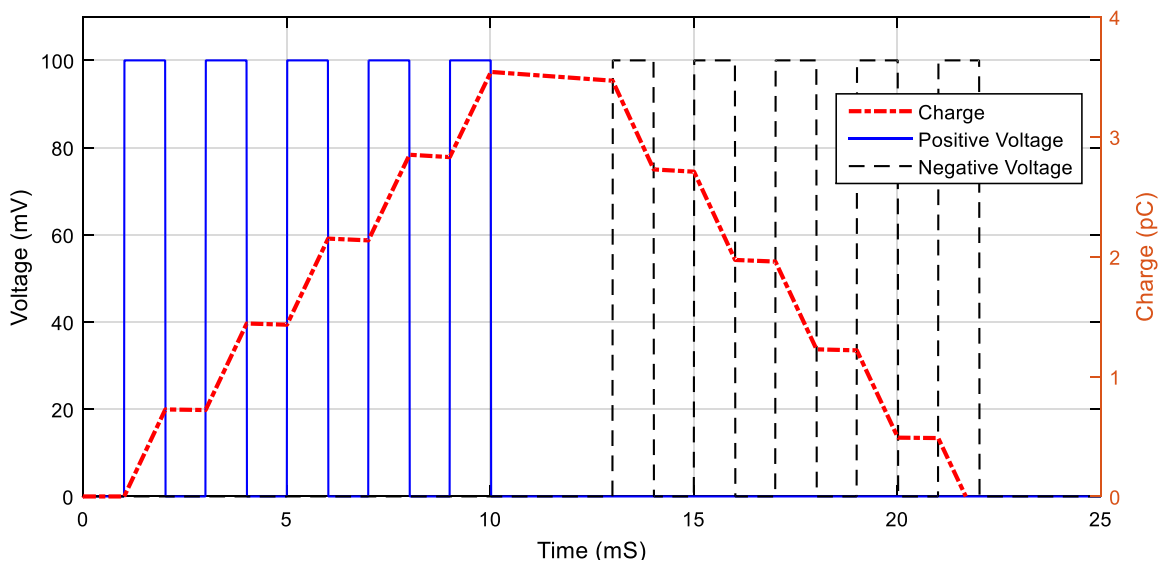
**Figure 3.** Memcapacitor emulator hysteresis loop at frequencies of 1, 3, 5 and 7Hz.

The time domain simulation of is also performed and presented in Figure 4. It is seen from the figure that as the input voltage cycling between  $\pm 100\text{mV}$ , the charge that measure from C1 is following the voltage move until C1 gets fully charged. When the capacitor is fully charged, the charge level is linear until the input voltage begins to drop. Memcapacitors should have zero phase shift between charge and voltage so we wanted to show this property. As shown in Fig. 4., there is no phase shift between charge and voltage.



**Figure 4.** Memcapacitor emulator charge and voltage

Pulse train is applied to the proposed circuit to show its non-volatile behavior. So we applied positive and negative pulses to investigate the non-volatility behavior. Five positive and negative voltage pulses are applied to the input terminal of the circuit to verify the non-volatile memory effect of the emulator. As shown in Figure 5, positive and negative pulses are applied to the input terminal to test the memorial property of the proposed circuit. VA voltage is multiplication of the voltage on the capacitor and integral of the capacitor voltage. This multiplication provides nonlinearity of the circuit. The memorial effect is obtained using capacitor. It can be seen from Fig.5. charge increases during the pulses and there is very little change during pulse interval. The similar state can be seen when applied negative input pulses and it can be say that charge decreases when applied negative pulses. Charge becomes nearly the same between applied pulses. In other words, the proposed circuit have memory and store charge as shown in Fig.5.



**Figure 5.** Charge change when applied positive and negative pulse train.

In summary, it needs to be noted that, when no voltage applied to the emulator, during the time between two sets of pulses, the Charge shows a slide decrease. This decrease is due to the MOSFET leakage current. If this leakage can be also controlled, then the control of the emulator memory can be possible.

## CONCLUSIONS

In this paper, we designed a new memcapacitor emulator circuit based on current mode FCS structure. As it is expected, the Voltage-Charge relation became hysteresis and with the frequency it became linear. The applied pulses showed that the Charge does not change over time and it changes during the applied input pulse duration. Therefore, it is believed that, the proposed emulator design can shed light on the more practical and simpler circuitry for the emerging mem-system technology.

## REFERENCES

- Chua LO, 1971. Memristor-The missing circuit element, *IEEE Trans. Circuit Theory* 18:507–519.
- Chua LO, Kang SM, 1976. Memristive Devices and Systems. *Proceedings of the IEEE*, 209-223.
- Strukov DB, Snider GS, Stewart DR, and Williams RS, 2008. The missing memristor found, *Nature (London)* 453:80–83.
- Babacan Y, 2017. Memristor: Three MOS Transistors and One Capacitor, *INES 2017*.
- Kvatinsky S, Friedman EG, Kolodny A, Weiser UC, 2013. TEAM: threshold adaptive memristor model,” *Circuits and Systems I: Regular Papers, IEEE Transactions on*, 60(1): 211-221.
- Kolka Z, Biolek D, and Biolkova V, 2012. Hybrid modelling and emulation of mem-systems, *Int. J. Numer. Model. Electron Netw. Dev. Fields*, 25(3): 216–225.
- Williams RS, Pickett MD, and Strachan JP, 2013. Physics-based memristor models, *IEEE International Circuits and Systems (ISCAS)*.
- Abdalla H, and Pickett MD, 2011. SPICE modeling of memristors, *IEEE International Circuits and Systems ISCAS*, 1832–1835.
- Kim H, Sah M, Yang P, Cho CS, and Chua L.O, 2012. Memristor emulator for memristor circuit applications, *IEEE Trans. Circuits Syst.–I Regul*, 59 (10): 2422–2431.
- Ventra MDi, Pershin YV, Chua LO, 2009. Circuit Elements with Memory: Memristors, Memcapacitors, and Meminductors. *Proceedings of the IEEE*, 97: 1717-1724.
- Babacan Y, Kaçar F, 2017. FCS Based Memristor Emulator with Associative Learning Circuit Application, *Journal of Electrical and Electronics Engineering*, 17: 3433-3437.
- Arbel AF, Goldminz L, 1992. Output stage for current-mode feedback amplifiers, theory and applications, *Analog Integrated Circuits and Signal Processing*, 2: 246-255.
- Babacan Y, Kaçar F, 2017. Floating memristor emulator with subthreshold region, *Analog Integrated Circuits and Signal Processing*, 90:471-475.
- Karakulak E, Mutlu R, 2011. Explanation of Hysteresis Curve of a Flux- dependent Memcapacitor (Memory-capacitor) Using Taylor Series and Parametric Functions, *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*.

## Reliable Video Multicasting over WLANs

Berna BULUT<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** As is known reliable multicast transmission is not addressed in WLANs. Multicast packets are sent over wireless channels without using medium access control (MAC) layer automatic repeat request (ARQ) mechanism. Therefore, packet error rates will be very high. This paper investigates reliable video multicasting, which became a very popular application, over WLANs. To this end, application layer forward error correction (AL-FEC) codes based on Raptor Q can be used as a means to provide reliable delivery of the multicast video encoded with the H.264/Advanced video coding (AVC) codec. Since video streaming applications have very stringent Quality of Service requirements (low delay and error free transmission of packets), the Raptor Q and the H.264/AVC parameters have to be determined depending on the QoS of the video. Therefore, in this work an advanced cross-layer simulator was developed to analyse the performance of the end-to-end system. Simulation results show that using AL-FEC significantly improve the received video quality, i.e., the mean peak signal to noise ratio (PSNR) is improved over 34 dB. Further that it is shown that frequently inserting intra-frame results in poor video quality. Therefore, it is suggested to send intra frame at longer intervals.

**Keywords:** AL-FEC, Multicast, Video streaming, H.264/AVC, WLAN

<sup>1</sup> Berna BULUT (Orcid ID: 0000-0001-5988-4718), Kabaoğlu Mahallesi, Prof. Baki Komsuoglu Bulvarı, No:515EU. Kocaeli, Turkey

\*Corresponding author: Berna Bulut, e-mail: berna.bulut1@hotmail.com



## INTRODUCTION

The use of WLANs for multimedia distribution to mobile terminals such as phones is increasing. Especially for some events such as sports, concerts many users want to connect to the network at the same time in order to acquire the data. When the transmission scheme is unicast, the same content is delivered to each user separately. This wastes valuable networks and radio resources since the available bandwidth in WLANs is limited which is also shared between the users thus when the number of users get higher there will be a bandwidth shortage in the network. Bandwidth limitation becomes severe when each unicast user also requests the transmitter to retransmit the lost packets via using medium access control (MAC) layer automatic repeat request (ARQ) mechanism. In such scenarios where multiple users want to access the same data simultaneously, multicast transmission is one of the best solutions to efficiently deliver such applications (e.g., live video) over wireless channels to mobile users. However, WLANs standard does not provide any solutions or schemes for reliable multicast transmission (IEEE Std 802.11, 2012). Multicast packets are transmitted over wireless channels without getting any feedbacks from users, i.e., there is no MAC layer ARQ packet retransmission mechanism. Therefore, in multicast/broadcast transmissions, high packet losses are observed.

Video streaming services cannot overcome high packet loss rates which lead serious degradation in the perceived video quality. To improve the performance of the multicast/broadcast schemes, in MBMS (3GPP TS 26.346 V8.0.0, 2008) application layer forward error correction (AL-FEC) based on Raptor codes is suggested to provide reliability for multicast/broadcast streaming and download delivery services. Since there is no ARQ mechanism in multicast/broadcast transmission, AL-FEC scheme implements sending redundant data along with the original data (packets) to allow the receiver (video decoder) to recover the corrupted source data (lost packets) by using the redundant ones.

To this end, some works have investigated the cross-layer optimisation frameworks in which the AL-FEC redundancy is adjusted depending on the selected physical layer modulation and coding schemes (MCSs) in order to provide reliable video streaming applications over unreliable wireless channels (Haratcherev et al., 2006; Van der Shaar and Turaga, 2007; Lee and Chung, 2008; Choi et al., 2014). However, multicast streaming of video to multiple users have additional challenges since each multicast user has unique channel condition. Thus, it is not very feasible to find system parameters depending on the quality of service (QoS) requirements of the applications that are optimal (provide good quality of experience (QoE)) for each multicast user. Only a number of works consider the specific needs of multicast video streaming over wireless networks (Ma et al., 2005; Afzal et al., 2006; Chen et al., 2007; Samokhina et al., 2008).

The H.264/Advanced video coding (AVC) standard (ITU-T Recommendation H.264, 2009) known as ITU-T H.264 is one of the most commonly implemented codecs today. H.264/AVC defines two layered architectures. These are network abstraction layer (NAL) and video coding layer (VCL). VCL stands for the encoded video data (i.e., bit sequence), the NAL converts the encoded video stream (bits) into packets (packetization), which are called NAL units (NALUs), to be delivered over an underlying packet-based network (Stockhammer et al., 2003; Wiegand, 2003). A NALU can be either inter-frame coded (P) or intra-frame coded (I frame) (Stockhammer et al., 2003). The I frames do not depend on P frames, however, P frames do since these frames are predicted from other P and I frames. In a video sequence, some frames at specific periods are intra-frame coded because I frames enable re-synchronisation and stop propagation of errors in the video sequence (Ferre, 2006).

Therefore, in this paper a cross-layer framework which considers not just the AL-FEC but also the H.264 codec properties (specifically I frame interval) at the application layer for reliable and scalable

multicast video streaming over WLANs is presented. In this work, the latest Raptor codes namely Raptor Q is considered. A detailed cross-layer simulator was developed to evaluate the end-to-end system performance for different cross-layer parameters.

## MATERIALS AND METHODS

A detailed cross-layer simulator was developed in MATLAB to evaluate the end-to-end system performance for a large set of cross-layer parameters. The cross-layer simulator consists of four modular subsystems: 1) the H.264/AVC video codec, 2) RQ, 3) MAC-Physical layers of WLANs, and 4) the channel simulators. Each of these simulators is developed separately to overcome the complexity and the computation time.

### H.264/AVC codec

The H.264/AVC simulator can model the streaming of any video sequence from transmitter to user end over the physical and MAC layers of WLANs to evaluate the quality of the received video. According to the H.264/AVC standard, the video encoder encapsulates video stream into NALUs. In the simulations, it is considered that one NALU is also mapped into one RTP/UDP packet which has a fixed size. The H.264/AVC video codec enables encoding the video sequence with different configurations such as different bit rates, packet (NALU) sizes, frame rates, I frame periods (intervals) etc.

At the H.264/AVC decoder, an error concealment schemes defined in the H.264/AVC standard called Previous Frame Copy is used (H.264/AVC reference software, 2015). A reference H.264/AVC video decoder is available in (H.264/AVC reference software, 2015) is implemented for decoding the video sequences. At the receiver, the video quality is measured in terms of peak signal to noise ratio (PSNR) per frame and the average PSNR over the entire video sequence (over all frames of the video). PSNR is a statistical measure frequently used in literature to quantify the received video quality. The PSNR for a video frame is calculated by taking the mean square error (MSE) of the received video frame and comparing it with a reference frame which is generated error free at the encoder.

### AL-FEC simulator

Raptor codes are rateless application layer forward error correction codes implemented across packets to protect the transmitted data against packet losses (Shokrollahi, 2006; Shokrollahi and Luby, 2011). At the application layer, the incoming RTP/UDP packets are collected by Raptor Q encoder to construct the source blocks each consists of  $K$  source packets (symbols) with  $T$  bytes and then generates  $N$  encoded symbols with  $T$  bytes from each block. Since the Raptor Q codes are systematic codes, the first encoding symbols of  $N$  encoded symbols are the original  $K$  source symbols and the remaining  $R$  symbols of  $N$  symbols are called the repair symbols ( $N=K+R$ ). Raptor Q code rate is written as  $CR=K/N=K/(K+R)$ .

At the receiver side, the Raptor Q decoder waits upon to receive all the UDP packets belong to a given source block. At the decoder, when the overall acquired packets (source and repair symbols) for a given source block is  $K' \geq (\epsilon + 1)K$ , then the Raptor Q decoder can decode the block with high probability, i.e., all source packets of the source block are reconstructed and conveyed to application layer. However, if the decoding could not successfully decode the source block, then only acquired original source UDP packets are delivered to the H.264/AVC video codec.

### MAC-Physical layer simulator

Effective signal-to-noise-plus-interference ratio (SINR) mapping (ESM) physical layer abstraction model called as the received bit mutual information (RBIR) (Wan et al., 2006), is implemented to generate the packet error rate (PER)  $Pe$ . In ESM model, a block of OFDM subcarrier SINRs is translated

into a single effective SINR (ESINR) value. This ESINR value is used to calculate the PER values for any given MCS by using a non-faded PER versus SINR look up table. This SINR look up table is created by performing bit level simulations for an additive white gaussian noise (AWGN) channel. The MCSs for the WLANs` 20 MHz channel bandwidth with a 400 ns guard interval (GI) (IEEE Std 802.11, 2012) are used in the RBIR simulator for a multiple input multiple output (MIMO) system that as seen in Table 1.

The MAC-Physical layer simulator, which is based on the distributed coordination function (DCF) with basic access scheme as stated in WLAN standard (IEEE Std 802.11, 2012), replicates the packet loss trace for a sequence of NALUs. Since the transmission model is multicast MAC layer ARQ is not implemented. It is considered that one NALU is encapsulated into one RTP/UDP/IP packet since multicast packets in WLANs is not fragmented at the MAC. Therefore, there is a one-to-one mapping between NALUs and physical layer protocol data units (PPDU), i.e., PERs at the physical layer show the NALU loss rates at the video decoder. Simulation is executed for all given MCS modes and Raptor Q code rates.

### Channel model

The system performance is evaluated for a mobile users in an outdoor environment. The TGn channel model F defined in (Erceg et al., 2004) is considered in this work. This channel model typically represents a non-line-of-sight (NLOS) large outdoor scenario with an root mean square (RMS) delay spread of 150 ns. It is assumed that base station (BS) and mobile station (MS) operate in the 2.4 GHz band are equipped with two transmit and receive antennas. Thus, they can provide up to 2 spatial streams. The transmit power is 20 dBm. BS and MS were placed at 2.5 m and 1 m above the ground respectively. The parameters used in the channel model is summarised in Table 1.

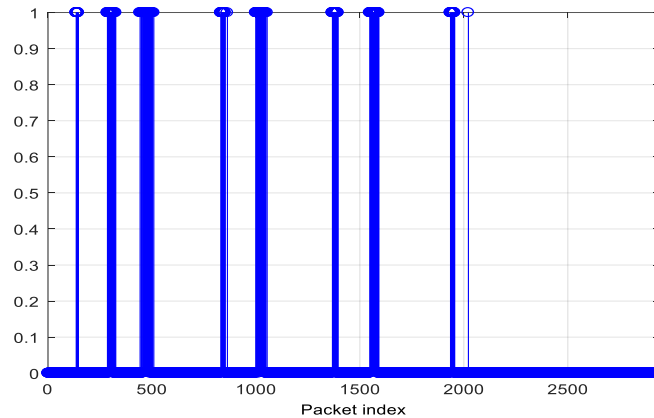
**Table 1.** Simulation parameters

Parameter	Value
Raptor symbol size, $T$	1400 Bytes
Source block length, $K$	100, 200
Video bit rate	4 Mbps
I frame interval/period	5, 25
MCS mode	MCS 9 (QPSK 1/2)
BS height	2.5 m
MS height	1 m
Number of antennas at the BS and MS	2 (up to two streams)
Channel frequency	2.4 GHz
Channel bandwidth	20 MHz
GI	400 ns

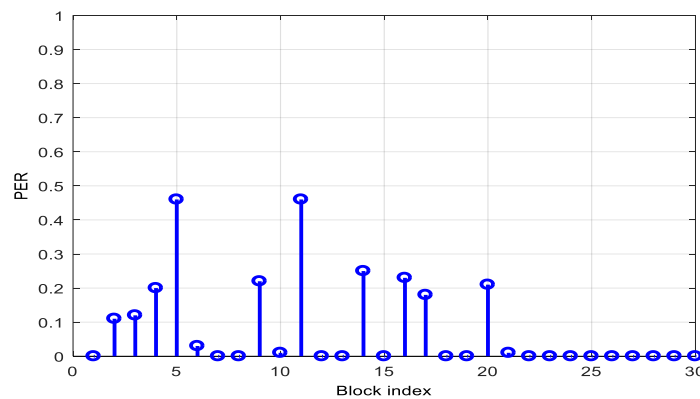
## RESULTS AND DISCUSSION

To evaluate the system performance, the Rush hour video sequence with a resolution of 720p is used. The video was encoded with a bit rate ( $V_{BR}$ ) of 4 Mbps. The video sequence comprises of 200 frames encoded at 25 frames per second, and I frames are sent every 5th and 25th frame intervals. The total number of NALUs is 2942 and encapsulated in 2942 RTP/UDP packets. The video quality is evaluated in terms of PSNR for different Raptor Q source block sizes ( $K = 100$  and  $K = 200$ ), Raptor Q code rates ( $CR = \{0.9, 0.8, 0.7\}$ ), I frame periods ( $I_{FP} = 5$  and  $I_{FP} = 25$ ), and MCS 9.

Figure 1 shows the received packet trace (a packet can be either lost or received correctly) at the video decoder for transmitting 2942 NALUs over WLANs using MCS 9. It is seen that packet loss is quite bursty (consecutive packets are lost). Using the received packet trace in Figure 1, the block error rates at the Raptor Q decoder can be calculated for different source block sizes as seen in Figure 2 and Figure 3 which present the PER in each source block for  $K=100$  and  $K=200$ . The total number of source block,  $NB$ , depends on the source block size,  $K$ , and the total number of NALUs,  $N_{NALU}$ , since it is calculated as  $NB = \lceil \frac{N_{NALU}}{K} \rceil$ , where  $\lceil x \rceil$  denotes the smaller integer greater than or equal to  $x$ . Therefore, the  $NB$  values calculated for  $K=100$  and  $K=200$  are 30 and 15 respectively. As seen in Figure 2 and Figure 3 that the peak PER in a source block reduces when higher source block size ( $K=200$ ) is used, i.e., the peak PER when  $K=100$  is 0.46 while for  $K=200$  it is 0.245. This means that the Raptor Q decoder need less repair symbols when the peak PER in a source block is small (higher source block size is used). Although, using higher source block size ( $K=200$ ) reduces the peak PER in a source block and hence the required repair symbols, it causes a constant longer Raptor Q encoding delay,  $D$ , which is calculated as  $D = (K.T.8) / V_{BR}$ , since the Raptor Q encoder waits to collect enough source packets (symbols) to form a source block consists of  $K$  source symbols each with  $T$  bytes. The Raptor Q decoder tries to recover the all source symbols in a source block which obviously depends on the PER in a source block and the Raptor Q code rate. If the decoder has enough repair symbols, then it is high likely to recover that source block and deliver all source packets to the video decoder otherwise only received source symbols (packets) will be delivered for that source block to the video decoder.



**Figure 1.** Received packet trace (1: lost packet, 0: received packet), MCS 9



**Figure 2.** PER per Raptor Q source block,  $K=100$

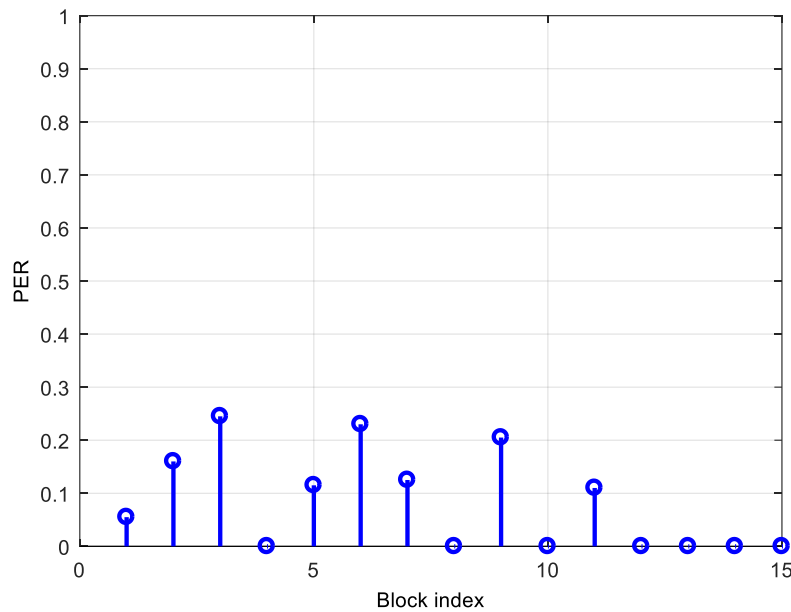


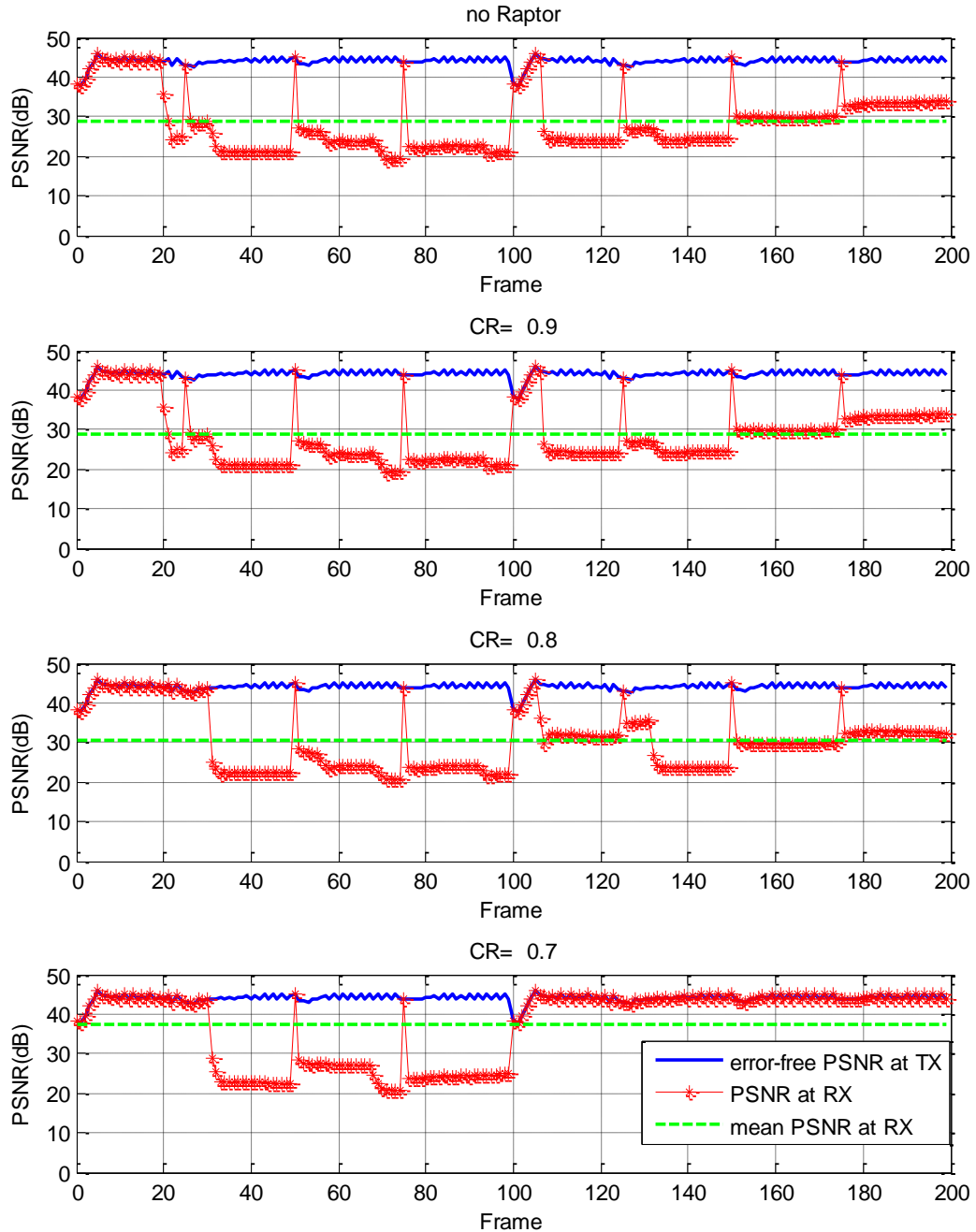
Figure 3. PER per Raptor Q source block,  $K=200$

Figure 4 - Figure 6 compare the video quality in terms of PSNR for different Raptor Q source block sizes ( $K = 100$  and  $K = 200$ ), Raptor Q code rates ( $CR = \{0.9, 0.8, 0.7\}$ ) and I frame periods ( $I_{FP} = 5$  and  $I_{FP} = 25$ ). In all figures, the blue line presents the error-free PSNR values per video frame at the transmitter (BS) which is used as an upper bound in order to evaluate the quality of the video for different parameters at the receiver. Green line shows the mean PSNR which is averaged over all video frames in order to make the comparisons easier.

It is seen in Figure 4 - Figure 6 that without AL-FEC (no Raptor represents this case) it is not possible to provide error free video multicast (the mean PSNR is around 10 dB and 30 dB for I frames periods of 5 and 25 respectively). However, using AL-FEC in multicast video streaming can significantly improve the received video quality, i.e., the mean PSNR increases from 10 dB to 44 dB (up to 34 dB improvement in the mean PSNR depending upon the I frame period).

When different source block sizes are compared in Figure 4 and Figure 5, where the I frame period is fixed to 25, it is seen that higher source block size ( $K=200$ ) provided much better performance than small source block size ( $K=100$ ) as explained above this is due to the fact that the PER in a source decreases with the increasing source block size. For example, for  $K=200$ , the  $CR=0.7$  can provide error free video multicasting, however, for  $K=100$  it does not. It should be noted that higher  $K$  causes longer delay thus it must be selected depending on the applications' QoS requirements since video applications cannot tolerate any delays and hence packets delayed beyond the applications' QoS requirements are considered as lost.





**Figure 4.** PSNR per frame for  $K=100$ , I frame period of 25

When comparing the video quality for different I frame periods, it is seen that using higher I frame period ( $I_{FP} = 25$ ) provides higher peak and mean PSNR values. Mean PSNRs for  $I_{FP} = 5$  and  $I_{FP} = 25$  are around 10 dB and 30 dB respectively, and peak PSNR values for  $I_{FP} = 5$  are zero for frames of 30-100 and 132-200 when no AL-FEC is implemented. For these frames when  $I_{FP} = 25$  is used the PSNR values are ranges between 20 dB to 33 dB but never reduced to zero. Thus, when I frame period of 25 is used the system can still provide some services unlike I frame period of 5. As seen in Figure 5 and Figure 6 that sending I frame frequently increases the probability of loss of the I frame. Therefore, when I frame is lost it is not possible to decode the P frames since P frames are predicted from I and P frames.

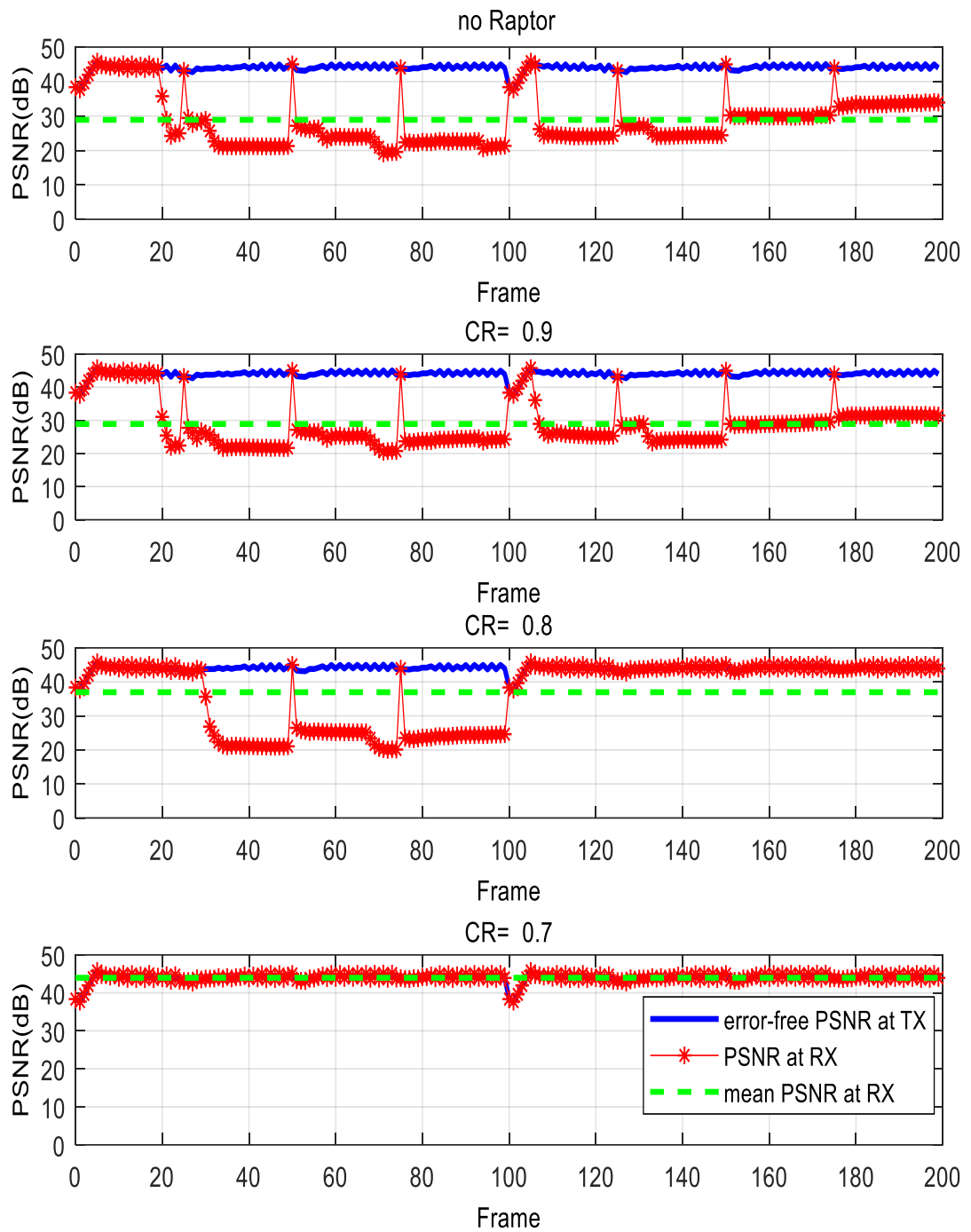
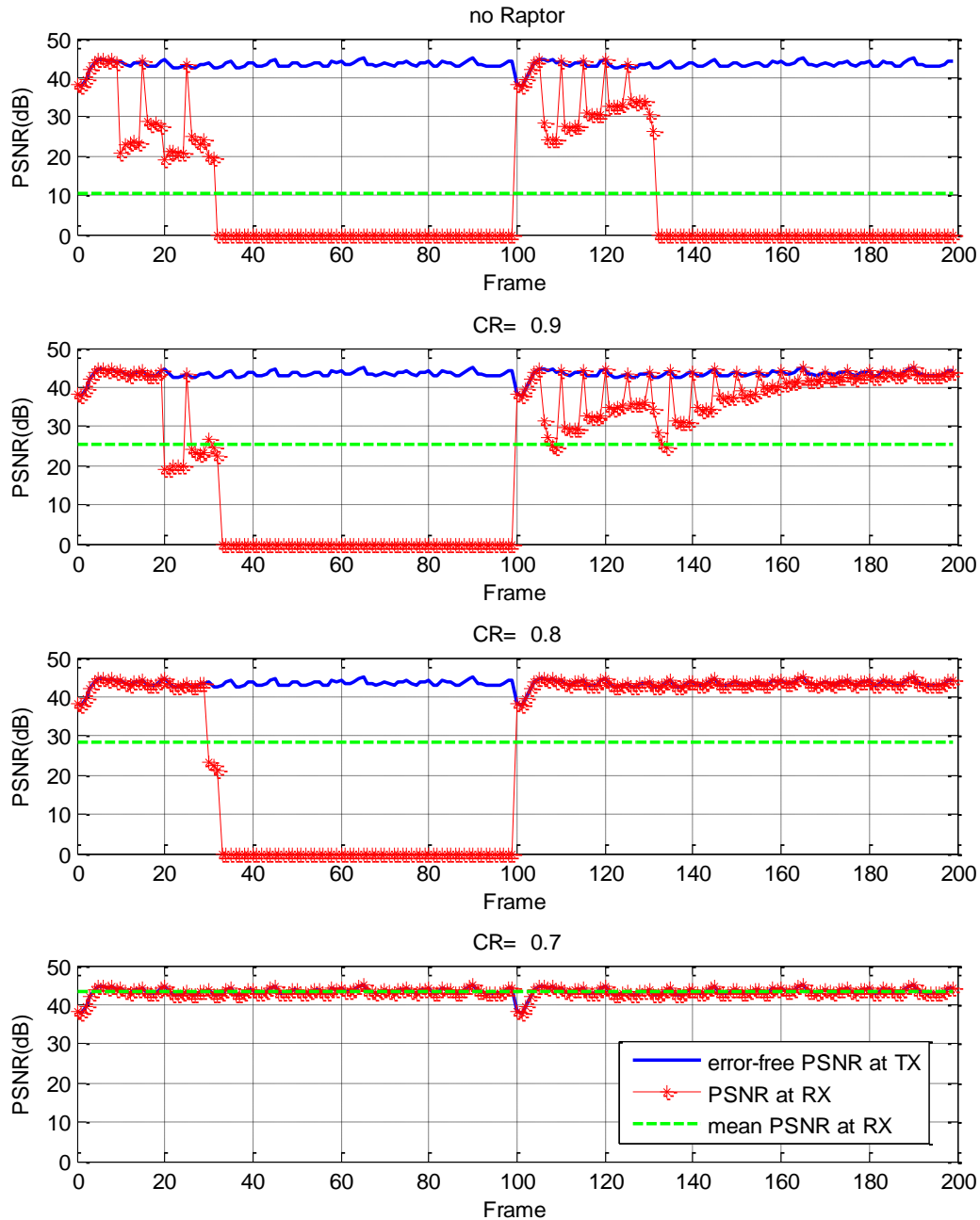


Figure 5. PSNR per frame for  $K=200$ , I frame period of 25

In Figure 3, it is observed that the source block index of 12-15 attain zero PER. However, in Figure 5 the PSNR values are ranging from 29 dB to 35 dB for the frames between 120-200. Although these frames are received error free due to the use of predictive coding, PER temporally propagates to adjacent frames and hence the calculated PSNRs are less than the reference PSNR values (blue line). These results suggest that for video multicasting the I frame must be transmitted less frequently in order to provide reliable and robust video streaming. Since, in multicast there is no feedback mechanism from the receiver, the transmitter cannot change the parameter when the video quality is poor.



**Figure 6.** PSNR per frame for  $K=200$ , I frame period of 5

## CONCLUSION

This paper presented a reliable wireless video multicast scheme over WLANs based on Raptor Q AL-FEC codes. Since different applications (video streaming or download delivery) have different QoS requirements, the system performance has to be evaluated and optimised for different parameters such as Raptor Q code rate, source block size, I frame period etc. Therefore, in this paper, an advanced end-to-end system level simulator was developed to investigate the video quality in terms of PSNR for different parameters. It was shown that without Raptor Q AL-FEC codes it is not possible to provide reliable video multicasting over WLANs. Further that 34 dB PSNR improvement can be achieved with AL-FEC codes. To further improve the performance, different I frame periods were also compared. It was observed that inserting I frames frequently results in poor video quality (low PSNR values) therefore I frames must be transmitted at longer intervals.

**REFERENCES**

- 3GPP TS 26.346 V8.0.0, 2008. Universal mobile telecommunications system (UMTS); multimedia broadcast/multicast service (MBMS); Protocols and codecs.
- Afzal J, Stockhammer T, Gasiba T, Xu W, 2006. System design options for video broadcasting over wireless networks. 3rd IEEE Consumer Communications and Networking Conference, Las Vegas, January 8-10, 2006, pp: 938-943.
- Chen MN, Lin CW, Chen YC, 2007. Adaptive error-resilience transcoding and fairness grouping for video multicast over wireless networks. IEEE International Communications Conference ICC, Glasgow, June 24-28, 2007, pp: 1661-1666.
- Choi M, Sun W, Koo J, Choi, S, Shin KG, 2014. Reliable video multicast over Wi-Fi networks with coordinated multiple APs. IEEE Conference on Computer Communications, Toronto, April 27- May 2, 2014, pp: 424-432.
- Erceg V, Schumacher L, Kyritsi P, et al., 2004. TGn Channel Models. IEEE Tech. Rep. 802.11- 03/940r4, May 10.
- Ferre P, 2006. Cross-Layer Analysis for Video Transmission over COFDM-based Wireless Local Area Networks. University of Bristol Ph.D. Thesis (Printed).
- H.264/AVC reference software, 2015. <http://iphome.hhi.de/suehring/tml/> (Date of access: 11 September 2015).
- Haratcherev I, Taal J, Langendoen K, Lagendijk R, Sips H, 2006. Optimized Video Streaming over 802.11 by cross-layer signalling. IEEE Communications Magazine, 40(1): 115-121.
- IEEE Std 802.11, 2012. International Standard for Information Technology –Telecommunications and information exchange between systems-Local and metropolitan area networks-Specific Requirements – Part 11: Wireless LAN Medium Access Control (MAC) and Physical Layer (PHY) specifications.
- ITU-T Recommendation H.264, 2009. Advanced Video Coding for Generic Audio visual Services. ISO/IEC 14496-10 (2009): Information Technology - Coding of Audio-visual Objects - Part 10: Advanced Video Coding.
- Ma J, Feng X, Liu Y, Tang B, 2005. Video multicast over WLAN. IEEE International Symposium on Communications and Information Technology, Beijing, October 12-14, 2005, pp: 1400-1403.
- Lee S, Chung K, 2008. Joint Quality and Rate Adaptation Scheme for Wireless Video Streaming. IEEE 22nd International Conference on Advanced Information Networking and Applications, Okinawa, March 25-28, 2008, pp:311-318.
- Samokhina M, Suwon K, Moklyuk K, Choi S, Seoul K, Heo J, 2008. Raptor code-based video multicast over IEEE 802.11 WLAN. Conference of Asia Pacific Wireless Communications Symposium, 2008.
- Shokrollahi A, 2006. Raptor codes. IEEE Transactions on Information Theory, 52(6): 2551–2567.
- Shokrollahi A., Luby M, 2011. Raptor Codes. Foundations and Trends in Communications and Information Theory, 6(3), 213–322.
- Stockhammer T, Hannuksela MM, Wiegand T, 2003. H.264/AVC in Wireless Environments. IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Technology, 13(7): 657–673.
- Van der Schaar M, Turaga D, 2007. Cross-layer optimization and retransmission strategies for delay sensitive multimedia transmission. IEEE Transaction on Multimedia, 9 (1):185-197.
- Wan L., Tsai S, Almgren M, 2006. A fading-insensitive performance metric for a unified link quality model. Wireless Communications and Networking Conference, Las Vegas, 3-6 April, 2006, pp: 2110-2114.
- Wiegand T, Sullivan G, Bjontegaard G, Luthra A, 2003. Overview of the H.264/AVC Video Coding Standard. IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Technology, 13(7): 560-576.

## Proportional-Integral Controller Design for Thermal Systems

Bilal ŞENOL<sup>1</sup>, Uğur DEMİROĞLU<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** This study proposes to tune proportional integral (PI) controllers for the stability and performance of thermal processes described by first order plus time delay (FOPTD) and second order plus time delay (SOPTD) plants. In addition to stability, parameters of the controllers are tuned to meet the desired gain crossover frequency and phase margin for each system. Design schemes of the controllers are clearly given and the results are applied on some plants provided from the literature. Illustrative examples are given to prove the method.

**Keywords:** Proportional integral controller, thermal systems, first order, second order, plus time delay.

### Termal Sistemler için Oransal-Integral Denetleyici Tasarımı

**ÖZET:** Bu çalışmada birinci derece zaman gecikmeli (FOPTD) ve ikinci derece zaman gecikmeli (SOPTD) modellerle ifade edilen termal sistemlerin kararlılık ve performansı için oransal integral (PI) denetleyicilerin elde edileme yöntemi önerilmiştir. Kararlılığa ek olarak, denetleyici parametreleri her bir sistem için arzu edilen kazanç kesim frekansı ve faz payı özelliklerini sağlamak üzere ayarlanmıştır. Denetleyici tasarım şeması açıkça verilmiştir ve sonuçlar literatürden elde edilmiş bazı modeller üzerinde uygulanmıştır. Yöntemi kanıtlamak için görsel örnekler verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Oransal integral denetleyici, termal sistem, birinci derece, ikinci derece, zaman gecikmeli.

<sup>1</sup> Bilal ŞENOL (Orcid ID: 0000-0002-3734-8807), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

<sup>2</sup> Uğur DEMİROĞLU (Orcid ID: 0000-0002-0000-8411), Fırat Üniversitesi, Bilgi İşlem Dairesi, Elazığ, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bilal ŞENOL, e-mail: bilal.senol@inonu.edu.tr



## INTRODUCTION

Thermal systems have many areas of implementation such as heat exchangers (Vasičkaninová and Bakošová, 2016; Vasičkaninová and M. Bakošová, 2012; Bakošová and J. Oravec, 2014), air conditioning (Khayyam, 2013), waste recovery (Perez et al., 2012; Hernandez et al., 2017), power systems (Powell et al., 2017), automotive (Sharif et al., 2016), modeling (Gabano and Pointot, 2011) etc. and therefore, their control is an important issue (Jalurina, 2007). As for other processes, stability of thermal systems can be denoted as the most significant matter.

Stability of thermal systems is investigated by numerous studies in the literature. For instance, a paper related to thermal stability of phase change materials is presented in (Rathod and Banerjee, 2013). Stability of SiC nanofluids is investigated in (Chen et al., 2017) and thermal stability of ionic liquid-based nanofluids is studied in (Liu et al., 2014). Ilyas et al. investigated the stability, rheology and thermal analysis of advanced cooling systems in (Ilyas et al., 2017). System operation stability of an organic ranking cycle is presented in (Hu et al., 2017). Thermal stability of specialized solar cells is implemented in (Zhao et al., 2016) and thermal stability of GaAs solar cells is practiced in (Sun et al., 2017). Robust stability of thermal systems is illustratively analyzed in (Matušů and Pekař, 2017) etc.

In recent studies, thermal systems are described by various models. This paper deals with thermal systems expressed with first order plus time delay (FOPTD) and second order plus time delay (SOPTD) transfer functions. Rashid et al. studied the performance analysis for a FOPTD thermal system in (Rashid et al., 2017). An artificial intelligence approach for FOPTD and SOPTD heat exchanger control can be found in (Jamal and Syahputra, 2016). A paper for various controller methodologies for FOPTD heat exchangers is given in (Pawar et al., 2015) and temperature control of a thermal plant described by FOPTD transfer function is presented in (Padhee, 2014). Robust stability of a FOPTD heat exchanger is studied in (Vasičkaninová and Bakošová, 2016). A study related to fractional order implementation of a FOPTD thermal plant is in (Macias and Sierociuk, 2012) and control of temperature uniformity is realized in (He et al., 2014).

Stability of systems are mostly ensured by controllers thus various types of controllers are implemented for the stability of various types of plants. As a form of the PID controller, this paper is interested in PI controllers which is widely used in industrial processes thus, tuning of PI controller parameters is a critical issue. There can be listed numerous studies on PI tuning in the literature. For instance, Miao et al. optimized PI parameters for different performance criteria in (Miao et al., 2017). A comparative study of cascaded PI-PD controllers applied on a coupled tank system can be found in (Kar and Roy, 2018). Onat et al. presented a PI tuning method for FOPTD plants in (Onat et al., 2012). Studies on the similar direction to this paper can also be found. (Fung et al., 1998; Ho et al., 1995; Cokmez et al., 2018). Main contribution of the method in this paper from existing studies is the direct analytical approach to calculate the controller parameters. The parameters are obtained analytically, with no iterations.

This paper is focused on parameter tuning of PI controllers for the stability and performance of thermal plants described by FOPTD and SOPTD transfer functions. PI controller is tuned considering some gain crossover frequency and phase margin requirements. Gain and phase specifications are inspired from Bode's ideal transfer function (Barbosa et al., 2004). PI controller design for both FOPTD and SOPTD plants are explicated and the results are illustratively given.

Organization of this paper is as follows. Section II briefly represents PI controllers and FOPTD and SOPTD plants. Design procedure of PI controllers is clarified in section III. Section IV gives illustrative examples and conclusions are in section V.

## MATERIALS AND METHODS

The system to be controlled in this paper is illustrated in Fig. 1.

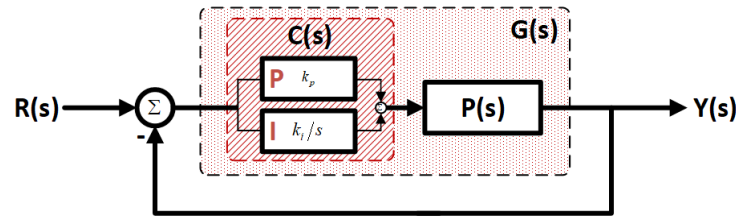


Fig. 1. Diagram of the closed loop system.

Considering Fig. 1, system transfer function and its frequency response can be written in the following forms.

$$G(s) = C(s)P(s) \quad (1)$$

$$G(j\omega) = C(j\omega)P(j\omega). \quad (2)$$

This paper proposes a method to provide the following design specifications for FOPTD and SOPTD systems with PI controllers. Suppose that the phase crossover frequency of the system is  $\omega_c$  and the phase margin is  $\phi_m$ . Then, gain specification of the system is,

$$|G(j\omega_c)| = 1. \quad (3)$$

Similarly, phase margin specification is,

$$\angle G(j\omega_c) = \phi_m - \pi. \quad (4)$$

Let us now define the controller and the plants. A proportional integral controller has the following notation in the literature.

$$C(s) = k_p + \frac{k_i}{s} = \frac{k_p s + k_i}{s} \quad (5)$$

Substituting  $s = j\omega$  in Eq. 5, we can obtain its frequency response.

$$C(j\omega) = k_p + \frac{k_i}{j\omega} = k_p - j\frac{k_i}{\omega} \quad (6)$$

Magnitude and the phase of the controller respectively are,

$$|C(j\omega)| = \sqrt{k_p^2 + \left(-\frac{k_i}{\omega}\right)^2} = \sqrt{\frac{k_i^2 + k_p^2 \omega^2}{\omega^2}} \quad (7)$$

$$\angle C(j\omega) = \arctan\left(\frac{-\frac{k_i}{\omega}}{k_p}\right) = -\arctan\left(\frac{k_i}{k_p \omega}\right) \quad (8)$$

The reason why a PI controller is considered in this paper is that this approach is based on obtaining two frequency specifications given in Eq. 3 and Eq. 4. As the PI controller has two parameters which are  $k_p$  and  $k_i$ , it would be convenient to solve two equations of two unknown parameters. PI controller defined above will be implemented for FOPTD and SOPTD plants in this paper. This procedure is given below.

### FOPTD Plants

The first order plus time delay plant discussed in this paper is given in the following form.

$$P_1(s) = \frac{K}{Ts+1} e^{-Ls} \quad (9)$$

System transfer function can be obtained by the following notation.

$$G_1(s) = C(s)P_1(s) \quad (10)$$

Considering the gain and phase specifications in Eq. 3 and Eq. 4, following theorem is valid for the coefficients of the PI controller.

**Theorem 1:** Following equations of  $k_p$  and  $k_i$  can be used to obtain the parameters of the proportional integral controller to satisfy the gain and phase specifications for FOPTD systems.

$$k_p = \pm \frac{\sqrt{1+T^2\omega_c^2}}{K\sqrt{1+\tan(\phi_m+L\omega_c+\arctan(T\omega_c))^2}} \quad (11)$$

$$k_i = \mp \frac{\omega_c\sqrt{1+T^2\omega_c^2}\tan(\phi_m+L\omega_c+\arctan(T\omega_c))}{K\sqrt{1+\tan(\phi_m+L\omega_c+\arctan(T\omega_c))^2}} \quad (12)$$

**Proof:** Considering Eq. 9, frequency response of the FOPTD plant can be written as,

$$\begin{aligned} P(j\omega) &= \frac{K}{T(j\omega)+1} e^{-L(j\omega)} = \frac{K}{1+jT\omega} e^{-jL\omega} \\ &= |P(j\omega)| e^{j\angle P(j\omega)} = \sqrt{\frac{K}{1+T^2\omega^2}} e^{-j(\arctan(T\omega)+L\omega)} \end{aligned} \quad (13)$$

Then, magnitude and phase of Eq. 13 are,

$$|P_1(j\omega)| = \sqrt{\frac{K}{1+T^2\omega^2}} \quad (14)$$

$$\angle P_1(j\omega) = -\arctan(T\omega) - L\omega. \quad (15)$$

Considering Eq. 6 and Eq. 13, frequency response of the system can be obtained.

$$G_1(j\omega) = C(j\omega)P_1(j\omega) \quad (16)$$

Thus, magnitude and phase of the system are,

$$|G_1(j\omega_c)| = |C(j\omega_c)||P_1(j\omega_c)| = \sqrt{\frac{k_i^2+k_p^2\omega_c^2}{\omega_c^2}} \sqrt{\frac{K}{1+T^2\omega_c^2}}, \quad (17)$$

$$\angle G_1(j\omega_c) = \angle C(j\omega_c) + \angle P_1(j\omega_c) = -\arctan\left(\frac{k_i}{k_p\omega_c}\right) - \arctan(T\omega_c) - L\omega_c. \quad (18)$$

Considering the magnitude and phase specifications in Eq. 3 and Eq. 4,  $k_p$  and  $k_i$  of the FOPI controller are found as given in Eq. 11 and Eq. 12.  $\square$

### SOPTD Plants

Following description of the SOPTD plant is implemented in this paper.

$$P_2(s) = \frac{K}{(T_1s+1)(T_2s+1)} e^{-Ls} \quad (19)$$

Thus, following system is obtained.

$$G_2(s) = C(s)P_2(s) \quad (20)$$

Then, following theorem holds.

**Theorem 2:** Following equations of  $k_p$  and  $k_i$  can be used to obtain the parameters of the proportional integral controller to satisfy the gain and phase specifications for SOPTD systems.

$$k_p = \pm \frac{\sqrt{1+T_1^2\omega_c^2}\sqrt{1+T_2^2\omega_c^2}}{K\sqrt{1+\tan\left(\phi_m+L\omega_c+\arctan\left(\frac{K(T_1+T_2)\omega_c}{K-KT_1T_2\omega_c^2}\right)\right)^2}} \quad (21)$$

$$k_i = \mp \frac{\omega_c\sqrt{1+T_1^2\omega_c^2}\sqrt{1+T_2^2\omega_c^2}\tan\left(\phi_m+L\omega_c+\arctan\left(\frac{K(T_1+T_2)\omega_c}{K-KT_1T_2\omega_c^2}\right)\right)}{K\sqrt{1+\tan\left(\phi_m+L\omega_c+\arctan\left(\frac{K(T_1+T_2)\omega_c}{K-KT_1T_2\omega_c^2}\right)\right)^2}} \quad (22)$$

**Proof :** According to Eq. 19, frequency response of the SOPTD plant can be written as,

$$\begin{aligned} P_2(j\omega) &= \frac{K}{(T_1(j\omega)+1)(T_2(j\omega)+1)} e^{-L(j\omega)} = \frac{K}{(1+jT_1\omega)(1+jT_2\omega)} e^{-jL\omega} \\ &= \left( \frac{K-KT_1T_2\omega^2}{(1+T_1^2\omega^2)(1+T_2^2\omega^2)} + j \left( -\frac{K(T_1+T_2)\omega}{(1+T_1^2\omega^2)(1+T_2^2\omega^2)} \right) \right) e^{-jL\omega} \\ &= |P(j\omega)| e^{j\angle P(j\omega)} = \sqrt{\frac{K^2}{(1+T_1^2\omega^2)(1+T_2^2\omega^2)}} e^{-j\left(\arctan\left(\frac{K(T_1+T_2)\omega}{K-KT_1T_2\omega^2}\right)+L\omega\right)} \end{aligned} \quad (23)$$

Thus, magnitude and phase of the SOPTD plant is,

$$|P(j\omega)| = \sqrt{\frac{K^2}{(1+T_1^2\omega^2)(1+T_2^2\omega^2)}} \quad (24)$$

$$\angle P(j\omega) = -\arctan\left(\frac{K(T_1+T_2)\omega}{K-KT_1T_2\omega^2}\right) - L\omega \quad (25)$$

Frequency response of the system with FOPI controller and the SOPTD plant is written in the following notion.

$$G_2(j\omega) = C(j\omega)P_2(j\omega) \quad (26)$$

Magnitude and phase of the system are given as follows.

$$|G(j\omega_c)| = |C(j\omega_c)||P(j\omega_c)| = \sqrt{\frac{k_i^2+k_p^2\omega_c^2}{\omega_c^2}} \sqrt{\frac{K^2}{(1+T_1^2\omega_c^2)(1+T_2^2\omega_c^2)}} \quad (27)$$

$$\angle G(j\omega_c) = \angle C(j\omega_c) + \angle P(j\omega_c) = -\arctan\left(\frac{k_i}{k_p\omega_c}\right) - \arctan\left(\frac{K(T_1+T_2)\omega_c}{K-KT_1T_2\omega_c^2}\right) - L\omega_c \quad (28)$$

Considering the magnitude and phase specifications in Eq. 3 and Eq. 4,  $k_p$  and  $k_i$  of the FOPI controller are found as given in Eq. 21 and Eq. 22.  $\square$

Now, the PI controller can be implemented for FOPTD and SOPTD thermal plants with illustrative examples.

## RESULTS AND DISCUSSION

This section presents three examples to prove the proposed method. First example is a SOPTD transfer function of a shell-and-tube exchanger provided from (Vasičkaninová and Bakošová, 2016). More information about the structure can be found in (Vasičkaninová and M. Bakošová, 2012; Bakošová and J. Oravec, 2014).

**Example 1:** Consider the following SOPTD plant of a shell-and-tube heat exchanger where petroleum is heated by hot water passing through a copper tube.

$$P_1(s, K, T, \Theta) = \frac{K}{(Ts+1)^2} e^{-\Theta s} = \frac{53500}{(25s+1)^2} e^{-1.5s} \quad (29)$$

Desired phase crossover frequency is  $\omega_{gc} = 0.01 \text{ rad/sec}$  and the phase margin is  $\phi_m = 45^\circ$ . Replacing the unknown variables in Eq. 21 and Eq. 22, the PI controller is obtained as,

$$C_1(s) = -5.4968 \times 10^{-6} + \frac{1.9084 \times 10^{-7}}{s} \quad (30)$$

Fig. 2 shows the Bode diagram of the SOPTD plant in Eq. 29 controlled by the PI controller in Eq. 30.

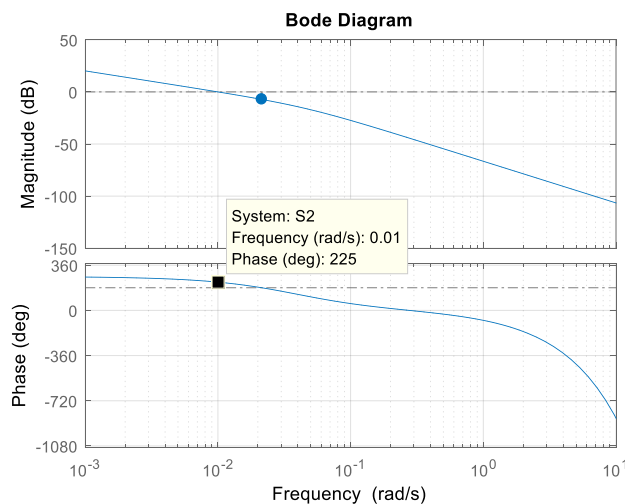


Fig. 2. Bode diagram of the SOPTD plant in Eq. 29 controlled by the PI controller in Eq. 30.

It can be seen clearly in the figure that desired phase crossover frequency and phase margin is satisfied successfully. For the stability check, Fig. 3 shows the step response of the closed loop controlled system. The PI controller obtained in this case is a non-minimum phase one as seen in Eq. 30. Therefore, the step response moves in the opposite direction at first and then, goes through the reference value. Fig. 4 illustrates the pole-zero map.



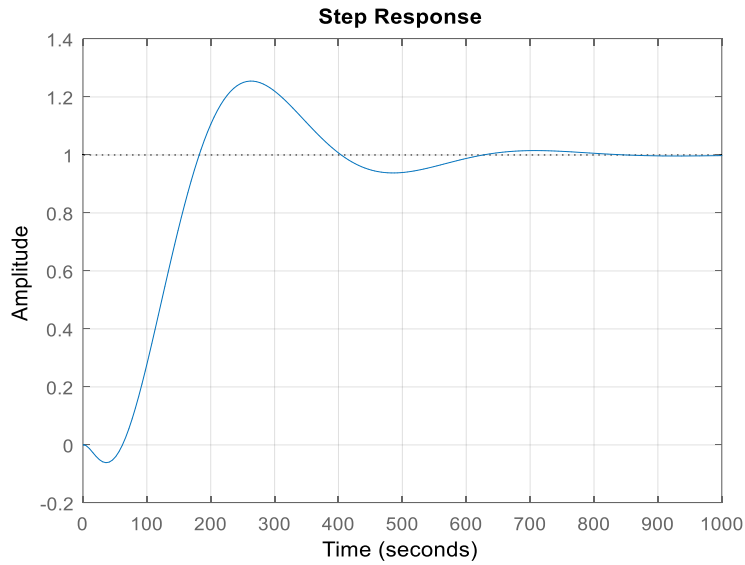


Fig. 3. Step response of the controlled system  $C_1(s)P_1(s)$ .

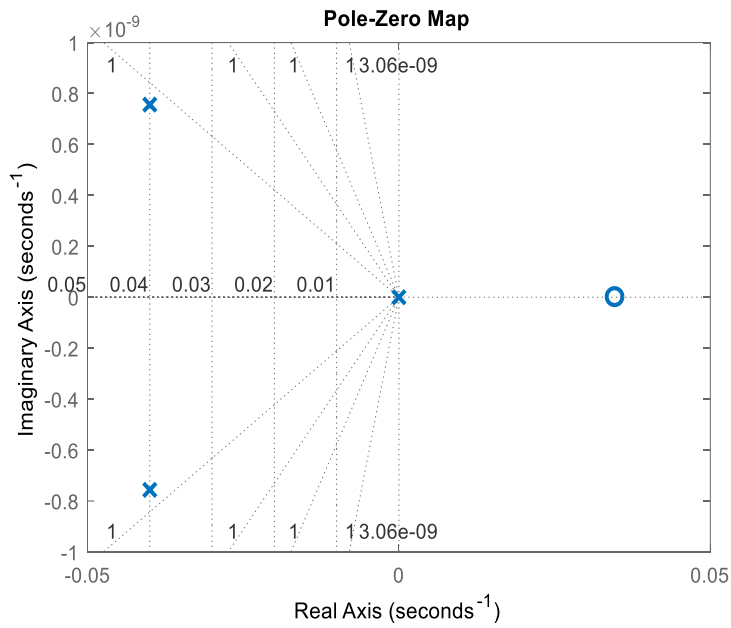


Fig. 4. Pole-zero map for the system  $C_1(s)P_1(s)$ .

Now, let us consider the phase crossover frequency as  $\omega_{gc} = 0.05 \text{ rad/sec}$  and the phase margin as  $\phi_m = 30^\circ$ . Then, the PI controller is obtained as,

$$C_2(s) = 3.5 \times 10^{-5} + \frac{1.63 \times 10^{-6}}{s} \tag{31}$$

Bode diagram of the controlled system of the plant in Eq. 29 with the controller in Eq. 31 is given in Fig. 5 and step response of the closed loop system is illustrated in Fig. 6. Also the pole zero map for  $C_2(s)P_1(s)$  is given in Fig. 7. Again, the frequency response of the controlled system satisfies desired phase specifications and the system is stable with the PI controller.

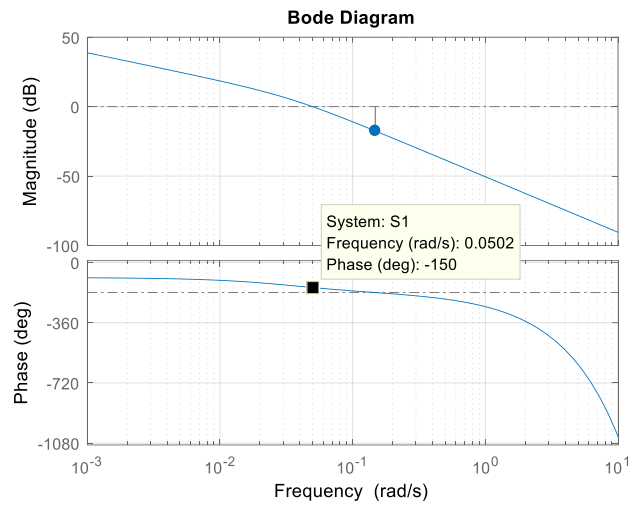


Fig. 5. Bode diagram of the SOPTD plant in Eq. 29 controlled by the PI controller in Eq. 31.

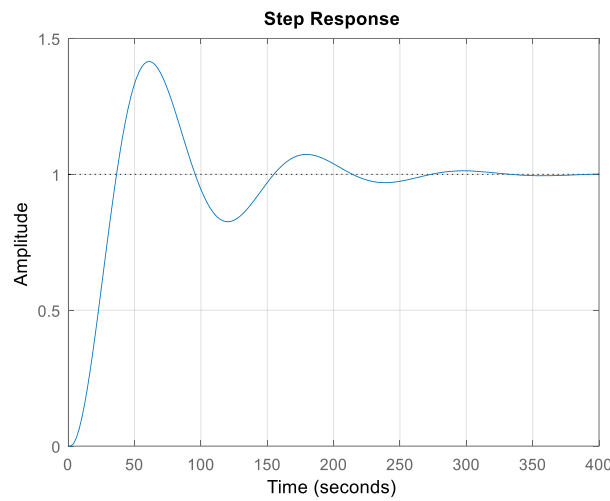


Fig. 6. Step response of the controlled system  $C_2(s)P_1(s)$ .

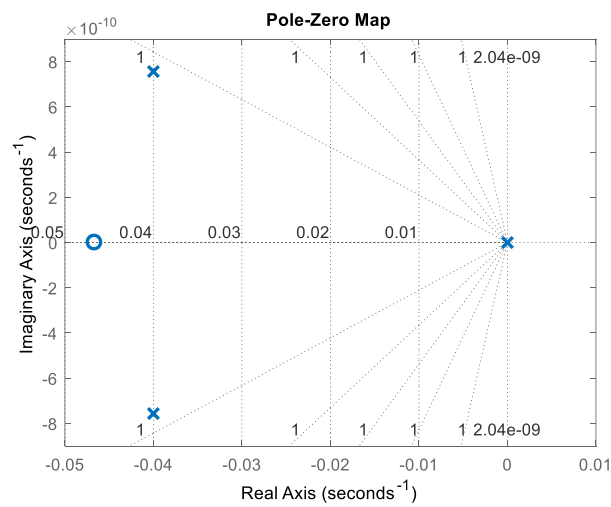


Fig. 7. Pole-zero map for the system  $C_2(s)P_1(s)$ .

Consequently, efficiency of the proposed method is proved on a SOPTD thermal plant. Let us consider a FOPTD thermal plant of a infrared heater.

**Example 2:** Consider the FOPTD plant of a ceramic infrared heater with the nominal value of K in (Shekher et al., 2016).

$$P_2(s) = \frac{4.08}{140s + 1} e^{-7s} \quad (32)$$

The phase crossover frequency is desired to be  $\omega_c = 0.02 \text{ rad/sec}$  and the phase margin is desired to be  $\phi_m = 30^\circ$ . Then following PI controller is obtained using the formulations in Eq. 11 and Eq. 12.

$$C_3(s) = 0.201 + \frac{0.00371}{s} \quad (33)$$

Fig. 8 is the Bode plot of the plant in Eq. 32 controlled with the controller in Eq. 33. It is clear that the system has a phase margin of  $30^\circ$  at the phase crossover frequency  $\omega_c = 0.02 \text{ rad/sec}$ . Stability of the system can be verified by the closed loop step response given in Fig. 9 and the pole-zero map in Fig. 10.

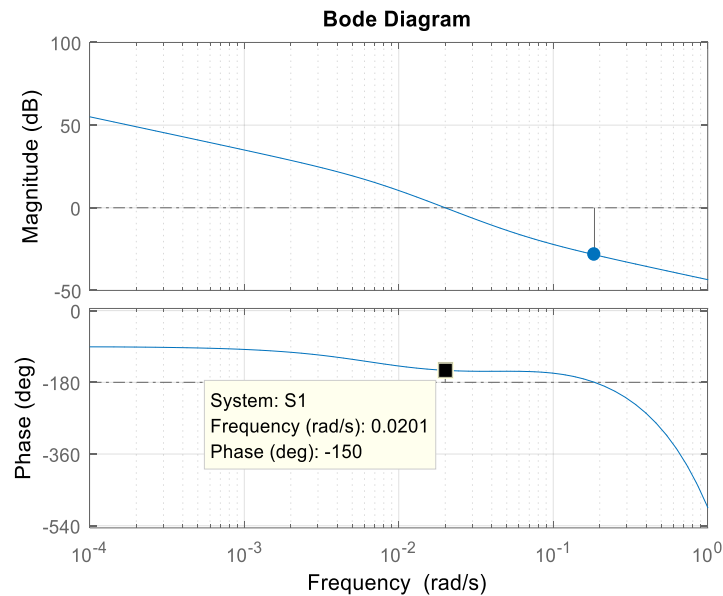


Fig.8. Bode plot of the plant in Eq. 32 controlled with the controller in Eq. 33.

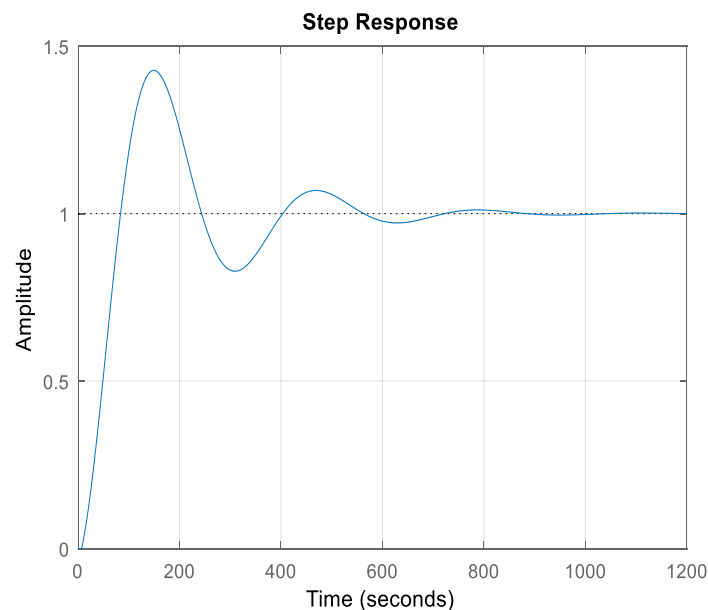


Fig. 9. Step response of the controlled system in Example 2.

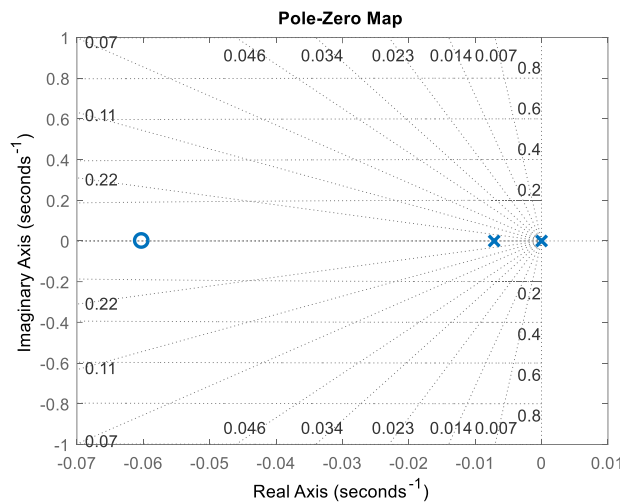


Fig. 10. Pole-zero map of the system in Example 2.

We can change the phase margin in an interval and check the performance and the stability. Table 1 lists the parameters of the PI controller found for the variations of  $\phi_m \in [30^\circ, 60^\circ]$  with the increment steps of  $5^\circ$  at  $\omega_c = 0.02 \text{ rad/sec}$ .

**Table 1.** PI controller parameters for variations of the phase margin.

$\phi_m$	$30^\circ$	$35^\circ$	$40^\circ$	$45^\circ$	$50^\circ$	$55^\circ$	$60^\circ$
$k_p$	0.23	0.289	0.346	0.401	0.452	0.5	0.545
$k_i$	0.0138	0.0134	0.0128	0.0122	0.0114	0.0106	0.00968

Bode diagrams and closed loop step responses of the plant in Eq. 32 with the controllers listed in Table 1 are respectively given in Fig.11 and Fig. 12. It is seen that all 7 systems are stable and satisfy desired phase specification.

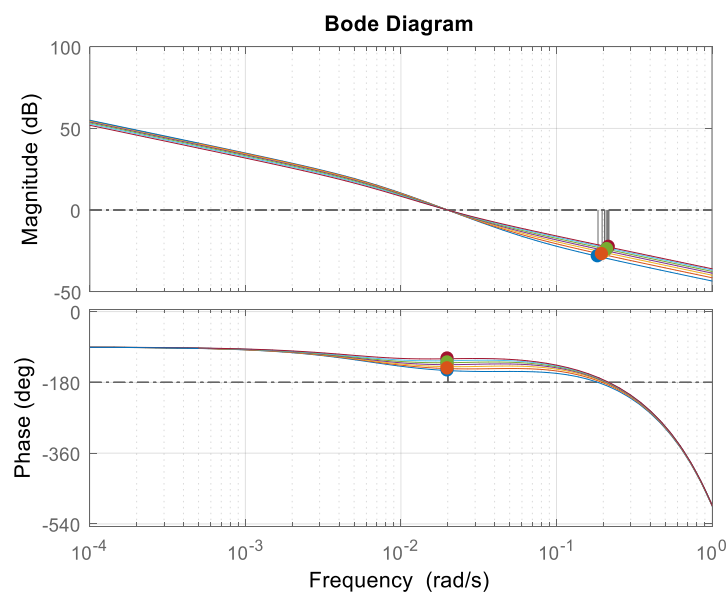


Fig. 11. Bode diagrams of the plant in Eq. 32 with the controllers in Table 1.

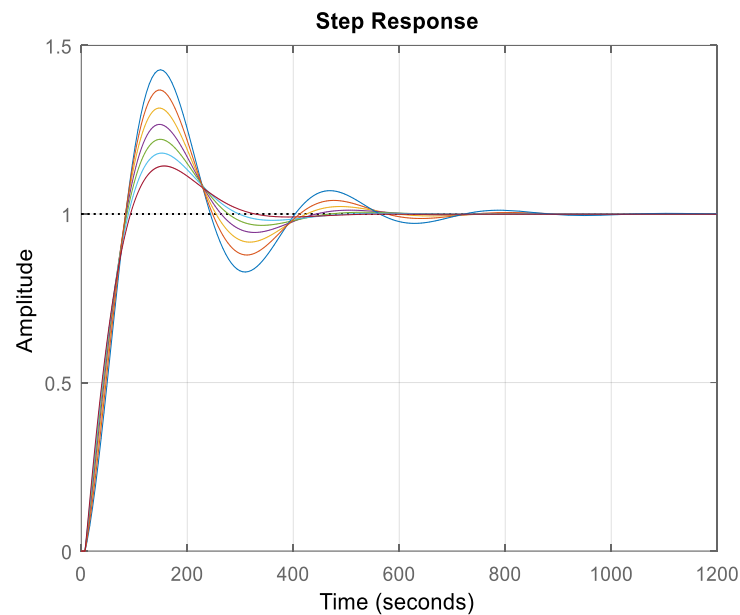


Fig. 12. Step responses of the plant in Eq. 32 with the controllers in Table 1.

## CONCLUSION

Main motivation of this paper lies on PI controller design for stability and performance of thermal plants described by FOPTD and SOPTD transfer functions. PI controller is tuned considering some phase crossover frequency and phase margin requirements. Gain and phase specifications are inspired from Bode's ideal transfer function. PI controller design for both FOPTD and SOPTD plants are explicated and the results are illustratively given. The results show that the desired frequency specifications are successfully achieved. By tuning the phase margin, tolerance of the system to avoid instability can easily be changed. Thus, the method can have direct effect on the stability of the mentioned systems. Main contribution of the method in this paper is the analytical approach to calculate the controller parameters. As well as analytical methods in the literature, optimization techniques are considerably used in frequency domain controller tuning. Advantage of the method in this paper is the direct analytical calculation formulas which bring reliability and simplicity. The method can be extended for more performance and robustness specifications in future works.

## REFERENCES

- Bakošová M, Oravec J, 2014. Robust model predictive control for heat exchanger network. *Applied Thermal Engineering* 73 (1): 924-930.
- Barbosa RS, Machado JAT, Ferreira LM, 2004. Tuning of PID controllers based on Bode's ideal transfer function. *Nonlinear Dynamics* 38: 305-321.
- Chen W, Zou C, Li X, Li L, 2017. Experimental investigation of SiC nanofluids for solar distillation system: Stability, optical properties and thermal conductivity with saline water-based fluid. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 107: 264-270.
- Cokmez E, Atiç S, Peker F, Kaya I, 2018. Fractional-order PI Controller Design for Integrating Processes Based on Gain and Phase Margin Specifications. *IFAC-PapersOnLine* 51 (4): 751-756.
- Fung H, Wang Q, Lee T, 1998. PI Tuning in Terms of Gain and Phase Margins. *Automatica* 34 (9): 1145-1149.
- Gabano JD, Poinot T, 2011. Fractional modelling and identification of thermal systems, *Signal Processing* 91 (3): 531-541.



- He W, Xu G, Shen R, 2014. Control of temperature uniformity in the temperature chamber with centrifugal acceleration. *Journal of Process Control* 24 (12): 1-6.
- Hernandez A, Desideri A, Gusev S, Ionescu CM, Van Den Broek M, Quoilin S, Lemort V, De Keyser R, 2017. Design and experimental validation of an adaptive control law to maximize the power generation of a small-scale waste heat recovery system. *Applied Energy* 203: 549-559.
- Ho WK, Hang CC, Cao LS, 1995. Tuning of PID controllers based on gain and phase margin specifications. *Automatica* 31 (3): 497-502.
- Hu K, Zhu J, Zhang W, Liu K, Lu X, 2017. Effects of evaporator superheat on system operation stability of an organic Rankine cycle. *Applied Thermal Engineering* 111: 793-801.
- Ilyas SU, Pendyala R, Narahari M, Susin L, 2017. Stability, rheology and thermal analysis of functionalized alumina-thermal oil-based nanofluids for advanced cooling systems. *Energy Conversion and Management* 142: 215-229.
- Jaluria Y, 2007. *Design and Optimization of Thermal Systems*. CRC Press, Boca Raton-USA.
- Jamal A, Syahputra R, 2016. Heat Exchanger Control Based on Artificial Intelligence Approach. *International Journal of Applied Engineering Research* 11 (16): 9063-9069.
- Kar B, Roy PJ, 2018. A Comparative Study Between Cascaded FOPI-FOPD and IOPI-IOPD Controllers Applied to a Level Control Problem in a Coupled Tank System. *Control Autom Electr Syst* 29 (3): 340-349.
- Khayyam H, 2013. Adaptive intelligent control of vehicle air conditioning system. *Applied Thermal Engineering* 51 (1): 1154-1161.
- Liu J, Wang F, Zhang L, Fang X, Zhang Z, 2014. Thermodynamic properties and thermal stability of ionic liquid-based nanofluids containing graphene as advanced heat transfer fluids for medium-to-high-temperature applications. *Renewable Energy* 63: 519-523.
- Macias M, Sierociuk D, 2012. Fractional order calculus for modeling and fractional PID control of the heating process. 13th International Carpathian Control Conference, Podbanské, Slovakia,
- Matušů R, Pekař L, 2017. Robust stability of thermal control systems with uncertain parameters: The graphical analysis examples. *Applied Thermal Engineering* 125: 1157-1163.
- Miao Z, Han T, Dang J, Ju M, 2017. FOPI/PI controller parameters optimization using PSO with different performance criteria. IEEE 2nd Information Technology, Networking, Electronic and Automation Control Conference, Chengdu, China.
- Onat C, Hamamci SE, Obuz S, 2012. A Practical PI Tuning Approach For Time Delay Systems. *IFAC Proceedings* 45 (14): 102-107.
- Padhee S, 2014. Controller design for temperature control of heat exchanger system: simulation studies. *WSEAS Transaction on System and Control* 9: 485-491.
- Pawar SN, Majumder K, Patre BM, Chile RH, 2015. Comparison of PID Controller Tuning Methods for Shell and Tube Type Heat Exchanger System. 2015 Indian Control Conference, Chennai, India.
- Peralez J, Tona P, Sciarretta A, Dufour P, Nadri M, 2012. Towards model-based control of a steam Rankine process for engine waste heat recovery. 2012 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, Seoul.
- Powell KM, Rashid K, Ellingwood K, Tuttle J, Iverson BD, 2017. Hybrid concentrated solar thermal power systems: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80: 215-237.
- Rashid ARM, Siddikhan PM, Selvakumar C, Suresh M, 2017. The performance analysis of PID controller with setpoint filter and anti-integral Windup for a FOPDT thermal process. 2017 Third International Conference on Sensing, Signal Processing and Security, Chennai, India.
- Rathod MK, Banerjee J, 2013. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18: 246-258.
- Sharif MZ, Azmi WH, Redhwan AAM, Mamat R, 2016. Investigation of thermal conductivity and viscosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PAG nanolubricant for application in automotive air conditioning system. *International Journal of Refrigeration* 70: 93-102.
- Shekher V, Gupta VS, Saroha S, 2016. Analysis of Fractional order PID controller for Ceramic Infrared Heater. *International Journal of Engineering Development and Research* 4 (1): 43-52.

- Vasičkaninová A, Bakošová M, 2012. Robust control of heat exchangers. Chemical Engineering Transactions 29: 1363-1368.
- Vasičkaninová A, Bakošová M, 2016. Robust controller design for a heat exchanger using  $\mathcal{H}_2$ ,  $\mathcal{H}_\infty$ ,  $\mathcal{H}_2/\mathcal{H}_\infty$ , and  $\mu$ -synthesis approaches. Acta Chimica Slovaca 9 (2): 184-193.
- Y. Sun, Faucher J, Jung D, Vaisman M, McPheeters C, Sharps P, Perl E, Simon J, Steiner M, Friedman D, Lee ML, 2017. Thermal stability of GaAs solar cells for high temperature applications. IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference, Washington, DC, USA.
- Zhao W, Qian D, Zhang S, Li S, Inganäs O, Gao F, Hou J, 2016. Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability. Advanced Materials 28: 4734-4739.

## Yüzeysel Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Grafen Kaplanmış Gümüş Yüzeyin Yansıtma ve Islatılabilirlik Özelliklerinin İncelenmesi

Muhammed Emre AYHAN<sup>1</sup>, Bahri GÜR<sup>2</sup>

**ÖZET:** Malzemelerin yüzey özelliklerinin korunmasında grafen kritik bir nanomalzeme vazifesi görmektedir. Özellikle kimyasal olarak reaktif davranan metal yüzeylerin korozyon dirençlerinin artırılması endüstriyel uygulamalarda önem arz etmektedir. Yapılan çalışmalar pürüzsüz bir atomik yapıya sahip, kimyasal olarak inert, mekanik ve termal kararlılığa sahip olan grafen filmlerin üstün bir korozyon ve oksidasyon bariyeri görevi gördüğünü ispatlamıştır. Gümüş metali, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ile beraber bütün metaller içerisinde en yüksek yansıtma kabiliyeti başta olmak üzere, yüzey plazmon rezonansı gibi birçok üstün optik özelliklere sahip olan bir metaldir. Atmosfer ortamında gümüş her ne kadar oksitlenmeye de havada bulunan kükürt içerikli gazlar sebebiyle gümüş yüzeyinde gümüş sülfür (Ag<sub>2</sub>S) tabakası oluşur ve kararmalar meydana gelir. Oluşan bu tabaka elektriksel, optik ve ıslatılabilirlik gibi yüzey özelliklerini olumsuz etkiler. Bu çalışmada optik ve elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan gümüş yüzeylerin kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle sentezlenmiş grafen ile kaplanmasının yüzey özelliklerine etkisi, özellikle de ıslatılabilirlik ve yansıtma özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada Ag altlık üzerine büyütülen birkaç tabakalı grafen filmlerin temas açıları 96.7° olarak tespit edilmiştir. Yapılan yüzey kaplamaları taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM) ve Raman spektroskopisi çalışmaları ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** grafen, ıslatılabilirlik, kimyasal buhar biriktirme, optik yansıtma

### Investigation of Reflection and Wettability Properties of Graphene Coated Silver Surface by Chemical Vapor Deposition Method

**ABSTRACT:** Graphene acts as a critical nanomaterial in preserving the surface properties of the materials. It is especially important to increase the corrosion resistance of chemically reactive metal surfaces in industrial applications. Studies have shown that graphene films with a smooth atomic structure, chemically inert, mechanical and thermal stability act as a superior corrosion and oxidation barrier. Silver metal is a metal with many superior optical properties such as surface plasmon resonance, with the highest reflectivity among all metals, together with its high electrical and thermal conductivity. Although silver does not oxidize in the atmosphere, due to the sulfur-containing gases in the air, silver sulfur (Ag<sub>2</sub>S) layer forms on the silver surface and darkens. This layer adversely affects surface properties such as electrical, optical and wettability. In this study, the effect of coating with graphene synthesized by chemical vapor deposition of silver surfaces commonly used in optical and electronic applications on surface properties, especially on wettability and reflectivity properties were investigated. In this study, the contact angles of few layers graphene films grown on Ag substrate were determined as 96.7°. Fabricated surface coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy.

**Keywords:** graphene, wettability, chemical vapor deposition, optical reflectivity

<sup>1</sup> Muhammed Emre AYHAN (Orcid ID: 0000-0003-2324-6858), Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, Türkiye

<sup>2</sup> Bahri GÜR (Orcid ID: 0000-0003-0579-6354) Biyokimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Muhammed Emre AYHAN; e-mail: meayhan@erbakan.edu.tr

## GİRİŞ

İki boyutlu (2B) sistemlerin özellikleri üzerine çalışmamıza imkân sağlayan nanomalzemelerin başında bir atom kalınlığında ve bal peteği şeklindeki altıgen kristal yapıya sahip grafen gelmektedir. Grafenin üstün ve kendine has elektronik, mekanik, optik ve kimyasal özellikleri düşünülerek transistörler, optik lazerler, geçirgen elektrotlar, nano elektro-mekanik sistemler, hidrojen depolama sistemleri gibi birçok alanda araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde grafen çok farklı şekillerde fiziksel ve kimyasal yöntemlerle üretilebilmektedir. 2010 yılı Nobel fizik ödülünü alan Konstantin Novoselov ve arkadaşlarının buldukları eksfoliasyon da denilen, mikromekanik olarak yüksek kaliteye sahip pirolitik grafit (HOPG) tabakalarının ayrıştırılması, kimyasal olarak ayrıştırılmış grafen oksidin indirgenmesi, silisyum karbür (SiC) üzerine epitaksiyel büyütme, kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmıştır (Novoselov ve ark., 2005, Berger ve ark., 2006, Stankovich ve ark., 2006, Yu ve ark., 2008, Kim ve ark., 2009, Li ve ark., 2009, Reina ve ark., 2009, Bae ve ark., 2010). Pratik aygıt uygulamalarında yüksek kaliteye sahip grafenlerin de transfer edilmeleri ve modifikasyonları gerekmektedir. Fakat grafen transfer işlemleri sırasında deformasyonlar, kıvrım oluşumu ve istenmeyen kirlilikler gibi dezavantajları ortadan kaldırmak üzere silisyum ve cam gibi farklı altlıklar üzerine direk grafen büyütme işlemleri de gerçekleştirilmiştir (Ismach ve ark., 2010, Su ve ark., 2011, Kalita ve ark., 2013, Ayhan ve ark., 2014, Chen ve ark., 2019).

Tipik bir kimyasal buhar biriktirme (CVD) işleminde yüksek kalitede grafen film büyütme için nikel, bakır ve kobalt gibi metaller üzerinde hidrokarbon katalitik dekompozisyonu en temel yöntemdir (Kim ve ark., 2009, Li ve ark., 2009, Bae ve ark., 2010, Hirano ve ark., 2012). Benzer şekilde rutenyum, iridyum, platinyum, paladyum, altın ve ilk defa bizim yaptığımız bir çalışmayla gümüş de CVD yöntemiyle grafen sentezinde altlık malzeme olarak kullanılmıştır (Coraux ve ark., 2009, Wintterlin ve Bocquet 2009, Gao ve ark., 2010, Oznuluer ve ark., 2011, Ayhan ve ark., 2013).

Grafenin günlük hayatta kullanım alanları hızla gelişmektedir. Malzemelerin yüzey özelliklerinin korunmasında da grafen kritik bir nanomalzeme vazifesi görmektedir. Özellikle kimyasal olarak reaktif davranan metal yüzeylerin korozyon dirençlerinin artırılması endüstriyel uygulamalarda önem arz etmektedir. Bu amaçla çeşitli metal ve alaşımlarıyla, polimerlerle, organik ve inorganik malzemelerle kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir (Pushpavanam ve ark., 1981, Stratmann ve ark., 1994, Kinlen ve ark., 1999, Gray ve Luan 2002, Segarra ve ark., 2003, Mittal ve ark., 2009, Rao ve ark., 2009). Yapılan çalışmalar pürüzsüz bir atomik yapıya sahip, kimyasal olarak inert, mekanik ve termal kararlılığa sahip olan grafen filmlerin üstün bir korozyon ve oksidasyon bariyeri görevi gördüğünü ispatlamıştır (Lee ve ark., 2008, Nair ve ark., 2008, Kim ve ark., 2009, Li ve ark., 2009, Geim ve Novoselov 2010, Kalita ve ark., 2014). Kendi kendini temizleme, buzlanma ve buğulanmayı engelleme, ultraviyole ışıklardan ve korozif etkilere koruma gibi özelliklerinden dolayı otomobil ve gemi gövdeleri, tekstil mamuller, cam yüzeyler (aynalar, otomobil camları) gibi hidrofobik yüzeylerin gerekli olduğu yerlerde grafen kaplamalar kullanılmaktadır.

Gümüş metali, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ile beraber bütün metaller içerisinde en yüksek yansıtma kabiliyeti başta olmak üzere, yüzey plazmon rezonansı gibi birçok üstün optik özelliklere sahip olan bir metaldir. Atmosfer ortamında gümüş her ne kadar oksitlenirse de havada bulunan kükürt içerikli gazlar sebebiyle gümüş yüzeyinde gümüş sülfür ( $Ag_2S$ ) tabakası oluşur ve kararmalar meydana gelir. Oluşan bu tabaka elektriksel, optik ve ıslatılabilirlik gibi yüzey özelliklerini olumsuz etkiler. Grafen yüzeylerinin ıslatılabilirlik davranışları birçok araştırmacı tarafından gerek teorik gerekse deneysel olarak araştırılmıştır (Gil ve ark., 2000, Werder ve ark., 2001, Koishi ve ark., 2009, Leenaerts

ve ark., 2009, Wang ve ark., 2009). Bu çalışmada uygulamaya yönelik olarak gümüş yüzeylerin kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle sentezlenmiş grafenle kaplanmasının yüzey özelliklerine etkisi, özellikle de ıslatılabilirlik ve yansıtma özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır.

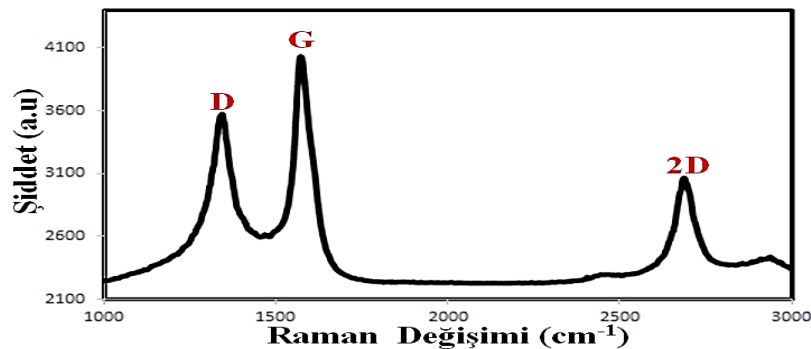
## MATERYAL VE YÖNTEM

Önceki yaptığımız çalışmada verilen metoda göre atmosferik basınç altında termal kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle % 99.9 saflıktaki 30 µm kalınlıktaki gümüş (Ag) folyo üzerine grafen sentezi gerçekleştirildi (Ayhan ve ark., 2013). Grafen büyütme işleminde kullanılan Ag folyo herhangi bir ek işlem yapılmadan sadece asetonla ultrasonik banyoda yıkandı. 15 mg kafur (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O) karbon kaynağı olarak kullanıldı. Ag folyo yüksek sıcaklık kuvars tüp fırını içerisinde 940°C'ye kadar ısıtıldı (Ag ergime derecesi 961.8 °C). Saf katı kafur 85 sccm argon (Ar) ve 5 sccm hidrojen (H<sub>2</sub>) gaz karışımı ortamında yavaşça buharlaştırılarak büyütme bölgesine gönderildi. 20 dakikalık bir biriktirme işleminden sonra fırın oda sıcaklığına soğutuldu.

Sentezlenen grafen filmler 532.08 nm dalga boylu NRS 3300 lazer Raman spektrometre cihazı kullanılarak karakterize edildi. Optik mikroskop görüntüleri VHX-500 dijital optik mikroskobuyla alındı. Sentezlenen numuneler ayrıca JEOL JSM 5600 taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) karakterize edildi. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri 200kV altında JEOL JEM 2100 elektron mikroskobu çalışmalarıyla elde edildi. Optik yansıtma testleri UV-vis-NIR on JASCO-V570 spektrometresiyle ve temas açısı testleri OCA temas açısı sistemiyle gerçekleştirildi.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

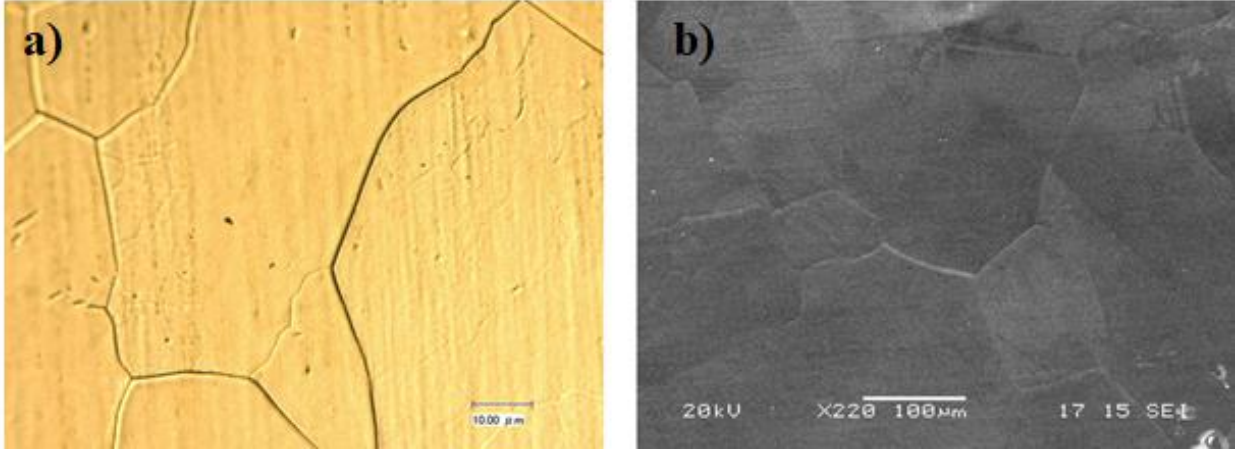
Raman spektroskopisi, grafen oluşumu, grafen kalitesi, grafenin tabaka sayısı tespiti gibi konularda ışık tutması bakımından önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Grafen benzeri malzemelerde Raman spektrumuyla elde edilen ana bilgi sp<sup>2</sup> hibritleşmesidir. Grafenin Raman spektrumunda görülen en belirgin piklerden ilki yaklaşık 1300 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda görülen, kusurları ve sp<sup>3</sup> hibritleşmesini ifade eden D pikidir. sp<sup>2</sup> hibritleşmesini gösteren grafitik G piki yaklaşık 1580 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda görülen ikinci belirgin pik olarak karşımıza çıkar. Son olarak yaklaşık 2700 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda görülen ve yine sp<sup>2</sup> hibritleşmesini gösteren 2D pikidir. Ag altlık üzerine kimyasal buhar biriktirme tekniği ile sentezlenen grafene ait Raman spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. Sentezlenen grafenin Raman karakterizasyonu için yukarıda bahsedilen en belirgin pikler D, G ve 2D pikleri için sırasıyla 1344, 1583 ve 2689 cm<sup>-1</sup> olarak gözlemlenmiştir. Şekil 1'den de görüldüğü gibi sivri ve şiddetli bir karakteristiğe sahip yaklaşık 2700 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda görülen 2D pikinin mevcudiyeti sentezlenen karbon filmlerde grafen oluşumunu göstermektedir. Ayrıca 2D ve G piklerinin şiddetlerinin oranının (I<sub>2D</sub> / I<sub>G</sub>) küçük olması sentezlenen grafenin çok tabakalı olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 1. Ag altlık üzerine büyütülmüş grafen filmlere ait Raman spektrumu

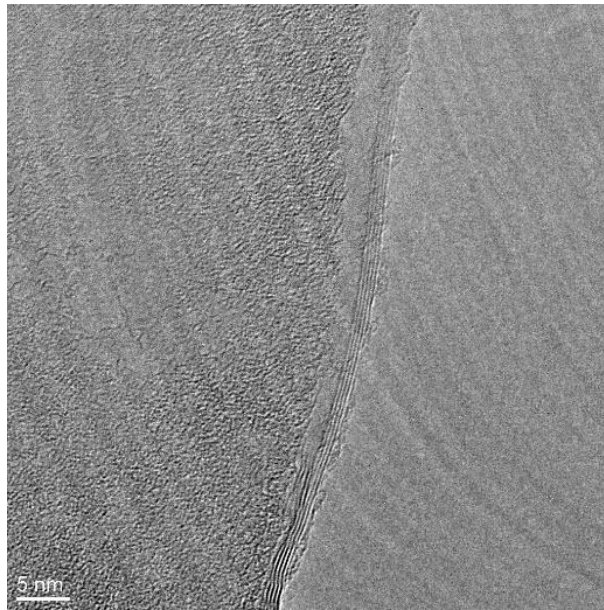


Şekil 2(a) gümüş folyo üzerinde büyütülen grafenin optik mikroskop görüntüsünü göstermektedir. Sentezlenen grafen filmlerde polikristal yapıdaki birkaç mikronluk taneler ve tane sınırları rahatlıkla görülmektedir. Aynı şekilde tane sınırları ve polikristal Ag yüzeyi izleri SEM çalışmalarıyla da Şekil 2(b)'deki gibi görüntülenmiştir.



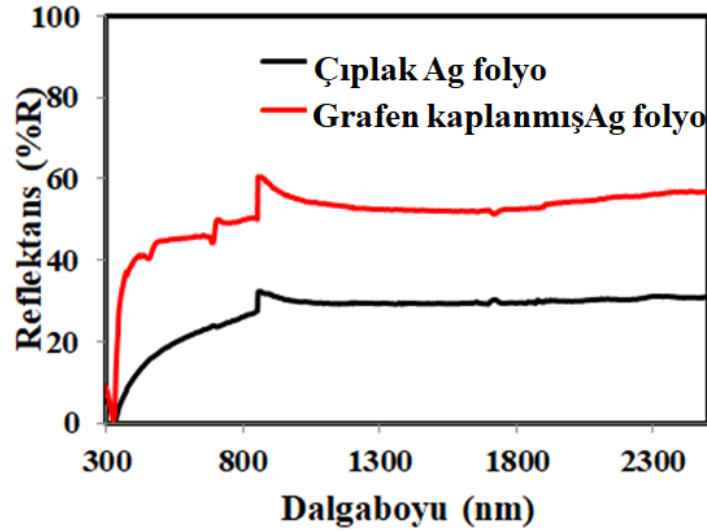
**Şekil 2.** Ag altlık üzerine büyütülmüş grafen filmlere ait (a) Optik mikroskop ve (b) SEM görüntüleri

Ag folyo üzerinde grafen oluşumu TEM çalışmalarıyla da doğrulanmıştır. Şekil 3'te verilen TEM görüntüsü sentez işlemi sonrası nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ile kimyasal olarak dağlanmış grafen kaplı Ag folyodan ayrılan grafen filmlere aittir. Şekil 3'ten de görüleceği gibi sentezlenen grafen beş tabakalı grafendir.



**Şekil 3.** Ag altlık üzerine büyütülmüş grafen filmlere ait TEM görüntüsü (5 tabakalı)

Şekil 4'te UV-vis-NIR spektrofotometresi ile ölçülen çıplak ve grafen kaplı Ag folyonun optik yansımaları (reflektansını) göstermektedir. Grafen kaplanan Ag yüzeyin 550 nm'deki yansıtıcılığı % 23 oranında azaldığı görülmektedir. Sentezlenen birkaç katmanlı grafen filmler gelen ışığın bir kısmını absorbe eder ve böylece gümüş yüzeyin yansıtması bir miktar düşer. Yansıtma bir miktar düşse de grafenin şeffaf olması bu durumu tolere etmekle beraber yüzeyi grafen kaplama işlemiyle yüzey korozif etkilerden korunarak işlevini sürdürebilmektedir.



Şekil 4. Çıplak ve grafen kaplı Ag folyonun optik yansıtması (reflektans)

Nanomalzemeler çok yüksek bir yüzey-hacim oranına sahip olmaları dolayısıyla sıvı ve malzeme arasındaki etkileşim birçok fiziksel ve kimyasal davranışlarını ve bunun neticesinde aygıt performansını etkileyecektir. Sensör ve detektör gibi teknolojik aygıtlar çoğu zaman gaz ve sıvı ortamlara maruz kalmaktadırlar. Bu sebeple yüzeylerinin ıslanma özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir. Islatılabilirlik veya diğer bir ifadeyle hidrofilite/hidrofobite oranı bir sıvının katı yüzeyine yayılabilirlik kabiliyeti olarak ifade edilebilir. Serbest yüzey enerjisi (yüzey gerilimi), belirli bir mesafeden birbirine yaklaştırılan atomlar arası etkileşim sonucu meydana gelir ve malzemenin tutunmasının ölçüsüdür (Prado ve ark., 2011). Temas açısı ile ıslatılabilirlik (yüzey gerilimi) arasında ters orantı vardır. Temas açısı azaldıkça, ıslatılabilirlik dolayısıyla adezyon kuvveti (yapışma) artar (Milosevic 1992).

Katı malzemelerin ıslatılabilirlik derecesi en belirgin ölçü yüzey geriliminin neticesi olan temas açısıdır. Katı ve ideal pürüzsüz bir yüzeydeki temas açısı Eşitlik 1'de verilen Young eşitliği ile tanımlanmaktadır (Young 1805).

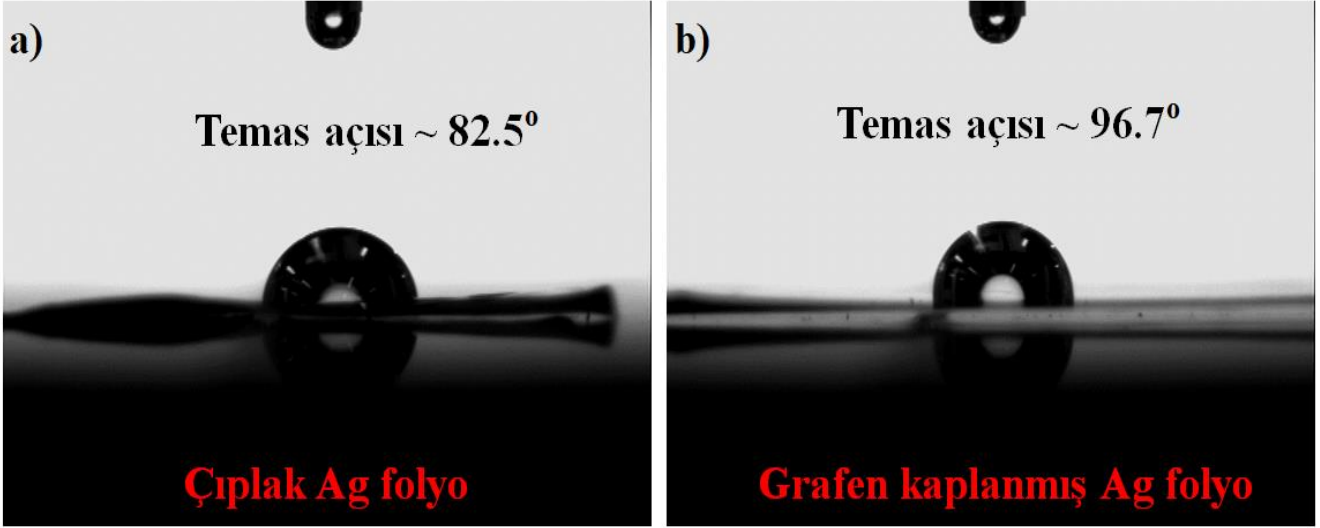
$$\gamma_{KH} = \gamma_{KS} + \gamma_{SH} \cos \theta_Y \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Burada  $\gamma_{KH}$  katı yüzeyinin serbest enerjisini ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ),  $\gamma_{KS}$  katı-sıvı ara yüzeyi enerjisini ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) ve  $\gamma_{SH}$  sıvının serbest enerjisini ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) göstermektedir. Temas açısının büyüklüğü ıslatılabilirliği gösteren parametredir. Bunun için temas açısına bağlı olarak üç farklı durum tanımlanmıştır. Eğer temas açısı  $90^\circ$ 'den küçük ise hidrofilik (ıslanır),  $90^\circ$  ile  $180^\circ$  arasında ise hidrofobik (ıslanmaz),  $180^\circ$ 'den büyük ise süper hidrofobik (süper ıslanmaz) yüzey olarak isimlendirilmektedir (Oh ve ark., 1989, Hashim ve ark., 2001).

Yüzeyler ideal pürüzsüz olmadığında temas açısı zamana bağlı olarak değişecektir. Sıvı damlasının yüzeye temas etmesinden sonra yüzey üzerinde zamanla dağılacaktır. Bu dağılma ve yüzeye yerleşme pürüzlü yüzeylerde daha uzun zaman alacaktır. Böylece sıvı temas açısını etkileyecektir (Miwa ve ark., 2000). Sentezlenen ve Ag yüzeye kaplanan grafen filmler ideal pürüzsüz bir yüzey olmasa da optik mikroskop ve SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere devamlılığı olan düzgün bir yüzeye sahiptirler. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin avantajlı yönlerinden birisi de düzgün bir yüzeye sahip grafen filmler elde etmeye imkân sunmasıdır.

Doğada bulunan saf grafenin hidrofobik olduğu ve temas açısının yaklaşık  $95^\circ$  ile  $100^\circ$  arasında olduğu bilinmektedir (Taherian ve ark., 2013). Shin Y. ve arkadaşları deneysel çalışmalara istinaden

silisyum karbür üzerine büyütülen grafenin temas açısını  $92.5^\circ$  olarak tespit etmişlerdir (Shin ve ark., 2010). Ayrıca uygulanacak yüzey işlemleriyle temas açısı değeri süperhidrofobik değerlere kadar artırılabilir (Jakob ve ark., 2015). Bu çalışmada Ag altlık üzerine büyütülen birkaç tabakalı grafen filmlerin temas açıları  $96.7^\circ$  olarak tespit edilmiştir.



**Şekil 5.** Çıplak ve (b) grafen kaplı Ag folyo üzerindeki su damlası görüntüleri ve temas açıları

Şekil 5b ve c sırasıyla çıplak ve grafen kaplı Ag folyo üzerindeki su damlası görüntülerini göstermektedir. Gümüş yüzeyine grafen kaplanmasıyla temas açısı  $82.5^\circ$ 'den  $96.7^\circ$ 'ye yükselmiştir. Grafenin sahip olduğu geniş spesifik yüzey alanı sebebiyle düşük bir serbest yüzey enerjisi meydana gelmektedir. Yüzey gerilimi ile temas açısı arasında ters orantı olmasından dolayı serbest yüzey enerjisi azaldıkça temas açısı artmıştır. Grafen kaplama neticesinde temas açısının artması grafen kaplı Ag yüzeyinin hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir. Grafen kaplanmasıyla elde edilen düşük ıslatılabilirlik Ag yüzeyi sert kimyasal atmosfere karşı önemli bir koruma sağlamaktadır. Daha önceki bir çalışmamızda grafen kaplı gümüş yüzeye kükürt içeren bir atmosfer ortamına maruz bırakınca grafen kaplanmamış haline göre yüzeyi korozyon etkilerinden ciddi anlamda koruduğu tespit edilmiştir (Ayhan ve ark., 2013). Grafen, elektriksel yük taşıma ve optik özellikleri bakımından mükemmel bir malzemedir. Yüksek spesifik yüzey alanı, serbest  $\pi$  elektronlarının varlığı gibi sebeplerden dolayı olağanüstü bir elektrik iletkenliği ve elektronları kütsüz gibi hareketlerinden dolayı gelen ışığı geniş bir dalga boyu aralığında iletilebilmektedir. Sensör, detektör gibi aygıtların tasarımında gerek elektronik gerekse optik özellikleri sebebiyle ön plana çıkan gümüş ve grafenin buluşmaları yeni çalışma sahalarına kapı açacaktır.

## SONUÇ

Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle Ag altlık üzerine birkaç tabakalı grafen başarıyla sentezlenmiş ve Ag yüzey kaplanan geniş ve süreklilik gösteren, oldukça pürüzsüz bir film tabakası elde edilmiştir. Bu çalışmada tek adımda hem grafen sentezi hem de Ag yüzey kaplaması gerçekleşmiştir. Gümüş metalinin kullanıldığı aygıtlarda elektriksel ve optik özelliklerin efektif olarak kullanılabilmesi, istenen yüzeylerin hidrofobik yapılması ve korozyon etkiye sahip gerek sıvı gerekse gaz ortamlarda yeni nesil yüzey koruması için grafen kritik bir rol üstlenecektir.

**KAYNAKLAR**

- Ayhan ME, Kalita G, Papon R, Hirano R, Tanemura M, 2014. Synthesis of transfer-free graphene by solid phase reaction process in presence of a carbon diffusion barrier. *Materials Letters*, 129: 76-79.
- Ayhan ME, Kalita G, Sharma S, Tanemura M, 2013. Chemical vapor deposition of graphene on silver foil as a tarnish-resistant coating. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 7: 1076-1079.
- Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim HR, Song YI, 2010. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5: 574.
- Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov AN, 2006. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312: 1191-1196.
- Chen Z, Qi Y, Chen X, Zhang Y, Liu Z, 2019. Graphene: Direct CVD Growth of Graphene on Traditional Glass: Methods and Mechanisms (Adv. Mater. 9/2019). *Advanced Materials*, 31: 1970067.
- Coraux J, N'Diaye A, Engler M, Busse C, Wall D, Buckanie N. F.-JM z. Heringdorf, R. v. Gastel, B. Poelsema and T. Michely, 2009. *New J. Phys.*, 11: 27.
- Gao L, Guest JR, Guisinger NP, 2010. Epitaxial graphene on Cu (111). *Nano letters*, 10: 3512-3516.
- Geim AK, Novoselov KS, 2010. The rise of graphene. *İçinde:Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, World Scientific, 11-19.
- Gil A, Colchero J, Luna M, Gómez-Herrero J, Baro A, 2000. Adsorption of water on solid surfaces studied by scanning force microscopy. *Langmuir*, 16: 5086-5092.
- Gray J, Luan B, 2002. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review. *Journal of alloys and compounds*, 336: 88-113.
- Hashim J, Looney L, Hashmi M, 2001. The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 119: 324-328.
- Hirano R, Matsubara K, Kalita G, Hayashi Y, Tanemura M 2012. Synthesis of transfer-free graphene on an insulating substrate using a solid phase reaction. *Nanoscale*, 4: 7791-7796.
- Ismach A, Druzgalski C, Penwell S, Schwartzberg A, Zheng M, Javey A, Bokor J, Zhang Y, 2010. Direct chemical vapor deposition of graphene on dielectric surfaces. *Nano letters*, 10: 1542-1548.
- Jacob MV, Rawat RS, Ouyang B, Bazaka K, Kumar DS, Taguchi D, Iwamoto M, Neupane R, Varghese OK, 2015. Catalyst-free plasma enhanced growth of graphene from sustainable sources. *Nano letters*, 15: 5702-5708.
- Kalita G, Ayhan ME, Sharma S, Shinde SM, Ghimire D, Wakita K, Umeno M, Tanemura M, 2014. Low temperature deposited graphene by surface wave plasma CVD as effective oxidation resistive barrier. *Corrosion Science*, 78: 183-187.
- Kalita G, Hirano R, Ayhan ME, Tanemura M, 2013. Fabrication of a Schottky junction diode with direct growth graphene on silicon by a solid phase reaction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46: 455103.
- Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, Ahn J-H, Kim P, Choi J-Y, Hong BH, 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457: 706.
- Kinlen PJ, Menon V, Ding Y, 1999. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique. *Journal of the Electrochemical Society*, 146: 3690-3695.
- Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, Ebisuzaki T, Zeng XC, 2009. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106: 8435-8440.
- Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J, 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321: 385-388.
- Leenaerts O, Partoens B, Peeters F, 2009. Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory. *Physical Review B*, 79: 235440.
- Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, 2009. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324: 1312-1314.
- Milosevic A, 1992. The influence of surface finish and in-vitro pellicle on contact-angle measurement and surface morphology of three commercially available composite restoratives. *Journal of oral rehabilitation*, 19: 85-97.



- Mittal V, Bera S, Saravanan T, Sumathi S, Krishnan R, Rangarajan S, Velmurugan S, Narasimhan S, 2009. Formation and characterization of bi-layer oxide coating on carbon-steel for improving corrosion resistance. *Thin Solid Films*, 517: 1672-1676.
- Miwa M, Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T, 2000. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 16: 5754-5760.
- Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, Peres NM, Geim AK, 2008. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320: 1308-1308.
- Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth T, Khotkevich V, Morozov S, Geim AK, 2005. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102: 10451-10453.
- Oh S, Cornie J, Russell K, 1989. Wetting of ceramic particulates with liquid aluminum alloys: Part II. Study of wettability. *Metallurgical transactions A*, 20: 533-541.
- Oznuluer T, Pince E, Polat EO, Balci O, Salihoglu O, Kocabas C, 2011. Synthesis of graphene on gold. *Applied Physics Letters*, 98: 183101.
- Prado M, de Assis DF, Gomes BP, Simao RA, 2011. Effect of disinfectant solutions on the surface free energy and wettability of filling material. *Journal of endodontics*, 37: 980-982.
- Pushpavanam M, Raman V, Sheno B. Rhodium—electrodeposition and applications. *Surface Technology*, 1981, 12: 351-360.
- Rao BA, Iqbal MY, Sreedhar B, 2009. Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio) benzothiazole for corrosion protection of copper. *Corrosion Science*, 51: 1441-1452.
- Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus MS, Kong\* J, 2009 Layer area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 9: 3087-3087.
- Segarra M, Miralles L, Diaz J, Xuriguera H, Chimenos J, Espiell F, Pinol S, 2003. In Copper and CuNi alloys substrates for HTS coated conductor applications protected from oxidation, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd., Zurich-Uetikon, Switzerland: 3511-3516.
- Shin YJ, Wang Y, Huang H, Kalon G, Wee ATS, Shen Z, Bhatia CS, Yang H, 2010. Surface-energy engineering of graphene. *Langmuir*, 26: 3798-3802.
- Stankovich S, Dikin DA, Dommett GH, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS, 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442: 282.
- Stratmann M, Feser R, Leng A, 1994. Corrosion protection by organic films. *Electrochimica Acta*, 39: 1207-1214.
- Su C-Y, Lu A-Y, Wu C-Y, Li Y-T, Liu K-K, Zhang W, Lin S-Y, Juang Z-Y, Zhong Y-L, Chen F-R, 2011. Direct formation of wafer scale graphene thin layers on insulating substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 11: 3612-3616.
- Taherian F, Marcon V, van der Vegt NF, Leroy F, 2013. What is the contact angle of water on graphene? *Langmuir*, 29: 1457-1465.
- Wang S, Zhang Y, Abidi N, Cabrales L, 2009. Wettability and surface free energy of graphene films. *Langmuir*, 25: 11078-11081.
- Werder T, Walther JH, Jaffe RL, Halicioglu T, Noca F, Koumoutsakos P, 2001. Molecular dynamics simulation of contact angles of water droplets in carbon nanotubes. *Nano letters*, 1: 697-702.
- Wintterlin J, Bocquet M-L, 2009. Graphene on metal surfaces. *Surface Science*, 603: 1841-1852.
- Young T, 1805. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical transactions of the royal society of London*, 65-87.
- Yu Q, Lian J, Siriponglert S, Li H, Chen YP, Pei S-S, 2008. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, 93: 113103.



## Double-Slot Optical Ring Resonator Sensor

Kenan CICEK<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** Optical micro-ring resonator (MRR) sensors are an emerging technology that attracts attention not only because it's small footprint but also because of its high-quality features. In this work, a Silicon on Insulator (SOI)-based MRR sensor is studied for a practical label-free sensor. After the analysis of this study, it is found that a smaller (compare to previous studies) label-free optical sensor with a sensitivity of 206nm/RIU and a q-factor of 17900 can be obtained when the optimal designed parameters are used. Thus, it is believed that, this work would shed a light on optical sensor technology for more compact-efficient, low-cost and complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS)-compatible sensors for daily life usage.

**Keywords:** Optic Sensor, Double-slot, Micro-ring resonator,

<sup>1</sup> Kenan CICEK, (Orcid ID: 0000-0001-5686-6872), Iğdir University, Engineerin Faculty, Electrical and Electronics, Iğdir, Turkey

\*Corresponding Author: Kenan CICEK, e-mail: kenan.cicek@igdir.edu.tr

Geliş tarihi / *Received:* 11-01-2020  
Kabul tarihi / *Accepted:* 24-01-2020

## INTRODUCTION

Optic Devices based on silicon micro-ring resonators have a vast potential for integrated photonic circuit (PIC) technology. Micro-rings are the key element for a wide range of applications such as optical sensing (Zang et al., 2015; Washburn et al., 2010), optical filtering (Yanming et al., 2012), lasers (Yao et al., 2011), food quality control, environmental monitoring and so on (Fan et al., 2008). Among all these applications, optical sensing has become more attractive in terms of small footprint, sensitive detection potential, ease of operation and reducing device cost. Due to the compatibility of insulated silicon (SOI) platforms with complementary metal oxide semiconductor (CMOS) technology, the majority of optical sensors are implemented on SOI.

SOI-based MRR sensors exhibit small footprint and ultra-sensitive detection potential owing to their high-quality factor (q-factor) characteristics. With the utilization of these structures a quality factor as high as  $10^5$  can be achieved employing a device size around  $12\mu\text{m}$  (Cai et al., 2015). In addition, due to MRR sensors' small-structure size, they require less amount of analyte to analyze. The detection mechanism of MRR sensing operations is based on evanescent field interaction with the sensing environment. In case of an intrusion of analytes on the MRR, the resonance state of the resonator changes, causing a resonance wavelength shift (Cicek et al., 2017) or an intensity change (Cicek, 2018). In this way, the analytes can be detected with high accuracy by detecting either the shift of resonance peak or its intensity change. In order to increase the sensitivity, different geometries have been utilized (Yuan et al., 2014; De Vos et al., 2017). Among them, employing a double-slot geometry it is possible to obtain a sensitivity of as high as  $560\text{ nm/RIU}$ , as well as a quality factor of 1020 with the footprint of less than  $13\mu\text{m} \times 13\mu\text{m}$  (Gu et al., 2019). Even though slot-sensors offer high sensitivity, they experience high optical losses that directly affect the quality factor (Steglich et al., 2019).

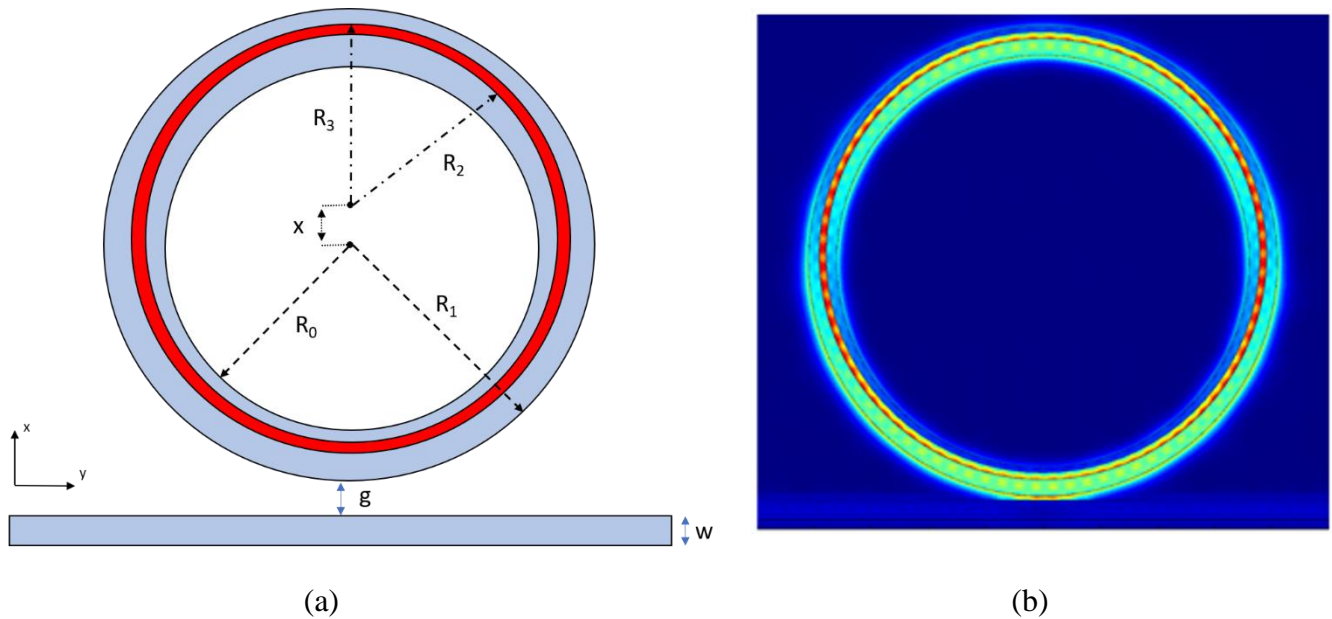
In this study, a new geometry is presented for the purpose of higher q-factor sensing and for smaller-footprint with a reasonable sensitivity compare to previous studies. Based on this condition, an SOI-based MRR coupled to a straight waveguide structure is proposed and studied numerically. As the sensing layer, a ring is placed asymmetrically in the cavity waveguide in such a way that it would not interfere the coupling efficiency. The resonance wavelengths of whispering gallery modes (WGMs) are examined in terms of q-factor, sensitivity and footprint for different refractive index of slot-ring and results are discussed here.

## MATERIALS AND METHODS

### The Sensing Geometry and the Numerical Method

The system schematic is presented in Figure 1-a. It consists of a straight waveguide coupled to a conventional double-slot micro-ring resonator (cavity waveguide) on the SOI platform. The silicon MRR has an inner and outer radius of  $R_0=3.6\mu\text{m}$  and  $R_1=4.1\mu\text{m}$ , respectively. The silicon straight waveguide, on the other hand, has a width of  $w$  and a fixed length of  $10\mu\text{m}$ . The coupling gap between the straight and the cavity waveguide is set to be  $g=70\text{nm}$ .

In addition, a slot-ring filled with sensing element is placed asymmetrically in the cavity waveguide as the detection part, shown in Figure 1-(a-b). The slot-ring has inner and outer radius of  $R_2=3.79\mu\text{m}$  and  $R_3=3.91\mu\text{m}$ , respectively. As can be seen from the Figure 1b, the traveling mode in MRR system is mostly confined in slot-ring region. Thus, it is expected that the result of interaction between analyte and the sensing part would be more sensitive.



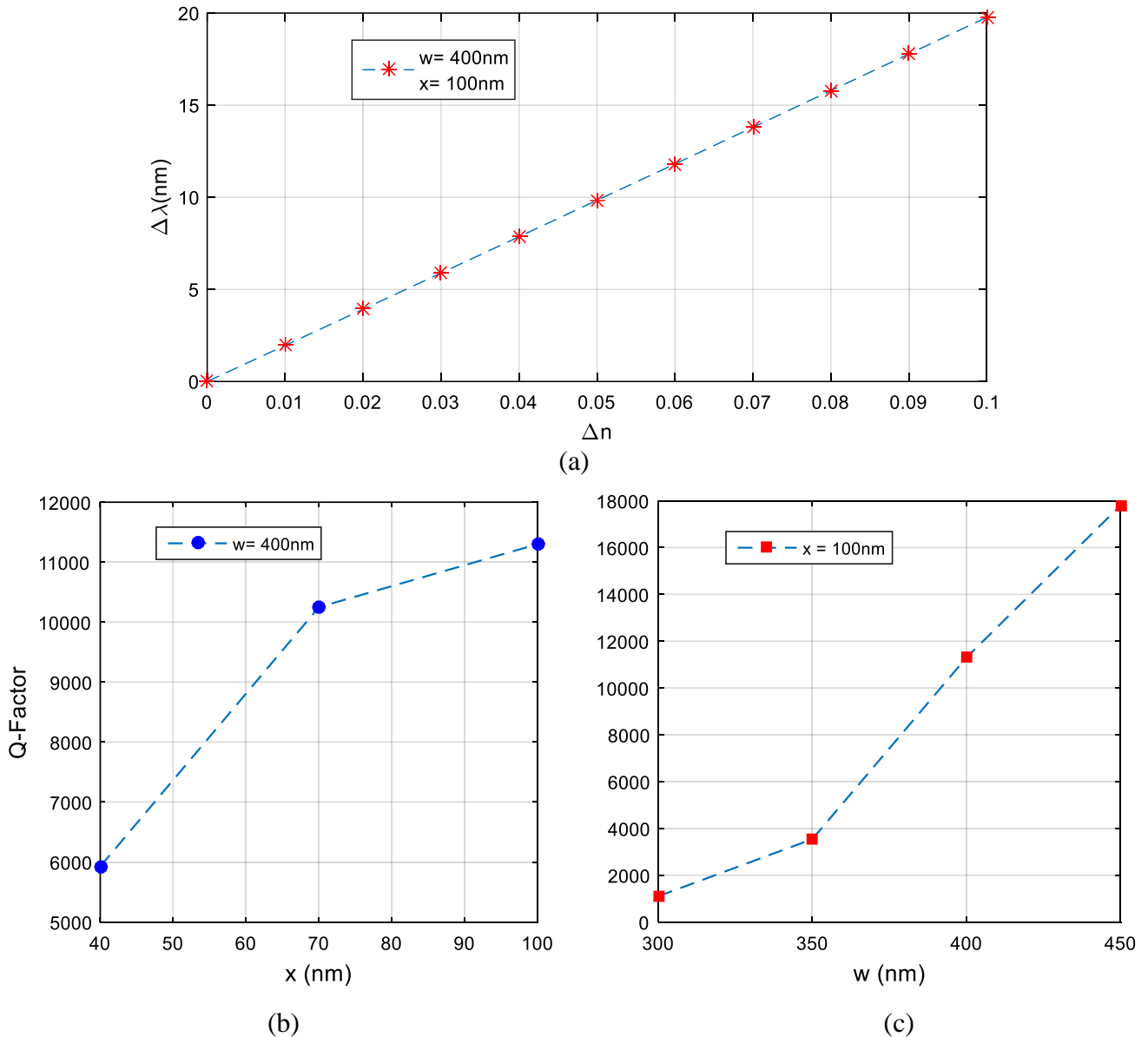
**Figure.1.** (a) The basic structure of MRR sensor and (b) Mode field distribution of the sensor.

In case of an MRR resonator system, to achieve maximum coupling efficiency, both the straight waveguide and the cavity waveguide needs to be comparable in width. However, in this proposed sensor geometry the slot-ring is placed in the MRR resonator reducing the width of cavity waveguide and most definitely reduces the coupling efficiency. In order to overcome this issue, the center of slot-ring is altered away from the MRR resonator with a length of  $x$  in the  $x$ -direction as shown in the Figure 1-a. This way, the width of the MRR resonator can be increased in the coupling region gives rise to more electromagnetic field pass through the straight waveguide to the cavity.

In this paper, COMSOL, a cross-platform finite element analysis (FEM) solver and multi-physics computer software is utilized for 2D numerical simulations. Due to the lack of high-power computational facilities, 2D model is performed. Even though a 3D model is required for a complete understanding of the operation, 2D models also provides sufficient insight about the structure. A quasi-transverse electric (TE) mode Gaussian-beam is launched into the straight waveguide and coupled into the cavity waveguide through the coupling region. The coupled source beam generates whispering gallery modes (WGM) of cavity waveguide and travel around the resonator. In the meantime, the WGMs interact with the slot-ring that is filled with the sensing material. The operation principle of the sensor is based on the WGMs resonances position in the frequency spectrum depending on the slot-ring refractive index. In case of any change in refractive index of the slot-ring, the position of WGMs in frequency spectrum will change. With the analysis of these changes, any changes in the sensing environment can be detected.

## RESULT AND DISCUSSION

It is well known that in most applications, single mode operation is favorable in terms of loss, size, efficiency and simplicity of the system behavior. Therefore, in this study, the straight and cavity waveguide sizes are determined in such a way that they only support the single mode operation. The proposed sensor structure is investigated with the assistance of Comsol Multiphysics software package. The analysis is made on 2D cross-section of the geometry with the assumption of constant profile and properties throughout third dimension of the sensor.



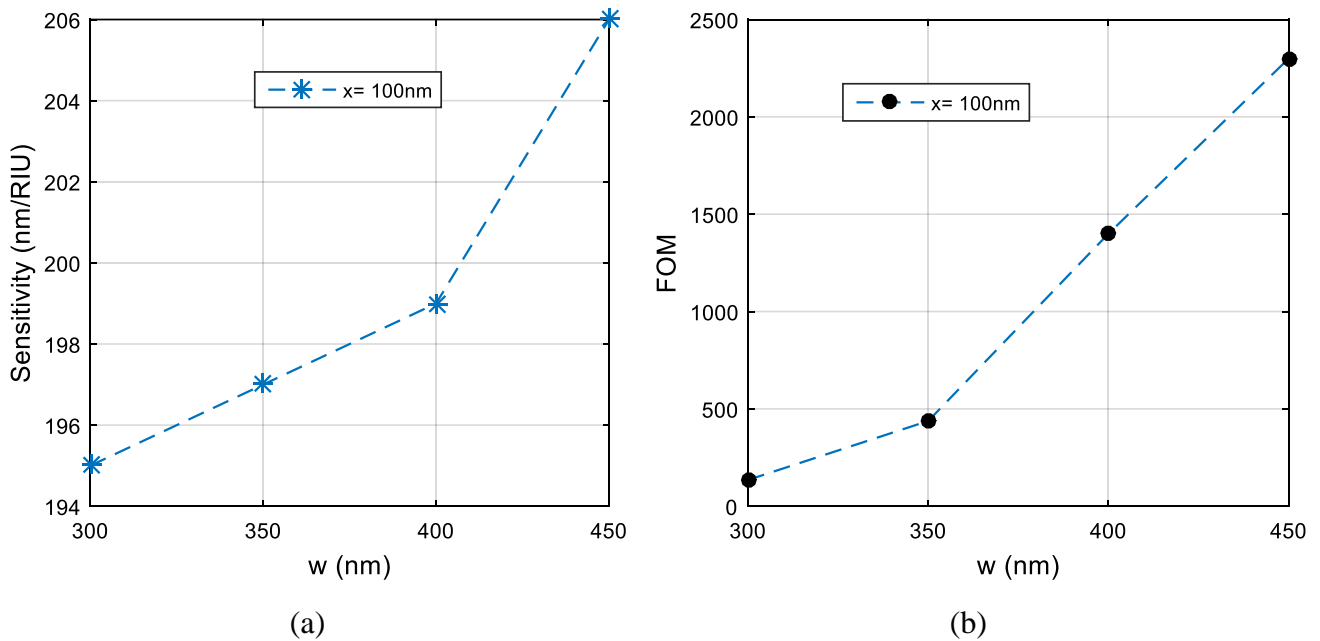
**Figure.2.** q-factor is calculated for a range of (a)  $x$  and (b)  $w$  values.

The waveguide perturbation theory explains that in the event of a refractive index change in the propagation medium of a mode, the amount of power available in this particular part also changes. (Melman, 1984). This refractive index and the power change alter the resonance frequency of the mode. Considering the proposed sensor structure, any change in refractive index of slot-ring shifts the resonance frequency which establishes the operation principle of the sensing. In Figure 2-a, the resonance wavelength spectrum is depicted in response to refractive index changes of slot-ring, where a structure of  $w=400\text{nm}$  and  $x=100\text{nm}$  is used. It is observed that when the MRR undergoes a refractive index changes, it experiences a resonance shift that is directly proportional to the refractive index change. Under these circumstances, a refractive index change of 0.1 creates a shift of 20nm in MRR sensor. In addition to this, the model performance investigation is proceeded with the analysis of the q-factors of the double-slot MRR sensor with various lengths of slot-ring center shifts ( $x$ ) and straight waveguide width ( $w$ ), as shown in Figure 2-(b-c). The Q-factor is considered important criteria for sensitivity of the sensor which is determined as the minimal detectable frequency change and is affected by optical losses within the MRR sensor. The q-factor is expressed as the ration of the resonance wavelength exists in

MRR resonator to the full width at half maximum of this resonance as given in Equation 1. Based on this equation the q-factor of the proposed sensor is calculated for a range of x and w values.

$$Q - factor = \frac{\lambda_{resonance}}{FWHM} \quad (1)$$

As can be seen from the Figure 2-b, the quality factor of a double-slot MRR resonator, which contains a slot-ring whose center is 40nm away from its own center is calculated to be 6000 with a w=400nm wide straight waveguide. By keeping the straight waveguide width constant, the q-factor of the resonator increases up to 11000 as the slot-ring resonator center moves 100nm away from the MRR center.



**Figure.3.** calculated (a) sensitivity and (b) FOM of the double-slot MRR sensor.

This time, employing a slot-ring with a constant center shift of x=100nm, the q-factor of MRR resonator also calculated varying the straight waveguide width. As seen from the Figure 2-c, a q-factor of 1100 can be achieved when a 300nm wide waveguide is used. The figure clearly indicates that as the straight waveguide gets wider, the q-factor increases exponentially. Coupling the light from w=450nm wide straight waveguide to the MRR resonator a q-factor of as high as 17900 is observed. It should be noted that although this value is much higher than previous study (Gu et al., 2019), this can be a guideline for future studies to model the sensor with the optimal values.

The model investigation is continued with the sensitivity analysis of double-slot MRR sensor for a group of refractive indexes of slot-ring resonator in order to evaluate the performance. It is crucial to evaluate the optical sensor performance indicator of sensitivity. Sensitivity can be understood as a change in the resonance wavelength corresponding to a change in the refractive index of slot-ring. The Equation 2 is exploited for the sensitivity calculations. The sensitivity of the proposed geometry also calculated for four different width values of straight waveguide in case of a slot-ring that center shifted x=100nm away from the MRR.

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n_{slot-ring}} \quad (2)$$



Observing the Figure 3-a, it is clear that the sensitivity trend in the plot is an exponential increase in response to waveguide width. Such that, a sensitivity of 195 nm/RIU can be obtained when 300nm wide straight waveguide is employed. In addition, the sensitivity is increases up to 206nm/RIU with a straight waveguide of  $w=450\text{nm}$ . Another criterion that is characterizing the performance of the sensor is Figure of Merit (FOM). The value of FOM indicates how much a sensor fits the expectation of the performance, stability and practicality.

$$FOM = \frac{S}{FWHM} \quad (3)$$

The FOM of the MRR sensor is calculated based on the numerical outcome of the study. The FOM is defined as the ratio between sensitivity and FWHM of the resonance wavelength peak as presented in the Equation 3. As the definition of FOM reveals, improving sensitivity or q-factor of the resonator enables FOM improvement which means the higher the sensitivity and q-factor better the FOM. Exploiting the equation 3, FOM is calculated and presented in Figure 3-b. When calculating the FOM value of the sensor structure, different straight waveguide widths are used to observe the effect of the width on FOM value as well. As the Figure 3-b outlines, the plot of FOM exhibits an exponential-like orientation. From an MRR resonator sensor, employs a slot-ring with shift distance of the center  $x=100\text{nm}$ , excited by 300nm wide straight waveguide, an FOM value of 135 can be obtained. As the width of the straight waveguide increases up to 450nm, the FOM also increases and reaches a value of as high as 2300. It should be noted that a detailed investigation of all structural parameters is needed for the sake of optimal sensor geometry, since all performance evaluations in this study strongly demonstrate the significant effect of structural parameters, particularly  $x$  and  $w$ .

## CONCLUSIONS

SOI-based optical slot-structured MRR sensors offer a great hope in sensor technology not only because their high sensitivity and precision features but also their small footprint as well as compatibility with CMOS technology. In this study, a double-slot MRR sensor is studied numerically and results are discussed. According to the outcome of the study, it is obvious to say that, the proposed geometry reduces the optical loss that increases the q-factor of the sensor. In addition, compared to the previous study, not only the q-factor is higher but also the footprint is also reduced which is also a crucial feature in sensor technology. Even if the highest sensitivity of the proposed sensor is observed to be 206nm/RIU, it holds high potential for more efficient and precise optical detection due to the high q-factor of 17900 and less footprint of  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  characteristics of the sensor.

## REFERENCE

- Zang K, Zhang D, Huo Y, Chen X, Lu CY, Fei ET, Kamins T.I, Feng X, Huang Y, Harris J.S, 2015. Microring bio-chemical sensor with integrated low dark current Ge photodetector. *Appl. Phys. Lett.* 106:101111-4.
- Washburn AL, Luchansky M.S, Bowman AL, Bailey RC, 2010. Quantitative, Label-Free Detection of Five Protein Biomarkers Using Multiplexed Arrays of Silicon Photonic Microring Resonators. *Anal. Chem.* 82:69–72.
- Yanming L, Jihwan K and Escuti M. J, 2012. Broadband orbital angular momentum manipulation using liquid crystal thin films, *Complex Light and Optical Forces VI*, 8274: 827415-8.
- Yao AM, and Padgett MJ, 2011. Orbital angular momentum: origins, behavior and applications, *Advances in Optics and Photonics*, 3:161–204.

- Fan X, White M, Shopova S, Zhu H, Suter JD, Sun Y, 2008. Sensitive optical biosensors for unlabeled target. *Analytica Chimica Acta*, 620(1-2): 8-26
- Cai D, Lu J, Chen CL, Lee CC, Lin C, Yen T, 2015. High Q-factor microring resonator wrapped by the curved waveguide. *Scientific reports*, 5:10078.
- Cicek K, 2018. Hybrid Micro-Ring Resonator Hydrogen Sensor Based on Intensity Detection, *Electrica*, 18 (2):167-171.
- Cicek K, Eryürek M, Kiraz A, 2017. Single-slot hybrid microring resonator hydrogen sensor, *JOSA B*, 34 (7):1465-1470
- Yuan GH, Gao L, Chen YR, Liu XL, Wang J, Wang Z.R, 2014. Improvement of optical sensing performances of a double-slot-waveguide-based ring resonator sensor on silicon-on-insulator platform. *Optik*, 125:850–854.
- De VK, Bartolozzi I, Schacht E, Bienstman P, Baets R, 2017. Silicon-on-Insulator microring resonator for sensitive and label-free biosensing. *Opt. Express*, 15:7610–7615.
- Gu H, Gong H, Wang C, Sun X, Wang X, Yi Y, Chen C, Wang F, and Zhang D, 2019. Compact Inner-Wall Grating Slot Microring Resonator for Label-Free Sensing, *Sensors*, 19:5038-12.
- Steglich P, Hülsemann M, Dietzel B, Mai A, 2019. Optical Biosensors Based on Silicon-On-Insulator Ring Resonators, *Molecules*, 24(3):519-14.
- Melman P, 1984. Optical waveguide theory [Book Review by Paul Melman of text by Allan W. Snyder and John D. Love], *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 20(10): 1217-1217.

## Zamanla Değişen Alttaşı Sıcaklığının Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemiyle Üretilen CdS İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisi

Murat KALELİ<sup>1\*</sup>, Celal Alp YAVRU<sup>2</sup>

**ÖZET:** Yapılan çalışmada, kadmiyum sülfür (CdS) n-tipi yarı iletken malzemesi ultrasonik sprej piroliz (USP) sistemi ile cam alttaşlar üzerine üretilmiştir. Filmlerin kaplama işlemi sırasında alttaş sıcaklığı 100 – 350 °C arasında kademeli olarak arttırılarak üretim gerçekleştirilmiştir. Üretim sonrasında, CdS ince filmlerden bir grup numune atmosferde 380 °C sıcaklıkta tavlansmıştır. Üretilen ve tavlanan CdS ince filmlerin; kristal yapılar geliş açısına bağlı olarak Grazing Incidence X-Ray Diffraction X ışını kırınımı (GIXRD) yöntemi, yüzey yapıları ve morfolojileri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) sistemleri, yapıda bulunan elementlerin oranları enerji dağılımlı spektrometre (EDS) sistemi ve optik özellikleri ultra-viyole görünür bölge spektrometresi (Uv-Vis) ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu ölçüm sonuçlarına göre; CdS ince filmlerin zamanla değişen alttaş sıcaklığında üretilebileceği, film yüzeylerinin oldukça homojen şekilde oluştuğu, her bir ölçüm yöntemi ile elde edilen sonuçların birbirini desteklediği ve bu sonuçların literatürle de uyumlu oldukları görülmüştür. Yarıiletken aygıtlarda tampon katmanı olarak kullanılan CdS üretilirken piroliz işlemi sırasında uygulanan yüksek sıcaklıktan kaynaklanan diğer katmanların oksitlenmesini önleyecek bir üretim stratejisi olduğu da görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Ultrasonik sprej piroliz, CdS, alttaş sıcaklığı, tavlama.

## The Effect of Time-varying Substrate Temperature on Structural Properties of CdS Thin Films Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis

**ABSTRACT:** In this study, cadmium sulfide (CdS) n-type semiconductor material was produced on glass substrates by ultrasonic spray pyrolysis system (USP). During the deposition process of the films, production was realized by gradually increasing the substrate temperature between 100 - 350 °C. After production, a group of samples from CdS thin films were annealed in atmosphere ambience at 380 °C. To define the crystal structure, surface morphology, elemental composition, and electro-optical properties of as deposited and annealed CdS films; grazing incidence X-Ray diffraction (GIXRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), energy dispersive spectrometer (EDS), and Uv-Vis spectrometer systems were used, respectively. It was seen that the results obtained from the characterization systems supported each other and these results were consistent with the literature. In addition, it was seen that pyrolysis method is a method preventing oxidation of the other layers by CdS which is produced as tampon layer in the semiconductor devices during this process resulting from high temperature.

**Keywords:** Ultrasonic spray pyrolysis, CdS, substrate temperature, annealing.

<sup>1</sup> Murat KALELİ (Orcid ID: 0000-0002-3290-2020), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Isparta, Türkiye

<sup>2</sup> Celal Alp YAVRU (Orcid ID: 0000-0003-4932-0382), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Murat KALELİ, e-mail: muratkaleli@sdu.edu.tr

## GİRİŞ

Kadmiyum sülfür (CdS) 2.42 eV büyüklüğünde direk yasak bant aralığına sahip, II-IV bileşiği olan ve ince film uygulamalarında en çok araştırılan yarıiletken malzemelerdendir. CIGS bazlı güneş hücrelerinde n tipi yarıiletken özellikli CdS ince film tabakası tampon katman olarak kullanılmaktadır (Bilgin ve ark., 2005; Naciri ve ark., 2007; Reddy, 2013; Xavier ve ark., 2016). CdS ince filmler; foto detektörler, piezo-elektrik enerji aktarıcılar gibi uygulamalar için de önem arz etmektedir (Munikrishna, 2013). Bu uygulamaların dışında kuantum nokta çalışmalarında da CdS malzemesi araştırılmaktadır (Zhong ve ark., 2007). CdS ince filmler kimyasal banyo depolama (CBD) (Hop ve ark., 2008), ultrasonik sprej piroliz (USP) (Ma, 2006), RF saçtırma, kimyasal buhar biriktirme gibi farklı ince film üretim metotları ile üretilebilmektedir (El Maliki ve ark., 2002, Ma, 2006, Kang ve ark., 2006, Choi ve ark., 1998).

CdS ince filmler güneş hücresi uygulamalarında bakır indiyum galyum ve selenyum elementlerinin bir araya getirilerek oluşturulduğu Cu(InGa)Se<sub>2</sub> (CIGS) ve türevleri olan soğurucu katmanlar üzerine tampon katman ve n tipi yarı iletken olarak kaplanmaktadır. CIGS güneş hücrelerinde soğurucu katman üzerine CdS ince filmler genellikle CBD metoduyla üretilmektedir (Choi ve ark., 1998; Moualkia ve ark., 2009).

Bu çalışmada, CdS ince filmler ultrasonik sprej piroliz yöntemiyle 100-350 °C aralığında değişen sıcaklıklarda cam alttaşlar üzerine oluşturulmuştur. Üretilen CdS ince film örneklerinin karakterizasyonları da grazing incidence X-Ray Diffraction X ışını kırınımı (GIXRD) yöntemi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) sistemleri, enerji dağılımlı spektrometre (EDS) sistemi ve ultra-viyole görünür bölge spektrometresi (UV-VIS) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Üretimde 2×2 cm<sup>2</sup> boyutlarında kesilmiş cam alttaşlar kullanılmıştır. Alttaşlar, ilk önce sabun ile temizlenmiş ve sırasıyla saf su, etanol, aseton tekrar etanol içerisinde toplam 60 dk. ultrasonik temizlemeye bırakılmıştır. Temizlenen camlar saf azot gazı ile kurutulup alttaş olarak kullanılmıştır. Üretim için 0.02 M CdS solüsyonu hazırlanmıştır. Solüsyon hazırlanırken 0.266 g kadmiyum asetat, 0.190 g tıyoüre ve 50 ml saf su 80 °C’de 1 saat karıştırılmış, solüsyon içerisine pH değeri 7.7 olana kadar amonyak eklenmiştir. Ultrasonik sprej nozulünün 10×10 cm<sup>2</sup>’ lik alanı tam bir taraması bir “geçiş” olarak adlandırılmış ve her bir geçiş için üretim sırasında kaydedilen alttaş sıcaklık değerleri Çizelge 1’ de verilmiştir. Kaplamada solüsyonu atomize eden piezo-elektrik sisteminin frekansı 120 kHz’ dir.

**Çizelge 1.** Her bir geçiş sayısındaki üretim parametreleri

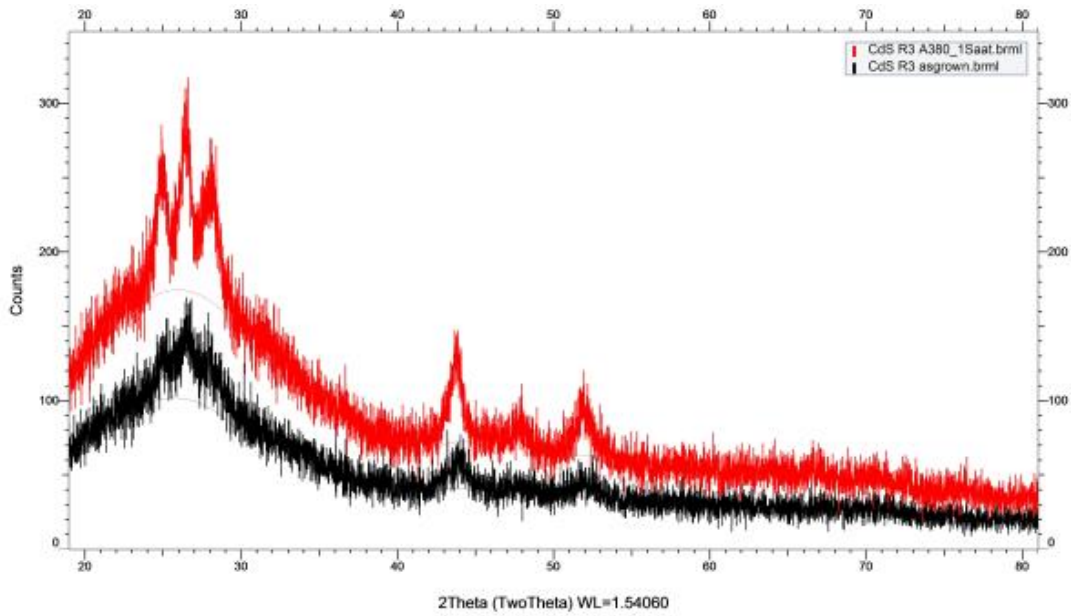
Geçiş	Alttaş Sıcaklığı (°C)
1.	100
2.	150
3.	200
4.	250
5.	300
6.	350

Üretilen CdS ince filmlerden bazıları atmosfer ortamında 380 °C’ de 1 saat tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlanan ve tavlanan ince filmlerin XRD (Bruker D8 Advanced Twin-Twin) sistemi ile yapısal karakterizasyonu, tavlanan filmlerin SEM (FEI Quanta Feg 250) ve AFM (Nanomagnetics

ezAFM) sistemleri ile yüzeysel karakterizasyonu, elektro-optik karakterizasyonu Uv-Vis (Perkin Elmer Lambda 20) ve EDS (EDAX) sistemi ile elemental karakterizasyonu yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Cam altaşlar üzerine oluşturulan CdS ince filmlerin tavlama işleminden önce ve sonra kristal yapıları XRD ölçüm sonuçları yardımıyla incelenmiştir. Bunun için, XRD sistemi ile ölçümler  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$  arasında  $3^\circ$  geliş açısında GIXRD- (Grazing Incidence X-ray Diffraction) yöntemi ile yapılmıştır. GIXRD yönteminde X-ışınlarının geliş açısına bağlı olarak sadece film yüzeyinden XRD verileri alınabilmekte, böylece ince filmlerin üzerine biriktirildiği altlıktan gelen kırınım sinyalleri elemine edilebilmektedir. Bu nedenle, üretilen CdS ince filmlerin XRD ölçümleri GIXRD metoduyla alınmış ve tavlamanmış ve tavlamanmış CdS ince film örneklerinin kırınım desenleri Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. CdS ince filmlerin tavlama işleminden önce ve sonraki GIXRD grafikleri

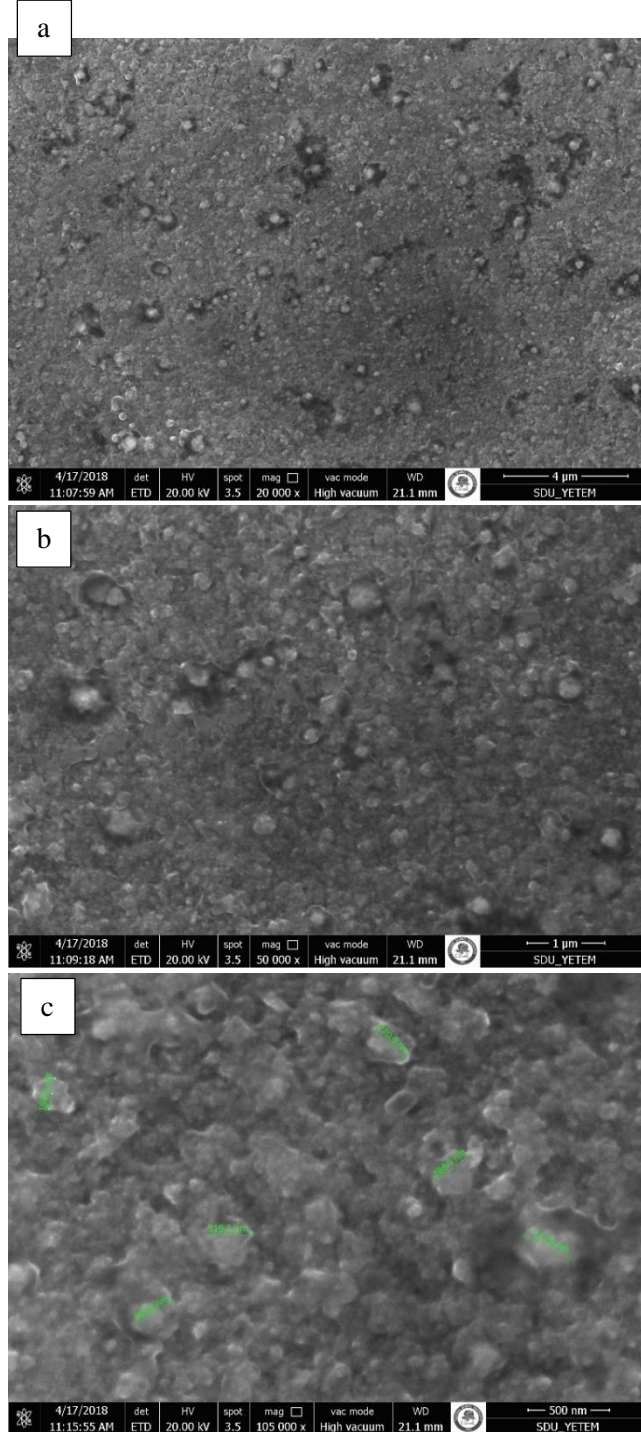
Şekil 1’de görüldüğü gibi, siyah ile gösterilen desen tavlamadan önce, kırmızı ile gösterilen desen ise tavlamadan sonraki GIXRD verilerini göstermektedir. Tavlamanmış ve tavlamanmamış filmlere ait desenlerdeki piklerin pozisyonları değişmediği halde piklerin şiddetlerini farklı olduğu görülmektedir. Tavlamanmış örneğe ait piklerin şiddeti tavlamanmamış olan karşılaştırıldığında şiddetin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç da tavlama işleminin sonunda kristalleşmenin daha iyileştiğini göstermektedir. XRD deseninde görülen CdS yapısının  $2\theta$  kırınım açıları ve yönelimleri Çizelge 2’de gösterilmiş ve ana yönelimin  $2\theta = 26.449^\circ$  açısında (002) düzlemine ait olduğu belirlenmiştir. Çizelge 2’de verilen pozisyon ve yönelimler standart CdS yapısının oluştuğunu açıkça göstermektedir (Hop ve ark., 2008).

Diğer taraftan, atmosfer ortamında tavlamaya maruz bırakılmış CdS ince filmlerin yüzeyinden farklı büyütmelemlerle alınan SEM görüntüleri Şekil 2’de ve aynı filmlerin kesitlerinden alınan kalınlık ölçümü SEM görüntüleri de Şekil 3’te gösterilmektedir.



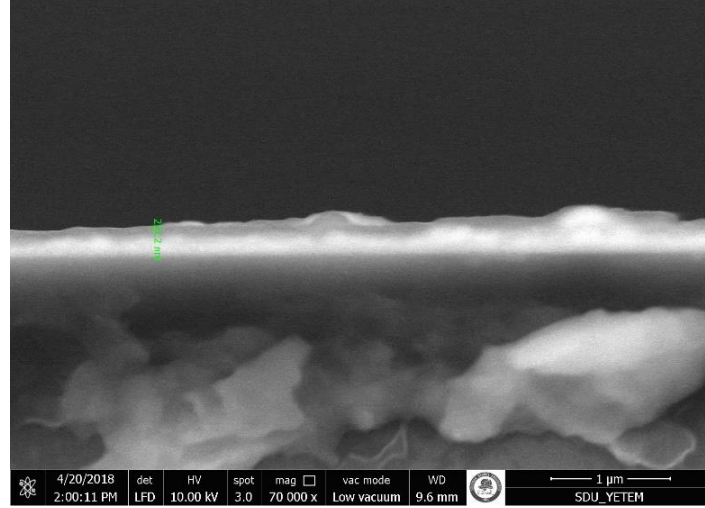
Çizelge 2. CdS ince filmlerde görülen fazlara ait  $2\theta$  açıları ve karşılık gelen indisleri

$2\theta$ (Derece)	<i>hkl</i>
24.828	100
26.449	002
28.216	101
36.648	102
43.735	110
51.875	112



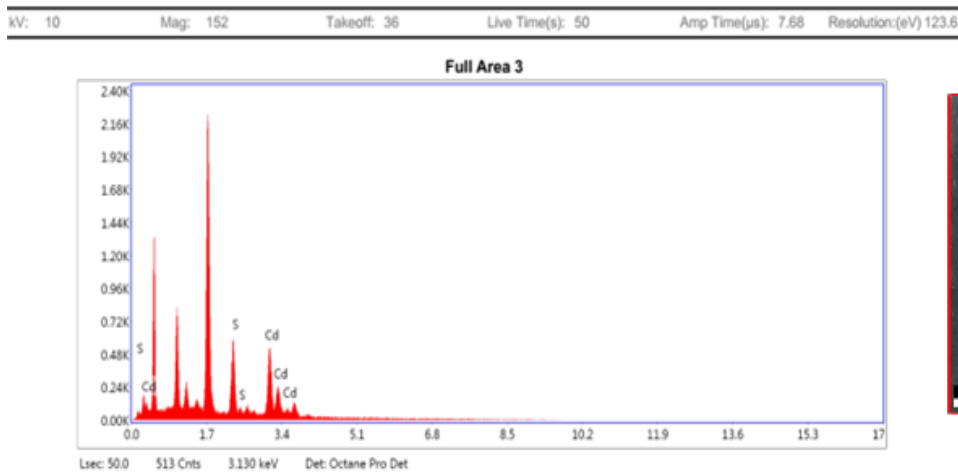
Şekil 2 a) CdS ince filmlerin yüzeyinden 20000 büyütmede b) 50000 büyütmede c) 105000 büyütmede alınan SEM görüntüleri

Şekil 2’ de görülen CdS film örneğinin SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, homojen bir yapıya sahiptir. XRD deseninde CdS dışında farklı fazların tespit edilmediği de düşünülürse, yüzeyde görülen bu yapıların CdS kristallerinin bir araya gelerek oluşturduğu adacıklar olduğu söylenebilir. Bu adacıkların ortalama boyutlarının yaklaşık 300 nm olduğu SEM ölçümleri ile belirlenmiştir. Şekil 3’te de aynı filmlerin kesitinden alınan SEM görüntülerinde film kalınlığı yaklaşık olarak 230 nm olarak ölçülmüştür. Böylece, bu film örneğinin homojen bir şekilde oluştuğu tespit edilmiştir. Soğurucu malzeme üzerine tampon katman olarak üretilen CdS filmlerin film boyunca pürüzlülüğünün az olması üst katmanların soğurucu katmana olumsuz etkisini minimuma indirmek için gerekli koşullardan biridir.



Şekil 3. CdS ince filmlerin kesitinden alınan SEM görüntüsü

Şekil 4’te, CdS ince filmleri arasından alınan bir örneğin EDS analizi ve bu analizin yapıldığı bölgenin SEM görüntüsü verilmektedir. EDS ölçümünden elde edilen elementel analiz sonuçları Çizelge 3’te verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi, CdS ince filmlerde Cd ve S için atomik oranın 1:1 olduğu tespit edilmiştir.

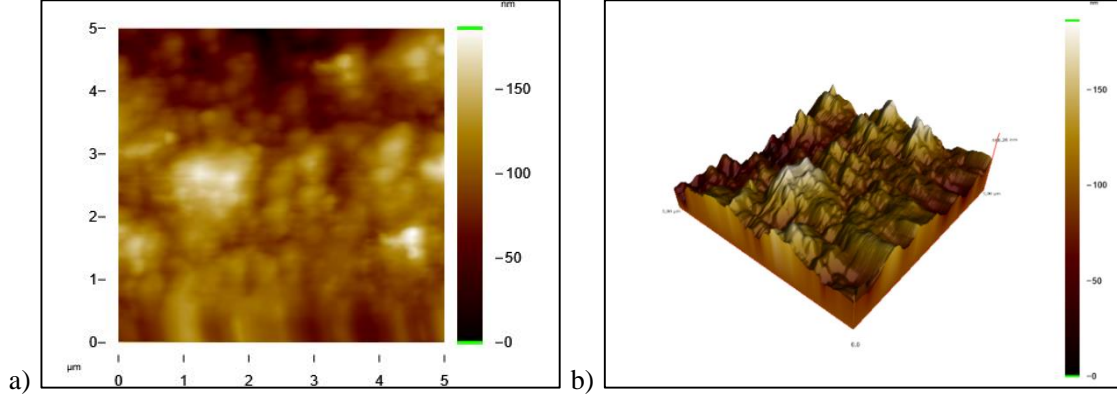


Şekil 4. CdS ince filmlerden alınan EDS analizi ve analizin yapıldığı bölgenin SEM görüntüsü

Çizelge 3. CdS ince filmlerinin EDS analizi

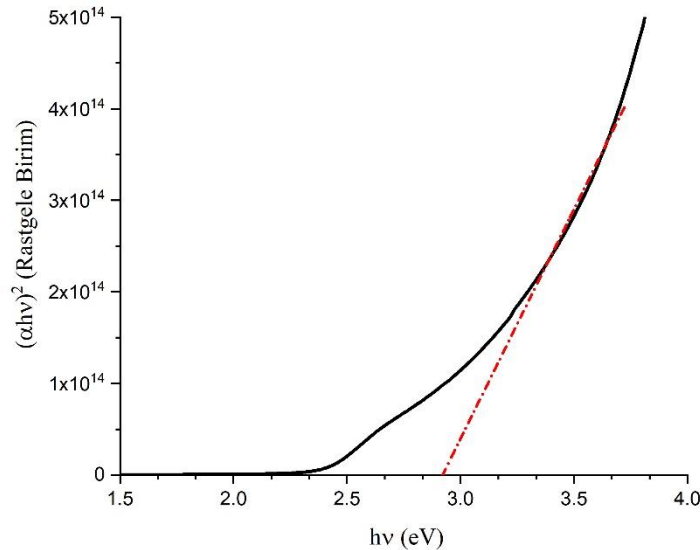
Element	Atomik Oranı (%)
S	50.68
Cd	49.32

Tavlamaya maruz bırakılan CdS ince filmlerin AFM görüntüleri 2 boyutlu ve 3 boyutlu olarak Şekil 5'te gösterilmektedir. AFM görüntülerinde ortalama pürüzlülük değeri  $R_a = 20.98$  nm olarak ölçülmüştür. AFM görüntülerindeki yapıların SEM görüntülerindeki adacıklar ile uyumlu olduğu görülmektedir. SEM ve AFM analizlerinden elde edilen sonuçlar; USP tekniği ile yüzey pürüzlülüğü düşük CdS ince filmlerin üretilebileceğini göstermektedir.



Şekil 5. 380 °C tavlanan CdS ince filmlerin a) 2 boyutlu ve b) 3 Boyutlu AFM görüntüleri

Direk bant aralığına sahip bir yarıiletkenin optik soğurma katsayısı yardımıyla bant aralığını belirleyebilmek için Tauc tarafından verilen  $(\alpha h\nu)^2 = \beta (h\nu - E_g)$  denklemi kullanılmaktadır (Tauc ve ark., 1966). Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  frekans,  $E_g$  yarıiletkeninin yasak bant aralığını göstermektedir. Şekil 6' da kalınlığı 230 nm olan CdS ince filmlerin Tauc grafiği verilmiştir. Bu grafiğin lineer kısmına uygulanan ekstrapolasyon yöntemiyle yasak bant aralığı 2.91 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer Patidar ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada buldukları 2.47 - 3.1 eV değer aralığı ile uyumludur (Patidar ve ark., 2008).



Şekil 6. 230 nm kalınlığa sahip CdS ince filmlerin Tauc grafiği

## SONUÇ

Yapılan bu çalışmada, cam altlıklar üzerine, zamanla artan altta sıcaklıklarında ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile CdS ince filmler üretilmiş, bu filmlerin kristal yapı, morfolojik ve elektro-optik karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen XRD sonuçlarından; CdS ince filmlerin atmosferde tavlanmasının kristalleşme miktarını arttırdığı görülmüştür. SEM görüntülerinde film yüzeyi boyunca

kümelenmelerin olduğu ve bunların AFM görüntüleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. İnce filmler üzerine yapılan EDS analiz sonucunda Cd ve S atomik oranlarının istenildiği gibi 1:1 olduğu tespit edilmiştir. Üretilen CdS ince filmlerinin yasak bant aralığının 2.91 eV olduğu ve bu değer literatürdeki çalışmalar ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, uygulanan geçiş sayısı ile beraber zamanla arttırılan altaş sıcaklığı stratejisi ile CdS ince filmlerin soğurucu katmanlar üzerine kristaloğrafisi yüksek ve homojen bir şekilde kaplanabileceğini göstermektedir. Bu sayede, yüksek altaş sıcaklıklarında yapılan kaplama yöntemlerine kıyasla, zamanla arttırılan altaş sıcaklığı yaklaşımı ile aygıt üretiminde CdS ince filmlerin yapısal ve elektro-optik özelliklerini değiştirmeden CdS katmanının altındaki katmanlarda görülebilecek olası oksitlenme problemi elimine edilebilir.

## TEŞEKKÜR

Deney süreçlerindeki katkılarından dolayı Dr. E. Eren, A. B. Bayram, H. U. Yılmaz ve S. Akyürekli'ye teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Bilgin V, Kose S, Atay F, Akyuz I, 2005. The Effect of Substrate Temperature on The Structural and Some Physical Properties of Ultrasonically Sprayed CdS Films. *Materials Chemistry and Physics*, 94(1): 103–108.
- Choi J Y, Kim KJ, Yoo JB, Kim D, 1998. Properties of Cadmium Sulfide Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition With Ultrasonication. *Solar Energy*, 64(1–3): 41–47.
- Hop BX, Trinh HV, Dat KQ, Bao PQ, 2008. Growth of CdS Thin Films by Chemical Bath Deposition Technique. *VNU Journal of Science, Mathematics -Physics*, 24(3):119–123.
- Kang SH, Kim Y, Choi D, Sung Y, 2006. Characterization of Electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> (CIS) Film. *Electrochimica Acta*, 51(21): 4433–4438.
- Ma YY, Bube RH, 1977. Properties of CdS Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Journal of The Electrochemical Society:Solid-State Science and Technology*, 124(9): 1430-1435.
- El Maliki H, Bernede JC, Marsillac S, Pinel J, Castel X, Pouzet J, 2002. Study of The Influence of Annealing on The Properties of CBD-CdS thin films. *Applied Surface Science*, 205(1–4): 65–79.
- Moualkia H, Hariech S, Aida MS, Attaf N, Laifa EL, 2009. Growth and Physical Properties of CdS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(13): 1-7.
- Naciri, R., Bihri, H. Mzerd A, Rahioui A, Abd-Lefdil M, Messaoudi C, 2007. The Role of The CdS Buffer Layer in the CuInS<sub>2</sub> Thin Film Solar Cell. *Revue des Energies Renouvelables CER'07*, 19(35): 165–168.
- Patida, D, Rathore, KS, Saxena, NS, Sharma, K, Sharma, TP, 2008. Energy Band Gap Studies of CdS Nanomaterials. *Journal of Nano Research*, 3:97-102.
- Reddy M, M Parasad NV, 2013. Properties of CdS Chemically Deposited Thin Films on the Effect of Ammonia Concentration. *IOSR Journal of Applied Physics*, 4(4): 01–07.
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A., 1966. Optical Properties And Electronic Structure Of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi (b)*, 15(2), 627-637.
- Xavier RJ, Prema AA, Sahayaraj PA, Pragathiswaran C, Dharmalingam V, 2016. The Properties of Chemical Bath Deposited Cadmium Sulfide Thin Films with The Effect of Ammonia Salt Concentration. *Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research*, 7(2): 178–182.
- Zhong H, Li Y, Ye M, Zhu Z, Zhou Y, Yang C, Li Y, 2007 .A Facile Route to Synthesize Chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub> Nanocrystals in Non-coordinating Solvent. *Nanotechnology*, 18(2): 2–8.

## Fenol-4-Sülfonik Asit ve 1,3-Bis(4-Piridil)Propan Tabanlı Yeni Organik Bileşiğin Hidrotermal Sentezi ve Karakterizasyonu

Mustafa Burak COBAN<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, yeni iki-boyutlu organik bileşik [PSA<sub>2</sub>][BPP<sub>2</sub>] (psa=fenol-4-sülfonik asit, bpp=1,3-Bis(4-piridil)propan) hidrotermal yöntem ile sentezlendi, tek kristal X-ışını kırınımı, toz kristal X-ışını kırınım yöntemi (PXR), element analizi ve katı-hal UV-vis spektroskopisi ile karakterize edildi. Kristal yapı analizi, bileşiğin ortorombik kristal sisteminde *Pca2<sub>1</sub>* uzay grubunda kristalleştiğini ve asimetrik biriminde iki psa ve iki bpp ligandından oluştuğunu göstermektedir. Fenol ve piridil grupları neredeyse düzlemseldir. Ek olarak, bileşiğin kristal yapısı moleküller arası O-H...O, C-H...O hidrojen bağlarının yanı sıra molekül içi C-H...π ve bpp molekülleri arasında meydana gelen π - π etkileşimleriyle iki-boyutlu yapıyı oluşturmuş ve yapısal kararlılık sağlamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kristal yapı, fenol-4-sülfonik asit, organik bağlayıcı

## Hydrothermal Synthesis and Characterization of New Organic Compound Based on Phenol-4-Sulfonic Acid and 1,3-Bis(4-Pyridyl)Propane

**ABSTRACT:** In this study, the new 2D organic compound [PSA<sub>2</sub>][BPP<sub>2</sub>] (psa=phenol-4-sulfonic acid, bpp=1,3-Bis(4-pyridyl)propane) was hydrothermally synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction (PXR), elemental analysis, and solid-state UV-vis absorption spectra. The crystal structure analysis of the compound indicates that complex crystallizes in the orthorhombic crystal system *Pca2<sub>1</sub>* space group and its asymmetric unit consists of two discrete psa and bpp ligand. The ring of phenol and pyridyl groups is almost planar. Additionally, crystal structure of the compound is linked via intermolecular O-H...O and C-H...O hydrogen bonds as well as intramolecular C-H...π and between the bpp molecules π - π interactions, which form two-dimensional structure and provide structural stability.

**Keywords:** Crystal structure, phenol-4-sulfonic acid, organic linker

<sup>1</sup> Mustafa Burak COBAN (Orcid ID: 0000-0003-3488-5284), Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Balıkesir, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa Burak COBAN, e-mail: burakcoban@balikesir.edu.tr

\* Bu çalışma başka bir yerde sunulmamış ve yayımlanmamıştır.

Geliş tarihi / *Received:* 13.09.2019  
Kabul tarihi / *Accepted:* 10.10.2019



## GİRİŞ

Geçtiğimiz son on yılda, yeni organik polimerlerin ve benzeri malzemelerin tasarımı ve kontrollü sentezi, bu yapıların 1-boyutdan 3-boyuta kadar değişiklik gösteren ilginç topolojileri nedeniyle bilimsel çevrede dikkatleri toplamıştır. Bu yeni malzemeler; moleküler tanıma, gaz depolama ve ayırma, sensör uygulamaları, ilaç dağıtıcı özellikleri, iyon değişimi, reaksiyon katalizleme, optik ve manyetik cihazlar üzerindeki potansiyel uygulama alanlarına sahiptirler (Li ve ark., 2015; Ren ve ark., 2016; Hu ve ark., 2016; Coban, 2017; Kara, 2018). Organik polimerlerin sentez sürecinde, seçilen başlangıç materyallerin kimyasal yapılarının ve bağlanma yeteneğinin, çözücü etkisi, ortamın pH değeri, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve ortam basıncı gibi birçok faktörden etkilendiği fark edilmiştir. Üretilen yeni yapıların birçoğunda, farklı mimarilerin oluşturulması için organik ligandların seçimi, özellikle çok-fonksiyonlu yeni organik polimerlerin oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir (Coban ve ark., 2017; Zhou ve ark., 2017; Coban, 2018). 1,3-Bis (4-piridil) propan (bpp) gibi esnek ligandlar ve bu ligandın türevleri, farklı bağlanma geometrilerine sahip süpramoleküler yapıları meydana getirebilir. Ayrıca, azot-verici yardımcı ligandların, bağlayıcı ortamlarının gerekliliğini karşılamak için karboksilat veya fenolik oksijen grupları ile birlikte aktif bağlayıcı özellikleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Zhang ve ark., 2017). Bu nedenle araştırma grubumuz, oksijen ve azot verici ligand sistemlerinden elde edilen yapıların oluşumunda meydana gelen çeşitlilik üzerindeki etkisini belirlemek için bir çalışma başlattı (Erkarlan ve ark., 2018; Coban, 2019). Bu arka plana dayanarak, hedef bileşiğin oluşturulması amacıyla oksijen-verici olarak fenol-4-sülfonik asit (psa) ve azot-verici olarak 1,3-Bis (4-piridil) propan (bpp) organik ligandları seçildi. Burada, hidrotermal koşullar altında yeni iki-boyutlu organik bileşik sentezlendi ve karakterize edildi. Moleküler yapı C-H...O hidrojen bağları, C-H... $\pi$  ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleriyle tanımlandı. Kristal yapı, bu etkileşimler göz önüne alınarak büyütüldüğünde 2-boyutlu tabakalı yapı oluşmaktadır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Deneyde kullanılan kimyasal maddeler ticari olarak satın alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamadan kullanıldı. Bileşiğin element analizi LECO, CHNS-932 marka cihaz ile standart metodlar kullanılarak ölçüldü. Toz X-ışını kırınım analizi Bruker-AXS D8-Advance difraktometre cihazı ile Cu-K $\alpha$  ışını ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) kullanılarak ölçüldü. Katı hal soğurma spektrumları Ocean Optics Maya 2000 Pro UV-Vis spektrometre ile ölçüldü. Bileşiğin tek kristal X-ışını kırınım verileri EOS-CCD detektörü ile CrysAlis<sup>Pro</sup> yazılımına sahip Rigaku-Oxford Xcalibur difraktometre cihazı ile MoK $\alpha$  ışını ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) kullanılarak 294 (2) K' de ölçüldü. Analitik soğurma düzeltmesi CrysAlis<sup>Pro</sup> programı ile uygulandı (Clark ve Reid, 1995). OLEX2 yazılımı (Dolomanov ve ark., 2009) kullanılarak, kristal yapı SHELXT ara yüzü (Sheldrick, 2015b) ile direk yöntemler ile çözüldü ve SHELXL (Sheldrick, 2015a) ile en küçük kareler yöntemi kullanılarak yapı arıtımı uygulandı. Hidrojen olmayan atomlara anizotropik termal parametreler uygulandı. Hidrojen atomları standart geometrik modeller kullanılarak ve temel atomlarına ait termal parametreler kullanılarak (C-H = 0.93-0.97  $\text{ \AA}$ ) konumlandırıldı. Süpramoleküler  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ise detaylı olarak PLATON 1.17 programı ile elde edildi (Spek, 2009).

### [PSA<sub>2</sub>][BPP<sub>2</sub>]Bileşiğinin Sentezlenmesi

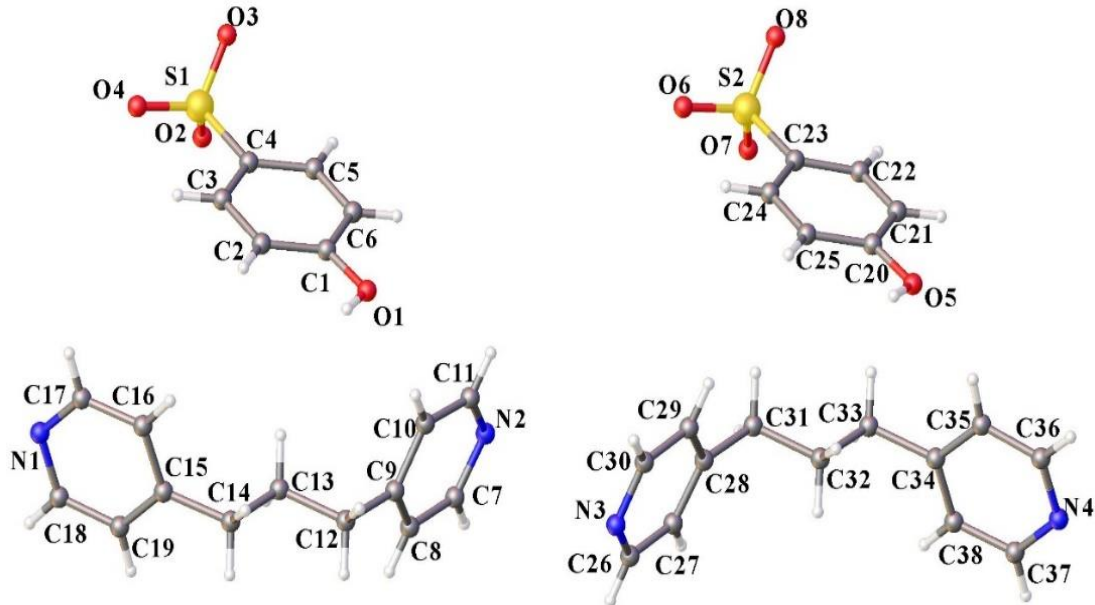
Bileşik, hidrotermal yöntem ile sentezlendi. Fenol-4-sülfonik asit sodyum dihidrat tuzu (0.0464 g, 0.2 mmol) ve 1,3-Bis (4-piridil) propan (0.0396 g, 0.2 mmol) 25 ml saf su içerisinde karıştırılarak çözüldü. Karışımın pH değeri, 1M NaOH çözeltisi damla damla eklenerek 5.0 değerine ayarlandı. Bu karışım 2 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen karışım 45 ml hacimli teflon kaplı basınçlı otoklava aktarıldı. Reaktör etüve yerleştirilerek 120 °C da 3 gün boyunca

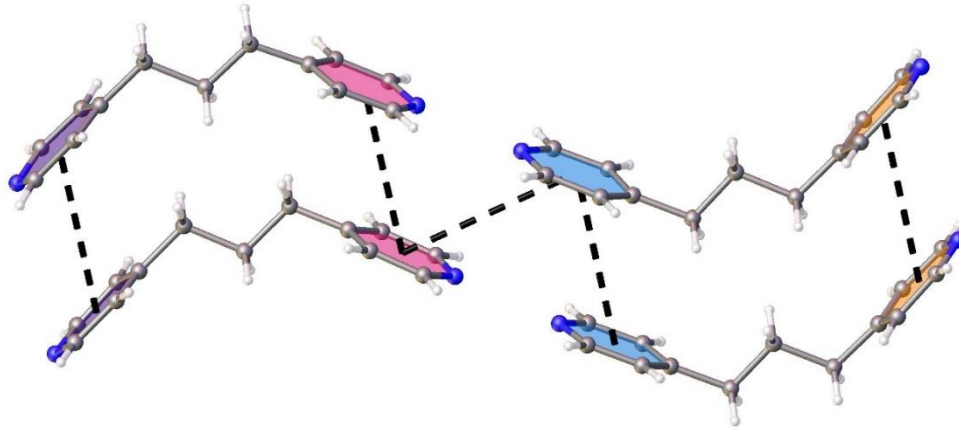
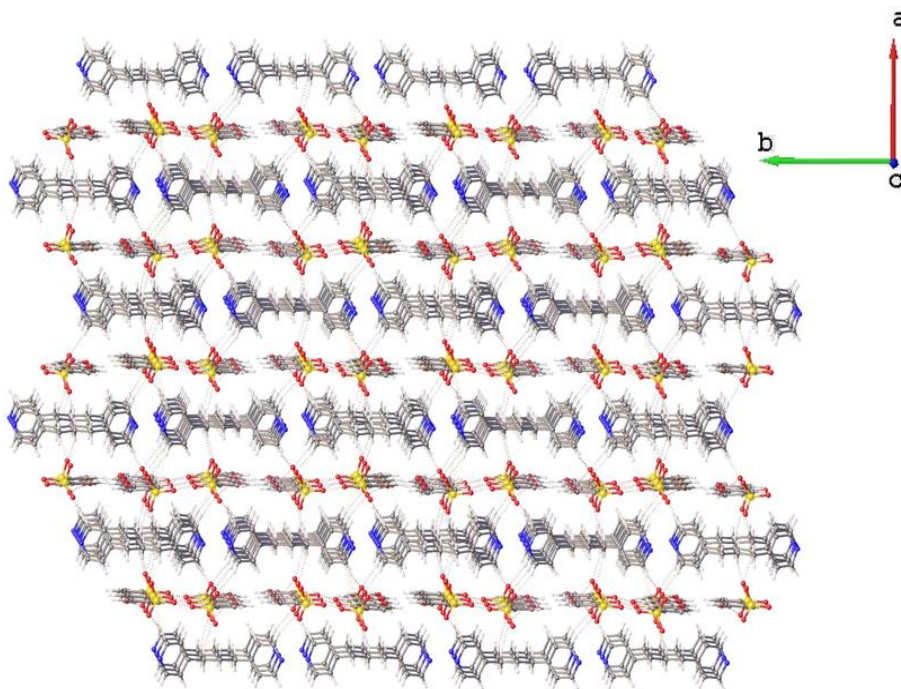
bekletildi ve oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Elde edilen çözelti yaklaşık bir hafta boyunca karanlık ortamda bekletildi ve açık sarı tek kristaller süzgeç kağıdıyla toplanarak saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Verim %78. Teorik Element Analizi (%) ( $C_{19}H_{19}N_2O_4S$ ): C, 61.44; H, 5.16; N, 7.54; Deneysel Element Analizi (%): C, 61.41; H, 5.14; N, 7.56.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Bileşiğin Tek Kristal Yapı Analizi

[PSA<sub>2</sub>][BPP<sub>2</sub>] bileşiğine ait kristalografik bilgiler, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları sırasıyla Çizelge 1, 2 ve 3' de verilmektedir. Bileşiğin moleküler yapısı, aromatik halkalar arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ve 2-boyutta paketlenmiş görünümü sırasıyla Şekil 1, 2 ve 3' de verilmektedir. Bileşik, ortorombik kristal sisteminde *Pca2*<sub>1</sub> uzay grubunda kristalleşmiştir. Kristal yapı incelendiğinde, bileşiğin asimetric birimi iki fenol-4-sülfonik asit ve iki 1,3-Bis (4-piridil) propan molekülü içerir (Şekil 1). Merkezi altı üyeli fenol ve piridil grupları neredeyse düzlemseldir. Torsiyon açıları da bu düzlemselliği kanıtlamaktadır. [O1-C1-C2-C3=-179.5(11)°, O1-C1-C6-C5=-179.5(12)°, O5-C20-C21-C22=178.6(11)°, O5-C20-C24-C25=-179.9(11)°, N1-C17-C16-C15=3(2)°, N1-C18-C19-C15=2(2)°, N2-C7-C8-C9=-1(2)°, N2-C11-C10-C9=2(2)°, N3-C26-C27-C28=3(2)°, N3-C30-C29-C28=0(2)°, N4-C36-C35-C34=6(2)° ve N4-C37-C38-C34=-1(2)°]. Ayrıca, bpp ligandının iki piridin grubunun halka düzlemleri arasında 68.59° ve 67.97°'lik dihedral açı gözlenir. Bağ uzunlukları ve bağ açıları benzer yapılarla karşılaştırılabilir ( Dai ve ark., 2005; Sun ve ark., 2008; Yang ve ark., 2008; Atria ve ark., 2011; Oylumluoglu, 2018) . Bileşiğin kristal yapısı temel olarak moleküller arası O-H...O ve C-H...O tipi hidrojen bağları, moleküler arası C-H... $\pi$  ve bpp molekülleri arasında yüz-yüze  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile kararlı bir duruma sahip olmuştur. (Şekil 2). Tüm hidrojen bağları ve moleküller arası etkileşimler dikkate alındığında iki-boyutlu tabakalı süpramoleküler mimari oluşmaktadır (Şekil 3).



Şekil 2. Kristal yapıda  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinin görünümüŞekil 3.  $ab$ -düzleminde 2-boyutlu tabakalı yapının görünümü

Çizelge 1. Bileşiğe ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	$C_{19}H_{19}N_2O_4S$
Molekül ağırlığı	371.42 ( $g \cdot mol^{-1}$ )
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	$Pca2_1$
Birim hücre parametreleri	a=17.699 (2) (Å) b= 23.540 (3) (Å) c=8.4056 (11) (Å) $\alpha=\beta=\gamma= 90$ (°)
Birim hücre hacmi (Å <sup>3</sup> )	3502.0 (8)
Sıcaklık (K)	294 (2)
Birim hücredeki molekül sayısı	8
Dalga boyu (MoK $\alpha$ )	( $\lambda = 0.71073$ )
Yoğunluk ( $g/cm^3$ )	1.409
$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	0.213
Ölçülen yansıma sayısı	8647
Bağımsız yansıma sayısı	4585 ( $R_{int}=0.010$ )
S	0.968
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ], $wR_2$	0.0798, 0.1782

**Çizelge 2.** Seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

S1 – O2	1.401 (1)	N1 – C17	1.335 (5)
S1 – O3	1.413 (1)	N1 – C18	1.348 (5)
S1 – O4	1.389 (10)	N2 – C7	1.314 (4)
O1 – C1	1.348 (6)	N2 – C11	1.344 (4)
S2 – O6	1.426 (9)	N3 – C26	1.318 (6)
S2 – O7	1.434 (9)	N3 – C30	1.333 (6)
S2 – O8	1.439 (9)	N4 – C36	1.333 (6)
O5 – C20	1.357 (7)	N4 – C37	1.356 (6)
O1 – C1 – C2	132.8 (5)	O6 – S2 – C23	105.7 (7)
O1 – C1 – C6	127.3 (2)	O7 – S2 – O8	112.4 (6)
O2 – S1 – O3	109.8 (9)	O7 – S2 – C23	106.1 (6)
O2 – S1 – C4	106.8 (6)	O8 – S2 – C23	106.2 (5)
O2 – S1 – O4	112.7 (9)	N1 – C17 – C16	132.8 (3)
O3 – S1 – C4	107.1 (6)	N1 – C18 – C19	133.2 (4)
O3 – S1 – O4	112.3 (9)	N2 – C7 – C8	133.8 (3)
O4 – S1 – C4	107.9 (8)	N2 – C11 – C10	133.6 (4)
O5 – C20 – C21	128.6 (2)	N3 – C26 – C27	130.8 (3)
O5 – C20 – C25	132.8 (4)	N3 – C30 – C29	130.9 (4)

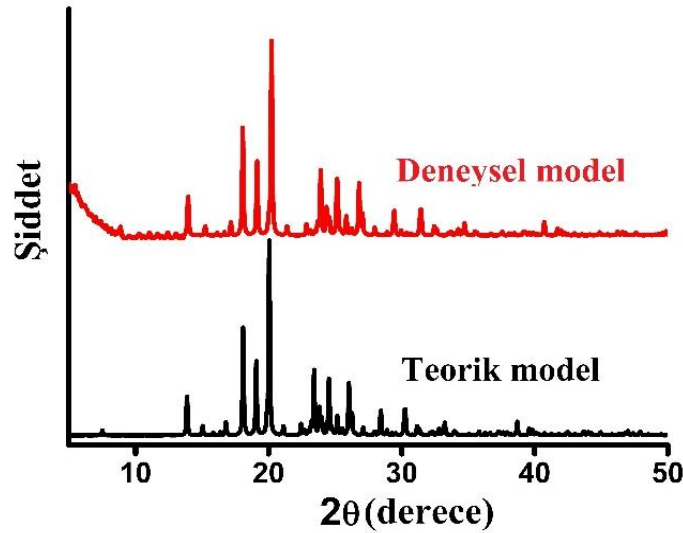
**Çizelge 3.** Potansiyel hidrojen bağı geometrileri (Å, °), Cg-Cg halka merkezleri arasındaki en kısa mesafeler (Å)

D-H...A*	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Simetri Kodu
O1 – H1...O2	0.82	2.49	3.209 (7)	145	x, y, 1+z
O1 – H1...O3	0.82	2.27	3.034 (6)	153	x, y, 1+z
O5 – H5A...O8	0.82	2.00	2.804 (4)	163	x, y, 1+z
C3 – H3...O6	0.93	2.56	3.212 (6)	127	1-x, 1-y, 1/2+z
C11 – H11...O3	0.93	2.32	3.231 (8)	162	1-x, 1-y, 1/2+z
C14 – H14B...O2	0.97	2.42	3.280 (2)	147	x, y, 1+z
C17 – H17...O8	0.93	2.46	3.376 (6)	164	1-x, 1-y, 1/2+z
C24 – H24...O4	0.93	2.49	3.162 (8)	128	1-x, 1-y, 1/2+z
C26 – H26...O3	0.93	2.37	3.272 (9)	161	-1/2+x, 1-y, 1+z
C31 – H31B...O7	0.97	2.58	3.367 (5)	137	1/2-x, y, 1/2+z
C32 – H32B...O7	0.97	2.52	3.480 (6)	165	x, y, 1+z
C37 – H37...O8	0.93	2.41	3.327 (7)	164	-1/2+x, -y, 1+z
Cg(I)...Cg(J)	Cg-Cg			Simetri Kodu	
Cg(1)...Cg(1)	4.204 (9)			1/2-x, y, -1/2+z	
Cg(1)...Cg(4)	4.532 (8)			x, 1+y, z	
Cg(2)...Cg(2)	4.203 (8)			1/2-x, y, -1/2+z	
Cg(2)...Cg(3)	4.582 (8)			x, y, z	
Cg(3)...Cg(3)	4.213 (8)			1/2-x, y, -1/2+z	
Cg(4)...Cg(4)	4.209 (8)			1/2-x, y, -1/2+z	

D: Verici, A: Alıcı ve Cg(I) Düzlem numarası I (halka numarası () parantez içinde verilmiştir),  
 Cg(1): N1-C15-C16-C17-C18-C19, Cg(2): N2-C7-C8-C9-C10-C11, Cg(3): N3-C26-C27-C28-C29-C30, Cg(4): N4-C34-C35-C36-C37-C38.

### Bileşimin Toz Kristal X-Işını Kırınımı:

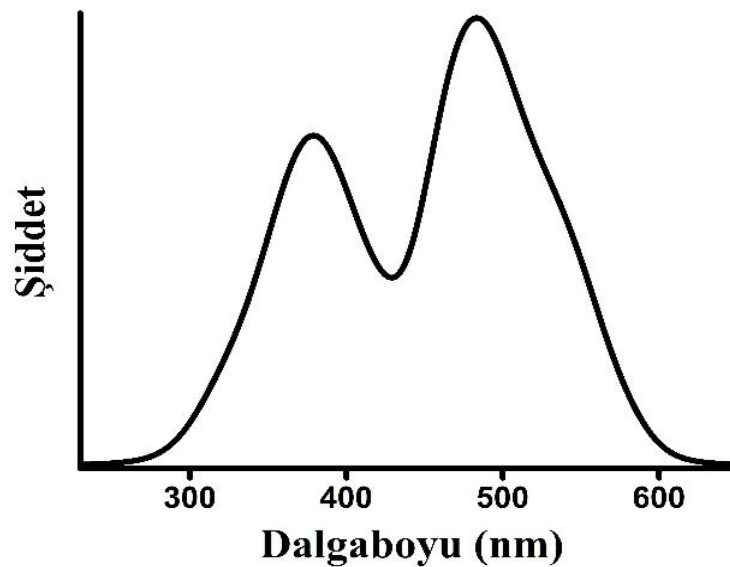
Bileşiğe ait deneysel toz X-ışını kırınım analizi ile tek kristal yapı analizi sonucu elde edilen şiddet verileri Mercury 4.1.0 paket programı kullanılarak karşılaştırıldı. Mercury 4.1.0 paket programı ile teorik olarak simüle edilen toz kırınım şiddetleri ve deneysel olarak elde edilen toz kırınım şiddet verileri, Orijin Pro 7.0 programı kullanılarak elde edilen grafikler Şekil 4' de karşılaştırılarak verilmiştir. Deneysel X-ışını kırınım desenleri ile teorik model karşılaştırıldığında çok küçük kaymalarla piklerin konumları iyi bir uyum içindedir. Bu toz örneklerin saf olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Bileşiğin X-ışını kırınım desenleri. Toz kırınımı deneysel model (kırmızı) ve simüle edilmiş teorik model (siyah) olarak verilmiştir

#### UV-Vis Soğurma Spektroskopisi

Bileşiğin katı formda oda sıcaklığında alınmış UV-Vis soğurma spektrumu Şekil 5' te gösterilmiştir. Bileşiğin soğurma spektrumu incelendiğinde iki geniş bant elde edilmiştir. Bu bantlardan 378 nm' de olan yüksek enerji bandı muhtemelen  $\pi-\pi^*$  elektronik geçişi, 482 nm' deki baskın bant ise  $n-\pi^*$  elektronik geçişinden kaynaklanabilir (Shen ve ark., 2016; Kocak ve ark., 2017; Coban ve ark., 2018).



Şekil 5. Bileşiğin katı formda ve oda sıcaklığında alınmış UV-Vis soğurma spektrumu

#### SONUÇ

Yeni iki-boyutlu organik bileşik [PSA<sub>2</sub>] [BPP<sub>2</sub>] (psa = fenol-4-sülfonik asit, bpp = 1,3-Bis(4-piridil)propan) hidrotermal şartlarda başarıyla sentezlendi ve karakterize edildi. Bileşiğin kristal yapısı, tek kristal X-ışını kırınım analizi ile belirlendi. Toz kristal X-ışını kırınım desenleri, tek kristal X-ışını kırınım analizi ile karşılaştırıldı. Toz kırınım desenleri temel olarak tek kristal yapısal analizinden simüle



edilmiş teorik model ile oldukça uyumludur. Böylece toz örneklerin saf olduğu anlaşılmıştır. Bileşimin asimetric birimi iki psa ve iki bpp molekülü içerir. Merkez altı üyeli fenol ve piridil grup halkaları hemen hemen düzlemseldir. Sonuç olarak, bileşik temelde moleküller arası O–H...O ve C–H...O tipi hidrojen bağları, zayıf moleküller arası C–H...π ve bpp molekülleri arasında meydana gelen π–π etkileşimleri ile kararlı haldedir. Tüm hidrojen bağları, zayıf etkileşimler ve moleküller arası etkileşimler dikkate alınarak yapı büyütüldüğünde 2-boyutlu tabakalı mimari elde edilmiştir. Bu çalışmada incelenen organik bileşik, optik ve endüstriyel uygulamalarda yapısal ara malzemeler olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olabilirler.

### Ek Veriler

Bu makalede verilen kristalografik veriler, Cambridge Crystallographic Data Centre'da depolanmış olup talep üzerine, (The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; fax: +44 1223 336033) CCDC 1886525 Nolu depolama numarası ile ücretsiz olarak temin edilebilir.

### KAYNAKLAR

- Atria AM, Corsini G, Garland MT, Baggio R, 2011. Poly[4,4'-(propane-1,3-diyl)dipyridiniumbis{tetraaquabis(μ2-5-carboxybenzene-1,2,4-tricarboxylato)bis[μ2-1,3-bis(4-pyridyl)propane]dicobalt(II)}pentahydrate]. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 67: m367–m370.
- Clark RC, Reid JS, 1995. The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 51: 887–897.
- Coban MB, 2017. Synthesis and photophysical properties of new Eu(III) complex. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19: 7–15.
- Coban MB, Amjad A, Aygun M, Kara H, 2017. Sensitization of Ho(III) and Sm(III) luminescence by efficient energy transfer from antenna ligands: Magnetic, visible and NIR photoluminescence properties of Gd(III), Ho(III) and Sm(III) coordination polymers. *Inorganica Chimia Acta*, 455: 25–33.
- Coban MB, 2018. Hydrothermal synthesis, crystal structure, luminescent and magnetic properties of a new mononuclear Gd(III) coordination complex. *Journal of Molecular Structure*, 1162: 109–116.
- Coban MB, Gungor E, Kara H, Baisch U, Acar Y, 2018. New mixed valence defect dicubane cobalt(II)/cobalt(III) complex: Synthesis, crystal structure, photoluminescence and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure*, 1154: 579–586.
- Coban MB, 2019. Magnetic and photophysical properties of new Tb<sup>III</sup>–based twodimensional hydrogen-bonded polymer. *Journal of Molecular Structure*, 1177: 331–337.
- Dai Y-M, Shen H-Y, Huang J-F, 2005. Terephthalic acid–1,3-di-4-pyridylpropane (1/1). *Acta Crystallographica Section E Crystallographica Communications*, 61: o3410–o3411.
- Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H, 2009. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42: 339–341.
- Erkarslan U, Donmez A, Kara H, Aygun M, Coban MB, 2018. Synthesis, structure and photoluminescence performance of a new Er<sup>3+</sup>-cluster-based 2D coordination polymer. *Journal of Cluster Science*, 29: 1177–1183.
- Hu Z, Li B, Ju W, Liang Y, Chen Z, 2016. Synthesis and structures of two new Cu(I) frameworks bearing 1,3-bis(4-pyridyl)propane and inorganic linkers. *Journal of Chemical Science*, 128: 893–898.
- Kara H, 2018. Synthesis and 3D crystal structure of new Ni(II)-ion-pair complex. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20: 1–7.
- Kocak C, Oylumluoglu G, Donmez A, Coban MB, Erkarslan U, Aygun M, Kara H, 2017. Crystal structure and photoluminescence properties of a new monomeric copper(II) complex: bis(3-[(3-hydroxypropyl)imino]methyl)-4-nitrophenolato-κ<sup>3</sup>O,N,O)copper(II). *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 73: 414–419.

- Li H-H, Li H, Niu Z, Wang Y-P, 2015. Structural diversity of two novel Dy(III) metal-organic frameworks based on binuclear nodes with furan-2,5-dicarboxylic acid: Crystal structures and luminescent properties. *Inorganic Chemistry Communications*, 55: 103–107.
- Oylumluoğlu G, 2018. 4,4- bipiridin ve 2-amino-1,4-benzendikarboksilik asit tabanlı yeni bileşimin sentezlenmesi ve hidrojen bağlı 3D polimerik yapısı. *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20: 320–326.
- Ren Y, Chai H, Tang L, Hou X, Wang J, 2016. Structural diversity and fluorescence properties of three 2-sulfoterephthalate Cd(II)/Zn(II) coordination polymers employing 1,4-bisbenzimidazole. *Journal of Solid State Chemistry*, 234: 103–109.
- Sheldrick GM, 2015a. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 71: 3–8.
- Sheldrick GM, 2015b. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 71: 3–8.
- Shen H-Y, Wang W-M, Gao H-L, Cui J-Z, 2016. Near-infrared luminescence and SMM behaviors of a family of dinuclear lanthanide 8-quinolinolate complexes. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6: 34165–34174.
- Spek AL, 2009. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D Structural Biology*, 65: 148–155.
- Sun Y-Y, Dong H-Z, Cheng L, 2008. 1,3-Bis[4-(4-pyridyl)pyrimidin-2-ylsulfanyl]propane. *Acta Crystallographica Section E Crystallographica Communications*, 64: o901–o901.
- Yang E, Song X-C, Zhuang R-Q, 2008. 4,4'-(Propane-1,3-diyl)dipiperidinium sulfate monohydrate. *Acta Crystallographica Section E Crystallographica Communications*, 64: o1763–o1763.
- Zhang J-Y, Shi J-X, Chen L-Y, Jia Q-X, Deng W, Gao E-Q, 2017. N-donor auxiliary ligand-directed assembly of Co(II) compounds with a 2,2'-dinitro-biphenyl-4,4'-dicarboxylate ligand: structures and magnetic properties. *Crystal Engineering Communications*, 19: 1738–1750.
- Zhou RS, Shao J, Li Y, Song JF, 2017. Three new imidazole dicarboxylate metal compounds: Synthesis, structures, and magnetic property. *Inorganic Nano-Metal Chemistry*, 47: 509–514.

## ABO<sub>3</sub>-tipi Perovskitlerin Süper iletken Manyetik Histerezis Davranışları

Serkan GÜLDAL<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** ABO<sub>3</sub>-tipi perovskitlerin süperiletken manyetik histerezis özellikleri Kaneyoshi tarafından geliştirilen etkin alan teorisi ile incelendi. ABO<sub>3</sub>'ün merkez atomu (B) kabuk atomları (A ve O) ile antiferromanyetik etkileştiğinde tip II süperiletken davranışı gösteriyor. Böylece, B atomunun manyetik histerezis eğrisi iki zorlayıcı alan noktasına sahip oluyor (düşük zorlayıcı nokta; Hc1 ve yüksek zorlayıcı nokta; Hc2). B atomu H<Hc1 olduğunda Meissner durumu, Hc1<H<Hc2 olduğunda vorteks (Abrikosov-Subnikov) ve H>Hc2 olduğunda normal durumdadır. Sonuçlarımıza göre ABO<sub>3</sub>-tipi perovskitlerin süper iletkenlik özellikleri kabuk (O) ve merkez (B) atomlarının antiferromanyetik etkileşmesinin bir sonucudur.

**Anahtar Kelimeler:** ABO<sub>3</sub>-tipi perovskitler, meissner, vortex, süperiletken, etkin alan teorisi

### Superconducting magnetic hysteresis behaviors in ABO<sub>3</sub>-type Perovskites

**ABSTRACT:** Superconducting magnetic hysteresis properties of the ABO<sub>3</sub>-type Perovskites are investigated by the effective field theory. It is found that the core (B) atom of the ABO<sub>3</sub> exhibits type II superconducting hysteresis behaviors when it interacts antiferromagnetically with the shell (A and O) atoms. Therefore, the magnetic hysteresis curve of B atoms in the ABO<sub>3</sub> has binary coercive field points (lower coercivity; Hc1, and upper coercivity; Hc2). B atoms have a Meissner state at H<Hc1, vortex (or Abrikosov-Subnikov) state at Hc1<H<Hc2, and normal state at H>Hc2. Our results indicate that the superconducting properties of the ABO<sub>3</sub>-type Perovskites result from the antiferromagnetic interaction between the shell (O) and core (B) atoms.

**Keywords:** ABO<sub>3</sub>-type perovskites, meissner, vortex, superconductivity, effective field theory

<sup>1</sup> Serkan GÜLDAL (Orcid ID: 0000-0002-4247-0786), Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Adıyaman Üniversitesi, 02040 Adıyaman

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Serkan GÜLDAL, e-mail: sguldal@adiyaman.edu.tr

## INTRODUCTION

Perovskites are typically largely ionic compounds and have the general formula ABO<sub>3</sub>, is definite ideal cubic perovskite structure, where the eight A cations are located at the cube corners, the B cation is located at the body center of the cube, and the six anions are located at the face centers (Dongxue and Liu, 2017; O. El Rhazouani et al., 2015; Kim et al., 2014; Lang et al., 2014a; Luo and Daoud, 2015; R. Mitchell, 2002; R. H. Mitchell et al., 2000; Pandu, 2014; Tolman, 2016). After discovering this kind of perovskites which have been investigated experimentally firstly after that theoretically. Experimentally, perovskites have been synthesized and characterized to find most useful applications such as solid oxide fuel cells (Ullmann et al., 2000), sensors (Moradi et al., 2018), lasers (Weber et al., 1971), solar cells (Assadi et al., 2018), and superconductors (Cava et al., 1988; Ihringer et al., 1991; Sampathkumar et al., 1994). On the other hand, contrary to experimental studies, theoretically, fewer studies were presented. Magnetic properties of perovskites were investigated by using the Monte Carlo method (O El Rhazouani et al., 2016; El Yadari et al., 2013; Labrim et al., 2015; Masrour et al., 2016; Ngantso et al., 2016; Slassi, 2017), the Density Functional Theory and Mean Field Approximation (Dang and Millis, 2013; Keskin et al., 2008; Keskin and Polat, 2009; Lamrani et al., 2013; Zhandun and Zinenko, 2016; Zhu et al., 2017), Effective Mass Model (Yu, 2016), Mean Field Approximation (Arejda et al., 2015; Brey et al., 2006; O El Rhazouani et al., 2014), Effective Spin Model (Deviren et al., 2011; Sanyal and Majumdar, 2009; Şarlı et al., 2015), and Green Functions Techniques (Estrada et al., 2018).

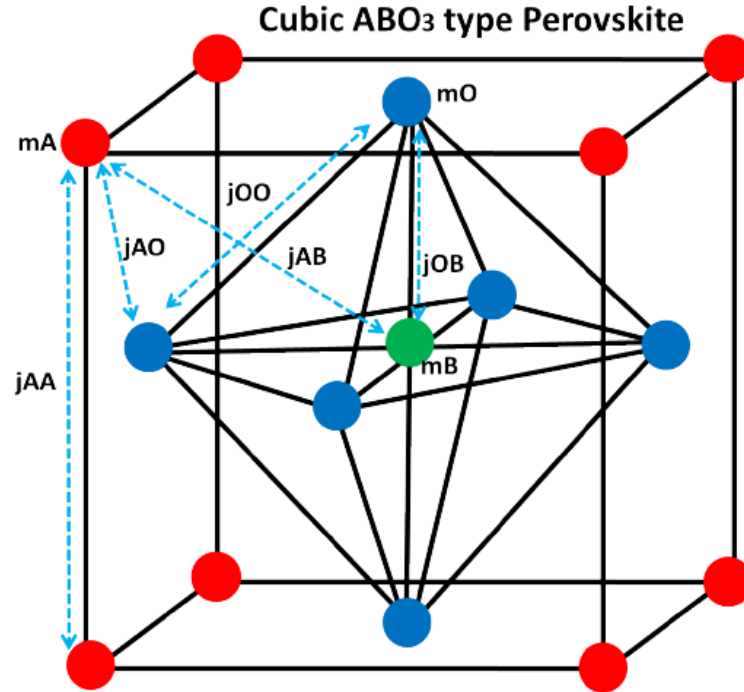
In this work, we focus on the superconducting properties of the ABO<sub>3</sub>-type Perovskites, and we investigate the origin of the superconducting properties that perovskites by using Effective Field Theory (Braga et al., 2016; Kantar, 2017; Şarlı and Keskin, 2019a, 2019b). In this study, antiferromagnetic interaction between the shell (A and O) and core (B) atoms.

Effective Field Theory (EFT), developed by Kaneyoshi (Kaneyoshi, 1993), is a successful method to obtain the superconducting properties (type II) of the magnetic systems (Şarlı and Keskin, 2019a). Such as, superconductor core effect of the body-centered orthorhombic nanolattice structure (Şarlı, 2015), Surface superconductivity in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>14</sub> Heusler Alloy (Duran, 2018), superconducting phase diagram of the yttrium, barium, and YBa core in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (Keskin and Şarlı, 2018), effects of the copper and oxygen atoms of the CuO-plane on magnetic properties of the YBCO (Şarlı and Keskin, 2019b), coexistence of ferromagnetism and superconductivity in NiBi binary alloy (Şarlı and Keskin, 2019a), superconductivity-like phenomena in antiferrimagnetic endohedral fullerene with diluted magnetic surface (Padilha et al., 2013) and thermodynamic properties of copper-oxide superconductors (Kantar, 2017). In these studies, the superconducting properties (Meissner, vortex (or Subnikov and Abrikosov) and normal states) and superconducting magnetic hysteresis properties are successfully obtained by using EFT. However, superconductivity properties of Perovskites crystal system have not been investigated. Therefore, in this work, the superconductivity properties of the ABO<sub>3</sub>-type Perovskites are investigated by using EFT.

## MATERIAL AND METHOD

Since ABO<sub>3</sub> type perovskite is modeled and its EFT formulations are obtained as shown in **Figure 1** (Dongxue and Liu, 2017; Lang et al., 2014b; Luo and Daoud, 2015; Pandu, 2014), we shall follow the same procedures as given by as follows. In this paper, we focus on the effects of the antiferromagnetic interactions between the shell (A and O) and core (B) atoms on the magnetic properties of the ABO<sub>3</sub> type perovskite and its components (A, B, and O). For this aim, the temperature and external magnetic

field dependence of the magnetizations of that system are calculated for  $j_{AA}>0$ ,  $j_{AO}>0$ ,  $j_{AB}<0$ ,  $j_{OO}>0$ ,  $j_{OB}>0$  (shell (A)/core (B) antiferromagnetism) and  $j_{AA}>0$ ,  $j_{AO}>0$ ,  $j_{AB}>0$ ,  $j_{OO}>0$ ,  $j_{OB}<0$  (shell (O)/core (B) antiferromagnetism).



**Figure 1:** (Color online) ABO<sub>3</sub> type perovskite lattice

The Hamiltonian and magnetizations of the ABO<sub>3</sub> type perovskite are given by as follows:

**Hamiltonian;**

$$H_A = -j_{AA} \sum_{\langle A,A \rangle} S_A^z S_A^z - j_{AO} \sum_{\langle A,O \rangle} S_A^z S_O^z - j_{AB} \sum_{\langle A,B \rangle} S_A^z S_B^z - j_{OO} \sum_{\langle O,O \rangle} S_O^z S_O^z - j_{OB} \sum_{\langle O,B \rangle} S_O^z S_B^z - h \left( \sum_A S_A^z + \sum_B S_B^z + \sum_O S_O^z \right) \quad (1)$$

**Magnetizations;**

$$m_A = [\cosh(j_{AA}\nabla) + m_A \sinh(j_{AA}\nabla)]^3 [\cosh(j_{AO}\nabla) + m_O \sinh(j_{AO}\nabla)]^3 [\cosh(j_{AB}\nabla) + m_B \sinh(j_{AB}\nabla)]^1 F_{s-1/2}(x) \Big|_{x=0},$$

$$m_B = [\cosh(j_{AB}\nabla) + m_A \sinh(j_{AB}\nabla)]^8 [\cosh(j_{OB}\nabla) + m_O \sinh(j_{OB}\nabla)]^6 F_{s-1/2}(x) \Big|_{x=0} \quad (2)$$

$$m_O = [\cosh(j_{OO}\nabla) + m_O \sinh(j_{OO}\nabla)]^4 [\cosh(j_{OA}\nabla) + m_A \sinh(j_{OA}\nabla)]^4 [\cosh(j_{OB}\nabla) + m_B \sinh(j_{OB}\nabla)]^1 F_{s-1/2}(x) \Big|_{x=0},$$



In Equations 1. and 2,  $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}$  is the differential operator and the function of  $F_{1/2}(x)$  is defined in the EFT within the Ising model for the spin-1/2 Ising particles as

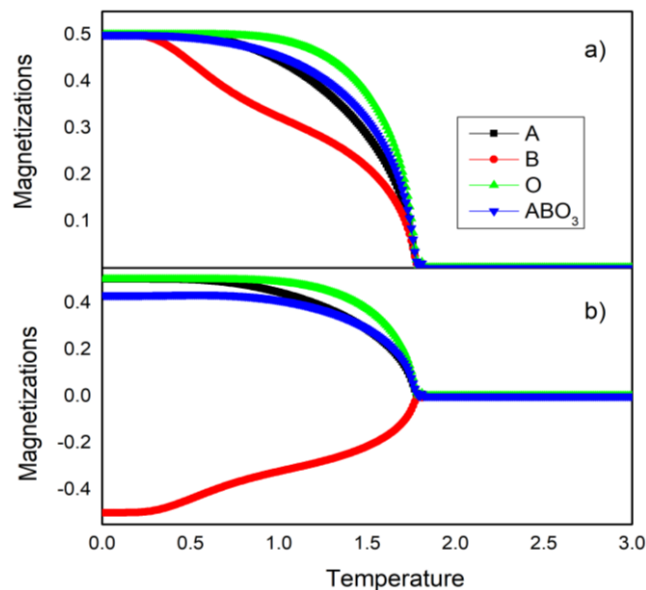
$$F_{1/2}(x) = \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{1}{2} \beta (x+h) \right] \quad (3)$$

In Equation 3.,  $\beta=1/k_B T_A$ ,  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $T_A$  denotes the absolute temperature. We used the reduced temperature ( $T=k_B T_A/J$ ) and reduced applied field ( $H=h/J$ ) in all calculations. The total magnetization of ABO<sub>3</sub> type perovskite is given by as follows,

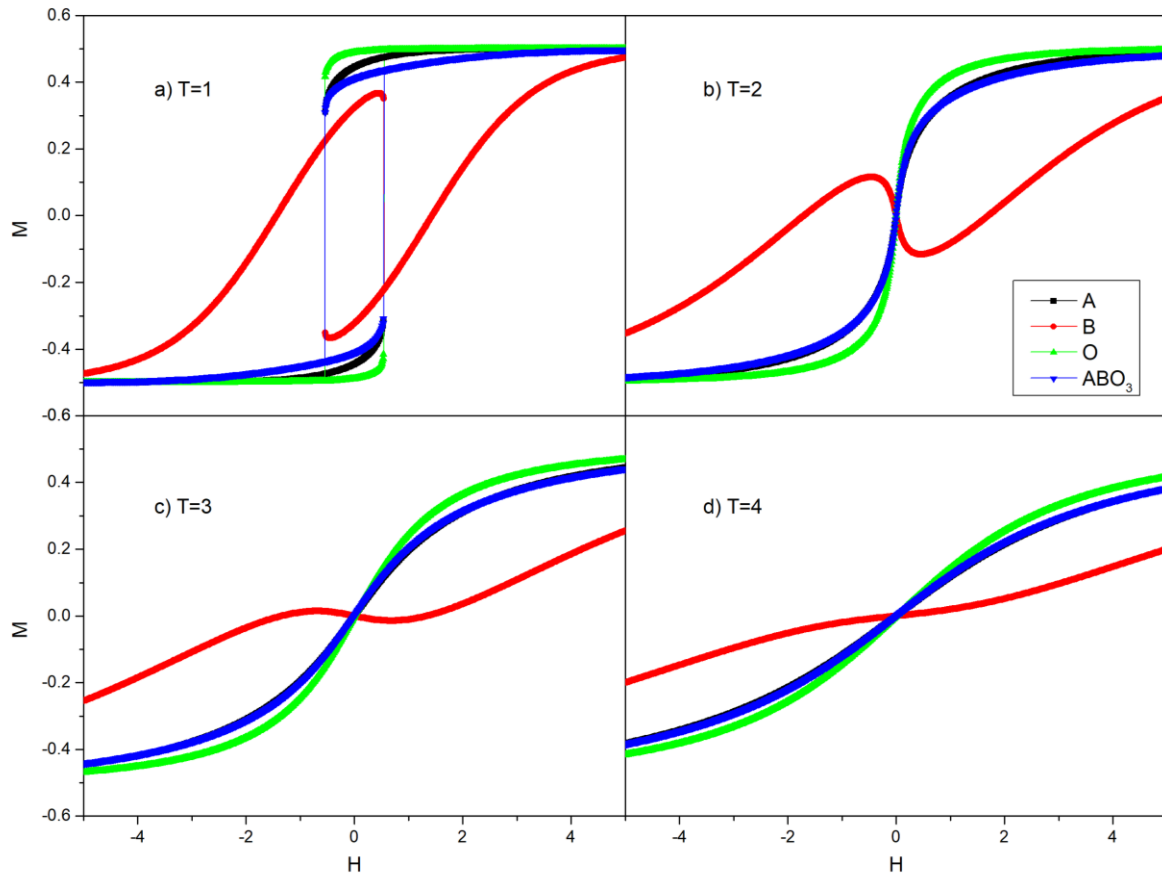
$$MT_{ABO_3} = \frac{1}{15} (8 m_A + m_B + 6 m_O) \quad (4)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

In **Figure 2.a)**, the temperature dependence of the magnetizations of the A, B, O, and total ABO<sub>3</sub> are obtained for the antiferromagnetic interaction between shell (A) and core (B) atoms ( $j_{AA}>0$ ,  $j_{AO}>0$ ,  $j_{AB}<0$ ,  $j_{OO}>0$ ,  $j_{OB}>0$ ). The Curie temperature is at  $T_c=1.83$ . The values of the magnetizations are  $m_A=m_B=m_C=M_{ABO_3}=0.5$  at  $T=0$  and they become zero at  $T=T_c$ . Antiferromagnetic interaction ( $j_{AB}<0$ ) between A-B atoms causes a decreasing in the magnetization curves of the A, B, and total ABO<sub>3</sub> according to that of O. The most decreasing occur in the B atom (the red line). On the other hand, in **Figure 2b)**, for the antiferromagnetic interaction between shell (O) and core (B) atoms ( $j_{AA}>0$ ,  $j_{AO}>0$ ,  $j_{AB}>0$ ,  $j_{OO}>0$ ,  $j_{OB}<0$ ), magnetization curve of the B is entirely in the negative values. The values of the magnetization of the total ABO<sub>3</sub> is obtained as  $M_{ABO_3}=0.43333$  at  $T=0$ . One notes that the antiferromagnetism between O-B atoms has higher effects than that of the A-B atoms on the magnetizations of the ABO<sub>3</sub> and its components, especially in B atoms and total ABO<sub>3</sub>.



**Figure 2.** (Color online) Magnetizations versus temperature in ABO<sub>3</sub> type perovskite lattice



**Figure 3.** (Color online) Magnetizations versus external magnetic field in ABO<sub>3</sub> type perovskite lattice with ( $j_{AA}>0$ ,  $j_{AO}>0$ ,  $j_{AB}>0$ ,  $j_{OO}>0$ ,  $j_{OB}<0$ ) at  $T=1, 2, 3$ , and  $4$  respectively

In **Figure 3.a)**, **b)**, **c)**, and **d)** the external field dependence of the magnetizations of the A, B, O and total ABO<sub>3</sub> are obtained for the antiferromagnetic interaction between shell (O) and core (B) atoms ( $j_{AA}>0$ ,  $j_{AO}>0$ ,  $j_{AB}>0$ ,  $j_{OO}>0$ ,  $j_{OB}<0$ ) at  $T=1, 2, 3$ , and  $4$  respectively. The magnetic hysteresis curve of the B atom has two different coercive field point (binary coercivity) and it exhibits type II superconductivity behaviors whereas those of the A, O and total ABO<sub>3</sub> has one coercive field point (single coercivity) and they exhibit usual ferromagnetic hysteresis behaviors. Therefore, only M-H curves of the B atom has Meissner state at  $H<H_{c1}$ , vortex (or Subnikov and Abrikosov) state at  $H_{c1}<H<H_{c2}$  and normal state at  $H>H_{c2}$ . Meissner state decays at  $T_c=1.83$  and vortex (or Subnikov and Abrikosov) state decays at  $T_v=4$ . One notes that usual ferromagnetic hysteresis loop areas of the A, O and total ABO<sub>3</sub> disappear at  $T_c$  and type II superconducting magnetic hysteresis loop area of the B atoms disappears at  $T_v$ . Our type II superconducting magnetic hysteresis results of ABO<sub>3</sub> are in agreement with the theoretical results of the body-centered orthorhombic nanolattice structure (Şarlı, 2015), Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>14</sub> Heusler Alloy (Duran, 2018), yttrium, barium, copper1 and oxygen2, and YBa core of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (Keskin and Şarlı, 2018; Şarlı and Keskin, 2019b) and coexistence of ferromagnetism and superconductivity in NiBi alloy (Şarlı and Keskin, 2019a), Superconductivity-like phenomena in antiferromagnetic endohedral fullerene (Kantar, 2017).

## CONCLUSION

Superconducting magnetic hysteresis properties (type II) of the ABO<sub>3</sub>-type Perovskites are investigated by means of the effective field theory developed by Kaneyoshi. It is found that

- i. The A, O and total ABO<sub>3</sub> have usual ferromagnetic hysteresis behaviors and they have one coercive field point (single coercivity).
- ii. The B atom of the ABO<sub>3</sub> has usual type II superconducting magnetic hysteresis behaviors, and it has two different coercive field point (binary coercivity).
- iii. We suggest that the superconducting properties of the ABO<sub>3</sub>-type Perovskites result from the antiferromagnetic interaction between the shell (O) and core (B) atoms

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Grant No FEFMAP/2018-0003 from Adiyaman University of Research Project Coordination (ADYUBAP), Turkey.

## REFERENCES

- Arejdal M, Bahmad L, Abbassi A, Benyoussef A, 2015. Magnetic properties of the double perovskite Ba<sub>2</sub>NiUO<sub>6</sub>. *Physica A: Statistical Mechanics its Applications*, 437 375-381.
- Assadi MK, Bakhoda S, Saidur R, Hanaei H, 2018. Recent progress in perovskite solar cells. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 81 2812-2822.
- Braga PR, Granado DR, Guimaraes MS, Wotzasek C, 2016. Effective field theories for superconducting systems with multiple Fermi surfaces. *Annals of Physics*, 374 1-15. doi:<https://doi.org/10.1016/j.aop.2016.08.005>
- Brey L, Calderón M, Sarma SD, Guinea F, 2006. Mean-field theory for double perovskites: Coupling between itinerant electron spins and localized spins. *Physical Review B*, 74 (9): 094429.
- Cava RJ, Batlogg B, Krajewski J, Farrow R, Rupp Jr L, White A, Short K, Peck W, Kometani T, 1988. Superconductivity near 30 K without copper: the Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>BiO<sub>3</sub> perovskite. *Nature*, 332 (6167): 814.
- Dang HT, Millis AJ, 2013. Theory of ferromagnetism in vanadium-oxide based perovskites. *Physical Review B*, 87 (15): 155127.
- Deviren B, Polat Y, Keskin M, 2011. Phase diagrams in mixed spin-3/2 and spin-2 Ising system with two alternative layers within the effective-field theory. *Chinese Physics B*, 20 060507. doi:10.1088/1674-1056/20/6/060507
- Dongxue L, Liu Y, 2017. Recent progress of dopant-free organic hole-transporting materials in perovskite solar cells. *Journal of Semiconductors*, 38 (1): 011005. doi:10.1088/1674-4926/38/1/011005
- Duran A, 2018. Surface Superconductivity in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>14</sub> Heusler Alloy. *Journal of Superconductivity Novel Magnetism*, 31 (12): 4053-4062. doi:10.1007/s10948-018-4686-8
- El Rhazouani O, Benyoussef A, Kenz AE, 2015. Phase diagram of the double perovskite Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub>: Effective-field theory. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377 319-324. doi:10.1016/j.jmmm.2014.10.127
- El Rhazouani O, Benyoussef A, Naji S, El Kenz A, 2014. Magnetic properties of double perovskite Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub>: Mean field approximation and Monte Carlo simulation. *Physica A: Statistical Mechanics its Applications*, 397 31-39.
- El Rhazouani O, Zarhri Z, Benyoussef A, El Kenz A, 2016. Magnetic properties of the fully spin-polarized Sr<sub>2</sub>CrOsO<sub>6</sub> double perovskite: A Monte Carlo simulation. *Physics Letters A*, 380 (13): 1241-1246.
- El Yadari M, Bahmad L, El Kenz A, Benyoussef A, 2013. Monte Carlo study of the double perovskite nano Sr<sub>2</sub>VMoO<sub>6</sub>. *Journal of Alloys Compounds*, 579 86-91.

- Estrada F, Guzmán E, Navarro O, Avignon M, 2018. Curie temperature behavior in half-metallic ferromagnetic double perovskites within the electronic correlation picture. *Physical Review B*, 97 (19): 195155.
- Ihringer J, Maichle J, Prandl W, Hewat A, Wroblewski T, 1991. Crystal structure of the ceramic superconductor BaPb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 82 (2): 171-176.
- Kaneyoshi T, 1993. Differential operator technique in the Ising spin systems. *Acta Physica Polonica Series A*, 83 703-703.
- Kantar E, 2017. Superconductivity-like phenomena in an ferrimagnetic endohedral fullerene with diluted magnetic surface. *Solid State Communications*, 263 31-37. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2017.07.006>
- Keskin M, Canko O, Polat Y, 2008. Dynamic Phase Transitions in the Kinetic Mixed Spin-1/2 and Spin-1 Ising Ferrimagnetic System under a Time-Dependent Magnetic Field. *Journal of Korean Physical Society*, 53 497. doi:10.3938/jkps.53.497
- Keskin M, Polat Y, 2009. Phase diagrams of a nonequilibrium mixed spin-3/2 and spin-2 Ising system in an oscillating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 3905-3912. doi:10.1016/j.jmmm.2009.07.052
- Keskin M, Şarlı N, 2018. Superconducting Phase Diagram of the Yttrium, Barium, and YBa-core in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> by an Ising Model. *Journal of Experimental Theoretical Physics*, 127 (3): 516-524. doi:10.1134/s1063776118090157
- Kim HS, Im SH, Park NG, 2014. Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (11): 5615-5625. doi:10.1021/jp409025w
- Labrim H, Jabar A, Belhaj A, Ziti S, Bahmad L, Laânab L, Benyoussef A, 2015. Magnetic proprieties of La<sub>2</sub>FeCoO<sub>6</sub> double perovskite: Monte Carlo study. *Journal of Alloys Compounds*, 641 37-42.
- Lamrani AF, Ouchri M, Benyoussef A, Belaiche M, Loulidi M, 2013. Half-metallic antiferromagnetic behavior of double perovskite Sr<sub>2</sub>OsMoO<sub>6</sub>: First principle calculations. *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, 345 195-200.
- Lang L, Yang JH, Liu HR, Xiang H, Gong X, 2014a. First-principles study on the electronic and optical properties of cubic ABX<sub>3</sub> halide perovskites. *Physics Letters A*, 378 (3): 290-293.
- Lang L, Yang JH, Liu HR, Xiang HJ, Gong XG, 2014b. First-principles study on the electronic and optical properties of cubic ABX<sub>3</sub> halide perovskites. *Physics Letters A*, 378 (3): 290-293. doi:10.1016/j.physleta.2013.11.018
- Luo S, Daoud WA, 2015. Recent progress in organic–inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material design. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (17): 8992-9010. doi:10.1039/c4ta04953e
- Masrouf R, Jabar A, Benyoussef A, Hamedoun M, Hlil E, 2016. Monte Carlo simulation study of magnetocaloric effect in NdMnO<sub>3</sub> perovskite. *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, 401 91-95.
- Mitchell R. (2002). *Perovskites: Modern and Ancient* Almaz Press Inc. In: Ontario, Canada.
- Mitchell RH, Chakhmouradian AR, Woodward PM, 2000. Crystal chemistry of perovskite-type compounds in the tausonite-loparite series, (Sr<sub>1-2x</sub>Na<sub>x</sub>La<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>. *Physics Chemistry of Minerals*, 27 (8): 583-589.
- Moradi Z, Fallah H, Hajimahmoodzadeh M, 2018. Nanocomposite perovskite based optical sensor with broadband absorption spectrum. *Sensors Actuators A: Physical*, 280 47-51.
- Ngantso GD, Benyoussef A, El Kenz A, 2016. Monte Carlo study of magnetic properties and critical behavior of Sr<sub>2</sub>CrMoO<sub>6</sub>. *Current Applied Physics*, 16 (2): 211-219.
- Padilha IT, de Sousa JR, Neto MA, Salmon OR, Viana J, 2013. Thermodynamics properties of copper-oxide superconductors described by an Ising frustrated model. *Physica A: Statistical Mechanics its Applications*, 392 (20): 4897-4904.
- Pandu R, 2014. CrFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–BiFeO<sub>3</sub> Perovskite Multiferroic Nanocomposites–A Review. *Material Science Research India*, 11 (2): 128-145.
- Sampathkumar T, Srinivasan S, Nagarajan T, Balachandran U, 1994. Properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>–BaBiO<sub>3</sub> composite superconductors. *Applied Superconductivity*, 2 (1): 29-34.

- Sanyal P, Majumdar P, 2009. Magnetic model for the ordered double perovskites. *Physical Review B*, 80 (5): 054411.
- Slassi A, 2017. Low field magnetocaloric effect in the double perovskite Sr<sub>2</sub>CrMoO<sub>6</sub>: Monte Carlo simulation. *Computational Condensed Matter*, 11 55-59.
- Şarlı N, 2015. Superconductor core effect of the body centered orthorhombic nanolattice structure. *Journal of Superconductivity Novel Magnetism*, 28 (8): 2355-2363.
- Şarlı N, Akbudak S, Polat Y, Ellialtıoğlu R, 2015. Effective distance of a ferromagnetic trilayer Ising nanostructure with an ABA stacking sequence. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 434. doi:10.1016/j.physa.2015.04.002
- Şarlı N, Keskin M, 2019a. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in NiBi-binary alloy. *Chinese Journal of Physics*, 60 502-509. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.05.029>
- Şarlı N, Keskin M, 2019b. Effects of the Copper and Oxygen atoms of the CuO-plane on magnetic properties of the YBCO by using the effective-field theory. *Chinese Journal of Physics*, 59 256-264. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.03.007>
- Tolman KR, 2016. Empirical Models for Structural Effects of A-Site Point Defects and Ordering in Perovskites.
- Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, Stöver D, Ahmad-Khanlou A, 2000. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid state ionics*, 138 (1-2): 79-90.
- Weber M, Bass M, DeMars G, 1971. Laser action and spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> in YAlO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, 42 (1): 301-305.
- Yu Z, 2016. Effective-mass model and magneto-optical properties in hybrid perovskites. *Scientific Reports*, 6 28576.
- Zhandun V, Zinenko V, 2016. The effect of structural ordering on the magnetic, electronic, and optical properties of the LaPbMnSbO<sub>6</sub> double perovskite. *Journal of Alloys Compounds*, 671 184-191.
- Zhu XH, Xiao XB, Chen XR, Liu BG, 2017. Electronic structure, magnetism and optical properties of orthorhombic GdFeO<sub>3</sub> from first principles. *RSC Advances*, 7 (7): 4054-4061.



## Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si (MPS) Yapının Elektriksel Özelliklerinin Frekansa Bağlı İncelenmesi

Seda BENGİ<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> (perilen) ince film tabaka spin kaplama metodu ile n-Si üzerine büyütüldü. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si (Metal-perilen-yarıiletken) yapının kapasitans-voltaj (C-V) ve iletkenlik-voltaj (G/ω-V) karakteristikleri, oda sıcaklığında, 200kHz-3MHz frekans ve ±6V voltaj aralığında incelendi. Potansiyel engel yüksekliği (Φ<sub>B</sub>), seri direnç (R<sub>s</sub>) ve arayüzey durumları (N<sub>ss</sub>) gibi temel elektriksel parametrelerin frekansa ve voltaja oldukça bağlı olduğu görüldü. C-V eğrilerinde yüksek frekanslarda negatif kapasitans davranışı gözlemlendi. Nicollian ve Brews metodu kullanılarak Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının seri direnci (R<sub>s</sub>) ve Hill-Coleman metodu kullanılarak da arayüzey durumlarının (N<sub>ss</sub>) voltaja bağlı değişimi incelendi. Seri direnç değerleri her frekans değeri için bir pik vermekte ve artan frekans ile azalmaktadır. Arayüzey durumları da artan frekans değeri ile eksponansiyel olarak azalmaktadır. Elde edilen deneysel sonuçlar ile hem R<sub>s</sub> hem de N<sub>ss</sub> değerlerinin C-V ve G/ω-V ölçümleri üzerinde oldukça etkili olduğu gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si MPS yapı, Seri direnç, Arayüzey durumları

### The Investigation of Frequency Dependent Electrical Characteristics Of Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si (MPS) Structure

**ABSTRACT:** In this study, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> (perylene) thin film interfacial layer was deposited on n-Si using spin coating method. The capacitance-voltage (C-V) and conductance voltage characteristics (G/ω-V) of Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si (metal/perylene/semiconductor) structure were investigated in the frequency and voltage ranges of 200 kHz-3 MHz and ±6V, respectively. Experimental results show that the main electrical parameters such as the barrier height, series resistance (R<sub>s</sub>) and interface states (N<sub>ss</sub>) were found strongly function of the voltage and frequency. The C-V plots have an anomalous peak and negative capacitance behavior was observed at high frequencies. In addition, voltage-dependent change profiles of the resistance (R<sub>i</sub>) and interface states (N<sub>ss</sub>) were obtained using Nicollian and Brews method and Hill Coleman methods of the these structures using, respectively. The R<sub>s</sub> plots give a peak for each frequency and the magnitude of this peak decreases with increasing frequency. The values of N<sub>ss</sub> also decrease exponentially with increasing frequency. Obtained experimental results were observed to be very effective on the C-V and G/ω-V of the R<sub>s</sub> and N<sub>ss</sub> values.

**Keywords:** Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si MPS structure, Series resistance, Interface states

<sup>1</sup> Seda BENGİ (Orcid ID: 0000-0002-3348-0712) Başkent Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Ankara, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Seda BENGİ, e-mail: sbengi@baskent.edu.tr

## GİRİŞ

Günümüz elektronik sanayinde metal ve yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerinden yararlanarak elde edilen doğrultucu özelliği yüksek Schottky engel diyotlar oldukça önemli bir yere sahiptir. Schottky diyotların önemi ve kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Schottky engel diyotlar güneş pilleri, fotodedyektörler, alan etkili transistörler, mikrodalga diyotlar gibi birçok yarıiletken elektronik aygıtların temelini oluşturmaktadır(Nagao, 1997; Asir ve ark., 2010; Yang ve ark., 2008; Çetinkaya, 2017; Seo ve ark., 2010).

Schottky diyotlarda metal ile yarıiletken arasında doğal ya da yapay olarak oluşturulan ara yüzey tabakanın varlığı bu yapıların elektriksel parametrelerini önemli ölçüde etkiler. Metal ile yarıiletken arasındaki yalıtkan veya organik (polimer) tabaka metal-yarıiletken (MS) yapıyı metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) veya metal-polimer-yarıiletken (MPS) yapıya dönüştürür. Aradaki yalıtkan tabakanın varlığı, arayüzey durumları  $N_{ss}$ , Schottky engel yüksekliği  $\Phi_B$  ve seri direnç  $R_s$  gibi parametreleri etkiler. Bu parametreler de diyotun performansının önemli ölçüde değişmesine neden olur(Sze, 1981; Rhoderick ve Williams, 1978; Sharma, 1984; Chand ve Kumar, 1995).

MPS yapılar hazırlanırken, yarıiletkenin n-tipi veya p-tipi olmasına göre uygun iş fonksiyonlu metaller seçilerek doğrultucu kontak oluşturulur. Yarıiletken n-tipi olduğunda genellikle metal olarak oldukça yüksek saflıkta altın (Au) seçilir. Yarıiletken malzeme olarak da kararlı ve ucuz olduğu için Si tercih edilir (Sze, 1981).

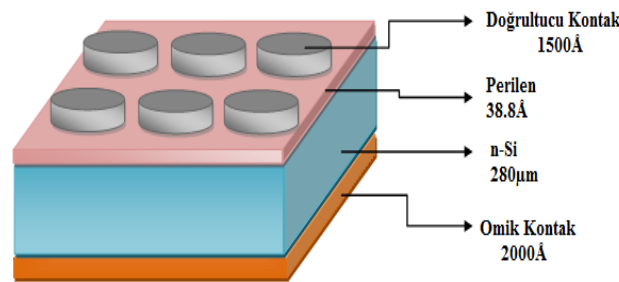
Yalıtkan tabakayı seçerken yapının performansını artırmak ve yük geçişlerini düzenlemek için, sızıntı akımını azaltacak, yüzeyi yüksek oranda pasivize edecek, akım-iletim mekanizmalarını kontrol edebilecek ve doğrultucu özelliği artıracak yüksek dielektrikli, esnek ve maliyeti ucuz olan malzemelerin seçimine dikkat edilir (Güllü ve ark., 2008; Taşçıoğlu ve ark., 2010; Çakar ve ark., 2006; Güllü ve Türüt, 2009; Bengi ve Bülbül, 2013). Bu nedenle son zamanlarda geleneksel yollarla büyütülmüş SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> gibi yalıtkan tabakaların yerine ucuz maliyetli, esnek, kapasitans yoğunluğunu artırmada ve sızıntı akımını azaltmada olası bir malzeme olarak görülen organik maddelerin elektriksel özellikleri üzerine çalışmalarda artan bir ilgi vardır. Tüm bunlar dikkate alındığında çalışmamızda organik bir madde olan perilen (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>) kullanıldı (Zeyrek ve ark., 2013; Kaya ve ark., 2014; Bilkan ve ark., 2015).

Boyutları oldukça küçük olan bu yapıların, çalışma şartlarının belirlenmesi ile birlikte elektriksel özelliklerinin bilinmesi bu yapıların daha güvenilir ve verimli çalışmasını sağlar. MS, MIS veya MPS tipi Schottky diyotların önemli elektriksel parametrelerini elde etmek için kapasitans-voltaj ( $C-V$ ) ve iletkenlik-voltaj ( $G/w-V$ ) ölçümleri en önemli ölçüm tekniklerindedir. Sıcaklık, frekans gibi etkenler  $C-V$  ve  $G/w-V$  karakteristiklerini önemli ölçüde etkiler. Bu ölçüm metotlarından elde edilen sonuçlara dayanarak bu yapıların performansını etkileyen faktörler tartışılmaktadır. Diğer taraftan yarıiletken ile arayüzey tabaka arasında; kristal örgüdeki bozukluklar, kimyasal temizleme ve fabrikasyon sırasında laboratuvar ortamında bulunan organik kirliliklerden dolayı çok sayıda istenmeyen arayüzey durumu veya safsızlıklar oluşabilir. Bu nedenle düşük frekans ölçümlerinde hem ölçülen kapasitans hem de iletkenlik değerlerine bu arayüzey durumlarından dolayı bir katkı gelmektedir. Bu katkı hem lineerlikten sapmaya hem de temel elektrik parametrelerinin hesaplanmasında ilave bir katkı getirmektedir. Bu katkı arayüzey durumlarının ömrüne (yaşam süreleri) bağlı olarak değişmektedir. Başka bir ifade ile düşük frekanslarda bu arayüzey durumları rahatlıkla uygulanan ac sinyali takip edebilmekte fakat yüksek frekanslarda ise ( $f \geq 100\text{kHz}$ ) bu katkı ihmal edilecek kadar küçüktür. Tüm bunlar dikkate alındığında bu çalışmada Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının elektriksel özellikleri 200kHz-3MHz yüksek frekans aralığında incelendi.

Bu çalışmada Spin kaplama yöntemi ile büyütülen Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının elektriksel özellikleri, kapasitans-voltaj (*C-V*) ve iletkenlik-voltaj (*G/w-V*) ölçüm metotları kullanılarak oda sıcaklığında 200kHz-3MHz geniş frekans aralığında incelendi.

## MATERYAL VE YÖNTEM

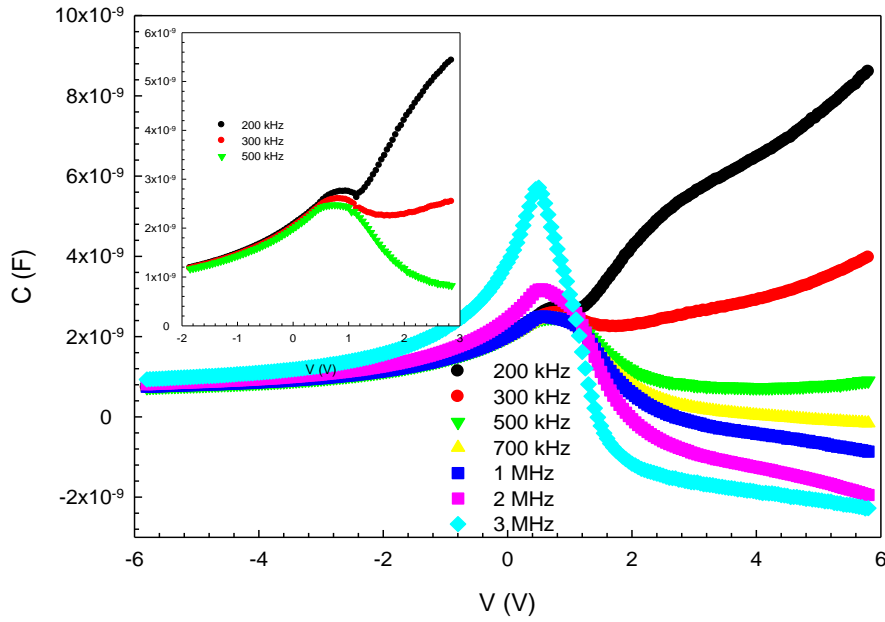
Bu çalışmada Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si MPS yapı, (100) yönelimli, 3 inç çaplı, 280 µm kalınlıklı ve  $\sim 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  fosfor (P)-katkılı (n-Si) tek kristal Si üzerine büyütülmüştür. Perilen (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>) ince film yapım aşamasında ilk olarak Si yüzeyi üzerindeki kirleri yok etmek ve yüzeydeki pürüzleri ortadan kaldırmak için kimyasal olarak ultrasonik banyoda iyice temizlendikten sonra CP<sub>4</sub> (HNO<sub>3</sub>:HF:COOHCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:H<sub>2</sub>O=3:1:2:2 molar oranlarında) çözeltisinde 30 s bekletildi. Propylene glycol ile durulandı ve azot (N<sub>2</sub>) gazı ile kurutuldu. Temizleme işleminden sonra Si yarıiletken sıra ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % 20 HF, 6HNO<sub>3</sub>:1HF:35H<sub>2</sub>O % 20 HF çözeltilerine iyice çalkalandıktan sonra de-iyonize suda durulandı. Vakum sistemi ile elde edilen  $\approx 10^{-7}$  mbar basınç altında Si yaprağın arka yüzeyine 2000 Å kalınlığında oldukça saf Au (%99.999) tel termal olarak buharlaştırıldı ve düşük dirençli bir omik kontak oluşturmak için 500°C de tavlandı. Temizleme işlemi yapıldıktan sonra hazırlanan C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> çözeltisi spin kaplama yöntemi kullanılarak n-Si yarıiletkenin ön yüzeyi üzerine 38.8 Å kalınlığında büyütüldü. Buharlaştırma sonucunda oluşan arka kontakın Si üzerine çöktürülmesi işlemi ile omik kontak elde edildi. Son adım olarak, n-Si kristalin üzerine büyütülen C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> ince film üzerine yine yüksek saflıktaki Au (%99.999) aynı termal buharlaştırma sisteminde yaklaşık 1500 Å kalınlığında 1mm çaplı küçük dairecikler şeklinde Au doğrultucu kontaklar oluşturuldu. Bu işlemler sonucunda Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si şeklinde MPS yapı elde edilmiş oldu. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının şematik diyagramı Şekil 1 de verildi. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si MPS yapının kapasitans-voltaj (*C-V*) ve iletkenlik-voltaj (*G/w-V*) ölçümleri Hewlett Packard 4192 A LF (5 Hz ile 13 MHz frekansları arasında ölçüm alabilen) empedans analizörü kullanılarak 200kHz-3MHZ geniş bir frekans ve voltaj aralığında ( $\pm 6V$ ) gerçekleştirildi.



Şekil 1. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının şematik diyagramı

## BULGULAR VE TARTIŞMA

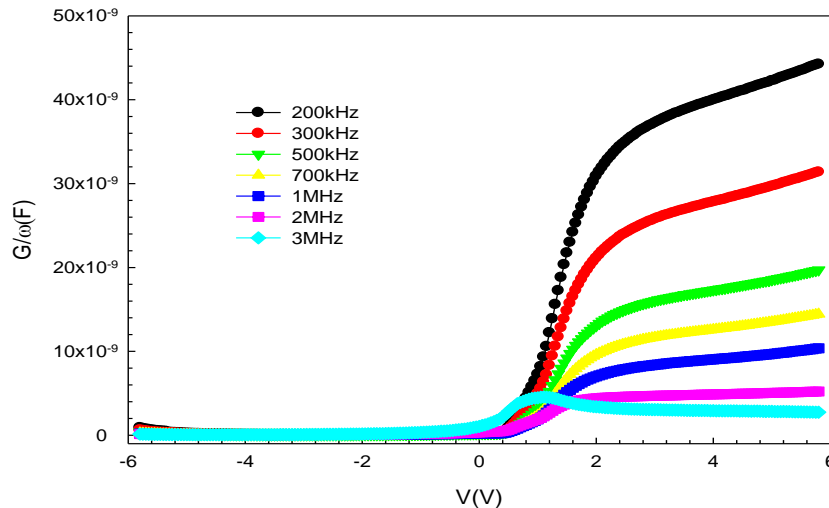
Şekil 2 de kapasitansın voltaja ve frekansa bağlı değişimi görülmektedir. Her bir *C-V* eğrisi tersinim, tüketim ve yığılım olmak üzere üç bölgeye sahiptir. Şekil 2'de kapasitans değerleri artan frekans değerleriyle sistematik olarak azalmakta ve 0-1V arası her frekans için kapasitans değeri bir pik vermektedir. Kapasitansın pik değeri ve konumu ara yüzey durumlarına, katkı atomları sayısına, yalıtkan tabakanın kalınlığına bağlıdır (Bülbül ve ark., 2006; Chattopadhyay ve Raychaudhuri, 1993; Arslan ve ark., 2010; Altındal ve ark., 2008).



Şekil 2. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının farklı frekanslarda ve 300 K’de C-V karakteristikleri

Düşük frekanslarda arayüzey durumlarının ac sinyalini takip edebilmesi sonucu frekansa bağlı olarak ilave bir kapasitans meydana gelmektedir. Fakat yüksek frekanslarda ( $f \geq 500 \text{ kHz}$ ) arayüzey durumlarının ac sinyalini takip etme gücü azalır ve böylece ölçülen kapasitans ve iletkenlik değerlerine bir katkı gelmez. Yani yüksek frekans bölgesinde kapasitansa arayüzey durumlarından kaynaklanan bir katkı yoktur veya ihmal edilebilecek kadar küçüktür (Sze, 1981).

Ayrıca yüksek frekanslarda kapasitans değerinin negatif olduğu görülmektedir ve bu davranış negatif kapasitans (NC) olarak adlandırılır. Literatürde anormal olarak değerlendirilen bu durum malzemenin indüktif davranışının bir sonucudur. Yüksek frekanslarda görülen bu davranış seri direnç etkisinin yanında, bazı parazitik etkiler (Verner ve ark., 1988; Ehrenfreund ve ark., 2007; Korucu ve ark., 2013; Bilkan ve ark., 2015; Tanrikulu ve ark., 2018; Yalçın ve Yakuphanoglu, 2019) ya da kalibrasyondaki eksikler gibi alet hatalarına atfedilebilir (Ershov ve ark., 1998). Özellikle doğru ön gerilimin yüksek değerlerinde bu davranışın gözlenmesi elektrotlardaki yüklerde bir azalma oluştuğunu doğrulamaktadır (Jones ve ark., 1988).



Şekil 3. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının farklı frekanslarda ve 300 K’de G/w-V karakteristikleri

Şekil 3 de iletkenlik değerlerinin frekansa ve voltaja bağlı değişimi görülmektedir. İletkenlik değerleri de kapasitans değerlerine benzer şekilde artan voltajla artarken, artan frekans değerleri ile azalmıştır. C ve G/ω değerlerinin özellikle yığılma bölgesinde artan frekansla azalmasının sebebi arayüzey durumlarından bunlara gelen katkının yüksek frekanslarda ihmal edecek kadar küçük olmasıdır.

Schottky diyotların C-V karakteristiğini incelemek ve yapının bazı elektriksel parametrelerini hesaplayabilmek için ters öngerilim C<sup>-2</sup>-V eğrilerinden yararlanılabilir. Metal-yarıiletken (MS) kontaktlar için tüketim tabakasının kapasitansı (Sze, 1981);

$$C^{-2} = \frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_o A^2 N_D} (V_o + V_R) \quad (1)$$

eşitliği ile verilir. Burada ε<sub>s</sub> yarıiletkenin dielektrik sabiti (ε<sub>s</sub>=11.8ε<sub>o</sub>), N<sub>D</sub> verici katkı atomlarının (P) yoğunluğu, V<sub>R</sub> uygulanan ters ön-gerilim, A doğrultucu kontak alanı, V<sub>o</sub> ise C<sup>2</sup>-V eğrisinin voltaj eksenine extrapole edilmesiyle elde edilen built-in potansiyelidir. V<sub>o</sub> ile V<sub>D</sub> difüzyon potansiyeli arasındaki ilişki,

$$V_D = V_o + \frac{kT}{q} \quad (2)$$

şeklinde verilir. Burada kT/q terimi eV cinsinden termal enerjidir. Kapasitans-voltaj ölçümlerinden engel yüksekliği Eşitlik 3. de verildiği gibi tanımlanabilir:

$$\Phi_B(C-V) = V_D + E_F - \Delta\Phi_B = V_D + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_c}{N_D}\right) - \Delta\Phi_B \quad (3)$$

Burada E<sub>F</sub> yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi, N<sub>c</sub>, iletkenlik bandındaki etkin taşıyıcı yoğunluğu (N<sub>c</sub> = 4,82x10<sup>15</sup>T<sup>3/2</sup>(m<sub>e</sub><sup>\*</sup>/m<sub>o</sub>)<sup>3/2</sup> ve (m<sub>e</sub><sup>\*</sup>/m<sub>o</sub>)=0.98), ΔΦ<sub>B</sub> hayali kuvveti engel düşmesi olup (Sze, 1981);

$$\Delta\Phi_B = \left[ \frac{qE_m}{4\pi\epsilon_s\epsilon_o} \right]^{1/2} \quad (4)$$

şeklinde yazılır. Burada E<sub>m</sub> parametresi elektrik alanıdır ve aşağıdaki gibi yazılır:

$$E_m = \left[ \frac{2qN_D V_D}{\epsilon_s\epsilon_o} \right]^{1/2} \quad (5)$$

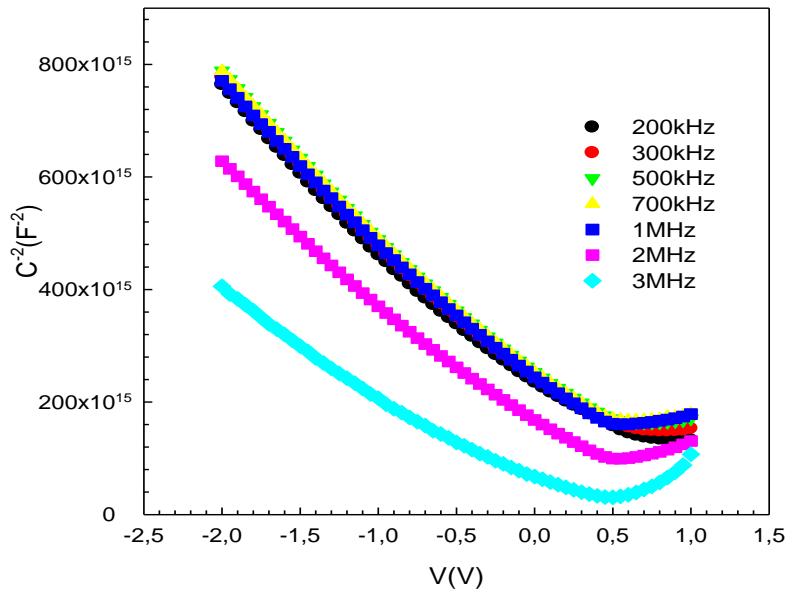
Ters ön-gerilim C<sup>-2</sup>-V eğrileri Eşitlik 3. e göre lineer doğrular verir ve bu doğruların eğimleri ve kestiği noktalardan diyotun V<sub>D</sub>, N<sub>D</sub>, E<sub>F</sub>, ΔΦ<sub>B</sub>, W<sub>D</sub> ve Φ<sub>B</sub>(C-V) gibi temel elektriksel parametreleri hesaplanabilir. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapı için elde edilen elektriksel parametreler Şekil 4 de verilen C<sup>-2</sup>-V grafiğinden hesaplanarak Çizelge 1'de verildi.

Yarıiletkenler genelde katkı atomlarına göre; düşük (10<sup>13</sup>-10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>), orta (10<sup>15</sup>-10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>) ve yüksek katkılı olarak isimlendirilirler. Dolayısıyla burada seçilen (≥10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>) katkı oranı 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> olup

$$E_F = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_c}{N_D}\right)$$

yüksek katkılı yarıiletken grubuna girer. Bilindiği gibi Fermi enerji seviyesi ( ) katkı atomlarının artması ile negatif değerlere kadar ( dejenere durum) gidebilir. Burada E<sub>F</sub> seviyesi yeterince küçük (≈70 meV) olup N<sub>D</sub>=10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> için beklenen bir değerdir.





Şekil 4 Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının farklı frekans değerleri için C<sup>-2</sup> - V grafiği

Çizelge 1. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının C<sup>-2</sup>-V eğrilerinden hesaplanan temel elektriksel parametreler

f(kHz)	V <sub>d</sub> (eV)	N <sub>d</sub> x10 <sup>17</sup> (cm <sup>-3</sup> )	E <sub>i</sub> (eV)	ΔΦ <sub>b</sub> (eV)	Φ <sub>b</sub> (eV)	W <sub>d</sub> (cm)x10 <sup>-6</sup>
200	0.567	6.40	0.0721	0.0626	0.576	3.42
300	0.643	6.46	0.0719	0.0649	0.650	3.62
500	0.686	6.49	0.0718	0.0660	0.692	3.73
700	0.701	6.53	0.0716	0.0665	0.706	3.76
1000	0.743	6.81	0.0705	0.0682	0.746	3.79
2000	0.801	9.04	0.0632	0.0747	0.789	3.41
3000	0.8842	16.1	0.0483	0.0884	0.844094	2.69

MIS diyotların seri direncini (R<sub>s</sub>) hesaplamak için literatürde birçok yöntem vardır( Norde, 1979; Sato ve Yasamura, 1985; Cheung ve Cheung, 1986). Bu çalışmada seri direnci hesaplarken Nicollian ve Brews tarafından ortaya konulan admittans tekniği kullanıldı (Nicollian ve Brews, 1982). Seri direnç yüksek frekansta (500 kHz) çizilen kapasitans-voltaj ve iletkenlik-voltaj eğrilerinin kuvvetli yığılım bölgesindeki kapasitans (C<sub>ma</sub>) ve iletkenlik (G<sub>ma</sub>) değerlerini kullanarak hesaplandı. Paralel RC devresini (Bülbül ve ark., 2006; Nicollian ve Brews, 1982) kullanarak, kuvvetli yığılım bölgesindeki eşdeğer devrenin toplam admittansı aşağıda verildiği şekilde bulunur.

$$Y_{ma} = \frac{1}{Z_{ma}} = G_{ma} + j\omega C_{ma} \quad (6)$$

Admittansın gerçek ve sanal kısımları karşılaştırılarak R<sub>s</sub> değeri aşağıdaki şekilde elde edilir (Bülbül ve ark., 2006; Nicollian ve Brews, 1982).

$$R_s = \frac{G_m}{G_m^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (7)$$

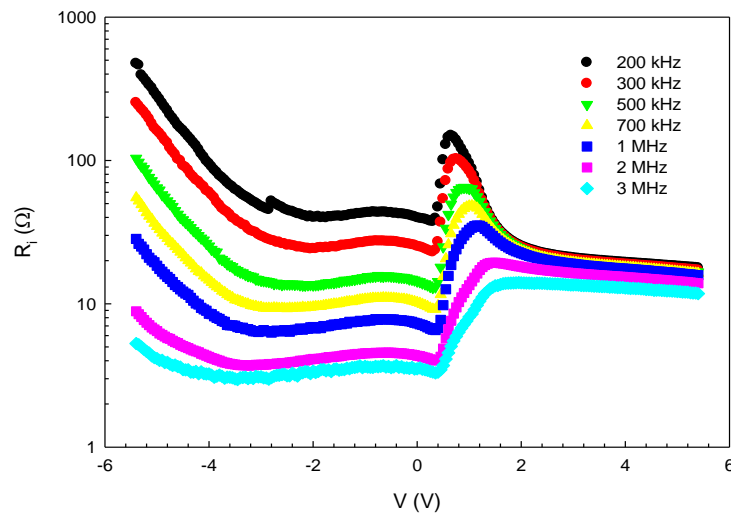
$R_s$  ifadesinde kullanılan  $C_m$  ve  $G_m$  kuvvetli yığılma bölgesinde ölçülen kapasitans ve iletkenlik değerleri,  $C_{ox}$  yalıtkan tabakanın kapasitansıdır.  $C_m$ ,  $R_s$  ve  $C_{ox}$  arasında;

$$C_{ma} = \frac{C_{ox}}{(1 + \omega^2 R_s^2 C_{ox}^2)} \quad (8)$$

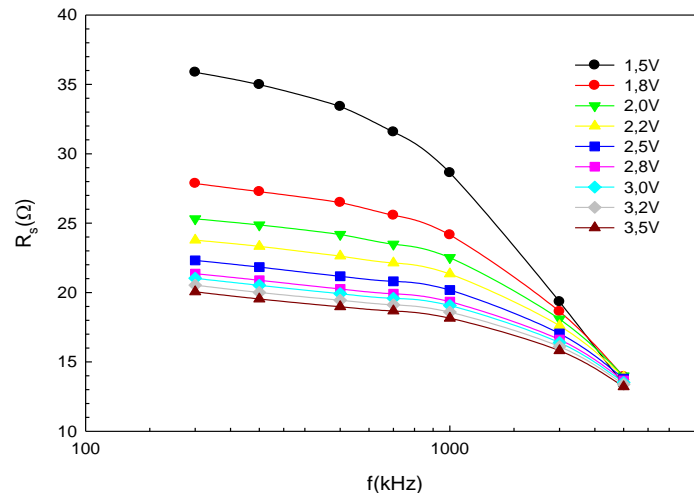
şeklinde bir bağıntı vardır. Buradan  $C_{ox}$  değeri;

$$C_{ox} = C_m \left[ 1 + \left( \frac{G_m}{\omega C_m} \right)^2 \right] = \frac{\epsilon_i \epsilon_0 A}{d_{ox}} \quad (9)$$

ifadesi ile bulunur (Bülbül ve ark., 2006; Nicollian ve Brews, 1982). Burada  $\epsilon_0$  boşluğun dielektrik sabiti ve  $\epsilon_i$  yalıtkan tabakanın dielektrik sabitidir. Eşitlik 9. ve MIS yapının doğrultucu kontak alanı olan  $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$  değeri kullanılarak yüksek frekans ( $f=500 \text{ kHz}$ ) kapasitans-voltaj eğrisinden yalıtkan tabakanın kalınlığı ( $d_{ox}$ )  $38.8 \text{ \AA}$  olarak bulundu.



Şekil 5. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının farklı frekanslarda ve 300 K’de seri direncin ( $R_s$ ) değişimi



Şekil 6. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının farklı frekanslarda ve 300 K’de farklı voltaj değerleri için  $R_s$ -f grafiği

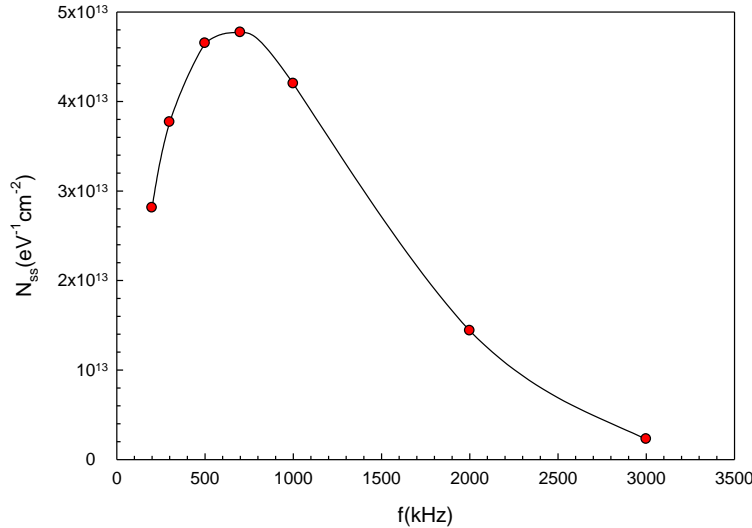
Şekil 5' te seri direncin frekansa ve voltaja bağlı değişim grafiği incelenmiştir. R<sub>s</sub>-V grafiğinde R<sub>s</sub> değerleri artan frekans ile azalmaktadır. Tüm frekans değerleri için 0-1V aralığında bir pik vermektedir ve yüksek frekanslara çıktıkça bu pikin azaldığı gözlenmiştir. Şekil 5'te pikin meydana geldiği gerilim bölgesinde arayüzey durumlarının yerleşmiş olduğuna atfedilebilir (Sze, 1981; Nicollian ve Brews, 1982). Artan frekans değeri ile seri direncin azalması ve pikin kaybolmasının sebebi, düşük frekanslarda elde edilen kapasitans-voltaj ve iletkenlik-voltaj değerleri için arayüzey durumları ac sinyalini takip edebilir. Şekil 5' te de görüldüğü gibi yeterince yüksek frekanslarda pik kaybolmuştur.

Şekil 6' da R<sub>s</sub> nin farklı voltaj değerleri için frekansa bağlı değişimi incelenmiştir. Grafiğe bakıldığında çok yüksek frekanslarda seri direncin voltajdan bağımsız olarak hareket ettiği görülmüştür.

Hill-Coleman metodu (Hill ve Coleman, 1980) arayüzey durumların belirlenmesi için uygulaması kolay ve güvenilir bir metottur. Bu sebeple çalışmamızda arayüzey durumları (N<sub>ss</sub>), Şekil 7'de farklı frekanslar için elde edilen C-V ve G<sub>m</sub>/ω-V eğrilerini dikkate alarak Hill-Coleman metodundan (Coleman Hill ve Coleman, 1980) yararlanarak elde edildi. Bu metoda göre, arayüzey durum yoğunluğunu veren bağıntı;

$$N_{ss} = \frac{2}{qA} \frac{(G_m / \omega)_{\max}}{((G_m / \omega)_{\max} C_{ox})^2 + (1 - C_m / C_{ox})^2} \quad (10)$$

eşitliği ile verilir. Burada A, MIS yapının doğrultucu kontak alanı, (G<sub>m</sub>/ω)<sub>max</sub> ölçülen kapasitansın pik değerine karşılık gelen iletkenlik, ω açısal frekans ve C<sub>ox</sub> ise yalıtkan tabakanın kapasitansıdır.



Şekil 7. Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapı için Hill Coleman metodu kullanılarak elde edilen frekansa bağlı N<sub>ss</sub> profili

Yarı iletken ile dengede olan arayüzey durumları ac sinyalini düşük frekanslarda daha kolay takip edebilir ve ilave bir kapasitans üretebilir. Düşük frekansın aksine yüksek frekanslarda N<sub>ss</sub> ac sinyali takip edemez. Bundan dolayı arayüzey durumlarının kapasitansının toplam kapasitansa katkısı küçük olur. Yani, yeterince yüksek frekanslarda N<sub>ss</sub>'nin ac sinyali takip edemeyeceğini ve sonuç olarak MPS kapasitansına katkıda bulunamayacağını söyleyebiliriz. Son zamanlarda, C-V ve G-V ölçümlerinden, frekans ve voltaja bağlı benzer sonuçlar elde edilmiştir (HG Çetinkaya, 2018; Yerişkin S, 2019; Karabulut A, 2018; Orak İ ve Koçyiğit A, 2016) .

## SONUÇ

Bu çalışmada, spin kaplama ile büyütülen Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si yapının elektriksel parametreleri kapasitans-voltaj ve iletkenlik-voltaj ölçümleri kullanılarak geniş bir frekans aralığında (200kHz-3MHZ) incelendi. Tüm ölçümler oda sıcaklığında ve geniş bir voltaj aralığında (-6V - +6V) gerçekleştirildi. Kapasitans değerleri artan frekans değerleriyle sistematik olarak azalmakta ve 0-1V arası her frekans için kapasitans değeri bir pik vermektedir. Ayrıca yüksek frekanslarda kapasitans değerleri negatife doğru gitmektedir. C<sup>-2</sup>-V eğrilerinden yararlanılarak diyotun V<sub>D</sub>, N<sub>D</sub>, E<sub>F</sub>, W<sub>D</sub> ve Φ<sub>B</sub> gibi temel elektriksel parametreleri hesaplanmıştır. R<sub>s</sub>-V grafiğinde R<sub>s</sub> değerleri artan frekans ile azalmaktadır. Elde edilen deneysel sonuçlar hem arayüzey durumlarının hem de seri direncin C-V ve G/ω-V ölçümleri üzerinde etkili olduğu ve bu yüzden elektriksel parametrelerin hesabında mutlaka dikkate alınması gerektiği sonucunu ortaya koymuştur. Tüm bu deneysel sonuçlar, klasik SiO<sub>2</sub> yerine polimer tabakanın rahatlıkla kullanılabileceğini göstermiştir. Buda enerji tüketimi, ucuzluk, esneklik ve fabrikasyon kolaylığı açısından önemli bir avantajdır.

## KAYNAKLAR

- Altındal Ş, Parlaktürk F, Tataroğlu A, Parlak M, Sarmasov SN, Agasiev AA, 2008. The temperature profile and bias dependent series resistance of Au/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si (MFIS) structures. *Vacuum*, 82 (11): 1246-1250.
- Arslan E, Şafak Y, Altındal Ş, Kelekçi O, Özbay E, 2010. Temperature dependent negative capacitance behavior in (Ni/Au)/AlGaIn/AlN/GaN heterostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (20-22): 1006-1011.
- Asir S, Demir AS, Icil H, 2010. Efficient Synthesis of New Unsymmetrically Substituted Chiral Naphthalene and Perylene Diimides: Their Photophysical, Electrochemical, Chiroptical and Intramolecular Charge Transfer Properties. *Dyes and Pigments*, 84: 1-13.
- Bengi S, Bülbül MM, 2013. Electrical and dielectric properties of Al/HfO<sub>2</sub>/p-Si MOS device at high temperatures. *Current Applied Physics*, 13: 1819-1825.
- Bilkan Ç, Zeyrek S, San SE, Altındal Ş, 2015. A compare of electrical characteristics in Al/p-Si (MS) and Al/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/p-Si (MPS) type diodes using current-voltage (I-V) and capacitance-voltage (C-V) measurements. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 32:137-144.
- Bilkan Ç, Gümüş A, Altındal Ş, 2015. The source of negative capacitance and anomalous peak in the forward bias capacitance-voltage in Cr/p-si Schottky barrier diodes (SBDs). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39:484-491.
- Bülbül MM, Zeyrek S, Altındal Ş, Yüzer H, 2006. On the profile of temperature dependent series resistance in Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-Si (MIS) Schottky diodes. *Microelectronic Engineering*, 83 (3): 577-581.
- Chand S, Kumar J, 1995. Current-voltage characteristics and barrier parameters of Pd<sub>2</sub>Si/p-Si (111) Schottky diodes in a wide temperature range. *Semiconductor Science and Technology*, 10: 1680-1688.
- Chattopadhyay P, Raychaudhuri B, 1993. Frequency dependence of forward capacitance-voltage characteristics of Schottky barrier diodes. *Solid State Electronics*, 36 (4): 605-610.
- Cheung SK, Cheung NW, 1986. Comparison of Parameter Extraction Techniques for SiC Schottky Diodes. *Applied Physics Letters*, 49: 85-87.
- Çakar M, Yıldırım N, Karataş Ş, Temirci C, Turut A, 2006. Current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Sn/rhodamine-101/n-Si and Sn/rhodamine-101/p-Si Schottky barrier diodes. *Journal of Applied Physics*, 100 (7): 74505-74510.
- Çetinkaya HG, 2018. Frequency and voltage dependent profile of dielectric parameters and electric modulus for Al/(HgS-PVA)/p-Si Capacitor via impedance Spectroscopy method. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 13(3): 421-427.

- Çetinkaya HG, 2017. Aynı Şartlarda Hazırlanmış Al/Bi<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/n-Si (MFS) diyotların (60 Adet) Engel Yükseklikleri İle İdealite Faktörlerindeki Dağılım. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 5(1): 89-96.
- Ershov M, Liu HC, Li L, Buchanan M, Wasilewski ZR, Jonscher AK, 1998. Negative capacitance effect in semiconductor devices. IEEE Transactions on Electron Devices, 45: 2196-2205.
- Ehrenfreund E, Lungenschmined C, Dennler G, Neugebauer H, Sariciftci NS, 2007. Negative capacitance in organic semiconductor devices: Bipolar injection and charge recombination mechanism. , Applied Physics Letters, 91: 012112-3.
- Güllü Ö, Aydoğan Ş, Türüt A, 2008. Fabrication and electrical properties of Al/Safranin T/n-Si/AuSb structure. Semiconductor Science and Technology, 23 (7): 075005:1-5.
- Güllü Ö, Türüt A, 2009. Electrical analysis of organic interlayer based metal/interlayer/semiconductor diode structures. Journal of Applied Physics, 106 (10): 103717-103722.
- Hill Coleman WA, Coleman CC, 1980. A single-frequency approximation for interface-state density determination. Solid State Electronics, 23: 987-993.
- Jones BK, Santana J, McPherson M, 1988. Negative capacitance effect in semiconductor diodes. Solid State Communication, 107: 47-50.
- Karabulut A, 2018. Dielectric Characterization of Si-Based Heterojunction with TiO<sub>2</sub> Interfacial Layer. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8(3): 119-129.
- Kaya A, Zeyrek S, San SE, Altındal Ş, 2014. Electrical and dielectric properties of Al/p-Si and Al/perylene/p-Si type diodes in a wide frequency range. Chinese Physics B, 23(1): 018506.
- Korucu D, Turut A, Altındal Ş, 2013. The origin of negative capacitance in Au/n-GaAs Schottky barrier diodes (SBDs) prepared by photolithography technique in the wide frequency range. Current Applied Physics, 13: 1101-1108.
- Nagao Y, 1997. Synthesis and properties of perylene pigments. Progress in Organic Coatings, 31: 43-49.
- Nicollian EH, Brews JR, 1982. MOS Physics and Technology. John Wiley & Sons, pp. 40-175, 222-226, 423-439, New York-USA
- Norde H, 1979. A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. Journal of Applied Physics, 50 (7): 5052-5053.
- Orak İ, Koçyiğit A, 2016. The Electrical Characterization Effect of Insulator Layer between Semiconductor and Metal, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(3): 57-67.
- Rhoderick EH, Williams RH, 1988. Metal Semiconductor Contacts. Oxford Press, pp. 257-264, New York-USA.
- Sato K, Yasamura Y, 1985. Study of forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. Journal of Applied Physics, 58 (9): 3655-3658.
- Seo HS, An MJ, Zhang Y, Choi JH, 2010. Characterization of perylene and tetracene-based ambipolar light-emitting field-effect transistors. The Journal of Physical Chemistry C, 114 (13): 6141-6147.
- Sze SM, 1981. Physics of Semiconductor Devices 2nd edition. John Wiley & Sons, pp. 362-390, New York-USA.
- Sharma BL, 1984. Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications. Plenum Press, pp. 1-3, New York-USA.
- Tanrikulu EE, Demirezen S, Altındal Ş, Uslu İ, 2018. On the anomalous peak and negative capacitance in the capacitance–voltage (C–V) plots of Al/(%7 Zn-PVA)/p-Si (MPS) structure. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29: 2890-2898.
- Taşçıoğlu İ, Aydemir U, Altındal Ş, 2010. The explanation of barrier height inhomogeneities in Au/n-Si Schottky barrier diodes with organic thin interfacial layer. Journal of Applied Physics, 108: 6 064506-064511.
- Werner J, Levi AFJ, Tung RT, Anzlowar M, Pinto M, 1988. Origin of the Excess Capacitance at Intimate Schottky Contacts. Physical Review Letters, 60 (1): 53-56.
- Yalçın M, Yakuphanoglu F, 2019. Voltage and frequency dependence of negative capacitance behavior in a Graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite photoanode based on quantum dot sensitized solar cells. Optik, 183: 1099-1105.



- Yang L, Wang M, Chen H, 2008. Synthesis, electrochemical, and spectroscopic properties of soluble perylene monoimide diesters. *Tetrahedron*, 64 (22): 5404-5409.
- Yerişkin SA, 2019. Effects of (0.01Ni-PVA) interlayer, interface traps (Dit), and series resistance (Rs) on the conduction mechanisms (CMs) in the Au/n-Si (MS) structures at room temperature. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(2): 835-846.
- Zeyrek S, Acaroğlu E, Altındal Ş, Birdoğan S, Bülbül MM, 2013. The effect of series resistance and interface states on the frequency dependent C–V and G/w–V characteristics of Al/perylene/p-Si MPS type Schottky barrier diodes. *Current Applied Physics*, 13: 1225-1230.

## Investigation of the Protective Capacities of Precipitation-Hardening Stainless Steels in terms of Charged and un-Charged Particle Radiation

Erdem ŞAKAR<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, it has been focused on the investigation of particle-shielding performances of precipitation-hardening stainless steels (PH-SSs). In line with this focus, the stopping powers and ranges values of four different PH-SSs (15–5PH, 15–7PH, 17–4PH and 17–7PH) for energetic charged particles (proton, electron and alpha particles) were carried out in the kinetic energy range of 0.01-20 MeV. In addition, the fast neutron removal cross-section values of PH-SSs examined for neutrons were calculated at 4.5 MeV. In order to achieve a remarkable conclusion about the particle-absorbing capacities of the PH-SSs investigated, all calculations were also performed for some concretes (steel-magnetite, steel-scrap and ordinary concretes) used as shielding materials in nuclear applications. The results obtained were comparatively presented as a function of kinetic energy of particles. In addition, the results obtained were evaluated in terms of both types of particle and phase structures of materials examined. According to the results obtained, it was observed that the all investigated parameters are independent of phase structures of PH-SSs, that the all calculated parameters for PH-SSs examined are very close to each other, and that the particle-shielding performances of PH-SSs under examination are better than comparison concretes. As a result of the data obtained from this study, it was observed that PH-SSs can be used as an alternative material in areas where particle radiation safety is required because of their superior characteristic and shielding properties.

**Keywords:** Stopping power, range, fast neutron removal cross-section, particle shielding, stainless steel.

Erdem ŞAKAR (**Orcid ID:** 0000-0002-1359-4464), Faculty of Sciences, Department of Physics, Atatürk University, Erzurum, Turkey

Corresponding Author: Erdem ŞAKAR, e-mail: erdem@atauni.edu.tr

**Geliş tarihi / Received:** 30-10-2019  
**Kabul tarihi / Accepted:** 28-11-2019

## INTRODUCTION

Iron and its commonly used alloys are relatively weak materials in terms of many application. Because these materials deform and lose their characteristic properties in air, rust, acids and furnace atmospheres and thus the material becomes unusable in time. In spite of these materials, iron-chromium-nickel alloy group, which are non-corrode in seawater, resistant to concentrated acids and non-deformable up to temperature of about 1100 °C, has been developed and named as stainless steel. The stainless steels (SSs) are considered as technologically and industrially important materials because of their almost endless number usage. The SSs can be categorized traditionally into six groups: ferritic, austenitic, ferritic-austenitic, martensitic, martensitic-austenitic and precipitation hardening (PH) stainless steels (Alım et al., 2020a). Because temperature has a deterministic effect on properties and structure of stainless steels, this classification based on their structure was made at room temperature. The PH-SS are a highly specialized group of the stainless steels and they have increasingly important in different application areas such as industry, space technology, defense technology, etc. because of their superior properties such as high strength, good ductility, excellent corrosion resistance and ease of fabrication (Smith., 1993).

Many studies on the determination of the properties of PH-SSs are available in the literature (Antony, 1963; Slunder et al., 1967; Ardell, 1985; Hsiao et al., 2002; Pinga et al., 2005; Veljkovic and Gozzi, 2006; Wang et al., 2006; Xu and Yu 2008; Mirzadeh and Najafizadeh 2009; Peng et al., 2015). In these studies, it was reported that PH-SS were divided into three general categories: martensitic (e.g. 15–5PH, 17–4PH, etc.), austenitic and semi-austenitic (e.g. 15–7PH, 17–7PH, etc.). Additionally, it was reported that the martensitic PH alloys which are fully martensitic at room temperature is a relatively soft, low-carbon (less than 0.05%) martensite contrary to the higher carbon available in the martensitic SS. This situation is proof that PH-SSs are technologically more useful than traditional SSs. The PH–SS alloys could considered as ideal structure materials for power plants because of they have a perfect combination of good mechanical properties. (Murayama et al., 1999). Furthermore, PH-SSs can be widely used in nuclear technology, space technologies, protection technologies, energy technologies, accelerators and detector-radiation technologies due to its cubic surface centered lattice structure, easy shaping, good weldability and high oxidation resistance. Therefore, PH-SSs, which are increasing of use with the advancement of technology, is more heterogeneous than structural steels, and because it is an undiscovered world in many respects, they needs to be investigated for many application areas because of their unique properties. Increasing of these investigations will provide a better understanding of the basic properties of the stainless steel examined, discover the advantages, and provide information on how to use it in which field of application.

There are no studies in the literature related to particle radiation investigations, indicating usability in nuclear technology, of PH-SSs that have aforementioned superior properties. Therefore, in this study, it has been aimed to determine whether PH-SSs could be used as energetic particle shields in nuclear applications in order to expand the application areas of these important materials. For this purpose, some important particle-matter interaction parameters that give the shielding capacity of materials that are shields by slowing and/or stopping the energetic particles such as proton, alpha, electron and neutron were calculated. These parameters are the total stopping powers ( $S$  ;  $dE/dx$  ; MeV/cm) with its sub-interactions, range ( $R$ ;  $\mu\text{m}$ ) for each charged particles and fast neutron removal cross-section (FNRCs;  $\text{cm}^{-1}$ ) for neutron. There are many studies about these important parameters in the literature (Kaplan, 1989; Kabadayi and Gumus 2001; El-Khayatt, 2010; El-Khayatt and Akkurt,

2013; Kurudirek et al., 2014; Kurudirek, 2016; Babu et al., 2018; Ersundu et al., 2018; Issa et al., 2018; Alim et al., 2020b). According to these researches, these parameters are dependent on both the types and kinetic energy of particles and the chemical composition of materials. Additionally, it was reported that these parameters provide important knowledge about the particle shielding capacities of materials interacting with particles and can be used in many application areas such as medicine, nuclear power plants, planning of new nuclear shielding materials, etc. Therefore, knowing these parameters is the most important tool to be used in the selection of the material with the highest shielding properties from a certain class of material with superior properties in terms of particle radiation. Hence, in this study, the stopping power and range results of four different PH-SSs were performed in the energy range of 0.01-20 MeV using SRIM Monte Carlo software (Ziegler et al., 2010) for proton and alpha particles and ESTAR NIST Standard References Databases (Berger et al., 1998; <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/method.html>) for electrons. Furthermore, the FNRC values of present materials were calculated using Phy-X/PSD (Photon Shielding and Dosimetry) (Şakar et al., 2020) software. These investigated parameters were also calculated for three shielding concretes (steel-magnetite (SM), ordinary (OC) and steel-scrap (SS) concretes) that are used as protective materials in nuclear applications (Bashter, 1997) in order to make a significant assessment about usefulness as shielding material of PH-SSs under examination. Additionally, all results obtained were evaluated both as a function of particle kinetic energy and in terms of chemical structure of present PH-SSs together with the results obtained of compared concretes.

## MATERIALS AND METHODS

Particles with positive charge, such as proton and alpha with high kinetic energy, lose their energy primarily by Coulomb interactions with electrons in the orbitals of matter. However, another possible interaction is the Rutherford scattering or alpha-particle induced reaction that occurs with the atomic nucleus. After entering any medium, the charged particle encounters many electrons and interacts with them simultaneously. In such an encounter, electrons are subjected to a force due to charged particles entering the medium. As a result of the interaction of the charged particle with the target material electrons, excitation or ionization of the electrons may occur, depending on the particle energy. These heavy charged particles generally lose their energy through processes called as electronic and nuclear. Unlike heavily charged particles, electrons lose energy through collision or radiative processes as they pass through matter. Like other positively charged particles, electrons often interact simultaneously with the target material electrons. In this case, since the mass of the two particles interacting with each other is equal, the electrons constantly change direction in the material. This causes electrons to travel longer than other positive and highly charged particles in matter. For the reasons described above, the distances that the positive and negative charge particles can take until the material is stopped are called the range and the projected range, respectively. In addition, the total path taken by electrons in the material is called the CSDA (Continuous Slowing Down Approximation) range. Furthermore, while the stopping power ( $S$ ;  $dE/dx$ ; MeV/cm) is defined as the energy lost per unit length during penetrating inside the material, the range ( $R$ ;  $\mu\text{m}$ ) is defined as the average value of depth in which a charged particle penetrates through the material until it has completely lost its kinetic energy.

The Bethe-Bloch (BB) formulas are used to calculate the stopping power ( $S$ ;  $dE/dx$ ; MeV/cm) of any material for electrons and positively charged particles (proton, alpha, etc.). This equation applies to electrons and positively charged particles as in Eqs. 1 and 2, respectively (Tsoulfanidis, 2010).

$$S_{e^-} = \frac{dE}{dx} = K \left\{ \ln \left( \frac{\beta\gamma\sqrt{\gamma-1}}{I} mc^2 \right) + \frac{1}{2\gamma^2} \left[ \frac{(\gamma-1)^2}{8} + 1 - (\gamma^2 + 2\gamma - 1) \ln 2 \right] \right\} \quad \text{for electrons} \quad (1)$$

$$S_{p^+} = \frac{dE}{dx} = K \left[ \ln \left( \frac{2mc^2}{I} \beta^2 \gamma^2 \right) - \beta^2 \right] \quad \text{for positively charged particles} \quad (2)$$

In these equations,  $S_{e^-}$  and  $S_{p^+}$  are the stopping powers of materials for electrons and positively charged particles, respectively.  $mc^2$  is the rest mass energy of the electron ( $mc^2 = 0.511\text{MeV}$ ) and  $I$  is the mean excitation potential of the material.  $K$ ,  $\gamma$  and  $\beta$  are calculated by using following formulas:

$$\gamma = \frac{T + Mc^2}{Mc^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (3)$$

$$K = 4\pi r_0^2 z^2 \frac{mc^2}{\beta^2} NZ \quad (4)$$

In the Eqs. 3 and 4,  $T$  is the kinetic energy of charged particle,  $M$  is the rest mass of the charged particle (kg),  $c$  is the speed of light in vacuum,  $r_0$  is the classical electron radius ( $r_0 = e^2/mc^2 = 2.818 \times 10^{-15} \text{m}$ ),  $z$  is the charge of the incident particle ( $z=1$  for  $e^-$  and proton;  $z=2$  for alpha particle) and  $Z$  is the atomic number of material.  $N$  and  $\beta$  are given by Eqs. 5 and 6.

$$N = \rho(N_A/A) \quad (5)$$

$$\beta = v/c \quad (6)$$

where,  $\rho$  is the density of materials,  $A$  is the atomic weight of material,  $N_A$  is the Avogadro number and  $v$  is the velocity of charged particles.

The total stopping power (denoted as  $S_{material}$ ) value of a complex material consisting of more than one element is calculated as follows.

$$S_{material} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{Total} = \sum_i w_i \left( \frac{dE}{dx} \right)_i \quad (7)$$

where  $w_i$  and  $(dE/dx)_i$  are the weight fraction and stopping power of the  $i^{\text{th}}$  constitute element in material, respectively.

The stopping powers of material for charged particles are divided into two groups. While the groups for electrons are collision and radiative stopping powers (CSP and RSP), the groups for proton and alpha particles are electronic and nuclear stopping powers (ESP and NSP). Additionally, the  $S_{material}$  is sum of the two groups for each charged particles. Hence, the can be presented for electrons and positively charged particles (like proton and alpha) can be presented by Eqs. 8 and 9, respectively.

$$S_{material} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{Total} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{Col.} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{Radi.} \quad \text{for electrons} \quad (8)$$

$$S_{material} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{Total} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{Elec.} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{Nucl.} \quad \text{for proton and alpha particles} \quad (9)$$

The range values ( $R$ ) of materials for any charged particles can be calculated by using the  $S_{material}$  values and are given by Eq. 10.



$$R = \int_0^E \frac{dE}{(dE/dx)_{Material}} = \int_0^E \frac{dE}{S_{material}} \quad (10)$$

The fast neutron removal cross-section FNRCS ( $\sum_R$ ;  $\text{cm}^{-1}$ ) values of the materials can be calculated with the following equation (Wood, 2013; Sakar et al., 2019):

$$\sum_R = \sum_i \rho_i (\sum_R / \rho)_i \quad (11)$$

where  $(\sum_R / \rho)_i$  is the mass removal cross-section of the  $i^{\text{th}}$  constituent element in material,  $\rho_i$  is the partial density of the material and can be obtain from Eq. 12.

$$\rho_i = w_i \rho \quad (12)$$

where  $\rho$  is the density of material and  $w_i$  is the weight fraction of the  $i^{\text{th}}$  constituent element in material (Alim et al, 2020b).

## RESULTS AND DISCUSSION

The precipitation hardening stainless steels (PH-SSs) under examination in this study are martensitic 15-5PH, semi-austenitic 15-7PH, martensitic 17-4PH and semi-austenitic 17-7PH. The some important properties of present PH-SSs is given in Table 1.

Table 1. The some important properties of present PH-SSs.

Properties	PH-SSs			
	15-5 PH	15-7 PH	17-4 PH	17-7 PH
Density ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	7.8	7.81	7.82	7.81
Chemical Composition (Wt. %)	C: 0.06%	C: 0.07%	C: 0.06%	C: 0.07%
	Si: 0.09%	Al: 1.00%	Si: 0.40%	Al: 1.15%
	P: 0.035%	Si: 0.09%	P: 0.030%	Si: 0.40%
	S: 0.025%	P: 0.035%	S: 0.025%	P: 0.030%
	Cr: 15.00%	Cr: 15.00%	Cr: 17.00%	S: 0.025%
	Mn: 0.70%	Mn: 0.09%	Mn: 0.70%	Cr: 17.00%
	Fe: 75.29%	Fe: 74.465%	Fe: 77.485%	Mn: 0.70%
	Ni: 5.00%	Ni: 7.00%	Ni: 4.00%	Fe: 73.625%
	Cu: 3.50%	Mo: 2.25%	Nb: 0.30%	Ni: 7.00%
	Nb: 0.30%	Ni: 10%		
Electrical resistivity ( $\mu.\Omega.\text{cm}$ )	77-80	80-84	70-80	80-85
Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	1404-1440	1400-1450	1400-1440	1435
Thermal conductivity at 260 $^{\circ}\text{C}$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	17.90	18.60	19.50	18.50
Coefficient of thermal expansion at between 20 $^{\circ}\text{C}$ and 100 $^{\circ}\text{C}$ ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	10.80	14.40	11.90	15.30
Elastic Modulus at 20 $^{\circ}\text{C}$ (GPa)	196	200	197	204
Tensile strength (MPa)	1010-1140	1000-1020	1050-1150	1020-1550

In this study, the shielding performances of PH-SSs investigated for radiations of different particles were presented in detail. The investigated parameters are the stopping powers (TSP, ESP and NSP for proton and alpha particles and TSP, CSP and RSP for electrons), range values ( $R$ ) for charged particles (proton, alpha and electron) and FNRCS for neutrons.

The total stopping power (TSP) quantity, which indicates the probability that energetic particles can interact with the substance, is derived from the sum of different interactions, depending on whether the charge is positive or negative. These interactions are electronic and nuclear interactions for positively charged particles such as protons and alpha, and collision and radiative interactions for electrons. In this study, in addition to total stopping powers of materials for energetic charged particles (proton, alpha and electron), variations of the previously mentioned interaction parameters are graphically presented as a function of kinetic energies of the particles.

For protons having kinetic energy between 0.01 MeV and 20 MeV, the changes in the ESP, NSP, TSP and range ( $R$ ) values of both PH-SSs and comparison shielding concretes (SS, SM and OC) are shown in Fig. 1(a)-(d). From Fig 1(a) and (b), it is seen that PH-SSs have higher electronic and nuclear stopping power values than comparison shielding concretes in the whole energy range. In this energy range examined, it is clearly seen from this graphs that electronic interactions are much more dominant than nuclear interactions. For example, the ratio of ESP to NSP is  $1.64 \times 10^3$  at 3 MeV kinetic energy for 15-5 PH. Therefore, nuclear interactions can be ignored in the calculation of the total amount of stopping power. Variations of TSP values versus kinetic energy of the protons (Fig. 1(c)) support this situation and have almost the same variation curves as ESP for all investigated materials. Additionally, it is seen from Fig. 1(c) that PH-SSs have higher TSP values in the energy range 0.01-20 MeV than OC, SS and SM concretes. Because the elemental compositions of the PH-SSs are very close to each other, there is no significant differences in the TSP values of these stainless steels. It is known that the materials that have high TSP values have low  $R$  and mean free path (MFP) values and that these materials can be used as good protective materials for particle radiation applications. It is shown in Fig. 1(d) that PH-SSs can stop protons with high kinetic energy at shorter distances. For example, the thickness required to stop protons at 20 MeV energy is averagely 853  $\mu\text{m}$  for PH-SSs, while 1270, 1590 and 2310  $\mu\text{m}$  for SM, SS and OC, respectively. This result are proof that the PH-SSs investigated have better shielding capacities than comparison concretes for proton radiation.

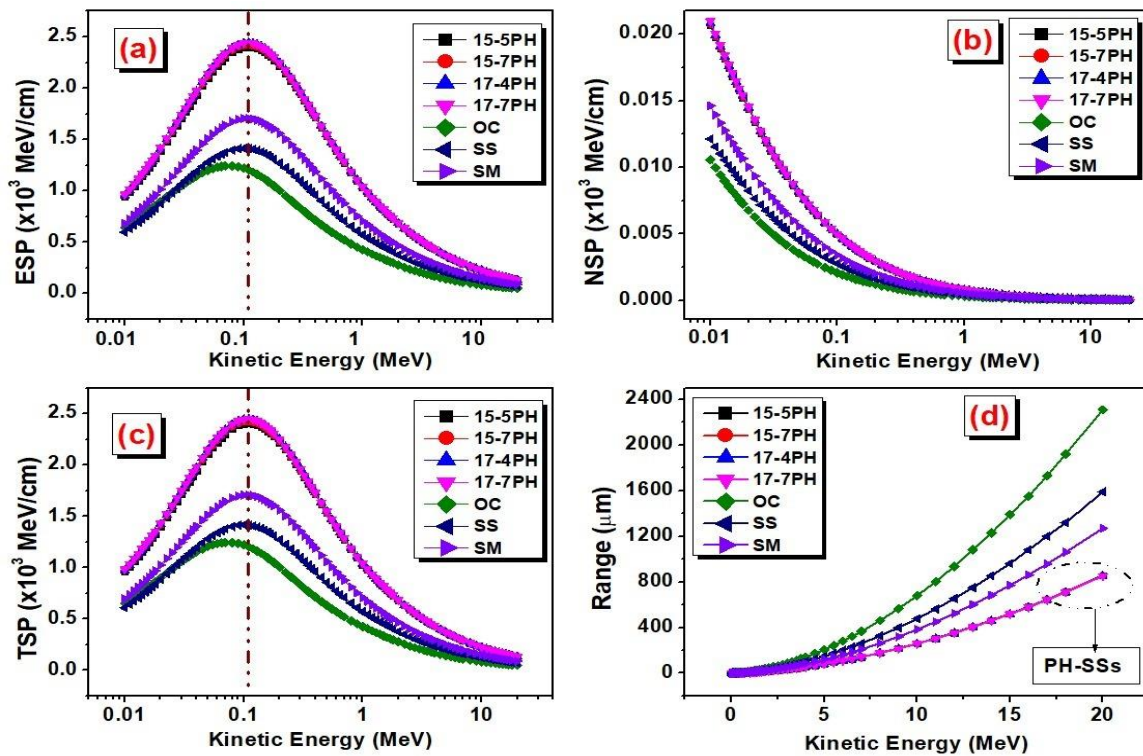


Figure 1. The variations of stopping powers (a) Electronic (b) Nuclear (c) Total) and (d) range values for protons versus kinetic energy.

Because alpha particles have a positive charge like protons, they are evaluated in the same group in the Bethe-Block formula and the mechanisms of interaction with the materials are the same. These two particles are separated from each other only by their atomic mass and electrical charge. Therefore, alpha particles lose their energy through electronic and nuclear interactions as like protons. Since the mass of the alpha particles have higher about four times than protons, at any kinetic energy, the velocities of alpha particles are evenly lower than protons. Relatively low particle speed means less stopping power and range. When Fig 1(c) and Fig 2(c) are evaluated together, it is clearly seen that the total stopping power of the any materials at the same energy value examined for protons are higher than that of the alpha particles. As with the protons, the electronic (Fig 2(a)) and nuclear (Fig 2(b)) and therefore total stopping power (Fig 2(c)) values of the PH-SSs are higher than SS, SM and OC concretes. In addition to the stopping power results of alpha particles, the variations of the range values versus kinetic energy are presented in Fig 2(d). This graph shows that PH group alloys have lower range values than other compared concretes. When Fig 2(d) and Fig 1(d) are evaluated together, it is clearly seen that the R values for alpha particles are lower than corresponding values of each investigated materials at same kinetic energy values for protons. It is inferred from these results that the PHs examined for alpha radiation, parallel to the results obtained for protons, are more suitable for nuclear applications because of they perform higher than comparison concretes. When Figs. 1(a), (c) and Figs. 2(a), (c) were evaluated together, the maximum S values for protons and alpha particles were observed at about 0.1 and 1 MeV, respectively.

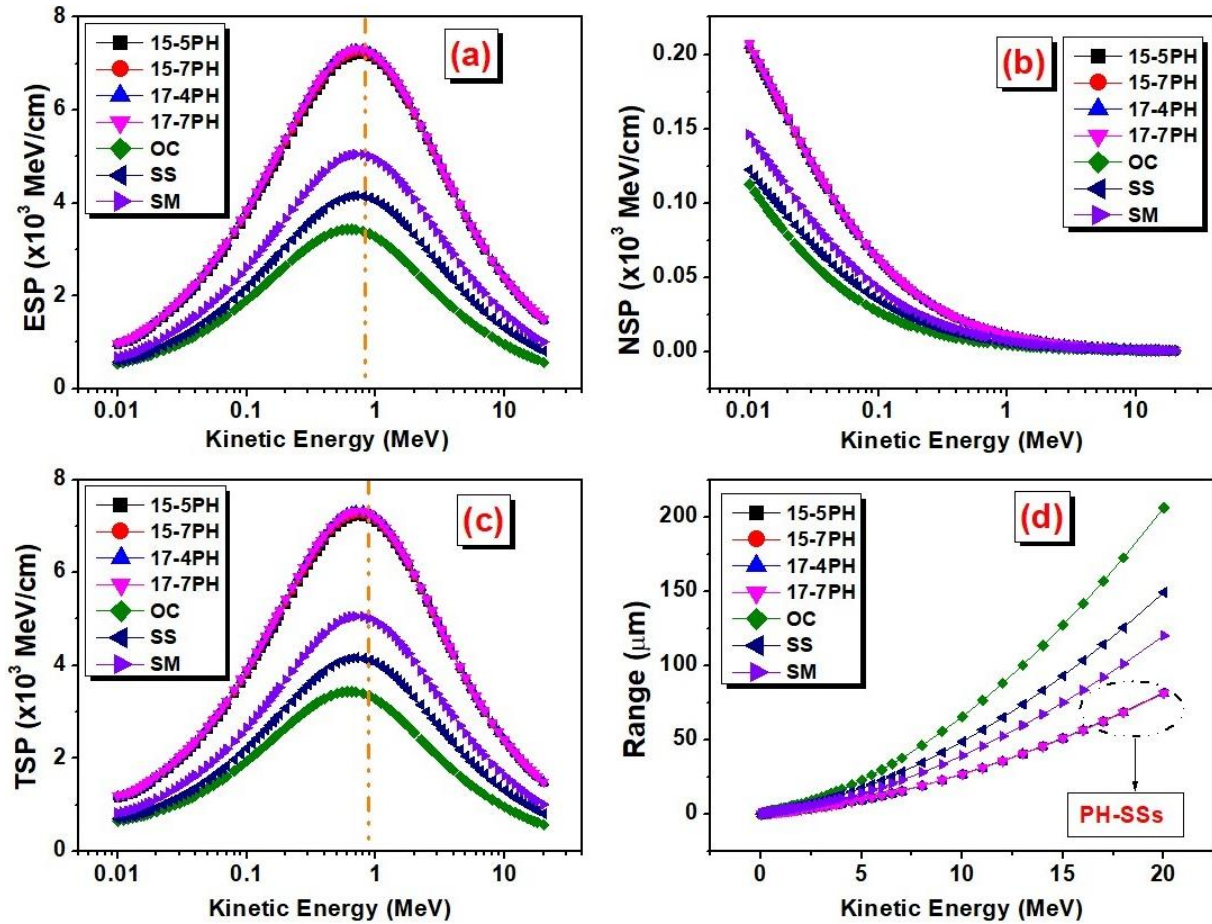


Figure 2. Variations of stopping powers (a) Electronic (b) Nuclear (c) Total) and (d) range values for alpha particles versus kinetic energy.

In addition to proton and alpha particles, it is also important to know the interactions of electrons on matter. When electrons come to the material, there are two processes called collision and radiative. The total interaction probability is generally controlled by the collision process in the low energy region, while the collision and radiative processes contribute together in the high energy region ( $E_{\text{electron}} > 1\text{MeV}$ ). The energy-dependent changes of the CSP/RSP ratios are given in Fig 3. It is understood that CSP/RSP ratios decreases with increasing kinetic energy of electrons, that is, the contributions of RSP interactions to TSP values the contribution of RSP interactions to TSP values increase as a function of the increasing kinetic energy of electrons.

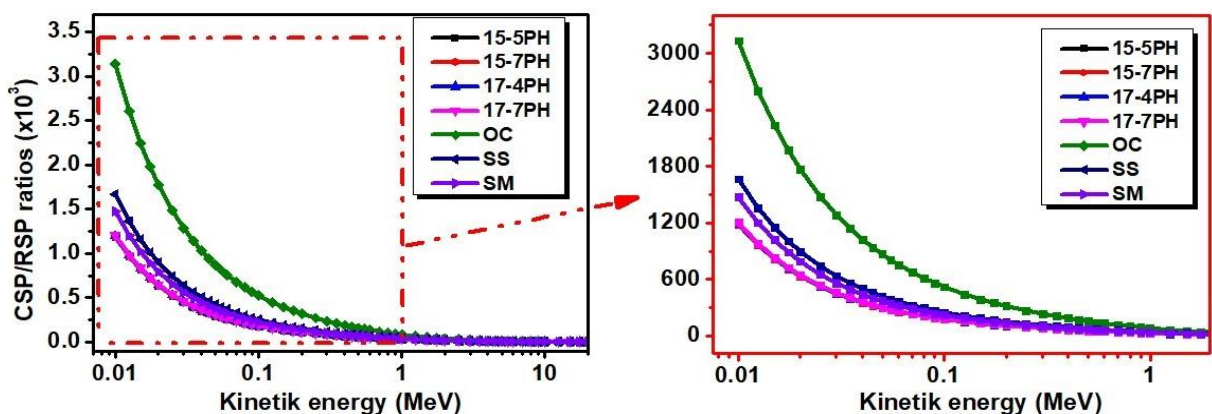


Figure 3. The changes of CSP/RSP ratios versus kinetic energy of electrons.



In Figs. 4(a)-(c), the changes of collision, radiative and total stopping power of materials investigated for electrons are presented, respectively. It can be seen from these figures that the PH-SSs are much more likely to interact with electrons than other concretes. In the energy range of 0.015-20 MeV, the decreasing order of stopping power values for electrons was obtained as PH-SSs > SM > SS > OC. The results of the range, which is the total path that electrons will travel as a result of collision of electrons in the material, are given in Fig 4(d). Up to 1 MeV kinetic energy, the penetration of electrons is very low, so the range values are almost zero regardless of the material composition. However, after this energy value, the range values have a rapid increase in parallel with the increased energy for all materials. From the figure, the fastest increase was observed in the OC sample while the lowest increase was observed in the PH-SSs. This small increments in the range of the PH-SSs is the evidence that these stainless steels require less material thickness than other concretes for shielding in terms of high energetic electrons.

Finally, the present PH-SSs were investigated in terms of fast neutron removal cross section. Because the neutrons are electrically neutral particles, there is no possibility of coulombic interaction of these particles with electrons or protons contained in the material. These particles lose their energy by elastic or non-elastic collisions. Because all neutrons are emitted as fast neutrons, it is important to know the FNRCS values of the materials for design of new type shielding materials. The graphical representation of both FNRCS values of PH-SSs and other standard concretes is given in Fig. 5. It can be seen from the graph that the FNRCS values of PH-SSs are very close to each other and are higher than SM, SS and OC concretes. The results clearly show that PH-SSs can be regarded as suitable protective materials for fast neutrons.

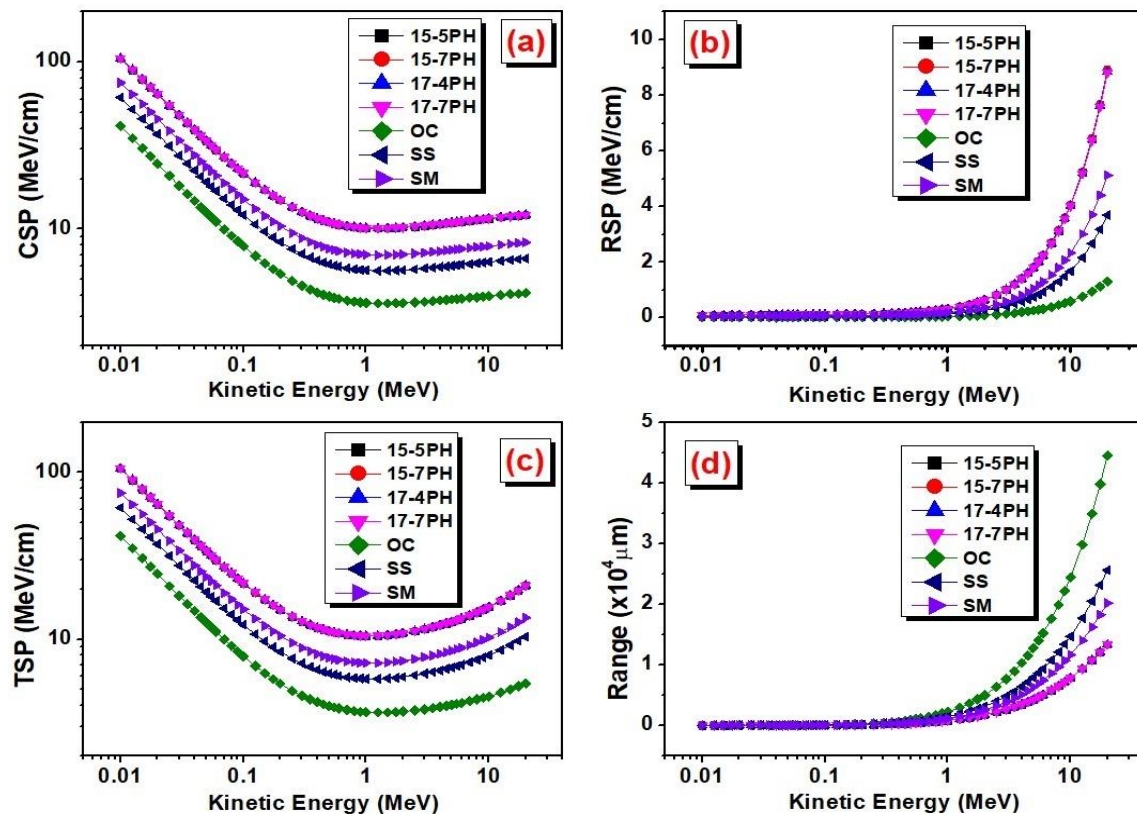


Figure 4. Variations of stopping powers (a) Collision (b) Radiative (c) Total) and (d) range values for electrons versus kinetic energy.

Consequently, as can be seen from the all figures given, when the all results obtained are evaluated together, it was seen that the calculated parameters for PH-SSs examined are very close to each other. When the PH-SSs examined are evaluated according to the phase structures considering this result obtained, it was concluded that the calculated parameters were almost independent of the phase structure for the PH-SSs examined. For example, although 17-4PH and 17-7PH materials have different phase structures (martensitic for 17-4PH and semi-austenitic for 17-7PH), all parameters examined in this study for this materials were found to be almost identical.

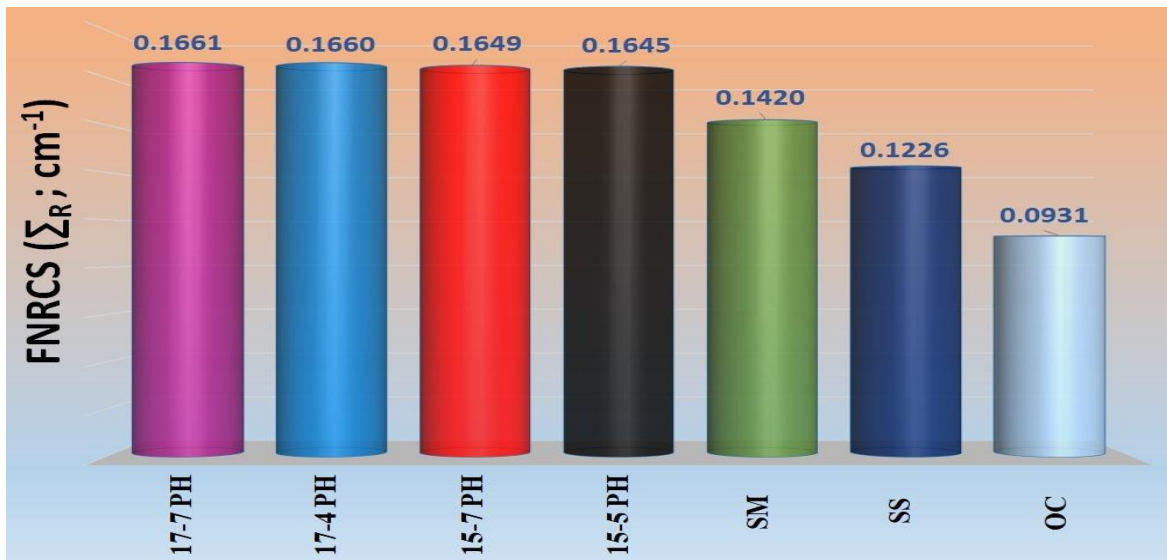


Figure 5. The values of fast neutron removal cross-section of the investigated materials.

## CONCLUSION

In this study, protective capacities of precipitation hardening stainless steels (PH-SSs) in terms of proton, alpha, electron and neutron particle radiation were investigated. For this purpose, the stopping powers and spacing calculations for the charged particle radiation of four different stainless steels (17-7PH, 17-4PH, 15-7PH and 15-5PH) were calculated over a wide energy range. The sub-interaction groups (electronic and nuclear for positive charged particles and collision and radiative for electrons) constituting the total stopping power were evaluated separately. In addition, FNRCs values of these alloys were calculated. The results obtained were compared with the standard shielding materials such as SS, SM and OC concretes. Because the contents of the PH-SSs were close to each other, they were found to have similar shielding characteristics throughout the entire energy range. From the results obtained, it was found that PH-SSs have quite high stopping power and much smaller range values for all charged particle radiation types compared to concretes. In addition, it was obtained that PH-SSs have an average of 30% higher FNRCs than comparison concretes. From the study, it was found that PH-SSs exhibited very good shielding properties for all particle radiation (charged and un-charged) over a wide energy range. Furthermore, it was observed that the all results obtained for PH-SSs investigated were almost independent of the phase structure such as martensitic, austenitic and semi-austenitic. Consequently, due to their perfect properties such as high densities, high melting points reaching 1450°C and superior protection properties, PH-SSs can be used as an alternative material in areas where particle radiation safety is required.



## REFERENCES

- Alım B, Şakar E, Baltakesmez A, Han İ, Sayyed M, Demir L. 2020a. Experimental investigation of radiation shielding performances of some important AISI-coded stainless steels Part I. *Radiation Physics and Chemistry*, 166: 108455.
- Alım B, Şakar E, Han İ, Sayyed M. 2020b. Evaluation the gamma, charged particle and fast neutron shielding performances of some important AISI-coded stainless steels: Part II. *Radiation Physics and Chemistry*, 166: 108454.
- Antony KC. 1963. Aging Reactions in Precipitation Hardenable Stainless Steel. *Journal of Metals*, 15 (12): 922–927.
- Ardell AJ. 1985. Precipitation hardening. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 16: 2131-2165.
- Babu SR, Badiger NM, Karidurgannavar MY, Varghese JG. 2018. Measurement of mass stopping power of chitosan polymer loaded with TiO<sub>2</sub> for relativistic electron interaction. *Radiation Physics and Chemistry*, 145: 1-4.
- Bashter II. 1997. Calculation of radiation attenuation coefficients for shielding concretes. *Annals of Nuclear Energy*, 24 (17): 1389-1401.
- El-Khayatt AM, Akkurt I. 2013. Photon interaction, energy absorption and neutron removal cross section of concrete including marble. *Annals of Nuclear Energy*, 60: 8-14.
- El-Khayatt AM. 2010. Calculation of fast neutron removal cross-sections for some compounds and materials. *Annals of Nuclear Energy* 37: 218-222.
- Ersundu AE, Buyukyildiz M, Ersundu MC, Sakar E, Kurudirek M. 2018. The heavy metal oxide glasses within the WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> system to investigate the shielding properties of radiation applications. *Progress in Nuclear Energy*, 104: 280-287.
- Hsiao CN, Chiou CS, Yang JR. 2002. Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*, 74: 134–142  
<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/method.html>.
- Issa SAM, Saddeek YB, Tekin HO, Sayyed MI, Shaaban KS. 2018. Investigations of radiation shielding using Monte Carlo method and elastic properties of PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O glasses. *Current Applied Physics*, 18: 717-727.
- Kabadayi O, Gumus H. 2001. Calculation of average projected range and range straggling of charged particles in solids. *Radiation Physics and Chemistry*, 60: 25-31.
- Kaplan MF. 1989. *Concrete radiation shielding*. John Wiley & Sons, New York.
- Kurudirek M, El-Khayatt AM, Gerward L. 2014. Remarks on the extension and validity of an empirical formula for the fast-neutron removal cross-section: The effective atomic weight. *Annals of Nuclear Energy* 70, 230-232.
- Kurudirek M. 2016. Effective atomic number, energy loss and radiation damage studies in some materials commonly used in nuclear applications for heavy charged particles such as H, C, Mg, Fe, Te, Pb and U. *Radiation Physics and Chemistry*, 122: 15-23.
- Mirzadeh H, Najafizadeh A. 2009. Aging kinetics of 17-4 PH stainless steel. *Materials Chemistry and Physics* 116: 119–124.
- Murayama M, Hono K, Katayama Y. 1999. Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after aging at 400 °C *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (2): 345–353.
- Pinga DH, Ohnumaa M, Hirakawab Y, Kadoyab Y, Honoa K. 2005. Microstructural evolution in 13Cr–8Ni–2.5Mo–2Al martensitic precipitation-hardened stainless steel *Materials Science and Engineering A*, 394: 285–295
- Slunder CJ, Hoenie AF, Hall AM. 1967. *Thermal and Mechanical Treatment for Precipitation-Hardening Stainless Steels*. NASA SP-5089, published by NASA, Washington DC, 192 pages.
- Smith WF. 1993. *Structure and Properties of Engineering Alloys*. McGraw-Hill, Inc.

- Sakar E, Buyukyildiz M, Alim B, Sakar BC, Kurudirek M. 2019. Lead brass alloys for gamma-ray shielding applications. *Radiation Physics and Chemistry*, 159, 64-69.
- Şakar E, Özpolat ÖF, Alim B, Sayyed M, Kurudirek M. 2019. Phy-X/PSD: Development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*, 166: 108496.
- Tsoufanidis N. 2010. Measurement and detection of radiation. CRC press.
- Veljkovic M, Gozzi J. 2006. Use of Duplex Stainless Steel in Economic Design of a Pressure Vessel. *ASME. J. Pressure Vessel Technology*, 129 (1):155-161.
- Wang SC, Starink MJ, Gao N. 2006. Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited *Scripta Materialia*, 54: 287-291.
- Wood J. 2013. Computational methods in reactor shielding. Pergamon, 450 pages.
- Xin GP, Xian GZ, Xiao GH, Zhen GW, Hua GL. 2015. Effect of Aging on Hardening Behavior of 15-5 PH Stainless Steel *Journal of Iron and Steel Research*, 22 (7): 607-614.
- Xu XL, Yu ZW. 2008. Metallurgical analysis on a bending failed pump-shaft made of 17-7PH precipitation-hardening stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 198: 254-259.
- Ziegler JF, Ziegler MD, Biersack JP. 2010. SRIM - The stopping and range of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268: 1818-1823.

## Determination of Radiation Protection Features of the Ag<sub>2</sub>O Doped Boro-Tellurite Glasses Using Phy-X / PSD Software

Bünyamin ALIM<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** This study focused on the radiation protection features of the Ag<sub>2</sub>O doped boro-tellurite glass samples in the form of (x)Ag<sub>2</sub>O/(100-x)(65B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35TeO<sub>2</sub>) where x=10, 15, 20, 25 and 30 mol%. by using Phy-X / PSD software, the radiation protection parameters such as mass attenuation coefficient (MAC), linear attenuation coefficient (LAC), half-value layer (HVL), mean free path (MFP), total atomic and electronic cross-sections (ACS and ECS), effective atomic number ( $Z_{eff}$ ), effective electron density ( $N_{eff}$ ) and effective conductivity ( $\sigma_{eff}$ ) of present glasses were calculated in the photon energy range of 0.015-15 MeV. In order to evaluation the usability of these glasses in terms of radiation protection, the all investigated protection parameters were also calculated for commercial RS 253 glass and some concretes such as ordinary concrete (OC), hematite-serpenite (HS) and basalt-magnetite (BM) that are commonly used as shielding material in the nuclear application. The results obtained were evaluated in terms of both photon energy and chemical composition of the glasses examined. Additionally, the results obtained for the examined glasses were compared with the corresponding values obtained for the comparison materials presented to determine the best radiation protection glass. It was clearly observed that the MAC, LAC, ACS, ECS and  $Z_{eff}$  values increased with the increasing of molar doping percentage Ag<sub>2</sub>O in the glasses. It was found that the radiation protection capacities of the Ag<sub>2</sub>O doped boro-tellurite glasses is found higher than the other compared materials. Maximum MAC, LAC, ACS, ECS and  $Z_{eff}$  values were observed in the sample of G5 that contains 30% Ag<sub>2</sub>O. This study indicates that the disilver oxide doped tellurite glasses can be developed as radiation protection materials for many nuclear applications.

**Keywords:** Mass attenuation coefficient, radiation shielding, tellurite glasses, effective atomic number, effective conductivity.

<sup>1</sup> Bünyamin ALIM (Orcid ID: 0000-0002-4143-9787), Technical Scientific Vocational School, Department of Electricity and Energy, Bayburt University, Bayburt, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bünyamin ALIM, e-mail: balim@bayburt.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 30-10-2019  
Kabul tarihi / Accepted: 28-11-2019

## INTRODUCTION

X- and gamma rays are used in many fields such as imaging systems, material characterization processes and medical treatment because of their high penetration properties. However, if these high-energy rays affect living organs, they can cause permanent damage to living tissues. Therefore, the interaction of unwanted amounts of radiation with living organisms should be minimized. The need for radiation-shielding materials having the desired properties to protect living tissues from the harmful effects of radiation is evident. Although lead (Pb) is the most widely used element in radiation protection, there are several limitations in its use due to its low melting point and high toxic effects. Therefore, researchers are investigating different alternative materials such as glass (Sayyed and Elhouichet 2017; Ersundu et al., 2018), concrete (Aygün et al., 2019), polymer (Kaçal et al., 2019; Abdalsalam et al., 2019), ceramics (Akman et al., 2019), alloy (Han and Demir, 2009; Han and Demir, 2010; Han et al., 2012; Akman et al., 2019; Şakar et al., 2019; Agar et al., 2019; Alım et al., 2020a,b) and star dust (Han et al., 2015) that have some superior properties to improve radiation safety. The most important of these superior properties are high corrosion resistance, high density, non-toxicity and transparency. Therefore, recently, glasses have become the point of interest of researchers due to aforementioned their superior properties and they have developed glasses with different compositions as radiation shielding materials.

Telluride based glasses have unique properties which make them useful for a numerous of technical applications such as thermal imaging, optical data storage, lasers, optoelectronic devices. Due to their low crystallization ability (Shioya et al., 1995), high dielectric constant (Ahmad et al., 2006), low glass transition and melting temperature (Stanworth, 1952), high thermal stability and chemical resistance (El-Mallawany 2016), these glasses are frequently used in recent research. In spite of wide range applications, it is well known that, tellurium oxide (TeO<sub>2</sub>) does not turn into a glassy form without the addition of a secondary ingredient under traditional quenching rates (Övençoğlu et al., 2006). Therefore, alkali metal oxides (Xu et al., 2013), alkaline earth metal (Desirena 2009), heavy metal oxides (HMO) (Ersundu et al., 2018) and halogens (El-Mallawany, 1992) can be used as network modifiers to obtain tellurite-based glasses. A great number of studies have been reported in the literature on investigation of optical, thermal and structural properties of these glasses as a function of other participating materials (Lambson et al., 1984; El-Mallawany and Sounders, 1988; El-Mallawany et al., 1994; Sidkey et al., 1997; Rajendran et al., 2003).

In order to obtain telluride-based glasses, one of the most commonly used materials as a network modifier is B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This binary structure is called as boro-tellurite glasses. This glass system represents suitable for the necessity of thermal stability, low phonon energy, good transparency and chemical resistance (Sayyed and Elhouichet 2017). Moreover, disilver oxide (Ag<sub>2</sub>O) can be used as glass former. Hallimah et al. (2005) reported that, the addition of Ag<sub>2</sub>O as a third component to the borotellurite glasses, the molar volume and density increased by filling interstitial sites in the network by Ag<sup>+</sup> ions. In literature, there are some studying in terms of radiation shielding properties of boro tellurite glasses that are modified by zinc molybdenum and titanate bismuth (Lakshminarayana et al. 2017, 2018). The effect of doping of Ag<sub>2</sub>O compound on the radiation protection capabilities of boro tellurite glasses was first investigated in this study and it was aimed to investigate the radiation protection features of these glasses. For this purpose, (x)Ag<sub>2</sub>O/(100-x)(65B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-35TeO<sub>2</sub>), where x=10, 15, 20, 25 and 30 mol% glasses, were selected for the investigations and the densities of the glasses were taken from a study reported by El-Moneim (El-Moneim, 2009) in advance. The calculated results were compared with commercial shielding glass and some concretes (ordinary concrete (OC), hematite-serpenite (HS) and

basalt-magnetite (BM)) (Bashter, 1997) to be able to make a significant evaluation about the photon shielding performances of the examined glasses.

## MATERIALS AND METHODS

In transmission calculations without scattering effects, the number of photons coming to the target material exponentially attenuate depending on the thickness, density and absorption capacity of the composite. The relationship between the intensities of un-attenuated ( $I_0$ ) and attenuated ( $I$ ) photons in this is explained by the Beer-Lambert law:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1)$$

where,  $t$  (cm) and  $\mu$  (cm<sup>-1</sup>) are the thickness and linear attenuation coefficient (LAC) of the absorber material, respectively. Although the LAC parameter provides leading information for photon-substance interactions, it does not provide information about the full absorption ability of a material. Therefore, in order to make a determination of the photon shielding capacity of absorber based on the material characteristic, the mass attenuation coefficient (MAC) obtained by dividing the LAC value by the density ( $\rho$ ; gcm<sup>-3</sup>) of the material is used and this parameter is calculated as follows:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (2)$$

In any composite material consisting of more than one element, a total MAC value for the entire material can be calculated using the Eq. 3:

$$\mu_m = (\mu/\rho) = \sum_i w_i (\mu/\rho)_i \quad (3)$$

where,  $w_i$  is the fractional weight of the  $i^{\text{th}}$  constituent element.

In some applications, the thickness information necessary to halve the number of photons coming to any material is required, and this thickness value is defined as the half-value layer (HVL). Mean free path (MFP) is the mean distance a photon travels between consecutive interactions. The HVL and MFP parameters can be calculated using LAC value of the samples and given as following expressions:

$$HVL = \frac{\ln(2)}{\mu} \quad (4)$$

$$MFP = \frac{1}{\mu} \quad (5)$$

The probability of mono-energetic photons coming on the material at any energy value to interact with the atoms and electrons in this material is defined as total atomic and electronic cross-sections (ACS ( $\sigma_T$ ) and ECS ( $\sigma_e$ )), respectively. Both parameters have the unit cm<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (or barns/atom) and are calculated using Eqs. 6 and 7:

$$ACS = \sigma_T = \frac{\sum_i f_i A_i}{N_A} \mu_m \quad (6)$$

$$ECS = \sigma_e = \left( \frac{1}{N_A} \right) \sum_i \left( \frac{f_i A_i}{Z_i} (\mu_m)_i \right) \quad (7)$$

In these equations,  $N_A$  is the Avogadro number and  $f_i$ ,  $A_i$  and  $Z_i$  are the mol fraction, atomic weight and atomic number of the  $i^{\text{th}}$  constituent element in the material.

The virtual atomic and electron number that defines a complex material consisting of more than one element in terms of photon shielding depending on the incoming radiation energy are called as the



effective atomic number ( $Z_{eff}$ ) and effective electron density ( $N_{eff}$ ). Since the elements that have high atomic numbers shows superior radiation shielding properties, the materials with high  $Z_{eff}$  value considered as good radiation absorber. The  $Z_{eff}$  can be calculated as follow:

$$Z_{eff} = \frac{\sigma_T}{\sigma_e} \quad (8)$$

Energy-dependent effective electron density is also calculated as follows:

$$N_{eff} = \frac{N_A}{\sum_i f_i A_i} Z_{eff} \sum n_i = \frac{\mu_m}{\sigma_e} \quad (9)$$

where,  $\sum n_i$  is the total number of elements in the investigated material.

The effective conductivity ( $\sigma_{eff}$ ) values of any material can be calculated as follows:

$$\sigma_{eff} = \left( \frac{N_{eff} \rho e^2 \tau}{m_e} \right) 10^3 \quad (10)$$

where  $m_e$  (kg) and  $e$  (Coulomb) are the mass and charge of electron, respectively.  $N_{eff}$  should be considered in the unit of electrons kg<sup>-1</sup>.  $\tau$  (s) is relaxation time of the electron at the Fermi Surface and is calculated using the following equation:

$$\tau = \frac{\hbar}{k_B T} = \frac{h}{2\pi k_B T} \quad (11)$$

where  $T(K)$ ,  $k_B(JK^{-1})$  and  $h(J.s)$  are the ambient temperature of the material, Boltzman constant and Planck constant, respectively. The more detailed information about the parameters examined in this study was reported in our previous article (Alim et al., 2020a).

In this study, all calculations were done by using WinXCOM (Gerward et al., 2004) based Phy-X / PSD (Şakar et al., 2020) software.

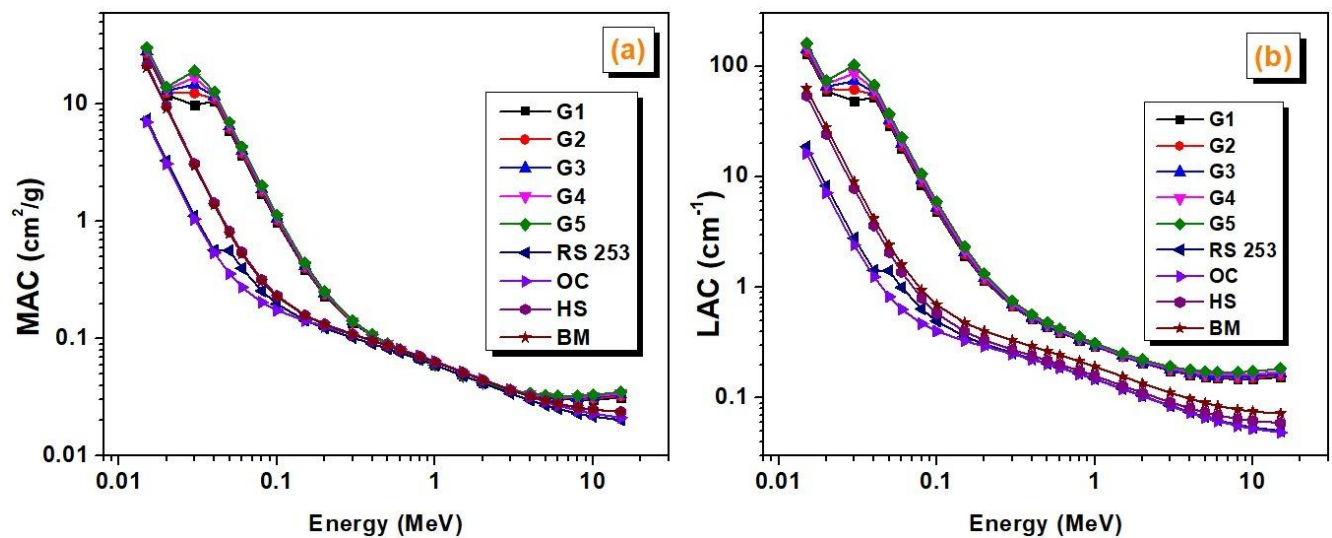
## RESULTS AND DISCUSSION

The boro-telluride glasses examined in this study were coded as G1, G2, G3, G4 and G5, respectively, with respect to the increasing molar percentage of Ag<sub>2</sub>O compound that are doped to glasses. The chemical formulas, average molecular weight (AMW) and densities of the Ag<sub>2</sub>O doped boro-telluride ternary system glasses under examination and weight fractions of constituent element in these glasses are given in Table 1. The mass attenuation coefficients (MACs) of the all samples under examination have been computed with WinXCOM based Phy-X/PSD software in the photon energy range between 0.015 and 15 MeV. The MAC values of the all present samples in the photon energy range of 0.015-15 MeV are given in Table 2. The variations of the MAC values versus the incident photon energies are shown in Fig. 1(a). As can be clearly seen from this figure, the MAC values change with the changes of primary photon energies and chemical compositions of the material investigated. In the low energy region (0.015-0.5 MeV), MAC values decrease sharply with the increasing photon energy. It is due to the dominance of the photoelectric absorption in this energy region. It is well known that the absorption cross-section of the photoelectric effect changes with atomic number of the material as  $Z^{4-5}$  and energy of the primary photon as  $E^{-3.5}$ . For this reason, it was found that MAC values of the glasses investigated and compared materials have highest in the low energy region. In the energy range of 0.015-0.5 MeV, it was observed that the highest MAC values were in the G5 sample (30% Ag<sub>2</sub>O) and the lowest MAC values were in the OC sample. Furthermore, it was clearly seen that, with the increasing the molar percentage of Ag<sub>2</sub>O compound in the boro-tellurite glasses, the MAC values increase. The

decreasing order of MAC values of the present samples at the same energy was obtained as G5> G4> G3> G2> G1> HS> BM> RS 253> OC. This shows that Ag<sub>2</sub>O doped glasses have better absorption capacity than other comparative materials. Furthermore, it can be seen that the MAC values of glasses under examination have a sudden increase in the value of 0.025 MeV energy. This sudden increase is due to the K-shell absorption edge of the Ag element doped to telluride glasses. In parallel with increasing energy, the MAC values of all the materials examined have almost the same values in the energy range of about 0.5-3.38 MeV. Because Compton scattering is dominant in this energy range, MAC values are almost independent of the chemical composition of the investigated material. In the high-energy range following Compton scattering region, the Pair production (threshold value = 1.02 MeV) process starts and the MAC values are proportional to Z. Because the absorption probability is minimal in the region where Compton scattering is dominant, a relative increase is seen with increasing energy in MAC values in the pair production region with respect to Compton scattering region.

**Table 1.** Chemical compositions, densities of the Ag<sub>2</sub>O doped boro-tellurite glasses and weight fractions of constituent element in these glasses.

Sample Code	Chemical formula	AMW (g/mol)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Weight Fraction of Elements (%)			
				Ag	O	B	Te
G1	10Ag <sub>2</sub> O+58.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +31.5TeO <sub>2</sub>	114.174	4.914	0.189	0.348	0.111	0.352
G2	15Ag <sub>2</sub> O+55.25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +29.75TeO <sub>2</sub>	120.705	4.923	0.268	0.318	0.099	0.314
G3	20Ag <sub>2</sub> O+52B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +28TeO <sub>2</sub>	127.236	4.965	0.339	0.292	0.088	0.281
G4	25Ag <sub>2</sub> O+48.75B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +26.25TeO <sub>2</sub>	133.767	5.082	0.403	0.268	0.079	0.25
G5	30Ag <sub>2</sub> O+42.25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +22.75TeO <sub>2</sub>	135.243	5.248	0.479	0.239	0.068	0.215



**Figure 1.** The variations of mass attenuation coefficients (a) and linear attenuation coefficients (b) versus incident photon energy.

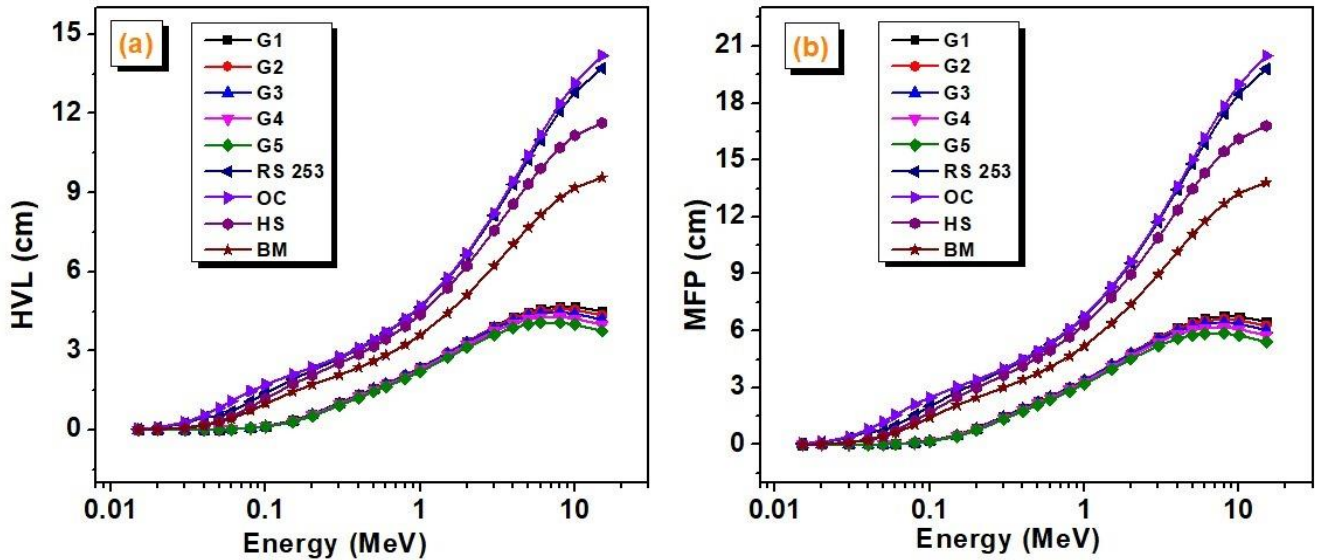
In addition to the MAC values, the energy dependent variations of the LAC values are presented in Fig. 1 (b). Because the LAC parameters are obtained by multiplying the MAC parameters by density, the variations of LAC values are similar to the changes of MAC values as a function of photon energy. Furthermore, since this parameter is used to calculate other shielding parameters such as HVL and MFP, it is important to present a graphical variation. The densities of the materials compared that was used for comparison in this study were 2.5, 2.3, 2.5 and 3.05 for RS 253, OC, HS and BM, respectively. In

addition, the density values of the Ag tempered glasses examined ranged from 4.914 to 5.248. Considering these density values, greater differences were obtained in LAC values than MAC values for all samples examined with respect to each other.

Figs. 2 (a)-(b) shows the variation of HVL and MFP for Ag<sub>2</sub>O doped boro-tellurite glass system as a function of incident photon energy. In a superior radiation shielding material, it is desirable that the material have lower MFP and HVL values. As shown in Figs. 2 (a)-(b), HVL and MFP values increase as a function of increasing energy. In the low energy zone, these values are close to zero. However, since most photons in the region where Compton scattering predominates tend to scatter and are therefore less likely to absorb, thicker materials are needed and photons have longer mean free paths. For the reason explained above, there is a sudden increase in HVL and MFP values in the middle energy region. As in MAC and LAC values, from Fig. 2, it can be seen that G5 sample has the best shielding characteristics among the examined samples. For example, in order to halve the number of photons at 15 MeV photon energy, the G5 sample should have a thickness of 3.75 cm, while the OC sample should have a thickness of 14.2 cm.

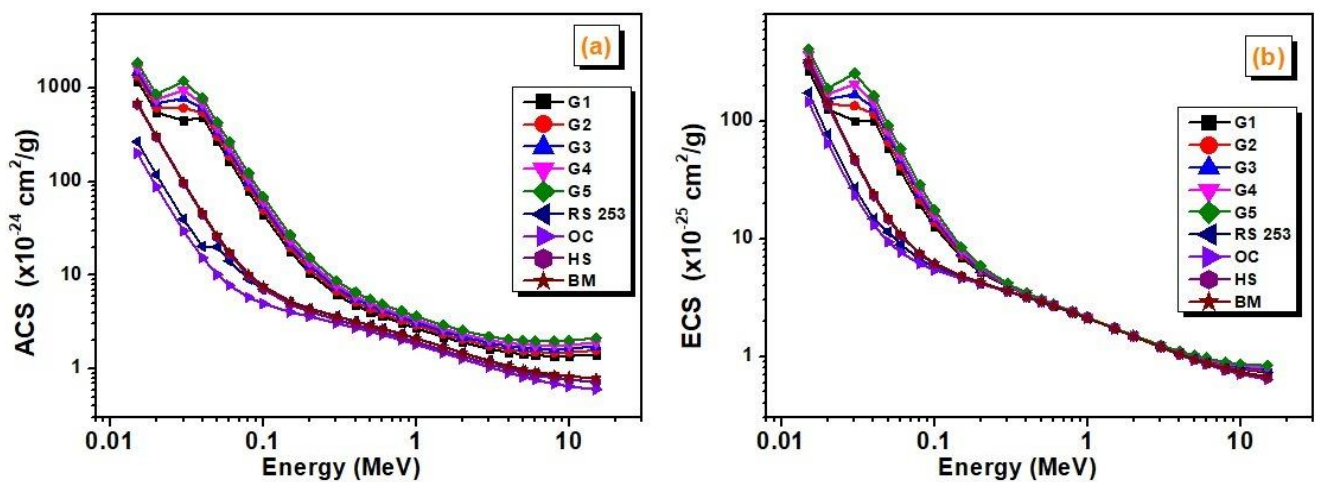
**Table 2.** Mass attenuation coefficients of the investigated materials in the energy range of 0.015-15 MeV.

Energy (MeV)	Mass attenuation coefficient (cm <sup>2</sup> /g)								
	G1	G2	G3	G4	G5	RS 253	OC	HS	BM
1.50E-02	26.122	27.319	28.393	29.363	30.503	7.478	7.054	21.536	20.575
2.00E-02	12.045	12.589	13.078	13.519	14.037	3.312	3.105	9.660	9.208
3.00E-02	9.859	12.452	14.779	16.879	19.349	1.116	1.048	3.124	2.974
4.00E-02	10.627	11.203	11.719	12.185	12.734	0.569	0.541	1.442	1.376
5.00E-02	5.908	6.217	6.495	6.745	7.040	0.565	0.358	0.826	0.790
6.00E-02	3.652	3.836	4.002	4.151	4.327	0.399	0.275	0.547	0.526
8.00E-02	1.721	1.802	1.875	1.940	2.017	0.255	0.204	0.319	0.310
1.00E-01	0.981	1.024	1.062	1.096	1.136	0.198	0.175	0.233	0.228
1.50E-01	0.392	0.405	0.417	0.428	0.440	0.144	0.143	0.159	0.157
2.00E-01	0.233	0.238	0.243	0.248	0.253	0.123	0.127	0.133	0.132
3.00E-01	0.137	0.138	0.140	0.141	0.143	0.102	0.109	0.110	0.109
4.00E-01	0.105	0.106	0.107	0.107	0.108	0.090	0.097	0.096	0.096
5.00E-01	0.090	0.090	0.090	0.091	0.091	0.082	0.088	0.087	0.087
6.00E-01	0.080	0.080	0.080	0.080	0.081	0.076	0.081	0.081	0.080
8.00E-01	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.066	0.071	0.071	0.070
1.00E+00	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060	0.064	0.063	0.063
1.50E+00	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048	0.048	0.052	0.052	0.051
2.00E+00	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.045	0.045	0.044
3.00E+00	0.036	0.036	0.036	0.036	0.037	0.034	0.037	0.037	0.037
4.00E+00	0.033	0.033	0.034	0.034	0.034	0.030	0.032	0.032	0.032
5.00E+00	0.031	0.032	0.032	0.033	0.033	0.027	0.029	0.030	0.030
6.00E+00	0.031	0.031	0.032	0.032	0.032	0.025	0.027	0.028	0.028
8.00E+00	0.030	0.031	0.031	0.032	0.032	0.023	0.024	0.026	0.026
1.00E+01	0.030	0.031	0.032	0.032	0.033	0.022	0.023	0.025	0.025
1.50E+01	0.031	0.032	0.033	0.034	0.035	0.020	0.021	0.024	0.024



**Figure 2.** The changes of half-value layers (a) and mean free paths (b) versus incident photon energy.

On the other hand, atomic and electronic cross-section values of the sample investigated are presented in Figs. 3(a)-(b). The ACS and ECS gives the probability of interaction per atom and per electron in the unit volume of any material, respectively. If the numbers of atom and electron in the unit volume of material is high, the ACS and ECS values of the material will increase accordingly. Materials with high ACS and ECS values are considered to be better materials in terms of radiation shielding. In general, the ACS and ECS curves given in Figs. 3 (a)-(b) have similar variation. Unlike ECS values in the middle energy region (0.4-4 MeV), ACS values depend on the chemical composition of the material. Namely, while the ACS values are dependent on both chemical composition of material and incident photon energy in the whole energy region, ECS values are only dependent on photon energy in the energy region of 0.4-4 MeV. When all materials presented are evaluated together, it is seen that G5 sample has the highest ACS and ECS values and is OC sample has the lowest corresponding values. The ACS and ECS results obtained are in agreement with the previously described situation in the MAC, LAC, HVL and MFP values.



**Figure 3.** The changes of total atomic cross-section (a) and total electronic cross-section (b) as function of incident photon energy.

As with pure elements, there is a need for unique atomic and electron numbers that define a complex material containing more than one element at a given energy value. The unique number of atoms and electrons that characterize this complex material is called effective atomic and electron numbers, respectively. Additionally, knowing the energy-dependent values of these two parameters helps in material design that can be used in nuclear applications. The  $Z_{eff}$  values of the all present samples are given in Table 3 in order to make a satisfying assessment. The energy dependent variations of  $Z_{eff}$  and  $N_{eff}$  values are shown in Fig. 4 (a) and Fig. 4 (b), respectively. As shown in Fig. 4 (a) and Table 3,  $Z_{eff}$  values were higher in Ag<sub>2</sub>O doped boro-tellurite glasses than in other materials. Especially in the energy region where the photoelectric effect is dominant,  $Z_{eff}$  values have maximum values. As a function of increasing energy, these values first sharply decrease in the low energy region, almost remains constant in the middle energy region and then slowly increase in the high energy region. In Ag<sub>2</sub>O doped boro-tellurite glasses, the order of the  $Z_{eff}$  values in the all energy range is G5> G4> G3> G2> G1.  $Z_{eff}$  values obtained also support that G5 has the best shielding capacity. This ordering is proof that the radiation protection performances of present glasses increase with increasing of molar percentage of Ag<sub>2</sub>O compound contained of telluride glasses.

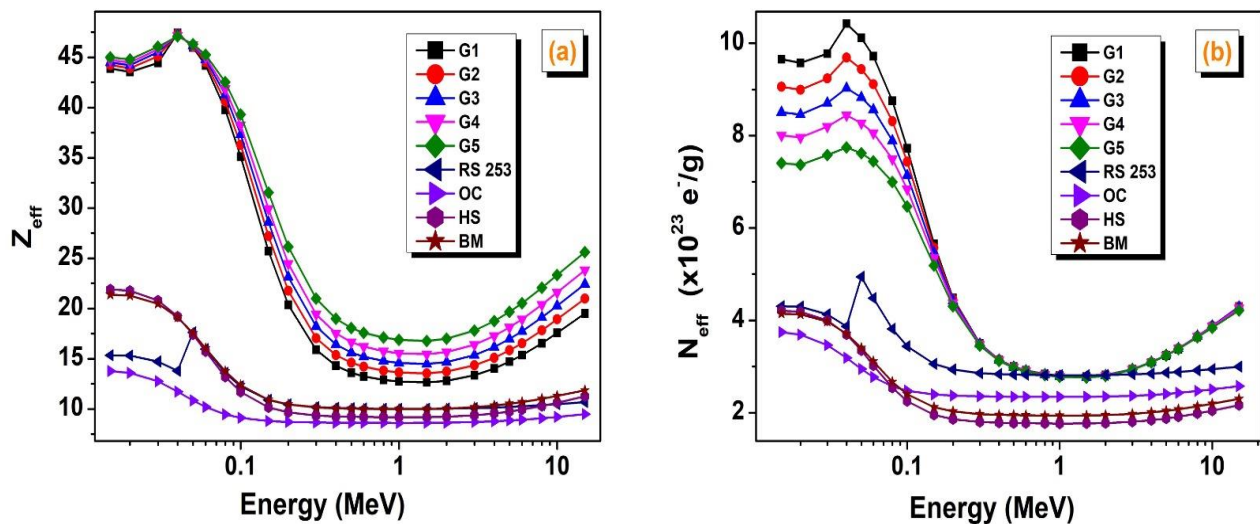
**Table 3.** Effective atomic numbers of the investigated materials in the energy range 0.015-15 MeV.

Energy (MeV)	Effective atomic numbers ( $Z_{eff}$ )								
	G1	G2	G3	G4	G5	RS 253	OC	HS	BM
1.50E-02	43.897	44.223	44.496	44.727	44.984	15.354	13.789	21.911	21.376
2.00E-02	43.541	43.910	44.220	44.484	44.776	15.316	13.585	21.767	21.283
3.00E-02	44.444	45.116	45.528	45.806	46.059	14.729	12.754	20.806	20.489
4.00E-02	47.415	47.312	47.228	47.159	47.084	13.794	11.730	19.223	19.130
5.00E-02	45.993	46.087	46.163	46.227	46.297	17.619	10.849	17.419	17.548
6.00E-02	44.183	44.507	44.777	45.004	45.253	15.972	10.207	15.730	16.042
8.00E-02	39.793	40.591	41.273	41.863	42.527	13.603	9.469	13.205	13.748
1.00E-01	35.120	36.291	37.322	38.238	39.297	12.264	9.121	11.713	12.369
1.50E-01	25.714	27.203	28.600	29.915	31.531	10.900	8.810	10.161	10.917
2.00E-01	20.365	21.765	23.129	24.459	26.158	10.462	8.718	9.668	10.452
3.00E-01	15.892	17.060	18.235	19.416	20.982	10.187	8.662	9.361	10.162
4.00E-01	14.316	15.367	16.435	17.523	18.984	10.103	8.644	9.269	10.075
5.00E-01	13.618	14.610	15.626	16.664	18.067	10.068	8.637	9.231	10.038
6.00E-01	13.255	14.216	15.202	16.213	17.584	10.050	8.633	9.211	10.019
8.00E-01	12.901	13.830	14.786	15.769	17.106	10.033	8.629	9.191	10.001
1.00E+00	12.735	13.649	14.591	15.560	16.880	10.024	8.627	9.182	9.991
1.50E+00	12.646	13.553	14.488	15.451	16.764	10.022	8.630	9.186	9.996
2.00E+00	12.802	13.729	14.681	15.661	16.994	10.036	8.648	9.232	10.038
3.00E+00	13.373	14.363	15.376	16.412	17.814	10.087	8.709	9.383	10.177
4.00E+00	14.041	15.102	16.181	17.278	18.752	10.148	8.783	9.566	10.345
5.00E+00	14.719	15.847	16.987	18.141	19.678	10.210	8.860	9.757	10.520
6.00E+00	15.364	16.552	17.746	18.948	20.538	10.272	8.939	9.948	10.694
8.00E+00	16.548	17.836	19.119	20.395	22.065	10.388	9.088	10.310	11.018
1.00E+01	17.571	18.936	20.282	21.611	23.331	10.490	9.222	10.632	11.305
1.50E+01	19.515	20.997	22.436	23.832	25.608	10.688	9.488	11.266	11.859

Effective electron density (or effective electron number ;  $N_{eff}$ ) represents the average number of electrons per unit mass, depending on the photon energy of the material interacting with the photons.



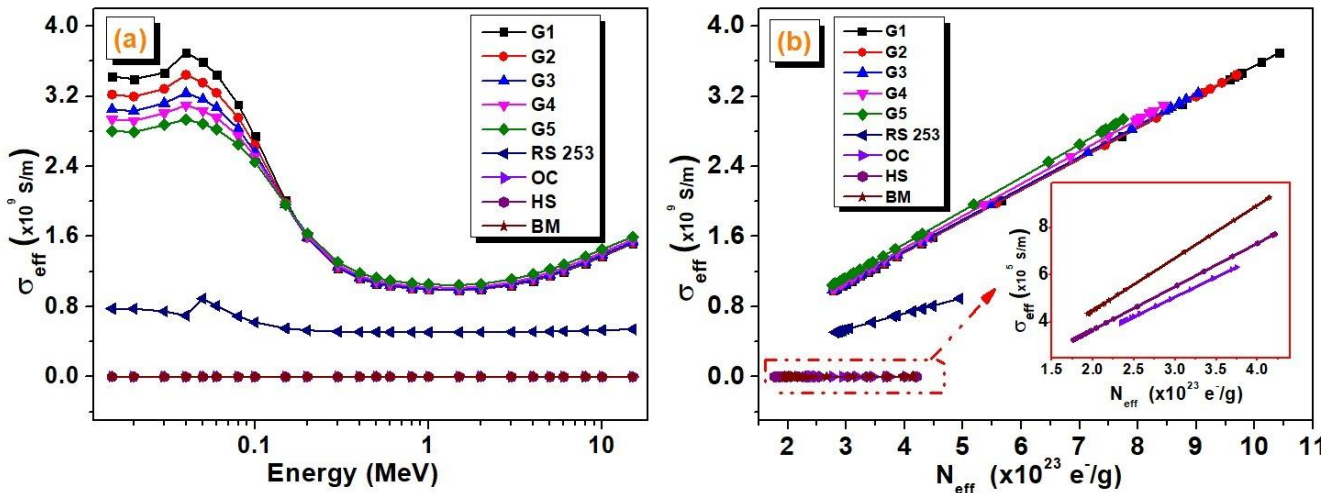
Therefore, its unit is electrons/g. The effective electron density are directly related to MAC and ECS values.  $N_{eff}$  is the most important parameter that indicates the effective conductivity of a material at a given ambient temperature depending on the excitatory photon energy. In this study, the effective electron density were calculated with help of MAC and ECS values and the results obtained are graphically presented in Fig. 4(b). As can be seen from this figure, the variations of  $N_{eff}$  results obtained as a function of incident photon energy are similar with the changes of  $Z_{eff}$  values. However, the  $N_{eff}$  values in the low energy region where is predominant of photoelectric effect are more dependent on chemical composition of materials with respect to  $Z_{eff}$  values. On the contrary, it was observed that this situation is reversed with increasing photon energy (especiall high energy region where pair production predominates). Furthermore, it is clearly seen from Figs. 4(a) and (b) that there are jumps at about 0.04 MeV. These jumps can be attributed by *K*-shell absorption edges ( about 0.032 MeV for Te and about 0.026 MeV for Ag) of Te and Ag elements that are contain in boro telluride ternary glasses. In addition, it was observed that the  $N_{eff}$  values of the investigated glasses is  $G1 > G2 > G3 > G4 > G5$  contrary to the order observed in the  $Z_{eff}$  values.



**Figure 4.** The variations of effective atomic number (a) and effective electron density (b) as function of incident photon energy.

Another important parameter in photon matter interactions is effective conductivity ( $\sigma_{eff}$ ). This parameter is related to how much free electrons are formed in the unit volume of material with interacted photon energy. This parameter is directly proportional to the physical density of the material, the effective electron density, and the temperature of the environment in which the interaction occurs. Therefore, variations in  $\sigma_{eff}$  values related to photon energy and  $N_{eff}$  values are shown in Fig. 5 (a) and Fig. 5 (b), respectively. From Fig. 5(a), it is seen that the formation of free electrons in the region dominated by photoelectric absorption is higher than in other regions. Because the photons in this region have low energies and higher wavelengths, they are more likely to interact with target material electrons. This high probability leads to more photon absorption by electrons, resulting in more free electrons. The G1 sample had the highest  $N_{eff}$  value as previously mentioned and the highest  $\sigma_{eff}$  value was obtained in this sample. The  $\sigma_{eff}$  values of all Ag<sub>2</sub>O doped glasses are considerably higher than other comparative materials. In the energy regions where Compton scattering and pair production are dominant, the  $\sigma_{eff}$  values of Ag<sub>2</sub>O doped glasses are almost independent of the chemical composition of the materials. Because of the high penetration of the photons in these regions, the probabilities of interaction with the target material electrons is lower than in the lower photon energy region. Furthermore, it can also be

seen from Fig. 5 (a) that the  $\sigma_{eff}$  values in RS 253, BM and OC samples are smaller than boro telluride glasses under examination. The variations of effective electron density versus  $N_{eff}$  values are presented in Fig. 5 (b). From this graph, it is seen that the highest  $\sigma_{eff}$  and  $N_{eff}$  change is in Ag<sub>2</sub>O doped glasses. In RS 253, BM and OC samples, this change is considerably smaller than in other samples. Because the absorption capacity of these materials, namely, the probabilities of interaction with the incoming photon is quite low.



**Figure 5.** (a) The variations of effective conductivity versus photon energy and (b) The changes of effective conductivity versus effective electron density.

## CONCLUSION

In this study, radiation shielding parameters of Ag<sub>2</sub>O doped boro-tellurite glasses were presented to determine of photon protection features. The calculations presented in the study were performed using Phy-X / PSD software. The MAC, LAC, HVL, MFP, ACS, ECS,  $Z_{eff}$ ,  $N_{eff}$  and  $\sigma_{eff}$  changes of the present samples were presented in the energy range of 0.015-15 MeV. In order to make a satisfactory evaluation, the results were compared with RS 253 glass and OC, BM and HS concretes. As a result of the study, it was found that Ag<sub>2</sub>O doped glasses had a very high probabilities of interacting with photon compared to other comparative materials. This demonstrates the usefulness of Ag<sub>2</sub>O doped boro-tellurite glasses in applications requiring radiation safety. It was observed that the absorption capacity increased with increasing Ag<sub>2</sub>O concentration for the examined glasses. The best radiation absorption capacity was observed in the 30% Ag<sub>2</sub>O doped boro-telluride glass.

## REFERENCES

- Abdalsalam AH, Sayyed M, Hussein TA, Şakar E, Mhareb M, Şakar BC, Alim B, Kaky KM. 2019. A study of gamma attenuation property of UHMWPE/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. *Chemical Physics*, 523: 92-98.
- Agar O, Sayyed MI, Akman E, Tekin HO, Kacal MR, 2019. An extensive investigation on gamma ray shielding features of Pd/Ag-based alloys. *Nuclear Engineering Technology*, 51: 853-859.
- Ahmad MM, Yousef ES, Moustafa ES. 2006. Dielectric properties of the ternary TeO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnO glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 371(1):74-80.
- Akman F, Khattari ZY, Kaçal MR, Sayyed MI, Afaneh F, 2019. The radiation shielding features for some silicide, boride and oxide types ceramics. *Radiation Physics and Chemistry*, 160: 9-14.

- Akman F, Kaçal MR, Sayyed MI, Karataş HA, 2019. Study of gamma radiation attenuation properties of some selected ternary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 782: 315-322.
- Alım, B, Şakar, E, Baltakesmez A, Han İ, Sayyed, M, Demir L, 2020. Experimental investigation of radiation shielding performances of some important AISI-coded stainless steels: Part I. *Radiation Physics and Chemistry*, 166: 108455.
- Alım B, Şakar E, Han İ, Sayyed M, 2020b. Evaluation the gamma, charged particle and fast neutron shielding performances of some important AISI-coded stainless steels Part II. *Radiation Physics and Chemistry*, 166: 108454.
- Aygün B, Şakar E, Korkut T, Sayyed MI, Karabulut A, 2019. New high temperature resistant heavy concretes for fast neutron and gamma radiation shielding. *Radiochimica Acta*, 107(4): 359–367.
- Bashter II. 1997. Calculation of radiation attenuation coefficients for shielding concretes. *Annals of Nuclear Energy* 24 (17): 1389-1401.
- Desirena H, Schülzgen A, Sabet S, Ramos-Ortiz G, de la Rosa E, Peyghambarian N. 2009. Effect of alkali metal oxides R<sub>2</sub>O (R = Li, Na, K, Rb and Cs) and network intermediate MO (M = Zn, Mg, Ba and Pb) in tellurite glasses. *Optical Materials*, 31 (6): 784-789.
- El-Mallawany R, Saunders GA. 1988. Elastic Properties of Binary, Ternary and Quaternary Rare-Earth Tellurite Glasses. *Journal of Material Science Letters*, 7 (8): 870-874.
- El-Mallawany R, Sidkey M, Khafagy A, Afifi H. 1994. Ultrasonic attenuation of tellurite glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 37 (2): 197-200.
- El-Mallawany R. 1992. The optical properties of tellurite glasses. *Journal of Applied Physics*, 72 (5): 1774-1777.
- El-Mallawany R. 2016. *Tellurite glasses handbook: Physical properties and data: Second edition.*
- El-Moneim AA. 2009. Tellurite glasses: Correlations between elastic moduli and compositional parameters, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 50: 407-417.
- Ersundu AE, Büyükyıldız M, Çelikkilek Ersundu M, Şakar E, Kurudirek M. 2018. The heavy metal oxide glasses within the WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> system to investigate the shielding properties of radiation applications. *Progress in Nuclear Energy*, 104: 280-287.
- Gerward L, Guilbert N, Jensen KB, Levring H. 2004. WinXCom - a program for calculating X-ray attenuation coefficients. *Radiation Physics and Chemistry* 71 (3): 653-654.
- Halimah MK, Daud WM, Sidek HAA, Zainal AT, Zainul H, Hassan J. 2005. Optical properties of borotellurite glasses. *American Journal of Applied Sciences*, 63-66.
- Han I, Un A, Alım B, 2015. Investigation of Comet Wild-2 in terms of effective atomic numbers. *Advance in Space Research*, 56 (10): 2275-2287.
- Han I, Demir L, 2010. Studies on effective atomic numbers, electron densities and mass attenuation coefficients in Au alloys. *Journal of X-ray Science and Technology*, 18(1): 39-46.
- Han I, Aygun M, Demir L, Sahin Y, 2012. Determination of effective atomic numbers for 3d transition metal alloys with a new semi-empirical approach. *Annals of Nuclear energy*, 39: 56-61.
- Han I, Demir L, 2009. Studies on effective atomic numbers, electron densities from mass attenuation coefficients in TixCo1-x and CoxCu1-x alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267: 3505-3510.
- Lakshminarayana G, Baki SO, Lira A, Sayyed MI, Kityk IV, Halimah MK, Mahdi MA. 2017. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and radiation shielding parameters investigations for zinc molybdenum borotellurite glasses containing different network modifiers. *Journal of Materials Science*, 52 (12): 7394-7414.

- Lakshminarayana G, Kumar A, Dong MG, Sayyed MI, Long NV, Mahdi MA. 2018. Exploration of gamma radiation shielding features for titanate bismuth borotellurite glasses using relevant software program and Monte Carlo simulation code. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 481: 65-73.
- Lambson EF, Saunders GA, Bridge B, El-Mallawany R. 1984. The elastic behaviour of TeO<sub>2</sub> glass under uniaxial and hydrostatic pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 69 (1): 117-133.
- Öveçoğlu ML, Özen G, Cenk S. 2006. Microstructural characterization and crystallization behavior of (1-x)TeO<sub>2</sub>-xWO<sub>3</sub> (x = 0.15, 0.25, 0.3 mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (7): 1149-1158.
- Rajendran V, Palanivelu N, Chaudhuri BK, Goswami K. 2003. Characterization of semiconducting V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses through ultrasonic measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 320 (1-3): 195-209.
- Sakar, E, Buyukyildiz M, Alim B, Sakar BC, Kurudirek M, 2019. Leaded brass alloys for gamma-ray shielding applications. *Radiation Physics Chemistry* 159: 64-69.
- Sayyed MI, Elhouichet H. 2017. Variation of energy absorption and exposure buildup factors with incident photon energy and penetration depth for boro-tellurite (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>) glasses. *Radiation Physics and Chemistry*, 130: 335-342.
- Shioya K, Komatsu T, Kim HG, Sato R, Matusita R. 1995. Optical properties of transparent glass-ceramics in K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189 (1-2): 16-24.
- Sidkey MA, El-Mallawany R, Nakhla RI, Abd El-Moneim A. 1997. Ultrasonic studies of (TeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>-(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 215 (1): 75-82.
- Stanworth JE. 1952. Tellurite Glasses. *Nature*, 169: 581-582.
- Şakar E, Özpolat ÖF, Alım B, Sayyed MI, Kurudirek M. 2020. Phy-X / PSD: Development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry, *Radiation Physics and Chemistry*, 166: 108496.
- Xu S, Wang P, Zheng R, Wei W, Peng B. 2013. Effects of alkaline-earth fluorides and OH<sup>-</sup> on spectroscopic properties of Yb<sup>3+</sup> doped TeO<sub>2</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based glasses. *Journal of Luminescence* 140: 26-29.

## Electrical characterization and solar light sensitivity of SnS<sub>2</sub>/n-Si junction

Ali BALTAKESMEZ<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, the SnS<sub>2</sub> thin film deposited by spray pyrolysis technique has been analyzed by XRD, SEM and UV-visible characterization techniques to investigate of structural, morphological and optical properties. The thin film has dominant (001) and (002) crystallographic planes, compact grain-like morphology with uniform and good coverage surface and 2.42 eV band gap. The Sn/SnS<sub>2</sub>/Si/Au-Sb structure has been characterized by electrical measurement. The diode has ideality factor of 1.34 and barrier height of 0.762 eV with reverse-bias current temperature-dependent strongly. In addition, the ITO/SnS<sub>2</sub>/Si/Au-Sb structure has been characterized by 1.5 AM solar simulator for determine of solar light sensitivity. The diode under 100 mW/cm<sup>2</sup> solar-light source has exhibited 0.24% PCE with J<sub>sc</sub> of 1.83 mA/cm<sup>2</sup>, V<sub>oc</sub> of 0.46 V and FF of 0.28.

**Keywords:** Tin sulfide (SnS<sub>x</sub>), Silicon, diode, sputtering, responsivity

<sup>1</sup> Ali BALTAKESMEZ (**Orcid ID:** 0000-0003-2175-1180), Ardahan Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Ardahan, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ali BALTAKESMEZ, e-mail: alibaltakesmez@ardahan.edu.tr

**Geliş tarihi / Received: 04-11-2019**  
**Kabul tarihi / Accepted: 02-12-2019**



## INTRODUCTION

The binary metal-chalcogenide (M<sub>x</sub>VI<sub>y</sub>) semiconductor materials such as SnS, SnS<sub>2</sub>, ZnS, CdS and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> are important for today's technological developments due to critical and specific properties. For example, some critical properties of the materials are high optical transparency with wide band gap, controllable carrier density with metal/chalcogenide ratio, high electrical conductivity with high mobility, low ionization potential with high valence band and peculiar optical- and electrical-properties thickness-dependent with two-dimensional (2D) growth feature (Pyeon et al., 2018). Furthermore, the wide band gap chalcogenide (WBC) semiconductors are of particular importance among others for future transparent-electronic technology such as solar cell, light emitting diode and transistor applications (Johny et al., 2018).

In particular, the SnS<sub>2</sub> has attracted considerable interest of researchers in recent years due to n-type electrical conductivity (Kim et al., 2018), non-toxic (Dong et al., 2018), wide band gap (Huang et al., 2017), high absorption coefficient (Chalapathi et al., 2017), high surface activity (Kumar et al., 2019), earth-abundant and cost-effective properties (Hu et al., 2019). Therefore, this material with these properties is suitable for some critical opto-electronic application such as optical and transparent gas sensor for sensing NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S and alcohols (Anitha et al., 2018) and an buffer layer in the n-CdS/p-SnS hetero-junction solar cell instead of the CdS toxic-layer (Chalapathi et al., 2017). Furthermore, the Sn/S ratio allows change in conductivity type as p-type SnS and n-type SnS<sub>2</sub>. Thus, the p-SnS/n-SnS<sub>2</sub> hetero junction solar cell or photo-sensor can be developed. A theoretical calculation revealed that the power conversion efficiency (PCE) of these solar cells can be reach 25% (Voznyi, Kosyak, Onufrijevs et al., 2016). In addition, magnetic properties at room temperature can easily be gained to 2D layered WBCs with doping magnetic atom such as Fe, Co and Ni (Li et al., 2017). These magnetic 2D layered WBC materials are suitable for applications of spintronic such as high-resolution and high-sensitivity magneto-optic microscopy. Vijayakumar et al. have studied on characterization of SnS<sub>2</sub> thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique (Vijayakumar et al., 2011). Interestingly, the film band gap has decreased from 2.80 eV to 2.6 eV with increasing substrate temperature. In addition, the electrical resistivity in dark and in light has shown significantly decrease from 5.95x10<sup>3</sup> Ωcm to 2.22x10<sup>3</sup> Ωcm and from 1.48x10<sup>3</sup> Ωcm to 0.55x10<sup>3</sup> Ωcm, respectively. This result suggests that SnS<sub>2</sub> thin film could be an alternative photo-active material for optical transistor channel as well as solar cell.

The SnS<sub>2</sub> thin films have been reported using various preparation process including thin film growth technic such as molecular beam epitaxy (MBE) (Schlaf et al., 1995), vacuum evaporation (VE) (Shi et al., 2012), spin-coating (Orletskyi et al., 2018), chemical bath deposition (CBD) (Li et al., 2011), chemical vapor-deposition (CVD) (Ye et al., 2017), plasma chemical vapor deposition (P-CVD) (Sanchez-Juarez et al., 2005) and spray pyrolysis technique (SP) (Kumar et al., 2017). Compared with other thin film deposition techniques, the SP technique allows some crucial advantages to obtain final desired material such as nano-film, clusters, porous-film and high density packaged film. In the non-vacuum SP system, controllable parameters as spray energy, gas flow pressure, sprayed drop size, substrate temperature allow the desired design and synthesis of various functional materials with composition and morphology (Leng et al., 2019).

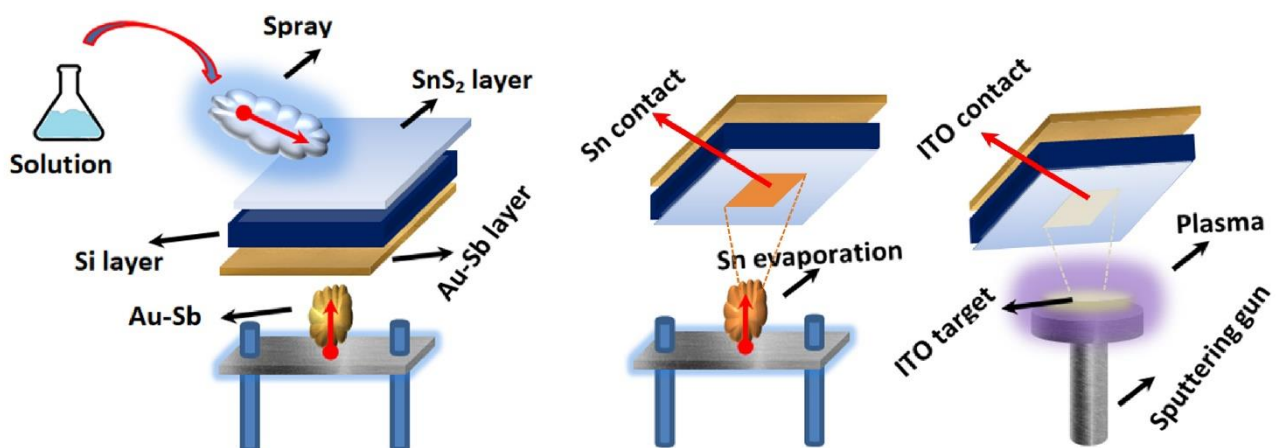
In this study, the SnS<sub>2</sub> thin film has been deposited by the SP technique. The structural, morphological and optically demonstrated SnS<sub>2</sub> thin film has been used to obtain Sn/SnS<sub>2</sub>/Si/Au-Sb and ITO/SnS<sub>2</sub>/Si/Au-Sb structures. The interlayer and solar light sensitivity performance of Sn/SnS<sub>2</sub>/Si/Au-Sb and ITO/SnS<sub>2</sub>/Si/Au-Sb structures has been analyzed respectively.

## MATERIALS AND METHODS

First, a cleaning process was applied to purify the surface of the substrate from organic impurities. While the glass substrate was cleaned with ethanol, the n-Si substrate was cleaned by using the RCA cleaning procedure (in boiling NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+6H<sub>2</sub>O solution for 10 min and then in HCl+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+6H<sub>2</sub>O for 10 min at 60 °C). For the Si substrate, the ohmic contact was obtained by thermally evaporating Au-Sb alloy on the back side of Si. After the deposition, the substrate was annealed at 420 °C for 3 min in N<sub>2</sub> atmosphere.

Second, the SnS<sub>2</sub> thin film was deposited onto the Si substrate by spray pyrolysis technique. The solution was prepared using Tin (II) chloride dihydrate (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) and thiourea (CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) powders from Sigma-Aldrich purchased. The thin film has been deposited using solution consist of the SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and the CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in de-ionized water and 37% chloric acid, respectively. The molarities of both solutions were 0.1 M. The solution was sprayed at a 1.5 ml/min rate for 6 mins onto the pure side of Si at 350 °C. The pressure of the carrier gas (dry oxygen) is 0.7 bar and the distance between nozzle and substrate is 25 cm. The Sn metal was evaporated on SnS thin film to obtain the Sn/SnS<sub>2</sub>/n-Si/Au-Sb structure. On the other hand, for testing solar light sensitivity, the indium tin oxide (ITO) was sputtered by RF magnetron sputtering system on the SnS<sub>2</sub>/n-Si/Au-Sb as top transparent contact. The source material is a commercial 99.99% pure ITO target having a radius of 2 inch and thickness of 0.25 inch from Kurt J. Lesker Company. Throughout the sputtering process, 99.999% pure Ar was used as a plasma gas. The distance between target and substrate is 6 cm and RF power is 100 W. The contact area is 7.85×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup> for the both contact (Sn and ITO). The experimental process is given schematically in Figure 1.

The structural characterization was carried out by X-ray Diffraction (XRD) measurement system, Rigaku D/Max-IIIC diffractometer with Cu:K $\alpha$  radiation. The surface morphology of the films was scanned by a Scanning electron microscope (SEM), Zeiss Sigma 300 instrument. Perkin-Elmer Lambda2S UV-visible spectrometer was used to obtain optical absorbance spectrum of the thin film. The I-V measurements of the device were carried out using Leybold Heraeus closed-cycle helium cryostat with KEITHLEY 487 Picoammeter/Voltage Source. In addition, the current density-voltage (J-V) characteristic under illumination were tested by a solar simulator system (Sciencetech SF300–100 mW/cm<sup>2</sup>) under AM 1.5G one sun illumination. It is calibrated using a certified silicon reference cell, with a Keithley 2400 source-meter unit inside the glove box.



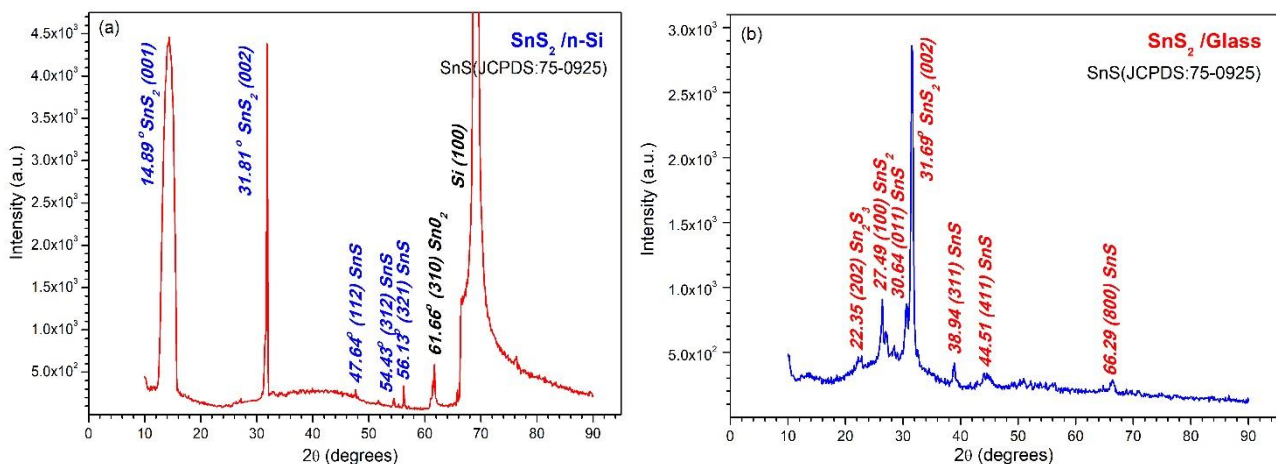
**Figure 1.** The schematically illustration of the experimental processes.

## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2(a) shows XRD pattern of SnS<sub>2</sub> films deposited on the Si. In addition, the Figure 2(b) shows XRD pattern of the film deposited on the glass. According to the patterns, dominant peaks at 14.89° and 31.81° (at 31.69° in the film deposited on glass) correspond to reflections from the (001) and (002) crystallographic planes of hexagonal phases, respectively (Seo et al., 2017; Voznyi, Kosyak, Opanasyuk et al, 2016). The values of Full Width at Half Maximum (FWHM) of the dominant peaks have determined to obtain average grain size. The FWHM values are determined to be 2.16 and 0.17. The average crystal size is calculated from well-known Scherrer's equation,

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where  $\lambda$  the x-ray wavelength,  $\beta$  the value of FWHM and  $\theta$  the diffraction angle of the dominant peak. The calculated average grain sizes are 3.82 nm and 50.12 nm, respectively. On the other hand, the weak peaks have been also observed at 30.64°, 38.94°, 44.51°, 47.64°, 54.43°, 56.13° and 66.29° correspond to reflection from (011), (311), (411), (112), (312), (321), (411) and (800) planes belong to orthorhombic structure of the SnS crystal (Reddy and Kumar, 2016, Ju et al., 2019). Besides, the (202) plane of the orthorhombic phase of Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> has been observed in the film deposited on glass (Voznyi et al, 2016). Furthermore, diffraction peak of (310) crystallographic plane belong to the SnO phase (Janardhan et al., 2018) has been observed at 61.66 in the films deposited on the Si. The SnO may be form in interface between Si and SnS<sub>2</sub> due to oxides surface of Si and/or high amount of Sn in the solution. The Sn element has high reaction potential with oxygen and thus the excess elements are reacted with oxygen to form the SnO phase (Chen et al., 2008).

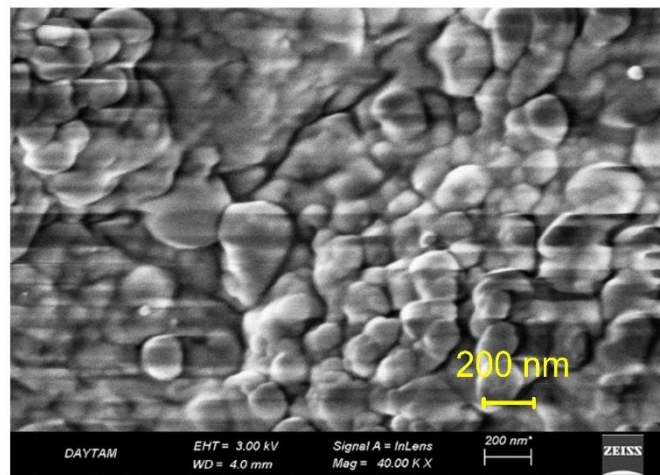


**Figure 2.** XRD patterns of the SnS<sub>2</sub> thin film deposited on the Si (a) and glass (b) substrates.

The morphology of the top surface of the SnS<sub>2</sub> thin film is presented with SEM image in Figure 3. The image shows a compact grain-like growth with uniform and good coverage surface morphology. In the solution based process, substrate, solution and annealing temperatures are crucial parameters for crystallinity and morphology. For example, the surface morphology features of as-deposited and annealed SnS<sub>x</sub> thin films have been reported (Reddy et al., 2018) and the cross-sectional view and SEM image showed that the annealing temperature has caused changing morphology with increasing temperature from 300 °C to 400 °C. The morphology has a hexagonal flake-like structure at 300 °C, a

completely covered hexagonal flakes at 350 °C and cylindrical nanorod-like structures at 400 °C. Furthermore, increasing temperature has also caused phase transition from SnS<sub>2</sub> to SnS after 500 °C. In another report, the SnS<sub>2</sub> thin films have been prepared in two different solvent (ethanol and isopropyl alcohol) and investigated effect of annealing temperature (Johnny et al., 2018). While the effect of solvent has been observed to be morphological defects such as porosity and pinholes, the effect of temperature is caused different surface morphology such as compact nanocolloid and nanoparticle. Clearly, the SEM image and the XRD patterns are quite compatible with each other due to the hexagonal crystal structure of SnS<sub>2</sub> with average grain size of 50.12 nm observed in the XRD patterns.

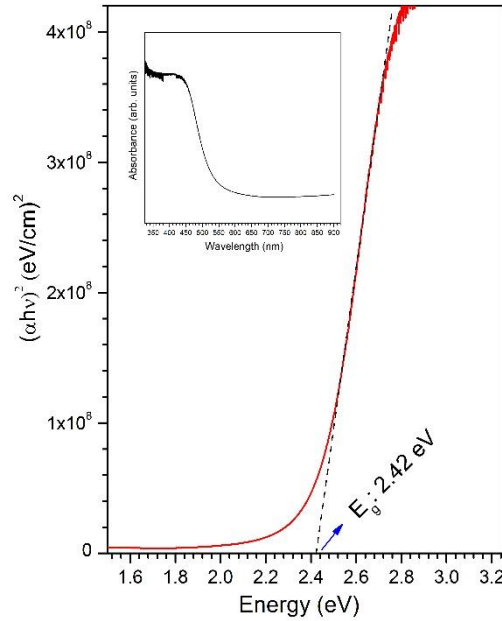
Figure 4 shows the plot of  $(\alpha h\nu)^2$  versus photon energy ( $h\nu$ ) obtained by optic-absorption spectrum of the SnS<sub>2</sub> thin film in range of 300 nm and 900 nm, as seen in inset figure. The film has an optical absorption onset at 550 nm with sharp absorption edge. The band gap ( $E_g$ ) value has been determined to be 2.42 eV for direct allowed transition. Furthermore, the thin film has exhibited an absorption coefficient ( $\alpha$ ) of  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . The  $E_g$  value has been reported around 1.3 eV for SnS and 2.4 for SnS<sub>2</sub> thin film (Seo et al., 2017; Wang et al., 2017). Therefore, the  $E_g$  and  $\alpha$  values of the SnS<sub>2</sub> thin film are in good agreement with those reported previously (Reddy et al., 2018). On the other hand, in order to be used as window layer or transparent charge-carrier transport layer in solar cells, the SnS<sub>2</sub> thin film has an advantage that the band gap can be adjusted to application-specific values. For example, Neodymium (Nd) doped SnS<sub>2</sub> thin films have been reported that the band gap has increased from 2.75 eV to 2.95 eV with increasing doping concentration (Arulanantham et al., 2019).



**Figure 3.** The surface SEM nanograph of the SnS<sub>2</sub> thin film.

Figure 5(a) shows the In(I)-V curves of the Sn/SnS<sub>2</sub>/n-Si/Au-Sb diode at different temperatures. As seen in forward-bias current curve, the saturation current has increased from  $10^{-6}$  A to  $10^{-3}$  A with increasing temperature. However, the rectification ratio at  $\pm 1$  V has not changed due to increasing reverse leakage current with increasing temperature. The directly proportional increase between reverse- and forward-bias current with increasing temperature is due to the suppressed trap-assisted tunneling current and dominant thermionic field emission current at low temperatures (Fang et al., 2009). This may be resulted that the SnO formed in interface between Si and SnS<sub>2</sub> as above mentioned.





**Figure 4.** The plot of  $(\alpha h\nu)^2$  versus photon energy ( $h\nu$ ) of the thin film. Inset shows UV-visible absorption spectrum.

As shown in Figure 5(b) and (c), logarithmic current-voltage curves have changed with changing current-voltage mechanism at different temperatures. The three regions having different slope value are called as the ohmic current-voltage mechanism (Region I), space charge limited current (SCLC) mechanism (Region II) and trap-free SCLC mechanism (Region III) (Baltakesmez, 2019), as seen in Figure 5(c). In the region I, the ohmic current-voltage mechanism based on carrier mobility with proportional to the electric field has not been observed at low temperature and the mechanism has an onset from the SCLC ( $I-V^2$ ). The trap-free limit voltage ( $V_{TFL}$ ) is given as Eq. (2) (Kumar et al., 2008).

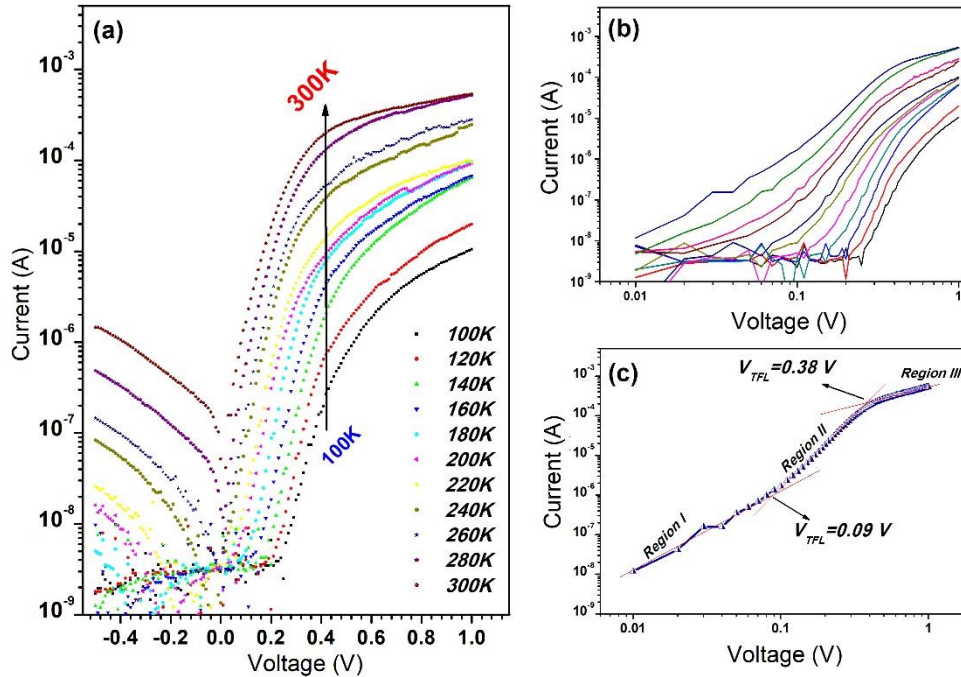
$$V_{TFL} = 0.5 \frac{qH'_b d^2}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2)$$

where  $q$  is the elementary charge,  $d$  is the sample thickness,  $\epsilon$  is the dielectric constants of the material,  $\epsilon_0$  is the permittivity of the free-space and  $H'_b$  is the total filled trap density. According to the Eq. (2), the  $V_{TFL}$  value is directly related with total trap density. As can be seen in Figure 5(b) and (c), the voltage values have shifted from 0.49 V at 100 K to 0.38 V at 300 K. This alteration in the  $V_{TFL}$  values can be attributed that the fixed charge density in the traps depends on the temperature. Furthermore, these charges may be produce a reverse voltage in the material and thus voltage drop can be observed (Kumar et al., 2008). Therefore, in the low temperature, the presence of the SnO insulator-interface and insufficient thermal energy has caused almost zero current ( $\sim 10^{-9}$  A) with poor mobility up to 0.2 V.

The changes in turn-on voltage and leakage current with measurement temperature have been shown in Figure 6(a). The reverse leakage current temperature-dependent behaviour is attributed to change in electron tunneling rate from traps with temperature (Pipinys et al, 2006). On the other hand, the turn-on voltage has three different change ranges and first two ranges have increased with increasing temperature up to 240 K. However, at temperatures above 220 K, the voltage is almost constant. The presence of these three different ranges of variation is due to the strongly dependent temperature dependence of the reverse-bias character of the diode. Clearly, this is a result of the temperature



dependence of the leakage current. Figure 6(b) shows plot of change in ideality factor and zero-bias barrier height (SBH), which has been calculated by the TE theory, versus temperature.



**Figure 5.** I-V characteristics of the diode at various temperatures; (a) log(I)-lin(V), (b) log(I)-log(V). (c) Plot of log(I)-log(V) at 300 K.

The I-V characteristics of the diode have been examined according to TE (Rhoderick and Williams, 1988). According to this theory, the current-voltage relationship is as given in Eq. (2).

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{e(V - IR_s)}{kT}\right) \right] \tag{3}$$

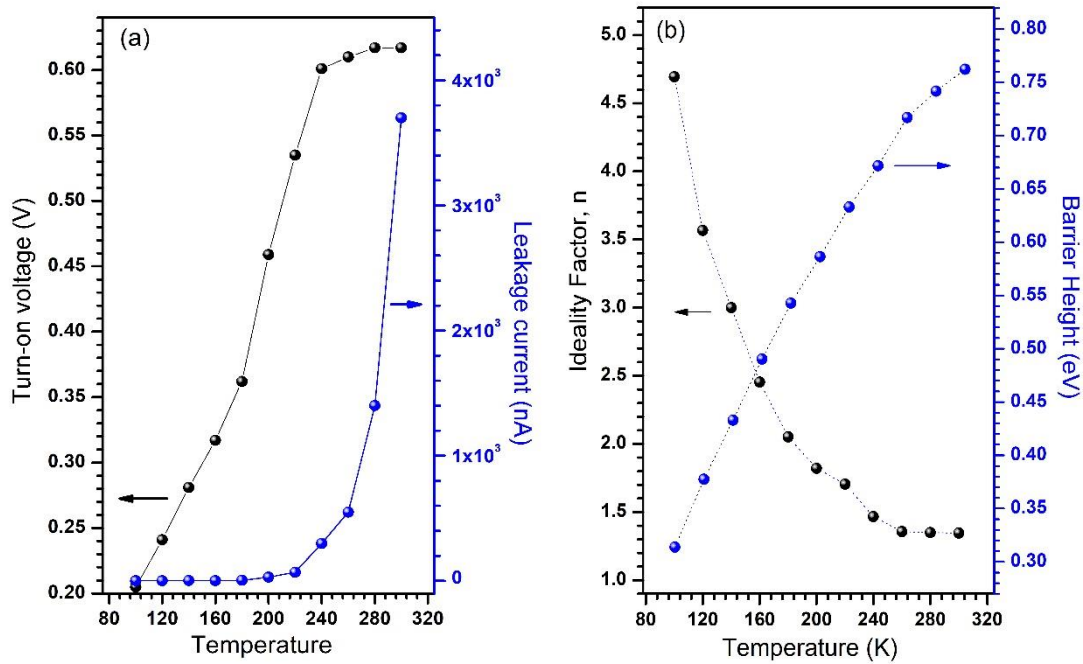
where  $n$  is the ideality factor,  $k$  is the Boltzmann constant,  $e$  is the electron charge,  $V$  is the forward bias voltage,  $T$  is the temperature,  $R_s$  the series resistance and  $I_0$  is the saturation current. Besides, the saturation current is as given in Eq. (3).

$$I_0 = AA * T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_b}{kT}\right) \tag{4}$$

$A^*$ ,  $A$ ,  $\Phi_b$  are the effective Richardson constant of 112 A/cm<sup>2</sup>K<sup>2</sup> for  $n$  type Si, the area of the rectifier contact, the experimental zero bias barrier height, respectively. The value of ideality factor  $n$  is can be determined from Eq. (2) as,

$$n = \frac{e}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \tag{5}$$

According to the TE theory, the ideality factor has decreased with increasing temperature, changing range from 3.69 to 1.34. The calculated values have been given in Table 1. The temperature dependence of ideality factor has been frequently explained by presence of SBH inhomogeneity (Hudait and Krupanihi, 2001). In the diode, the presence of the SnS<sub>2</sub> interlayer and SnO interface may causes multi-surface polarity and also increases surface roughness with consist of crystal domain boundaries. Thus, these effects may cause the inhomogeneity of the SBH (Zhou et al., 2019). On the other hand, Zhou et al. have shown that the peak of bent conduction band increases with increasing forward-bias and shifts away from interface region towards the semiconductor (Zhou et al., 2019). Furthermore, these changes cause an increase in effective SBH with more uniform interface. Therefore, the change in barrier height has shown decreasing alteration with increasing temperature.

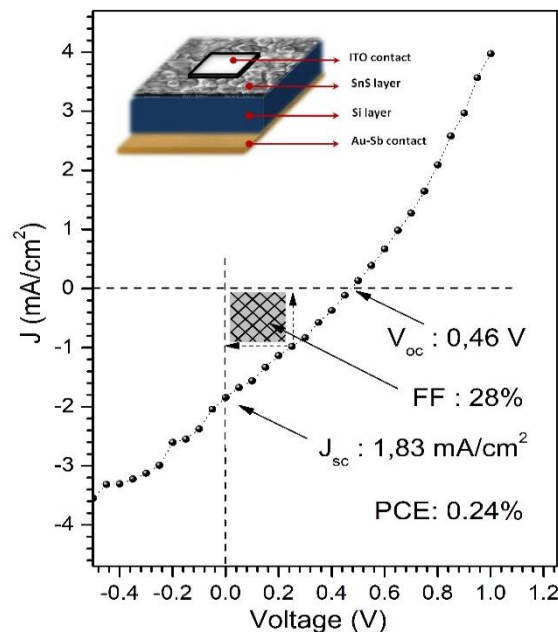


**Figure 6.** The plots of (a) the turn-on voltage and leakage current versus temperature and (b) the plots of ideality factor and barrier height versus temperature.

**Table 1.** The basic parameters of the diode.

Temp.	TE theory	
	n	$\Phi_b$
100	3.69	0.313
120	3.56	0.377
140	3.00	0.433
160	2.45	0.490
180	2.05	0.542
200	1.82	0.586
220	1.70	0.633
240	1.46	0.671
260	1.35	0.717
280	1.34	0.741
300	1.34	0.762

Recently, Wang et al. have reported effect of the SnS<sub>2</sub> secondary phase on surface of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin film in solar cell having SnS<sub>2</sub>/CZTS structure and also CdS/CZTS structure for comparatively investigation (Wang et al., 2017). In this study reported, the SnS<sub>2</sub> layer is not suitable for this solar cell configuration and thus, Wang et al. have introduced mechanical exfoliation (ME) as a promising method for eliminate the detrimental effect of sheet-like SnS<sub>2</sub> films. However, Joshi et al. have presented synthesis of SnS<sub>2</sub> thin film by simple arrested precipitation technique for solar cell application and the photo-electrochemical solar cell performance of SnS<sub>2</sub> thin films has been given to be 0.053% (Joshi et al., 2018). In another study, Chu et al. have reported locally gated SnS<sub>2</sub>/hBN thin film transistors with a broadband photo-response (Chu et al., 2018) and demonstrated a high photo-responsivity of ~0.7 mA/W in the SnS<sub>2</sub> channel transistor. Clearly, the SnS<sub>2</sub> thin film has an important application potential in suitable device fabrication. Therefore, to investigation of the performance of solar light sensitivity, the ITO/SnS<sub>2</sub>/n-Si/Au-Sb structure has been measured under 1.5 AM light spectrum. The I-V characteristic of the diode has shown a solar cell character as seen in Figure 8. The device has exhibited a short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) of 1.83 mA/cm<sup>2</sup>, an open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.46 V and a fill factor (FF) of 0.28 and then PCE of 0.24%. Although low efficiency has been obtained due to high series resistance and low shunt resistance, as seen in I-V character, this promising performance may be improved with investigation detailed SnS<sub>2</sub> and contact properties.



**Figure 8.** The current density-voltage characteristic of the diode under 1.5 AM solar light.

## CONCLUSION

Consequently, the SnS<sub>2</sub> thin film having large grain size (>200 nm in the SEM image) and wide band gap (~2.4 eV) has been deposited by spray pyrolysis technique on the Si and glass substrates. The predominant growth plane and average grain size has been determined to be (002) and ~50 nm from the XRD pattern. The Sn/SnS<sub>2</sub>/Si/Au-Sb diode structure prepared by thermally evaporated metal contact has been achieved with ideality factor of 1.34 and barrier height of 0.762 eV. The ITO/SnS<sub>2</sub>/Si/Au-Sb structure prepared by RF sputtered ITO contact has solar light sensitivity. The diode under 100 mW/cm<sup>2</sup> solar-light source has been exhibited 0.24% PCE with  $J_{sc}$  of 1.83 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  of 0.46 V and FF of 0.28.

## ACKNOWLEDGEMENT

I acknowledge the assistance of Dr. B. Güzeldir (Atatürk University) in preparation of the thin film.

## REFERENCES

- Anitha N, Anitha M, Mohamed J R, Valanarasu S and Amalraj L, 2018, Influence of tin precursor concentration on physical properties of nebulized spray deposited tin disulfide thin films, *Journal of Asian Ceramic Societies* 6, 2, 121–131.
- Arulanantham A M S, Valanarasu S, Rex Rosario S, Kathalingam A, Shkir Mohd., Ganesh V., I. S. Yahia I G, 2019, Investigation on nebulizer spray coated Nd-doped SnS<sub>2</sub> thin films for solar cell window layer application, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30: 13964.
- Baltakesmez A, 2019, Improved barrier parameters and working stability of Au/p-GO/n-InP/Au–Ge Schottky barrier diode with GO interlayer showing resistive switching effect, *Vacuum* 168 108825.
- Chalapathi U, Poornaprakash B, Purushotham Reddy B P and Park S-H, 2017, Preparation of SnS<sub>2</sub> thin films by conversion of chemically deposited cubic SnS films into SnS<sub>2</sub>, *Thin Solid Films* 640, 81–87.
- Chalapathi U, Poornaprakash B, Reddy B P, Park S-H, 2017, Preparation of SnS<sub>2</sub> thin films by conversion of chemically deposited cubic SnS films into SnS<sub>2</sub>, *Thin Solid Films* 640, 81–87.
- Chen W, Ghosh D and Chen S, 2008, Large-scale electrochemical synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Materials Science*, 43:5291-5299
- Chu D, Pak S W and Kim E K, 2018, Locally Gated SnS<sub>2</sub>/hBN Thin Film Transistors with a Broadband Photoresponse, *Scientific Reports*, 8:10585.
- Dong Y, Cai G, Zhang Q, Wang H, Zhe Sun Z, Wang H, Wang Y and Xue S, 2018, Solution-phase deposition of SnS thin films via thermo-reduction of SnS<sub>2</sub>, *Chem. Commun.*, 54, 1992-1995.
- Fang L, Tao W, Bo S, Sen H, Fang L, Nan M, Fu-Jun X, Peng W and Jian-Quan Y, 2009, The leakage current mechanisms in the Schottky diode with a thin Al layer insertion between Al<sub>0.245</sub>Ga<sub>0.755</sub>N/GaN heterostructure and Ni/Au Schottky contact, *Chinese Physics B*, 18(04), 1614-04.
- Hu W, Hien T T, Kim D and Chang H S, 2019, Enhancement in Photoelectrochemical Performance of Optimized Amorphous SnS<sub>2</sub> Thin Film Fabricated through Atomic Layer Deposition, *Nanomaterials* 2019, 9, 1083.
- Huanga P-C, Wang H-I, Brahma S, Wang S-C and Huang J-L, 2017, Synthesis and characteristics of layered SnS<sub>2</sub> nanostructures via hot injection method, *Journal of Crystal Growth* 468, 162–168.
- Hudait M K and Krupanidhi S B, 2001, Doping dependence of the barrier height and ideality factor of Au/n-GaAs Schottky diodes at low temperatures, *Physica B Condensed Matter* 307(1-4):125-137.
- Janardhan E, Reddy M M, Reddy P V and Reddy M J, 2018, Synthesis of SnO Nanoparticles-A Hydrothermal Approach, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 8:33-37.
- Johny J, Guzman S S, Krishnan B, Avellaneda D A, Shaji S, 2018, Nanostructured SnS<sub>2</sub> Thin Films from Laser Ablated Nanocolloids: Structure, Morphology, Optoelectronic and Electrochemical Properties, *ChemPhysChem*, 19, 2902 – 2914.
- Joshia M P, Khota K V, Ghanwata V B, Kharadea S D, Bagadea C S, Desai N D, Patila S S and Bhosale P N, 2018, Synthesis of tin sulphide thin film by simple arrested precipitation technique for solar cell application, *AIP Conference Proceedings* 1989, 020015.
- Ju H, Park D, Kim J, 2019, Conductive polymer based high-performance hybrid thermoelectrics: Polyaniline/tin(II) sulfide nanosheet composites, *Polymer* 160 24–29.
- Kim J, Kim J, Yoon S, Kang J-Y, Jeon C-W and Jo W, 2018, Single Phase Formation of SnS Competing with SnS<sub>2</sub> and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> for Photovoltaic Applications: Optoelectronic Characteristics of Thin-Film Surfaces and Interfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 6, 3523-3532.
- Kumar G M, Ilanchezhian P, Cho H D, Yuldashev S, Jeon H C, Kim D Y and Kang T W, 2019, Effective Modulation of Optical and Photoelectrical Properties of SnS<sub>2</sub> Hexagonal Nanoflakes via Zn Incorporation, *Nanomaterials* 2019, 9, 924.
- Kumar K D A, Valanarasu S, Tamilnayagam V and Amalraj L, 2017, Structural, morphological and optical properties of SnS<sub>2</sub> thin films by nebulized spray pyrolysis technique, *J Mater Sci: Mater Electron* 28: 14209.
- Kumar P, Jain S C, Kumar V, Chand S and Tandon R P, 2008, Trap filled limit and high current–voltage characteristics of organic diodes with non-zero Schottky barrier, *Journal Of Physics D: Applied Physics* 41 155108.

- Leng J, Wang Z, Wang J, Wu H-H, Yan G, Li X, Guo H, Yong Liu Y, Zhang Q and Guo Z, 2019, Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion, *Chem. Soc. Rev.*, 48, 3015-3072.
- Li B, Xing T, Zhong M, Huang L, Lei N, Zhang J, Li J and Wei Z, 2017, A two-dimensional Fe-doped SnS<sub>2</sub> magnetic semiconductor, *Nature Communications*, 8: 1958.
- Li J, Zhang Y C and Zhang M, 2011, Preparation of SnS<sub>2</sub> Thin Films by Chemical Bath Deposition, *Materials Science Forum*, 663-665, pp. 104-107.
- Orlatskyi I G, Solovan M M, Maryanchuk P D, Mastruk E V, Pinna F, Tresso E and Brus V V, 2018, Optical properties of spin-coated SnS<sub>2</sub> thin films, *Proc. SPIE 10612, Thirteenth International Conference on Correlation Optics*, 106120P (18 January 2018).
- Pipinys P and Lapeika V, 2006, Temperature dependence of reverse-bias leakage current in GaN Schottky diodes as a consequence of phonon-assisted tunneling, *Journal of Applied Physics* 99, 093709.
- Pyeon J J, Baek I-H, Lim W C, Chae K H, Han S H, Lee G Y, Baek S-H, Kim J-S, Choi J-W, Chung T-M, Han J-H, Kang C-Y and Kim S K, 2108, Low-temperature wafer-scale synthesis of two-dimensional SnS<sub>2</sub>, *Nanoscale*, 10, 17712-17721.
- Reddy P P, Chandra Sekhar M, Prabhakar Vattikuti S V, Suh Y, Park S-H, 2018, Solution-based spin-coated tin sulfide thin films for photovoltaic and supercapacitor applications, *Materials Research Bulletin* 103 13–18.
- Reddy T S and Kumar M S, 2016, Co-evaporated SnS thin films for visible light protodetector applications, *RSC Advances*, 6:95680-95692.
- Rhoderick E H and Williams R H, 1988, *Metal-Semiconductor Contacts*, (Oxford: University Press, 1988)
- Sanchez-Juarez A, Tiburcio-Silver A and Ortiz A, 2005, Fabrication of SnS<sub>2</sub>/SnS hetero-junction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 480–481, 452–456.
- Schlaf R, Louder D, Lang O, Pettenkofer C, Jaegermann W, Nebesny K W, Lee A, Parkinson B A and Armstrong N R, 1995, Molecular beam epitaxy growth of thin films of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub> on cleaved mica and the basal planes of single-crystal layered semiconductors: Reflection high-energy electron diffraction, low-energy electron diffraction, photoemission, and scanning tunneling microscopy/atomic force microscopy characterization, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 13, 1761.
- Seo W, Shin S, Ham G, Lee J, Lee S, Choi H and Jeon H, 2017, Thickness-dependent structure and properties of SnS<sub>2</sub> thin films prepared by atomic layer deposition, *Japanese Journal of Applied Physics* 56, 3, 031201.
- Shi C, Chen Z, Shi G, Sun R, Zhan X and Shen X, 2012, Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation, *Thin Solid Films* 520, 4898–4901.
- Vijayakumar K, Sanjeeviraja C, Jayachandran M and Amalraj L, 2011, Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique, *J Mater Sci: Mater Electron* 22: 929–935.
- Voznyi A, Kosyak V, Onufrijevs P, Grase L, Vecstaudza J, Opanasyuk A, Medvid A, 2016, Laser-induced SnS<sub>2</sub>-SnS phase transition and surface modification in SnS<sub>2</sub> thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 688, 130-139.
- Voznyi A, Kosyak V, Opanasyuk A, Tirkusova N, Grase L, Medvids A, Mezinskis G, 2016. Structural and electrical properties of SnS<sub>2</sub> thin films. *Materials Chemistry and Physics* 173, 52-61.
- Wang W, Chen G, Cai H, Chen B, Yao L, Yang M, Chen S and Huang Z, 2017, The effects of SnS<sub>2</sub> secondary phases on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells: a promising mechanical exfoliation method for its removal, *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 2995-3004.
- Ye G, Gong Y, Lei S, He Y, Li B, Zhang X, Jin Z, Dong L, Lou J, Vajtai R, Zhou W and Ajayan P M, 2017, Synthesis of large-scale atomic-layer SnS<sub>2</sub> through chemical vapor deposition, *Nano Research*, 10(7): 2386–2394.
- Zhou Q, Wu H, Li H, Tang X, Qin Z, Dong D, Lin Y, Lu C, Qiu R, Zheng R, Wang J and Li B, 2019, Barrier Inhomogeneity of Schottky Diode on Nonpolar AlN Grown by Physical Vapor Transport, *IEEE Journal of the Electron Devices Society* (7), 662 – 667.



## Determination of Structural Properties of Some Important Polymers Used as Interfacial Layer in Fabrication of Schottky Barrier Diodes (SBDs)

Çiğdem BİLKAN<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, structural, electronic and thermal properties of important polymers such as Perylene (PER), Polypyrrole (PPy) and Polyvinyl alcohol (PVA) commonly used in the production of metal-polymer-semiconductor (MPS) type Schottky Barrier Diodes (SBDs) were determined. Since the opto-electronic properties of the materials depend on the electronic band gap, the High Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Low Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) energies for the polymeric structures and the gap between of energy levels were calculated. In addition, entropy, heat capacity and total thermal energy values were calculated over a wide temperature range and it was determined how thermochemical properties of polymers were affected with temperature. The obtained results showed that while PER has a planar structure, PPy and PVA has a non-planar structure. PER also has the highest chemical reactivity among the polymers examined with large band gap calculated as 3.03 eV. In addition, thermochemical parameters of all polymers increase with increasing temperature almost as linearly.

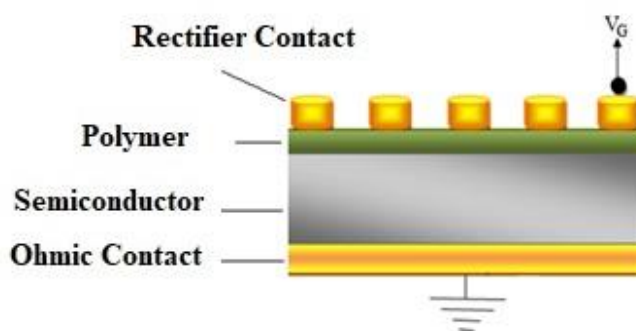
**Keywords:** Schottky Barrier Diodes, Density Functional Theory (DFT), polymers, structural properties, HOMO-LUMO

<sup>1</sup> Çiğdem BİLKAN (Orcid ID: 0000-0002-3347-673X), Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Çankırı, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Çiğdem BİLKAN, e-mail: cigdembilkan@gmail.com

## INTRODUCTION

Schottky barrier diodes (SBDs) with and without an interfacial layer are electronic devices formed by contacting metal and a semiconductor with one another at the lowest possible resistance (zero resistance in ideal case) at high temperature and low pressure. They are quite important in many semiconductor-based electronic devices manufacturing industries such as solar cells (SCs), photodetectors (PDs) and field effect transistors (FETs) [Bilkan, 2016]. While the interfacial layer is formed in the production of SBD, structural defects and impurities may occur that alter the energy band structure of the semiconductor and affect the device performance [Bilkan, 2016]. For this reason, recently various organic (polymer) layers such as rhodamine-101, poly(aniline), tetraamide-I, phenolsulfonphthalein, chitin,  $\beta$ -carotene, safranin T, PVA, P<sub>2</sub>CIAn, PEDOT, polyindole, PER, and PPy are used to isolate metal and semiconductor from MS contacts, regulate charge transitions between them and reduce leakage current. If any of these polymers are placed at the metal/semiconductor interface, the MS type SBD converts to the MPS type SBD.



**Figure 1.** Schematic representation of SBD with polymer interfacial layer

Since the electrical properties of SBDs are often determined by their interface properties, determination of chemical and physical properties of the used polymers in SBDs is very important for scientific and industrial applications [Bilkan et al., 2016; Bilkan et al., 2017]. Unfortunately, in the literature, the number of studies in which the structural and electronic properties of polymers used in SBD fabrication are discussed in detail is quite limited. In order to fill this gap in the literature, the structural and electronic properties of the polymers have been investigated in detail in this paper.

Actually, since polymeric structures continue in the form of long chains, it is quite difficult to examine them theoretically. It is, therefore, more reasonable to consider a certain portion of the polymers for investigations. These type structures have been named as an oligomer [Jenkins et al., 1996]. For this study, octamer structures were taken into consideration in the investigation of PVA and PPy oligomers. Octamer modeling is a useful approach to understand the electronic and structural properties of polymeric systems and it has been used to investigate the structures of some polymers in the literature [Zgou et al., 2008]. To start with, the octamer structures of the oligomers have been optimized and the energies of the structures have been calculated. Later, HOMO and LUMO energies and thermochemical properties of the polymers have also been obtained from optimized octamer structures using the DFT method. The HOMO and LUMO are important parameters in determination of physical properties of chemical compounds. The energy gap between HOMO and LUMO energies is a considerable parameter in determining molecular electrical transport properties. The energy of the HOMO is directly related to the ionization potential, and LUMO energy is directly related to the electron affinity. This is also used by the frontier electron density for estimating the most reactive position in p-electron systems and also

explains several types of reaction in conjugated system [Al-Saadi et al., 2015; Bilkan, 2019]. The HOMO-LUMO energies and the gap between HOMO and LUMO levels are also used to the description characteristic electronic properties of the semiconductor. Charge transport relates to the ability of charge carriers to move from one molecule to another; this depends on the energy gap between HOMO and LUMO. The conduction band and the valance band are usually replaced by LUMO and HOMO, respectively. [Yıldırım, 2017]. The results obtained were discussed and many structural and electronic properties of the polymers were elucidated in detail.

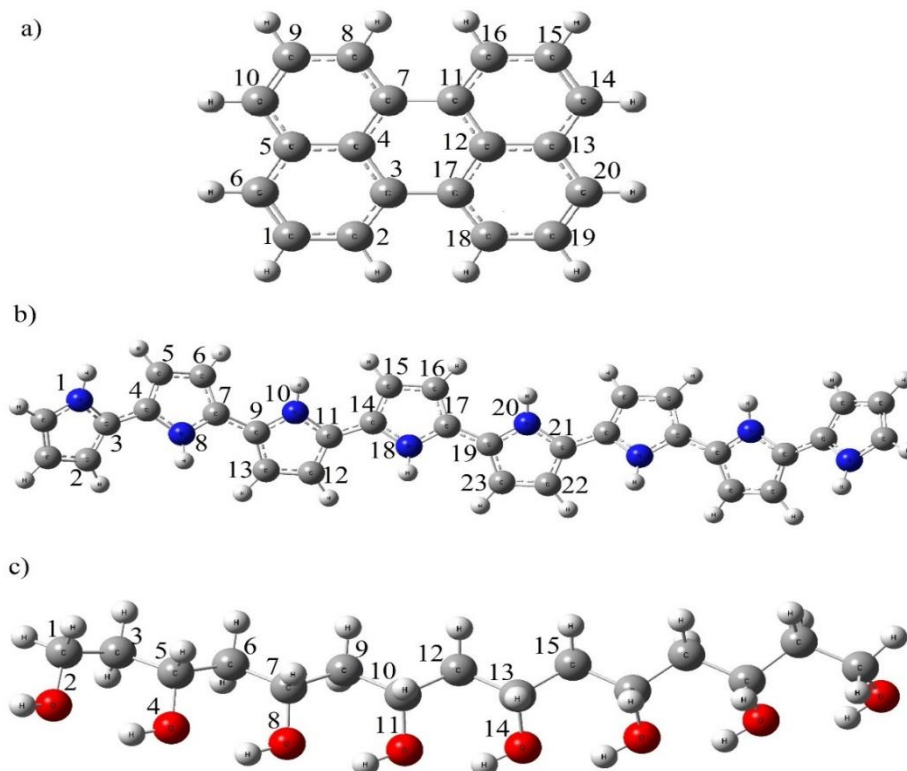
## MATERIAL AND METHOD

Three-dimensional geometries of the investigated polymers were drawn using Gaussview visualization program [Dennington et al., 2008]. Initially, the polymeric structures were optimized with a calculation level of DFT/6-311G(d,p). Using the optimized structures, HOMO-LUMO energies were calculated and the contour maps were drawn. The time-dependent DFT method (TD-DFT) was used for calculation of the electronic absorption spectra. Entropy and heat capacities of the structures were calculated with the same calculation level in a wide temperature range. All calculations were performed on a high-capacity computer by using Gaussian program [Frisch et al., 2004].

## RESULT AND DISCUSSIONS

### Structural properties

In order to determine the structural parameters and the electronic properties, at first, it is necessary to determine the optimized structures. In this study, three-dimensional structures of PER, PVA, and PPy were optimized by using DFT/B3LYP method and resulting structures were given in Figure 2.



**Figure 2.** The optimized polymeric structures of a) PER b) PPy and c) PVA

In this part of the study, dihedral angles are examined to determine the structure of polymers because dihedral angles represent the angle between the two planes and provide important information

in predicting the shape of any chemical structure. For PER, 1C-2C-3C-17C, 2C-3C-4C-7C, 18C-17C-3C-4C, 15C-16C-11C-7C and 9C-8C-7C-11C dihedral angles were calculated as 180.0, -180.0, 180.0, 180.0 and -180.0° respectively, which indicates that the structure is planar. The C-C bonds for PER were calculated as 1.37 Å, C=C bonds as 1.43 Å. 7C-11C and 3C-17C bond lengths were calculated as 1.48 Å, all of which are consistent with the experimental data found in the literature [Donaldson et al., 1953]. For PPy, N-C bond lengths were calculated between 1.38 Å and C-C bond lengths were calculated between 1.38-1.45 Å. For PVA, C-C bond lengths were found to be 1.53-1.54 Å and C-O bond lengths were 1.43 Å. These values are quite similar to the results of previous calculations [Bala et al., 2015]. Furthermore, according to these results, PPy and PVA oligomers have a non-planar structure. Atomic charges are determinative in the formation of geometric parameters of a chemical compound. Whether the compound is in planar or nonplanar geometry is directly related to charges. In addition, whether the geometric structures are planar or not can trigger intermolecular interactions, which directly affect the electronic properties of the diode by reducing the gap between the HOMO-LUMO energy levels of the polymers used as the interfacial layer. The effect of planar geometric structure on electronic properties will be discussed in the following title electronic properties.

### Electronic properties

In this paper, HOMO and LUMO energies for PER, PPy and PVA and the gap between of them were also calculated. Calculated parameters are given in Table 1. The band gap were calculated by  $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ .

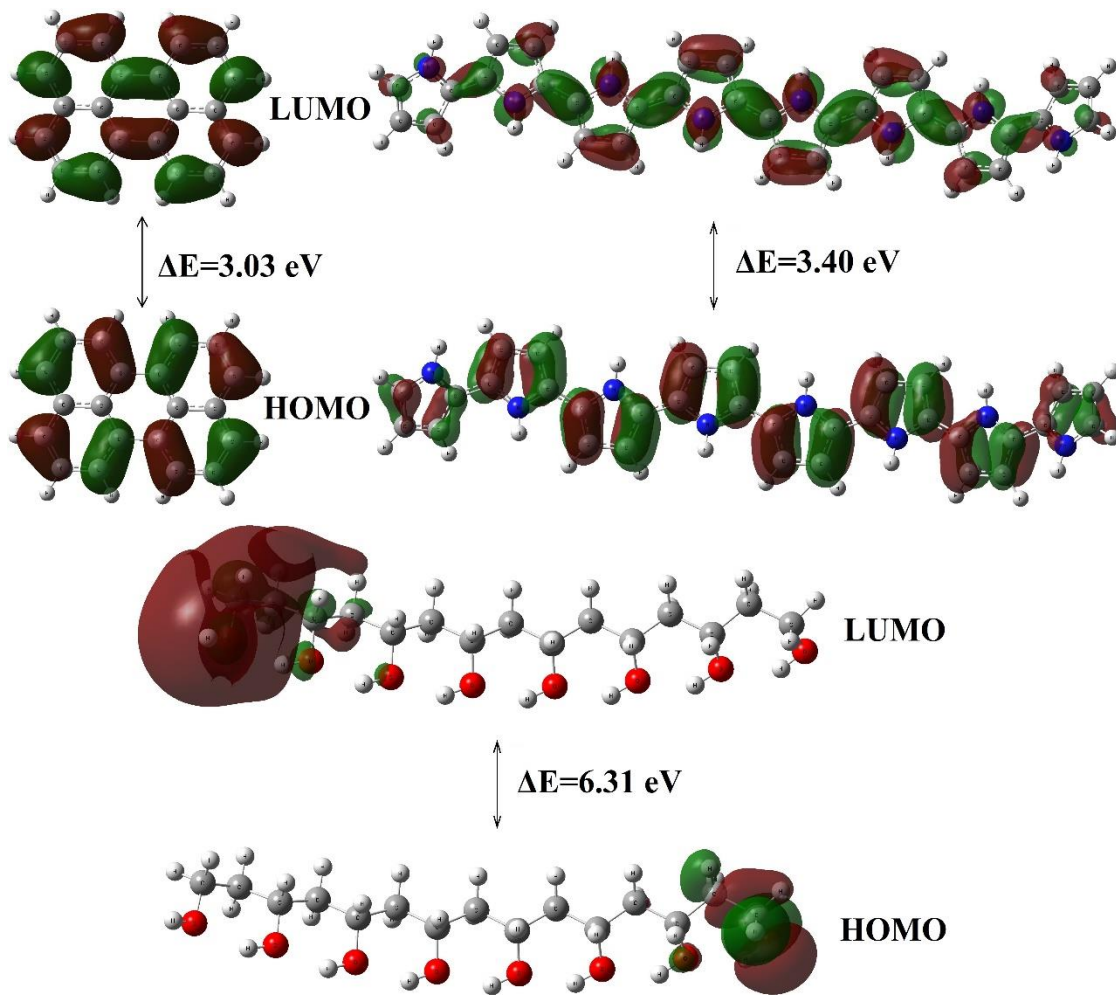
**Table 1.** Calculated HOMO, LUMO and LUMO-HOMO energies (eV) of the polymers

	HOMO	LUMO	HOMO-1	LUMO+1	Gap
PER	-5.21	-2.18	-6.81	-0.79	3.03
PPY	-4.31	-0.91	-4.71	-0.57	3.40
PVA	-6.36	0.05	-6.91	0.78	6.31

Determining HOMO-LUMO energies and gap between the two is important because these parameters provide the ability of electron-hole transport and a reasonable qualitative indication of excitation properties [Kaya, 2018]. The calculated band gaps were obtained as 3.03 eV for PER, 3.40 eV for PPy and 6.31 eV for PVA, respectively. The experimental band gap for PPy is around 2.83 eV [Chakrabarty, 2014]. The experimental band gap value of PVA is 6.18 eV [Abdullah et al., 2015]. As a result of our investigations, there are no experimental bandgap value of PER in the literature, but there are some studies in which the bandgap value was calculated for PER. One of these is the study conducted by Mohamad et al. [Mohamad et al., 2017], and the band gap value for PER was calculated to be approximately 2 eV. Although this value is close to the calculated value in our study, the reason why it cannot be the same is they used different calculation levels in their study.

For a chemical compound, the small energy gap means mostly high chemical reactivity and low kinetic stability because of narrow energy gaps in electronic transitions. This type compounds also termed as soft molecules [Fleming, 1976]. The computed band gaps of the oligomers were calculated very close to the experimental values in the literature. However, since the periodic boundary conditions are neglected in theoretical calculations, it is expected that there will be some difference between the calculated and the experimental values. In some studies made, it was seen that the obtained results were closer to the experimental values with increasing oligomer length. [Kaya, 2018].

For PER, PPy and PVA, HOMO and LUMO contour maps are shown in Figure 3.



**Figure 3.** HOMO-LUMO contour maps and energy gap of PER, PPy and PVA

The absorption wavelengths, oscillator strength and excitation energies of the polymers were calculated and they were given in Table 2.

**Table 2.** The absorption wavelengths ( $\lambda_{\max}$ ), Oscillator strength and excitation energies of PER, PPy and PVA

	PER	PPy	PVA
* $\lambda_{\max}$ (nm)	435.22 (418.70)	414.97 (446.00)	198.27 (200.00)
Oscillator strength	0.3509	2.2902	0.0000
Excitation energy (eV)	2.8488	2.9878	6.2534

\*The experimental values of  $\lambda_{\max}$  were given in brackets.

If molecular structures absorb light, the energy excites structure to a higher energy level. The wavelength of the light determines the type of excitation. If UV or visible light is emitted on the structure, electrons rise to the higher energy levels. The absorption spectrum of the compounds is the absorption of incoming light as a function of wavelength. The spectrum depends on its energy level structure and it is useful for identifying compounds. For the PER, absorption band was calculated at 435.22 nm with an oscillator strength of 0.3509 and calculated excitation energy is 2.8488 eV. In the literature, for PER, the experimental value of  $\lambda_{\max}$  is 418.70 nm [Joblin et al., 1999]. Furthermore, the calculated  $\lambda_{\max}$  of PPy



**Determination of Structural Properties of Some Important Polymers Used as Interfacial Layer in Fabrication of Schottky Barrier Diodes (SBDs)**

oligomer is 414.97 nm. Chougule et al. observed to  $\lambda_{\max}$  of PPy thin films at 446.00 nm in their experimental studies [Chougule et al., 2011]. Finally,  $\lambda_{\max}$  of PVA were obtained at 198.77 nm in this study. The experimental value of  $\lambda_{\max}$  was measured at 200.00 nm for PVA nanocomposite material [Nakhaei et al., 2012]. The results calculated in this study are very close to the experimental values in the literature.

### Thermochemical properties

Determination of the thermochemical properties of chemical compounds and identification of behaviors of them under the temperature is quite important because these properties play an important role in the examination of the energy and heat associated with chemical reactions and physical transformations. Because of this, in Table 3, the entropy and heat capacities of the polymers in the wide temperature range of 100-400 were calculated together with the thermal energies at 1.0 atm pressure.

**Table 3.** Calculated thermochemical properties of the polymers in the wide temperature range of 100-400K.

	Temp. (K)	Entropy	Heat Cap.	Thermal Energy
PER	100	75.620	16.982	159.797
	150	84.834	25.363	160.848
	200	94.033	35.293	162.359
	250	103.501	46.086	164.392
	298.15	112.875	56.672	166.866
	300	113.239	57.076	166.971
	350	123.151	67.729	170.094
	400	133.119	77.693	173.733
PPy	100	132.176	50.696	330.971
	150	156.707	68.071	333.926
	200	179.599	88.497	337.830
	250	202.144	110.559	342.803
	298.15	223.810	132.023	348.644
	300	224.639	132.837	348.889
	350	247.049	154.253	356.072
	400	269.227	174.128	364.289
PVA	100	109.588	42.232	307.520
	150	130.210	56.448	309.987
	200	148.966	70.740	313.165
	250	166.771	85.450	317.068
	298.15	183.416	100.082	321.533
	300	184.045	100.649	321.719
	350	201.020	115.865	327.133
	400	217.716	130.534	333.296

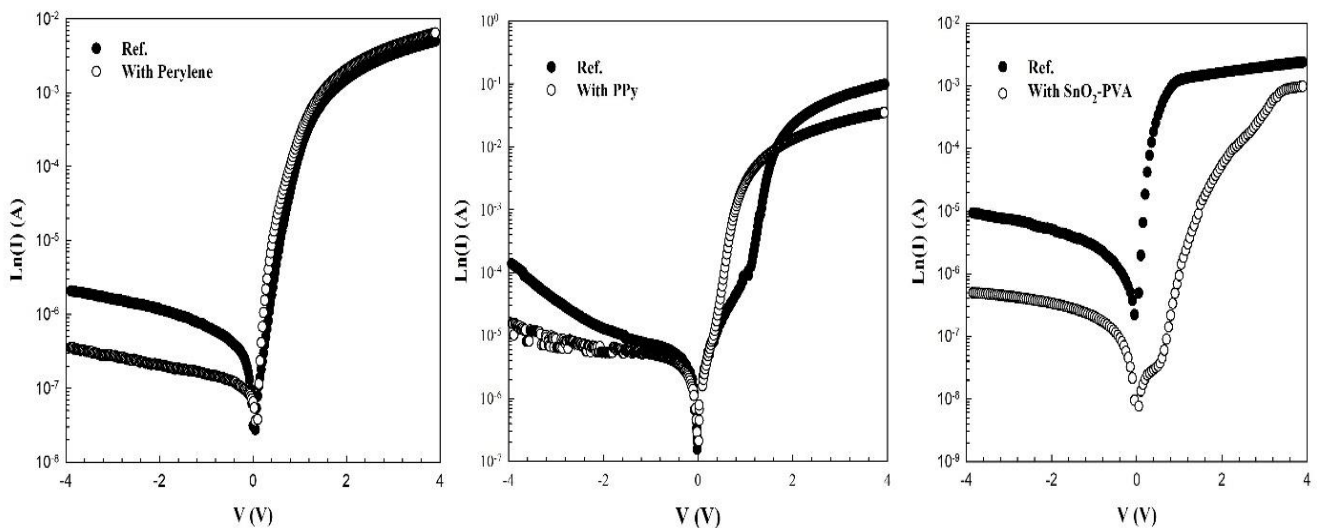
\*(Entropy and heat capacity is in Cal (Mol.K)<sup>-1</sup>, and thermal energy is in Kcal Mol<sup>-1</sup>.

Heat capacity is one of the most important thermochemical parameters and is based on vibrational motions of molecular structures. Many other thermal parameters such as enthalpy, entropy and Gibbs free energy of a material can be calculated by utilizing heat capacity [Umesh Gaur and Bernhard Wunderlich, 1982]. Therefore, it is very important to determine the heat capacity for the polymers. As

seen from Table 3, heat capacity and other thermochemical parameters of polymers with increasing temperature showed a linear increase. Thermochemical parameters have a direct effect on the vibrational between the atoms of chemical compounds. Alters in the vibrational modes of atoms can change the electronic properties of compounds shortly (with the effect of polarization). This may affect the compound's ability to perform intra and intermolecular interactions as previously mentioned and the electronic properties of the diode used as the interface layer. It is seen from results of a detailed investigation of the literature [Moraki et al. 2016; Gümüş and Altındal, 2014, Bilkan et al. 2017] for SBDs with PER, PPy, PVA interfacial layers, with increasing temperature the value of barrier height ( $\Phi_{bo}$ ) increased whereas the value of ideality factor ( $n$ ) decreased. This is due to the effects of the changing temperature on both the semiconductor structure and the polymer layers.

### Applications of the polymers in SBDs

The most important physical parameters for SBDs are rectification ratio (RR), saturation current ( $I_0$ ),  $n$ , series resistance ( $R_s$ ) and short circuit resistance ( $R_{sh}$ ). The conventional method for calculating these values is to interpret experimental current voltage (I-V) curves.



**Figure 4.** I-V characteristics of SBDs with and without PER, PPy and PVA interfacial layers.

Experimental I-V curves of SBD with PER, PPy, PVA interfacial layers were compared to ones without an interfacial layer, and they were given in Figure 4. The experimental data were taken from our previous studies [Bilkan, 2016; Bilkan et al. 2014 and Bilkan et al. 2019]. The characteristics of an ideal diode are: the diode must have a good rectification (RR high), be able to start early transmission ( $I_0$  low), have an ideality factor close to 1 (ideally 1), low series resistance (ideally 0) and high short circuit resistance (ideally infinite). It is clear that the values of  $n$  for diodes are considerably larger than unity. The high values of  $n$  can be also attributed to the existence of interfacial layer, the particular density distribution of interface states ( $N_{ss}$ ) at p-Si/PER interface and wide distribution of low SBH or patches at Al/p-Si interface.

**Table 4.** Comparison of some main diode parameters.

	PER		PPy		PVA	
	Without	With	Without	With	Without	With
RR	$2.06 \times 10^3$	$15.7 \times 10^3$	345	1730.7	249.5	249.5
$I_R$ (A)	$1.61 \times 10^{-6}$	$2.75 \times 10^{-7}$	$2.32 \times 10^{-6}$	$5.92 \times 10^{-7}$	$2.46 \times 10^{-7}$	$2.95 \times 10^{-9}$
n	3.8	2.8	5.62	3.3	1.97	7.15
$R_s$ ( $\Omega$ )	544	716	50.5	124.5	1643	3995
$R_{sh}$ ( $M\Omega$ )	10.7	1.83	0.08	0.3	0.41	7.99

The values obtained from the graphs for diode parameters were compiled into Table 4. It can be clearly seen from the values in the table that the performance in MPS type SBDs are better than the MS type SBDs.

## CONCLUSIONS

In this study, we have investigated structural, electronic and thermal properties of some important polymers such as Perylene, Polypyrrole and Polyvinyl alcohol used in the SBDs production. The reliability of the calculations was confirmed by comparing the results of the study with the experimental data in the literature. Since the conduction band, valance band and band gap, which are very important parameters for semiconductors, are the equivalents in the molecular structures, HOMO and LUMO energies and the gap between them are determined for each polymer. In addition, entropies, heat capacities and thermal energies of the polymers were calculated and their changes depend on temperature were investigated. As a result of the study, it is clearly seen that PER has a planar structure, PPy and PVA has a non-planar structure. Moreover HOMO-LUMO gap was calculated as 3.03 eV, 3.40 eV, 6.40 eV for PER and (n=8) oligomer structures of PPy and PVA, respectively. According to this result, PER exhibit higher chemical reactivity than other polymers investigated in this study. Furthermore, it is seen the increased temperature caused a linear increase in the heat capacity of the polymers.

## ACKNOWLEDGMENT

The author would like to thank Dr. Mustafa Tuğfan Bilkan for his help in the calculations and contributions to the study. The author would like to thank the reviewers for evaluating the article in a careful and constructive manner.

## REFERENCES

- Abdullah OG, Aziz SB, Omer KM, Salih YM, 2015. Reducing the optical band gap of polyvinyl alcohol (PVA) based nanocomposite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26: 5303-5309.
- Al-Saadi SR, Muthu AA. 2015. Vibrational spectroscopic studies, normal co-ordinate analysis, first order hyperpolarizability, HOMO-LUMO of midodrine by using density functional methods. *Spectrochim Acta Part A*, 134: 127-142.
- Balaa Z, Tripathia SK, KumarR, 2015. DFT study of CdS-PVA film, *International Conference on Materials Science and Technology (ICMST 2012)*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 73: 1-4.
- Bilkan Ç, 2016. Polimer Arayüzey Tabakalı ve Tabakasız Schottky Engel Diyotların Elektriksel Karakteristiklerinin Karşılaştırılması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Bilkan Ç, Azizian-Kalandaragh Y, Altındal Ş, Shokrani-Havigh R, 2016. Frequency and voltage dependence dielectric properties, ac electrical conductivity and electric modulus profiles in Al/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PVA/p-Si structures, *Physica B: Condensed Matter*, 500: 154-160.

**Determination of Structural Properties of Some Important Polymers Used as Interfacial Layer in Fabrication of Schottky Barrier Diodes (SBDs)**

- Bilkan Ç, Azizian-Kalandaragh Y, Sevgili Ö, Altındal Ş, 2019. Investigation of the efficiencies of the (SnO<sub>2</sub>-PVA) interlayer in Au/n-Si (MS) SDs on electrical characteristics at room temperature by comparison, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 10: 1-10.
- Bilkan Ç, Badali Y, Fotouhi-Shablou S, Azizian-Kalandaragh Y, Altındal Ş, 2017. On the temperature dependent current transport mechanisms and barrier inhomogeneity in Au/SnO<sub>2</sub>-PVA/n-Si Schottky barrier diodes, *Applied Physics A*, 123: 560-570.
- Bilkan MT, 2017, 2019. Quantum chemical studies on solvent effects, ligand-water complexes and dimer structure of 2,2'-dipyridylamine, *Physics and Chemistry of Liquids*, 57:1, 100-116.
- Chakrabarty BS, 2014. Evaluation of optical constants of wide band gap cadmium doped polypyrrole, *International Journal of Research in Engineering & Technology*, 2: 37-44.
- Chougule MA, Pawar SG, Godse PR, Mulik RN, Sen S, Patil VB, 2011. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films, *Soft Nanoscience Letters*, 1: 6-10.
- Dennington RD, Keith TA, Millam JM, 2008. *GaussView 5*, Gaussian, Inc.
- Donaldson DM, Robertson JM, White JG, 1953. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 220: 311-321.
- Fleming I, 1976. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Jr., Vreven T, Kudin KN, Burant JC, et al, 2004. *Gaussian, Inc., Gaussian 03, Revision D.01*, Wallingford CT.
- Gaur U, Wunderlich B, 1982. *Advanced Thermal Analysis System (ATHAS) Polymer Heat Capacity Data Bank, Computer Applications in Applied Polymer Science*, 197: 355-366.
- Gümüş A, Altındal Ş, 2014. Current-transport mechanisms in gold/polypyrrole/n-silicon Schottky barrier diodes in the temperature range of 110–360 K, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 28: 66-71.
- Jenkins AD, Kratochvil P, Stepto RFT, Suter UW, 1996. *Glossary of Basic Terms in Polymer Science*, 68: 2287-2311
- Joblin C, Salama F, Allamandola L, 1999. Absorption and emission spectroscopy of perylene „C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>... isolated in Ne, Ar, and N<sub>2</sub> matrices, *Journal of Chemical Physics*, 110: 7288-7297.
- Kaya A, 2018. Theoretical studies of structural, optic and electronic properties of polypyrrole (PPy) oligomer, *Turkish Computational and Theoretical Chemistry*, 2: 49-56.
- Mohamad M, Ahmed R, Shaari A, Goumri-Said S, 2017. Structure-dependent optoelectronic properties of perylene, di-indenoperylene (DIP) isolated molecule and DIP molecular crystal, *Chemistry Central Journal*, 11: 125-134.
- Moraki K, Bengi S, Zeyrek S, Bülbül M, Altındal S, 2016. Temperature dependence of characteristic parameters of the Au/C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>/n-Si Schottky barrier diodes (SBDs) in the wide temperature range, *J Mater Sci: Mater Electron*, 28:3987–3996.
- Nakhaei O, Shahtahmassebi N, Rezaeroknabadi M, Bagheri MM, Mohagheghi MMB, 2012. Synthesis, characterization and study of optical properties of polyvinyl alcohol/ CaF<sub>2</sub> nanocomposite films, *Scientia Iranica*, 19: 1979-1983.
- Yıldırım M, 2017. Determination of Contact Parameters of Au/n-Ge Schottky Barrier Diode with Rubrene Interlayer, *Journal of Polytechnic*, 20:165-173.
- Zgou H, Bouzzine SM, Bouzakraoui S, Hamidi M, Bouachrine M, 2008. Theoretical study of structural and electronic properties of oligo(thiophene-phenylene)s in comparison with oligothiophenes and oligophenylenes, *Chinese Chemical Letters*, 19:123–126.

## Elektrodepozisyon Yöntemiyle Bakır Katkılı Tungsten Oksit (Cu:WO<sub>3</sub>) İnce Filmlerinin Üretilmesi Ve Karakterizasyonu

Yunus Emre FIRAT<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Nanoyapılı Cu:WO<sub>3</sub> ince filmleri, elektrodepozisyon tekniğiyle indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam alttaş üzerine oda sıcaklığında büyütülmüştür. Filmlerin üretimi için kronoamperometri modu, -0.6 V potansiyelinde 1200 saniye uygulanmıştır. Kaplama elektroliti; sodyum tungstat dihidrat (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve bakır klorür (CuCl<sub>2</sub>)’den oluşmaktadır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile çözeltinin pH değeri 2 olarak ayarlanmıştır. Yüzey morfolojisinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır ve film yüzeylerinin boşluksu yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kristal yapı analizi yapılması amacıyla X-ışınları kırınımı (XRD) cihazı kullanıldı ve Cu:WO<sub>3</sub> fazına ait karakteristik pikler ortaya çıkmıştır. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analiziyle, Cu:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin alternatif akım frekansına verdiği tepki ölçülmüştür ve filmin arayüzey direnci (R<sub>CT</sub>) 838.7 ohm olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrodepozisyon, WO<sub>3</sub>, Kronoamperometri, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

### Fabrication And Characterization Copper Doped Tungsten Oxide Thin Films (Cu:WO<sub>3</sub>) Using Electrodeposition Technique

**ABSTRACT:** Nanostructured Cu:WO<sub>3</sub> thin films were fabricated by electrodeposition technique on indium tin oxide (ITO)-coated glass substrate under room temperature. The chronoamperometric mode was applied to fabricate the films at -0.6 V for 1200 s. Deposition electrolyte was composed of sodium tungstate dihydrate (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), sulphuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and copper chloride (CuCl<sub>2</sub>). The pH of the solution was adjusted to 2 by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine the surface morphology and the films indicate porous structures. X-ray diffraction (XRD) device was used for crystal structure analysis and the characteristic peaks of Cu:WO<sub>3</sub> phase were revealed. Using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the response of Cu:WO<sub>3</sub> thin films to the alternating current frequency was measured and the interface resistance (R<sub>CT</sub>) of the film was obtained as 838.7 ohm.

**Keywords:** Electrodeposition, WO<sub>3</sub>, Chronoamperometry, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

<sup>1</sup> Yunus Emre FIRAT (Orcid ID: 0000-0003-0510-6640), Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Karaman, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yunus Emre FIRAT, e-mail: yunusef44@gmail.com



## GİRİŞ

Günümüzde, elektronik aygıtların devre elemanları genellikle yarıiletken malzemelerden oluşmaktadır. Özellikle bu malzemeler, bilgisayar ve cep telefonu gibi taşınabilir aygıtlarda performans belirleyici bir rol üstlenmektedirler. Yarıiletken yapılar için en genel kullanılan malzemeler silisyum (Si), germanyum (Ge) ve galyum-arsenik (GaAs) olarak bilinir (Karteri, 2017). Alternatif olarak metal oksit yapıları da yarıiletken malzemeler olarak kullanılabilir (Tataroğlu, 2016).

Metal oksit malzemeler sahip oldukları görünür bölgedeki optik geçirgenlikleri, geniş bant aralıkları ve yüksek yük konsantrasyonundan dolayı güneş pillerinde, elektrokromik cam uygulamalarında, transistörlerde ve enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Firat ve Peksöz, 2019). Son yıllarda en sık kullanılan metal oksit malzemeler arasında WO<sub>3</sub>, nikel oksit (NiO) ve kobalt oksit (CoO) bulunmaktadır (Wu ve ark., 2018). Metal oksit malzemeler arasında WO<sub>3</sub> sahip olduğu gazkromik, fotokromik ve elektrokromik özelliklerinden dolayı literatürde önemli bir yer alır (Buch ve ark., 2016). Fakat sahip oldukları optik ve elektronik özellikleri çeşitli cihaz uygulamalarında (gazkromik, fotokromik ve elektrokromik) hala istenilen noktada değildir. Bu bakımdan WO<sub>3</sub> malzemesinin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesinin en iyi yolu metallerle katkılanmasıdır (Kalanur ve Seo, 2019). Katkılama yapılan metaller sayesinde WO<sub>3</sub> malzemesinin morfolojisi ve kristal yönelimlerini geliştirilebilir. Bunun yanı sıra katkılanmış metaller, WO<sub>3</sub> bant seviyelerini etkileyerek yük taşıyıcıların özellikleri geliştirilebilir. Fakat uygun metaller seçilmediğinde istenilen sonuçlar elde edilmeyebilir (Kalanur ve Seo, 2019).

WO<sub>3</sub> malzemelerinin ince film şeklinde üretilmesi için çeşitli üretim teknikleri vardır: hidrotermal kaplama (Lu ve ark., 2017), sol-jel yöntemi ile kaplama (Chai ve ark., 2016), kimyasal püskürtme (Akl ve ark., 2003) ve elektrodepozisyon ile kaplama. Bu üretim teknikleri içerisinde elektrodepozisyon birçok avantaja sahiptir: 1) Geniş yüzeylere kaplama yapılabilir. 2) Kaynağı, saf su ve çok düşük miktarlarda tuzlu bileşikler olduğundan dolayı üretim maliyeti çok düşüktür. 3) Üretim parametreleri kontrol edilerek film morfolojisi ve kalınlığı kontrol edilebilir. 4) Vakum gerektiren bir yöntem olmadığından dolayı kolay bir şekilde kaplama yapılabilir (Peksöz, 2016).

Hem üretim tekniğinin avantajı hem de çeşitli metallerle katkılanmasına imkân sağlanması açısından elektrodepozisyon tekniği, katkılı metal oksitlerin üretilmesinde dikkat çekmektedir (Xie ve ark., 2018). Dolayısıyla bu çalışmanın amacı, bakır (Cu) katkılı tungsten oksit (WO<sub>3</sub>) ince filmlerini indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam alttaşlar üzerine elektrokimyasal olarak üretilmesi ve elde edilen filmlerinin elektrokimyasal, yapısal ve morfolojik özelliklerinin araştırılmasıdır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

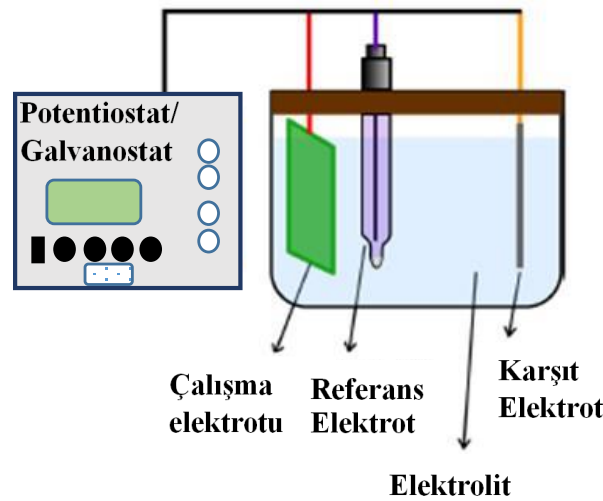
### Malzemeler

Kaplama çözeltisi olarak kullanılan kimyasallar Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lityum perklorat LiClO<sub>4</sub>, propilen karbonat (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) ve CuCl<sub>2</sub> Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Bu kimyasallar %99'a yakın saflık derecesine sahiptir. Alttaş olarak kullanılacak ITO kaplı cam malzemeler Teknoma firmasından satın alınmıştır ve yüzey direnç değerleri 0-10 Ω·cm<sup>2</sup> arasında değişim göstermektedir. Kaplama öncesinde ITO kaplı camlar 1x2 cm<sup>2</sup> boyutlarında kesilmiştir ve daha sonra ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca sırasıyla deiyonize su, aseton ve izoproponal içerisinde temizlenmiştir. Çözeltilerin tümü saf su ile hazırlanmıştır.

### Cu:WO<sub>3</sub> İnce Filmlerinin Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilmesi

Üç elektrotlu elektrodepozisyon sistemiyle üretim gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde; ITO kaplı cam alttaş çalışma elektrotu, gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot, platin tel ise karşıt

elektrot olarak kullanılmıştır (Şekil 1). Kaplama çözeltisi için 10 mM Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve pH değerinin 2'ye sabitlenmesi için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Ayrıca katkılanma amacıyla kullanılması gereken CuCl<sub>2</sub> bileşikli tuzundan 0.5 mM kullanılmıştır. Üretim öncesinde homojen bir elektrolit oluşturulana kadar çözelti karıştırılmıştır. Cu:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin üretimi oda sıcaklığında kronoamperometri yöntemiyle -0.6 V potansiyelinde 1200 saniye gerçekleştirildi. Film üretimi bittikten sonra saf suyun içine daldırılıp temizlendi ve daha sonra kurumaya alındı. Son olarak, kristal bir yapının oluşturulması için 400°C'de 30 dakika boyunca argon gazı atmosferinde tavlandı. Üretilen filmlerin Argon atmosferinde tavlamaının temel nedeni Argon elementinin soygaz olmasıdır. Bu sebeple Argon atmosferi, malzemelerin herhangi bir etkileşimine maruz kalmasını engellemiş olur.



Şekil 1. Üç elektrotlu elektrodepozisyon sistemi

### Karakterizasyon Sistemleri

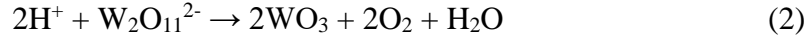
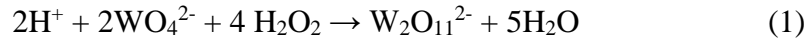
Üretilen filmlerin yüzey analizleri SEM cihazıyla (SEM, FESEM FEI Quanta 200 FEG) gerçekleştirilmiştir. XRD sistemi (PANalytical Xpert Pro MPD, Cu K $\alpha$  ışınımı ve  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) kullanılarak üretilen ince filmlerin kristal yapı analizi sağlanmıştır. Elektrokimyasal analizler, Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat sistemi ve PH200 elektrokimyasal analiz yazılımı yardımıyla kontrollü bir şekilde gerçekleştirildi. Elektrokimyasal analizlerin tümü 0.1 M LiClO<sub>4</sub> içeren 50 cc'lik C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> ile elde edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi açık devre voltaj koşuluyla 5 mV AC şiddetinde ve 0.2 Hz - 300 kHz frekans aralığında alınmıştır.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

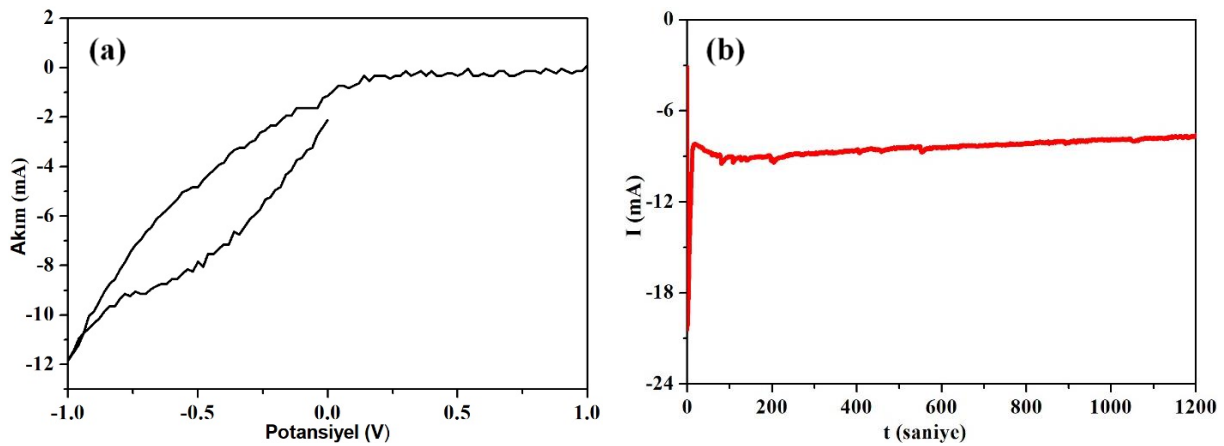
#### Döngüsel Voltametri ve Kronoamperometri Çalışması

Kronoamperometri tekniği, malzemelerin belirli bir sürede ve sabit potansiyelde kaplanmasını sağlayan bir tekniktir. Sabit potansiyelin belirlenmesi için öncelikle döngüsel voltametri'nin iyi analiz edilmesi gerekir (Şekil 2a). Şekil 2a' da görüldüğü üzere negatif bölgede bir akım artışı söz konusudur. Bu durum iyon akışından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu bölgede film oluşumundan bahsedilebilir. Fakat -1V değerine doğru yaklaştıkça H<sub>2</sub> gaz salınımı gerçekleşmektedir (Firat ve Peksoz, 2017). Döngüsel voltametri tekniği yardımıyla Cu:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin en uygun kaplama potansiyeli -0.6 V olarak belirlendi. Daha sonra sabit potansiyelde kaplanması için kronoamperometri tekniği kullanıldı. Elektrolit olarak, 10 mM Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0.05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5 mM CuCl<sub>2</sub> kimyasalları kullanıldı. Çözelti pH değerinin 2'ye sabitlenmesi için asidik bir malzeme olan sülfürik asit elektrolite ilave edildi. Şekil

2b’de görüldüğü üzere -0.6 V potansiyel uygulanarak 1200 saniyede Cu:WO<sub>3</sub> ince filminin ITO üzerine büyütülmesinin akım-zaman grafiği verilmiştir. WO<sub>3</sub> için gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon aşağıdaki gibidir (Martins ve ark., 2017):



Yukarıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi Sodyum Tungstat tuzlu bileşiklerinden olan 2WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonu, çözelti içerisindeki Hidrojen Peroksit ve Hidrojen iyonlarıyla etkileşerek W<sub>2</sub>O<sub>11</sub><sup>2-</sup> bileşiğini oluşturmaktadır. Daha sonra W<sub>2</sub>O<sub>11</sub><sup>2-</sup> ile hidrojen iyonları birleşerek WO<sub>3</sub> yapısını meydana getirmektedir.



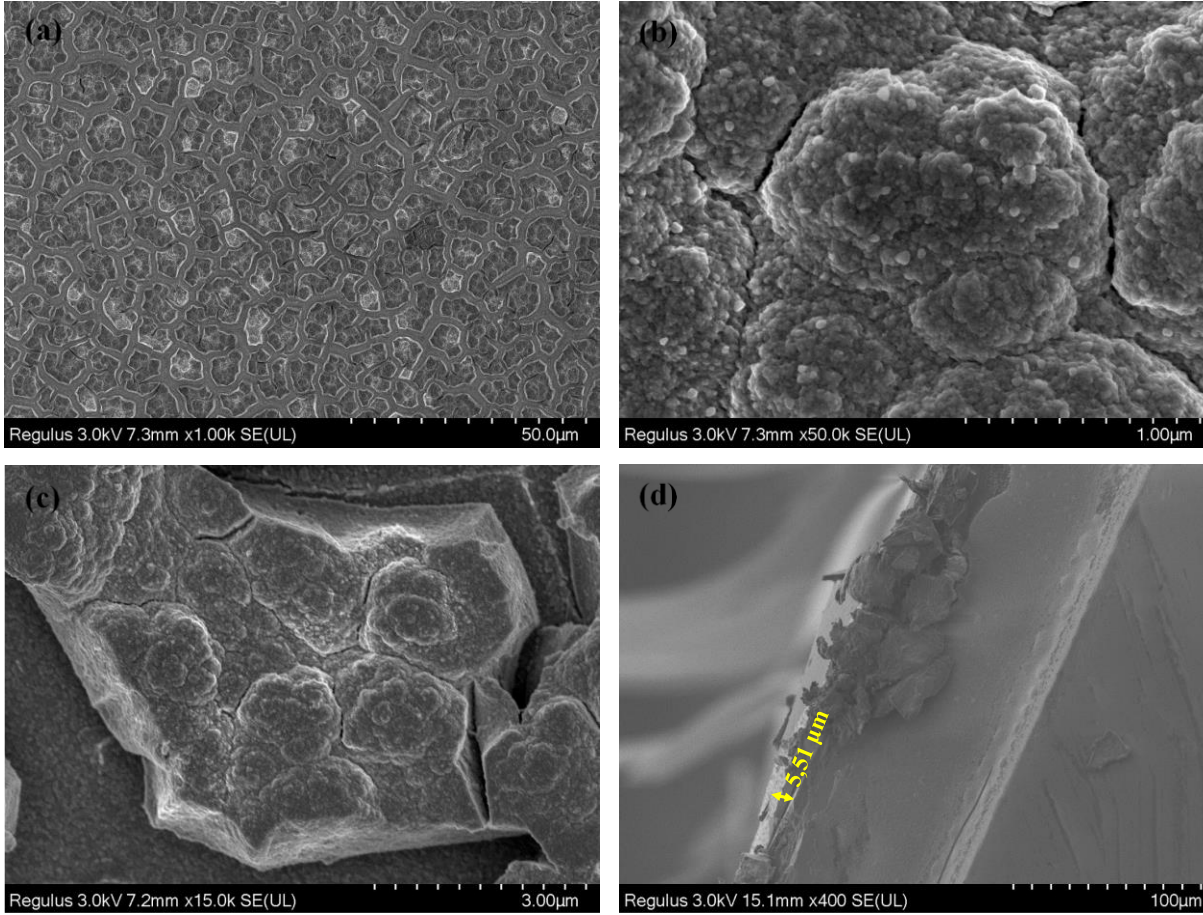
Şekil 2. Cu:WO<sub>3</sub> ince film üretimi için (a) akım-potansiyel (döngüsel voltametri) ve (b) akım-zaman (kronoamperometri) eğrisi.

Cu:WO<sub>3</sub> ince filmleri için verilen kronoamperometri grafiğine bakıldığında, ilk saniyelerdeki hızlı iyon hareketliliğinden dolayı yüksek bir akım değeri görülmektedir. Bu aşamada ITO kaplı cam yüzeyi üzerine ilk büyütme gerçekleştikten sonra elektrot yüzeyinde iletkenlik değeri değişmektedir ve bu durum akım eğrisinde sabit bir doğru olarak yansımıştır. Uygulanan zamanın film kalınlığı üzerinde ciddi bir etkisi vardır. Üretim kısmında sürenin uzun tutulması, SEM kesit görüntüsünden anlaşılacağı üzere 5.51 µm gibi yüksek bir film kalınlığına sebep olmuştur.

### SEM Analizleri

Elektrodepozisyon tekniğiyle üretilen Cu:WO<sub>3</sub> ince filmlerine ait farklı büyütmelelerdeki yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 3’ de verilmiştir. Şekil 3a’ya bakıldığında yüzey üzerinde çoklu boşluğu yapılar görülmektedir. Bu boşluğu yapılar, iyon içeren bir çözelti ortamında iyonların elektrota ulaştırılmasında etkin rol oynamakta ve dolayısıyla süperkapasitör ve elektrokromik gibi cihazların performansını arttırmaktadır (Kondalkar ve ark., 2017). Özellikle süperkapasitör ve elektrokromik uygulamalarında bu tür yapılara ihtiyaç duyulur. Şekil 3b’de görülen SEM resminde, yüzeyin belli bölgelerinde nano parçacıkların topaklandığı belli olmaktadır. Bunun temel nedeni kaplama süresinin uzun tutulmasıdır. Ayrıca bu topaklanmaların etrafında oluşan çeşitli çatlaklar elektrot yüzeyinde herhangi bir kısa devreye sebep olabilir (Peksöz, 2016). Şekil 3c’ye bakıldığında 400°C argon atmosferinde gerçekleştirilen tavlamanın, Cu:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin kristalleşmesinde başarılı olduğu söylenebilir. XRD grafiğindeki şiddetli ve keskin pikler bu resmi doğrulamaktadır. Son olarak Şekil 3d’de Cu:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin kesit görüntüsü yer almaktadır. Bu şekle bakıldığında üretilen ince filmin

ITO yüzeyine çok iyi yapıştığı görülüyor. Bu yapışma derecesinin iyi olması, çeşitli cihaz uygulamalarında elektronların elektrot yüzeyi üzerinden cihaza aktarılmasını kolaylaştırabilir (Firat ve Peksöz, 2019). Buna ilaveten, kesit görüntüsü yardımıyla kaplanan ince filmin kalınlığı 5.51  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Kaplanan Cu:WO<sub>3</sub> ince filminin ITO yüzeyi üzerinde katmanlı bir yapı oluşturduğu da kesit görüntüsünden belli olmaktadır.

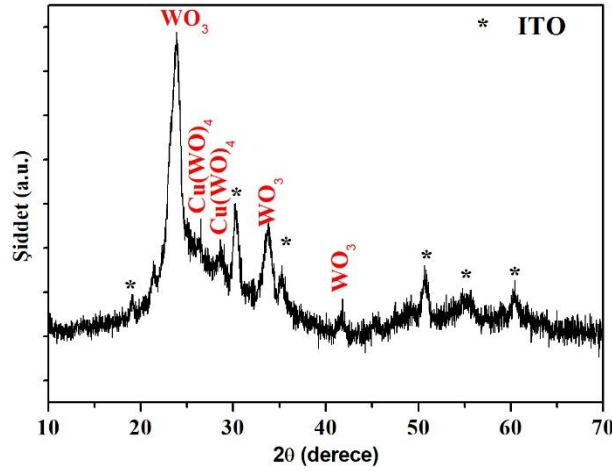


Şekil 3. Cu:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin (a)1000, (b) 50000, (c)15000 büyütmedeki yüzey SEM görüntüsü ve (d) kesit görüntüsü

### XRD analizleri

Üretim kısmında bahsedildiği gibi Cu:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin, kristal yapıya sahip olması için 400°C argon atmosferinde 30 dakika boyunca tavlandı. Üretilen bu filmlerin kristal yapı analizi Şekil 4'te verilmiştir. Film yüzeyi üzerinde oluşan kristal yapıların parametreleri Çizelge 1'de listelenmiştir. Bu grafiğe bakıldığında, Cu:WO<sub>3</sub> malzemesinin kristal bir doğaya sahip olduğu keskin ve uzun şiddetteki piklerden anlaşılıyor. Grafikte yıldız ile işaretlenmiş pikler, alttaş olan ITO kaplı cama aittir. WO<sub>3</sub> kristal fazına ait 2 $\theta$  açıları 23.967, 34.049 ve 42.112 olarak sıralanabilir (PDF 00-041-0905). WO<sub>3</sub> malzemesine katılanma olduğu için pikler daha belirgin ve büyük şiddettedir. Bunun yanı sıra bakır katılanmasının başarılı olduğunu Cu(WO)<sub>4</sub> kristal yapısının oluşumundan ortaya çıkıyor. Cu(WO)<sub>4</sub> kristal fazına ait 2 $\theta$  açıları 26.941 ve 28.660 derecelerinde görülmüştür. Ayrıca Cu(WO)<sub>4</sub> pik şiddetlerine bakıldığında nispeten daha düşük şiddette kalmıştır. Çünkü kaplama elektroliti içerisinde bulunan Cu miktarı WO<sub>3</sub>'e nazaran oldukça düşük seviyededir.





Şekil 4. 400°C argon atmosferinde tavlanan Cu:WO<sub>3</sub> ince filmlerinin XRD grafiği

Çizelge 1: Cu:WO<sub>3</sub> ve Cu(WO)<sub>4</sub> ait kristal yapı parametreleri

Kristal faz	2θ	h	k	l	Örgü
WO <sub>3</sub>	23.967	1	0	0	kübik
	34.049	1	1	0	kübik
	42.112	1	1	1	kübik
Cu(WO) <sub>4</sub>	26.941	1	0	1	triklinik
	28.660	-1	1	1	triklinik

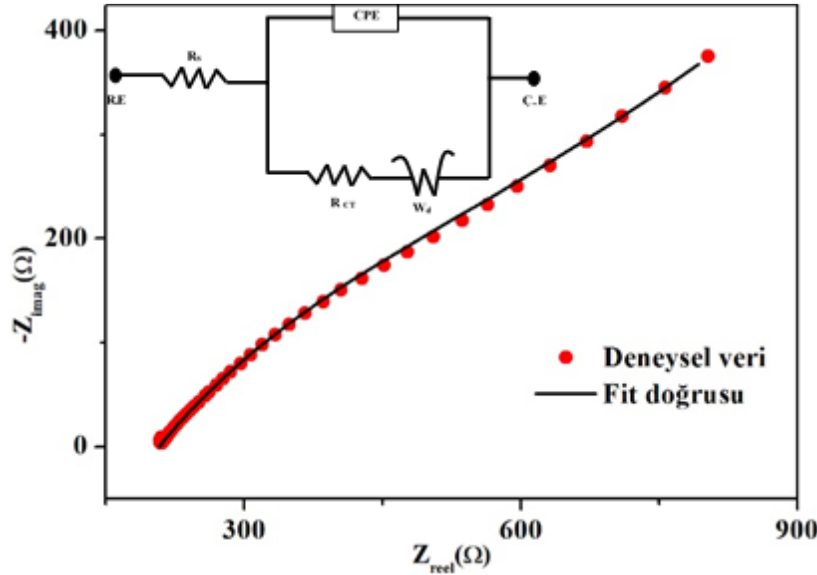
### EIS Analizi

EIS analizi, üretilen malzemenin belli frekans aralığında alternatif gerilime vermiş olduğu empedansın bulunmasına yarayan bir elektroanalitik yöntemdir. Bu yöntemde Cu:WO<sub>3</sub> ince filmi, 0.1 M'lık LiClO<sub>4</sub> içeren 50 cc'lik C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O çözeltilisine daldırılmıştır. EIS analizi sonucunda elde edilen grafiğe Nyquist eğrisi adı verilir. Bu eğrinin temel amacı kompleks düzlemde elde edilen deneysel verilerin teorik bir eşdeğer devre ile özdeşleştirilmesidir (Mestan, 2008). Dolayısıyla Nyquist eğrisine en uygun fit doğrusu çizilerek bu doğru üzerinden verilerin alınması gerekmektedir. Karşılık gelen eşdeğer devre modelinin (Şekil 5 içerisinde) parametreleri Çizelge 2'de listelenmiştir. Fit edilmiş uyumluluk değerinin 10<sup>-6</sup> mertebesinde olması, deneysel verilerle modelleme yapılmış verilerin neredeyse çok uyumlu olduğu anlaşılmaktadır (Demiriz ve Peksoz, 2019). Kaplama elektrolitinin ohmik direnci (R<sub>S</sub>) 207.9 ohm olarak elde edilmiştir. R<sub>CT</sub>, Cu:WO<sub>3</sub> elektrotu ile kaplama çözeltilisi arasındaki arayüzey direncidir ve 838.7 ohm bulunmuştur. Govindasamy ve ark.'nın yapmış olduğu bir çalışmada çok katmanlı grafen etrafında kaplanan WO<sub>3</sub> yapısının 0.1 M KCl çözelti ortamında EIS analizine bakılmıştır. Bu çalışmadaki elde edilen R<sub>CT</sub> değerine bakıldığında (587.43 ohm) Cu:WO<sub>3</sub> için bulunan değerle uyumlu olduğu görülmüştür (Govindasamy ve ark., 2019). Devrede CPE olarak tanımlanan devre elemanı sabit faz elementidir ve eşitlik 3'deki gibi verilir (Orazem ve ark., 2008):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (3)$$

Denklemdaki "Y<sub>0</sub>" değeri n=1 olduğunda kapasitans değeridir, "ω" açısal frekanstır.





Şekil 5. Cu:WO<sub>3</sub> ince filmine ait Nyquist eğrisi (içerisindeki şekil eşdeğer devredir).

Çizelge 2. Nyquist modellemesinden elde edilen eşdeğer devre parametreleri

Parametre	Değer	Hata payı (±)
R <sub>s</sub> (Ω)	207.9	1.445
Y <sub>0</sub> (S·s <sup>a</sup> )	656.8·10 <sup>-6</sup>	84.74·10 <sup>-6</sup>
Alfa	535·10 <sup>-3</sup>	23.88·10 <sup>-3</sup>
W <sub>d</sub> (S·s <sup>1/2</sup> )	1.683·10 <sup>-3</sup>	231.4·10 <sup>-6</sup>
R <sub>ct</sub> (Ω)	838.7	188.2
Uyumluluk		137.5·10 <sup>-6</sup>

## SONUÇ

Üç elektrotlu elektrodepozisyon sistemiyle Cu:WO<sub>3</sub> ince filmleri ITO alttaş üzerine başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Bu çalışma sonucunda kromoamperometri modu'nun ince film üretimi için uygun olduğu görülmüştür. Üretilen filmlerin SEM resimlerinde boşluklu yapılar meydana gelmiş ve bu yapıların süperkapasitör ve elektrokromik cam uygulamaları için ideal olduğu düşünülmektedir. 400°C argon atmosferinde 30 dakika boyunca tavlanan filmlerin kristal doğasına sahip olduğu XRD analizlerinde ortaya çıkmış ve bakır elementinin WO<sub>3</sub> yapısına katkılı olduğu görülmüştür. EIS analizi neticesinde elde edilen arayüzey direncinin (838.7 ohm) literatürle karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür. Bütün bu sonuçlar bir arada değerlendirildiğine üretim tekniği olan elektrodepozisyon tekniğinin ince film malzeme üretimi için oldukça elverişli olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla bu yöntem ticari olarak geniş alanlı üretime oldukça elverişlidir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü bünyesinde bulunan "Güneş Gözesi Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı"nda gerçekleştirilmiştir. Bu desteği sağlayan Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

## KAYNAKLAR

Akl AA, Kamal H, Abdel-Hady K, 2003. Characterization of tungsten oxide films of different crystallinity prepared by RF sputtering, Physica B: Condensed Matter, 325: 65-75.

- Buch VR, Chawla AK, Rawal SK, 2016. Review on electrochromic property for WO<sub>3</sub> thin films using different deposition techniques, *Materials Today: Proceedings*, 3: 1429-1437.
- Chai Y, Ha FY, Yam FK, Hassan Z, 2016. Fabrication of tungsten oxide nanostructure by Sol-Gel method, *Procedia Chemistry* 19: 113-118.
- Demiriz TM, Peksoz A, 2019. The sensitive control of semiconductor properties of non-vacuum and electrochemically synthesized CdTe thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30:8645-8654.
- Firat YE, Peksoz A, 2019. Efficiency enhancement of electrochromic performance in NiO thin film via Cu doping for energy-saving potential, *Electrochimica Acta*, 295: 645-654.
- Firat YE, Peksoz A, 2017. Efficiently two-stage synthesis and characterization of CuSe/Polypyrrole composite thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 727:177-184.
- Govindasamy M, Subramanian B, Wang SF, Chinnapaiyan S, Ramalingam RJ, Al-lohedan HA, 2019. Ultrasound-assisted synthesis of tungsten trioxide entrapped with graphene nanosheets for developing nanomolar electrochemical (hormone) sensor and enhanced sensitivity of the catalytic performance. *Ultrasonic-Sonochemistry*, 56:134-142
- Kalanur SS, Seo H, 2019. Aligned nanotriangles of tantalum doped tungsten oxide for improved photoelectrochemical water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, 785: 1097-1105
- Karteri İ, 2017. İndirgenmiş Grafen Oksit Arayüzey Tabakalı Metal Oksit Yarıiletken Kapasitörün Dielektrik Özelliklerinin Belirlenmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6 (2): 387-393.
- Kondalkar VV, Yang SS, Patil PS, Choudhury S, Bhosale PN, Lee K, 2017. Langmuir-Blodgett assembly of nanometric WO<sub>3</sub> thin film for electrochromic performance: A new way, 194: 102-106.
- Martins AS, Cordeiro-Junior PJM, Nunez L, Lanza MRV, 2017. A simple Method for the Electrodeposition of WO<sub>3</sub> in TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Influence of the Amount of Tungsten on Photoelectrocatalytic Activity, *Electrocatalysis*, 8: 115-121.
- Mestan AD, 2008. Platin Elektrotun P-Aminobenzoik Asit ile Modifikasyonu ve Kararlılığının Belirlenmesi, Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Lu C, Hon MH, Leu I, 2017. Direct Growth of Crystalline Tungsten Oxide Nanorod Arrays by A Hydrothermal Process and Their Electrochromic Properties. *Journal of electronic materials*, 46 (4).
- Orazem METB, 2008. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, New Jersey: A John Wiley&Sons, Inc., Hoboken.
- Peksöz A, 2016. Güneş Pili Uygulamaları İçin Cdte Yarıiletken İnce Filmlerin Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 21(2).
- Tataroğlu A, 2016. Metal-Oksit-Yarıiletken (MOS) Kapasitörün Dielektrik Parametrelerinin Frekans ve Sıcaklık Bağımlılığı. *Gazi University Journal of Science*, 4(2):65-70
- Wu W, Wang M, Jianmin M, Cao Y, Deng Y, 2018. Electrochromic Metal Oxides: Recent Progress and Prospect. *Advanced Electronic Materials*, 4: 1800185.
- Xie S, Bi Z, Chen Y, He X, Guo X, Gao X, Li X, 2018. Electrodeposited Mo-doped WO<sub>3</sub> film with large optical modulation and high areal capacitance toward electrochromic energy-storage applications. *Applied Surface Science*. 459:774-781

## Doğu Anadolu Bölgesinde Yetiştirilen Bazı Elma Genotiplerinin Antioksidan Özellikleri

Nurcan ÖZEL<sup>1\*</sup>, İhsan Güngör ŞAT<sup>2</sup>, Hüseyin VURGUN<sup>3</sup>

**ÖZET:** Türkiye, orijin merkezi olarak adlandırılan gen merkezlerinden küçük Asya ve Akdeniz gen merkezlerinin sınırları içerisinde yer almaktadır. Gen merkezleri arasında kabul edilen Doğu Anadolu Bölgesinin yumuşak ve sert çekirdekli meyve türlerinin primer gen merkezi olduğu bilinmektedir. Kaynakların aşırı kullanımı, kirlilik, iklimsel değişiklikler, gelişme baskısı gibi çevresel tahripler ve genetik erozyon gibi nedenlerle zengin kaynaklarımız hızla kaybolmaktadır. Biyolojik çeşitliliğin korunmasında ekosistemlerin bir bütün olarak korunması temel yaklaşımdır. Ancak, bu kaynakların yalnızca korunması değil aynı zamanda değerlendirilmesi, sürdürülebilir kullanımı, kayıt altına alınması ve toplumun da bu kaynakları bilinçli olarak koruması önemlidir. Bu genotipler üzerinde detaylı araştırmaların yapılması ve çeşit tescili yönündeki çalışmaların yapılması önem arz etmektedir. Bu çalışmada Doğu Anadolu Bölgesinin sahip olduğu elma genetik kaynaklarının antioksidan kapasitesinin incelenmesi hedeflenmiştir. Yapılan analizlerde 57 genotip arasında toplam flavonoid miktarı 113.56-1 136.06 mg<sup>-1</sup>kg, FRAP (The Ferric Reducing Ability Of Plasma= Fe<sup>3+</sup> İndirgeme Gücü) 136.04-802.44 µmol<sup>-1</sup>g ve DPPH (2,2-Difenil-1-pikrihidrazil) % inhibisyon 10.59-91.01 arasında bulunmuştur. Çalışma sonucunda elma genotipleri arasında farklılıklar olmakla birlikte tiplerin çoğunlukla yüksek antioksidan kapasiteye sahip oldukları ortaya koyulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Doğu anadolu bölgesi, elma, frap, dpph, flavonoid, genotip

### Antioxidant Properties of Some Apple Genotypes Grown in Eastern Anatolia Region

**ABSTRACT:** Turkey is located within the borders of the smaller Asian and Mediterranean gene centers, which are called the origin centers. The Eastern Anatolia Region that considered among the gene centers is the primary gene centers of the soft and hard seed fruit species. Our rich resources are disappearing due to overuse of resources, pollution, climatic characteristics, progress pressure, destructions and genetic erosion. The conservation of ecosystems as a whole in the conservation of biological diversity is the basic approach. However, it is important that these resources are not only protected, but also assessed, maintained and recorded, and that the community consciously protects these resources. It is important to carry out detailed research on these genotypes and to carry out studies on variety registration. In this study, it is aimed to investigate the antioxidant capacity of apple genetic resources of Eastern Anatolia Region. Among the 57 genotypes in the analysis made the total amount of flavonoids was found to be 113.56-1 136.06 mg<sup>-1</sup>kg, FRAP (The Ferric Reducing Ability of Plasma= Fe<sup>3+</sup> + Reduction Power) 136.04-802.44 µmol<sup>-1</sup>g and DPPH ve DPPH (2,2-Difenil-1-pikrihidrazil) % inhibition 10.59-91.01.

**Keywords:** Eastern anatolia region, apple, frap, dpph, flavonoid, genotype

<sup>1</sup> Nurcan ÖZEL (Orcid ID: 0000-0002-1411-7571), Tokat Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, Tokat, Türkiye

<sup>2</sup> İhsan Güngör ŞAT (Orcid ID: 0000-0001-9868-0208), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>3</sup> Hüseyin VURGUN (Orcid ID: 0000-0002-8627-7291), Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Meyve-Bağ Bölümü, Erzincan, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nurcan ÖZEL, nurcan.ozel@tarimorman.gov.tr

## GİRİŞ

Roseaceae familyası içerisinde *Malus* cinsine dâhil olan elmanın ana vatanı Anadolu başta olmak üzere Kafkasya ve Türkistan'dır (Özbek, 1978). Ülkemizin iklim şartlarının elverişli olması ve sahip olduğu biyolojik çeşitlilikle gen merkezi olması nedeniyle, Türkiye'nin pek çok yerinde elma yetiştiriciliği yapılmaktadır Dünya elma üretimi 83 139 326 tondur. Türkiye 2017 yılı FAO verilerine göre yaklaşık 3 032 164 ton üzerinde elma üretmiştir. Bu üretimle Türkiye, dünya elma üretiminde üçüncü sırada yer almaktadır (Anonymous, 2019). Bu miktarda üretim, meyve veren 61 288 457 adet elma ağacından sağlanmaktadır. TÜİK 2018 yılı bölge verilerine göre Orta Doğu Anadolu Bölgesi (Malatya, Elâzığ, Bingöl, Tunceli, Van, Muş, Bitlis, Hakkâri) elma üretimi 17 533 ton ve Kuzeydoğu Anadolu bölgesi (Erzurum, Erzincan, Bayburt, Ağrı, Kars, Iğdır, Ardahan) elma üretimi 14 164 ton'dur (Anonim, 2019).

Elma çeşitlerinin sayısı Dünya'da 6 500'ü bulmakla birlikte ülkemizde bu rakam 500 olarak ifade edilmektedir (Karaman, 2008). Ancak bu elmaların çok azı gerek meyve kalitesi gerekse muhafazaya uygunluk açısından önem kazanmıştır (Vurgun, 2012). Dünyada yetiştiriciliği en yaygın olarak yapılan elma çeşitleri Starking, Golden, Starkrimson, Grany Smith, Starkspur, Beacon, Jonathan, Black Stoyman Improved iken Türkiye de ise Starking, Golden, Starkrimson ve Amasya elması çeşitleridir (Oğuz ve Karaçayır, 2009).

Meyve ve sebzelerde, fenolik bileşikler, askorbik asit (vitamin C), vitamin E,  $\beta$  karoten gibi antioksidan etkiye sahip bileşikler bulunmaktadır (Wang et al., 1996). Elma karbonhidrat, esansiyel mineraller ile diyet lifi içermesi nedeniyle elma besin içeriği ve sağlığa katkıları bakımından önemli bir yere sahiptir (Coşkun, 2005; Coşkun ve Aşkın, 2016). Elmada fazla miktarda bulunan flavanoidler (Yao et al., 2004), kendilerine indirgen ajan ve hidrojen vericisi olarak görev yapmaktadırlar, ayrıca bu bileşikler singlet oksijen baskılayıcı özellik kazanmış önemli antioksidanlardır (Ignat et al., 2011). Yapılarında (+)-kateşin, (-)-epikateşin, (+) -gallokateşin, (-)- epigallokateşin, (-)-epikateşingallat ve (-)-epigallokateşingallat flavan-3-ollerin gallik asit esterleri, kuersetin, prociyanidin B2, floretin, ve klorojenik asit gibi antioksidan aktiviteye sahip bileşenler bulunmaktadır (Shahidi ve Naczki, 1995; Green, 2007; Kocabaş ve ark, 2015).

Besleyici özellikleri dışında vücudumuza fizyolojik yararlar sağlayan ve/veya kronik hastalık riskini azaltabilen besinlere fonksiyonel besinler denilmektedir. Fitokimyasallar biyolojik olarak aktif bileşikler içerisinde yer almakta olup kanser, koroner kalp hastalığı, diyabet, tansiyon, parazitik hastalıklar ve psikotik bozukluklardaki yararlı etkilerini araştıran bilimsel çalışmaların sayısı hızla artmaktadır (Coşkun, 2005; Boyer ve Liu 2004). Bilindiği üzere elmadaki fitokimyasalların konsantrasyonu birçok faktörlere bağlıdır. Bunlar elmanın çeşidi, hasat zamanı, depolaması ve işlenmesi olabilmektedir. Ayrıca elma kabuğu ve elma eti arasında fitokimyasal konsantrasyonu açısından önemli ölçüde fark vardır (Erdoğan, 2010; Filiz, 2015). Örneğin kabuk kısmı meyve dokusuna göre fenolik bileşenleri daha yüksek düzeyde içerirken genel olarak meyvenin tamamında bulunan bileşenler prosiyanidinler, kateşin, epikateşin, klorojenik asit, piloridzin ve kuersetin konjugatlarıdır (Filiz, 2015).

Doğu Anadolu Bölgesinde elma yetiştiriciliği uzun yıllardan beri yapılmaktadır. İslah değeri yüksek elma çeşitlerinin (Starking Delicious, Golden Delicious, Starkrimson, Grany Smith vb.) yanı sıra çok sayıda elma genotipi de bölgede yetiştirilmektedir. Bu elma genotipleri arasından ıslah değeri yüksek olan bireylerin tespit edilmesi ve değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada bölgede yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan yerel tiplerin FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) ve Toplam Flavonoid miktarının belirlenmesi ile antioksidan aktivite

potansiyelinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Çalışma aynı zamanda bölgede yetişen elma çeşit zenginliğinin ortaya çıkarılması ve tüketiminin artması açısından da büyük önem taşımaktadır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

1994 yılında Doğu Anadolu Bölgesi Meyve Genetik Kaynakları Projesi kapsamında elma genetik kaynaklarının taranması ve karakterizasyonu çalışmaları için Erzincan Bahçe Kùltürleri Araştırma İstasyonu Müdürlüğü arazisinde, Doğu Anadolu Bölgesinde yetişen 57 elma genotipi 5x4 m dikim mesafesinde her tipten 3 ağaç olacak şekilde koleksiyon bahçesi kurulmuştur. Çalışmanın materyalini bu 57 elma genotipinden alınan meyveler oluşturmuştur. Elmalar preslenip suları elde edildikten sonra adi filtre kağıdından süzülüp analiz edilinceye kadar derin dondurucuda -18°C de bekletilmiştir.

### FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) Yöntemi

1 ml ekstrakt, 10:1:1 (v:v:v) oranında 300 mM sodyum asetat tamponu: 20 mM FeCl<sub>3</sub>:10 mM 2,4,6-tripiryridil-s-triazine (TPTZ) çözeltisi (40 mM HCl'de çözündürülmüş) karışımı ile karıştırıldıktan sonra 30 dk bekletilmiştir. Süre sonunda spektrofotometrede 593 nm dalga boyunda absorbans belirlenmiştir. FeSO<sub>4</sub> ile hazırlanan çözeltiler yardımıyla kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve FRAP cinsinden µM g-1 olarak antioksidan kapasite hesaplanmıştır (Gao et al., 2000).

### DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) Yöntemi

Örnek ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderme aktivitesinin tespit edilmesi için deney tüplerine 500 µl ekstrakt ilave edilerek ve etanol ile 3 ml'ye tamamlanmıştır. Üzerine 500 µl DPPH çözeltisi ilave edilmiştir. 30 dk karanlık ortamda bekletildikten sonra 517 nm'de absorbansı köre karşı okunmuştur (Blois, 1958). Yüzde inhibisyon (DPPH Radikal Süpürücü Aktivite) Eşitlik 1. de verilen formüle göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ İnhibisyon} = [AK - A\ddot{O} / AK] \times 100 \quad (1)$$

AK: Kontrolün absorbansı

AÖ: Örneğin absorbansı

### Toplam Flavonoid Miktarı (TFM)

Toplam flavonoid konsantrasyonu Zhinsen et al., (1999)'nin uyguladığı metoda göre göre kolorimetrik olarak UV spektrofotometre ile hesaplanmıştır. Deney tüpüne 1 ml ekstrakt alınarak üzerine 4 ml distile su ilave edilmiştir. Sıfırncı dk da 0.3 ml %5 NaNO<sub>2</sub> 5.dk da %10 AlCl<sub>3</sub> ve 6. dk da 2 ml 1 M NaOH ve sonrasında 2.4 ml distile su eklenerek toplam hacim 10 ml ye tamamlanmıştır. Karışımın absorbansı 510 nm de ölçülmüş standart flavonoid olarak (+)- epikateşin kullanılmıştır (Öztan, 2006).

## İSTATİKSEL ANALİZ

Çalışmada İstatistiki analizlerin yapılmasında SPSS.18 paket programı kullanılmıştır (Norusis, 1993). Analizler üç kez tekrarlanmıştır ve sonuçlar tipler arasında ortalama, minimum, maksimum, ± standart sapma olarak ifade edilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada elma genotiplerinin FRAP değerleri 136.04-802.44 µM g<sup>-1</sup>; DPPH değerleri %10.59-91.01; TFM değerleri 113.56- 1136.06 mg kg<sup>-1</sup> arasında tespit edilmiştir (Çizelge 1).



## Doğu Anadolu Bölgesinde Yetiştirilen Bazı Elma Genotiplerinin Antioksidan Özellikleri

Çizelge 1. İncelenen elma genotiplerinin FRAP ( $\mu\text{M g}^{-1}$ ), DPPH(%) ve TFM değerleri( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Genotip Adı	Lokalite	FRAP	DPPH	TFM
Ağdacık	Erzurum/Tortum	334.44	14.42	357.31
Akaslık	Van/Edremit	706.44	77.15	158.56
Al Yanak	Van/Edremit	524.04	44.76	324.19
Ayvani-1	Erzincan/Kemaliye	721.24	74.10	402.31
Badık	Van/Edremit	772.84	88.52	639.19
Bahar Turş	Van/Edremit	700.44	87.30	338.56
Balalı	Van/Edremit	327.64	45.48	192.94
Banem	Kars/Kağızman	618.84	80.48	139.19
Bayargı	Van/Edremit	771.24	85.69	653.56
Beycan	Erzurum/Olur	721.24	86.13	315.44
Biber	Van/Edremit	666.84	29.40	223.56
Cam	Erzurum/Uzundere	734.44	85.14	232.94
Çay	Erzincan/Kemaliye	690.04	69.05	186.69
Dedegül	Erzurum/Olur	745.24	86.80	402.31
Demir	Gümüşhane/Kürtün	273.64	40.16	154.81
Elma-1	Van/ Bahçesaray	742.44	89.68	292.31
Faruğun Elması	Erzincan/Kemaliye	731.64	82.58	574.81
Ferik	Erzincan/Kemaliye	608.04	33.22	236.06
Fidan	Erzurum/Uzundere	260.44	20.30	114.19
Gelin-1	Kars/Kağızman	724.44	83.97	164.19
Gelin-2	Gümüşhane/Bağlarbaşı	597.24	26.79	183.56
Godil	Gümüşhane/Mescitli	744.44	21824	113.56
Güz Mırızo	Kars/Kağızman	692.84	57.46	150.44
Hacic	Van/Edremit	728.84	67.67	693.56
İngiliz-1	Gümüşhane/Torul	463.24	79.26	329.19
Kafiloğlu	Erzincan/Kemaliye	636.84	45.48	156.69
Karadacık	Erzurum/Tortum	292.44	15.25	193.56
Karanfil	Artvin/Yusufeli	556.84	82.36	186.69
Kavun	Erzincan/Kemaliye	731.24	89.74	327.94
Kerimkes	Van/Edremit	732.04	87.80	207.31
Kış	Erzurum/Olur	662.04	66.94	182.31
Köpük	Gümüşhane/Torul	636.84	64.73	231.06
Küllü	Erzurum/Tortum	768.44	86.08	431.69
Mahsusa	Gümüşhane/Torul	136.04	25903	120.44
Mercimek	Erzincan/Kemaliye	516.44	32.83	257.94
Meydani	Bitlis/Hizan	714.44	81.53	517.31
Nemrut-1	Bitlis	706.44	91.01	287.94
Pamuk-1	Van/Edremit	659.64	33.00	332.94
Sandık	Gümüşhane/Bağlarbaşı	738.44	90.29	567.94
Sarı Göbek	Gümüşhane/Torul	681.24	89.96	369.19
Şah-1	Kars/Kağızman	638.04	36.11	147.94
Şeker	Erzincan/Kemah	620.44	43.70	236.06
Tekerlek	Erzurum/Tortum	718.44	73.93	274.19
Teremagi	Van Bahçesaray	532.04	43.98	202.31
Toprak	Van/Bahçesaray	661.64	56.18	331.69
Tortum-1	Erzurum/Tortum	685.24	41.87	439.81
Tortum-2	Erzurum/Tortum	714.84	78.54	344.19
Tortum-3	Erzurum/Tortum	717.24	84.47	363.56
Tortum-4	Erzurum/Tortum	763.64	88.52	972.94
Tosunburnu	Erzurum/Tortum	225.64	62.90	259.19
Uzundere-1	Erzurum/Uzundere	802.44	86.52	1 136.06
Uzundere-15	Erzurum/Uzundere	713.64	80.20	243.56
Uzundere-21	Erzurum/Uzundere	708.44	90.79	372.94
Vestan Aslıği	Van/Edremit	753.24	80.59	526.06
Yazlık	Erzincan/Kemaliye	726.04	84.75	316.06
Yeşil Göbek	Gümüşhane/Torul	496.04	45.54	169.81
Zigapur	Erzurum/Tortum	729.64	90.63	358.56
Ortalama		<b>631.20</b>	<b>64.65</b>	<b>327.01</b>
Maksimum		<b>802.44</b>	<b>91.01</b>	<b>1 136.06</b>
Minimum		<b>136.04</b>	<b>10.59</b>	<b>113.56</b>
Standart Sapma		<b>157.95</b>	<b>25.29</b>	<b>199.66</b>

Çizelge 1 incelendiğinde TFM miktarı en düşük Godil (113.56 mg<sup>-1</sup>kg epikateşin), en yüksek Uzundere-1 (1 136.06 mg<sup>-1</sup>kg epikateşin) elmasında bulunmuştur. Elmanın flavonoid miktarının 5.3-240.1 mg<sup>-1</sup>kg arasında olduğu belirtilmektedir (Van der Sluis et al., 2001; Karadeniz ve Ekşi, 2001). Bazı yerli elma çeşitlerinin pomolojik ve biyokimyasal özelliklerinin belirlendiği bir çalışmada epikateşin miktarı 24.51-107.37 mg/kg arasında bulunmuştur (Coşkun, 2016). Wu ve ark. (2007) Granny Smith' elma çeşidinde fenolik asitlerden klorojenik asidin 6.88 mg<sup>-1</sup>kg, epikateşinin 40.40 mg<sup>-1</sup>kg, kateşinin 2.02 mg<sup>-1</sup>kg, kafeik asidin 2.42 mg<sup>-1</sup>kg olarak tespit etmişlerdir. Öztürk (2018), 'Granny Smith Challenger elma çeşidinin epikateşin miktarını 131,85 mg<sup>-1</sup>kg olarak tespit etmiştir. Murathan (2017) yürüttüğü bir çalışmada rakım ile birlikte toplam flavanoid madde içeriğinin arttığını tespit etmiştir. Doğu Anadolu Bölgesinin rakımı göz önüne alındığında bulgular literatürü desteklemektedir.

Koleksiyon parselindeki elmalarda FRAP değeri en düşük Mahsusa elmasında (136.04 µmol FeSO<sub>4</sub><sup>-1</sup>g), en yüksek Uzundere-1 (802.44 µmol FeSO<sub>4</sub><sup>-1</sup>g) elmasında bulunmuştur. Elmanın antioksidan kapasitesinin belirlendiği bazı çalışmalarda FRAP değeri 378.33-847.22 µmol<sup>-1</sup>g (Lim and Rabeta, 2013) olarak tespit edilmiştir. Henríquez ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada beş farklı elma çeşidinde elmanın kabuğunda ortalama 118,802 µmol Fe<sup>+2</sup> g<sup>-1</sup>, meyve dokusunda ortalama 20,078 µmol Fe<sup>+2</sup> g<sup>-1</sup> FRAP tespit etmişlerdir.

DPPH değeri en düşük Godil (%10.59), en yüksek Nemrut-1 (%91.01) elmasında bulunmuştur. DPPH değeri bazı araştırmacılar tarafından %24.26-73.40 (Lim and Rabeta, 2013; Abacı ve Sevindik, 2014), %16.07-87.21 (Yıldırım ve ark., 2019) arasında bulunmuştur. Dört farklı elma kültüründe yapılan bir çalışmada % inhibisyon 19.99-63.92 arasında tespit edilmiştir (Jelodarian ve ark., 2012).

Bu çalışmada araştırmacılar tarafından bildirilen sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile genel anlamda uyumlu bulunmuş, bulgulardaki farklılıkların özellikle bölgesel iklim şartları, yetiştirme koşulları, elma ağacının yaşı gibi çeşitli faktörlerinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

## SONUÇ

Çalışmanın yapıldığı elma koleksiyon parselinden seçilen 57 genotip içerisinde yazlık, güzlük ve kışlık olarak değerlendirilebilecek tipler görülmektedir. Ayrıca bu elma genotipleri içerisinde periyodisite göstermeyenler olduğu gibi periyodisiteye eğilimi bulunan ve kısmen periyodisite gösteren tipler de yer almaktadır. Bu elma varlığı bölgede genetik karakter havuzu genişliğine işaret etmekte olup, ıslahçılar için değerli bir kaynak teşkil etmektedir. Tüketicilerin elmaların içerdiği antioksidan maddelerden daha fazla faydalanmaları açısından onları kabuklu olarak tüketmeleri bu nedenle önemlidir. Yapılan çalışmada elma genotiplerinin yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla elmanın fonksiyonel besin olarak değerlendirilmesi üretim potansiyelinin artmasına, bölgesel ve ulusal alanda ihracat seviyelerine katkıda bulunacaktır. Yetiştiriciliği yaygın olarak yapılan elma çeşitleri üzerinde yapılan araştırma sayıları yüksekken, küçük alanlardaki yerel çeşitlerin üzerine yapılan araştırmaların artırılması gerekmektedir. Bu yerel çeşitlerin çoğaltılması ve yetiştiriciliğinin yapılması, tavsiye edilmektedir. Daha geniş çaplı çalışmaların yapılması, genetik potansiyellerine tam olarak ulaşılması ve değerlendirilmesi açısından önemlidir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Erzinan Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nün desteği ile yapılmıştır. Çalışma esnasında yardımlarını esirgemeyen kurum çalışanlarına teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR**

- Abacı, Z. T., ve Sevindik, E., 2014. Ardahan Bölgesinde Yetiştirilen Elma Çeşitlerinin Biyoaktif Bileşiklerinin ve Toplam Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 24(2): 175- 184.
- Akpınar, A. E., 2009. Bazı Elma (*Malus x domestica Borkh.*) Genotiplerinin Ssrs (Simple Sequence Repeats)' A Dayalı Genetik Karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Alberti, A., Zielinski, A., Couto, M., Nogueira, A., 2017. Distribution of phenolic compounds and antioxidant capacity in apples tissues during ripening. Journal of Food Science and Technology -Mysore- 54(10).
- Anonim, 2019. <https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul> (Erişim tarihi 04.09.2019).
- Anonymous, 2019. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Date of access: 04.09.2019).
- Apak, R., Özyürek, M., Güçlü, K., Çapanoğlu, E., 2016. Antioxidant activity/capacity measurement. 1. Classification, physicochemical principles, mechanisms, and electron transfer (ET)-based assays. J Agric Food Chem 64(5):997–1027.
- Blois, M.S. 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. Nature. 181: 1199-1200.
- Boyer, J., Liu, R.H., 2004. Apple phytochemicals and their health benefits. Nutrition Journal, 3: 5. 10.1186/1475-2891-3-5.
- Coşkun, T., 2005. Fonksiyonel besinlerin sağlığımız üzerine etkileri. Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi 2005; 48: 69-84.
- Coşkun, S.2016. Bazı Yerli Elma Çeşitlerinin Pomolojik ve Biyokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Coskun, S., ve Aşkın, M. A., 2016. Bazı Yerli Elma Çeşitlerinin Pomolojik ve Biyokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 11 (1):120-131.
- El Gharras, H., 2009. Polyphenols: food sources, properties and applications—a review. International Journal of Food Science and Technology, 44(12), 2512-2518
- Erdoğan, S. S., 2010. Elma Posası Tozunun Antioksidan Aktivitesi ile Fenolik Bileşenlerinin Belirlenerek Ekmek Yapımında Kullanım Olanaklarının Araştırılması. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, (Basılmış).
- Ertürk, Y. E., Karadaş, K. Ve Geçer, M., K., 2016. Iğdır İlinde Elma Üretimi ve Pazarlaması. VII. Bahçe Ürünlerinde Muhafaza ve Pazarlama Sempozyumu, 04-07 Ekim. Eğirdir.
- Filiz, B., E., 2015. Elma Cipsinin Bazı Kalite ve Antioksidan Özelliklerine Kurutma, Ambalajlama ve Depolamanın Etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (Basılmış).
- Gao, X., Björk, L., Trajkovski, V., Uggla, M., 2000. Evaluation of antioxidant activities of rosehip ethanol extracts in different test systems. Journal of the Science of Food and Agriculture, 80, 2021-2027.
- Green, R.C., 2007. Physicochemical Properties and Phenolic Composition of Selected Saskatchewan Fruits: Buffaloberry, Chokecherry and Sea Buckthorn. University of Saskatchewan, PhD Thesis, Saskatoon, (Printed).
- Halvorsen, B.L., Holte, K., Myhrstad, M.C.W., Barikmo, I., Hvattum, E., Remberg, S.F., Wold, A.B., Haffner, K., Baugerod, H., Andersen, L.F., Moskaug, J., Jacobs, D.R., Blomhoff, R., 2002. A systematic screening of total antioxidants in dietary plants. Journal of Nutrition, 132, 461-471.
- Henríquez, C., Almonacid, S., Chiffelle, I., Valenzuela, T., Araya, M., Cabezas, L., Simpson, R., and Speisky, H., 2010. Determination Of Antioxidant Capacity, Total Phenolic Content and Mineral Composition Of Different Fruit Tissue of Five Apple Cultivars Grown In Chile. Chilean Journal Of Agricultural Research 70(4):523-536.
- Ignat, I., Valf, I. ve Papa, V.I. 2011. A critical review of methods for characterization of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. Food Chemistry, Vol. 126, pp. 1821-1835.
- Jelodarian, S., Ebrahimabadi, A. E., Khalighi, A. ve Batooli, H.2012. Evaluation of antioxidant activity of *Malus domestica* fruit extract from Kashan area. Avicenna Journal of Phytomedicine. Vol. 2, No. 3, 139-145.

- Karadeniz, F ve Ekşi, A. 2001. Elma Suyunda Fenolik Madde Dağılımı Üzerine Araştırma. Tarım Bilimleri Dergisi, 7 (3), 135-141.
- Karaman, Ş., 2008. Türkiye'de Yetiştirilen Bazı Elma Çeşitlerinin Toplam Antioksidan Kapasitelerinin ve Antioksidan Özellik Gösteren Başlıca Bileşenlerinin Karşılaştırılması, İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Kırkaya, H., Balta, M. F. ve Kaya, T., 2014. Perşembe (Ordu/Türkiye) Yöresinde Yetiştirilen Elma Genotiplerinin Pomolojik, Morfolojik ve Fenolojik Özellikleri. İğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der. 4(3): 15-20.
- Kocabaş, D. S., Tur, E. ve Kocabaş, A., 2015. Bazı Yerli Elma Çeşitlerinin Fitokimyasal Analizi ve Elma Ağacı Yapraklarının Ksilanaz Üretiminde Değerlendirilmesi. GIDA, 40 (5): 271-278.
- Kütük, A., 2013. Karaman Yerel Elma Çeşitlerinde Genetik Çeşitliliğin Belirlenmesi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Lim, A. S. L. and Rabeta, M. S. 2013. Proximate analysis, mineral content and antioxidant capacity of milk apple, malay apple and water apple International Food Research Journal 20(2): 673-679.
- Lotito, S.B., Frei, B., 2004. Relevance of apple polyphenols as antioxidants in human plasma: contrasting in vitro and in vivo effects. Free Radical Biology and Medicine, 36 (2), 201-211.
- Murathan ZT (2017). Farklı rakımlarda yetişen Hippophae rhamnoides L. meyvelerinin antioksidan kapasiteleri ve bazı biyoaktif özelliklerinin incelenmesi. Erzincan Uni. J. Sci. Technol. 10(2): 266-277.
- Norusis, M.J., 1993. SPSS for Windows: Base System User's Guide. SPSS, Chicago.
- Oğuz, C., Karaçayır, H. F., (2009). Türkiye'de Elma Üretimi, Tüketimi, Pazar Yapısı ve Dış Ticareti. Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi 2 (1):41-49.
- Özbek, S., 1978. Özel Meyvecilik. Ç.Ü.Z.F. Yayınları, No: 128, Adana. 486s
- Özçağırın, R., Ünal, A., Özeker, E., İsfendiyaroğlu, M. 2011 Ilıman İklim Meyve Türleri (Yumuşak Çekirdekli Meyveler Cilt:II). Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:556, Bornava, İzmir
- Özgen, M., Ertunç, F., Kınacı, G., Yıldız, M., Birsin, M., Ulukan, H., Emiroğlu, H., Koyuncu, N. ve Sancak, C., 2005. Tarım Teknolojilerinde Yeni Yaklaşımlar ve Uygulamalar. Bitki biyoteknolojisi, Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, Ankara, 1, 315-346.
- Özrenk, K., Gündoğdu, M., Kaya, T., Ve Kan, T., 2011. Çatak ve Tatvan Yörelerinde Yetiştirilen Yerel Elma Çeşitlerinin Pomolojik Özellikleri. YYÜ TAR BİL DERG., 21(1):57-63.
- Öztan T., 2006. Mor Havuç, Konsantresi, Şalgam Suyu, Nar Suyu ve Nar Ekşisi Ürünlerinde Antioksidan Aktivitesi Tayini ve Fenolik Madde Profilinin Belirlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Öztürk, A., 2018. 'Granny Smith Challenger' Elma Çeşidinin Biyoaktif İçeriği Üzerine Gölgeleme Uygulamalarının Etkisi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi. 35 (Ek Sayı), 30-37.
- Pellegrini N, Serafini M, Colombi B, Del Rio D, Salvatore S, Bianchi M, Brighenti F., 2003. Total Antioxidant Capacity of Plant Foods, Beverages and Oils Consumed in Italy Assessed by Three Different In Vitro Assays. Journal of Nutrition, 133, 2812-2819.
- Raudone, L., Raudonis, R., Liaudanskas, M., Viskelis, J., Pukalskas, A., ve Janulis, V., 2016. Phenolic Profiles and Contribution of Individual Compounds to Antioxidant Activity of Apple Powders. Journal of Food Science. Vol. 00, Nr. 0, doi: 10.1111/1750-3841.13277.
- Raudone, L., Raudonis, R., Liaudanskas, M., Janulis, V., Viskelis, P., 2017. Phenolic antioxidant profiles in the whole fruit, flesh and peel of apple cultivars grown in Lithuania. Scientia Horticulturae, 216, 186-192.
- Wang H, Cao GH, Prior RL. 1996. Total Antioxidant Capacity of Fruits. J Agric Food Chem, 44: 701-705.
- Wojdyło A, Oszmiański J, Laskowski P., 2008. Polyphenolic Compounds and Antioxidant Activity of New and Old Apple Varieties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56, 6520-6530.
- Wu J, Gao H, Zhao L, Liao X, Chen F, Wang Z and Hu X (2007). Chemical compositional characterization of some apple cultivars. Food Chemistry, 103: 88-93.
- Van der Sluis, A.A., Dekker, M., de Jager, A., Jongen, W.M., 2001. Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple: effect of cultivar, harvest year, and storage conditions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49(8), 3606-3613.

- Vurgun, H., 1 Ünlü, H. M., Aslantaş, R., Keskin, K., Kadıoğlu, Z., Esmek, İ., Öz, M. H., Karadoğan, B., Kalkan, N. N., Pamir, M., Bozbek, Ö., Albayrak, S., Kızılcı, G., 2011. Doğu Anadolu Bölgesi Meyve Genetik Kaynaklarının Araştırılması (2005-2010Yılları Ara Raporu). VI. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, 4-8 Ekim, Şanlıurfa.
- Vurgun, H., 2012. Doğu Anadolu Bölgesi Elma Genotiplerinin Morfolojik Karakterizasyonu, Atatürk Üniversitesi Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Yao, L.H., Jiang, Y.M., Shi, J., Tomas-Barberan, F.A., Datta, N., Singanusong, R., Chen, S.S., 2004. Flavonoids in food and their health benefits. *Plant Foods for Human Nutrition*, 59(3), 113-122.
- Shahidi, F., Naczki, M., 1995. *Food Phenolics*. Technomic Publishing Company Book, 199-225, Lanchester, USA.
- Yıldırım, M., Benzer, F., Çimen, M., Barış, D., Yıldırım, H., Sanyürek, N.K. ve Karakavuk, E., 2019. Isparta'da Yetişen Bazı Elma Çeşitlerinin Meyve Eti, Kabuk ve Çekirdek Yuvasındaki Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesi. *Int. J. Pure Appl. Sci.* 5(1):31-36.



## Production Of Biocomposite Packaging Materials From Fruit Juice Processing Wastes

Seda ERSUS<sup>1</sup>, Arzu YALÇIN MELİKOĞLU<sup>1\*</sup>, Serap CESUR<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** The use of biocomposite packaging materials is nowadays considered as an important issue for overcoming the environmental problems caused by plastic-based packaging materials that is produced from fossil fuels which take centuries to degrade in nature. Biocomposite materials are made up of two components, a polymer matrix and a natural organic reinforcing agent/filling material. In the production of biocomposites, the use of low-cost and widely available waste materials have advantages such as increasing biodegradability and a reduction in weight of the more expensive materials. The pomace resulting from the large quantities of peel, seed, stalks, etc. produced as waste by the fruit juice processing sector, and the polysaccharides such as starch, pectin, cellulose, hemicellulose and lignin derived from this pomace, has the potential to be used as reinforcing agent and/or filling material in the development of biocomposite packaging materials with 10-50% (w/w) addition. In this review, (i) extraction of some of the biopolymers such as pectin and cellulose from the fruit juice processing waste, (ii) production of biocomposite food packaging materials, and (iii) investigation of the effects of reinforcing agents obtained from the fruit juice processing waste on the mechanical, barrier and biodegradation properties of biocomposite materials were summarized.

**Keywords:** Fruit juice waste, pomace, pectin, cellulose, biocomposite film

### Meyve Suyu İşleme Tesisi Atıklarından Biyokompozit Ambalaj Malzemelerinin Üretimi

**ÖZET:** Günümüzde fosil kaynaklardan elde edilen, doğada kendiliğinden yok olması yüzlerce yıl alan plastik esaslı ambalaj atıklarının neden olduğu çevresel sorunların giderilmesinde, biyobozunur özellik gösteren biyokompozit ambalaj malzemelerinin kullanımı önemli bir alternatiftir. Biyokompozit malzeme polimer matris ve doğal organik takviye ajanı/dolgu maddesi olmak üzere iki bileşenden meydana gelmektedir. Özellikle biyokompozit malzemelerin üretiminde, ucuz ve bol olan atıkların kullanımı; maliyet avantajı, biyobozunma davranışı ve daha pahalı malzeme ağırlığında azalma sağlamaktadır. Meyve suyu işleme sanayinde atık olarak yüksek miktarda ortaya çıkan kabuk, çekirdek, sap vb. bileşenleri içeren posanın kendisi ve bu atıklardan elde edilen nişasta, pektin, selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi polisakkaritler biyokompozit ambalaj malzemelerinin geliştirilmesinde takviye ajanı ve/veya dolgu maddesi olarak ağırlıkça %10-50 oranında kullanım potansiyeline sahiptir. Bu derlemede; (i) meyve suyu üretim atıklarında bulunan pektin ve selüloz biyopolimerlerinin üretimi (ii) biyokompozit gıda ambalaj malzemelerinin üretimi, (iii) meyve suyu işletim tesisi atıklarından elde edilen takviye ajanlarının biyokompozit malzemenin mekanik, bariyer ve biyobozunma davranışı üzerine etkileri konusunda bilgi verilmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Meyve suyu atığı, posa, pektin, selüloz, biyokompozit film

<sup>1</sup> Seda ERSUS (Orcid ID: 0000-0003-0475-4099), Arzu YALÇIN MELİKOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-2762-4169), Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

<sup>2</sup> Serap CESUR (Orcid ID: 0000-0001-6581-0854), Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Arzu YALÇIN MELİKOĞLU, e-mail: arzuylalcin@gmail.com

## INTRODUCTION

Agriculture and agricultural-based industries occupy a relatively important place in Turkey's economy and economic development. Turkey, which produces 16.3 million tons of fruit annually, is in the 6<sup>th</sup> place in the world, and also accounting for 3% of total fruit production worldwide (Akdağ, 2011). A large part of the fruit mainly apple, peach, apricot, orange and sour cherry produced in Turkey is processed into juice. The production and processing of pomegranate, tomato, carrot and grape also have an increasing trend recently (Akdağ, 2011; Anonymous, 2011; Aygören et al., 2014).

Solid waste produced during the processing of fruit juice, comprising peel, seed and stalks, etc. is called *pomace*, and the quantity of pomace produced by different fruit can vary between 20-50% w/w. While 25–35% of the input material becomes waste in apple juice production, this ratio is 50% in orange juice production and 20% in grape juice production (Oreopoulou and Tzia, 2007; Djilas et al., 2009; Van et al., 2013). These wastes are generally used as animal feed (Massias et al., 2015). However, it is known that fruit pomace is rich in phenolic compounds and has antioxidant, antiallergic, antiviral and antimicrobial properties (Llorch et al., 2002; Barreca et al., 2014; Denev et al., 2014; Bupesh et al., 2016; Karling et al., 2017; Alison and Simmons, 2018). The extract obtained from these wastes has the potential to be used in the food, cosmetic and pharmaceutical sectors. The current global trend towards the efficient use of natural resources is also supporting sustainable agricultural production and the transformation of agricultural waste into high value added products. In the last 10 years, it has seen increased momentum in studies focusing on the extraction of such natural polymers as pectin and cellulose (Pinheiro et al., 2008; Fishman and Cooke, 2009; Azad et al., 2014; Wang et al., 2016; Szymanska-Chargot et al., 2017). The pomace itself and the biopolymers such as pectin and cellulose that can be obtained from this pomace all have the potential to be used in the development of biocomposite packaging materials. Actually, carrot and apple pomace are rich in cellulose and contain 51.6 and 43.6% cellulose of the dietary fiber (DF) proportion, respectively, while pear pomace contains more pectin (13.4%) than apple pomace (11.7%) (Table 1).

**Table 1.** Proportions of dietary fibers in fruit pomaces (Nawirska and Kwasniewska, 2005)

Pomace	Pectin (%)	Hemicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignin (%)
<b>Apple</b>	11.7	24.4	43.6	20.4
<b>Cherry</b>	1.51	10.7	18.4	69.4
<b>Chokeberry</b>	7.85	33.5	34.6	24.1
<b>Black currant</b>	2.73	25.3	12.0	59.3
<b>Pear</b>	13.4	18.6	34.5	33.5
<b>Carrot</b>	3.88	12.3	51.6	32.2

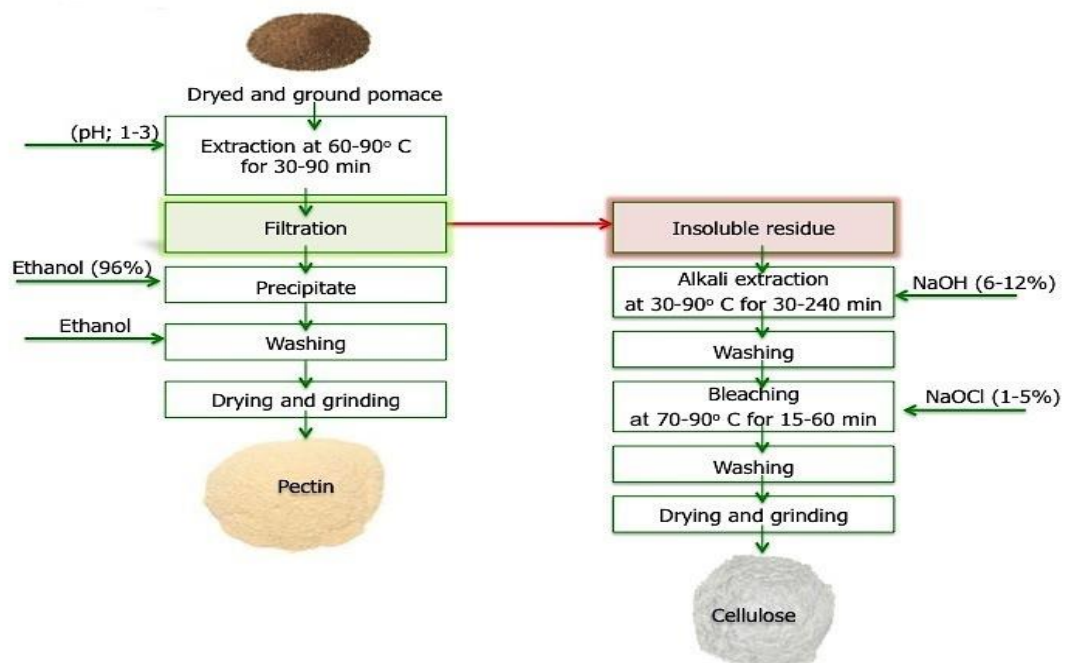
Cellulose and pectin are the most widespread polysaccharide biopolymers in nature and can be obtained from plant sources. Biopolymers, which are environmentally-friendly and renewable polymers can in contrast to synthetic plastics, be biologically degraded by microorganisms such as fungi and bacteria, and be eliminated within a short period in nature by being converted into CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and biomass products (Aruchelvi et al., 2007; Melikoğlu Yalçın et al., 2017). However, biodegradable materials produced from natural polymers have some disadvantages such as lower gas barrier and mechanical properties when compared to synthetic plastics. They also cause some difficulties in processing through traditional production techniques, which limits their usage in the food packaging

industry. But, the production of biocomposites through the modification of synthetic polymers with natural polymers allows for an improvement of the material's mechanical, resistance and barrier properties, while also encouraging biodegradability of the synthetic plastics (Mangiacapra et al., 2006; Okelo et al., 2012; Sumigin et al., 2012; Aigbodion et al., 2013; Gaikwat et al., 2016; Baron et al., 2017; Batori et al., 2017; Ali et al., 2017).

## Extraction of Plant-Based Biopolymers from The Waste of Fruit Juice Processing

### Pectin

Pectin is a natural polysaccharide that is found in the cell walls of plant tissue, between cells and in the central lamella region. Pectin is found in many fruit and vegetables, holding cells together and providing structural resistance. They are constituted of long and linear chain polysaccharides formed by an  $\alpha$ -1,4 bond between D-galacturonic acid units (Cemeroğlu, 2004; Zhang et al., 2013). With its film forming properties, pectin is a polysaccharide that is widely used in the food sector as a thickener, renewable film and coating material, and also in the pharmaceutical sector as a coating and capsule material. The most commonly used raw materials for commercial pectin production are the white layer named *albedo* in citrus fruit and the pomace and peel of apples. The quality of pectin is closely related to the properties of the raw material used. Pectin production is generally based on extraction techniques and drying of the produced pectin gel. In pectin production, granting solubility to the pectin found in the raw material requires treatment for a certain time and temperature in a dilute acid solution, followed by the filtration, precipitation, washing, drying of the extract and grinding steps (Figure 1) (Arslan, 1994; Garna et al., 2007; Baississe et al., 2010; Günkaya et al., 2016).



**Figure 1.** Pectin and cellulose extraction from plant-based materials (Baron et al., 2017; Günkaya et al., 2016; Garna et al., 2007; Szymanska-Chargot et al., 2017; Rodsamran and Sothornvit, 2015)

During the extraction of pectin from the peel and pomace of fruit such as apples, oranges, carrots, pomegranate and grapes that are used in fruit juice production, the pH value, extraction time,

temperature and the acid used in the extraction step are important factors for improving the yield and the capacity of the pectin to form a gel. In general, high pectin yield depending on the type of the fruit can be achieved at low pH values and high extraction temperature and time (Miceli-Garcia, 2014; Kar and Aslan, 1999). Depending on the degree of esterification of the carboxyl groups on the pectin molecules, pectins are classified as either high methoxyl or low methoxyl. Low methoxyl pectins with less than 50% esterification exhibit gelling in the presence of calcium, while high methoxyl pectins with more than 50% esterification exhibit gelling in environment with acid and sugars (Sharma et al., 2006).

Scabio et al. (2007) determined a pectin yield of 9.05g 100g<sup>-1</sup> dry pomace and with an esterification degree of 74.39%, resulting in a high methoxyl pectin in a pectin extraction carried out via a 20 min treatment in an 50 mM HNO<sub>3</sub> solution at 80 °C from apple pomace. Twari et al. (2017), investigated the effect of pH value on pectin yield and the degree of esterification during pectin extraction from sun dried orange peel. Extraction in a citric acid solution with a pH value ranged between 1 and 2.5 caused different extraction yields where the samples treated with lower pH values (pH=1) provided a higher yield pectin extraction. In another study, carrot pomace treated for 30-150 min at a pH value of 0.5-2.5 and a temperature of 50-90 °C resulted in a pectin yield ranged from 5 to 15.2%, while the degree of pectin esterification was found as low methoxyl pectin (22.1-51.8%) (Jafari et al., 2016).

### Cellulose

Cellulose is the most widely found biopolymer in plant world and is a fundamental component of the plant cell wall. Together with hemicellulose and lignin, cellulose are found in the cell walls of woody plants and are referred collectively as lignocellulosic substances. Cellulose is a linear homopolymer composed of D-glucofuranose units linked with β-1,4-glycosidic bonds. It has a low-cost, high resistant, high thermal resistance and it is environmentally-friendly polymer that can be effectively broken down by many microorganisms (Sampath et al., 2016; Johar et al., 2012; Anwar et al., 2014).

The extraction of cellulose from plant tissue is performed through an extraction system consisting of series of consecutive steps such as (i) pre-treatment, (ii) removal of pectin, (iii) removal of hemicellulose and lignin through alkali treatment, and also (iv) removal of remaining lignin through bleaching, resulting in pure cellulose (Figure 1) (Szymanska-Chargot et al., 2017; Rodsamran and Sothornvit 2015). In literature dealing with the extraction of cellulose from carrot, tomato, cucumber and apple pomace, the cellulose yields were reported as 10.01±0.20, 8.6±0.34, 16.13±0.90 and 8.81±0.51 g 100g<sup>-1</sup> dry pomace, respectively (Szymanska-Chargot et al., 2017).

### Biocomposite Packaging Materials

Packaging, which is the widely used in the food industry, is a coordinated system with a multidisciplinary structure that allows the product to be protected, preserved, stored and transported until it reaches the consumer, and also enables it to be sold and to communicate with the consumer. In fact, the delivery to consumers of such rapidly spoiling foods such as meat, milk, fruit and vegetables is made possible through the protective and storage function of packages with other food processes (Kocamanlar, 2009; Arıkan, 2010).

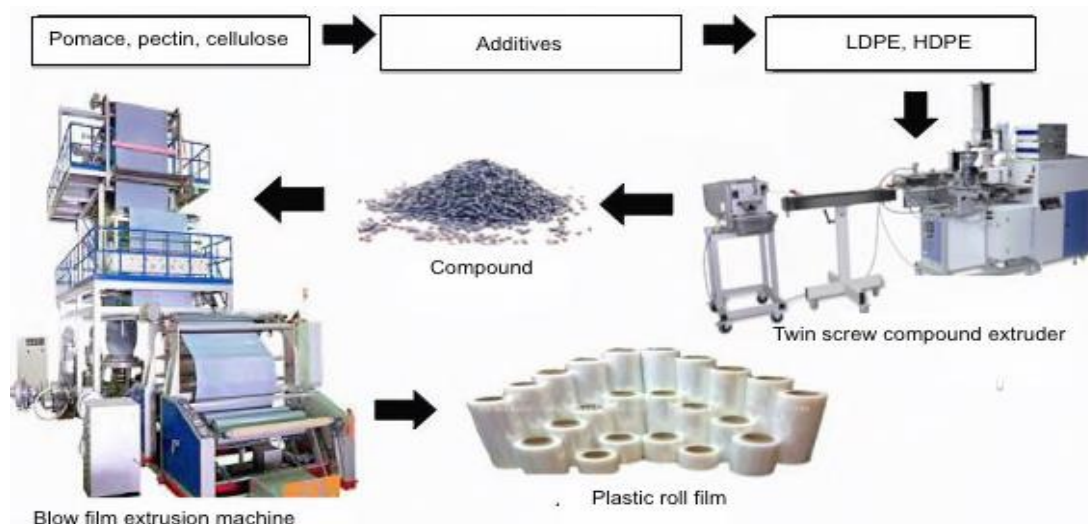
The selection of packaging materials for foods involves the consideration of parameters such as (i) the respiration rate of the fresh food (fruits and vegetables), (ii) the planned shelf life, (iii) the oxygen and water vapor permeability of the packaging material, (iv) mechanical properties and (v)

cost. In this context, synthetic plastics obtained from petroleum derivative fossil fuels such as PE, PP, PVC, PET, PS etc. are widely preferred in the packaging of food materials, owing largely to their (i) inertness, (ii) resistance to microorganisms, (iii) ability to act as a barrier to gases, (iv) ease of shaping/molding and their ability to retain shape for long periods, and (v) low cost. However, after completing their service life, plastic-based packages form significant amounts of waste that lead to environmental and economic problems (Mangaraj et al., 2009; Shin and Selke, 2014; Lima et al., 2018). Furthermore, the selection process for suitable packaging materials according to respiration rate and the quality characteristics of the food materials generally lead to the preparation of polymers with different matrices and many layered combinations of these, which in turn limits the recyclability of these materials. Efforts to resolve the environmental problems caused by plastic-based packaging waste, which have today reached global proportions, has given momentum to studies aimed at producing biocomposite packaging materials with biodegradable properties.

The goal of producing biocomposites is to enhance the mechanical, resistance and barrier properties of the material, while also encouraging its biodegradability. Hence, it becomes necessary to take into account some factors such as the appropriate matrix and reinforcing agent, the production technique, and the resistance properties of the components. Organic reinforcing agents are described as environmentally friendly owing to their renewability, biodegradability and ability to ensure energy resaving when burned. Furthermore, by combining the positive features of natural materials and the synthetic polymers that compose them, biocomposites have the potential to provide even more positive results. In the development of such high added value products as biocomposite packaging materials can be obtained from agricultural waste represent a cost advantage, biodegradability and a reduction in the weight of the more expensive material (Ali et al., 2017; Makhijani et al., 2015; Aigbodion et al., 2013; Thakur et al., 2010). Encouraging biodegradability to polymers through the addition of organic additives and/or filling materials is important because it (i) helps to reduce the environmental pollution caused by the packaging wastes that do not degrade in nature, (ii) allows the design of packaging materials that does not pose a threat to food safety, (iii) provides a solution for the disposal of the agricultural waste by opening up a new area of use with high added value, and (iv) contributes to sustainable development.

The production of biocomposite packaging materials is performed mainly through two methods, being the solvent casting and the extrusion techniques. The solvent casting technique is based on the principle of (i) dissolving the polymer in a suitable solvent, (ii) adding a natural organic reinforcing agent/filling material, plasticizing, cross-linking, gelling etc. additives to the solution, (iii) casting the solution on the fixed surface and (iv) removing the solvent to obtain a film (Siemann, 2005). The extrusion technique, on the other hand, is based on the principle of first transferring the polymeric material and addition of natural organic reinforcing agent/filling material to the feeding unit of a single or twin screw extrusion machine, after which it is turned into a molten state under a certain pressure and temperature (Tadmor and Gogos, 2006). The extrusion technique is preferred by the packaging industry for the industrial level production and in the manufacturing of plastic based packaging materials. The extrusion process maintains homogenous distribution of the film thickness with the rapid and serial production and has the ability to produce film to the desired dimensions and the preparation of the film surface for pressure through corona application; and its economizing on workforce needs through automation. Figure 2 shows a production diagram of biocomposite packaging materials through the extrusion technique.





**Figure 2.** The biocomposite packaging material production by the extrusion technique

During the extrusion process, various additives, such as plasticizers, compatibilizers and cross-linking agents are used to ensure the homogenous distribution of organic filling substances within the polymer matrix. In fact, to improve the processability of organic filling materials that cannot readily mix with non-water-based systems due to their strong hydrogen bonds and polarity, various additives are used, such as maleic anhydride, dicumyl peroxide, polyethylene glycol (PEG) and glycerol (Aimin and Chao, 2003; Yang et al., 2007; Bengtsson et al., 2007).

#### Attributes of Biocomposite Packaging Materials

Studies have determined that the usage of dried ingredients from the wastes of fruit juice processing has great potential in biocomposite material production. The pomace and the extracted biopolymers such as pectin and cellulose from it can be used to produce biocomposite packaging materials. These biomaterials affect the barrier and mechanical properties where encourages the biodegradability and active properties of the synthetic plastics (Okelo et al., 2012; Sumigin et al., 2012; Aigbodion et al., 2013; Gaikwat et al., 2016; Baron et al., 2017; Batori et al., 2017; Ali et al., 2017).

Gaikwad et al. (2016) produced biocomposite films containing PVA and apple pomace powder (AP) (1, 5, 10, 30%) by solvent casting technique, and investigated the mechanical, gas barrier and active properties of the biocomposite product. It was found that an increase in apple pomace concentration led to an increase in the oxygen permeability of the biocomposite material, along with a decrease in its tensile strength. Also despite to apple pomace's high phenolic content (12.3 mg GAE g<sup>-1</sup> dry weight) and antioxidant activity (DPPH scavenging activity of 70%), it was fairly effective in granting the resulting biocomposite material with antioxidant properties where the antioxidant activity increased with increasing concentration of apple pomace in biocomposite matrix. In a PVA/AP biocomposite material containing 30% apple pomace, the total quantity of phenolic substances and the DPPH scavenging activity were determined as 7.9 mg GAE g<sup>-1</sup> dry weight and 39.8%, respectively. For investigating the thermal properties of LDPE/cellulose materials, Sumigin et al. (2012) was used twin screw extruder for production of a biocomposite containing commercial cellulose at ratios of 2, 5 and 10%. The increase in cellulose concentrations in biocomposite materials did not change the melting temperature ( $T_m$ ) of the LDPE/cellulose composite, while its crystallization peak were found to be 61–62, 98 °C and melting peak at 110–111 °C. The crystallization of the biocomposite material is decreased according to LDPE.

Baron et al. (2017) is also isolated pectin from orange peel and blended it with chitosan in different concentrations to form a biocomposite by solvent casting technique. Glycerol was used as plasticizing agent in the production of the biopolymeric material. The increase in the concentration of pectin had showed an effect on the moisture and water solubility of the packaging film significantly ( $P < 0.05$ ). It was also determined that the increase in pectin concentration in chitosan and pectin blend decreased the tensile strength of the material (MPa), while increased its elongation at break (%).

Batori et al. (2017) studied the mechanical properties of a biofilm obtained from orange-peel waste by solvent casting technique, and determined that the tensile strength (MPa) of the biofilm was close to that of synthetic plastics (LDPE, HDPE, PP), while its elongation (%) was relatively lower than synthetic plastics. In another study, orange peel waste was added to a HDPE matrix as a reinforcing agent at ratios of 5–25% (w/w) to form a biocomposite material. The researchers determined that the tensile and bending strengths of biocomposite materials were increased with the increase in orange peel concentration (Aigbodion et al., 2013).

Ali et al. (2017) blended cellulose fibers obtained from pineapple peel with LDPE in a twin screw extruder to obtain a biocomposite material, the biodegradability of the material were measured by burying the material in garden soil for 6 months. The researchers reported that a concentration-dependent loss of weight occurred in samples containing 30–50% pineapple peel fibers, which they attributed to the consumption and breaking-down of polymer chains by soil microorganisms. In another biodegradability study of biocomposite materials prepared HDPE/cellulose (%5-20 w/w) blends were kept in soil for 182 days under controlled conditions (25–27 °C, 60–70% RH and pH 6.4–6.6) and after 100<sup>th</sup> days, degradation rate is increased (Okelo, 2012).

## CONCLUSIONS

Studies results have demonstrated the high potential usage of the fruit juice processing waste in the development of biocomposite packaging materials. It has been determined that the use of fruit juice waste as reinforcing agents is fairly effective in encouraging biodegradability of synthetic plastics, which normally take centuries to degrade in nature. Moreover, the biodegradation process depends on the concentration of the natural organic reinforcing agent/filling material in biocomposites. In the production of biocomposite materials, increasing the concentration of organic wastes has been shown negatively effect on the mechanical properties, where they lead to increase the oxygen permeability. The usage of the fruit juice processing wastes in the production of biocomposite packaging materials will not only enable the acquisition of high added value products from these wastes, but also have a potential to give active and biodegradable properties to synthetic plastics, and overcome the environmental and economic problems related to synthetic plastics. Due to the environmental problems caused by plastic-based packaging materials, many European countries has limitations to their use, while also enacting laws that promote the use of bio-based packaging materials with biodegradable properties. Hence, the usage of fruit juice processing wastes in the packaging industry will not only support the development of biodegradable and environmentally based packaging materials with bio-based content, but also help in fulfilling the legal requirements related to exports.

## ACKNOWLEDGMENT

This study was demonstrated as oral presentation at the International Agriculture, Forest, Food Sciences and Technology Conference (ICAFOF, 15-17 May 2017, Cappadocia / Turkey).

## REFERENCES

- Aigbodion VS, Atuanya CU, Igori EA, Ihom P, 2013. Development of High-Density Polyethylene/Orange Peels Particulate Bio-Composite. *Gazi University Journal of Science*, 26 (1):107-117.
- Akdağ E, 2011. Türkiye meyve suyu vb. ürünler sanayi raporu. Meyve Suyu Endüstrisi Derneği (MEYED), İstanbul.
- Aimin Z, Chao L, 2003. Short Communication Chemical Initiation Mechanism of Maleic Anhydride Grafted onto Styrene-butadiene-styrene Block Copolymer. *European Polymer Journal*, 39: 1291– 1295.
- Ali RR, Rahman WA, Kasmainsi RM, Ibrahim N, Hasbullah H, Sadikin AN, Asli UA, Abouzari E, 2017. Pineapple Peel Fibre Biocomposite: Characterisation and Biodegradation Studies. *Chemical engineering transactions*, 56: 1333-1338.
- Allison BJ, Simmons CW, 2018. Obtaining Multiple Coproducts from Red Grape Pomace via Anthocyanin Extraction and Biogas Production. *J. Agric. Food Chem.*, 66: 8045–8053.
- Anonymous, 2011. Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı, Meyve suyu sektör raporu <http://baka.org.tr/uploads/1303486551MEYVE-SUYU-KATALOG--TURKCE-SON.pdf>. (Date of access: 15 February 2019).
- Anwar Z, Gulfrac M, Irshad M, 2014. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7: 163-173.
- Arutchelvi J, Sudhakar M, Arkatkar A, Doble M, Bhaduri S, Uppare VP, 2007. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. *Indian Journal of Biotechnology*, 7: 9- 22.
- Arıkan A, 2010. Gıda ambalaj malzemeleri. *Ambalaj Bülteni*, Temmuz-Ağustos, 32-35.
- Arslan N, 1994. Pektinin fizikokimyasal özellikleri, üretimi ve gıdalarda kullanımı. *GIDA*, 19(3): 187-192.
- Aygören E, Sancak AZ, Akdağ E, Demirtaş M, Dönmez D, Sancak K, Demir A, 2014. Türkiye’de meyve suyu üretim sektörü. XI. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 3-5 Eylül, Samsun.
- Azad AKM, Ali MA, Akter S, Rahman D, Ahmed M, 2014. Isolation and characterization of pectin extracted from lemon pomace during ripening. *Journal of Food and Nutrition Sciences*, 2(2): 30-35.
- Baïssisse S, Ghannem H, Fahloul D, Lekbir A, 2010. Comparison of Structure and Emulsifying Activity of Pectin Extracted from Apple Pomace and Apricot Pomace. *World Journal of Dairy & Food Sciences*, 5(1).
- Baron RC, Perez LL, Salcedo JM, Cordoba LP, Sobral PJA, 2017. Production and characterization of films based on blends of chitosan from blue crab (*Callinectes sapidus*) waste and pectin from Orange (*Citrus sinensis* Osbeck) peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98: 676–683.
- Batori V, Jabbari M, Akesson D, Lennartsson PR, Taherzadeh MJ, Zamani A, 2017. Production of Pectin-Cellulose Biofilms: A New Approach for Citrus Waste Recycling. *International Journal of Polymer Science*, 9p.
- Barreca D, Bellocco E, Laganà G, Ginestra G, Bisignano C, 2014. Biochemical and antimicrobial activity of phloretin and its glycosylated derivatives present in apple and kumquat. *Food Chem*, 160: 292–297.
- Bengtsson M, Le Bailiff M, Oksman K, 2007. Extrusion and Mechanical Properties of Highly Filled Cellulose Fibre- Polypropylene Composite. *Applied Science and Manufacturing Composites*, 38: 1922-1931.
- Bupesh G, Vijaykumar TS, Manivannan S, Beerammal M, Manikandan M, 2016. Identification of Secondary Metabolites, Antimicrobial and Antioxidant Activity of Grape Fruit (*Vitis vinifera*) Skin Extract. *Diabetes Obes Int. J.*, 1(1):1-6.
- Cemeroğlu, 2004. Meyve ve Sebze işleme Teknolojisi, Başkent Klîşe Matbaacılık, 670s, Ankara.
- Denev P, Kratchanova M, Ciz M, Lojek A, Vasicek O, Nedelcheva P, 2014. Biological activities of selected polyphenol-rich fruits related to immunity and gastrointestinal health. *Food Chem*, 157: 37–44.
- Djilas S, Čanadanović J, Četković BG, 2009. By-products of fruits processing as a source of phytochemicals. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 15(4): 191- 202.
- Fishman ML, Cooke PH, 2009. The structure of high-methoxyl sugar acid gels of citrus pectin as determined by AFM. *Carbohydrate Research*, 344(14): 1792-1797.

- Gaikwad KK, Lee JY, Lee YS, 2016. Development of polyvinyl alcohol and apple pomace bio-composite film with antioxidant properties for active food packaging application. *J. Food Sci. Technol.*, 53(3): 1608–1619.
- Garna H, Mabon N, Robert C, Cornet C, Nott K, Legros H, Wathelet B, Paquot M, 2007. Effect of extraction conditions on the yield and purity of apple pomace pectin precipitated but not washed by alcohol. *Journal of Food Science*, 72:C1-C9.
- Günkaya Z, Demirel R, Banar M, 2016. Portakal kabuğu atıklarından üretilen biyokompozit ambalaj filminin aflatoksinlere karşı etkisinin incelenmesi. *Pamukkale Univ. Muh. Bilim Derg.*, 22(6): 513-519.
- Jafari F, Khodaiyan F, Kiani H, Hosseini SS, 2016. Pectin from carrot pomace: Optimization of extraction and physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 157: 1315-1322.
- Johar N, Ahmad I, Dufresne A, 2012. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1): 93–99.
- Kocamanlar E., 2009. Ambalaj ve fonksiyonları. *Ambalaj Bülteni*, Eylül-Ekim, 2009.
- Kar F, Arslan N, 1999. Characterization of Orange Peel Pectin and Effect of Sugars, L-ascorbic acid, Ammonium Persulfate, Salts on Viscosity of Orange Peel Pectin Solutions. *Carbohydrate Polymers*, 40: 285-291.
- Karling M, Bicas TC, Lima VA, Oldoni TL, 2017. Grape and Apple Pomaces from Southern Brazil: Valorization of By-Products through Investigation of Their Antioxidant Potential. *J. Braz. Chem. Soc.*, 28 (10):1857-1865.
- Lee M, 2009. Solution-casting of Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Multiblock Copolymer Films for Proton Exchange Membranes. Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy thesis (Printed).
- Lima EMB, L AM, Mungiata APS, Santos NRR, Preira ICS, Neves TTM, Gonçalves LFC, Moreira APD, Middea A, Neuman R, Tavares MIB, Oleveira RN, 2018. Poly(lactic acid) biocomposites with mango waste and organo-montmorillonite for packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, 1-11.
- Liu S, Yu T, Wu Y, Li W, Li B, 2014. Evolution of cellulose into flexible conductive green electronics: A smart strategy to fabricate sustainable electrodes for supercapacitors. *RSC Advances*, 4(64): 34134–34143.
- Llorch R, Espin JC, Tomas-Barberan FA, Ferreres F, 2002. Artichoke (*Cynara scolymus* L.) Byproducts as a Potential Source of Health-Promoting Antioxidant Phenolics. *J. Agric. Food Chem.*, 50: 3458–3464.
- Makhijani K, Kumar R, Sharma S, 2015. Biodegradability of Blended Polymers: A Comparison of Various Properties. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45:1801–1825.
- Mangaraj S, Goswami TK, Mahajan PV, 2009. Applications of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables: A Review. *Food Eng Rev.*, 1:133–158.
- Mangiacapra P, Gorrasi G, Sorrentino A, Vittoria V, 2006. Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites. *Carbohydrate Polymers*, 64: 516 – 523.
- Massias A, Boisard S, Baccaunaud M, Calderon FL, Subra-Paternault P, 2015. Recovery of phenolics from apple peels using CO<sub>2</sub> + ethanol extraction: kinetics and antioxidant activity of extracts. *J Supercrit Fluids*, 98:172–182.
- Melikoğlu Yalçın A, Aytas BE, Cesur S, Bilek S, 2017. Polioleninlerin bozunma, biyobozunma mekanizmaları ve çevresel etkileri. *Çevre Bilim ve Teknolojisi* 2(1): 1-25.
- Miceli-Garcia LG, 2014. Pectin from apple pomace: extraction, characterization, and utilization in encapsulating alpha-tocopherol acetate. University of Nebraska - Lincoln, Food Science and Technology Department, Master Thesis(Printed).
- Nawirska A, Kwasniewska M, 2005. Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing waste. *Food Chem.*, 91: 221–225.
- Okelo AP, 2012. Mechanical, thermal, diffusion and degradation properties of high density polyethylene and cellulose blends. Kenyatta University, Master of science Thesis(Printed).



- Oreopoulou V, Tzia C, 2007. Utilization of plant by-products for the recovery of proteins, dietary fibers, antioxidants, and colorants, In V. Oreopoulou, & W. Russ (Eds.), Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry., Vol. 3. , pp. 209-232, New York.
- Pinheiro ER, Silva MDA, Gonzaga LV, Amante ER, Amboni MMC, 2008. Optimization of Extraction of High-Ester Pectin from Passion Fruit Peel (*Passiflora edulis Flavicarpa*) with Citric Acid by using Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, 99: 5561–5566.
- Ray SS, Okamoto M, 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28: 1539–1641.
- Rodsamran P, Sothornvit R, 2015. Renewable cellulose source: isolation and characterisation of cellulose from rice stubble residues. *International Journal of Food Science and Technology*, 50; 1953–1959.
- Sampath UGTM, Ching YC; Chuah CH; Sabariah JJ; Lin PC, 2016. Fabrication of Porous Materials from Natural/Synthetic Biopolymers and Their Composites. *Materials*, 9: 991.
- Scabio A, Fertonani HCR, Schemin MHC, Petkowicz CL, Carneiro EBB, Nogueira A, Wosiacki G, 2007. A Model for Pectin Extraction from Apple Pomace. *Brazilian Journal of Food Technology*, 259-265.
- Sharma BR, Naresh L, Dhuldhoya NC, Merchant SU, Merchant UC, 2006. An overview on pectin. *Times Food Processing Journal*, 44-51.
- Shin J, Selke SEM, 2014. Food packaging, *Food Processing: Principles and Applications*, Second Edition. Edited by Stephanie Clark, Stephanie Jung, and Buddhi Lamsal. © 2014 John Wiley & Sons, Ltd. Published 2014 by John Wiley & Sons, Ltd.
- Siemann U, 2005. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. *Progr Colloid Polym Sci.*, 130: 1–14.
- Šumigin D, Tarasova E, Krumme A, Viikna A, 2012. Influence of cellulose content on thermal properties of poly(lactic) acid/cellulose and low-density polyethylene/cellulose composites. *Proc. Est. Acad. Sci.*, 61(3): 237-244.
- Szymanska-Chargot M, Chylinska M, Gdula K, Koziol A, Zdunek A, 2017. Isolation and Characterization of Cellulose from Different Fruit and Vegetable Pomaces. *Polymers*, 9(10): 2-16.
- Tadmor Z, Gogos CG, 2006. *Principles of Polymer Processing*, Wiley-Interscience, New York.
- Thakur VK, Singha AS, Mehta JK, 2010. Renewable resource based green polymer composite: analysis and charecterization. *Int J. Anal Ch.*, 15(3): 137-146.
- Twari AK, Saha SN, Yadav VP, Upadhyay UK, Katiyar D, Mishra T, 2017. Extraction and Characterization of Pectin from Orange Peels. *International Journal of Biotechnology and Biochemistry*, 13(1): 39-47.
- Van JS, Gama R, Morrison D, Swart S, Pletschke BI, 2013. Food processing waste: problems, current management and prospects for utilisation of the lignocellulose component through enzyme synergistic degradation. *Renew Sust Energ*, 26: 521–531.
- Wang X, Chen Q, Lü X, 2016. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*, 38: 129-137.
- Yang HS, Kim HJ, Park HJ, Lee BJ, Hwang TS, 2007. Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites. *Comp. Struct.*, 77: 45-55.
- Zhang LF, Ye XQ, Ding T, Sun XY, Xu YT, Liu DH, 2013. Ultrasound effects on the degradation kinetics, structure and rheological properties of apple pectin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20: 222-231.



## Türkiye’de Gıda Endüstrisinde Gıda güvenliği ve Denetimlerin Rolü: Iğdır İli Örneği

Mehmet BEYKAYA<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Gıda endüstrisi hem ülke ekonomisi hem de insanımızın yeterli gıdaya erişimi bakımından, gıda güvenliği ise gıda endüstrisinin sürdürülebilirliği, beslenme ve tüketici sağlığı açısından önem arz etmektedir. Gıda güvenliğinin sağlanmasında bir araç olan gıda denetimleri; işletmelerin gıda güvenliği sistemlerini değerlendirmeyi, gıda güvenliği ve kalite standartlarına ilişkin sertifikaları kontrol etmeyi amaçlar. Ayrıca gıda denetimleri, gıda işletmelerindeki işleyiş ve prosesi gözden geçirmek, yasal uygunluğu takip etmek, tüketicilerin kaliteli, güvenilir gıda teminini sağlamak hedefiyle yılda bir veya birden fazla sayıda yapılmaktadır. Son zamanlarda tüketiciler, gıda güvenliği ve kalite konularına daha duyarlıdır. Özellikle gıda sektöründe yaşanan olumsuz tecrübeler, kamu kontrolünde gıdanın güvenliği ve kalitesi konularında çeşitli standartların gelişmesini sağlamıştır. Bu standartların etkinliği, gıda denetçilerinin bilgi, beceri, yetkinliği ve standartların uygulama yöntemine bağlıdır. Bu makalede, Türkiye’de gıda endüstrisinde gıda güvenliği ve denetimler hakkında bilgi sunmak, kamu otoritesinin rolünü ortaya koymak, ülkenin gıda mevzuatındaki değişim ve gelişmeleri kronolojik olarak yansıtmak ve Iğdır ilindeki gıda işletmelerinin mevcut durumu, yıllar itibarıyla yapılmış denetim faaliyetleri ve sonuçlarını değerlendirilmek hedeflenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Gıda güvenliği, gıda denetimi, mevzuat

### Role of Food Safety and Inspections in Food Industry in Turkey: Iğdır Province Example

**ABSTRACT:** Food industry is important in terms of both the economy of the country and our people's access to adequate food, while food safety is important for the sustainability of the food industry, nutrition and consumer health. Food inspections, a means of ensuring food safety, aim to evaluate the food safety systems of the enterprises and to check the certificates related to food safety and quality standards. Furthermore, food inspections are carried out annually or more than once a year with the aim of reviewing the operation and process in food enterprises, following the legal compliance, and ensuring the quality and reliable food supply of the consumers. Recently consumers are more sensitive to food safety and quality issues. Particularly, the negative experiences in the food sector have led to the development of various standards in food safety and quality in public control. The effectiveness of these standards depends on the knowledge, skills, competence of food auditors and the method of implementation of standards. In this article, we provide information about food safety and control in the food industry in Turkey, reveals the role of public authorities, to reflect the country's food legislation progression chronologically and The current status of the food enterprises in Iğdır province, the audit activities and the results of the years were aimed to be evaluated.

**Keywords:** Food safety, food Inspection, regulations

<sup>1</sup> Mehmet BEYKAYA(Orcid ID: 0000-0003-2594-5011), Iğdır Üniversitesi, Turizm Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Iğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet BEYKAYA, e-mail: mb-kaya@hotmail.com

## GİRİŞ

Beslenme, insan ihtiyaçları içerisinde, büyümek, gelişmek, sağlıklı ve değer üretecek bir hayat için lazım olan tüm besin öğelerinin vücuda alınmasıdır (Baysal, 1995). Yeterli ve dengeli beslenmesi olmayan bir toplumda sağlıktan, iş görebilir güçte yaşamaktan söz etmek ayrıca ekonomik ve sosyal refah artışının olmasını beklemek son derece zordur. Yeterli ve dengeli beslenme yalnızca vatandaşların yaşamları için değil bütün toplumların gelişebilmesi için olması gereken en önemli faktörlerin başında gelir.

Arz güvenliği olmayan bireylerin ve/veya toplumların verim sağlamaları ve gereği gibi üretebilmeleri neredeyse imkânsızdır. Yeterli ve dengeli beslenme zihnin gelişimini ve iş verimine olumlu katkıları, yaşamda ümidin yükselmesini, sağlıkta riskin azalmasını hedeflemiş, tüketicilerin de daha çok tüketmek yerine yeterli ve dengeli tüketmek anlayışını benimsemelerine yol açmıştır.

Gıdaya ilişkin bir başka esas problem gıda güvenliğinin yeterli olmayışıdır. Gıdada riskler, teknolojik gelişmelerle ilişkili olarak, çevre kirliliği, değişen tüketim alışkanlığı, eğitim durumu, düşük gelir düzeyi, üretim yerlerinde fiziki alt yapının yetersizliği, mevzuat eksiklikleri, denetimdeki uygulama hataları ve nüfusun artması gibi sebeplerle bir artış içerisinde (Giray ve Soysal, 2007).

“Denetim” kelimesi, işitme anlamına gelen Latince “**auditus**” kelimesinden gelir. Denetim prosedürü genellikle bir standarda uyumu doğrulamak için dokümantasyon incelemesi, kontrol ve ilgisiyle gerekli görüşmelerin yapılmasını içerir. Geleneksel denetimler, işletmelerin fiziksel yapısını, prosesi ve temizlik durumunu görsel olarak değerlendirir ancak bunlar her zaman genel değerlendirmede en iyi göstergeler olmayabilir. Yeni denetim anlayışı, hammaddenin hazırlık aşamasından sevkiyata kadar olan tüm üretim sürecinde çok detaylı incelenmeyi içerebilir (Griffith, 2005).

Spesifik olarak, bir gıda güvenliği denetiminde, işletmenin gıda güvenliği süreçleri ve sistemlerinde potansiyel iyileştirme alanlarını belirlemek için işletme hakkında bilgi toplanır. Ayrıca denetimlerin bir başka amacı da, eksiklik bulunan noktaların tespit edilerek düzeltilmesi için gerekenlerin belirlenmesidir (ANZFA, 2001).

Denetimler, şeffaflığı mümkün kılmak ve standartların korunmasını güvence altına almak suretiyle gıda güvenliği standartlarını ve ilgili sertifikaları korumak için çok önemli araçlardır. Bu şeffaflık, tedarik zincirindeki paydaşların işbirliği kapasitesini artırabilir. Güvenlik ve verimliliği artırırken, tedarik zincirinin her bir kesiminde sürekli iyileştirmeyi teşvik eder (GFSR, 2016). Denetimler, uygun gıda güvenliği uygulamalarına uyulduğunu belgelendirme sürecinde önemli bir araçtır (Brun, 2015). Tüm dünyada gıda denetim ve kontrol sistemleri, verimliliği artırmak, insan kaynaklarını rasyonelleştirmek ve risk analizine dayalı yaklaşımlar geliştirmek için değerlendirilmekte ve yeniden düzenlenmektedir (Ababouch, 2000).

## Gıda Güvenliği

Gıda güvenliği kavram olarak, gıdalarda oluşabilecek fiziksel, kimyasal, biyolojik, her türlü riskin elemine edilmesi için gerekli olan bütün önlemler olarak tanımlanır. Ayrıca FAO, WHO ve Codex Alimentarius uzmanlar komisyonu, sağlıklı ve güvenilir gıda üretimi için gıdaların üretim, işleme, muhafaza ve dağıtım esnasında gerekli kurallara uyulması ve önlemlerin alınması olarak da ifade etmiştir. Günümüzde bu tanımlamalar, kontrol ve denetimin etkinliği ve tüketici sağlığını koruyabilme hedefiyle Amerika Birleşik Devleti ve Avrupa Birliği ülkelerinin yer aldığı ülkelerde gıda kontrol otoritelerince “çiftlikten sofraya gıda güvenliği” olarak belirtilir (Artık ve ark., 2013).

Gıda güvenliği, insan sağlığını direkt ilgilendiren, çiftlik ortamından çatala yani sofraya olan zincirde sürekli denetim altında bulundurulması gereken, birçok süreci ve çok değişik uzmanlık

alanlarını içine alan, hem ulusal hem uluslararası boyutta geliştirilmiş standartları ve hukuksal mevzuatı amaç edinen bir konudur (Karaali, 2012).

Gıda güvenliği, gıdada oluşabilecek fiziksel, kimyasal, biyolojik ve tüm zararların elemine edilmesini sağlayacak tedbirlerin bütünüdür. Güvenli gıda kavramına daha spesifik bakıldığında; amacına uygun hazırlanmış fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerinin tüketime uygun olduğu ve besin değerinin korunduğu gıdalar anlaşılmaktadır (Yaralı, 2017).

Ülkemizde, Gıda Güvenliği ve Kalitesinin Denetimi ve Kontrolüne Dair Yönetmelik içeriğinde, gıda güvenliği, gıdalarda olabilecek fiziksel, kimyasal, biyolojik ve tüm zararların elemine edilmesi için gerekli olan önlemler olarak da tanımlanır. Ayrıca, Türkiye Gıda Dernekleri Federasyonu (TGDF) gıda güvenliğini “**sağlıklı ve kusursuz gıda üretimini sağlamak amacıyla gıdaların üretim, işleme, muhafaza ve dağıtımları sırasında gerekli kurallara uyulması ve önlemlerin alınması**” şeklinde de belirtir (TGDF, 2011).

GTHB’nın 2018-2022 stratejik planında stratejik amaçlardan bir tanesi; “**Hammaddelerin elde edildiği ilk aşamadan itibaren her türlü gıda maddesinin ve gıda ile temasta bulunan madde ve malzemelerin üretimi, işlenmesi, muhafazası, depolanması ve pazarlanması aşamalarında uluslararası standartlara uygun olarak gıda güvenliğini temin etmek ve tüketici sağlığını en üst seviyede korumak amaçlanmaktadır**” olarak ifade edilir.

Dünyada gıda kaynaklı ortaya çıkan rahatsızlıkların ve salgın hastalıkların büyük çoğunluğu küçük restoranlarda, kafeteryalarda, evlerde ya da otellerde gıdaların hazırlanma, işleme, pişirme, depolanma, koşullarında gıdanın her türlü prosedürlerine gerektiği şekilde riayet edilmemesinden ortaya çıktığı bilinmektedir (Motarjemi ve Käferstein, 1999; Baş ve ark., 2006; Başer ve ark., 2016).

Gıdalarda, mikroorganizmalarca üretilen toksinlerin vücuda girmesiyle gıda intoksikasyonlarına, patojen mikroorganizmaların gıdalla vücuda girmesi de gıda enfeksiyonlarına sebep olmaktadır. İnsanlarda meydana gelen enfeksiyon veya intoksikasyon durumu gıda zehirlenmesi olarak tanımlanır. Bakteri, küf, virüs, maya, parazit, hayvan, bitki, fiziksel ve kimyasal maddeyle bulaşı olmuş gıdaların tüketimiyle meydana gelen hastalıklar gıda kaynaklı hastalıklar olarak tanımlanır (Donald, 1998; Ayhan, 2013).

Gıda güvenliğinde 4 temel prensip mevcuttur. Bu prensipler; gıdalarda sağlığa uygun olamayan ve istenmeyen etkenlerin bulaşmasını önlemek, bu etkenlerin uzaklaştırılmasını sağlamak (eliminasyon), zararlıların çoğalması ve yayılmasının durdurulması (inhibisyon) ve uygun yöntemler öncülüğünde etkisiz kılınmasıdır (Tayar, 2014).

Daha önceki dönemlerde gıda güvenliği ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde; tüketicilerin gıda güvenliğinin önemini belli oranda kavradıklarını, gıda satın alırken, kalitesine, üretim tarihi ve son kullanma tarihlerini kontrol ettiklerini, hijyene önem verdiklerini ve gıdadan bulaşan hastalıklara duyarlı oldukları tespit edilmiştir (Çınar ve Özer, 1999; Budak ve Çiçek, 2002; Köksal ve ark., 2003; Knight ve ark., 2003; Şanlıer, 2005; Türk İncel, 2005; Patron, 2006; Topuzoğlu ve ark., 2007; Kaptan, 2007; Kılıç, 2008; Kılıçalp, 2011).

FAO tarafından 2003 yılında yayınlanan raporda “**Gıda güvenliği, akut veya kronik olarak tüketici sağlığına zarar verebilecek tehlikeler bütünü**” şeklinde belirtilmiştir (FAO, 2003).

Uluslararası Gıda Güvenliği Üst Düzey Forumu 2007 yılı oturumunda ise gıda güvenliği sağlanmasının kamu otoritesinin bir sorumluluğunda olması gerektiği, ancak gıda güvenliğinde politika oluşturmak kamu otoritesinin yanı sıra uluslararası kuruluşlar, üretici ve tüketicilerin beraber hareket etmesi gerekliliği belirtilmiştir. Gıda güvenliği bir haktır. Bu haklar, tüketiciler ihtiyacı olan gıdaya devamlı ulaşma, güvenli gıdaya yönelik bilgi alma, beslenme için uygun çevre koşullarında bulunma,

tüketici eğitim hizmetinden faydalanma ve gıdaya yönelik problemleri aktarma olarak sıralanabilir (Halaç, 2002).

### Gıda Denetimlerinde Kamu Otoritesinin Rolü

Kamu otoritesi, tüketicilere güvenli ve sağlıklı gıda temini için yol haritası hüviyetinde olan mevzuat düzenlemeleri yapmak ve bu düzenlemeler ışığında sistem kurarak çeşitli mekanizmalar eşliğinde hammaddenin ilk basamağından nihai ürüne kadarki gıda zincirinin her aşamasında kontrol ve izleme görevini ifa etmek zorundadır.

Piyasada pazarlanan gıda ürünlerini denetlemek tüketicilerin sağlığını ve çıkarlarını korumak kamu otoritesinin sorumluluğundadır. Bu durum gıda zincirinin, çiftlikten çatala, yem ve birincil üretim, yiyecek işleme, depolama, nakliye ve perakende satış dâhil tüm yönlerini dikkate alan etkili gıda kontrol sistemlerinin uygulanmasıyla sağlanabilir. Kamu otoritesi, gıda operasyonlarının yerine getirmesi gereken asgari gıda güvenliğini veya pazarlama gereksinimlerini tanımlayan politikaların oluşturulmasını ve mevzuatın uygulanmasını içeren kararları alır.

Kamu otoritesi yine bu gereklilikleri sağlama adına gıda işletmelerini eğitim, denetim ve çeşitli uygulamalarla takip ederek sürekli kontrol altında tutmalıdır. Ulusal gıda denetiminin uygulanması, izleme programlarının oluşturulması ve uygulanan kontrollerin gıda güvenliğini sağlamak için gerçekten yeterli olup olmadığı kamu otoritesi tarafından doğrulaması yapılmalıdır. Tüketicilerin sağlığının ve çıkarlarının en iyi şekilde korunmasını sağlamak için, kamu otoritesi gıda güvenliği konularında ihtiyaç duyulan tüm bilgileri halka açıklaması gerekmektedir (Reilly ve ark., 2009 ).

Gıda güvenliği kontrol sistemlerinin sürekli olarak geliştiği, kamu ve özel standart düzenlemeler arasında oldukça karmaşık bir etkileşim geliştirdiği açıktır. Aynı zamanda, gıda güvenliği düzenlemesi hem ulusal hem de uluslararası olarak bilimsel geçerliliği ve ekonomik etkinliği bakımından yoğun bir şekilde incelenmektedir. Kamu gıda güvenliği düzenlemesi artık gıda işletmelerinin etkili gıda güvenliği kontrollerinin uygulanmasındaki sorumluluğuna önem vermektedir. Ayrıca, gıda işletmeleri, kendilerini rekabet avantajı olan bir konuma yerleştirmek için gıda güvenliği düzenlemelerini kullanmaktadırlar (Henson ve ark., 1999 ).

Tüketicilerin gıda güvenliği konusundaki endişeleri, devlet kurumlarının gıda güvenliği ve kalite düzenlemelerinde daha kuralcı ve proaktif olmadıkları yönündedir. Ancak, sınırlı kamu kaynakları nedeniyle, düzenlemenin uygulanması sonucunda kamu sektörünün bu ölçekte bir görevi yerine getirme kabiliyetinin bir sonucu olarak bir işletmenin ne kadar rekabetçi olabileceği konusunda endişeler dile getirilmektedir. Sonuç olarak, kamu ve özel sektör, daha düşük giderle daha güvenli gıdalar sunmanın çözümü olarak en uygun ortak düzenlemelerin çabası içerisinde olmalıdırlar (Martinez ve ark., 2007).

Etkili ve güvenilir bir gıda güvenliği sistemi, kamu politikası için kritik öneme sahip bir rol olmaya devam etmektedir. Buradaki zorluk, tüketicilerin güvenebileceği güvenli gıda arzı sağlayan bir sistem tasarlarlarken, tüketicilerin çok az marjinal fayda sağlamasıyla sektörün rekabetçiliğini engelleyen katı tedbirlerden kaçınılmasıdır. Gıda işletmelerinin daha güvenli gıda sunmaları için ortak bir pazar, tedarik zinciri ve düzenleyici teşvikler bütünlüğü bulunmalıdır (Hobbs ve ark., 2002).

Gıda güvenliği yasalarının, tüketicilere güvenli gıda sağlamayı amaçladığı açıkça belirtilmiş olsa da, genellikle tek aracı olarak kullanılan devlet düzenlemelerine sıkı sıkıya bağlı kaldıkları ortadadır. Öte yandan, kamu otoritesi gıda güvenliği çalışmalarında, gıda endüstrisini yeterli bir şekilde kontrol etmemesi ve sıklıkla kusurlu gıda maddelerinin tüketicilere ulaşmasını engelleyememesi nedeniyle eleştirilmektedir. Maksimum seviyede bir gıda güvenliği için hazırlanan yasalar ve düzenlemeler değişen gıda güvenliği koşullarına yeterince cevap veremediğinden gerekli tepkilerin verilmesini de geciktirmektedir. Bununla birlikte, kamu otoritesi desteği olmadan, çeşitli gıda kaynaklı hastalıkların

kaynağının belirlenmesi, kusurlu gıdaların toplatılması işletmecilerin sorumlulukların ve hesap verebilirliğin belirlenmesine yönelik çabalar sınırlı olacaktır. Ancak kamu otoritesi, uygunsuz gıdaların tespit edilmesi sürecine yardımcı olmasının yanında ülkelerin işleyen süreçlerinin gerçekte olduğundan daha iyi algısını yansıtmaları ve bir rahatlama duygusu yaratmaları, tüketicilerin gıda seçimlerinde daha az hassasiyet göstermelerine de neden olabilmektedir (Skees ve ark., 2001).

### Türkiye’de Gıda Mevzuatı

Türkiye’de gıda güvenliği mevzuatında, 1930 yılında yayımlanan 1580 Sayılı Belediye Yasası ile ilk adım atılmış ve bugüne kadar farklı düzenlemeler ile bu süreç devam edegelmiştir (Buzbaş, 2010). Yine aynı yıl 1593 Sayılı Umumi Hıfzısıhha Yasası yayımlanmış, bu yasa da gıdaların değerlendirilmesi, denetimleri, yasaklar ve uygulanacak cezalar belirtilmiştir. Umumi Hıfzısıhha Yasası esas alınarak önce 1942 yılında Gıda Nizamnamesi, daha sonra 1952 yılında Gıda Maddeleri Tüzüğü yayımlanmıştır. Gıda Maddeleri Tüzüğünde, gıda maddeleri içeriği ve toplumun sağlığı ile ilgili eşyanın özelliklerinin neler olması gerektiği, hangi koşullarda bozulma, taklit veya tağşiş sayılabileceği tam olarak belirlenmiştir.

Türk Standartları Enstitüsü 1954’de kurularak faaliyette bulunması geçmiş dönemde bu sahadaki önemli bir gereksinimi tamamlamıştır. 1961 yılında yayımlanan 224 Sayılı Yasa ile Gıda Konseyi’nin ülke genelinde bir danışma organı olarak faaliyette bulunması ve sağlık ocaklarının gıda hijyenine yönelik görevleri tanımlanmıştır.

Türkiye, bazı düzenlemelerde uluslararası sahada yapılmış faaliyetleri tam olarak takip edememiş, örneğin Amerika’nın 1972’de uygulamaya aldığı HACCP sistemini ancak 2002 yılında uygulama olanağı bulmuştur. Gıda hijyeni için 1980 yılında yayımlanan Sağlık ve Sosyal Yardım Bakanlığı Gıda Kontrol Hizmetlerini Yürütme Talimatı ve 1995 yılında yayımlanan Gayri Sıhhi Müessese Yönetmeliği bulunmaktadır.

Gıda güvenliğinde gerçekleştirilen diğer önem arz eden adımlar; 1995 yılında 560 sayılı “Gıdaların Üretim, Tüketim ve Denetlenmesine Dair Kanun Hükmünde Kararname” ve 1997 yılında bu kararnameye göre yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, 1998 yılında Gıdaların Üretimi, Tüketimi ve Denetlenmesine Dair Yönetmelik ve 2008 yılında Gıda Güvenliği ve Kalitesinin Denetimi ve Kontrolüne Dair Yönetmelik biçiminde belirtilebilir (Buzbaş, 2010). Bu adımların atılmasıyla beraber, 2000’li yıllarda gıda güvenliği sahasındaki çalışmalar büyük bir ivme kazanmıştır. Tüketiciler, farklı ortamlarda güvenilir gıda tüketebilme hususunda arzularını ifade edebilmiş, kamu otoritesinden gıda güvencesi ve güvenliği politikaları üretmelerini istemişlerdir.

Türkiye’de AB’ye uyum kapsamında, 2004 yılında 5179 sayılı Gıdaların Üretimi, Tüketimi ve Denetlenmesine Dair Kanun Hükmünde Kararnamenin Değiştirilerek Kabulü Hakkında Yasa ve daha sonra 2010 yılında 5996 sayılı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Yasası çıkarılmıştır. Yasada; gıda ve yemde güvenilirliği, halk sağlığını, bitki ve hayvan sağlığı ile hayvan ıslah ve refahını, tüketici ve çevreyi korumak amaçlanmıştır. Bu yasayla gıdada politikalar yeniden ele alınmış ve AB mevzuat uyumu için önemli bir adım atılmıştır.

Sonrasında 2011 yılında Gıda ve Yemin Resmi Kontrollerine Dair Yönetmelik, Gıda İşletmelerinin Kayıt ve Onay İşlemlerine Dair Yönetmelik ve Gıda Hijyeni Yönetmelikleri yayımlanmıştır. 2012 yılında ise Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliği yayınlanmış ve Alo 174 Gıda Hattı gibi tüketici iletişimine yönelik çalışmalar da yapılmıştır. Son dönemlerde gıda güvenliğinde yönetim sistemleri olarak ele alınmış bir hayli çalışma mevcuttur (Erkan ve ark., 2008; Türksoy ve Altınığne, 2008; Bilalis ve ark., 2009; Arvanitoyannis ve Varzakas, 2009; Sekheta ve ark., 2010; Djordjevic ve ark., 2011; Mercan ve Bucak, 2013).



Son dönemlerde gıda işletmelerinin HACCP ve ISO 22000: Gıda Güvenliği Yönetim Sistemlerinin süreç ve uygulanmalarına yönelik konulara yoğunlaştığı da gözlenmektedir.

### Denetim Süreci

Kamu otoritesi, asli görevi olan gıda denetiminde tüketicilerin ihtiyaçlarına cevap verebilecek her türlü tedbiri almak zorundadır. Çünkü yukarıda belirttiğimiz mevzuatlar ölçüsünde, bu bir yasal zorunluluktur.

5996 sayılı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu gıda denetimini, Resmî kontrol olarak, Kanun kapsamında faaliyetlerin bu Kanunun hükümlerine uygunluğunu doğrulamak için, kontrol görevlileri tarafından verilen yetkiye göre yapılan izleme, gözetim, denetim, muayene, karantina, numune alma, analiz ve benzeri kontroller, olarak ifade etmektedir.

Yine aynı Kanunda, Bakanlığın yıllık ve çok yıllık ulusal kontrol planlarını hazırlayıp, belirlenen canlı hayvan ve hayvansal ürünler ile diğer ürünlerde, katkı, kalıntı, bulaşan veya istenmeyen maddeler için izleme programları hazırlar, uygular ayrıca yılsonlarında kontrollere özgü yıllık rapor düzenlenmesi gerektiği belirtmektedir. (Anonim, 2019).

Gıda güvenliği denetimleri genelde aşağıda belirtilen adımları izleyerek gerçekleştirilir:

- Planlama
- Yürütme
- Düzeltici ve önleyici faaliyet
- Doğrulama
- Denetim değerlendirmesi (GFSR, 2016 ).

Yerinde denetim faaliyetlerinin planlanması ve hazırlanması denetçiler tarafından yapılmalıdır. Bu faaliyetler, denetimin yapılacağı standardın gereklerine uygun olduğunu doğrulamak için bir denetim planının hazırlanmasını veya işletmenin belgelenmiş gıda güvenliği programının gözden geçirilmesini içermektedir. Büyük ve karmaşık işletmelerin olması durumunda, bir denetim ekibi gereklidir. Bir denetim planı, denetim ekibi üyelerinin uygun şekilde organize edilmesini sağlamaya yardımcı olmalı ve ayrıca işletmelere denetim için zamanlamalar hakkında bir fikir vermelidir. Yerinde yapılan değerlendirmeden önce, denetçi tarafından değerlendirilmenin yapılacağı standardın doğrulanması için işletmenin belgelenmiş gıda güvenliği programının incelenmesi gerekir. Bu, yerinde denetim uygulanmasının gerekip gerekmediğinin bir göstergesi olabilir (ANZFA, 2001 ).

Prosedür ve belgelerin gözden geçirilmesi, denetim sürecine doğrudan dahil olan personel ile görüşülmesi yoluyla bir süreç denetimi gerçekleştirilir. Bir sonraki adımda denetçi, verilen cevapları değerlendirir, tutarlı olup olmadıklarına, belgelenmiş politikalara, amaçlara, prosedürlere ve kayıtlara uygun olup olmadıklarına karar verir. Yanıtların tutarsızlığı, denetçinin bu durumun sebeplerini arayarak tutarsızlıkları destekleyen gerekli kanıtları araştırması anlamına gelir. Bu nedenle, denetimde izlenen adımlar denetim sürecinin önemli bir parçasıdır. Gıda denetçisi, uygunsuzluğu tespit etmek, gıda işletmecisiyle uygunsuzluğa sebep olan argümanları değerlendirmeyi sağlayacak bir yönetim sistemi ve bir standart ile ilişkilendirmeyi amaçlamalıdır (Surak ve Lorca, 2007 ).

Denetimin asıl mesajı, denetim yerine varışla başlayan ve çıkış toplantısı ile biten verilerin toplanmasıdır. Yerinde denetim; denetimin yönetimini, işletme temsilcileriyle toplantı yapmayı, süreç ve sistemde kontrol tedbirlerini anlamayı, bu tedbirlerin etkin bir şekilde çalıştığını doğrulamayı, sonuç ve gözlemlerin ekip üyeleri ile denetlenen yer arasında iletişimini kapsamaktadır (ASQ, 2013).

Günümüzde, teknoloji gıda güvenliği denetimlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Gerekli gıda güvenliği kontrol listelerinin ve kaliteli güvence belgelerinin geçerliliği, büyük miktarda veri yönetimini gerektirir. Ayrıca, bu verilere/belgelere ve bunların analizlerine erişim, yüksek bir gıda güvenliği

düzeyinin sağlandığını kanıtlamak ve başarılı bir denetim için büyük önem taşır. Bir denetim uygulamasında, örneğin bir el terminali kullanılarak kolayca erişilebilen, önceki denetim kayıtları, uygulanan yasal müeyyideler, eğitim sertifikaları ve benzeri istatistikler, veri toplama analizlerinin yönetimi ve arşivlenmesi gibi süreçlere de yardımcı olabilir (Brun, 2015 ).

Belirlenen standartlar, denetimin şeklini ve sonucunu büyük ölçüde etkileyebilir. Ancak, denetim sürecinde çok önemli bir faktör de denetçidir. Bir denetçinin yeterlilik derecesi çok önemlidir ve çeşitli faktörlere bağlı olarak değişebilir. Denetim programlarının geliştirilmesinden ve yönetilmesinden sorumlu personel olan denetçiler yetkinlikleri istenen kriterleri ve gereklilikleri önceden belirlenmelidir (SafeFood 360, 2013 ).

İşletmede yapılan denetim sonrasında işletmenin faaliyet konusu ve prosesin yapısına bağlı olarak belge ve yerinde kontroller sonrasında bir karar verilir. Ürün grubundaki değişkenliğe bağlı olarak yerinde yapılan tetkik ve inceleme sonrasında ilgili yasal mevzuatlar çerçevesinde ya hemen ya da analiz için numune alınarak analiz sonrasındaki değerlere göre işlem tesis edilir.

### Iğdır İlinde Gıda İşletmeleri ve Gıda Denetim Faaliyetleri

**Çizelge 1.** Iğdır İlinde Onay ve Kayıtlı İşletmeler ve Sayıları (TOB, 2019).

Gıda İşletmeleri Sayısı (Nisan 2019)	
Onaya Tabi İşletmelerin Sayısı	Onayını Almış İşletme Sayısı
Süt işleme Tesisi	6
Süt Toplama Merkezi	2
Kırmızı Et Kesimhanesi	1
Et Parçalama ve İşleme Tesisi	2
Yumurta ve Ürünleri	9
Toplam	20
Kayda Tabi İşletmeler	
Üretim Yeri	103
Satış Yeri	513
Toplu Tüketim Yeri	316
Toplam	932

Kayıt ve Onaya tabi toplam 952 gıda işletmesi bulunmaktadır.

Gıda işletmeleri onaylı ve kayıtlı işletmeler olarak ikiye ayrılmaktadır. Onay kapsamındaki işletmeler, Gıda İşletmelerinin Kayıt ve Onay İşlemlerine Dair Yönetmelik Ek 1’ de belirtildiği ve Çizelge 1’de görüldüğü gibi daha çok hayvansal menşeli gıda üreten, işleyen ve takviye gıda üreten işletmelerdir. Kayıt kapsamındaki işletmeler ise onay kapsamı dışındaki bütün gıda işletmeleri olarak tanımlanmaktadır.

Gıda işletmesi faaliyeti yürütmek isteyen müteşebbisler kayıt ve onay kapsamında olan işletmeler için Bakanlığın ilgili taşra birimlerine müracaat ederek kayıt ve onay numarası almaları gerekmektedir.

#### İşletme Kayıt Numarası

TR-İl Trafik Kodu-K-Kayıt numarası(Altı Hane)

Örnek: TR-76-K-000123

#### İşletme Onay Numarası

İl Trafik Kodu-İşletme Numarası(Dört Hane)

Örnek: 76-G-0123(Şartlı Onay Numarası)

76-0123(Onay Numarası)

Çizelge 2. Iğdır ilinde gıda işletmeleri denetim sayıları ve değerlendirilmesi (TOB, 2019)

YIL	GIDA ÜRETİM YERİ			GIDA SATIŞ YERİ			TOPLU TÜKETİM YERİ			TOPLAM		
	Denetim Sayısı	İdari Para Cezası	Savcılık Suç Duyurusu	Denetim Sayısı	İdari Para Cezası	Savcılık Suç Duyurusu	Denetim Sayısı	İdari Para Cezası	Savcılık Suç Duyurusu	Denetim Sayısı	İdari Para Cezası	Savcılık Suç Duyurusu
2013	210	4	0	185	0	0	124	1	0	519	5	0
2014	190	4	0	306	1	0	172	2	0	668	7	0
2015	277	3	0	355	0	0	262	1	0	894	4	0
2016	322	2	0	613	1	0	347	1	0	1.282	4	0
2017	260	0	0	550	0	0	381	0	0	1.191	0	0
2018	266	2	0	621	1	0	474	1	0	1.361	4	0
2019*	51	0	0	151	0	0	137	0	0	339	0	0

\*Nisan ayı

Iğdır ilinde gıda işletmelerinin denetim faaliyetleri, üç temel başlık altında kategorize edilerek yürütülmektedir. Bunları sırasıyla gıda üretim yeri, gıda satış yeri ve toplu tüketim yeri denetimleri olarak tanımlayabiliriz (Çizelge 2).

Tarım ve Orman Bakanlığı denetim faaliyetlerini, risk esaslı denetim prosedürüne göre, gıdanın içeriğine bağlı olarak yılda bir veya birden fazla sayıda yapılmaktadır. Gıda üretim yerleri ve özellikle hayvansal orjinli olanlar insan sağlığı açısından risk oluşturması sebebiyle daha sık denetime tabi olurken satış ve toplu tüketim yerlerinde bu oran daha az olmaktadır.

Tarım ve Orman Bakanlığı her yıl bir sonraki yılda yapılacak denetimlerin planlaması kapsamında yıllık denetim planları hazırlar. Bu planda hangi işletmelerin hangi oranda yılda kaç sefer denetleneceği yer almaktadır. Ayrıca, bunun dışında tüketicilerin bireysel müracaatları, yazılı veya telefon şikayetleri (Tarım Orman Bakanlığı ALO 174 Gıda İhbar Hattı) ile denetim hizmetleri de sunulmaktadır. Denetim sonrasında yapılan değerlendirmelere göre 5996 Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu’nun ilgili cezai müeyyideleri kapsamında idari para cezaları ve ilgilisi hakkında özellikle direk olarak insan sağlığını ilgilendiren durumlarda savcılığa suç duyurusunda bulunmaktadır.

Iğdır ilinde yapılan denetim faaliyetleri incelendiğinde son yıllarda denetim sayılarında bir artışın olduğunu görmekteyiz (Çizelge 2). Denetim sayılarının artışı ile beraber idari para ceza uygulamasının daha çok üretim yerlerine uygulandığı, toplu tüketim ve satış yerlerinde ise uygulama sayısının daha az olduğu görülmektedir. Savcılığa suç duyurusu kapsamında işlem yapmayı gerektirecek bir vakanın da olmadığını görebilmekteyiz.

## SONUÇ

Gıda denetim faaliyetleri dünya çapında yaygın olarak gıda güvenliği sistemlerinin ve programlarının uyumlu ve etkili olmasını sağlamak için kullanılmaktadır. Kamu otoritesi mevzuattan aldığı güç ile ölçülebilir, şeffaf, tarafsız ve sonuca endeksli faaliyetlerinden asla taviz vermemelidir.

Türkiye’de gıda güvencesi, gıda güvenliği, mevzuat geliştirme ve uygulanması adına son derece önemli adımlar atılmıştır. Ancak küresel iklimin sürekli değişmesi, nüfusun artması, kırsaldan kentlere göçün olması gibi faktörlere yönelik yeterli tedbirler alınmadığında, kısa, orta ve uzun dönemde arz güvencesi olan, güvenilir ve besin değeri yüksek gıdalara erişimde çeşitli problemlerle karşılaşabileceğimiz kaçınılmazdır.

Gıda güvenliği konularında yapılan çalışmalar gözden geçirildiğinde, son yıllarda sorunlu alanların doğru teşhis edildiği ve gıda mevzuatında ciddi mesafelerin alındığı görülmektedir. Fakat ne yazık ki diğer alanlarda olduğu gibi problemin asıl kaynağı uygulamaya esas alanlarda olduğu görülecektir.

Tarımsal üretimden başlayarak, tüketiciyi de kapsayacak şekilde tespiti yapılan problemlerin doğru çözümleri için hammaddenin tedarikinden nihai ürünün elde edilmesine kadar olan her aşamada bütün paydaşlarla ortak stratejilerin hazırlanması ve denetim hizmetlerine gereken hassasiyetin gösterilmesi son derece önemlidir.

Türkiye’de gıda güvenliği kapsamında atılmış çok önemli adımlar bulunmaktadır. Kamu otoritesi bu konuda AB ile uyumlu birçok mevzuat düzenlemeleri geliştirmiş 81 ilde faaliyet de bulunan taşra teşkilatlarıyla, Iğdır ilindeki çalışmalarda görüldüğü gibi denetim faaliyetlerinin ifasını gerçekleştirmektedir.

Ancak bu çalışmaların yanında tüketici bilinçlendirilmesi bu işin en önemli ayağını oluşturmaktadır. Kamu otoritesi, bilinçlendirme faaliyetleriyle beraber gıda okuryazarlığını teşvik edecek çalışmalarda bulunulmasını sağlayacak girişimleri desteklemeli özellikle geleceğimizin teminatı olan gençlerimizi hedef alan programlara ağırlık vermelidir. Ayrıca, okulların eğitim müfredatında, kişisel bakım, hijyen eğitimi, doğru beslenme, gıda israfı ve gıda güvenliği konuları daha fazla yer almalıdır.

## KAYNAKLAR

- Ababouch L. 2000. The role of government agencies in assessing HACCP. *Food Control* 11: 137– 42.
- Anonim, 2019. 5996 sayılı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu.
- ANZFA, 2001. The Australia New Zealand Food Authority (ANZFA). Food safety: an audit system. An information paper outlining an audit system developed for the purpose of auditing food safety programs. Canberra, Australia: Australia New Zealand Food Authority. p 1– 56.
- Artık N, Poyrazoğlu ES, Konar N, 2013. Her Yönüyle Gıda Kitabı, Türk Gıda Mevzuatı ve Gıda Denetimi Bölümü. 10. Bölüm, sayfa:313-324. Sidaş Medya Ltd.Şti., İzmir.
- Arvanitoyannis IS, Varzakas TH, 2009. “Application of ISO 22000 and Comparison with HACCP on Industrial Processing of Common Octopus (*Octopus Vulgaris*. – Part I”). *International Journal of Food Science and Technology*, 44: 58–78.
- Ayhan K, 2013. Her Yönüyle Gıda Kitabı, Tarladan Sofraya Gıda Güvenliği Bölümü. 8. Bölüm, sayfa: 251-288. Sidaş Medya Ltd.Şti., İzmir.
- ASQ, 2013. American Society for Quality (ASQ). What is auditing? <http://asq.org/learn-quality/auditing/>. (Date of Access: 30 October 2018).
- Baş M, Ersun AS, Kıvanç G, 2006. The evaluation of food hygiene knowledge, attitudes, and practices of food handlers“ in food businesses in Turkey, *Food Control*, 17(4): 317-322.
- Başer F, Abubakirova A, Şanlıer N, Çil B, 2016. 4-5 yıldızlı otellerdeki servis ve mutfak personellerinin gıda güvenliğine ilişkin bilgi, tutum ve davranışları.Türkiye ve Kazakistan karşılaştırması, *Seyahat ve Otel İşletmeciliği Dergisi*, 13(3): 23-37.
- Baysal A, 1995. Genel Beslenme, 9. Basım, Hatipoğlu Yayınları, Ankara.
- Bilalis D, Stathis I, Konstantas A, Patsialı S, 2009.“Comparison Between HACCP and ISO: 22000 in Greek Organic Food Sector”. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 7(2): 237-242.
- Brun J, 2015. The importance of auditing for food safety. Available from: <http://nimonik.com/2015/01/importance-of-auditing-food-safety/>. (Date of access: 25 April 2019).

- Budak N, Çiçek B, 2002. Yabancı turistlerin ülkemizde yemek kültürüne ilgileri ve yemekler ile servis ortamlarına bakışları, Turizmde Sağlık ve Beslenme Sorunları ve Çözümler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Alanya, Antalya.
- Buzbaş N, 2010. Türkiye ve AB’de Gıda Güvenliği: Ortaklığın Sinerjisi. 28. Türkiye-AB Karma İstişare Toplantısı, Edinburg, İngiltere. s.17
- Çınar R, Özer S, 1999. Gıda ürünlerinde etiketleme üniversite öğrencilerinin tutumları üzerine bir araştırma, Pazarlama Dünyası, 13 (74): 13-17.
- Djordjevic D, Cockalo D, Bogetic S, 2011. “An Analysis of the HACCP System Implementation - The Factor of Improving Competitiveness In Serbian Companies”. African Journal of Agricultural Research, 6 (3): 515-520.
- Donald AC, 1998. HACCP User’s Manual Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland, USA.
- Erkan N, Alakavuk D, Tosun Y, 2008. “Gıda Sanayinde Kullanılan Kalite Güvence Sistemleri”. Journal of Fisheries Sciences, 2(1): 88-99.
- FAO, 2003. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Assuring Food Safety and Quality. p.76. Rome <http://www.fao.org> (Erişim Tarihi: 16.04.2019)
- GFSR, 2016. Global Financial Stability Report (GFSR). Food safety audits. Available from (Date of access: 2 January 2017).
- Giray H, Soysal A, 2007. Türkiye’de Gıda Güvenliği ve Mevzuatı. TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni, 6 (6): 485-490
- Griffith CG, 2005. Are we making the most of food safety inspections? A glimpse into the future. Br Food J 107: 132– 9.
- GTHB , 2019. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı (GTHB). Stratejik Plan 2018-2022. Ankara.
- Halaç E, 2002. Gıda kalitesi ve Gıda Mevzuatı ile ilgili temel kavramlar ışığında Türk ve AB Gıda Mevzuatının Karşılaştırılması. Akdeniz Üniversitesi İ.İ.B.F. Dergisi, 4. 107-131.
- Henson S, Holt G, Northen J, 1999. Costs and benefits of implementing HACCP in the UK dairy processing sector. Food Control 10: 99– 106.
- Hobbs JE, Fearn A, Spriggs J, 2002. Incentive structures for food safety and quality assurance: an international comparison. Food Control 13: 77– 81.
- Kaptan M, 2007. Tüketicilerin gıda güvenliği hakkında bilgi düzeylerinin tespiti, (Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü: Çanakkale.
- Karaali A, 2012. Gıda Güvenliği İçin Risk İletişim Stratejileri. 4. Gıda Güvenliği Kongresi, 3-5 Mayıs 2012, İstanbul.
- Kılıç D, 2008. Tüketicilerin gıda güvenliği ile ilgili bilgi-tutum ve davranışları, (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü: Ankara.
- Kılıçalp M, 2011. Türkiye’yi ziyaret eden turistlerin GIDA güvenliği algılamaları üzerine bir araştırma, (Yayım. Yüksek Lisans Tezi), Adnan Menderes Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Aydın.
- Knight PG, Jackson JC, Bain B, Eldemire-Sheraer D, 2003. Household food safety awareness of selected urban consumers in Jameika, Int. Journal of Food Sciences and Nutrition, 4(54): 309-320.
- Köksal E, Bilgili N, Topçu A, 2003. Ankara ili Gülveren bölgesinde yaşayan ev hanımlarının besin satın alma ve etiket okuma konusundaki bilgi düzeylerinin belirlenmesi, Sağlık ve Toplum, 7(2): 77-83.
- Martinez MG, Fearn A, Caswell JA, Henson S, 2007. Co-regulation as a possible model for food safety governance: opportunities for public–private partnerships. Food Policy 32: 299– 314.
- Mercan ŞO, Bucak T, 2013. “The ISO 22000 Food Safety Management System in the Food and



- Beverage Industry”. *International Journal of Education and Research*, 1(6): 1-18.
- Motarjemi Y, Käferstein F, 1999. Food safety, hazard analysis and critical control point and the increase in foodborne diseases: A paradox, *Food Control* 10(4-5): 325-333.
- Patron DD, 2006. An observing study of the awareness of food safety practices in households in Trinidad. *International Journal of Food Safety*, 8: 14-18.
- Reilly A, Ellard R, O'Connor J, 2009. Food safety at the national level the role of governments. In:BP Mansourian, A Wojtczak, BMcA Sayers, editors. *Medical sciences. Vol. II. Oxford: Eolss Publishers Co.* p 383– 93.
- Safefood 360, 2013. Whitepaper—food safety auditing—principles and practice. New York: Safefood 360, Inc. p 1– 19.
- Şanlıer N, 2005. Yerli ve yabancı turistlerin Türk mutfağı hakkındaki görüşleri. *Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 25(1): 213-227.
- Sekheta MA, Sahtout AH, Sekheta AH, Sharab RO, Airoud KA, 2010. “The Group of Hidden Hazards in Enhanced HACCP and ISO-22000 Based Quality Systems”. *International Journal of Food Safety*, 12: 146-157.
- Skees JR, Botts A, Zeuli KA, 2001. The potential for recall insurance to improve food safety. *International Food Agribusiness Management* 4: 99– 111.
- Surak JG, Lorca TA, 2007. Process Auditing for Food Safety. Available from: <http://www.foodsafetymagazine.com/magazine-archive1/augustseptember-2007/process-auditing-for-food-safety/>. (Date of access: 18 December 2016).
- Tayar M, 2014. Güvenli Gıda Gereksinimi. *Dünya Gıda Dergisi*. 2014-09.
- TOB, 2019. Tarım ve Orman Bakanlığı(TOB). [www.tarimorman.gov.tr](http://www.tarimorman.gov.tr) (Erişim Tarihi: 16.04.2019).
- Topuzoğlu A, Hıdıroğlu S, Ay P, Önsüz İkişik H, 2007. Tüketicilerin gıda ürünleri ile ilgili bilgi düzeyleri ve sağlık risklerine karşı tutumları. *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, 6(4): 253-258.
- TGDF, 2011. Türk Gıda ve İçecek Sanayi Dernekleri Federasyonu (TGDF). *Çiftlikten Çatala Gıda Güvenliği*. s.70. TGDF Yayınları, Ankara.
- Türksoy A, Altınığne N, 2008. “Konaklama İşletmelerinde Gıda Güvenliği ve Çeşme İlçesinde Yer Alan Turizm Belgeli Konaklama Tesislerinde Gıda Güvenliği Uygulamalarının değerlendirilmesi”. *Ege Akademik Bakış*, 8(2): 605-629.
- Türk İncel E, 2005. Yetişkin Tüketicilerin Besin güvenliği Konusunda Bilgi ve Davranışları, (Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü: Ankara.
- Yaralı B, 2017. Gıda Güvenliği, [http://www.akademik.adu.edu.tr/myo/cine/webfolders/File/ders-notlari/gida\\_guvenligi.pdf](http://www.akademik.adu.edu.tr/myo/cine/webfolders/File/ders-notlari/gida_guvenligi.pdf), 1-120, (Erişim Tarihi: 27.01.2018).

## Suriye Burma Tatlısının Bazı Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi

Mustafa SATOUF<sup>1</sup>, Mehmet KÖTEN<sup>2\*</sup>, Beyen HATİB<sup>3</sup>, Rama ALKAYARİ<sup>3</sup>, Aye ŞEYHAHMET<sup>3</sup>

**ÖZET:** Suriye burma tatlısının (Mebruma) bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan bu araştırmada; 4 farklı tatlıcıya ait toplam 4 adet burma tatlısı örneği ile şahit (kontrol) olarak üretimi yapılan burma tatlısı analiz edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, tatlı örneklerinde nem %5.66-6.65, kül %1.62-2.63, protein %10.13-13.90, yağ %25.67-39.60, karbonhidrat %38.06-55.86, ham lif %2.90-6.40, enerji değeri 494.90-595.30 (Kkal) ve antioksidan aktivite %93.19-94.38 (% inhibisyon) arasında tespit edilmiştir. Örneklerin fiziksel özelliklerine ilişkin yapılan analiz sonuçlarına göre özgül hacim (ml g<sup>-1</sup>) 0.95-1.09, çap (mm) 35.62-48.62, dış kabuk kalınlığı (mm) 3.75-6.42, fıstık kalınlığı (mm) 30.75-44.87 ve dış kabuk/fıstık oranı (g g<sup>-1</sup>) 27.52-78.79 arasında değişmiştir. 5 puan üzerinden yapılan duyuusal değerlendirmeler sonucunda, örnekler renk açısından 2.67 ile 4.67, koku açısından 2.50 ile 4.00, lezzet açısından 2.50 ile 4.17, yumuşaklık açısından 3.33 ile 4.17, kıvam açısından 2.53 ile 4.16 ve genel beğeni açısından 3.17 ile 4.19 arasında puanlar almıştır. Kontrol örneği en çok beğenilen örnek olmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Suriye mutfak kültürü, Suriye tatlıları, burma tatlı (mebruma), tatlı

## Determination of Some Quality Characteristics of Syria Burma Dessert

**ABSTRACT:** In order to determine some quality characteristics of the Syrian Burma dessert (Mebruma); a burma dessert sample produced as a control and 4 burma dessert samples belonging to different places were analyzed. As a result of the analyzes, the moisture content between 5.66-6.65%, ash 1.62-2.63%, protein 10.13-13.90%, fat 25.67-39.60%, carbohydrate 38.06-55.86%, raw fiber 2.90-6.40%, the energy value 494.90-595.30 (Kcal) and antioxidant activity 93.19% -94.38% (% inhibition) were determined. According to the results of the analysis of the physical properties of the samples, the specific volume (ml g<sup>-1</sup>) 0.95-1.09, diameter (mm) 35.62-48.62, outer crust thickness (mm) 3.75-6.42, pistachio thickness (mm) 30.75-44.87 and outer crust/ pistachio ratio (g g<sup>-1</sup>) ranged from 27.52 to 78.79. As a result of sensory evaluations based on 5 scores, the samples were rated 2.67 to 4.67 in terms of color, 2.50 to 4.00 in terms of odor, 2.50 to 4.17 in terms of flavor, 3.33 to 4.17 in terms of softness, 2.53 to 4.16 in terms of consistency, and 3.17 to 4.19 in general terms. The control sample was the most admired example.

**Keywords:** Syrian cuisine culture, Syrian desserts, burma dessert (mebruma), dessert

<sup>1</sup> Mustafa STOUF (Orcid ID: 0000-0002-8349-4899), Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Yusuf Şerefoğlu Sağlık Bilimleri Fakültesi, Hemşirelik Bölümü, Kilis, Türkiye

<sup>2</sup> Mehmet KÖTEN (Orcid ID: 0000-0002-8232-8610), Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Yusuf Şerefoğlu Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Kilis, Türkiye

<sup>3</sup> Beyen HATİB (Orcid ID: 0000-0002-6301-4069), Rama ALKAYARİ (Orcid ID: 0000-0003-2280-0458), Aye ŞEYHAHMET (Orcid ID: 0000-0001-7654-9508), Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Kilis, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet KÖTEN, e-mail: mehmetkoten@gmail.com

## GİRİŞ

Halk kültürü içerisinde önemli bir yere sahip olan yemek kültürü üzerinde, bireylerin ihtiyaçlarının, beslenme alışkanlıklarının, dini düşüncesinin, hayat tarzlarının, sosyo-ekonomik durumlarının etkisi olmakla birlikte en fazla yaşadığı coğrafyanın etkisi olmaktadır (Oğuz, 2002). İnsanların yaşadıkları kültürel ve fiziki coğrafi ortamlar, yemek kültürünü oldukça etkilemektedir. Ayrıca yaşam şeklindeki değişim ve dönüşüm de yemek kültürünün değişmesine neden olabilmektedir (Beşirli, 2010). 2011 yıllarında Suriye’de ortaya çıkan iç savaş ve devamındaki istikrarsızlık, Suriyelilerin zorunlu olarak göç etmesine neden olmuştur. Yüz binlerce kişi işini kaybetmiştir. Ülkesini terk eden iş adamları ve esnaf göç ettikleri ülkelerde yeniden iş kurmak zorunda kalmışlardır. Bu göçten en çok etkilenen ülkelerin başında da Türkiye gelmektedir.

Suriye'deki iç savaştan kaçan Suriyelilerin Türkiye’de yerleştikleri şehirlerde kendi kültürlerini devam ettirdikleri görülmektedir. Suriyeli mültecilerin sığındıkları büyük kentlerde hayatlarını idame ettirme çabaları en çok yemek kültürleri üzerine olmaktadır. Özellikle Türklerin de damak tadına hitap eden tatlıların üretilip satıldığı mekanlar dikkat çekmektedir. Suriye’nin geleneksel yemek kültüründe önemli bir yere sahip olan tatlıları Türk tatlılarına benzemekle birlikte daha az şerbetli ve daha fazla çeşitte üretildiği düşünülmektedir. Ayrıca Suriye tatlılarında Antep fıstığı yoğun olarak kullanılmaktadır. En çok ilgi gören tatlılar; bir çeşit kadayıf olan billuriye ve burma tatlısı (Mebruma)’dır.

Burma tatlısı Suriye’de halka tatlı diye de bilinen yağda kızartılmış ve şeker şerbetinde bekletilmiş bir tatlıdır. Karbonhidrat, şeker ve yağ oranı oldukça yüksek olan burma tatlısı, fazla enerji ihtiyacı olan sporcu, inşaat işçileri, soğuk ortamlarda çalışanlar vb. kişiler için enerji deposu bir gıdadır (Anonim, 2012). Türkiye’de Diyarbakır ilinde üretilen meşhur burma kadayıf ile büyük benzerlik göstermektedir.

Burma tatlısının temel hammaddesini oluşturan ve arapça kadife kelimesinin çoğulu olarak kullanılan kadayıf, Osmanlı Mutfak sözlüğünde ise kata’if şeklinde yer bulmuş; günümüzde kullandığımız tel kadayıf, yassı kadayıf olarak tanımlanmıştır. Yapılışı her ne kadar kolay gibi görünse de büyük bir ustalık istemektedir. Tel kadayıf, elenmiş buğday ununa su ilavesiyle hazırlanan akışkan hamurun tekniğine uygun olarak dökülüp pişirilmesi ve gerektiğinde kızartılması suretiyle elde edilen bir yarı mamuldür şeklinde tanımlanmaktadır. Yöresel damak zevkine göre içeriğine; süt, fındık, ceviz, pekmez ve bal gibi çeşitli gıda maddeleri konularak farklı şekillerde pişirilebilmektedir. Kadayıfı elde etmek için kullanılan ana madde olan unun kalitesi ve özellikleri büyük önem taşımaktadır. Kadayıf yapımında kullanılacak unun protein miktarının düşük olması istenmektedir (Anonim, 2019a; Anonim, 2019b; Başar, 2017; Anonim, 2012; Işın, 2010). Diğer unlu mamullerde olduğu gibi tel kadayıf üretiminde de en önemli hususlardan biri hamurun hazırlanmasıdır. Çünkü arzu edilen kıvamda hamur elde edilememesi kaliteyi olumsuz etkilerken birçok işleme problemini de beraberinde getirmektedir. Tel kadayıf üretiminde, unun özelliğine göre değişmekle birlikte yaklaşık % 20-35 un ve % 65-80 su kullanılır. Un ve su yoğurucuda karıştırılarak delikli özel kaplardan (stil) rahatlıkla akabilecek kıvamda homojen bir yapıya sahip sıvı bir hamur elde edilir. Arzu edilen akıcılığa sahip sıvı hamur elde edildikten sonra oluşabilecek topaklaşmaların önüne geçebilmek amacıyla süzülerek dinlendirme teknelerine alınır. Daha sonra sıvı hamur ince delikli özel dökme kabına alınarak yaklaşık 150-180°C’lik sıcaklığa sahip saf bakırdan yapılmış bakır tepsilere dökülür. Dökme işlemi sırasında azami ölçüde kesikli olmamasına dikkat edilirken bakır tepsiye yapışmaların önlenmesi amacıyla önceden yüzeye az miktarda katı yağ sürülebilmektedir. Ortalama yarım dakika içerisinde pişme (kurutma) işlemi tamamlanmaktadır. Bakır tepsi üzerinde belirli düzeyde kurutulmuş olan tel kadayıf tepsi

üzerinden toplanarak sıcaklığı ve nispi nemi uygun olan bir ortamda bulunan kerevetlerde belirli bir süre daha kurutulup soğutulduktan sonra ambalajlanarak satışa sunulmaktadır (Başar, 2017).

Cheraghi (2014) tarafından yapılan çalışmada, farklı süre ve sıcaklıklarda pişirilen tepsi kadayıfın akrilamid, HMF ve duyuşal özellikleri araştırılmıştır. Tepsi kadayıfın pişirme sıcaklığı ve süresi L, a ve b renk değerleri üzerinde çok önemli etkiye sahip olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artırılması ile kadayıfın yüzeyinde bulunan L renk değeri azalarak örneklerin koyu bir renk aldığı, b değerinde önce bir artış ve daha sonra önemli ölçüde bir düşüş yaşandığı, a renk değerinde ise artışa bağlı olarak ürünün yüzeyinin daha kırmızı bir görünüm kazandığı belirlenmiştir. Kızartılma sıcaklığı ve süreleri baz alınarak yapılan duyuşal analiz sonuçlarına göre örneklere uygulanan sıcaklık artışına bağlı olarak tepsi kadayıfın; tekstür, aroma, ağızda bıraktığı his ve genel kabul edilebilirlik değerleri panelistler tarafından daha fazla beğenilmiştir.

Yapılan bir araştırmada tepsi kadayıfın duyuşal ve dokusal özelliklerine farklı yağ ve şeker şurubunun etkileri belirlenmiştir. Bu amaçla tepsi kadayıfı üretiminde üç farklı seviyede ayçiçek yağı (%0-25-50), üç farklı seviyede fındık yağı (%0-25-50), sakkaroz ve glikoz şurubu kullanılmıştır. Kontrol örneği %100 tereyağı kullanılarak hazırlanmış, ayçiçek yağı ve fındık yağı ilave edildikleri oranda formülasyonda ki tereyağı miktarından düşülmüştür. Yapılan duyuşal analizler neticesinde genel olarak bütün formülasyonlar panelistler tarafından kabul görmüş olsa da panelistlerden en yüksek puanı %75 tereyağı, %25 sıvı yağ içeren formülasyonlar almıştır. Ayrıca panelistlerin sakkaroz şurubu içeren örnekleri daha çok tercih ettikleri belirlenmiştir (Başar, 2017).

Türkiye de üretilen peynirli tatlı çeşitlerinden hoşmerim, künefe ve peynir helvası tatlılarının keçi, koyun ve inek peynirleri kullanılarak elde edilmesiyle kimyasal, fizikokimyasal, mikrobiyolojik, duyuşal ve tekstürel özelliklerini belirlemek, halk sağlığını olumsuz etkileyecek unsurlar taşıyıp taşımadığının tespiti için yapılan çalışmada örneklerin 0., 7. ve 14. gün analizleri yapılmıştır. Araştırmada kullanılan künefe numunelerinin kuru madde, yağ, kül, asitlik ve pH değerlerinde önemli derecede farklılık tespit edilmemiştir ( $p>0.05$ ). L\*, a\* ve b\* renk değerleri, tekstür ve duyuşal analiz sonuçlarında ise önemli farklılıklar ( $p<0.05$ ;  $p<0.01$ ;  $p<0.001$ ) tespit edilmiştir. Künefe tatlılarının mikrobiyolojik açıdan değerlendirilmesi sonucunda da aranan mikroorganizmalar bulunmamıştır. Numunelerin 14 gün boyunca uygun koşullarda bekletilmesi sonucu kimyasal, fizikokimyasal ve mikrobiyolojik açıdan bir problem oluşturmadığı, ancak özellikle künefe tatlısının lezzet açısından zaman geçtikçe lezzetini kaybettiği görülmüştür (Seçim, 2017).

Bu araştırmada, Türkiye'de üretimi ve tüketimi oldukça yüksek düzeylere ulaşan Suriye tatlılarından burma tatlısının bazı kalite özelliklerine ilişkin verilerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan literatür taramasında bu tatlı ile ilgili herhangi bir literatüre rastlanmadığından sonuçların önceki çalışmalarla karşılaştırılması da yapılamamıştır. Dolayısıyla sadece elde edilen veriler çizelgeler şeklinde sunulularak yorumlanmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Araştırmada, Kilis ilinde faaliyet gösteren 4 değişik tatlıcıya ait toplam 4 adet burma tatlısı (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> ve B<sub>4</sub>) ile formülasyonu tarafımızca belirlenip tatlıcı bir ustaya ürettirilen kontrol burma tatlısı (B<sub>Kontrol</sub>) materyal olarak kullanılmıştır.

### Yöntem

Burma tatlısı üretim yöntemi ile ilgili bilgiler Kilis ilinde faaliyet gösteren ve daha önce Suriye'de meşhur bir tatlıcı olan Riad Gharra ustadan alınmıştır (Gharra, 2019). Burma tatlısı

yapımında kullanılan formülasyon (kontrol örneği) Çizelge 1’de, burma tatlısı yapımı akım şeması Şekil 1’de ve burma tatlısı örneklerine ait fotoğraflar ise Şekil 2’de verilmiştir.

Tatlı örneklerinde nem (Anonymous, 2002a), kül (Anonymous, 2002b), protein (Anonymous, 2002c), yağ (Anonymous, 2010), karbonhidrat, ham lif (Anonim, 2013), enerji, antioksidan aktivite (Yu et al., 2002) ve duyu (Altuğ, 2011) analizler gerçekleştirilmiştir. Toplam karbonhidrat miktarı Eşitlik 1’e göre kuru ağırlık üzerinden hesaplanmıştır.

$$\text{Toplam Karbonhidrat (\%)} = [100 - (\% \text{Protein} + \% \text{Yağ} + \% \text{Kül} + \% \text{Nem})] \quad (1)$$

Enerji değeri aşağıda verilen Eşitlik 2 yardımıyla hesaplanarak elde edilmiştir.

$$\text{Enerji (K.kal/100 g)} = [4 \times (\% \text{Karbonhidrat}) + 4 \times (\% \text{Protein}) + 9 \times (\% \text{Yağ})] \quad (2)$$

**Çizelge 1.** Burma tatlısı formülasyonu

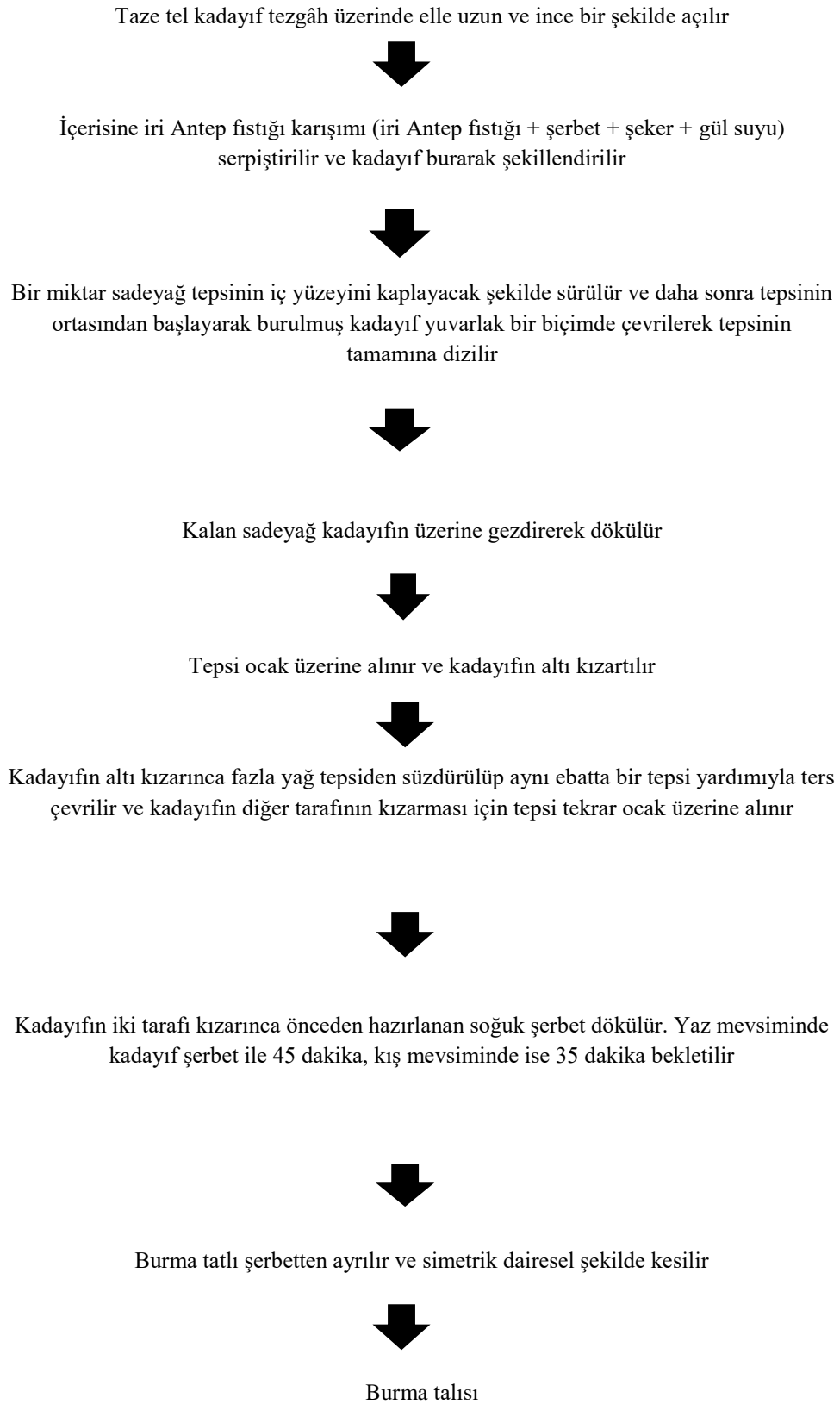
Bileşenler	Miktar (g)
Tel kadayıf	500.0
Antep fıstığı	300.0
Sadeyağ	400.0
Gül suyu	1.0
<b>Şerbeti için</b>	
Çay şekeri	1000.0
Su	200.0
Limon suyu	1.0

Tatlı örneklerinin fiziksel özelliklerinden olan özgül hacmin belirlenmesinde Özkaya ve Kahveci (1990)’ın bildirdiği metot modifiye edilerek kullanılmıştır. Bunun için, sıvı ile yer değiştirme yöntemi ile hacmin hesaplanması gerçekleştirilmiştir. Belirli miktarda örnek, içerisinde belirli miktarda su bulunan ölçü silindirene daldırılmış ve taşan su hacmi ölçülmüştür. Örneklerde çap, dış kabuk kalınlığı ve fıstık kalınlığı ise kumpas kullanılarak belirlenmiştir.

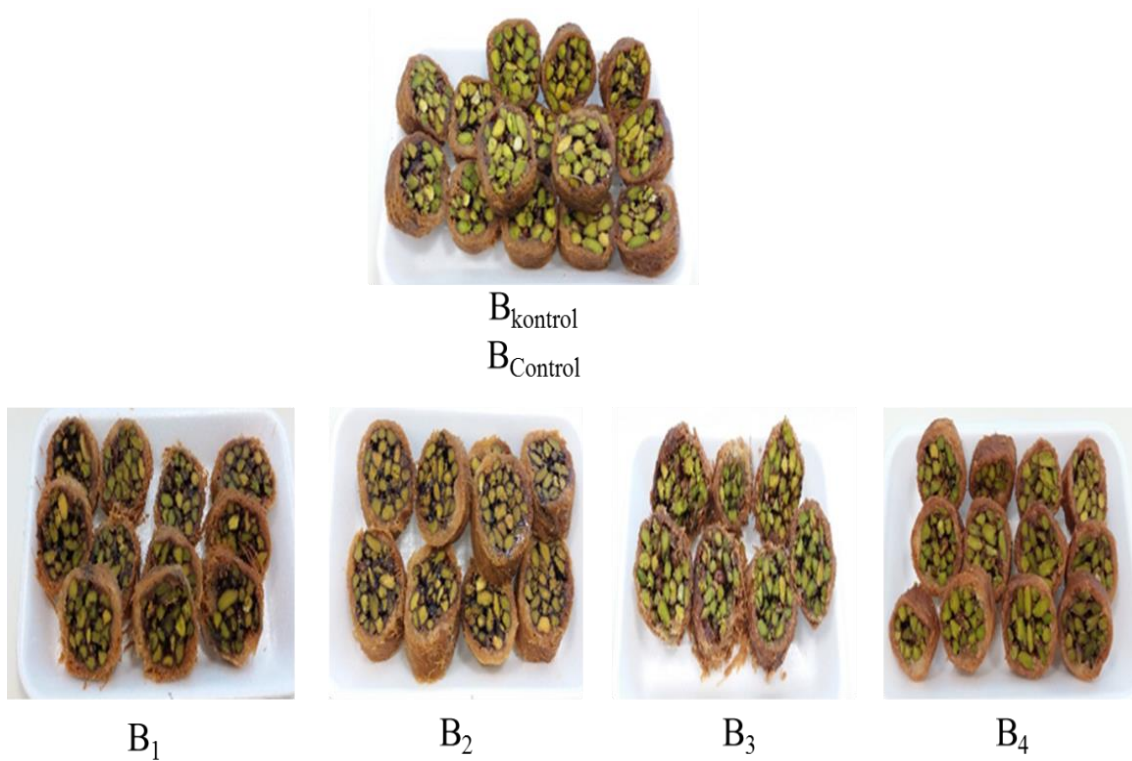
### İstatistiksel Değerlendirme

Çalışmada elde edilen sonuçlar, SPSS (SPSS 15.0 for Windows) paket programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmeye tabi tutulmuştur. Sonuçlar için tek yönlü ANOVA istatistik modeli uygulanarak grup ortalamaları arasındaki fark belirlenmiş ve farklılıklar  $p < 0.05$  düzeyinde Duncan ile test edilmiştir.





Şekil 1. Burma tatlısı üretim akım şeması



Şekil 2. Araştırmada materyal olarak kullanılan burma tatlısı örnekleri

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Burma tatlısı örneklerinin duyuşsal özelliklerine ilişkin değerler Çizelge 2’de verilmiş olup, değişim grafiği ise Şekil 3’te verilmiştir.

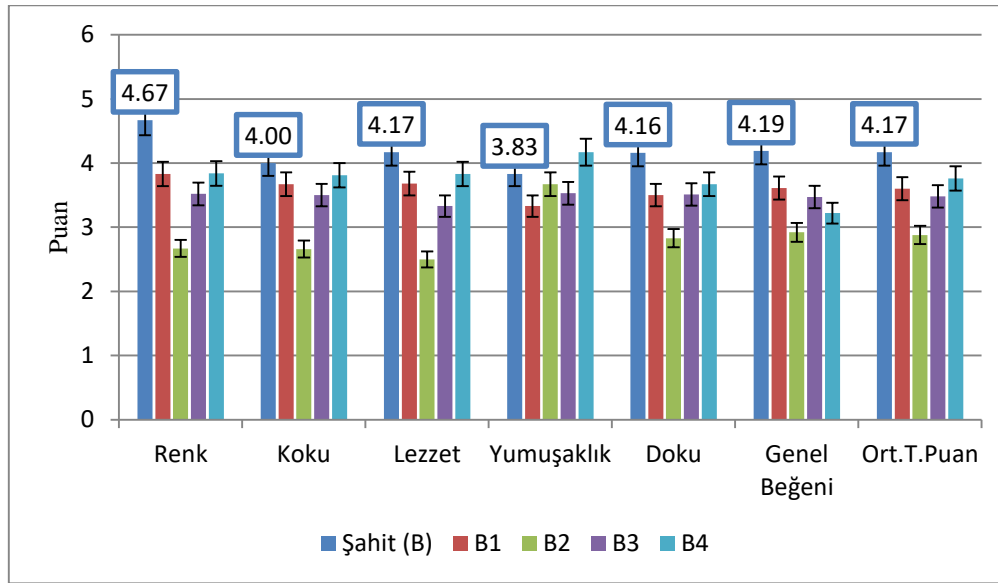
1 ile 5 puan arasında değerlendirmeye tabi tutulan örneklerin renk puanları 2.67-4.67 arasında değişmiştir. En yüksek renk puanına kontrol örneği sahip olurken en düşük puana B<sub>2</sub> örneği sahip olmuştur. Burma tatlısı örneklerinin koku puanları 2.50-4.00, lezzet puanları 2.50-4.17, yumuşaklık puanları 3.33-4.17, kıvam puanları 2.83-4.16, genel beğeni puanları 3.17-4.19 ve ortalama puan değerleri ise 2.92-4.17 aralıklarında tespit edilmiştir.

Çizelge incelendiğinde genel beğeni ve ortalama puan açısından en yüksek puanı kontrol örneğinin aldığı, en düşük puanı ise B<sub>2</sub> örneğinin aldığı görölmektedir. Genel olarak bakıldığında kontrol örneğinin tüm özellikler açısından daha yüksek puan aldığı görölmüştür.

Çizelge 2. Burma tatlısı örneklerinin duyuşsal özellikleri\*

Örnek	Renk	Koku	Lezzet	Yumuşaklık	Kıvam	Genel Beğeni
B <sub>kontrol</sub>	4.67±0.52 <sup>c</sup>	4.00±0.63 <sup>b</sup>	4.17±0.98 <sup>b</sup>	3.83±1.17 <sup>a</sup>	4.16±0.98 <sup>b</sup>	4.19±0.98 <sup>a</sup>
B <sub>1</sub>	3.83±0.75 <sup>abc</sup>	3.67±0.52 <sup>ab</sup>	3.67±0.52 <sup>ab</sup>	3.33±0.82 <sup>a</sup>	3.50±0.84 <sup>ab</sup>	3.67±0.52 <sup>a</sup>
B <sub>2</sub>	2.67±0.52 <sup>a</sup>	2.50±0.84 <sup>a</sup>	2.50±0.84 <sup>a</sup>	3.67±1.03 <sup>a</sup>	2.83±0.75 <sup>a</sup>	3.17±0.75 <sup>a</sup>
B <sub>3</sub>	3.50±1.05 <sup>ab</sup>	3.50±1.09 <sup>ab</sup>	3.33±1.03 <sup>ab</sup>	3.50±0.84 <sup>a</sup>	3.50±0.84 <sup>ab</sup>	3.50±0.84 <sup>a</sup>
B <sub>4</sub>	3.83±0.95 <sup>abc</sup>	3.83±0.95 <sup>ab</sup>	3.83±1.04 <sup>b</sup>	4.17±0.92 <sup>a</sup>	3.67±0.94 <sup>ab</sup>	4.17±0.83 <sup>a</sup>

\*Aynı sütunda farklı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark vardır (p<0.05)



Şekil 3. Burma tatlısı örneklerine ait duyu analizi sonuçları

Burma örneklerinin duyu değerlendirme sonuçlarına göre tüm özelliklerin birbirinden farklı olduğu bu durumun istatistiksel olarak da önemli olduğu tespit edilmiştir ( $p < 0.05$ ). Bu farklılıkların tamamen üretim formülasyonundan ve üretim metodu farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tatlı örneklerinin fiziksel özelliklerine ait değerler Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelge 3'ten görüleceği üzere kontrol, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> ve B<sub>4</sub> örneklerinde özgül hacim değerleri sırasıyla 1.06, 1.09, 0.95, 1.00, 1.04 ( $\text{ml g}^{-1}$ ) olarak bulunmuştur. En yüksek çap değerine 48.62 mm ile B<sub>3</sub> örneği sahip olurken en düşük çap değerine 35.62 mm ile B<sub>4</sub> örneği sahip olmuştur. Örneklerin dış kabuk kalınlıklarına bakıldığında 3.63 mm ile 6.42 mm arasında değiştiği gözlemlenmiştir ve en yüksek dış kabuk kalınlığı B<sub>1</sub> örneğinde saptanmıştır. Burma tatlısında duyu anlamda ön plana çıkan fıstık kalınlığı (iç kısım) bakımından örnekler karşılaştırıldığında en yüksek fıstık kalınlığına 44.87 mm değeri ile B<sub>3</sub> örneğinin sahip olduğu, en düşük fıstık kalınlığına ise 30.75 mm değeri ile B<sub>4</sub> örneğinin sahip olduğu gözlemlenmiştir. Burma tatlısında fiziksel bir özellik olarak kabul edilen dış kabuk/fıstık oranı değerleri açısından en yüksek orana 78.77 ( $\text{g g}^{-1}$ ) değeri ile B<sub>4</sub> örneği sahip olmuştur. Yapılan istatistiksel analiz sonunda; tüm fiziksel özellikler bakımından örnekler birbirinden farklı bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

Çizelge 3. Burma tatlısı örneklerine ait fiziksel özellikler\*

Örnek	Özgül Hacim ( $\text{ml g}^{-1}$ )	Çap (mm)	Dış Kabuk Kalınlığı (mm)	Fıstık Kalınlığı (mm)	Dış Kabuk/Fıstık Oranı ( $\text{g g}^{-1}$ )
B <sub>kontrol</sub>	1.06±0.01 <sup>e</sup>	40.21±0.44 <sup>c</sup>	3.63±0.02 <sup>a</sup>	36.40±0.01 <sup>d</sup>	47.07±0.11 <sup>b</sup>
B <sub>1</sub>	1.09±0.01 <sup>f</sup>	45.85±0.01 <sup>e</sup>	6.42±0.01 <sup>e</sup>	39.16±0.01 <sup>e</sup>	72.24±0.01 <sup>e</sup>
B <sub>2</sub>	0.95±0.01 <sup>a</sup>	39.82±0.01 <sup>b</sup>	6.40±0.02 <sup>c</sup>	33.42±0.01 <sup>b</sup>	49.03±0.02 <sup>c</sup>
B <sub>3</sub>	1.00±0.01 <sup>b</sup>	48.62±0.03 <sup>f</sup>	3.75±0.01 <sup>b</sup>	44.87±0.03 <sup>f</sup>	27.52±0.02 <sup>a</sup>
B <sub>4</sub>	1.04±0.02 <sup>d</sup>	35.62±0.01 <sup>d</sup>	4.87±0.01 <sup>d</sup>	30.75±0.01 <sup>a</sup>	78.79±0.01 <sup>f</sup>

\*Aynı sütunda farklı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çklu karşılaştırma sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark vardır ( $p < 0.05$ )

Burma tatlılarının nem içerikleri % 5.66 ile % 6.65 arasında değişmiştir (Çizelge 4). Nem değerlerindeki farklılığın üretim metodu ile depolama şartlarından kaynaklandığı söylenebilir. Yapılan kül analizinde örneklerin kül miktarları % 1.62 ile % 2.63 arasında değişmiş; en yüksek kül miktarı B<sub>2</sub> örneğinde, en düşük kül miktarı ise B<sub>4</sub> örneğinde bulunmuştur ve ortalama olarak % 0.89 bulunmuştur.

Ayrıca kül beslenme açısından önem taşıyan maddelerden oluşmaktadır. Kül miktarları arasındaki farklılık tatlı yapımında kullanılan un ve fıstığın kül içeriklerinin farklılığından kaynaklanabilir. İstatistiksel analiz sonuçlarına göre kül oranı bakımından örnekler arasında önemli bir fark olduğu belirlenmiştir ( $p<0.05$ ).

Gıdalarda kalite değerlendirmede önemli bir kriter de proteindir. Çizelge 4'te görüldüğü gibi tatlı örneklerinin protein değerleri % 10.13 ile % 13.90 arasında değişmiştir. Örneklerin protein miktarları arasındaki farklılığın hammadde kalitesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Ayrıca bu farklılık istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ).

**Çizelge 4.** Burma tatlısı örneklerine ait bazı kimyasal analiz sonuçları\*

Örnek	Nem (%)	Kül (%)**	Protein (%)**	Yağ (%)**	Karbonhidrat (%)	Ham Lif (%)**	Antioksidan Aktivite (% inhibisyon)	Enerji (K.cal)
B <sub>Kontrol</sub>	6.65±0.03 <sup>c</sup>	1.79±0.02 <sup>b</sup>	13.90±0.01 <sup>e</sup>	39.60±0.03 <sup>e</sup>	38.06±0.03 <sup>a</sup>	4.80±0.02 <sup>c</sup>	94.21±0.15 <sup>d</sup>	564.00±0.06 <sup>e</sup>
B <sub>1</sub>	6.25±0.02 <sup>b</sup>	1.96±0.01 <sup>c</sup>	11.80±0.01 <sup>c</sup>	25.72±0.04 <sup>a</sup>	54.21±0.01 <sup>d</sup>	3.40±0.01 <sup>b</sup>	93.19±0.04 <sup>a</sup>	595.30±0.15 <sup>d</sup>
B <sub>2</sub>	5.75±0.05 <sup>a</sup>	2.63±0.04 <sup>d</sup>	10.13±0.05 <sup>a</sup>	25.67±0.06 <sup>a</sup>	55.86±0.04 <sup>e</sup>	4.90±0.05 <sup>d</sup>	93.87±0.15 <sup>b</sup>	494.90±0.05 <sup>a</sup>
B <sub>3</sub>	6.33±0.21 <sup>b</sup>	2.75±0.04 <sup>e</sup>	13.28±0.03 <sup>d</sup>	33.20±0.10 <sup>b</sup>	44.87±0.12 <sup>c</sup>	6.40±0.05 <sup>e</sup>	94.38±0.01 <sup>e</sup>	531.40±0.06 <sup>b</sup>
B <sub>4</sub>	5.66±0.06 <sup>a</sup>	1.62±0.03 <sup>a</sup>	11.24±0.04 <sup>b</sup>	38.15±0.05 <sup>c</sup>	43.34±0.03 <sup>b</sup>	2.90±0.02 <sup>a</sup>	93.95±0.03 <sup>c</sup>	561.60±0.16 <sup>c</sup>

\*Aynı sütunda farklı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çklu karşılaştırma sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark vardır ( $p<0.05$ ), \*\*Kuru madde üzerinden hesaplanmıştır

Örneklerin yağ miktarları incelendiğinde kontrol örneğinde % 39.60 iken diğer örneklerde en fazla yağ oranı % 38.15 değeri ile B<sub>4</sub> örneğinde görülmüştür (Çizelge 4). Buna göre kontrol örneği en yüksek yağ değerine sahip olmuştur.

Burma tatlısı örneklerinde karbonhidrat miktarı % 38.06 ile % 55.86 arasında belirlenmiştir. En yüksek karbonhidrat miktarı %55.86 ile B<sub>2</sub> örneğinde gözlemlenirken, en düşük değer ise % 38.06 ile B<sub>Kontrol</sub> örneğinde görülmüştür. Örneklerin karbonhidrat değerleri arasındaki farklılık  $p<0.05$  düzeyinde istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur.

Ham lif ve antioksidan aktivite değerlerinde de sırasıyla en yüksek ham lif değeri % 6.40 ile B<sub>3</sub> örneğinde, en düşük % 2.90 ile B<sub>4</sub> örneğinde bulunurken; antioksidan değeri ise en fazla % 94.38 ile B<sub>3</sub> örneğinde görülürken en düşük % 93.19 ile B<sub>1</sub> örneğinde saptanmıştır. Örnekler arasında görülen değerlerdeki farklılıklar istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ).

Çizelgede enerji değerlerine bakıldığında 494.90 kkal ile 595.30 kkal arasında değiştiği görülmektedir. En yüksek enerji değerine (595.30 kkal) B<sub>1</sub> örneği sahip olmuştur. Enerji değerleri arasında saptanan farklılığın formülasyonda görülen hammadde miktarı farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum istatistiksel açıdan da önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ).

## SONUÇ

Suriye'nin geleneksel yemek kültüründe önemli bir yere sahip olan tatlılarından burma (Mebruma) tatlısının tanıtıldığı bu çalışmada, bu tatlıya ilişkin bazı kalite özellikleri ortaya konmuştur. Üretim standartları belirlenmediği için kalite özelliklerinin işyerinden işyerine ve ustadan ustaya değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Bu tatlıların orijinal tadını ve görünümünü muhafaza etmek şartıyla, hijyenik kalitede ve standart ürün eldesi için, yapılan araştırmalar da dikkate alınarak oluşturulacak dökümanlar ürüne her anlamda olumlu bir katkı sağlayacaktır. Bir ürünün tanınmasında en büyük etken, standart bir reçeteye sahip olmasıdır. Bunun yanı sıra paketleme materyalleri ve muhafaza koşulları herkes tarafından bilinmeli ve aynı şekilde uygulanmalıdır. Bu çalışmanın ileride yapılacak çalışmalara bir ışık tutacağı düşünülmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Altuğ T, Elmacı Y, 2011. Gıdalarda Duyusal Değerlendirme. Sidas Medya Ltd. Şti., İzmir, Türkiye, 133 s., ISBN: 9944566087.
- Anonim, 2019a. Burma Kadayıf. <https://www.kadayif.gen.tr/burma-kadayif.html> (Erişim Tarihi: 22.01.2019).
- Anonim, 2019b. Burma Kadayıf. <http://kadifekadayif.blogspot.com/2014/10/burma-kadayif.html?q=burma+kadayif> (Erişim Tarihi: 22.01.2019).
- Anonim, 2013. T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, Gıda Teknolojisi, Gıdalarda Ham Lif Tayini, Ankara, 27s., [http://megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf](http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf) (Erişim Tarihi: 12.12.2018).
- Anonim, 2012. Yiyecek İçecek Hizmetleri Alanı, Kadayıf. 8110 RK185, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara, 43s., [http://arpacbahsismtal.meb.k12.tr/meb\\_iys\\_dosyalar/33/05/974043/dosyalar/2017\\_10/19222706\\_kadayYf\\_05.pdf](http://arpacbahsismtal.meb.k12.tr/meb_iys_dosyalar/33/05/974043/dosyalar/2017_10/19222706_kadayYf_05.pdf) (Erişim Tarihi: 08.01.2019).
- Anonymous, 2010. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. AACC Method 30-25.01. Approved Methods of Analyses 11th Edition, The Association: St. Paul, MN.
- Anonymous, 2002a. International Association for Cereal Science and Technology ICC Standart No:110.
- Anonymous, 2002b. International Association for Cereal Science and Technology ICC Standart No:104.
- Anonymous, 2002c. International Association for Cereal Science and Technology ICC Standart No: 105.
- Başar B, 2017. Farklı Yağ ve Şeker Şurubunun Tepsi Kadayıfın Duyusal ve Dokusal Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Sosyal Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 44s.
- Beşirli H, 2010. Yemek, Kültür ve Kimlik. Milli Folklor. Cilt: 11, Yıl:22, Sayı:87, s: 159-169.
- Cheraghi KS, 2014. Farklı Süre ve Sıcaklıklarda Kızartılan Tepsi Kadayıfının Akrilamid, Hmf ve Duyusal Analiz Özelliklerinin Tespiti. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Gharra R, 2019. Suriye Burma tatlısı Üretimi. İkili Görüşme, Kilis, Yaş:35.
- Işın PM, 2010. Osmanlı Mutfak Sözlüğü. Kitap Yayınevi, İstanbul-Türkiye, 448s, ISBN: 9786051050317.
- Oğuz B, 2002. Türkiye Halkının Kültür Kökenleri I, Giriş-Beslenme Teknikleri. Anadolu Aydınlanma Vakfı Yayınları, İstanbul-Türkiye, 928s, ISBN: 9758586076.
- Özkaya H, Kahveci B, 1990. Tahıl ve Ürünleri Analiz Yöntemleri. Gıda Teknolojisi Dergisi Yayınları, No:14, 152s., Ankara-Türkiye.
- Seçim Y, 2017. İnek, Koyun ve Keçi Peynirleri İle Üretilen Höşmerim, Künefe ve Peynir Helvasının Bazı Kalite Kriterleri. Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Yu L, Haley S, Perret J, Harris M, Wilson J, Qlan M, 2002. Free Radical Scavenging Properties of with Extracts. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(6): 1619-1624.



## Erişte Üretiminde Şeker Pancarı Lifinin Kullanımı

İncilay GÖKBULUT<sup>1</sup>, Pınar BOY<sup>1</sup>

**ÖZET:** Şeker pancarı lifi (ŞPL), şeker pancarından şeker üretimi esnasında ortaya çıkan şeker endüstrisinin bir yan ürünüdür. Bu çalışma farklı partikül boyutlarında hazırlanan şeker pancarı lifinin, erişte üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılmasını amaçlamaktadır. Çalışmada kurutulmuş şeker pancarının kimyasal özellikleri, besinsel lif (BL) içerikleri, renk değerleri ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) ve duyuşal özellikleri araştırılmıştır. Şeker pancarı lifi (ŞPL) ince (212  $\mu\text{m}$ ) ve kaba (850  $\mu\text{m}$ ) olmak üzere 2 farklı partikül boyutlarında hazırlanarak, farklı oranlarda (%3, %6, %9, %12 ve %15 (w/w)) erişte üretiminde kullanılmıştır. Erişte örneklerine iki boyutun farklı oranlardaki ilavesinin, eriştelerin besinsel lif özelliklerinde önemli farklılıklar oluşturduğu saptanmıştır ( $p < 0.05$ ). Erişte örneklerine ince ve kaba partikül olarak katılan şeker pancarı liflerinin farklı oranlardaki ilavesinin artışı, eriştelerin besinsel lif içeriklerinde artışa neden olmuştur. Renk değerlendirmesinde, lif ilavesi arttıkça “L” ve “a” değerlerinin arttığı, “b” değerinin azaldığı saptanmıştır. Kontrol erişte örneği ile lif ilavesi yapılan örnekler arasındaki renk farklılıkları istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Yapılan duyuşal analizler sonucunda doku, lezzet ve genel beğeni yönünden 212  $\mu\text{m}$  ŞPL ilaveli eriştelerin en yüksek ortalama puanı aldığı saptanmıştır. Şeker pancarı lifinin, duyuşal parametrelerini olumsuz bir şekilde etkilemeden, lif içeriklerini arttırmak için erişteye ilave edilebileceği sonucuna varılmıştır

**Anahtar Kelimeler:** Besinsel lif, erişte, şeker pancarı lifi

## Utilization of Sugar Beet Fiber in the Production of Noodle

**ABSTRACT:** Sugar beet fiber (SBF) is a by-product of the sugar industry that occurs during the production of sugar from sugar beet. This study aims to investigate the usability of sugar beet fiber prepared in different particle sizes in noodle production. The effects of dried sugar beet on dietary fiber content, color values ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), chemical and sensory properties of noodles were investigated. Sugar beet fiber (SBF) preparations of fine (212  $\mu\text{m}$ ) and coarse (850  $\mu\text{m}$ ) particle sizes and their different proportions (%3, %6, %9, %12 and %15% w/w) were used in the production of noodles. It was determined that the addition of two dimensions to the noodle samples at different rates caused significant differences in the nutritional fiber properties of the noodles. The increase in the addition of sugar beet fibers added to the noodles as fine and coarse particles at different rates caused an increase in the nutritional fiber contents of the noodles ( $p < 0.05$ ). In the color evaluation, as the fiber addition increased, “L” and “a” values increased, and the “b” value decreased. Color differences between the control noodle samples and fiber-added samples were found statistically significant ( $p < 0.05$ ). As a result of the sensory analysis, it found that the noodles with 212  $\mu\text{m}$  SBF have the highest average score in terms of texture, flavor, and general taste. It concluded that sugar beet fiber could be added to the noodle, to increase fiber content without adversely affecting its sensory parameters.

**Keywords:** Dietary fiber, noodle, sugar beet fiber

<sup>1</sup> İncilay GÖKBULUT (Orcid ID: 0000-0003-4994-5788), Pınar BOY (Orcid ID: 0000-0002-3588-469X), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İncilay GÖKBULUT, e-mail: incilay.gokbulut@inonu.edu.tr

## GİRİŞ

Şeker fabrikasyonu yan ürünü olarak büyük miktarlarda elde edilen şeker pancarı posası, şeker pancarından şeker üretimi sırasında elde edilen ve genellikle hayvan yemi olarak değerlendirilen bir yan üründür. Şeker fabrikasyonunda sakkarozun ayrılmasından sonra geride kalan posanın kurutulması ile elde edilen şeker pancarı lifi (ŞPL), yaklaşık %80 oranında içerdiği besinsel lif ile son yıllarda hububat teknolojisine giren önemli lif kaynaklarından biridir (Koksel ve Ozboy, 1999a). Buğday kepeğine alternatif lif kaynağı olabilecek düzeyde yüksek lif içeriğine sahip olan şeker pancarı lifi, nişasta ve fitat içermemektedir (Koksel ve Ozboy, 1999b). Şeker pancarı lifinin başlıca (%25) pektin, (%25) hemiselüloz ve (%20) selüloz içerdiği rapor edilmiştir (Michel ark., 1988). Protein ve kül içeriği ise %8 ve %3 olarak belirtilmiştir (Christensen, 1989).

İnsan sindirim sisteminin endojen salgılarına karşı dirençli bitkisel kaynaklı polisakkarit ve lignin şeklinde tanımlanan besinsel liflerin sağlık ve beslenme etkileri uzun yıllardan beri yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Besinsel lifler, beslenme bakımından yeterli olmanın yanı sıra, vücutta pek çok olumlu fonksiyonun gerçekleşmesini sağlayarak hastalık riskini azaltan fonksiyonel bileşiklerin içerisinde yer alan bileşenlerdir. Günümüzde besinsel lif tüketiminin artması ile sindirim bozuklukları, divertiküloz, arteroskleroz, hemoroid, kolon kanseri, şişmanlık, diyabet ve kalp damar hastalıkları gibi çeşitli hastalıkların önlenildiği rapor edilmektedir (Seker ark., 2009; Koksel ve Ozboy, 1993). Besinsel liflerin kan glukoz seviyesini düzenleme, laksatif etki ve/veya kan kolesterol seviyesini düzenleme gibi faydalı fizyolojik etkilere sahip olduğu bildirilmektedir (Ozvural ve ark., 2009). Ekmek, kek, bisküvi gibi ürünlere ilavesi söz konusu olabilen besinsel lifler, ürünün fonksiyonel özelliğini arttırmakta, bağırsak sistemini düzenleyerek sağlık üzerine olumlu katkılar sağlamaktadır (Duran, 2017).

TSE 12950 Erişte Standardı'nda erişte; buğday ununa tuz, tipine göre alkali tuzlar (sodyum karbonat, potasyum karbonat ve sodyum fosfat gibi) ve yumurta katıldıktan sonra içilebilir nitelikteki su ile hazırlanan hamurun yoğrularak tekniğine uygun bir şekilde işlenmesiyle elde edilen, kurutulmuş, kaynatılarak pişirilmiş, buharda pişirilmiş veya doğrudan tüketime hazır bir ürün olarak tanımlanmaktadır (TSE 12950). Erişte tüketimi, basit hazırlama prosesi, düşük maliyeti, hızlı ve kolay pişirilmesi, duyuşal özellikleri ve uzun raf ömrü, ürün çeşitliliği ve besleyiciliği gibi nedenlerle sürekli artmakta (Bergman ve ark., 1994; Shams El-Din ve ark., 1997) ve bu nedenle gıda zenginleştirme için uygun olduğu düşünülmektedir. Besin değerini arttırmaya yönelik uygulamalardan birisi olan zenginleştirilmiş erişte, mevcut hamura yasalarca izin verilen miktarlarda, vitamin, mineral, protein vb. madde ilavesiyle hazırlanan eriştir.

Shams El-Din ve ark. (1997), yaptıkları çalışmada, % 4, % 8, % 12, % 16 ve % 20 (w/w) oranlarında yağlı alınmış kayısı çekirdeği unu ilave ederek hazırladıkları eriştelerin, belirlenen tüm ilave oranlarında, kontrol örneğinden daha fazla protein, kül ve diyet lif içerdiği, daha fazla besleyici değer, fakat daha az toplam karbonhidrata sahip bir ürün olduğunu rapor etmişlerdir. Öztürk ve ark. (2002), farklı partikül büyüklüğüne sahip biracılık artığı liflerini bisküvi üretiminde kullanmışlardır. Çalışmada biracılık artığı lif ilavesinin artan oranlarına bağlı olarak, bisküvilerin yayılma oranlarının önemli düzeyde azaldığı ( $p < 0.05$ ) tespit edilmiştir. Araştırmacılar, orta (212-425  $\mu\text{m}$ ) ve iri (425-850  $\mu\text{m}$ ) partikül büyüklüğüne sahip biracılık artığı lifinden hazırlanan bisküvilerin yayılma oranının, ince ( $< 212 \mu\text{m}$ ) partikül büyüklüğüne sahip liflerden hazırlanan bisküvilere göre daha iyi olduğunu ortaya koymuşlardır. Leontowicz ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada, elma posası veya şeker pancarıyla birlikte verilen kolesterol ilaveli diyetle beslenen farelerde toplam kolesterol ve plazma lipitlerinin artış gösterdiğini ve diyetin LDL kolesterol, trigliserit ve toplam kolesterolü arttırmadığını rapor etmişlerdir. ŞPL'nin insanlarda kan glikoz ve serum insülin düzeyine etkisinin araştırıldığı bir başka çalışmada yaşları 21-42

arasında değişen 15 sağlıklı erkek gönüllüye günlük 7 gr ŞPL içeren diyet, kontrol olarak ise ŞPL içermeyen diyet uygulanmıştır (Thorsdottir ve ark., 1998). Sonuçta ŞPL diyeti ile beslenen deneklerde yemek sonrası kan glikoz seviyesi ile serum insülin seviyelerinde azalma tespit edilmiştir. Diyet liflerinin özellikle ısıtılmış işlem uygulanmış et ürünleri ve düşük yağ içerikli ürünlerde, su tutma kapasitesini arttırma ve pişirme kayıplarını azaltma gibi teknolojik özellikleri rapor edilmiştir (Fernandez-Gines ve ark., 2004). Ekici ve ark. (2007) yağ oranı azaltılmış et ürünlerinde şeker pancarı ve bezelye liflerini kullanmışlardır. Çözünmeyen lifler ağırlıklarının 5 katı kadar yağı tutarak, pişirme esnasında üründen yağ kaybını engellemekte, gıdanın lezzetinin muhafazasını sağlamaktadır. Diyet lifi yağ absorblama kapasitesinin partikül iriliğine göre değiştiği, iri partiküllü liflerin daha fazla yağ absorbladığı ve böylece lif kaynağının da ürünlerin yapısını etkilediği aktarılmaktadır (Ekici ve Ercoşkun, 2007). Özboy ve Koksel, (2000a) yaptıkları çalışmada, makarnayı belli oranlarda ilave ettikleri şeker pancarı lifi ile besinsel lifçe zenginleştirmeyi amaçlamışlardır. Çalışmanın sonucunda bileşime katılan şeker pancarı lifi miktarının artışı ile paralellik göstererek, makarnaların besinsel lif içeriklerinin arttığı belirlenmiştir. Lue ve ark. (1991) tarafından yapılan bir çalışmada, farklı partikül boyutunda (10, 40, 120 ve 200 mesh) ŞPL örnekleri, %0, %10, %20 ve %30 oranlarında mısıra ilave edilerek ekstrüde bir ürün üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, ekstrüzyon ile üründe çözünür lif miktarının arttığı, çözünmeyen lif ve TBL miktarının azaldığı görülmüştür. Şeker pancarı lifi katkısının oluşturacağı etkilerin araştırıldığı bir başka çalışmada, kabaca öğütülmüş mısırlara farklı partikül boyutlarında ve değişik oranlarda şeker pancarı lifleri ilavesinin ürünlerin besinsel lif içeriklerinde artış meydana getirdiği, diyet lifinin yağ absorblama kapasitesinin partikül iriliğine göre değişim gösterdiği, büyük partiküllü liflerin daha fazla yağ absorbladığı ve böylece lif kaynağının da ürünlerin yapısını etkilediği rapor edilmektedir (Ozboy ve Koksel, 2000b).

Bu çalışma kapsamında yaygın olarak hayvan yemi olarak değerlendirilen şeker pancarı posasından elde edilen şeker pancarı lifleri 2 farklı boyutta hazırlanmıştır. İki boyutta ve farklı oranlarda ilave edilerek hazırlanan eriştelerin bazı kimyasal özellikleri, besinsel lif içerikleri ile renk ve duyuşsal özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Şeker pancarı posaları, Malatya Şeker Fabrikasında üretim sonrasında yan ürün olarak ortaya çıkan şeker pancarı küspelerinden elde edilmiştir. Erişte üretiminde kullanılan diğer malzemeler ise yerel marketlerden alınmıştır. Çalışmada kullanılan ve analitik saflıkta olan maddeler Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, ABD) ve Merck (Darmstadt, Almanya) firmalarından temin edilmiştir.

### Şeker Pancarı Liflerinin Hazırlanması

Şeker fabrikasından temin edilen şeker pancarı posasının içindeki yabancı maddeler temizlendikten sonra üzerine damıtık su ilave edilerek, karıştırıcı yardımı ile iyice parçalanmıştır. Elde edilen posanın suyu uzaklaştırılmış, etüvde 60 °C'de 3 gün bekletilerek kurutulmuş ve öğütülmüştür. Elde edilen kurutulmuş ve öğütülmüş karışım 212 mikron ve 850 mikron olmak üzere eleklerde değişik boyutlara ayrılıp, her bir fraksiyon miktarı gravimetrik olarak belirlenip, kullanılıncaya kadar polietilen torbalarda buzdolabı koşullarında (4 °C) saklanmıştır.

### Eriştelerin Hazırlanması

Erişte örnekleri Collins ve Pangloli'nin (1997) uyguladığı yöntemler modifiye edilerek hazırlanmıştır. Erişte üretiminde kullanılan malzemeler ve miktarları Çizelge 1'de verilmiştir. Farklı boyutlardaki eleklerin yardımıyla 2 boyuta ayrılmış olan şeker pancarı lifleri farklı oranlarda erişte formülasyonuna ilave edilmiştir. Erişte yapımında şeker pancarı lifleri ağırlıkça %3, %6, %9, %12 ve

%15 oranlarında buğday unuyla yer değiştirilerek karışıma eklenmiştir. Kurutulmuş erişteler 0.85 mm kalınlığında, 6 mm genişliğinde ve 12 cm uzunlukta kesilerek, hazırlanmıştır.

Çizelge 1. Erişte üretiminde kullanılan malzemeler ve miktarları

Malzeme	Miktarı
Un	100gr
Su	45ml
Tuz	2gr

### Kimyasal Analizler

ŞPL'nin nem, kül, protein, yağ ve besinsel lif içerikleri AOAC (1997)'e göre belirlenmiştir. Şeker pancarının farklı lif boyutları (212 ve 850 µm) ve bu boyutlardaki şeker pancarı liflerinin farklı oranlarının ilavesi ile hazırlanan erişte örneklerinin nem, kül, protein, ve besinsel lif analizleri AACC (1990) 'da belirlenen metotlara göre gerçekleştirilmiştir.

### Renk Analizleri

Pişmiş erişte numunelerinin renkleri Bergman ve ark. (1994) tarafından belirtilen metod modifiye edilerek belirlenmiştir. Pişmiş erişte örneklerinin renkleri Minolta renk ölçüm cihazı (Minolta CR-10) ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada renk koordinatları olarak CIE (Commission International el'Eclairage) renk koordinatları (L\*, a\*, b\*) seçilmiştir.

### Duyusal Analizler

Erişte örneklerinde duyuusal analiz Uzunoğlu (2002) tarafından belirtilen metot esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Erişte örneklerinin duyuusal değerlendirmesi, koku, görünüm, ağız hissi (sertlik) ve tat özellikleri açısından değerlendirilmiştir. Erişte örneklerinde duyuusal analiz 10 panelist ile yapılmıştır. Panel üyeleri İnönü Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde akademik personel ve bölümde eğitim gören yüksek lisans öğrencilerinden seçilmiştir. Panelistlerden ayrıca 1 ile 3 arasında bir sayı vererek tercih edilen numuneyi belirlemeleri istenmiştir.

### İstatistiksel Analizler

İstatistiksel hesaplamaları yapmak için SPSS 16.0 sürümü kullanılmıştır. Veriler ortalama ± standart sapma (SD) olarak ifade edilmiştir. Ortalamalar tek yönlü ve çok değişkenli varyans analizi (ANOVA) ve bunu takiben Duncan'ın çoklu testleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Sonuçlar (p <0.05) önem seviyesinde değerlendirilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada erişte üretiminde, un ağırlığı baz alınarak, un, su ve tuz kullanılmıştır. Kullanılan özel buğday ununun nem değeri %9.60, protein değeri ve kül değerleri sırasıyla kuru maddede %7.73 ve %0.48 olarak belirlenmiştir. Una ait besinsel lif değeri ise %2.26 olarak tespit edilmiştir. Çalışmada kurularak elde edilen şeker pancarı lifleri 212 ve 850 µm olmak üzere 2 farklı boyutta kullanılmıştır. Farklı boyutlarda elde edilen şeker pancarı liflerine ait bazı kimyasal özellikler Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Lif örneklerinin protein, yağ ve kül miktarlarının kuru madde bazında sırasıyla %7.72-%9.44, %0.8-%0.7 ve %3.52-%5.93 değerleri arasında değiştiği görülmektedir. Çalışmada şeker pancarı lifindeki boyut artışıyla birlikte örneklerin nem, kül protein ve besinsel lif içeriklerinde artış, yağ içeriklerinde ise azalma tespit edilmiştir. Mataumoto ve ark., (2001) yaptıkları çalışmada şeker pancarı lifi bileşiminde %81.4 oranında besinsel lif, %9 protein, %3 kül, %0.6 yağ, %4.5 nem tespit etmişlerdir. Şeker pancarı lifinin bileşimi ile ilgili gerçekleştirilen diğer bazı çalışmalarda şeker pancarı lif örneklerinin protein (%6.07-%8.69) ve kül (%3.0-%5.31) içeriklerine dair benzer sonuçlar elde edildiği

rapor edilmektedir (Christensen, 1989; Özboy ve ark., 1998; Javidipour ve ark., 2005). Sonuçlardaki farklılıkların, şeker pancarı çeşitliliği ve uygulanan işleme prosedüründen kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Çalışmada şeker pancarı posasının toplam besinsel lif içeriği %72.1- %79.46 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, Michel ve ark., (1988)'nin şeker pancarı posası için belirledikleri besinsel lif miktarı (%74.0 -%87.4) ile paralellik göstermektedir.

Çizelge 2. Farklı boyutlardaki şeker pancarı liflerine ait bazı kimyasal özellikler

Kimyasal özellikler	212 µm	850 µm
Nem (%)	5.78 ± 0.10	8.58 ± 0.04
Protein (N*6.25) <sup>1</sup>	7.72 ± 0.04	9.44 ± 0.60
Kül (%)	3.52 ± 0.31	5.93 ± 0.51
Yağ (%)	0.80 ± 0.01	0.70 ± 0.01
Besinsel lif (%)	72.1 ± 1.19	79.46 ± 0.01

<sup>1</sup>Kurumadde

### Erişterin Kimyasal Özellikleri

Farklı boyutlarda elde edilen liflerin (212 ve 850 µm) erişte formülasyonlarına değişik oranlarda ilavesi ile üretilen yeni eriştelere ait kimyasal özellikler incelenmiştir. 212 ve 850 µm boyutlu ŞPL ilave oranlarının erişterin kimyasal özellikleri üzerine etkisine ait sonuçlar Çizelge 3 ve 4'de verilmiştir. ŞPL, erişte formülasyonuna un esasına göre ağırlık olarak, %3, %6, %9, %12 ve %15 ilave oranlarında katılarak, erişter üretilmiştir. Üretim sırasında hamur oluşturmak için gerekli su miktarlarına bağlı olarak, nem değerleri de değişkenlik göstermiştir. ŞPL içermeyen kontrol eriştesindeki (%100 buğday unu eriştesi) nem değeri %5.54±0.16 ile en yüksek değer olarak bulunmuştur. ŞPL'nin 212 µm boyutlu erişterinde tespit edilen en düşük ve en yüksek nem içerikleri sırasıyla; %3 ŞPL ilavesi ile %4.74±0.16 ve %15 ŞPL ilavesi ile %5.26±0.10'dur. Benzer şekilde 850 µm boyutlu lifle hazırlanan erişterdeki nem düzeyi en düşük %3 ilave oranı ile %4.79±0.15 ve en yüksek %15 lif ilavesi ile %4.98±0.14 olarak saptanmıştır. ŞPL ilave oranı arttırıldıkça, erişterin nem içeriklerinin azaldığı gözlenmiştir. Eyidemir (2006)'in çalışmasında benzer şekilde nem içeriği değerini kontrol eriştesinde (% 100 buğday unu eriştesi) en yüksek tespit etmiştir. Çalışmada kayısı çekirdeği unu ilave oranı arttırıldıkça, erişterin nem içeriklerinin azaldığı belirlenmiştir. Demir (2008)'in çalışmasında, erişte formülasyonuna katılan nohut unu ilavesi arttırıldıkça, kül ve protein içeriklerinin artış gösterdiği rapor edilmiştir. Çalışmamızda da her iki boyut için, kül içeriğinin kontrol erişterinde en düşük olduğu ve ŞPL ilave oranı arttıkça erişterin kül içeriklerinin arttığı tespit edilmiştir. %15 ŞPL ilaveli erişterin kül içerikleri en yüksek değer olarak tespit edilmiştir. İstatistiksel olarak kül içeriği açısından erişter arasında farklılık, önemli bulunmuştur (p<0.05). Lifin partikül iriliğinin lifin mineralleri bağlama kapasitesi üzerine etkili olduğu, partikül boyutundaki küçülmenin, minerallerin lif tarafından tutulmasını azalttığı rapor edilmektedir (Sangnark ve Noomhorm, 2003). 212 µm boyutlu lif ilave edilen erişter ile ilave oranları arasında protein içerikleri açısından istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır (p>0.05). Şeker pancarı posasını etanol ile muamele eden Michel ve ark., (1988), farklı partikül büyüklüğüne sahip (>500 µm; 500-315 µm; 315-160 µm; <160 µm) lif örneklerinde protein içeriğinin önemli oranda değişmediğini (%7-%8) rapor etmişlerdir. Ancak kontrol örneklerine göre, protein oranlarında artış belirlenmiştir (Michel ve ark., 1988). Eyidemir (2006)'in çalışmasında eriştelere kayısı çekirdeği unu farklı oranlarda ilave edilmiştir. Elde edilen erişterin, kontrol eriştelere göre (% 100 buğday unu eriştesi) kül ve protein içerikleri yüksek bulunmuştur.



**Çizelge 3.** 212µ boyutlu şeker pancarı lifi ilave düzeylerinin eriştinin kimyasal özellikleri üzerine etkisi

İlave oranı (%)	Nem (%)	Kül (%) <sup>1</sup>	Yağ (%) <sup>1</sup>	Protein (%) <sup>1</sup>
0	5.54 ± 0.16 <sup>a</sup>	2.02 ± 0.02 <sup>e</sup>	1.24 ± 0.01 <sup>b</sup>	6.37 ± 0.2 <sup>b</sup>
3	4.74 ± 0.16 <sup>b</sup>	2.42 ± 0.12 <sup>e</sup>	1.35 ± 0.01 <sup>a</sup>	8.75 ± 0.2 <sup>a</sup>
6	4.84 ± 0.05 <sup>b</sup>	4.53 ± 0.57 <sup>d</sup>	1.22 ± 0.01 <sup>b</sup>	8.71 ± 0.09 <sup>a</sup>
9	4.77 ± 0.09 <sup>b</sup>	5.72 ± 0.20 <sup>c</sup>	1.02 ± 0.01 <sup>c</sup>	9.00 ± 0.16 <sup>a</sup>
12	5.45 ± 0.04 <sup>a</sup>	7.59 ± 0.19 <sup>b</sup>	0.92 ± 0.01 <sup>d</sup>	8.90 ± 0.01 <sup>a</sup>
15	5.26 ± 0.10 <sup>a</sup>	8.54 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.88 ± 0.01 <sup>d</sup>	8.96 ± 0.19 <sup>a</sup>

<sup>1</sup> Kurumadde

\* Aynı sütunda farklı harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır (p &lt; 0.05).

**Çizelge 4.** 850µ boyutlu şeker pancarı lifi ilave düzeylerinin eriştinin kimyasal özellikleri üzerine etkisi

İlave oranı (%)	Nem (%)	Kül (%) <sup>1</sup>	Yağ (%) <sup>1</sup>	Protein (%) <sup>1</sup>
0	5.54 ± 0.16 <sup>a</sup>	2.02 ± 0.02 <sup>e</sup>	1.24 ± 0.01 <sup>b</sup>	6.37 ± 0.2 <sup>b</sup>
3	4.79 ± 0.15 <sup>b</sup>	3.22 ± 0.92 <sup>d</sup>	1.05 ± 0.01 <sup>b</sup>	8.45 ± 0.19 <sup>b</sup>
6	5.29 ± 0.01 <sup>a</sup>	6.09 ± 0.13 <sup>c</sup>	0.98 ± 0.01 <sup>c</sup>	8.74 ± 0.15 <sup>bc</sup>
9	4.74 ± 0.11 <sup>b</sup>	7.40 ± 0.06 <sup>b</sup>	0.91 ± 0.01 <sup>d</sup>	8.97 ± 0.02 <sup>c</sup>
12	4.94 ± 0.03 <sup>b</sup>	7.90 ± 0.34 <sup>b</sup>	0.89 ± 0.01 <sup>e</sup>	8.99 ± 0.11 <sup>c</sup>
15	4.98 ± 0.14 <sup>b</sup>	9.65 ± 0.10 <sup>a</sup>	0.58 ± 0.01 <sup>f</sup>	8.80 ± 0.45 <sup>bc</sup>

<sup>1</sup> Kurumadde

\* Aynı sütunda farklı harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır (p &lt; 0.05)

**Eriştelerin besinsel lif içerikleri**

Şeker pancarı lifi içeren eriştelerin besinsel lif içerikleri Çizelge 5'te verilmiştir.

**Çizelge 5.** ŞPL içeren eriştelerin diyet lifi içerikleri

	Un+ŞPL (212 µm)	Un+ŞPL (850 µm)
<b>3</b>	3.52±0.18 <sup>a</sup>	4.25±0.03 <sup>a</sup>
<b>6</b>	4.15±0.06 <sup>b</sup>	5.33±0.17 <sup>b</sup>
<b>9</b>	5.79±0.11 <sup>c</sup>	6.84±0.11 <sup>c</sup>
<b>12</b>	6.25±0.13 <sup>d</sup>	8.10±0.13 <sup>d</sup>
<b>15</b>	8.81±0.98 <sup>e</sup>	9.89±0.09 <sup>e</sup>

\* Aynı sütunda farklı harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır (p &lt; 0.05).

Lif ilavesi yapılmadan üretilen kontrol erişte örneğinin besinsel lif içeriği %2.81±0.04 olarak belirlenmiştir. Erişte örneklerine 212 µm partikül boyutuna sahip ŞPL %3 oranında ilave edildiğinde besinsel lif değeri %3.52±0.18 iken, %15 oranında ilave edildiğinde tespit edilen besinsel lif değeri %8.81±0.98'dir. Benzer şekilde 850 µm partikül boyutuna sahip ŞPL'nin %3 ve %15 oranında ilave edildiğinde belirlenen besinsel lif değerleri sırasıyla %4.25±0.03 ve %9.89±0.09'dur. İki farklı boyutta elde edilen lif örneklerinin ilavesi ile üretilen eriştelerin besinsel lif miktarları, kontrol örneğinin besinsel

lif değerine göre önemli düzeyde yüksek bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Ortama ilave edilen şeker pancarı lif oranı arttıkça, eriştelerin besinsel lif değerinde artış tespit edilmiştir. Savtekin (2014) yaptığı çalışmada %30, %40 ve %50 oranlarında soya, nohut ve mercimek unlarını mısır ununa ilave ederek ürettiği erişte örneklerinde, baklagil unu oranı arttıkça besinsel lif içeriğinin arttığını rapor etmiştir. Javidipour ve ark. (2005), Türk tipi salam üretiminde, yağ asidi bileşimini modifiye etmek ve ürünün diyet lifi içeriğini arttırmak amacıyla, şeker pancarı lifini farklı oranlarda kullanmışlardır. Çalışma sonucunda şeker pancarı ilavesinin, üretimi gerçekleştirilen salamların besinsel liflerini önemli oranda arttığını tespit etmişlerdir. Çeşitli interesterifiye bitkisel yağların ve şeker pancarı lifinin salam kalitesi üzerindeki etkilerinin incelendiği bir başka çalışmada, %2 oranında ilave edilen şeker pancarı lifinin, salamların besinsel lif içeriği ve su tutma kapasitelerinde önemli düzeyde artış oluşturduğu rapor edilmektedir (Vural ve ark., 2004). Bu sonuçlar, şeker endüstrisinin lif açısından zengin yan ürünü olan şeker pancarı küspesinin, farklı ürünlerde diyet lif kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

### Renk değerleri

Piştirilmiş eriştelerin renk değerleri, Minolta Color Reader CR-10 (Osaka, Japonya) ile  $L^*$   $a^*$   $b^*$  renk aralığı (CIE LAB) kullanılarak ölçülmüştür.  $L^*$  değeri parlaklığı gösterir (beyaz: 100, siyah: 0),  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri kromatiklik koordinatlarıdır ( $a^*$ , kırmızılık (+ kırmızı, - yeşil),  $b^*$ : sarılık (+ sarı, - mavi). 212 ve 850  $\mu\text{m}$  boyutlu şeker pancarı lifi ilave düzeylerinin eriştelerin renk özellikleri üzerine etkileri Çizelge 6 ve Çizelge 7 'de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.** 212 $\mu\text{m}$  boyutlu şeker pancarı lifi ilave düzeylerinin eriştelerin renk özellikleri üzerine etkisi

İlave oranları (%)	L	a	b
0	78.18 $\pm$ 4.08 <sup>a</sup>	-0.83 $\pm$ 0.05 <sup>c</sup>	11.43 $\pm$ 1.11 <sup>a</sup>
3	67.90 $\pm$ 0.70 <sup>b</sup>	-0.15 $\pm$ 0.07 <sup>b</sup>	14.55 $\pm$ 0.63 <sup>a</sup>
6	65.80 $\pm$ 0.84 <sup>b</sup>	-0.10 $\pm$ 0.14 <sup>b</sup>	13.50 $\pm$ 1.83 <sup>a</sup>
9	64.80 $\pm$ 2.40 <sup>b</sup>	0.05 $\pm$ 0.07 <sup>b</sup>	11.85 $\pm$ 1.20 <sup>a</sup>
12	64.55 $\pm$ 0.49 <sup>b</sup>	0.30 $\pm$ 0.28 <sup>ab</sup>	11.15 $\pm$ 5.72 <sup>a</sup>
15	63.95 $\pm$ 2.75 <sup>b</sup>	0.80 $\pm$ 0.42 <sup>ab</sup>	11.00 $\pm$ 1.13 <sup>a</sup>

L: parlaklık, a: kırmızılık, b: sarılık

\* Aynı sütunda farklı harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır ( $p < 0.05$ ).

Renk değerlendirmeleri 212 için; L değeri kontrol örneğinde 78.18  $\pm$  4.08 olarak tespit edilmiştir. Erişte örneğine ince partikül ilavesi arttıkça parlaklık azaldığı, "L" değerinin giderek düştüğü (63.95  $\pm$  2.75), yani rengin koyulaştığı görülmüştür. "a" değeri kırmızılık değeri olup, ilave oranı arttıkça rengi koyulaşarak, kırmızılığa doğru gitmiştir. "b" değeri sarılık değeri olup, ilave oranının artmasının, örnekleri kontrol değerine doğru yaklaştırdığı ya da sarılık miktarının giderek azaldığı saptanmıştır. Kontrol erişte örneği ile lif ilavesi yapılan örnekler arasındaki fark, istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

**Çizelge 7.** 850 $\mu\text{m}$  boyutlu şeker pancarı lifi ilave düzeylerinin eriştelerin renk özellikleri üzerine etkisi

İlave oranı (%)	L	a	b
0	78.18 $\pm$ 4.08 <sup>a</sup>	-0.83 $\pm$ 0.05 <sup>c</sup>	11.43 $\pm$ 1.11 <sup>a</sup>
3	70.85 $\pm$ 0.85 <sup>b</sup>	0.60 $\pm$ 0.20 <sup>a</sup>	12.35 $\pm$ 0.85 <sup>ab</sup>
6	68.70 $\pm$ 0.40 <sup>b</sup>	0.55 $\pm$ 0.25 <sup>a</sup>	12.85 $\pm$ 0.15 <sup>ab</sup>
9	67.55 $\pm$ 0.35 <sup>b</sup>	0.10 $\pm$ 0.00 <sup>a</sup>	12.75 $\pm$ 0.75 <sup>ab</sup>
12	61.45 $\pm$ 0.15 <sup>c</sup>	0.00 $\pm$ 0.00 <sup>a</sup>	12.25 $\pm$ 0.45 <sup>ab</sup>
15	56.70 $\pm$ 2.75 <sup>b</sup>	-0.45 $\pm$ 0.15 <sup>a</sup>	12.90 $\pm$ 0.00 <sup>a</sup>

L: parlaklık, a: kırmızılık, b: sarılık

\* Aynı sütunda farklı harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır ( $p < 0.05$ ).

850 değeri için; L değeri kontrol örneğinde  $78.18 \pm 4.08$  olarak tespit edilmiştir. Örneğe daha kalın partikül ilavesi artırıldıkça, parlaklığın azaldığı, “L” değerinin giderek düştüğü, yani rengin koyulaştığı saptanmıştır. Partikül iriliğinin artması koyuluğun artmasına neden olmuştur. “a” değeri kırmızılık değeri olup, ilave oranı arttıkça renk kırmızılığa ilerlemiş ve partikül iriliğinin artması kırmızılığı daha da arttırmıştır. “b” değeri partikül iriliğinin artışına paralel olarak ilerleyerek, sarılık miktarı giderek düşmüştür. Kontrol erişte örneği ile lif ilavesi yapılan örnekler arasındaki fark, istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Buğday kepeği ve şeker pancarı liflerinin farklı oranlarının tarhana üretiminde kullanıldığı bir çalışmada, ortama ilave edilen şeker pancarı lif oranının arttıkça, tarhanaların renginin de aynı oranda koyulaştığı bildirilmektedir (Duran, 2017). Hançer (2010)’ çalışmasında ŞPL kullanarak ürettiği tarhanaların, ŞPL oranı arttıkça parlaklık, sarılığı ve kırmızılığı azaldığı görülmüştür. Renk koyulaşması, lif bakımından zengin yiyeceklerde daha yüksek miktarda protein ve şeker içeriği olması nedeniyle, şekerler ve amino asitler arasındaki Maillard reaksiyonlarına bağlanabilir (Arshad, 2007). Kruger ve ark., (1998) yaptıkları çalışmada kurutulmuş eriştede %15, %30, %50 oranlarında çavdar unu kullanmış ve %30’a kadar çavdar unu içeren eriştelerin renk ve tekstürel olarak daha kabul edilebilir olduğunu saptamışlardır. Başka bir çalışmada %10 oranında tatlı patates unu kullanılan eriştede parlaklığın azalıp, sarılığın arttığı belirlenmiştir. Tatlı patates ununun ilavesi eriştelerdeki pişme kaybını da arttırmıştır (Aydın, 2009).

### Duyusal değerlendirme

Erişte örneklerinin duysal değerlendirmesi, koku, görünüm, ağız hissi (sertlik) ve tat özellikleri açısından değerlendirilmiştir. Panelistlerden ayrıca 1 ile 3 arasında bir sayı vererek tercih edilen numuneyi belirlemeleri istenmiştir. Duyusal değerlendirme sonuçlarına göre eriştelere ilave edilen lif boyutları arttıkça, genel beğenin azaldığı görülmüştür. Koku, tat ve genel kabul edilebilirlik değerlendirmelerinde, boyutlar arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Panelistlerin değerlendirmeleri sonucunda en fazla beğeni alan boyut en küçük 212  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Eriştelerin duysal değerlendirmeleri Çizelge 8’de gösterilmektedir.

### Çizelge 8. Eriştelerin duysal değerlendirmesi

İlave edilen lif boyutu ( $\mu\text{m}$ )	Koku	Görünüş	Ağız hissi	Tat	Genel Kabul Edilebilirlik	Tercih
212	4.9 a	4.4 a	3.5 a	4.4 a	4.7 a	1
850	4.4 a	3.9 a	3.9 a	4.2 a	4.4 a	2
Kontrol	8.3 b	3.2 a	3.5 a	8.1 b	7.5 b	

\*Aynı sütunda farklı harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark vardır ( $p < 0.05$ ).

### SONUÇ

Eriştelerin işlem ve hammadde kalitesini değerlendirme üç temel unsur renk, görünüm ve proses özellikleridir. Yüksek kaliteli erişte, parlak renkli, mikrobiyolojik veya oksidatif bozulma olmadan yeterli raf ömrüne sahip, ayrıca erişte türüne ve bölgeye göre uygun lezzet ve tekstürel özelliklere sahip olmalıdır. Bu çalışma, şeker pancarı lifinin erişte bileşimine dahil edilmesinin eriştelerin duysal özelliklerini olumsuz yönde etkilemediğini göstermiştir. Bununla birlikte, ŞPL ilaveli erişte örneklerinin renk özellikleri olumsuz yönde etkilenmiştir. ŞP lifi artışının erişteleri parlaklık değerini düşürdüğünü ( $p < 0.05$ ) görülmüştür. Artan ŞPL ilavesi, eriştelerin besinsel lif içeriğinde artışlara neden olmuştur. Erişte üretiminde kullanılan şeker pancarı lifinin nem, kül, protein içerikleri ile renk değerleri tespit edilmiş ve iyi birer zenginleştirme kaynağı oldukları sonucuna varılmıştır. Üretilen eriştelerin kimyasal özellikleri araştırılmış ve kimyasal özellikler üzerine ilave oranının istatistiksel olarak önemli düzeyde etki yaptığı tespit edilmiştir ( $p < 0.05$ ). 212  $\mu\text{m}$  partikül boyutlarındaki ŞPL ile desteklenmiş erişte

örnekleri, kalın ( 850 um) partikül boyutuna sahip ŞPL ile desteklenmiş eriştelerle karşılaştırıldığında, daha iyi özelliklerle sonuçlanmıştır.

Bu çalışmanın sonucunda şeker üretim atığı olan şeker pancarı posasından elde edilen lifin, alternatif diyet lifi kaynakları olarak potansiyel bir kullanıma sahip olabileceğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- AOAC, 1997. Association of Official Analytical Chemists. Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 16th ed.; AOAC: Washington, DC.
- AACC, 1990. American Association of Cereal Chemists. Approved Methods of the AACC, 8th ed.,The Association: St. Paul, MN.
- Arshad MU, Anjum FM, Zahoor T, 2007. Nutritional assessment of cookie supplemented with defatted wheat germ. Food Chemistry,102 : 123-128.
- Aydın E, 2009. Yulaf katkısının eriştinin kalite kriterlerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, Türkiye.
- Bergman CJ, Gualberto DG, Weber CW, 1994. Development of a high temperature dried soft wheat pasta supplemented with cowpea (*vigna unguiculata* (L.) walp), cooking quality, color and sensory evaluation. Cereal Chemistry, 71 (6) 523-527.
- Burdurlu HS, Karadeniz F, 2003. Gıdalarda diyet lifin önemi. Gıda Mühendisliği Dergisi 7 (15) 18-25.
- Collins JL, Pangloli P, 1997. Chemical, physical and sensory attributes of noodles with added sweet potato and soy flour. Journal of Food Science, 62 (3) 622-625.
- Christiansen ES, 1989. Characteristics of sugar beet fibre allow many food uses. Cereal Foods World, 34 (7) 541-544.
- Demir B, 2008. Nohut ununun geleneksel erişte ve kuskus üretiminde kullanım imkanları üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye.
- Duran T, 2017. Buğday kepeği ve şeker pancarı lifinin tarhana kalitesine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray, Türkiye.
- Ekici L, Ercoskun H, 2007. Et ürünlerinde diyet lif kullanımı. Gıda Teknolojisi Elektronik Dergisi, 1: 83-90 .
- Eyidemir E, 2006. Kayısı çekirdeği ilavesinin eriştinin bazı kalite kriterlerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye.
- Fernandez-Gines JM, Fernandez-Lopez J, Sayas-Barbera E, Sendra E, Perez- Alvarez JA, 2004. Lemon albedo as a new source of dietary fiber: application to Bologna sausages. Meat Science, 67: 7-13.
- Guillon F, Champ M, 2000. Structural and physical properties of dietary fibres and consequences of processing on human. Food Research International, 33 : 233-245.
- Hançer A, 2010. Besinsel liflerin tarhana üretiminde kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye.
- Javidipour I, Vural H, Özboy Özbaş Ö, Tekin A, 2005. Effects of interesterified vegetable oils and sugar beet fiber on the quality of Turkish-type salami. International Journal of Food Science and Technology, 40: 177-185.
- Koksel H, Ozboy OO, 1993. Besinsel liflerin insan sağlığındaki rolü. Gıda Dergisi, 18 : 309-314.
- Koksel H, Ozboy O, 1999a. Effects of sugar beet fiber on cookie quality. Zuckerindustri, 124: 542-544.
- Koksel H, Ozboy O, 1999b. Utilization of sugarbeet fiber in the production of high fiber bread. Zuckerindustri, 124: 712-715.
- Kruger JE, Hatcher DW, Anderson MJ, 1998. The effect of incorporation of rye flour on the quality of oriental noodles. Food Research International, 31 (1) 27-35.
- Leontowicz M, Gorinstein S, Bartnikowsk E, Leontowicz H, Kulasek G, Trakhtenberg S, 2001. Sugar beet pulp and apple pomace dietary fibers improve lipid metabolism in rats fed cholesterol. Food Chemistry, 72:73-78.

- Lue S, Hsieh F, Huff HE, 1991. Extrusion cooking of corn meal and sugar beet fiber. Effects on expansion properties, starch gelatinization and dietary fiber content. *Cereal Chemistry*, 68 : 227-234.
- Mataumoto J, Kishida T, Ebihara K, 2001. Sugar beet fiber suppresses ovarian hormone deficiency induced hypercholesterolemia in rats. *Nutrition Research*, 21: 1519-1527.
- Michel F, Thibault JF, Barry JL, 1988. Preparation and characterization of dietary fiber from sugar beet pulp. *Journal of Science Food and Agriculture*, 42: 77-85.
- Ozboy O, Koksel H, 2000a. Effects of sugarbeet fiber on spaghetti quality. *Zuckerindustri*, 125 (4) 248-250.
- Ozboy O, Koksel H, 2000b. Effects of sugar beet fiber on the quality and dietary fiber content of extrusion products. *Zuckerindustri*, 125 (11) 903-905.
- Ozboy Ö, Şahbaz F, Köksel H, 1998. Chemical and physical characterization of sugar beet fibre. *Acta Alimentaria*, 27: 137-138
- Ozturk S, Ozboy O, Cavidoglu I, Koksel H, 2002. Effects of brewer's spent grain on the quality and dietary fiber content of cookies. *Journal of the Institute of Brewing*, 108 : 23-27.
- Ozvural EB, Vural H, Gokbulut I, Ozbas OO, 2009. Utilization of brewer's spentgrain in the production of Frankfurters. *International Journal Food Science and Technology*, 44: 1093-1099.
- Sangnark A, Noomhorm A, 2003. Effect of particle sizes on functional properties of dietary fibre prepared from sugarcane bagasse. *Food Chemistry*, 80 (2) 221-229.
- Savtekin N, 2014. Çölyak hastaları için baklagil unları ile zenginleştirilmiş mısır erişttesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Shams El-Din MHA, Faheid SMM, Abd El-Kader MM, 1997. Quality of spaghetti supplemented with apricot kernel flour. *Egypt Journal of Food Science*, 25 (1) 21-38.
- Seker IT, Ozbas OO, Gokbulut I, Ozturk S, Koksel H, 2009. Effects of fiber-rich apple and apricot powders on cooki equality. *International Journal of Food Science and Technology*, 18 : 948-953.
- Thorsdottir I, Andersson H, Einarsson S, 1998. Sugarbeet fiber in Formula diet reduces postprandial blood glucose, serum insulin and serum hydroxyproline. *European Journal of Clinical Nutrition*, 52: 155-156.
- TS-12950, 2003. Erişte Standardı. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Uzunoğlu N, 2002. Erişte kalitesini etkileyen bazı faktörler üzerine araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- Vural A, 2004. Fonksiyonel gıdalar ve sağlık üzerine etkileri. *Gıda ve Yem Teknolojisi*, 6: 51-58.



## Nano-CuO İle Hazırlanan Kompozit Kil Karışımlarının Kıvam Limitleri, pH ve Elektrik İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi

Ahmet Şahin ZAIMOĞLU<sup>1</sup>, Faruk ALTUN<sup>2</sup>, Fatih IŞIK<sup>3</sup>, Rahim Kağan AKBULUT<sup>3</sup>

**ÖZET:** Nano malzemelerin kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Günümüzde birçok alanda olduğu gibi inşaat mühendisliğinde de nano partiküllerin kullanılabilirliği araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Çalışma kapsamında, % 0.5, %1, %2 ve %3 oranlarında nano-CuO, yüksek plastisiteli kil ile interkalasyon yöntemi kullanılarak karıştırılmış ve elde edilen kompozit kil örneklerinin kıvam limitleri, pH ve elektrik iletkenlik özelliklerinin nano-CuO oranı ile değişimi incelenmiştir. Nanopartikülün eklenmesi likit limit değerlerini arttırırken, plastik limit değerlerinde göreceli olarak bir düşüşe neden olmuştur. Diğer taraftan, nano-CuO katkı oranı arttıkça pH ve elektrik iletkenlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Nanopartikül, bakır oksit, kil, kıvam limitleri, elektrik iletkenlik, pH

### Investigation of Liquid Limit, pH and Electrical Conductivity Properties of Composite Clay Mixtures Prepared With Nano-CuO

**ABSTRACT:** The usage areas of nano materials are increasing day by day. As in many other fields, the availability of nano-particles in civil engineering attracts the attention of researchers. In this study, 0.5%, 1%, 2% and 3% nano-CuO was mixed with high plasticity clay by using intercalation method and the changes of consistency limits, pH and electrical conductivity properties with nano-CuO ratio of the composite clay samples were investigated. The addition of the nanoparticle increases the liquid limit values, also resulting in a relative decrease in the plastic limit values. On the other hand, as the ratio of nano-CuO additives increases, pH and electrical conductivity values increase.

**Keywords:** Nanoparticle, copper oxide, clay, consistency limits, electrical conductivity, pH

<sup>1</sup> Ahmet Şahin ZAIMOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-5245-0212), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup> Faruk ALTUN (Orcid ID: 0000-0002-0627-2811), Serbest Eczacı, Erzurum, Türkiye

<sup>3</sup> Fatih IŞIK (Orcid ID: 0000-0003-3641-3512), Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>3</sup> Rahim Kağan AKBULUT (Orcid ID: 0000-0002-6342-1019), Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatih IŞIK, e-mail: fatih.isik@atauni.edu.tr

\* Bu çalışma Faruk ALTUN'un Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Nanoteknoloji, mikron boyutundan daha küçük boyutlardaki işleme teknolojisi olup, nanopartiküllerin katkı malzemesi olarak kullanılması sonucu nanokompozitler üretilmektedir. Nanoteknolojinin uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır. Nanoteknoloji ile atom, molekül ve makromolekül ölçeklerinde incelenen malzemelerin makro boyutlarındaki fiziksel veya kimyasal özelliklerden çok farklı fiziko-kimyasal özellikler kazandırılmaktadır (Baykara, 2008).

Lee ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada, kil kimyasının kille yapılan nanokompozitlerin özellikleri ve uygulamaları üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Polipropilene altı farklı kilin eritme işlemiyle muamele edilmiştir. Çalışmada, alkil onyum iyonu ara katkılı killerin, alkilamin ara katkılı killere oranla daha iyi termal durabiliteye sahip oldukları belirtilmiştir. Nano katkılı dolgu malzemesinin hidrolik iletkenlik, basınç dayanımı, şişme, katyon değişim kapasitesi üzerine etkileri Kananizadeh ve ark. (2011) tarafından araştırılmış ve %4 nano katkılı dolgu malzemesinin hidrolik iletkenliği önemli ölçüde düşürdüğü ifade edilmiştir.

Taha ve Taha (2012) yaptıkları çalışmada kile ağırlıkça yüzde 0.075, 0.3, 0.5 ve 0.7 oranlarında nano-bakır ilave etmişlerdir. Yöntem olarak ağırlıkça hesap yapılarak kaba karıştırma yöntemi kullanılmış olan çalışma sonucunda katkılı killerin katkısız killere göre büzülmesinin arttığı sonucuna varmışlardır. Lou ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada kil ve lağım atığına ağırlıkça %1, %2, %3 oranlarında nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave etmişlerdir. Yöntem olarak mekanik karıştırıcıda karıştırma yöntemini kullanmışlardır. Çalışma sonucunda katkılı killerin mukavemet özelliklerinin katkı oranlarına bağlı olarak arttığı, şişme potansiyelinin ve plastisite indisinde azalma olduğunu tespit etmişlerdir.

Arabani ve ark. (2012) çalışmalarında asfaltın önemli bir parçası olan bitüm yapısına nano malzeme eklenerek sürtünmeye karşı dayanımı artmış asfalt elde etmek amacıyla %5 SBS nano kil kompoziti kullanmışlardır. Nano malzeme eklendikten sonra sürtünme testleri yapılmış ve nano kil kompozitlerin asfalt karışımının sürtünme durumunu değiştirdiği sonucuna varmışlardır. Ghasabkolaei (2013) yaptığı çalışmada Nano partikülün kum zeminin geoteknik özelliklerine etkisini incelemiştir. Nanopartikül katkılı kum zemininde oturma özelliklerinde azalma olduğunu tespit etmiştir.

Çalışma kapsamında Erzurum İli, Oltu-Narman Havzası'ndan alınan kil kullanılmıştır. Alınan numune etüvde kurutulduktan sonra öğütülmüş, 40 nolu elekten elenerek hazır hale getirilmiştir. Çalışmada nanopartikül olarak CuO kullanılmıştır. Nanopartikül, önceden belirlenen spesifik maksimum miktarda alınarak günlük iyonlarından arındırılmış suda magnetik karıştırıcıda 50°C'de topaklanmadan ve homojen bir şekilde dağılıncaya kadar karıştırılmıştır. Oluşan çözeltiye azar azar kil ilave edilerek karıştırma kabının dibinde çökelti kalmayınca kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Seramikleşme olmaması için 90°C'de 48 saat etüvde bekletilerek nanopartikül-kil karışımı (kompozit) elde edilmiştir. Çalışma kapsamında kil numunelere, %0.5, %1, %2 ve %3 oranlarında nanopartikül katılarak elde edilen kompozitin kıvam limitleri, pH ve elektrik iletkenlik değerleri belirlenmiş ve katkısız kile göre değişimi incelenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Kil

Çalışmada kullanılan kil Erzurum'un kuzey doğusunda yer alan Oltu-Narman Havzasında bulunan kil rezervinden alınmıştır. Laboratuvara getirilen kil etüvde 105°C'de kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Kil üzerinde yapılan kıvam limitleri deneylerinden, likit limit ve plastik limit değerleri sırasıyla %58 ve %22 olarak belirlenen kilin plastisite indis değeri %36 olarak hesaplanmıştır. Bulunan değerler göre kil zemin Birleştirilmiş Sınıflandırma Yöntemi (USCS) ne göre yüksek

plastisiteli kil (CH) olarak sınıflandırılmıştır. ASTM D-698'e uygun olarak yapılan Standart Proctor deneyi sonucunda kil zemine ait optimum su içeriği ( $w_{opt}$ ) değeri %19 ve maksimum kuru birim hacim ağırlık ( $\gamma_{kmaks}$ ) değeri  $14.95 \text{ kN m}^{-3}$  olarak belirlenmiştir.

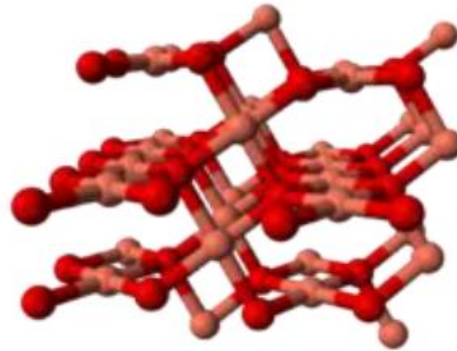
### Nano-CuO

Bakır, periyodik cetvelde Cu simgesiyle gösterilen, iletken özelliğe sahip, bol bulunan bir elementtir. Kimya sanayi, inşaat, ulaşım gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bakır ısıyı ve elektriği en iyi ileten aynı zamanda ucuz bir metal olduğu için kullanımı yaygındır. Paslanmaz özelliğe sahip olduğundan kaplama sanayinde de kullanılmaktadır.

Bakır (II) oksit veya kükrik oksit bakırın oksit formlarının yüksek olanlarından. Bakır II oksit bakırın çift değerlilik aldığı formudur. Bakır bileşiklerinin içerisinde siyah renkli formu CuO'dur. CuO bakırın nitratin kireçlenmesi veya yakılması yöntemleri ile elde edilmektedir (Yoon ve ark., 2000). Bakır (II) oksite ait bazı kimyasal özellikler Çizelge 1'de, atomik gösterimi Şekil 1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** CuO'in fiziko-kimyasal özellikleri (Yoon ve ark., 2000)

Formül	CuO
IUPAC numarası	Copper(II)oxide
Molar kütle	$79.545 \text{ g mol}^{-1}$
Erime noktası	$1326^\circ\text{C}$
Kaynama noktası	$2000^\circ\text{C}$
Yoğunluk	$6.31 \text{ g cm}^{-3}$



**Şekil 1.** CuO atomik gösterimi (Yoon ve ark., 2000)

### Kompozit Kil Hazırlama Yöntemi

Kil malzeme  $105^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Daha sonra 40 nolu elekten elenerek hazırlanan kil malzemesinden 500g tartılarak temiz cam behere alınmıştır. 5 g Nano CuO cam petri kabına alınmıştır. İyonlarından arındırılmış su cam behere konulmuş üzerine nano-CuO yavaş yavaş eklenerek magnetik karıştırıcıda  $50^\circ\text{C}$ 'de, 250rpm'de topaklanmadan ve tamamen homojen bir şekilde dağılıncaya kadar karıştırılmıştır (Şekil 2). Önceden hazırlanan kuru CH kili karışımın içerisine yavaş yavaş ilave edilerek 750rpm'de, yaklaşık 1 saat karıştırılmıştır. Karışım içerisindeki kil ile CuO tamamen homojen bir dağılım gösterdikten sonra karıştırma işlemine son verilmiştir. Karışımındaki suyu tamamen uzaklaştırmak için  $90^\circ\text{C}$ 'de etüvde 48 saat bekletilmiştir. Belirtilen süre sonunda nano-CuO

katkılı kompozit kil elde edilmiştir. Çalışma kapsamında %0.5, %1, %2 ve %3 oranlarında nano-CuO katılarak aynı yöntemle 4 farklı kompozit kil elde edilmiştir.



Şekil 2. Nano-CuO katkıli kompozit kilin hazırlanışı

### pH ve Elektrik İletkenlik

Elde edilen nano-CuO katkıli kompozit kil örneklerinin pH ve elektrik iletkenlik değerlerini belirlemek amacıyla her bir kompozit kil örneğinden kuru olarak 50gr balon jojeye konulmuş ve üzeri 100ml olacak şekilde de-iyonize su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan süspansiyon 30dk süre ile 750rpm değerinde karıştırılmıştır. Daha sonra Şekil 3'te gösterilen ölçüm cihazı (Thermo Scientific Orion Star A111) kullanılarak süspansiyonların hem pH değeri, hem de elektrik iletkenlik değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 3. PH ve elektrik iletkenlik ölçüm cihazı

### Kıvam Limitleri

Nano-CuO katkıli kompozit killerin likit limit değerleri düşen koni yöntemi (BS 1377-2) ile belirlenmiş, plastik limit deneyleri ise ASTM D-4318 standardına uygun olarak yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

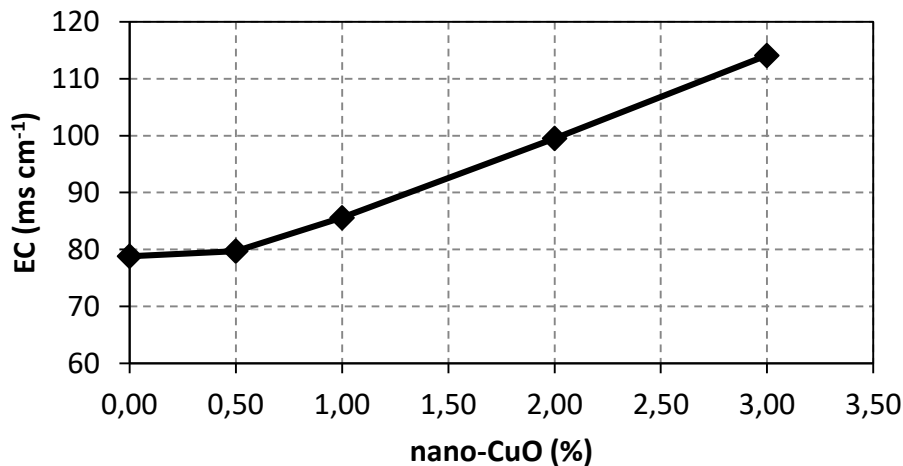
Çalışmada katkısız ve nano-CuO katkılı numunelerin fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için pH ve elektrik iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Katkısız kil ve farklı oranlarda nano-CuO katkılı kompozit kil numuneleri üzerinde yapılan pH ve elektrik iletkenlik (EC) ölçümleri Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelge 2 incelendiğinde genel olarak nano-CuO oranı arttıkça hem EC, hem de pH değerinin katkısız kile göre arttığı görülmektedir.

**Çizelge 2.** pH ve EC ölçüm değerleri

Nano-CuO (%)	EC (ms cm <sup>-1</sup> )	pH
0.0	78.8	8.37
0.5	79.7	7.87
1.0	85.6	8.40
2.0	99.5	8.70
3.0	114.1	9.00

Genel olarak geoteknik mühendisliğinde elektrik iletkenlik ile ilgili yapılan çalışmalarda, elektrik iletkenlik ile zeminlerin doygunluk derecesi, su içeriği, boşluk yapısı, hidrolik iletkenlik vb. özellikleri ile ilişki kurulmuştur (Kalinski ve Kelly, 1993; Abu-Hassanein ve ark., 1996; Bryson ve Bathe, 2009). Diğer taraftan, kil zeminler geoteknik mühendisliğinde malzeme olarak da (baraj mühendisliğinde geçirimsizlik tabakasında) kullanılmaktadır. Bu nedenle kil zeminlerin modifiye edilerek bir takım geoteknik özelliklerinin (kıvam, geçirimsizlik vb) iyileştirilmesi son yıllarda sıklıkla çalışılan konular arasındadır. Kil modifikasyonunda EC ve pH gibi fiziko-kimyasal özellikleri önem arz etmektedir (Akbulut, 2008).

Yapılan bu çalışmada nano-CuO katkı oranı ile EC’nin değişimi incelenmiştir. EC değerinin nano-CuO katkı oranı ile değişimi Şekil 4’da gösterilmiştir. Beklenildiği gibi nano-CuO oranı arttıkça EC değeri artmıştır (Şekil 4). İletken bir element olan bakırın, EC ölçümü için hazırlanan nano-CuO ~ kil süspansiyonunun EC değerini arttırdığı tespit edilmiştir. Katkısız kilin EC değeri 78.8 ms cm<sup>-1</sup> değerinden nano-CuO oranı arttıkça kademeli olarak artmış ve %3 nano-CuO katkılı kompozit kil numunesinde 114.1 ms cm<sup>-1</sup> değerine yükselmiştir. %3 nano-CuO katkılı kompozit kilde EC değerinin yaklaşık %44.7 arttığı tespit edilmiştir.

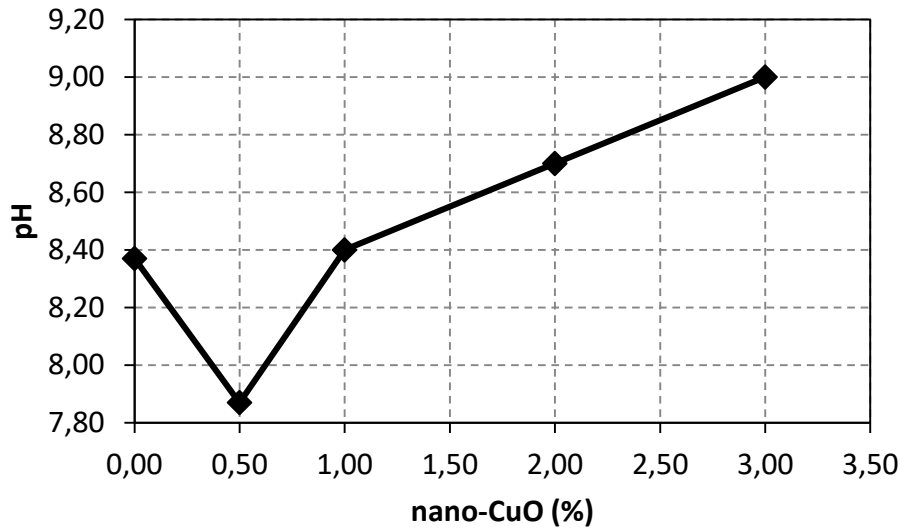


**Şekil 4.** Elektrik iletkenlik ~ nano-CuO ilişkisi



Nano-CuO oranına bağlı olarak pH değerindeki değişim Şekil 5’de gösterilmiştir. Katkısız kilin pH değeri 8.37’den %0.5 nano-CuO katkılı kompozit kilde pH değeri 7.87’ye düştüğü ve daha sonra nano-CuO katkı oranı arttıkça pH değerinin de arttığı Şekil 5’de görülmektedir. %3 nano-CuO katkılı kompozit kilin pH değeri 9.00 olarak ölçülmüştür. pH ölçeğinin logaritmik olduğu düşünüldüğünde, katkısız kil ile %3 katkılı kil arasındaki pH değeri artışının yaklaşık 6 kat olduğu belirlenmiştir. Bazik olan CuO’nun bu artışa neden olduğu düşünülmektedir. pH değerindeki değişim zemin-su ilişkisini etkilemekte olup zeminlerin yapısal özelliklerini değiştirebilmektedir. Genel olarak düşük pH değeri flokülasyona (topaklanmaya) ve yüksek pH değeri ise dispersiyona neden olmaktadır. Ünver (2015) yaptığı çalışmada, pH değerinin düşük olmasının zeminde flokülasyonu arttırdığını ve buna bağlı olarak gevşek zemin koşullarını oluşturduğunu, diğer taraftan pH değerinin yüksek olmasının ise dispers yapının ve sıkı zemin koşullarının oluşmasına neden olduğunu belirlemiştir. Benzer bir durumun nano-CuO katkılı numunelerde de olacağı ve dayanıma olumlu yönde etki edeceği düşünülmektedir.

Ayrıca Ünver (2015) yaptığı çalışmada, pH değerindeki değişimin kil danelerinin adsorpsiyon özelliklerini etkilediğini tespit etmiştir. Yüksek pH değerinde adsorpsiyonun arttığını ve kil danelerinin pozitif yüklü hale geldiğini, düşük pH değerinin ise kil danelerinin elektriksel potansiyelini düşürdüğünü belirlemiştir. Benzer davranış nano-CuO katkılı numunelerde de tespit edilmiş olup pH değeri arttıkça EC değerinin arttığı belirlenmiştir.

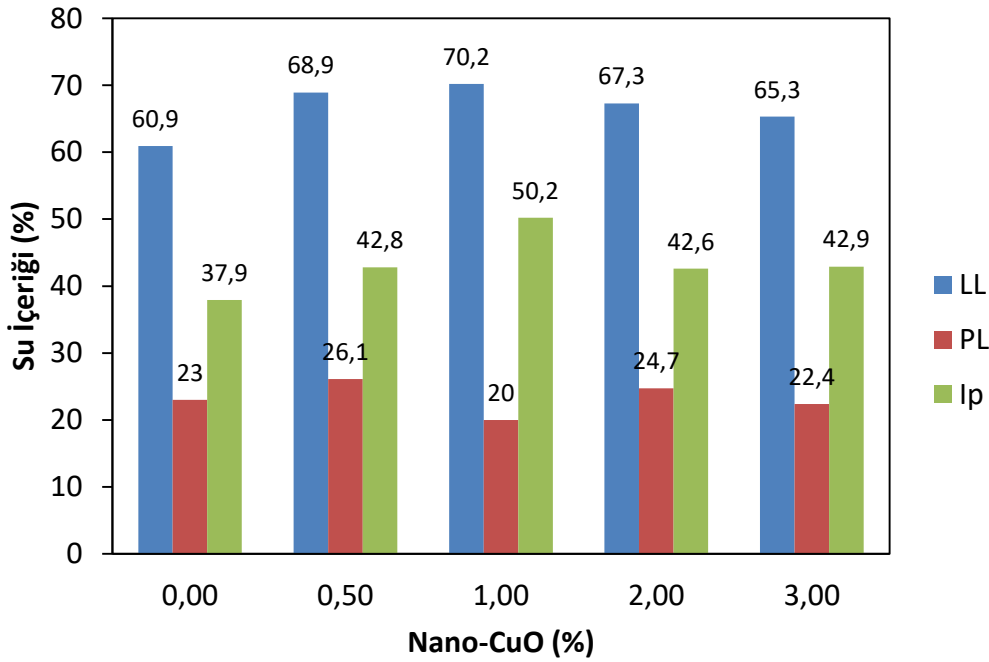


Şekil 5. pH ~ nano-CuO ilişkisi

Katkısız kil ve kompozit kil numuneler üzerinde yapılan likit ve plastik limit deney sonuçları Şekil 6’da verilmiştir. Likit limit (LL) değerleri incelendiğinde katkısız kilde % 60.9 olan LL değeri, katkı oranı arttıkça %1 nano-CuO kadar kademeli olarak artarak %70.2 değerine ulaşmıştır. LL değerindeki artış %1 nano-CuO katkılı kompozit kilde yaklaşık %15’tir. %1 nano-CuO’dan sonra bir azalma eğilimine girdiği ve nihai olarak %3 nano-CuO’da % 65.3 değerine düştüğü tespit edilmiştir (Şekil 6). Ancak, katkısız kilin LL değeri ile %3 katkılı kompozit kilin LL değeri karşılaştırıldığında, LL değerinin yine de yaklaşık %7 arttığı belirlenmiştir. Farklı adsorpsiyon özelliklerine sahip nano-CuO katkılı kil daneleri arasındaki diffüz çift tabakanın (diffuse double layer, DDL) değişmesinin sebep olduğu düşünülmektedir (Moavenian ve Yasrobi, 2008; Zaimoğlu ve ark., 2016).

Şekil 6’da plastik limit (PL) değerleri incelendiğinde ise artış-azalış trendinin olduğu görülmektedir. Katkısız numunenin plastik limit (PL) değeri %23 iken %0.5 nano-CuO içeren numunenin PL değeri %26.1’e yükselmiş ve %1 nano-CuO içeren numunenin PL değeri ise %20’ye düşmüştür. Diğer taraftan, %2 nano-CuO içeren numunenin PL değeri tekrar artarak %24.7’ye yükselmiş ve daha sonra %3 nano-CuO içeren numunede ise PL değeri azalarak %22.4 ulaştığı belirlenmiştir. Plastik limit değeri için genel olarak kayda değer bir değişimin olmadığı söylenebilir.

Plastisite indeksi (Ip) irdelendiğinde ise likit limite benzer bir davranışın olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6). Ip değeri katkı oranı arttıkça %1 Nano-CuO’ya kadar artmış ve bu noktadan sonra azalmıştır.



Şekil 6. Kıvam limitleri ~ nano-CuO ilişkisi

## SONUÇ

Bu çalışma, nano-CuO partiküllerinin bir CH kilin kıvam limitleri, pH ve elektrik iletkenlik değerlerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla laboratuvarında kıvam limitleri, elektrik iletkenlik, pH analiz deneyleri yapılmıştır. Kil zemine %0.5, %1, %2 ve %3 oranlarda nano-CuO ilave edilerek üretilen kompozit numuneler üzerinde yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- Katkısız kilin EC değeri  $78.8 \text{ ms cm}^{-1}$  olarak ölçülmüş ve Nano-CuO katkı oranı arttıkça EC değeri kademeli olarak artarak %3 nano-CuO katkılı kompozit numunede  $114.1 \text{ ms cm}^{-1}$  değerine ulaşmıştır.
- Katkısız ve katkılı kompozit numunelerin pH ölçümleri değerlendirildiğinde ise genel olarak nano-CuO katkı oranı arttıkça pH değerinde (%0.5 nano-CuO hariç) bir artış olduğu tespit edilmiştir.
- %0.5 nano-CuO katkılı kompozit numunenin pH değeri katkısız numuneye göre 8.37’den 7.87 değerine düşmüştür. Diğer taraftan, %3 nano-CuO katkılı kompozit kilin pH değeri 9.00 olarak ölçülmüştür. pH ölçeğinin logaritmik olduğu düşünüldüğünde, katkısız kil ile %3 katkılı kil arasındaki pH değeri artışının yaklaşık 6 kat olduğu belirlenmiştir.

- Katkısız numunenin likit limit (LL) değerleri katkılı kompozit numunelerinin LL değeri ile mukayese edildiğinde, genel olarak katkılı kompozit numunelerin LL değerlerinin katkısız numunenin LL değerinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak, LL değerinin %1'den fazla nano-CuO karıştırılan numunelerde bir azalma eğilimine girdiği ve nihai olarak %3 nano-CuO içeren numunede %65.3 değerine düştüğü tespit edilmiştir.
- Katkısız numunenin plastik limit (PL) değeri %23 iken %0.5 nano-CuO içeren numunenin PL değeri %26.1'e yükselmiş ve %1 nano-CuO içeren numunenin PL değeri ise %20'ye düşmüştür. Diğer taraftan, %2 nano-CuO içeren numunenin PL değeri tekrar artarak %24.7'ye yükselmiş ve daha sonra %3 nano-CuO içeren numunede ise PL değeri azalarak %22.4 ulaştığı belirlenmiştir.
- Plastisite indisi (Ip) değeri katkı oranı arttıkça %1 nano-CuO içeren numuneye kadar artmış ve bu katkı oranından sonra nano-CuO içeriği arttıkça azalmıştır. Bu durum fiziksel olarak Ip değerinin hesaplanmasından kaynaklanmaktadır (Ip= LL-PL). Katkı oranının artmasıyla PL'deki değişim ihmal edilebilir seviyedeysen ve Ip değerindeki bu durum ise LL'deki değişime benzer bir trend ortaya çıkarmıştır.

Literatürde nano-CuO katkılı killere ait araştırmalar yeni bir konudur. Bu nedenle farklı nano partiküller farklı zemin çeşitleri farklı oranlar kullanılarak yeni çalışmalar yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- Abu-Hassanein HS, Benson CH and Blotz LR, 1996, The Electrical Resistivity of Compacted Clays. *Journal of Geotechnical Engineering*, 122(5): 397–406.
- Akbulut RK, 2008. Yüzeysel aktif madde ile muamele edilen kilin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Arabani M, Haghi AK, Mohamadzadeh Sani A, Kambozia N, 2012. Use of nanoclay for improvement the microstructure and mechanical properties of soil stabilized by cement. *Proceeding of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)*, 12–14 March 2012, Kish Island, Iran.
- ASTM D 698-00a, 2003. Standard Test Method for Laboratory compaction Characteristics of Soil Using Standard Effort. *Annual Book of ASTM Standards*, American Society For Testing and Materials, 04.08, West Conshohocken, pp. 78–87.
- ASTM D 4318, 2003. Standart Test Methods for Liquid Limite, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils. *Annual Book of ASTM Standards*, American Society For Testing and Materials, 04.08, West Conshohocken, pp. 582-595.
- Baykara T, 2008. Malzeme Enstitüsü Nano-malzeme Araştırmaları. Nano Teknolojide Ürüne Dönüştürülebilir Araştırma ve Ticarileştirme Konferansı ve Proje Pazarı, 22-23 Aralık 2008, İstanbul.
- Bryson LS and Bathe A, 2009, Determination of Selected Geotechnical Properties of Soil Using Electrical Conductivity Testing. *Geotechnical Testing Journal*, Vol. 32, No. 3
- BS 1377-2, 1990. Methods of test for soils for civil engineering purposes. Classification tests. British Standard, 31 August 1990.
- Ghasabkolaei N, 2013. The Effect of Using Nanoparticles on Geotechnical Properties of Cement-Stabilized Clay. Babol Noshirvani University of Technology Graduate School of Natural and Applied Sciences, Master Thesis (Printed).
- Kalinski RJ and Kelly WE, 1993. Estimating Water Content of Soils from Electrical Resistivity. *Geotechnical Testing Journal*, 16(3): 323–329.
- Kananizadeh N, Ebadi T, Rizi SEM, Khoshniat SA, 2011. Behavior of nanoclay as an additive in order to reduce Kahrizak landfill clay permeability. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, 26–28 February 2011, Singapore.
- Lee SY, Cho JW, Hahn PS, Lee M, Lee BY, Kim JK, 2005. Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants. *Applied Clay Science*, 30: 174-180.
- Lou HL, Hsiao DH, Lin CK, 2012. Cohesive soil stabilized using sewage sludge ash/cement and nano aluminum oxide. *International Journal of Transportation Science and Technology*, 1 (1): 83–100.

- Moavenian MH and Yasrobi SS, 2008. Volume change behavior of compacted clay due to organic liquids as permeant. *Applied Clay Science*, 39(1): 60-71, DOI: 10.1016/j.clay.2007.04.009.
- Taha MR, Taha OME, 2012. Influence of nanomaterial on the expansive and shrinkage soil behavior. *Journal of Nanoparticle Research*, 14: 1190.
- Ünver E, 2015. Problemlili Kil Zeminlerin Uçucu Kül İle İyileştirilmesi. Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yoon KH, Choi WJ, Kang DH, 2000. PHotocatalytic properties of copper oxide thin films coated on an n-Si substrate. *Thin Solid Films*, 37: 250-256
- Zaimoglu AS, Tan O and Akbulut RK, 2016. Optimization of Consistency Limits and Plasticity Index of Fine-grained Soils Modified with Polypropylene Fibers and Additive Materials. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 20: 662. <https://doi.org/10.1007/s12205-015-0540-8>

## Gübre Kullanım Alışkanlıklarının Su Kalitesine Etkisinin Araştırılması: Konya İli Örneği

Nadire ÜÇLER<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma ile Türkiye'nin önemli tahıl üretim yerlerinden olan Konya ilinde gübre kullanım alışkanlıklarının araştırılması amacıyla 150 numunenin toprak analizi raporları incelenmiştir. Di Fosfor Penta Oksit ( $P_2O_5$ ) sonuçları değerlendirilmiş ve ideal gübre kullanımı durumunda oluşacak etki ile mevcut durum karşılaştırılmıştır. Buğday, arpa, pancar ve ayçiçeği ekiminde kullanılan maksimum ve minimum  $P_2O_5$  miktarları arasında büyük fark olduğu ve ayrıca ortalama değerlerinin de önerilen ortalama değerlerden büyük olduğu tespit edilmiştir. Kuru ve sulu tarım değerlendirildiğinde sulu tarım yapılan ürünlerin ekiminde fazla gübre kullanım eğilimi olduğu belirlenmiştir. Toplamda 5 260.944 da bir ekim alanında; çiftçiler bilinçlendirilerek uygun miktarda gübreleme yapılması durumunda mevcuttaki gübreleme durumunda oluşan  $P_2O_5$  miktarının %42.14 azaltılabileceği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fosfor, noktasal olmayan kirlilik, gübre.

### Investigation of the Effect of Fertilizer Usage Habits on Water Quality: The Case Study of Konya Province

**ABSTRACT:** In this study, to investigate the fertilizer usage habits of Konya province which is an important grain producer place of Turkey, 150 soil samples analysis reports are examined, Di Phosphorus Penta Oxide ( $P_2O_5$ ) results were evaluated and the effect of the ideal fertilizer is compared with the current situation. It has been determined that there is a big difference between maximum and minimum  $P_2O_5$  amounts used in wheat, barley, beet and sunflower planting and also their average  $P_2O_5$  values are greater than the recommended average values. When dry and irrigated agriculture is evaluated, it is determined that there is a tendency to use excess fertilizer in the cultivation of irrigated crops. In a total cultivation area of 5 260.944 da; It has been determined that the amount of  $P_2O_5$  formed in current fertilization can be reduced by 42.14% in case of proper fertilization by raising the awareness of farmers.

**Keywords:** Phosphorus, non-point pollution, fertilizer.

<sup>1</sup> Nadire ÜÇLER (Orcid ID: 0000-0001-6407-121X ), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksek Okulu, İnşaat Bölümü, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nadire ÜÇLER, e-mail: nadireucler@yyu.edu.tr



## GİRİŞ

Sürdürülebilir havza yönetiminin en önemli parametrelerinden biri de kirletici kaynakların tanımlanması ve mevcut kirliliğin kontrolü için uygun stratejinin belirlenmesidir (Tanık, 2007). Su kaynaklarının korunması amacıyla strateji belirlenebilmesi için öncelikle alıcı su ortamlarında kirliliğe neden olan kirletici kaynakların belirlenmesi gerekmektedir. Kirletici kaynaklar noktasal ve noktasal olmayan kaynaklar olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Kaynağı sabit ve belirli olan ve genellikle evsel ve endüstriyel atık su deşarjından oluşan kirleticiler noktasal kaynak olarak tanımlanırken, kentsel veya kırsal farklı arazi kullanım durumlarından kaynaklanan, deşarj noktası belirli olmayan ve karmaşık taşınım sürecinden dolayı kontrolü zor olan kirlilik kaynakları noktasal olmayan kaynaklar olarak adlandırılmaktadır (Poe, 1995; Novotny, 2003, Campbell ve ark., 2004).

Tarım arazilerinden ve yerleşim yerlerinden kaynaklı aşırı gübreler, herbisitler ve böcek öldürücüler başlıca yayılı kirlilik kaynakları arasında sıralanabilir (US EPA, 2019). Yüksek yoğunluğa ulaşan yayılı kirlilik kaynaklı kirleticiler hem yer altı hem de yer üstü su kaynaklarının ekolojisinin ve su kalitesinin bozulmasına sebep olmaktadır (EA, 2007; DEFRA, 2007, NOAA, 2008). Ekolojik dengenin bozulması bu kaynaklarda yaşayan canlıların yaşamsal faaliyetlerini etkilerken, su kalitesinin bozulması içme suyu arıtımı maliyetlerini arttırmakta ve su kaynaklarının içme suyu, rekreasyon vb. kullanım amaçlarına uygunluğunu bozmaktadır (DEFRA, 2007).

Tarımsal faaliyetler sonucu oluşan kirleticilerin başlıcaları sediment, azot (N), fosfor (P), pestisit ve organik maddeler olarak sıralanabilir (Tavşan, 2008). Yüksek verim elde edilmesinden dolayı modern tarımın vazgeçilmez olan sentetik gübre kullanımı sonucu yoğun besin maddesi barındıran tarım toprakları çeşitli süreçlerden geçerek su ortamına ulaşmakta ve sudaki besin maddesi miktarını önemli bir oranda yükseltmektedir (Hewett ve ark., 2009).

İngiltere’de çevresel sorunlar üzerine yapılan bir çalışma sonucuna göre yeraltı ve yer üstü su kaynaklarını tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan kirlilik etkilemektedir. Etkileme oranı nehir ve akarsularda %80, göllerde %50 seviyesindedir (Keirle ve Kayes, 2007). Su kaynaklarının başlıca kirleticilerinden olan N’nin %70’i, P’nin %50’si tarımsal faaliyetler sonucu oluşmaktadır (CMS, 2006). Ülkemizde de yüksek besin maddesi konsantrasyonu sebebiyle su ekosisteminde N ve P konsantrasyonunun artmasının biyolojik etkileri olarak tanımlanan ötrofikasyon nehir havzalarının başlıca problemi (Harper, 1992; Karpuzcu ve ark., 2006). Tatlı sularda ve kıyı sularında P ötrofikasyonda sınırlayıcı besin maddesi olarak tanımlandığı için (Schindler ve ark., 2009; Dale ve ark., 2010;) ülkemizde de pek çok çalışmada P etkisi incelenmiştir.

Çoruh havzasında yapılan çalışmada, havzada P yükünün yayılı kirletici kaynaklara göre dağılımı incelendiğinde %52’sinin tarımsal faaliyetlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir (Uğurluoğlu, 2009). 2009 yılında Aras havzasında yayılı kirletici kaynakların belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, N yüklerinde hayvancılık faaliyetlerinin P yüklerinde ise tarım faaliyetlerinin baskın olduğu belirlenmiştir (Yontar, 2009). Doğu Karadeniz havzasında yapılan benzer bir çalışmada da P yüklerinin başlıca oluşma sebebinin tarım faaliyetlerinden kaynaklanan yükler olduğu belirlenmiştir (Özalp, 2009). Ayrıca Erzurum ili Çevre Durum Raporu’na göre toprak analiz sonuçlarında yapılan P içeriği değerlendirmelerinde topraklarının %21,8’i “çok az”, %27,3’ü “az”, %20,6’sı “orta”, %11,9’u “yüksek”, %18,4’ü “çok yüksek” kategorisinde bulunmuştur (ÇOB, 2004).

Yukarıda bahsedilen çalışmaların sonuçlarından gübre kullanımında bir standart olmadığı, çiftçileri bilinçlendirerek ve gerekli denetimleri yaparak tarımsal faaliyetlerde kullanılan gübrenin aşırı ve yanlış kullanımının önlenmesinin ülkemiz için büyük önem taşıdığı anlaşılmaktadır. Bu sebeple, özellikle tahıl ürünlerinde Türkiye’nin ihtiyacını önemli ölçüde karşılayan Konya ilinde gübre kullanım

alışkanlıklarının araştırılması, varsa sorunun tespiti ve çözüm yollarının belirlenmesi açısından önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında, Konya ilinin 4 ilçesinden alınmış 150 numunenin toprak analiz raporları incelenmiş, P sonuçları değerlendirilmiş ve ideal miktarda gübre kullanımı durumunda oluşacak etki ile mevcut durum karşılaştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Konya ili pek çok farklı tarım ürünü yetişmesine olanak tanıyan uygun toprak ve iklim koşulları sayesinde özellikle buğday, şeker pancarı, çavdar gibi ürünlerde Türkiye ihtiyacını büyük ölçüde karşılayan önemli bir şehirdir. Çizelge 1’de Konya ilinde 2013 ve 2018 yıllarında kullanılan ticari gübre tüketiminin besi maddelerine göre dağılımları ve yıllık tüketim miktarları yer almaktadır (ÇŞB, 2013; ÇŞB, 2018). Çizelgede yer alan veriler incelendiğinde, 2013 ve 2018 yılları arasında, ilde ticari gübre kullanılarak tarım yapılan toplam alandaki artış %16.279 iken bitki besin maddesi bazında kullanılan P miktarının %37.08 arttığı görülmektedir. Bu durum söz konusu yıllar arasında P içerikli gübre kullanım alışkanlıklarında azalma olmadığına işaret etmektedir.

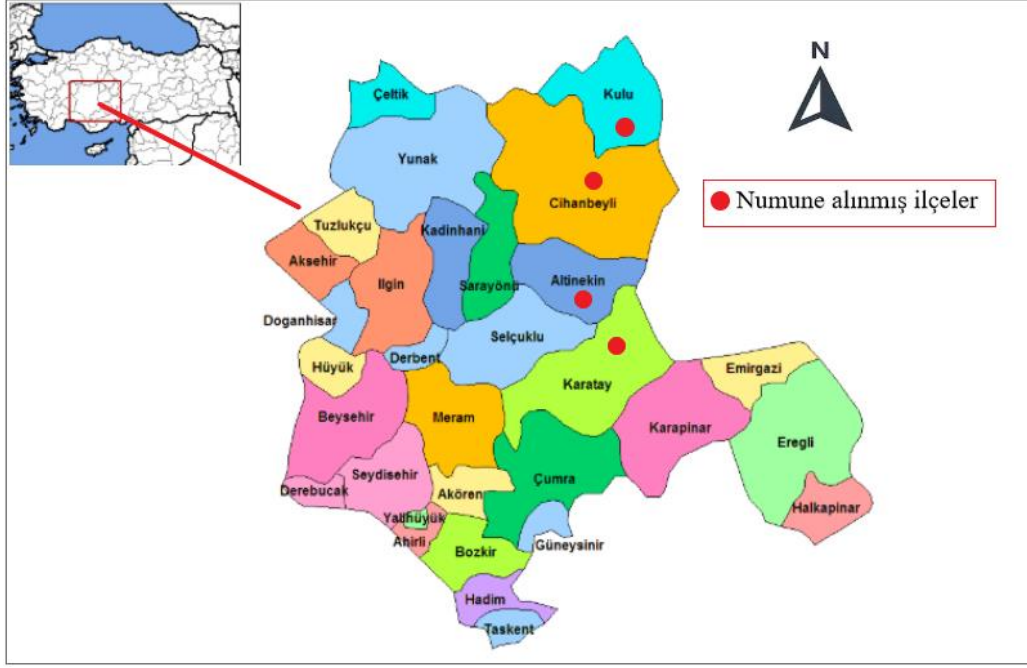
**Çizelge 1.** Konya ilinde 2013 ve 2018 yıllarında kullanılan ticari gübre tüketiminin bitki besin maddesi bazında ve yıllık tüketim miktarları

Bitki Besin Maddesi	Bitki Besin Maddesi Bazında Kullanılan Miktar (ton)		İlde Ticari Gübre Kullanılarak Tarım Yapılan Toplam Alan (ha)	
	2013	2018	2013	2018
Azot	111.521	140.167		
Fosfor	58.746	80.530	1 266 175	1 472 300
Potas	6.722	8.995		
Toplam	176.719	229.692		

Ayrıca Konya ili, Kulu Düden Gölü, Tuz Gölü, Tersakan, Ilgın Çavuşcu Gölü ve Akşehir Gölü gibi sulak alanları ile kuşlara ev sahipliği yapan bir ildir. Ancak göl çevrelerinde ekim yapılan tarım alanlarında kullanılan gübre ve pestisitler doğal süreçlerle göle taşınmakta ve gölü kirleterek gölde yaşayan canlı türlerini riske atmaktadır (ÇŞB, 2018).

Ülkemizin önemli tarım şehirlerinden olan Konya, ticari gübre kullanımının da yaygın olması ve bu durumun sulak alanları olumsuz etkilemesi nedeniyle çalışma alanı olarak seçilmiştir. Altınekin, Cihanbeyli, Karatay ve Kulu ilçe sınırları içinde yer alan 20 farklı beldeden temin edilen 2013 tarihli 150 adet numuneye ait laboratuvar sonuçları üzerinde çalışma yapılmıştır (Şekil 1). Toprak Analiz Laboratuvarı incelediği numunelerdeki dekar başına P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> miktarını belirleyerek topraktaki P miktarını “az”, “yeterli”, “fazla” ve “çok fazla” olarak sınıflandırmıştır. Sonucu az olan topraklar için P içerikli gübre miktarı önerisinde bulunmuş diğerleri için P içerikli gübre önermemiştir.

Çizelge 2’de kuru ve sulu tarım yapılan alanlara ait numune sayılarının bitkilere ve ilçelere göre dağılımı yer almaktadır. Sonuçların temin edildiği Toprak Analiz Laboratuvarı Cihanbeyli ilçesinde yer aldığından numuneler ağırlıklı olarak Cihanbeyli ilçesi ve komşu ilçe olan Kulu ilçesine aittir. Numunelerin %36.67’si sulu tarım alanına geri kalanı kuru tarım alanlarına aittir. Çavdar, kimyon, mısır ve yulaf ürünleri ekilen topraklardan alınan numune sayısı bu ürünler için genel bir değerlendirme yapmak için yetersiz bulursa da fikir vermesi açısından çalışmada yer verilmiştir.



Şekil 1. Numunelerin ait oldukları ilçeler

Çizelge 2. Kuru ve sulu alanlara ait numune sayılarının bitkilere ve ilçelere göre dağılımı

Bitkiler									
	Arpa	Ayçiçeği	Buğday	Çavdar	Kimyon	Mısır	Pancar	Yulaf	Genel Toplam
<b>Kuru Tarım</b>	13		76	2	3			1	95
Cihanbeyli	13		61	2	2			1	79
Karatay			4						4
Kulu			11		1				12
<b>Sulu Tarım</b>	4	23	18			3	7		55
Altınekin	1	3				1	1		6
Cihanbeyli	2	20	16				6		44
Kulu	1		2			2			5
<b>Genel Toplam</b>	17	23	94	2	3	3	7	1	150

Toprak analizi yaptırılan toplam arazi 5 260.944 da olup bitki ve ilçe bazında dağılımı Çizelge 3’de verilmiştir. Numune sayısı daha çok Cihanbeyli ilçesine ait olduğu için toplam yüz ölçümünün de %78.65’i Cihanbeyli ilçesine aittir. En az yüzölçümü alanı tek numune ile yulaf bitkisinde en fazla yüzölçümü alanı buğday bitkisindedir.

Çizelge 3. Analiz yaptırılan arazi yüzölçümü dağılımı

Toplam yüzölçümü (da)									
İlçeler	Arpa	Ayçiçeği	Buğday	Çavdar	Kimyon	Mısır	Pancar	Yulaf	Genel Toplam
Altınekin	51.00	116.88				24.38	23.00		215.25
Cihanbeyli	483.74	572.78	2726.28	96.63	36.23		182.40	40.04	4138.09
Karatay			176.60						176.60
Kulu	50.00		561.00		50.00	70.00			731.00
<b>Genel Toplam</b>	584.74	689.654	3463.88	96.63	86.23	94.375	205.4	40.04	5260.944

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4’te analiz sonuçlarına göre 8 farklı bitki için kullanılan ortalama, maksimum ve minimum  $P_2O_5$  değerleri ve standart sapmaları görülmektedir. En yüksek ortalama  $P_2O_5$  değeri pancar ekili toprağa ait numunede ölçülürken maksimum  $P_2O_5$  değeri arpa ekilmiş toprak numunesinde, minimum  $P_2O_5$

değeri ise ayçiçeği ekilmiş toprak numunesinde ölçülmüştür. En yüksek standart sapma değeri arpa ekilmiş toprakta en küçük değer ise çavdar ekilmiş topraktır. Yulaf ekili alana ait tek numune olduğundan standart sapma hesaplanamamıştır. Kuru sulu tarım ayırımına bakıldığında sulu tarım yapılan alanlarda kullanılan ortalama  $P_2O_5$  miktarının bariz şekilde fazla olduğu görülmektedir. Örneğin buğdayda bu değer dekar başına 1.55 kg kadar fazladır.

Çizelge 4. Analizlere ait bazı istatistikî özellikler

Bitkiler	Ortalama $P_2O_5$ (kg da <sup>-1</sup> )	Mak. $P_2O_5$ (kg da <sup>-1</sup> )	Min. $P_2O_5$ (kg da <sup>-1</sup> )	StdSapma $P_2O_5$ (kg da <sup>-1</sup> )
<b>Kuru Tarım</b>	8.07	17.04	3.70	3.27
Arpa	7.92	17.04	5.47	4.08
Buğday	8.17	16.76	3.70	3.25
Çavdar	6.73	6.78	6.67	0.08
Kimyon	6.74	8.09	6.04	1.17
Yulaf	9.29	9.29	9.29	
<b>Sulu Tarım</b>	9.24	15.85	3.47	3.49
Arpa	9.00	13.79	4.50	3.85
Ayçiçeği	8.25	15.50	3.47	3.44
Buğday	9.72	15.85	4.22	3.70
Mısır	10.60	12.08	9.75	1.28
Pancar	10.81	15.50	7.24	3.32

Çizelge 5'te analiz sonuçlarına göre laboratuvar tarafından belirlenen  $P_2O_5$  miktarlarının değerlendirme sonuçları yer almaktadır. Arpa bitkisinde sulu ve kuru tarım toplamında numunelerin %41.18'inde  $P_2O_5$  sonucu olması gerekenden az olarak tespit edilmiştir. Pancarın %71.43'lük kısmı fazla ve çok fazla kategorisinde, çavdar ve kimyonun tamamı yeterli kategorisinde bulunmuştur. Buğday ekili alanlara ait numunelerin %22.34'ü az, %45.74'i yeterli bulunurken geriye kalan %31.91'lik kısım fazla ve çok fazla kategorisinde bulunmuştur. Tamamı sulu tarım yapılan ayçiçeği bitkisinde numunelerin yarısına yakını (%43.48) fazla ve çok fazla kategorisinde bulunmuştur.

Çizelge 5. Numunelerin kuru ve sulu tarım alanları ve ürün bazında  $P_2O_5$  değerlendirme sonuçları

Değerlendirme	Arpa	Ayçiçeği	Buğday	Çavdar	Kimyon	Mısır	Pancar	Yulaf
<b>Kuru Tarım</b>	<b>%76.47</b>	<b>%0.00</b>	<b>%80.85</b>	<b>%100.00</b>	<b>%100.00</b>	<b>%0.00</b>	<b>%0.00</b>	<b>%100.00</b>
Az	%35.29	%0.00	%19.15	%0.00	%0.00	%0.00	%0.00	%0.00
Çok fazla	%11.76	%0.00	%10.64	%0.00	%0.00	%0.00	%0.00	%0.00
Fazla	%5.88	%0.00	%10.64	%0.00	%0.00	%0.00	%0.00	%100.00
Yeterli	%23.53	%0.00	%40.43	%100.00	%100.00	%0.00	%0.00	%0.00
<b>Sulu Tarım</b>	<b>%23.53</b>	<b>%100.00</b>	<b>%19.15</b>	<b>%0.00</b>	<b>%0.00</b>	<b>%100.00</b>	<b>%100.00</b>	<b>%0.00</b>
Az	%5.88	%26.09	%3.19	%0.00	%0.00	%0.00	%0.00	%0.00
Çok fazla	%5.88	%21.74	%6.38	%0.00	%0.00	%33.33	%28.57	%0.00
Fazla	%5.88	%21.74	%4.26	%0.00	%0.00	%66.67	%42.86	%0.00
Yeterli	%5.88	%30.43	%5.32	%0.00	%0.00	%0.00	%28.57	%0.00
<b>Genel Toplam</b>	<b>%100.00</b>	<b>%100.00</b>	<b>%100.00</b>	<b>%100.00</b>	<b>%100.00</b>	<b>%100.00</b>	<b>%100.00</b>	<b>%100.00</b>

“Fazla” ve “çok fazla”  $P_2O_5$  miktarlarının daha önceki bilinçsiz fazla gübre kullanımlarından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Gübre kullanımında bilinçsiz hareket edilmesi, kimi alanda az gübre kullanılarak yetersiz verim alınmasına sebep olurken kimi alanda ise gereğinden fazla gübre kullanılarak hem toprağın hem de yakındaki su kaynağının kirlenmesine neden olmaktadır. Olması gereken kadar gübre kullanılması durumunda yaşanacak değişimi gösterebilmek için her bir ürün için dekar başına ortalama  $P_2O_5$  değerleri belirlenmiştir. Değerler belirlenirken ülkemizdeki farklı bölgelerde yetiştirilen

ürünlerin her bir bölgede ihtiyaç duyacağı  $P_2O_5$  değerlerinin verildiği Tarımda Fosfor kitabındaki Orta Anadolu için önerilen verilerden yararlanılmıştır (Kaçar ve Katkat, 1997). Kuru ekim buğday, sulu ekim buğday, arpa, kimyon, pancar, ayçiçeği ve mısır için kullanılan değerler sırasıyla 5.5, 7, 6.5, 6.5, 6.5 6.5 ve 5.5  $kg\ da^{-1}$  olarak alınmıştır. Tarımda Fosfor kitabında öneri değerleri verilmeyen çavdar ve yulaf bitkileri için analiz sonuçlarının alındığı laboratuvarın  $P_2O_5$  miktarında “yeterli” değerlendirmesi yapmak için sınır değer olarak kabul ettiği 6  $kg\ da^{-1}$  değeri bu çalışmada da ideal değer olarak kabul edilmiştir. Belirlenen ortalama değerler ekilen alanların yüzölçümü ile çarpılarak ürün ve ilçe bazında oluşacak değişimler hesaplanmıştır. Ürün ve ilçe bazında yaşanacak değişim Çizelge 6’te yer almaktadır. Toplamda 5 260.944 da bir ekim alanında ideal gübre uygulaması yapıldığında  $P_2O_5$  miktarında 13 392.58  $kg$ ’lık bir azalma yaşanacağı tespit edilmiştir.

**Çizelge 6.** Mevcut ve ideal  $P_2O_5$  değerlerinin ilçelere ve ürünlere göre dağılımı

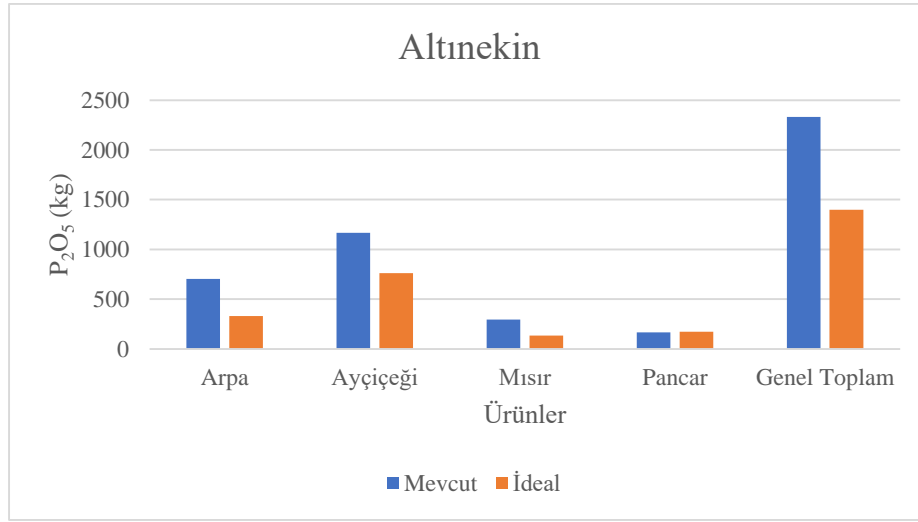
İlçe/Ürün	Mevcut $P_2O_5$ (kg)	İdeal $P_2O_5$ (kg)	Fark $P_2O_5$ (kg)
<b>Altınekin</b>	<b>2 330.62</b>	<b>1 397.76</b>	<b>932.86</b>
Arpa	703.29	331.50	371.79
Ayçiçeği	1 166.36	759.69	406.66
Mısır	294.45	134.06	160.39
Pancar	166.52	172.50	-5.98
<b>Cihanbeyli</b>	<b>34 680.59</b>	<b>25 196.48</b>	<b>9 484.11</b>
Arpa	3 755.63	3 144.32	611.31
Ayçiçeği	4 443.63	3 723.06	720.57
Buğday	23 235.46	15 905.61	7 329.84
Çavdar	649.62	579.75	69.87
Kimyon	220.37	235.51	-15.15
Pancar	2 003.92	1 367.99	635.93
Yulaf	371.97	240.24	131.73
<b>Karatay</b>	<b>2 760.03</b>	<b>971.30</b>	<b>1 788.73</b>
Buğday	2 760.03	971.30	1 788.73
<b>Kulu</b>	<b>5 401.11</b>	<b>4 214.23</b>	<b>1 186.88</b>
Arpa	404.50	325.00	79.50
Buğday	3 905.01	3 179.23	725.78
Kimyon	404.50	325.00	79.50
Mısır	687.10	385.00	302.10
<b>Genel Toplam</b>	<b>45 172.35</b>	<b>31 779.77</b>	<b>13 392.58</b>

Şekil 2’de Altınekin ilçesine ait sonuçlar yer almaktadır. Bu ilçede sulu tarımı yapılan arpa, ayçiçeği ve mısır ürünlerinde mevcut ve ideal gübre kullanım miktarları arasında bariz fark olduğu görülmektedir. Çizelge 5’ten de görüleceği üzere sulu tarım yapılan, mısır ve ayçiçeği ürünlerinde fazla gübre kullanıma eğilimi mevcuttur ve bu durum düzeltilirse hem gübre kullanım maliyeti azaltılarak maddi kazanç sağlanması hem de toprak ve su kalitelerinin korunması söz konusudur. Bu ilçede sulu tarımı yapılan pancar ürünü ekiminde olması gerekenden az gübre kullanıldığı görülmektedir. İdeal miktarda gübre kullanımı teşvik edilerek üründen alınan verim artırılabilir.

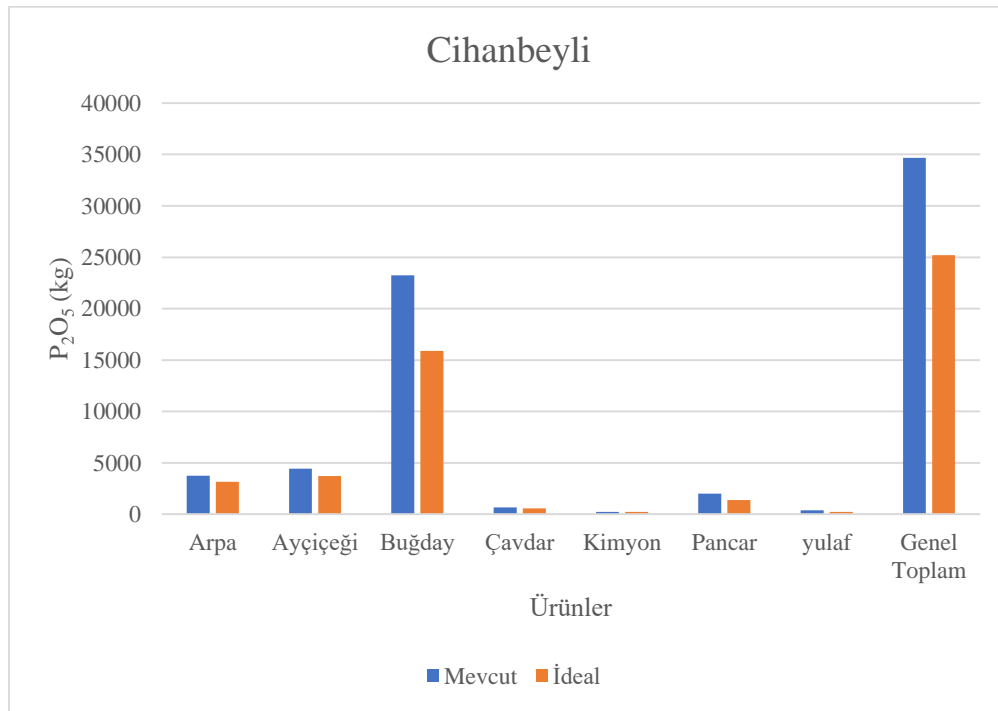
Şekil 3’te Cihanbeyli ilçesine ait sonuçlar gösterilmektedir. Cihanbeyli ilçesindeki mevcut kuru buğday ekim alanlarının ortalama  $P_2O_5$  değeri 7.91  $kg\ da^{-1}$ , sulu buğday ekim alanlarının ortalama  $P_2O_5$  değeri 9.90  $kg\ da^{-1}$  olduğu ve olması gereken değerler kuru ve sulu tarım alanları için sırasıyla 5.5 ve 7  $kg\ da^{-1}$  olarak hesaplandığı için ayrıca buğdayda ekilen alanın yüz ölçümü de fazla olduğundan mevcut ile ideal arasındaki fark en fazla bu üründe gerçekleşmiştir. Cihanbeyli ilçesinde tespit edilen toplam değişim 9 484.11  $kg$ ’dır (Çizelge 6). Topraklarının büyük kısmında buğday tarımı yapılan bu ilçede zamanında, uygun miktarda ve uygun yöntemle yapılacak gübre uygulaması ciddi iyileşmelere sebep olacaktır. Bu ilçede kimyon ekimi yapılan alanlar için olması gerekenden az gübre kullanıldığı



belirlenmiş olup ideal gübre kullanımı teşvik edilmesi durumunda ürün verimliliğinin arttırılabileceği düşünülmektedir.

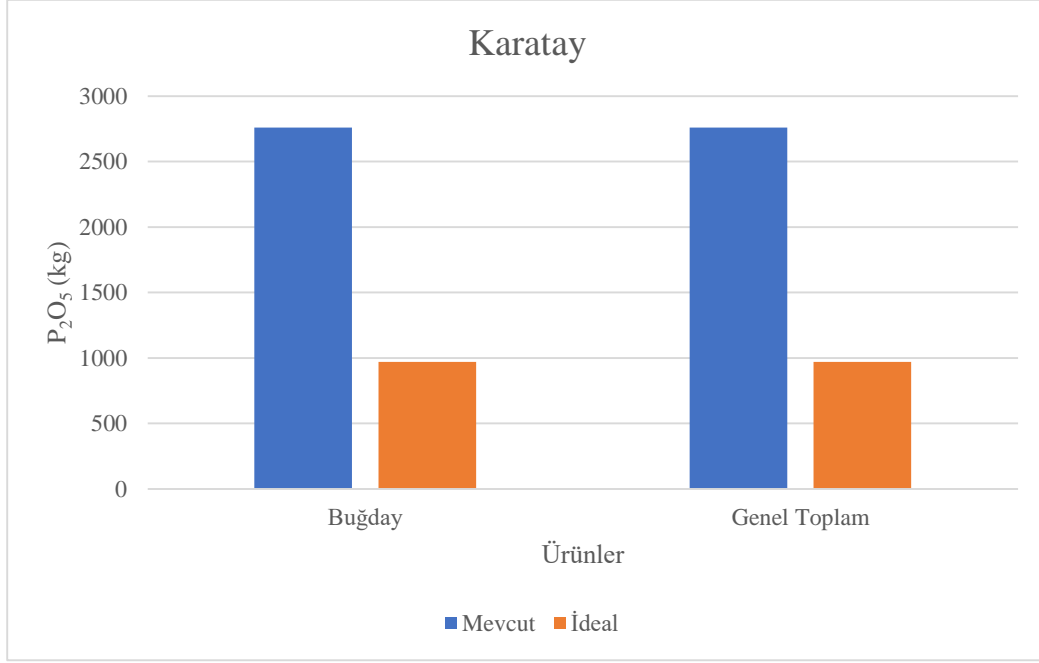


Şekil 2. Altınekin ilçesine ait sonuçlar



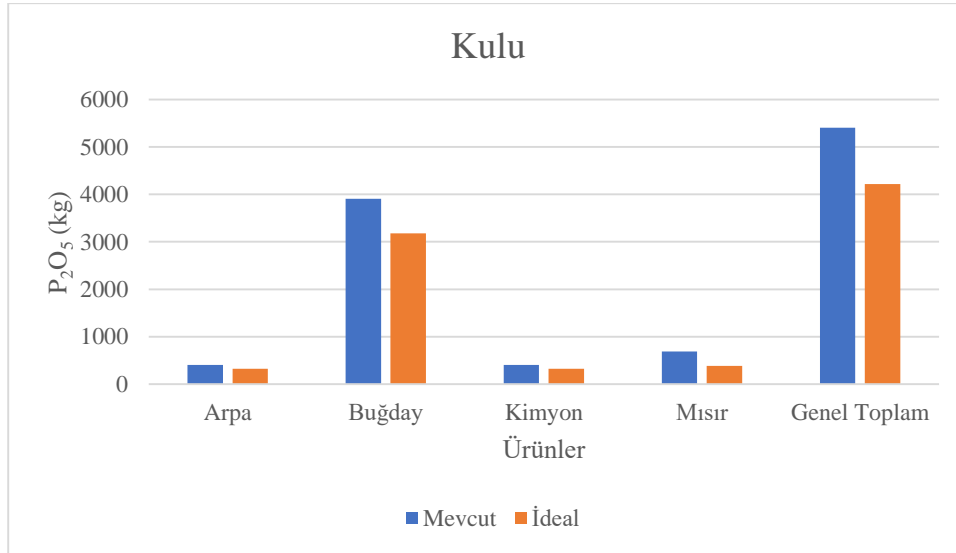
Şekil 3. Cihanbeyli ilçesine ait sonuçlar

Şekil 4'te Karatay ilçesine ait sonuçlar yer almaktadır. Çalışmada bu ilçeye ait sadece 4 numune vardır ve tamamı buğday ürünüdür. İlçenin geneli için fikir vermese de 4 numunenin ortalama  $P_2O_5$  değerinin  $15.63 \text{ kg da}^{-1}$  çıkması sorunlu uygulamalar olduğuna işaret etmektedir.  $176.90 \text{ da}$  buğday ekimi yapılan alanda ideal gübre kullanılması durumunda  $P_2O_5$  miktarında yaşanacak fark  $1788.73 \text{ kg}$  olarak belirlenmiştir. Ekili alan miktarı arttıkça bu fark çok daha büyüyecektir.



Şekil 4. Karatay ilçesine ait sonuçlar

Benzer problemlerin yaşandığı Kulu ilçesine ait sonuçlar Şekil 5'te yer almaktadır. Analizi yaptırılan ekili alanı 731 da olan Kulu ilçesinde yaşanan toplam değişim 1 186.88 kg'dır. 561 da ekim alanı ile ilçede en fazla ölçüm yaptırılan buğday ve sulu tarımı yapılan mısır bitkilerinde mevcut ve ideal gübre kullanımı arasında belirgin fark vardır. Gereksiz gübre kullanım alışkanlıklarının değiştirilmesi ilçedeki su kaynaklarının korunması açısından önemlidir.



Şekil 5. Kulu ilçesine ait sonuçlar

## SONUÇ

Birden fazla numunesi olan bütün ürünlerde (çavdar hariç) genel olarak  $P_2O_5$  miktarında standart sapmanın yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum gübre kullanımında bir standardın olmadığını göstermektedir.

Özellikle sulu tarım yapılan ayçiçeği, mısır ve pancar numunelerinin  $P_2O_5$  analiz sonuçlarına göre büyük çoğunluğunun “fazla” ve “çok fazla” kategorisinde bulunması bu ürünlerin ekiminde fazla gübre kullanım eğilimi olduğuna işaret etmektedir.

Toplam 94 numune üzerinde yapılan inceleme sonucunda buğday ürününde ortalama  $P_2O_5$  değerinin hem kuru hem de sulu ekimde önerilen ortalama değerden yüksek olduğu belirlenmiştir. Benzer durum arpa için de geçerlidir. Ancak Arpa bitkisinde sulu ve kuru tarım toplamında numunelerin %41.18’inde  $P_2O_5$  sonucu “az” kategorisinde değerlendirilmiştir. Buğday ve Arpa ürünlerinde  $P_2O_5$  değerlerinin standart sapmalarının büyük olduğu da göz önüne alındığında bu iki ürün için çiftçi bilinçlendirilmesi, yönlendirilmesi ve denetlenmesinin bölgede toprak ve su kalitesi açısından fark yaratacağı açıktır.

Toplamda 5 260.944 da bir ekim alanında; mevcuttaki  $P_2O_5$  miktarı ve ideal gübre uygulaması yapıldığında oluşacak  $P_2O_5$  miktarı karşılaştırıldığında mevcut durumda olması gerekenden %42.14 fazla  $P_2O_5$  oluştuğu tespit edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Campbell N, Darcy B, Frost A, Novotny V, Sansom A, 2004. Diffuse Pollution, An Introduction to the Problems and Solutions, International Water Association Publishing, London, United Kingdom.
- CMS, 2006. Progress with Catchment Management: Integration and Delivery Londra. Coastal Management for Sustainability.
- ÇOB, 2004. Erzurum İl Çevre Durum Raporu. Çevre Orman Bakanlığı, Erzurum İl Çevre Orman Müdürlüğü.
- ÇŞB, 2013. Konya İl Çevre Durum Raporu, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Konya, İl Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü.
- ÇŞB, 2018. Konya İl Çevre Durum Raporu, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Konya, İl Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü.
- Dale VH, Kling CL, Meyer JL, Sanders J, Stallworth H, 2010. Hypoxia in the Northern Gulf of Mexico. Springer Series on Environmental Management.: Springer Science. pp. 284, New York.
- DEFRA, 2007. Consultation on non-agricultural diffuse water pollution in England and Wales. Department for Environment, Food and Rural Affairs.
- EA, 2007. Diffuse Water Pollution in England And Wales Report. Environment Agency.
- Harper D, 1992. Eutrophication of Freshwaters: Principles, Problems and Restoration, Chapman and Hall, pp. 327, London.
- Hewett CJM, Paul FQ, Louise H, Aidan D, Sean B, Paul GW, David NL, 2008. A Multi-scale Framework For Strategic Management of Diffuse Pollution. Environmental Modelling and Software, 24 (1): 74-85.
- Kacar B, Katkat V, 1997. Tarımda Fosfor, Bursa Ticaret Odası Yayınları, s. 440, Bursa, Türkiye.
- Karpuzcu M, Wendland F, Kocal M, Tetzlaff B, Pekdeger A, Oncel S, Voigt H, 2006. Preliminary Investigation on Integrated Modelling of Nutrient Loads in Catchment Areas. A Case Study: The Porsuk Reservoir Catchment, 10th International Specialised Conference on Diffuse Pollution and Sustainable Basin Management, Istanbul, Turkey, September 18-22, 2006, pp: 530-560.
- Keirle R, Hayes C, 2007. A Review of Catchment Management in The New Context of Drinking Water Safety Plans. Water and Environment Journal, 21(3): 208-216.
- NOAA, 2008. Nonpoint Source Pollution: Pollutants from Nonpoint Sources: Nutrients, National Oceanic and Atmospheric Administration. (Erişim Tarihi: 14 Temmuz 2019.)  
<http://oceanservice.noaa.gov/education/kits/pollution/010nutrients.html>.
- Novotny V, 2003. Water Quality: Diffuse Pollution and Watershed Management, Wiley and Sons, pp. 888, New York.
- Özalp D, 2009. Doğu Karadeniz Havzası’nda Yayılı Kirletici Kaynakların Belirlenmesi ve Yönetim Önerileri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).

- Poe KF, 1995. Water Conservation and Nonpoint Source Pollution. Utah: International Office for Water Education, Utah State University, Utah Water Research Laboratory.
- Schindler DW, Hecky RE, Findlay DL, Stainton MP, Parker BR, Paterson MJ, Beaty KG, Lyng M, Kasian SE, 2008. Eutrophication of Lakes Cannot Be Controlled By Reducing Nitrogen Input: Results of A 37-Year Whole-Ecosystem Experiment. Proceedings of the National Academy of Science 105(32): 11254-11258.
- Tanık A., 2007. Integrated Watershed Management, İstanbul Teknik Üniversitesi Ders Notları, İstanbul.
- Tavşan Ç, 2008. Melen Havzası'nda Yayılı Besi Maddesi Yüklerinin Azaltılması Amacı ile En İyi Yönetim Uygulamalarının Araştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- US EPA, 2019, Basic Information About Nonpoint Source Nps Pollution, <https://www.epa.gov/nps/basic-information-about-nonpoint-source-nps-pollution> (Erişim Tarihi: 15.07.2019).
- Yontar B, 2009. Aras Havzası'nda Yayılı Kirletici Kaynakların Belirlenmesi ve Yönetim Önerileri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).

## İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi

Buket DEMİR<sup>1</sup>, Yasemen KALPAKLI<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu araştırmanın amacı, katyonik azo boyar madde olan ve Bazik Mavi 41 (BB41) olarak isimlendirilen boyar maddenin sulu çözeltilerden işlem görmemiş Kütahya Ca-Bentoniti üzerine adsorpsiyon karakteristiğinin incelenmesidir. Kesikli çalışma yöntemiyle, temas süresi (0-300dak.), pH (3-8), Ca-Bentonit dozu (0.01-0.1 g) ve başlangıç boya konsantrasyonu (40-100 mg L<sup>-1</sup>) gibi deneysel parametrelerin giderim verimi üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Deneysel verilerden optimum koşullar, 40 (mg L<sup>-1</sup>) başlangıç konsantrasyonu için; pH:4.0, temas süresi: 90 dak. ve 0.02 g adsorbant miktarı olarak elde edilmiştir. İki parametrelili adsorpsiyon izoterm modelleri (Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich) deneysel olarak elde edilen sonuçlara uygulanıp model sabitleri hesaplanmıştır. En iyi denge modeli lineer regresyon korelasyon katsayısı, R<sup>2</sup>'ye bağlı olarak seçilmiştir. BB41'in denge adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler lineerleştirilmiş Langmuir modeli (R<sup>2</sup>~1) ile Freundlich modeli (R<sup>2</sup>=0.9333) karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 119.4 mg g<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, bentonit, boyar madde giderimi, adsorpsiyon izotermi, Bazik Mavi 41.

### Investigation of Adsorption Characteristic of Basic Blue 41 (BB41) onto Raw Kütahya Ca-Bentonite

**ABSTRACT:** The objective of this research concerns the adsorption characteristic of the cationic azo dye namely Basic Blue 41(BB41) from aqueous solution was investigated on raw Kütahya Ca-Bentonite. In batch configuration, the effects of experimental parameters, such as contact time (0–300 min.), pH (3–8), Ca-Bentonite dose (0.01–0.1 g) and initial dye concentration (40–100 mg L<sup>-1</sup>) on the removal efficiency were studied. Optimum conditions from experimentally data, to be concentration of 40 mg L<sup>-1</sup>, pH: 4.0, contact time: 90 min. and amount of adsorbent to be 0.02 g were obtained. Two parameter (Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich) adsorption isotherm models were applied on obtained experimental result and the model constant were calculated. The best equilibrium model was chosen based on the linear square regression correlation coefficient, R<sup>2</sup>. The experimental data for the adsorption equilibrium of BB41 has been interpreted with the linearized Langmuir model (R<sup>2</sup>~1) compared to Freundlich one (R<sup>2</sup>=0.9333). Maximum adsorption capacity of bentonite was obtained 119.4 mg g<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Adsorption, bentonite, dye removal, adsorption isotherms, Blue Basic 41

<sup>1</sup>Buket DEMİR (Orcid ID: 0000-0002-5399-3427), Yasemen KALPAKLI (Orcid ID: 0000-0002-1300-2289)  
Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yasemen KALPAKLI, kalpakli@yildiz.edu.tr;

\*Bu çalışma Buket DEMİR'in Lisans Bitirme tezinin bir bölümünden üretilmiştir.



## GİRİŞ

Su kaynaklarının kıtlığı günümüzde önemli ve evrensel bir problem haline gelmiştir. Atık suların geri dönüşümü sürdürülebilir bir geleceği korumak için dünya çapında bir zorunluluktur. Sağlıkta modaya pek çok alanı kapsayan, 10 000'den fazla çeşit boyanın kullanıldığı ve 5000 ton/yıl ile çevreye deşarj edildiği tekstil endüstrisi küresel bir pazardır (Pirkarami ve Olya, 2017; Uysal ve Kereci, 2016). Bu pazarın 2015-2020 yılları arasındaki yıllık bileşik büyüme hızının %4.8 olması beklenmektedir. Bu büyüme oranı aynı zamanda değerli kaynakları kullanarak üretim yapan tekstil endüstrisinin gelecekte çevre kirliliği üzerinde yüksek atık oluşturma potansiyeline sahip olduğu anlamına da gelmektedir (Sivaram ve ark., 2019). Alıcı sucul ortama arıtılmadan bırakılan boyar maddeler, kimyasal yapıları nedeniyle suda yaşayan canlılara ve insan yaşamına mutajenik ve kanserojen, alerjik, dermatit döküntü ve ateşlenme etkisi gibi nedenlerle zarar vermektedirler (Lian ve ark., 2009; Ghanei ve ark., 2018). Tekstil endüstrisindeki boyar madde içeren atık sular sentetik kökenli ve biyolojik olarak parçalanmaları zor ve karmaşık olan aromatik molekül yapıya sahiptirler (Nwodika ve Onukwuli, 2017). Boyar maddeleri sucul ortamlardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılan, koagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon ve membran filtrasyonu gibi fiziksel-fizikokimyasal yöntemler, kimyasal oksidasyon ve ozonlama gibi kimyasal yöntemler, aerobik ya da anaerobik parçalanma gibi biyolojik yöntemler ve elektrokimyasal yöntemler olmak üzere dört sınıf konusudur. Fiziksel bir yöntem olan adsorpsiyon; uygun başlangıç maliyetine ve sade bir tasarıma sahip olması, kolay kullanımı, daha az enerji ihtiyacı ile çevre dostu olması özellikleriyle diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır (Namal, 2017; Ghanei ve ark., 2018).

Yapılarında bir kromofor grup olan ( $-N = N-$ ) grubu bulunan azo bileşiklerin boyama özelliğine sahip olanlarına azo boyar madde denir. Bu maddeler doğal olarak bulunmaz, sentetik olarak elde edilirler. Azo boyalar tüm boyar maddeler içinde en önemli kısmı oluştururlar. Başta tekstil sanayi olmak üzere lak-boya, poliografi, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik liflerin üretimi ve diğer sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılırlar. Muhtelif sanayi alanlarında kullanılan boyaların yaklaşık yarısı azo boyalardır (Kılıçaslan, 1999). Bazik Mavi 41 (BB41) su içerisinde çözüldüğünde ortama pozitif yüke sahip (katyonik) boya molekülü veren mono azo boyarmadde olup, kanserojen etkiye sahiptir (Abadulla ve ark., 2000).

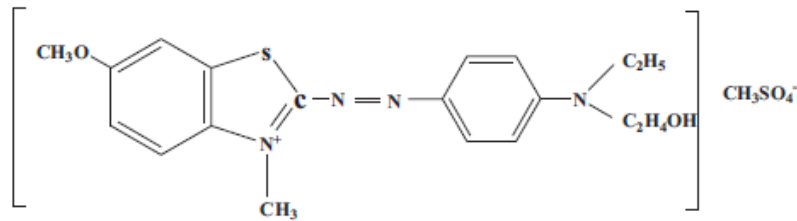
Adsorpsiyon yönteminin etkinliği kullanılan adsorbantların kapasitelerine ve maliyetlerine bağlıdır. Düşük maliyetli adsorbant malzemeler arasında kil mineralleri; kolay ve bol bulunur olması ve yüksek adsorpsiyon özellikleri nedeniyle önem kazanmaktadır. Kil mineralinde net negatif yüklerin varlığı, bazik boyaların adsorpsiyonunu desteklemektedir (Kooli ve ark., 2015b). Boyaları atık sudan ayıran kaolinit, montmorillonit-bentonit gibi yaygın olarak kullanılan pek çok kil bulunmaktadır (Kooli ve ark., 2015a). Dünya bentonit kaynağı rezervi 2.5 milyar tondur. Bu miktarın %80'inden fazlası Ca-bentonit'tir (Lian ve ark., 2009).

Bu çalışmada, Kütahya yöresinden alınmış Ca-bentonitin sulu çözeltilerden BB41 boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında adsorbant olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. BB41 bazik bir boyadır, suda çözüldüğünde protonlanmış amin veya sülfür içeren grupların varlığına bağlı olarak net pozitif yük (katyon) taşır (Kooli ve ark., 2015b). Yapılan deneysel çalışmalarda adsorpsiyon özellikleri; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, adsorbant miktarı, temas süresi gibi ortam parametrelerinin etkisi kesikli sistemde incelenerek belirlenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Adsorbant ve BB41

Yapılan deneysel çalışmada sulu çözeltilerdeki BB41 boyar maddesinin uzaklaştırılması için Eczacıbaşı/ESSAN firmasından temin edilen Kütahya yöresine ait bentonit cevheri kullanılmıştır. Bentonit cevheri XRF, XRD, katyon değişim kapasitesi (KDK) ve yüzey alanı ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir (Kalpaklı, 2018). Bentonit deneyde kullanılmadan önce 100°C'de etüvde 45 dakika neminden arındırılarak deneysel çalışma süresince desikatörde muhafaza edilmiştir. Bentonit'in kimyasal bileşimi, bir Spectro-IQ2 tipi XRF spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. Mineralojik içerik, X-ışınları analizi PRO'Pert X Panalytical™ cihazı ile 40 mA ve 40 kV ayarı kullanılarak, 2θ aralığı 0-90 arasında yapılmıştır. Yüzey alanı Quantacherome marka Autosorb Automated Gas Sorption System ile tek standart-nokta yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Kalpaklı, 2018). Deneysel çalışmalarda kullanılan BB41 kodlu Bazik Mavi 41 maddesi Alptekin Boya A.Ş.'den tedarik edilmiştir. Molekül yapısı Şekil 1'de gösterilen BB41 bir mono-azo boyar maddedir.



Şekil 1. Basic Blue 41'in molekül yapısı (Jiang ve ark., 2013)

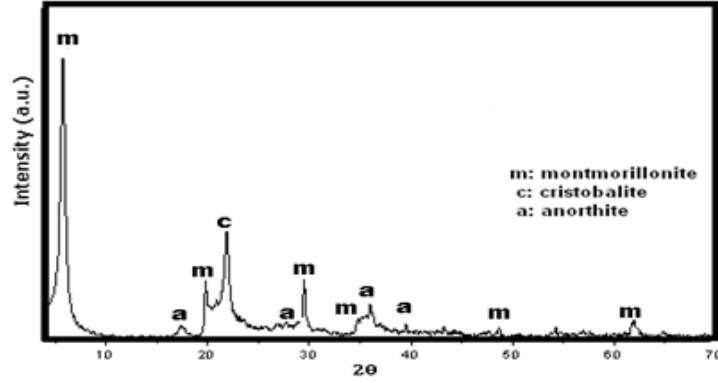
### Deneysel Yöntem

Sulu çözeltilerdeki BB41 boyar maddesini uzaklaştırmak için kesikli çalışma metodu kullanılmıştır. Optimum koşulları belirlemek amacıyla pH, adsorbant miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi incelenmiştir. Denemelerde 40-100 mg L<sup>-1</sup> aralığında seçilen başlangıç konsantrasyonlarının pH değerleri 0.1N NaOH ve 0.1N HNO<sub>3</sub> ile seçilen değere ayarlanmıştır. Kesikli sistemde gerçekleşen adsorpsiyon çalışmalarında ön işlemleri tamamlanan adsorbant 250 mL'lik erlenlere tartılarak BB41 sulu çözeltisi eklenmiştir. Reaksiyon 140 rpm sabit çalkalama hızında Wise Shake marka orbital çalkalayıcıda oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Çalkalayıcıdan alınan erlenler, 45 mL'lik santrifüj tüplerine konularak 1000 rpm ve 15 dakika NF 400 marka santrifüj ile ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminden sonra katı ve sıvı kısım birbirinden tamamen ayrılmış, sıvı kısım deney tüplerine alınmıştır. Çözelti ortamındaki boyar madde konsantrasyonu Uv-Vis spektrofotometrik ( $\lambda_{max}=617$  nm dalga boyunda Perkin Elmer marka Lamda 35 model spektrofotometre) olarak tayin edilmiştir. Uv-Vis cihazının BB41 için 0-300 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında doğrusal cevap verdiği gözlemlenmiştir. Kalibrasyon grafiği çizilmiş ve adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasındaki boya konsantrasyonları aralarındaki fark belirlenerek uzaklaştırılan BB41 miktarı hesaplanmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Ca-bentonitin Karakterizasyonu

Kütahya bölgesi Ca-bentonitinin mineralojik bileşimi XRD analizi yoluyla belirlenmiştir. Şekil 2.'de verilen XRD analizi incelendiğinde; montmorillonit, kristobalit ve anortitin ana pikleri sırasıyla ( $2\theta= 5,729^\circ$ ), ( $2\theta= 21,48^\circ$ ), ( $2\theta= 28,032^\circ$ ) değerlerinde tanımlandığı belirlenmiştir (Kalpaklı, 2018).



Şekil 2. Ca-bentonitin XRD grafiği (Kalpaklı, 2018)

Ca-bentonitin kimyasal bileşimi Çizelge 1.'de verilmektedir. En bol bulunan  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mineralleri iken diğer mineraller eser miktarlardadır.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranının yüksek olması numunenin kristobalite içeriğinden kaynaklı olabilir (Kalpaklı, 2018).

Çizelge 1. Ca-bentonitin (%) kimyasal bileşimi (Kalpaklı, 2018)

Kimyasal bileşim (%)	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	AZ.*
Ca-bentonit	66.40	13.15	0.69	0.02	4.18	3.5	0.13	0.58	11.25

\*Ateş Zayıtı

Çalışmada kullanılan Kütahya yöresine ait işlem görmemiş Ca-bentonitin katyon değişim kapasitesi (KDK)  $95.2 \text{ meq } 100\text{g}^{-1}$ , BET yüzey alanı ise  $74.05 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  olarak ölçülmüştür (Kalpaklı, 2018).

### Optimum Proses Koşullarının Belirlenmesi

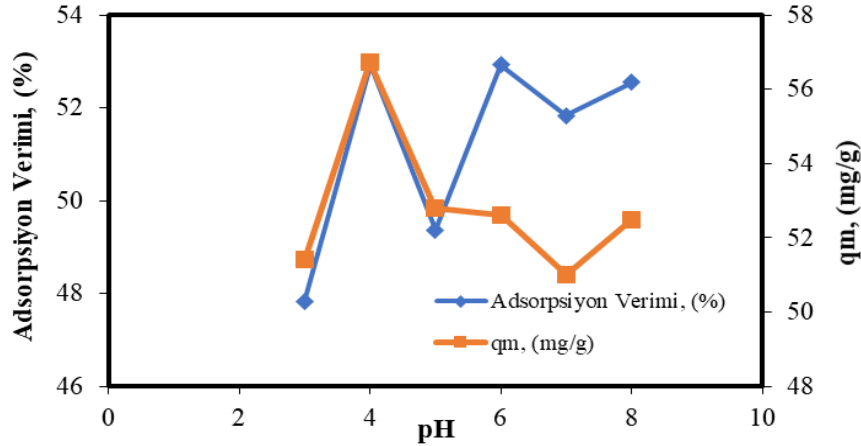
#### BB41 boyar madde adsorpsiyonuna pH etkisi

BB41 giderimi üzerine başlangıç çözelti pH'sının etkisinin belirlenmesi amacıyla Çizelge 2.'de verilen ortam koşullarında çalışılmıştır.

Çizelge 2. BB41 adsorpsiyonuna pH etkisi çalışma şartları

İncelen pH aralığı	Başlangıç Konsantrasyonu	Adsorbant Miktarı	Reaksiyon Süresi
3-8	$40 \text{ mg L}^{-1}$	$0.02 \text{ g L}^{-1}$	25 dakika

Bentonit, tetrahedral tabakadaki  $\text{Al}^{+3}$  için  $\text{Si}^{+4}$  ve oktahedral tabakadaki  $\text{Al}^{+3}$  için  $\text{Mg}^{+2}$ 'nin izomorf yer değiştirmesi (ikamesi) nedeniyle ortaya çıkan kalıcı negatif yüklere sahiptir. Bu nedenle Ca-bentonit,  $\text{H}^+$  iyonlarını negatif yük merkezine çekerek çözeltinin asidik pH'sını nötralize edebilir (Lian ve ark., 2009; Günay ve ark., 2014). Ayrıca 10'un üzerindeki pH değerlerinde, boyar maddenin  $\text{OH}^-$  grupları bazik çözelti ile reaksiyona girer ve kahverengi çökelti oluşur (Kooli ve ark., 2015a). Bu nedenler göz önünde bulundurularak 3 ile 8 değerleri arasındaki pH'lara sahip BB41 çözeltileri incelenmiştir. Şekil 4.'te verilen birim adsorbant başına kapasite ve (%) adsorpsiyon veriminin pH ile değişim grafiği incelendiğinde pH=4'te sırasıyla  $56.72 \text{ mg g-kil}^{-1}$  ve % 52.92 olarak elde edildiği görülmektedir. Artan pH ile adsorpsiyon kapasitesi bir miktar düşmektedir. pH= 6 ise adsorpsiyon verimi % 52.92 ile sabit kalır iken adsorpsiyon kapasitesi  $52.59 \text{ mg g-kil}^{-1}$ 'e düşmektedir.



Şekil.4 Ca-bentonit üzerine BB41 adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T=25 °C, karıştırma hızı= 140 rpm)

Bu çalışmanın orijinal yönü Ca-bentonit üzerine BB41 adsorpsiyonunun literatürde bulunmayışıdır. Ancak, Kalpaklı ve ark. (2014) çalışmasında Ca-bentonit ile Bazik Sarı 28 adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada Ca-bentonit yüzeyi pH titrasyonu ile karakterize edilmiş ve  $pH_{PZC}=8.38$  olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan Soleimani-Gorgani ve Taylor (2011) çalışmasında BB41'in alkali koşullar altında ve kromofor grupların bozunması sonucu stabil olmadığını ve güçlü boya özelliğinin pH=4'te olduğunu belirtmişlerdir.

Salleh ve ark, 2011 yılındaki derleme makalelerinde ise bir katyonik boyar madde olan metilen mavisini 2-12 pH aralığında incelemiş ve pH=4'te en yüksek kapasitenin elde edildiğini sonrasında ise bu değer pek fazla değişmediğini belirtmiştir. Ncibi ve ark, 2007 yılındaki Metilen Mavisinin Posidonia oceanica (L.) fiberi ile biyosorpsiyon çalışmasında ise pH 3-9 aralığı incelenmiş ve birim adsorban başına adsorplanan madde miktarının pH=3 'ten 5'e kadar arttığı ve pH=5-9 aralığında ise neredeyse sabit kaldığı tespit edilmiştir. Literatürde, BB41 boyarmaddesinin adsorbant olarak işlenmemiş antibiyotik atığı, N ve F'nin birlikte doplandığı çiçek benzeri mikroküre yapıdaki  $TiO_2$ , tuğla atığı ve Sudi Arabistan bölgesi kiline ait adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın artması ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır (Yeddou-Mezenner, 2010; Jiang ve ark, 2013; Kooli ve ark., 2015a; Kooli ve ark., 2015b).

Sunulan çalışma kapsamında pH=4 'te adsorpsiyon kapasitesinin artmasını; katyonik yapıya sahip Bazik Mavi 41 boyar maddesinin bu pH'ta kararlı iyonize olabilme özelliği sonucunda boyar madde moleküllerinin daha çok sayıda kil ile etkileşiminden kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanabilir. pH=4'te adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olması nedeniyle bundan sonraki çalışmalarda optimum pH olarak seçilen pH=4'te çalışılmıştır.

Karıştırma hızı, adsorpsiyon hızını ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol eder. Sunulan çalışmada 140 rpm karıştırma hızı boyar madde moleküllerinin oluşan film tabakasını geçerek, Ca-bentonit parçacıklarının içerisine boyar madde iyonlarının adsorpsiyonunu sağlayacak şekilde seçilmiştir (Kayacan, 2007).

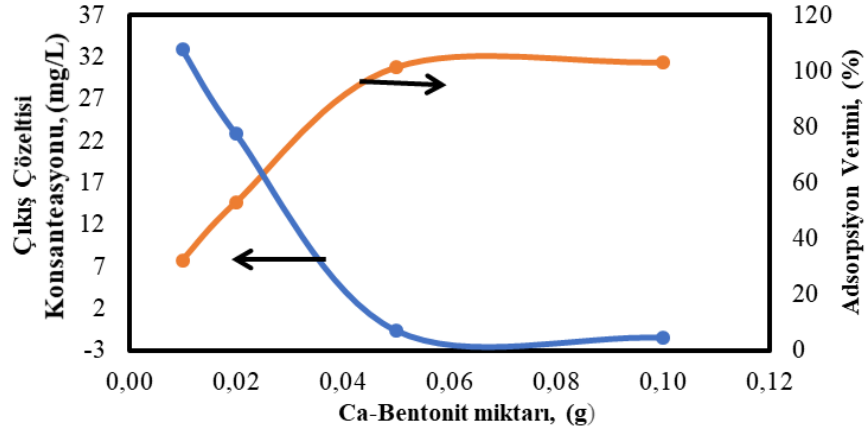
### BB41 boyar madde adsorpsiyonuna adsorbant madde miktarının etkisi

BB41 giderimi üzerine adsorbant miktarının belirlenmesi amacıyla Çizelge 3'te verilen ortam koşullarında çalışılmıştır.

### Çizelge 3. BB41 adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi çalışma şartları

İncelen adsorbant miktarı aralığı	Başlangıç Konsantrasyonu	Reaksiyon Süresi	pH
0.01-0.1 g L <sup>-1</sup>	40 mg L <sup>-1</sup>	25 dakika	4.0

Adsorbant miktarının adsorpsiyon verimine (%) ve adsorplanan BB41 konsantrasyonuna ( $\text{mgL}^{-1}$ ) etkisi Şekil 5.'te verilmektedir.



Şekil.5 Ca-bentonit üzerine BB41 adsorpsiyonuna adsorbant miktarının etkisi ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , karıştırma hızı= 140 rpm)

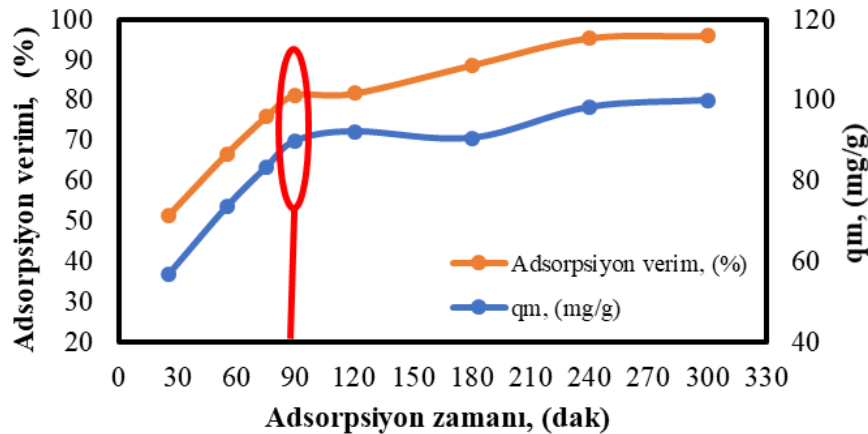
Şekil 5'ten, ortamda bulunan adsorbant miktarının artması ile adsorbantın toplam kullanılabilir yüzey alanı ve adsorpsiyon bölgesi arttığı için adsorpsiyon veriminin adsorbant miktarı ile arttığı gözlemlenmektedir (Ghanei ve ark., 2018). Fakat 0.05 g'dan daha yüksek dozlarda adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşmaktadır. Bu nedenle sonraki adsorpsiyon işlem basamakları için optimum adsorbant miktarı 0.02 g seçilmiştir.

### Çözeltideki BB41 konsantrasyonunun zamanın fonksiyonu olarak değişimi

Çizelge 4. BB41 adsorpsiyonuna temas süresi etkisi çalışma şartları

İncelenen reaksiyon süresi aralığı	Başlangıç konsantrasyonu	Adsorbant miktarı	pH
25-240 dakika	$40\text{ mg L}^{-1}$	0.02 g	4.0

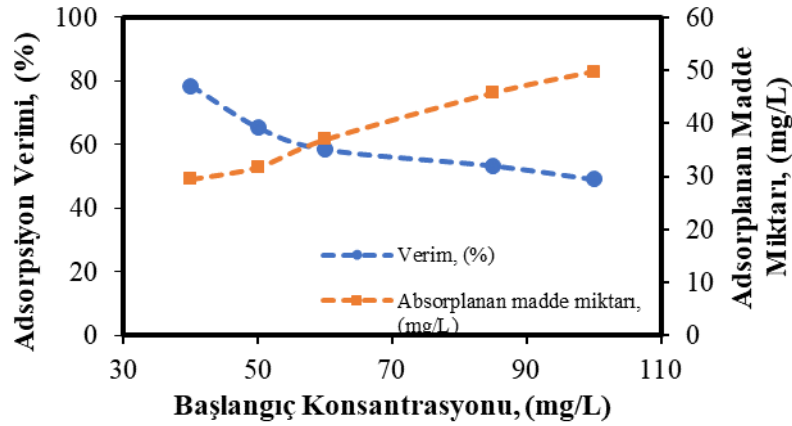
Şekil 6.'da verilen sonuçlar incelendiğinde reaksiyonun 90 dak.'da dengeye ulaştığı ve adsorpsiyon kapasitesinin bu değerden sonra büyük bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir. Bu nedenle adsorplanmış BB41 konsantrasyonu 90 dakikanın sonunda denge değerlerini verdiği kabul edilerek denge zamanı olarak 90. dakika seçilmiştir.



Şekil.6 Ca-bentonit üzerine BB41 adsorpsiyonuna temas süresi etkisi ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , karıştırma hızı= 140 rpm)

Şekil 7.'de verilen deney sonuçları incelendiğinde boyanın başlangıç konsantrasyonunun  $40\text{ mg L}^{-1}$ 'den  $100\text{ mg L}^{-1}$ 'ye artması ile adsorpsiyon verimi %80'den %49'a düşmektedir. Düşük konsantrasyonlarda boya moleküllerinin birbirleri ile etkileşimde bulunmaması nedeniyle yüzey kütle transferi yüksek olmakta ve boyanın adsorpsiyonu hızla ilerlemektedir.



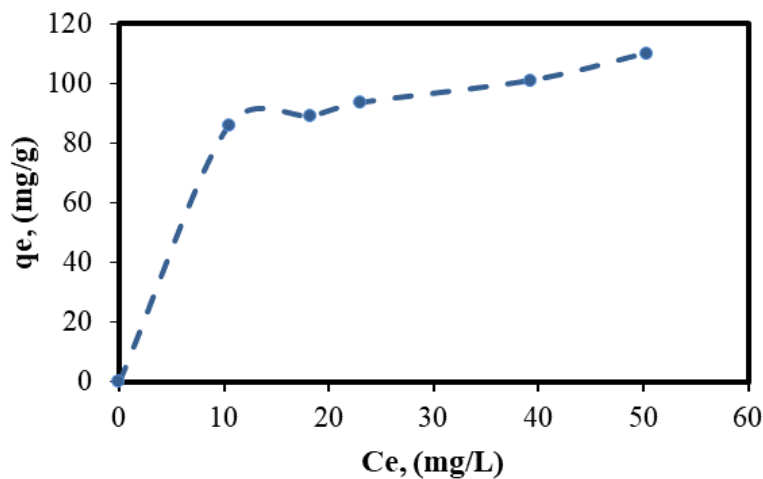


Şekil 7. Denge zamanı olan 90.dakikada çözelti başlangıç konsantrasyonunun adsorplanan madde miktarına etkisi (T=25 °C, karıştırma hızı= 140 rpm)

Buna karşılık konsantrasyon yükseldikçe adsorpsiyon alanlarındaki bağlanma kapasitesi azaldığından ve başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla boya molekülleri arasındaki rekabet arttığından konsantrasyon gradyeni oluşup boya giderim verimini düşürmektedir. Ayrıca, Şekil 7’de boyanın başlangıç konsantrasyonu artışıyla adsorplanan maddenin konsantrasyonundaki artış açıkça görülmektedir. Benzer etki Boudechiche ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada da belirtilmiştir.

### Adsorpsiyon İzotermeleri

pH=4.0’te, 0.02 g L<sup>-1</sup> sabit adsorbant miktarında ve çeşitli BB41 başlangıç konsantrasyonlarında (40, 50, 60, 85 ve 100 mg L<sup>-1</sup>), 90 dak. denge zamanı seçilerek oda sıcaklığında gerçekleştirilen denemelerin sonuçları Şekil 8.’de verilmektedir. Şekil 8. incelendiğinde Giles ve ark, 1960’daki yayınlarında belirttikleri gibi L-şekilli adsorpsiyon izotermine uyduğu, bunun çözücü ve boya molekülleri arasında güçlü bir rekabetin olduğu ve boya moleküllerinin Ca-bentonit yüzeyini işgal ettiği anlamına gelmektedir (Yeddou-Mezenner, 2010; Jiang ve ark, 2013; Kooli, 2015a; Kooli, 2015b; Humelnicu ve ark, 2016; Afshin ve ark, 2018).



Şekil 8. BB 41'nin Ca-bentonit üzerine adsorpsiyon izotermi (T=25 °C, karıştırma hızı= 140 rpm)

Adsorpsiyon izotermeleri, sıvı fazdaki (çözelti) çözünen moleküller ile katı fazdaki dengeli ve etkileşimi açıklar. Bu çalışmadaki denge değerleri çözültideki boya konsantrasyonunun adsorbant konsantrasyonu ile dinamik bir denge oluşturduğu zaman belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorbant yüzeyinin BB 41 mono azo boyar maddeye karşı ilgisi ve özelliklerini yorumlamamızı sağlamıştır.

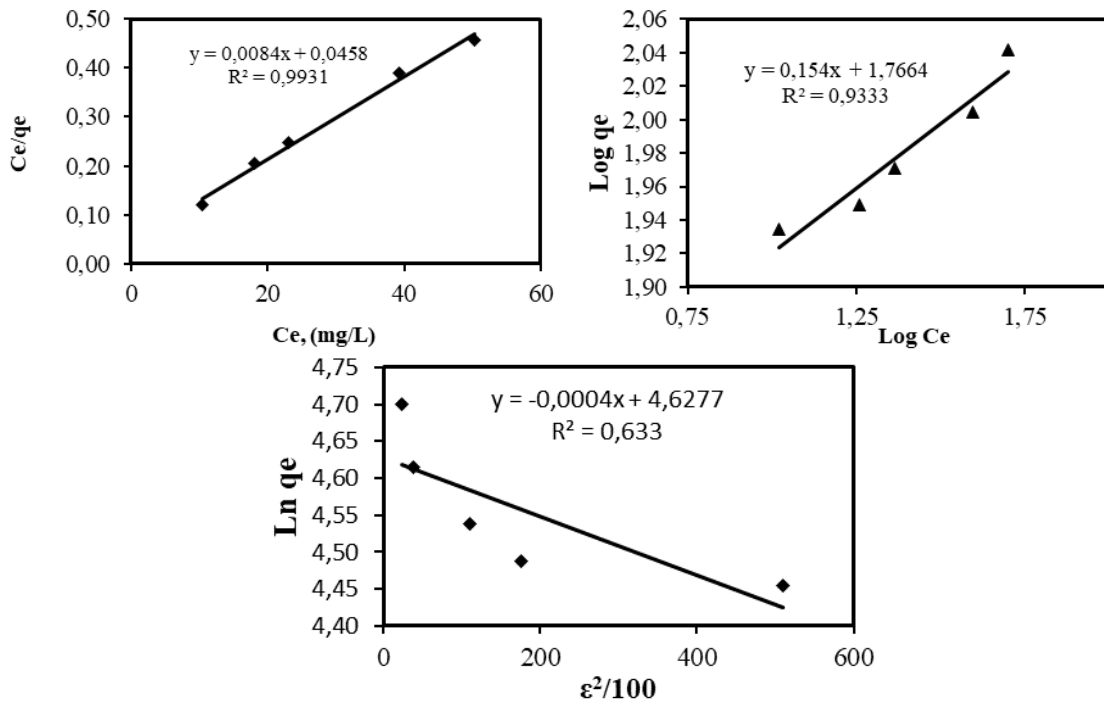
BB41 boyar maddesinin işlem görmemiş Kütahya Ca-bentoniti üzerine adsorpsiyon davranışı Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modelleri kullanılarak yorumlanmıştır. Langmuir modeli adsorbantın homojen spesifik yüzeyine tek tabaka adsorpsiyonu ile karakterize edilir. Freundlich izotermi ise spesifik olmayan heterojen alanlar için geçerlidir. Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi ise seçilen yüzeyi homojen ve adsorpsiyon potansiyelini sabit kabul etmez. Bu modele göre adsorpsiyon karakteristikleri adsorbantın gözenekli yüzeyi ile ilgilidir. Gerçekleşen adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. Aynı zamanda mikro gözenekli adsorbantlarla buhar adsorpsiyonu için geliştirilmiş mikro gözenekli hacim teorisine dayanmaktadır. Diğer bir deyişle adsorbantın gözenek yapısı ile ilgili bilgi verir (Worch, 2012). Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermilerinin lineer değişimi Şekil 9. da verilmektedir. Şekil 9. ve Çizelge 6.'e göre; denge sonuçlarından elde edilen  $R^2$  değerleri Langmuir izotermi ile ( $R^2 \sim 1$ ) çok uyumludur. Ayrıca, Çizelge 5. da verilmekte olan  $R_L$  katsayıları elverişlilik aralığındadır.

**Çizelge 5.** Farklı başlangıç konsantrasyonu için ayırma faktörü

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	40	50	60	85	100
$R_L$ - BB41	0.101	0.099	0.083	0.061	0.052

Aynı zamanda Freundlich İzotermine deneysel sonuçlarının da BB41 için  $R^2 = 0.9333$  ile uyumlu iken Dubinin-Radushkevitch İzotermi  $R^2 = 0.7779$  ile uyumlu değildir.

Freundlich adsorpsiyon kapasitesi  $K_F = 5.85 \text{ L g}^{-1}$  ve adsorpsiyon şiddetini gösteren “n” 6.50 olarak belirlenmiştir.  $1/n$ 'in 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyon yatkınlığını ve yüzey heterojenliğini göstermektedir. “n” değerinin sıfırın altında olması adsorbantın oldukça heterojen olduğunu göstermektedir (Worch, 2012).



**Şekil 9.** (a) Langmuir, (b) Freundlich ve (c) Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi

Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) adsorpsiyon izoterm modellerinin lineer halleri deneysel sonuçları yorumlamak üzere kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.'da verilmiştir.

Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modeli kullanılarak elde edilen E değeri adsorbatın molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade etmektedir. Eğer E değeri 8-16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon tipi iyon değiştirme ile açıklanabilir. Eğer adsorpsiyon enerjisi 8 kJ/mol'den düşük ise fiziksel adsorpsiyon olarak değerlendirilir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). BB41'in Ca-bentonit üzerine adsorpsiyonu  $E=35.35$  (J/mol) elde edilmiştir.

**Çizelge 6.** Ca-bentonit üzerine BB41 adsorpsiyonunda izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	Parametreler	Değerler
Langmuir	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	119.40
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.183
	$R^2$	0.9931
Freundlich	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	5.85
	n	6.50
	$R^2$	0.9333
Dubinin–Radushkevich (D–R)	$q_{D-B}$ (mg g <sup>-1</sup> )	102.27
	$R^2$	0.633
	E(J/mol)	35.35

## SONUÇ

- Atık sularda bulunan BB41'nin kesikli bir yöntem kullanılarak Ca-bentonit üzerine adsorpsiyonunda 40 mg L<sup>-1</sup> giriş konsantrasyonu için optimum çalışma koşulları; %52.91 verimle pH=4.0, denge süresi olarak % 78.44 verimle 90 dak. ve adsorbant miktarı ise %98.90 verimle 0.02 (g L<sup>-1</sup>) olarak belirlenmiştir.
- Ca-bentonitin tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi belirlenen optimum koşullarda çalışılarak BB41 iyonları için 85.7 (mg g<sup>-1</sup>) olarak hesaplanmıştır.
- Freundlich izoterm modeline göre BB41 için  $K_F$  ve n sırasıyla 5.85 (Lg<sup>-1</sup>) ve 6.5 olarak elde edilmiştir.
- Langmuir izoterm denkleminde elde edilen pH=4 ve 25°C'deki " $q_{\max}=119.4$  (mg g<sup>-1</sup>)" değerinin literatürdeki çeşitli adsorbantlarla karşılaştırılması Çizelge 7.'de verilmektedir.

**Çizelge 7.** Sulu çözeltilerden BB41 adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbantların kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbant	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referans
İşlenmemiş antibiyotik atığı	111.0	(Yeddou-Mezenner, 2010)
Sodyum aljinat	12.25	(Mahmoodi ve ark., 2012)
N-F'nin birlikte doplandığı mikro TiO <sub>2</sub>	142.86	(Jiang ve ark, 2013)
Gözenekli olmayan silika (NPS)	345.0	(Zarezadeh-Mehrizi ve Badiei, 2014)
Sentezlenmiş Çinko Oksit nano tozları	16.50	(Hassan ve ark., 2014)
Tuğla atığı	60.0	(Kooli ve ark., 2015a)
Suudi yerel kil minerali	50.0	(Kooli ve ark., 2015b)
Aktive edilmiş Suudi yerel kil minerali	73.0	(Kooli ve ark., 2015b)
Ham pirinç kabuğu	24.4	(Faraji ve ark., 2016)
Modifiye pirinç kabuğu	34.6	(Faraji ve ark., 2016)
Volkanik Tüf (Nereju, Romanya)	192.31	(Humelnicu ve ark., 2016)
Aktif Karbon	125.0	(Afshin ve ark., 2018)
Kütahya yöresi işlem görmemiş Ca-Bentonit	119.4	Sunulan çalışma

**KAYNAKLAR**

- Abadulla, T., Tzanov, S., Costa, K. H., Robra, A., Cavaco-Paulo, G. G., 2000. Decolorization and Detoxification of Textile Dyes with a Laccase from *Trametes Hirsuta*, *Applied Environmental Microbiology* 66: 3357-3362.
- Afshin A, Mokhtari S. A, Vosoughi M, Sadeghi H, Rasthbari Y, 2018. Data of Adsorption of BB41 Dye from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Filamentous Algae, *Data in Brief*, 21: 1008-1013.
- Boudechichea N, Faresb M, Ouyahiab S, Yazida H, Traric M, Sadaouia Z, 2019. Comparative Study on Removal of Two Basic Dyes in Aqueous Medium by Adsorption Using Activated Carbon from *Ziziphus Lotus* Stones, *Microchemical Journal* 146: 1010–1018.
- Dubin, M. M, Radushkevich, L.V, 1947. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, *Chem. Zentr*, 1: 875.
- Faraji H, Mazloomi S, Mohammadi F, Ahmadi, Soheil Arezoomand HR, 2016. Raw and Modified Rice Husk Performance in Removal of Basic Blue 41 from Aqueous Solutions. *Journal of Occupational and Environmental Health*, 1(1): 41-49.
- Ghanei M, Rashidi A, Tayebi H, Yazdanshenas M, 2018. Removal of Acid Blue 25 from Aqueous Media by Magnetic-SBA-15/CPAA Super Adsorbent: Adsorption Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63(9), 3592–3605.
- Giles C. H, MacEwan T. H, Nakhwa S. N, Smith D, 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and In Measurements of Specific Surface Areas of Solids, 3973–3993.
- Günay A, Dikmen S, Ersoy B, Evcin A, 2014. Bazik Mavi-16 Boyar Maddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1 (2): 29-38.
- Hassan H. M, Elkady, M. F, El-Shazly A.H, Bamufleh H. S, 2014. Formulation of Synthesized Zinc Oxide Nanopowder into Hybrid Beads for Dye Separation. *Journal of Nanomaterials*.
- Humelnicu I, Baiceanu A, Ignat M, Dulman V, 2016. The Removal of Basic Blue 41 Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption onto Natural Zeolitic Tuff: Kinetics and Thermodynamics. *Process Safety and Environment Protection*, 105: 274-287.
- Jiang Y, Luo Y, Zhang F, Guo L, Ni L, 2013. Equilibrium and Kinetic Studies of C.I. BB41 Adsorption onto N, F-Codoped Flower-like TiO<sub>2</sub> Microspheres. *Applied Surface Science*, 273: 448-456
- Kalpaklı Y, 2018. İşlem Görmemiş Ca-Bentonit Üzerine Çinko Adsorpsiyonunun Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi. *ÖHÜ Müh. Bilim. Derg.* 7 (2): 1004-1012.
- Kalpaklı Y, Toygun Ş, Köneçoğlu G, Akgün M, 2014. Equilibrium and Kinetic Study on the Adsorption of Basic Dye (BY28) onto Raw Ca-bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 52: 7389-7399.
- Kayacan S, 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kılıçaslan, R, 1999. Yeni Bazı Azo Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kooli F, Yan L, Al-Faze R, Al-Sehimi A, 2015a. Removal Enhancement of Basic Blue 41 by Brick Waste from an Aqueous Solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 8: 333-342.
- Kooli F, Yan L, Al-Faze R, Suhaimi A, 2015b. Effect of Acid Activation of Saudi Local Clay Mineral on Removal Properties of BB41 from an Aqueous Solution. *Applied Clay Science* 116-117: 23-30.
- Lian L, Guo L, Guo C, 2009. Adsorption of Congo Red from Aqueous Solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 126–131.
- Mahmoodi N. M, Hayati B, Arami M, 2012. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Ternary System Dye Removal Using a Biopolymer. *Industrial Crops and Products*, 35: 295-301.
- Namal O, 2017. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6 (Özel Sayı): 388-396.

- Ncibi M. C, Mahjoub B, Seffen M, 2007. Kinetic and Equilibrium Studies of Methylene Blue Biosorption by *Posidonia Oceanica* (L.) Fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 139: 280-258.
- Nwodika C, Onukwuli O, 2017. Adsorption Study of Kinetics and Equilibrium of Basic Dye on Kola Nut Pod Carbon. *GU J Sci*, 30(4): 86-102.
- Pirkarami A, Olya M, 2017. Removal of Dye from Industrial Wastewater with an Emphasis on Improving Economic Efficiency and Degradation Mechanism. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21: 179–186
- Salleh M. A. M, Mahmoud D. K, Karim W. A. W. A, Idris A, 2011. Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review. *Desalination*, 1(3): 1-13.
- Sivaram, N. M., Gopal, P. M. 2019. Toxic Waste from Textile Industries. Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation Cambridge: Woodhead Publishing pp. 44-54.
- Soleimani-Gorgani A, Taylor J. A, 2011. Synthesis and Evaluation of a Novel Blue Cationic Reactive Dye for Modified Nylon 6.6 ‘Tactel Coloursafe’. *Society of Dyers and Colourists / Coloration Technology*, 127: 227-234.
- Uysal Y, Kereci F, 2016. Tekstil Atık Külü ile Tekstil Atık Suyundan Renk Giderimi. *KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19(3): 82-86.
- Worch E, 2012. Adsorption Technology in Water Treatment; Fundamentals, Proc. and Mod. pp. 41-58, Dresden-Germany.
- Yeddou-Mezenner N, 2010. Kinetics and Mechanism of Dye Biosorption onto an Untreated Antibiotic Waste. *Desalination*, 262: 251-259.
- Zarezadeh-Mehrizi M, Badieli A, 2014. Highly Efficient Removal of BB41 with Nanoporous Silica. *Water Resources and Industry*, 5: 49-57.



## Yeni *N*-benzilbenzimidazol-gümüş(I) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, karbonik anhidraz ve polifenol oksidaz enzimleri üzerindeki inhibitör özellikleri

Adem ERGÜN<sup>1</sup>, Mert Olgun KARATAŞ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Gümüş komplekslerinin biyolojik özellikleri çok iyi bilinmesine rağmen enzim inhibisyonu özelliklerine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Diğer taraftan benzimidazol türevlerinin anti-kanser etki mekanizmalarından birinin enzim inhibisyonu olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bu çalışmada, beş yeni *N*-benzilbenzimidazol-gümüş(I) kompleksi sentezlendi, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR ve kütle spektroskopik yöntemleri ve elementel analiz sonuçları ile tamamen karakterize edildi. Elde edilen komplekslerin insan karbonik anhidraz I - II ve polifenol oksidaz enzimleri üzerindeki inhibisyon etkileri incelendi ve komplekslerin bu enzimlerin aktivitelerini sırasıyla 29.58-32.65 µM, 21.05-23.65 µM ve 30.38-44.45 µM'lık IC<sub>50</sub> değerleri ile inhibe ettiği gözlemlendi. Gümüş bileşiklerinin insan vücudunda düşük konsantrasyonlarda toksik etki göstermediği de göz önüne alınırsa, bu çalışmada test edilen kompleksler karbonik anhidraz inhibitörü olarak glokom tedavisinde ve polifenol oksidaz inhibitörü olarak ise hiper-pigmentasyon hastalığı tedavisinde kullanılmak için umut verici adaylardır.

**Anahtar Kelimeler:** Benzimidazol, gümüş, karbonik anhidraz, polifenol oksidaz.

### Synthesis, characterization, and inhibitory properties of novel *N*-benzylbenzimidazole-silver(I) complexes on carbonic anhydrase and polyphenol oxidase enzymes

**ABSTRACT:** The biological properties of silver complexes are well known but the studies about the enzyme inhibitory properties of them are very rare. On the other hand, it is known that one of the anticancer mechanisms of action of benzimidazole derivatives is enzyme inhibition. Therefore, in this study, five novel *N*-benzylbenzimidazole-silver(I) complexes were synthesized and fully characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR, mass spectroscopic methods and elemental analyses. The inhibitory properties of the synthesized complexes were tested on the activity of human carbonic anhydrase I - II and polyphenol oxidase, and it was observed that the complexes inhibited the activity of these enzymes with the IC<sub>50</sub> values of 29.58-32.65 µM, 21.05-23.65 µM and 30.38-44.45 µM, respectively. We suggest that by also considering the low toxicity of silver compounds to human body at low concentrations, the evaluated complexes in this study are promising agents in the treatment of glaucoma and hyperpigmentation as carbonic anhydrase and polyphenol oxidase inhibitors.

**Keywords:** Benzimidazole, silver, carbonic anhydrase, polyphenol oxidase.

<sup>1</sup> Adem ERGÜN (Orcid ID: 0000-0003-4647-6058), Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Balıkesir, Türkiye

<sup>2</sup> Mert Olgun KARATAŞ (Orcid ID: 0000-0001-8500-2088), İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Malatya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mert Olgun KARATAŞ, e-mail: mert.karatas@inonu.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 09-04-2019

Kabul tarihi / Accepted: 03-09-2019

## GİRİŞ

Benzimidazol, imidazol halkasının 4 ve 5 numaralı karbon atomlarının benzen halkasıyla kaynaşması sonucu meydana gelen oldukça önemli bir *N*-heterosiklik bileşiktir. En çok bilinen benzimidazol türevi, B12 vitamininin yapısında ligand olarak görev yapan *N*-ribosil-5,6-dimetilbenzimidazol bileşiğidir ve benzimidazol türevlerinin biyolojik etkilerinin incelenmesi bu bileşiğinin keşfinden sonra önem kazanmıştır (Barker ve ark., 1960). Benzimidazol türevlerinin en çok bilinen biyolojik özelliği tarımda anti-helmantik (parazit öldürücü) olarak kullanılmalarıdır (Yadav ve Ganguly, 2015). Buna ek olarak birçok benzimidazol türevi ticari olarak anti-kanser ve anti-ülser ilaç olarak kullanılmaktadır (Gaba ve Mohan, 2016). Son yıllarda gerçekleştirilen bazı çalışmalar, benzimidazol türevlerinin anti-kanser etki mekanizmalarından bazılarının topoisomeraz I, topoisomeraz II ve protein kinaz gibi enzimlerin inhibisyonu olduğunu göstermiştir (Singla ve ark., 2014).

Benzimidazol bileşiklerinin biyolojik özelliklerinin yanında en önemli kullanım alanlarından biri de *N*-heterosiklik karben komplekslerinin sentezinde karben öncülü olarak kullanılmalarıdır. Bu amaçla birçok 1,3-disübstitüe benzimidazolyum tuzu sentezlenmiş, bu ligand öncüllerinin farklı metaller ile kompleksleri sentezlenmiştir (Herrmann, 2002). Elde edilen komplekslerin katalitik etkilerinin yanı sıra biyolojik özellikleri de incelenmiştir (Oehninger ve ark., 2013). Buna ek olarak son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda benzimidazolyum tuzlarının anti-kanser (Liu ve ark., 2015), anti-bakteriyel (Elie ve ark., 2015), enzim inhibisyonu (Karataş ve ark., 2013) özellikleri olduğu gösterilmiştir.

Gümüş metalinin anti-mikrobiyal özellikleri binlerce yıldır bilinmektedir. Gümüş nitrat bileşiği uzun yıllar boyunca yara ve ülser tedavisinde kullanılmıştır (Klasen, 2000). II. Dünya Savaşı esnasında keşfedilen penisilin türevi anti-mikrobiyal ilaçlar gümüş bileşiklerinin kullanımını sınırlandırmış olsa da 1965 yılında %0.5'lik gümüş nitrat çözeltisinin geniş insan yaralarının tedavisinde kullanılabileceğinin Moyer ve ark. tarafından gösterilmesi gümüş bileşiklerinin yeniden tıp alanında araştırılmasına neden olmuştur. Bu gelişmeden üç yıl sonra Fox gümüş sülfadiazin bileşiğinin yanıkların tedavisinde kullanılabileceği göstermiştir (Hindi ve ark., 2009). Son yıllarda yapılan çalışmalar farklı gümüş komplekslerinin anti-mikrobiyal ve anti-kanser özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Gümüş bileşiklerinin anti-kanser etki mekanizması henüz net olarak bilinmemektedir ancak anti-mikrobiyal etki mekanizmaları için bazı çalışmalar yapılmıştır. Gümüş bileşiklerinin bakteri hücre duvarında veya zarında bulunan bazı proteinler ile etkileşerek hücre duvarının veya zarının yapısını ve geçirgenliğini bozduğu tespit edilmiştir. Bunun dışında bazı çalışmalar, gümüş metalinin hücre zarından geçiş yaparak bazı hayati enzimlerin yapısını bozarak veya aktivitelerini engelleyerek bakterilerin ölümüne neden olduğunu ortaya koymuştur (Medici ve ark., 2016). Gümüş metalinin etki mekanizmalarından birisinin de enzim inhibisyonu olmasına rağmen literatürde gümüş bileşiklerinin enzim inhibisyonu özelliklerine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır (Özdemir ve ark., 2017).

Yukarıda belirtildiği gibi, enzim inhibisyonu anti-kanser ve anti-mikrobiyal etki mekanizmalarında önemli roller oynamaktadır. Bazı enzimlerin inhibitörleri ise bazı hastalıkların tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Örneğin; sülfonamid türevleri en iyi bilinen karbonik anhidraz inhibitörleridir ve glokom tedavisinde uzun yıllardır ticari ilaç olarak kullanılmaktadır. Karbonik anhidraz (CA, EC 4.2.1.1) aktif bölgesinde çinko içeren, vücutta karbonik asit-bikarbonat denge tepkimesini katalizleyerek fizyolojik pH değerinin kontrol edilmesini sağlayan oldukça önemli bir enzimdir (Supuran, 2010). CA enziminin aktivitesinin anormal seviyelerde olması glokom hastalığına ek olarak epilepsi (Aggarwal ve ark., 2013), obezite (Scozzafava ve ark., 2013) ve kanser (Monti ve ark., 2013) hastalıkları ile de ilişkilidir ve bu nedenle CA enzimi için düşük toksisiteye sahip seçici

inhibitörlerin geliştirilmesi hala oldukça önemli bir hedeftir. Diğer taraftan, polifenol oksidaz enzimi (PPO, EC 1.14.18.1) aktif bölgesinde bakır içeren, melanin oluşumunun ilk iki basamağını katalizleyen enzimatik kararmadan sorumlu bir enzimdir. Gerek insan derisinde gerekse de gıda endüstrisinde enzimatik kararma istenen bir durum değildir ve bu nedenle PPO inhibitörleri tıp ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır (Chang, 2009). İnsan vücuduna karşı toksik özellik göstermeyen PPO inhibitörlerinin geliştirilmesi de bilim insanları için önemli bir çalışma alanıdır.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında, bu çalışmada, CA ve PPO enzimleri üzerinde inhibisyon özelliklerinin incelenmesi amacıyla beş yeni *N*-benzilbenzimidazol-gümüş(I) kompleksi sentezlendi, karakterize edildi ve inhibisyon özellikleri incelendi.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Benzil klorür, 2-metilbenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 2-klorbenzil klorür, 2,6-diklorbenzil klorür ve gümüş nitrat bileşikleri ticari olarak temin edildi ve ileri bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Kullanılan tüm çözücüler ticari olarak temin edildi ve kurutma işlemi yapılmadan kullanıldı. Gümüş komplekslerinin sentezi için gerçekleştirilen tüm tepkimeler oksijene açık ortamda ancak alüminyum folyo kullanılarak ışısız ortamda gerçekleştirildi. Sentezlenen komplekslerin erime noktaları Barnstead marka Electrothermal 9200 model erime noktası tayin cihazı ile tayin edildi. Elementel analiz ölçümleri LECO marka CHNS-932 model elementel analiz cihazında gerçekleştirildi. Kırmızı ötesi (IR) spektrumları Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FT-IR cihazında ATR ünitesi kullanılarak ölçüldü. LC-MS spektrumları Agilent marka 1100 LC/MSD SL kütle spektrometresinde ölçüldü. NMR ölçümleri Bruker Ascend™ 400 Avance III HD cihazında gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub> kullanıldı. Kimyasal kayma değerleri ppm olarak ve TMS (tetrametilsilan) referans alınarak verildi. NMR sinyalleri; singlet = s, multiplet = m olarak kısaltıldı.

## Komplekslerin (2a-e) Sentezi ve Karakterizasyon Verileri

Hedeflenen gümüş komplekslerinin sentezi için ilk olarak *N*-benzilbenzimidazol türevleri (**1a-e**) literatüre uygun bir şekilde sentezlendi (Özdemir ve ark., 2005). Gümüş kompleksleri, 170 mg (1 mmol) AgNO<sub>3</sub> ve karşılık gelen *N*-benzilbenzimidazol bileşiğinin (2 mmol) etanol içerisinde 50 °C'de 6 saat tepkimeye sokulması ile elde edildi. Reaksiyon süresinin sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve çöken ham ürün süzülerek ayrıldı, dietil eter ile üç kere (3x10 mL) yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Gümüş komplekslerinin elde edilmesi ve saklanması sürecinde yapılan tüm işlemler alüminyum folyo yardımı ile ışısız ortamda gerçekleştirildi.

**Bis(*N*-benzilbenzimidazol)gümüş(I) nitrat, 2a.** Beyaz katı, verim: 490 mg (%84), erime noktası: 165-166 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3099, 1613, 1483, 1466, 1454, 1437. C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>AgN<sub>5</sub>O<sub>3</sub> için elementel analiz: Hesaplanan: C, 57.35; H, 4.13; N, 11.94; Bulunan: C, 57.27; H, 4.09; N, 11.81. LC-MS; [Ag(C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> için *m/z*; hesaplanan, 523.1; bulunan, 523.2. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.85 (s, 1H, NCHN), 7.91-7.86 (m, 1H, ArH), 7.74-7.69 (m, 1H, ArH), 7.42-7.30 (m, 7H, ArH), 5.67 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>Ph). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 146.2 (NCHN), 142.1, 136.7, 133.1, 129.3, 128.5, 128.1, 124.3, 123.6, 119.8, 112.1, 48.7 (NCH<sub>2</sub>Ph).

**Bis(*N*-(2-metilbenzil)benzimidazol)gümüş(I) nitrat, 2b.** Beyaz katı, verim: 440 mg (%72), erime noktası: 226-227 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3102, 1511, 1484, 1467, 1440. C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>AgN<sub>5</sub>O<sub>3</sub> için elementel analiz: Hesaplanan: C, 58.64; H, 4.59; N, 11.40; Bulunan: C, 58.54; H, 4.51; N, 11.31. LC-MS; [Ag(C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> için *m/z*; hesaplanan, 551.3; bulunan, 551.2. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.61 (s, 1H, NCHN), 7.92-7.85 (m, 1H, ArH), 7.63-7.56 (m, 1H, ArH), 7.42-7.12 (m, 5H, ArH), 6.95-6.87

(m, 1H, ArH), 5.64 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>Ph), 2.32 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 146.1 (NCHN), 142.1, 136.5, 134.4, 133.5, 131.1, 128.6, 127.8, 126.7, 124.3, 123.6, 119.8, 111.9, 47.0 (NCH<sub>2</sub>Ph), 19.2 (ArCH<sub>3</sub>).

**Bis(*N*-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol)gümüş(I) nitrat, 2c.** Beyaz katı, verim: 540 mg (%81), erime noktası: 248-249 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3095, 1613, 1509, 1464. C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>AgN<sub>5</sub>O<sub>3</sub> için elementel analiz: Hesaplanan: C, 60.90; H, 5.41; N, 10.44; Bulunan: C, 60.82; H, 5.34; N, 10.40. LC-MS; [Ag(C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> için *m/z*; hesaplanan, 607.2; bulunan, 607.3. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.07 (s, 1H, NCHN), 7.87-7.85 (m, 1H, ArH), 7.74 (m, 1H, ArH), 7.44-7.36 (m, 2H, ArH), 6.99 (s, 2H, ArH), 5.51 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>Ph), 2.27 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>-*p*), 2.23 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>-*o*). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 144.8 (NCHN), 141.8, 138.5, 138.2, 133.6, 129.9, 128.2, 124.3, 123.6, 119.7, 111.8, 43.8 (NCH<sub>2</sub>Ph), 21.1 (ArCH<sub>3</sub>-*p*), 19.8 (ArCH<sub>3</sub>-*o*).

**Bis(*N*-(2-klorbenzil)benzimidazol)gümüş(I) nitrat, 2d.** Beyaz katı, verim: 450 mg (%69), erime noktası: 195-196 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3098, 1596, 1512, 1471, 1436. C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>AgCl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> için elementel analiz: Hesaplanan: C, 51.32; H, 3.38; N, 10.69; Bulunan: C, 51.20; H, 3.31; N, 10.56. LC-MS; [Ag(C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> için *m/z*; hesaplanan, 593.0; bulunan, 593.1. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.70 (s, 1H, NCHN), 7.90-7.86 (m, 1H, ArH), 7.66-7.62 (m, 1H, ArH), 7.58-7.54 (m, 1H, ArH), 7.43-7.33 (m, 4H, ArH), 7.23-7.19 (m, 1H, ArH), 5.75 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>Ph). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 146.4 (NCHN), 142.1, 133.8, 133.3, 133.0, 130.6, 130.4, 130.2, 128.2, 124.3, 123.6, 119.9, 111.9, 46.8 (NCH<sub>2</sub>Ph).

**Bis(*N*-(2,6-diklorbenzil)benzimidazol)gümüş(I) nitrat, 2e.** Beyaz katı, verim: 470 mg (%65), erime noktası: 264-265 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3104, 1563, 1510, 1485, 1467, 1438. C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>AgCl<sub>4</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> için elementel analiz: Hesaplanan: C, 46.44; H, 2.78; N, 9.67; Bulunan: C, 46.33; H, 2.72; N, 9.53. LC-MS; [Ag(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> için *m/z*; hesaplanan, 660.9; bulunan, 661.0. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.47 (s, 1H, NCHN), 7.87-7.85 (m, 1H, ArH), 7.68-7.63 (m, 3H, ArH), 7.55-7.51 (m, 1H, ArH), 7.42-7.34 (m, 2H, ArH), 5.81 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>Ph). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 145.9 (NCHN), 141.9, 136.3, 133.3, 132.4, 130.4, 129.9, 124.4, 123.5, 120.0, 111.5, 45.1 (NCH<sub>2</sub>Ph).

### Karbonik Anhidraz (CA) İnhibisyon Çalışmaları

**Enzimlerin saflaştırılması.** İnsan kanından elde edilen kan örneği, 1500 rpm de 20 dk santrifüj edildi. Elde edilen kırmızı kısım %0.9'luk NaCl ile yıkandıktan sonra soğuk su ile eritrositler hemolize edildi. Hücre zarları +4°C de 15000 rpm de santrifüj edilerek ortamdan uzaklaştırıldı. Hemolizat katı tris base kullanılarak pH'ı 8.5'a getirildi. pH'ı ayarlanmış hemolizat, dengeleme tamponu (25 mM Tris-HCl/0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 8.5) ile dengelenmiş Sepharose 4B-L-tyrosine-sülfanilamid afinite kolonuna yüklendi. CA-I (1 M NaCl/25 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, pH 6.3) ve CA-II de (0.1 M CH<sub>3</sub>COONa/0.5 M NaClO<sub>4</sub>) elüsyon tamponlarıyla elüe edildi (Arslan, 1994). Söz konusu enzimlerin saflığı SDS-PAGE ile kontrol edildi.

**CA esterez aktivitesi.** Enzimlerin aktivite tayininde substrat olarak *p*-nitrofenil asetat kullanılmış olup 348 nm'de spektrofotometrik olarak ölçüm yapıldı. Aktivite ölçümü için 1 mL substrat, 1.3 mL aktivite tamponu (0.05 M Tris-SO<sub>4</sub>, pH=7.4), 0.6 mL su ve 0.1 mL enzim konulmasından 3 dakika sonra 25°C'de 348 nm'de absorbans okunarak aktivite hesaplandı (Armstrong ve ark., 1966; Kandel ve ark. 1970).

**IC<sub>50</sub> değerlerinin hesaplanması.** IC<sub>50</sub> değerlerini hesaplamak için komplekslerin eklenmediği ortamda bulunan enzim aktivitesi %100 olarak kabul edildi ve ardından 5 farklı kompleks konsantrasyonuna karşılık gelen absorbanslar 348 nm'de köre karşı okundu. Elde edilen aktivite



değerleri ile % aktiviteler hesaplandı ve % aktivite-[kompleks] grafikleri çizildi. Bu grafiklerden faydalanılarak her bir inhibitör için IC<sub>50</sub> değerleri bulundu (Çizelge 1).

### Polifenol Oksidaz (PPO) İnhibisyon Çalışmaları

**PPO enziminin saflaştırılması.** Enzim kaynağı olarak kullandığımız muzdan ekstrakt hazırlamak için 50 g alıp 100 mL ekstraksiyon tamponu (%0.5 PEG, 10 mM askorbik asit, 0.5 M fosfat tamponu, pH 7.30) ile karıştırıp, 2 dakika boyunca ev tipi blender ile homojenize edildi. Oluşan karışım süzülükten sonra süzüntü soğutmalı santrifüjde +4°C'de 15000 rpm'de 45 dakika boyunca santrifüj edildi ve elde edilen süpernatant ham ekstrakt olarak kullanıldı. %80 doygunlukta amonyum sülfat ile çöktürme işlemi yapılarak kısmi olarak saflaştırıldı. Oluşan çökelek 5 mM fosfat tamponunun (pH 6.3) çözünmediği en az miktarında çözülüp aynı tampon kullanılarak diyaliz işlemi gerçekleştirildi. Diyaliz işleminden sonra Arslan ve grubu tarafından sentezlenen Sepharose-4B-L-tirozin-p-aminobenzoik asit afinite jeli kullanılarak PPO enzimi saf olarak elde edildi (Arslan ve ark., 2004).

**PPO enziminin aktivite tayini.** Polifenol oksidaz enziminin aktivitesi substrat olarak katekol kullanılıp 420 nm'de spektrofotometrik olarak ölçüldü. Aktivite ölçümü için 40 µL enzim çözeltisi, 880 µL aktivite tamponu (0.1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> tamponu, pH 6.80) ve 80 µL substrat (0.1 M katekol) çözeltisine çabuk bir şekilde eklendikten sonra 420 nm'de köre karşı bir dakikada absorbansda meydana gelen değişim okunarak aktivite hesaplandı.

**IC<sub>50</sub> değerlerinin hesaplanması.** Sentezlenen komplekslerin IC<sub>50</sub> değerlerini bulmak için önce komplekslerin eklenmediği ortamda enzim aktivitesi bulundu ve bu değer %100 aktivite değeri olarak kullanıldı. Daha sonra farklı inhibitör konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbanslar 420 nm'de köre karşı okunarak elde edilen absorbans değerlerinden % aktiviteler hesaplandı ve % Aktivite-[kompleks] grafikleri çizildi. Bu grafiklerden yararlanarak her bir inhibitör için IC<sub>50</sub> değerleri hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 1'de verildi.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

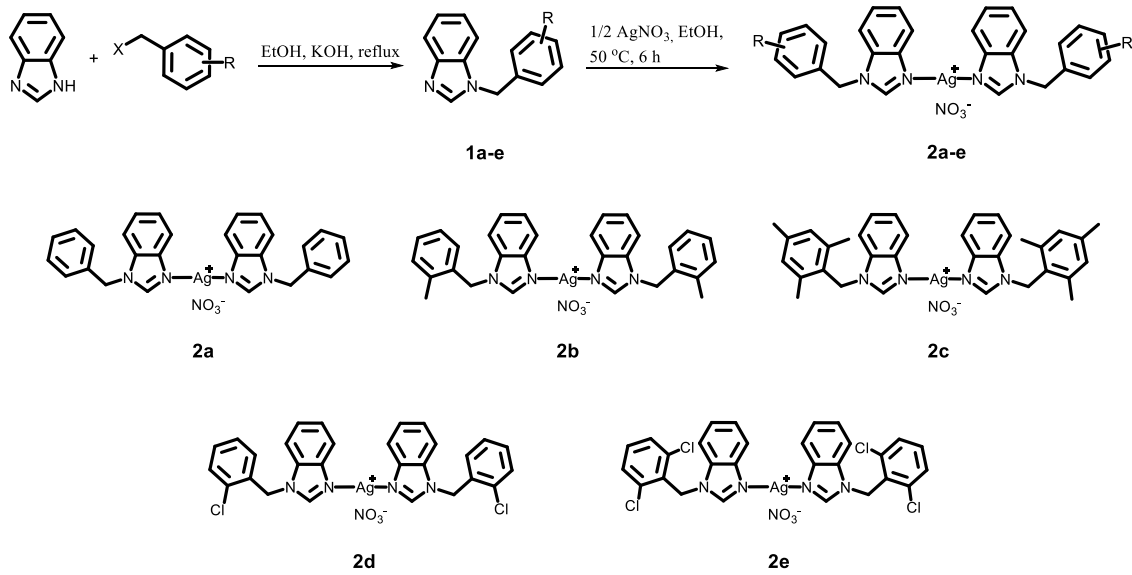
### Sentez ve Karakterizasyon

Hedeflenen komplekslerin sentezi için ilk olarak *N*-benzilbenzimidazol türevleri literatüre göre sentezlendi (Özdemir ve ark., 2005). Gümüş kompleksleri, bu ligandların gümüş nitrat ile etanol içerisinde reaksiyonu sonucu %65-84 verim aralığında sentezlendi. Komplekslerin sentez şartları ve yapıları Şekil 1'de verilmiştir. Elde edilen tüm kompleksler havanın nemine ve oksijenine karşı kararlı iken, gün ışığı ile gümüş metalinin indirgeniyor olmasından dolayı tüm kompleksler karanlıkta saklandı.

Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonu <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR, kütle spektroskopik yöntemlerinin ve elementel analiz sonuçlarının birlikte yorumlanması ile gerçekleştirilmiştir. Komplekslere ait bazı fiziksel ve spektroskopik veriler Çizelge 1'de verilmiştir. Komplekslerin <sup>1</sup>H NMR spektrumları incelendiğinde, benzimidazolün 2-konumunda bulunan imin karbonlarına bağlı hidrojenlerin 8.07-8.85 ppm aralığında rezonans oldukları görülmektedir ve bu değerler literatür ile uyum içindedir (Karlık ve ark., 2018). Bu sinyal süstitüent bulundurmayan **2a** kompleksinde 8.85 ppm'de gözlenirken, benzil grubunun 2-,4- ve 6- konumlarında üç metil içeren **2c** kompleksinde 8.07 ppm'de gözlenmiştir. Burada metil gruplarının elektron verici özelliği imin hidrojenin asidik karakterinde ciddi bir değişikliğe neden olmuş ve sinyali yaklaşık 0,8 ppm yüksek alana kaydırmıştır. Benzilik metilen hidrojenlerine ait sinyaller 5.51-5.81 ppm aralığında gözlenirken, aromatik hidrojenler beklenen integral değerlerinde aromatik bölgede rezonans olmuştur. Komplekslerin <sup>13</sup>C NMR spektrumları incelendiğinde, benzimidazolün 2-konumunda bulunan imino karbonlarının 144.8-146.4



ppm aralığında, benzilic metilen karbonlarının ise 43.8-48.7 ppm aralığında rezonans oldukları gözlenmektedir. Bu değerler literatürde sentezlenen benzer komplekslerin spektrumlarında gözlenen değerler ile uyum içindedir (Karlık ve ark., 2018). Daha ileri karakterizasyon için tüm komplekslerin LC-MS spektrumları ölçüldü. **2a-e** Kompleksleri için elde edilen sırasıyla 523.2, 551.2, 607.3, 593.1 ve 661.0 *m/z* değerleri komplekslerin katyonik  $[Ag(\text{benzimidazol})_2]^+$  kısımlarının kütlesi ile uyum sağlamaktadır. Komplekslerin IR spektrumlarında 1464-1471  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen keskin pikler gümüş metale azot üzerinden koordine olmuş imin grubuna ait piklerdir ve bu değerler de literatür ile uyum içindedir (Wu ve ark., 2014).  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, LC-MS ve IR spektroskopik analizlerinin sonucunda bileşiklerin yapılarının Şekil 1'de gösterildiği gibi olduğunu önermekteyiz. Elementel analiz sonuçları da önerilen yapılar ile uyum içindedir.



Şekil 1. *N*-Benzilbenzimidazol-gümüş(I) komplekslerinin sentezi ve yapıları.

Çizelge 1. Sentezlenen komplekslerin fiziksel, spektroskopik özellikleri ve  $\text{IC}_{50}$  değerleri.

Bileşik No	R	Bazı fiziksel ve spektroskopik değerler				$\text{IC}_{50}$ değerleri ( $\mu\text{M}$ )		
		Verim (%)	E.N. ( $^{\circ}\text{C}$ )	<i>NCHN</i> (ppm)	<i>NCHN</i> (ppm)	<i>hCA I</i>	<i>hCA II</i>	<i>PPO</i>
2a	-H	84	165-166	8.85	146.2	32.46	24.23	30.37
2b	2- $\text{CH}_3$	72	226-227	8.61	146.1	32.50	22.80	44.45
2c	2,4,6- $(\text{CH}_3)_3$	81	248-249	8.07	144.8	31.97	23.46	42.46
2d	2-Cl	69	195-196	8.70	146.4	32.65	23.65	34.82
2e	2,6- $(\text{Cl})_2$	65	264-265	8.47	145.9	29.58	21.05	37.24
Asetazolamid*						4.6	3.9	-
Gallik asit**						-	-	30.0

\*(Büyükkıdan ve ark., 2013), \*\* (Karataş ve ark., 2014)

## Enzim İnhibisyonu Çalışmaları

Literatürde birçok gümüş kompleksi sentezlenmiş ve anti-mikrobiyal ve anti-kanser etkileri incelenmiştir. Benzimidazol temelli *N*-heterosiklik karben ve *N*-heterosiklik ligandlar kullanılarak sentezlenen gümüş komplekslerinin de genellikle anti-mikrobiyal, anti-kanser ve DNA etkileşim özellikleri incelenmiş (Wu ve ark., 2012; Wu ve ark., 2014), enzim inhibisyonu özelliklerine yönelik çalışmalar çok sınırlı kalmıştır. Bu nedenle, sentezlenen tüm komplekslerin insan CA I ve II (*hCA I* ve *hCA II*) enzimlerinin esteraz aktivitesi ve PPO enzimi aktivitesi üzerindeki inhibitör etkileri incelenmiş ve  $\text{IC}_{50}$  değerleri Çizelge 1'de listelenmiştir. Görüldüğü gibi tüm kompleksler enzimlerin aktivitesini

önemli ölçüde inhibe etmiştir. Asetazolamid hCA I ve II için (Büyükkıdan ve ark., 2013), Gallik asit ise PPO için (Karataş ve ark., 2014) karşılaştırma amaçlı Çizelge 1’de verilmiştir. hCA I ve II için IC<sub>50</sub> değerleri incelendiğinde, tüm komplekslerin birbirlerine oldukça yakın değerlerde inhibisyon gerçekleştirdiği görülmektedirken, tüm kompleksler bilinen en iyi CA inhibitörlerinden biri olan Asetazolamid’e göre daha düşük etki göstermiştir. Komplekslerin PPO aktivitesi üzerinde IC<sub>50</sub> değerleri incelendiğinde, yine oldukça güçlü inhibisyon etki gösterdikleri görülmektedir. Tüm kompleksler PPO inhibitörü olan Gallik asite yakın etki gösterirken, benzil grubu üzerinde süstitüent bulundurmayan **2a** kompleksi Gallik asit ile yaklaşık olarak aynı inhibisyon etkisini göstermiştir.

## SONUÇ

Bu çalışmada, beş yeni *N*-benzilbenzimidazol-gümüş(I) kompleksi sentezlenmiş ve uygun yöntemler ile tamamen karakterize edilmiştir. Elde edilen komplekslerin hCA I – II ve PPO enzimleri üzerinde inhibisyon özellikleri incelenmiş ve tüm komplekslerin enzimleri güçlü şekilde inhibe ettiği görülmüştür. Özellikle **2a** kompleksi PPO enzimini karşılaştırma için kullanılan ve endüstride PPO inhibitörü olarak kullanılan Gallik asit ile aynı seviyede inhibe etmiştir.

Her ne kadar gerek CA gerekse de PPO için birçok inhibitör geliştirilmiş olsa da insan vücuduna belirli konsantrasyonlara kadar toksik etkisi olmayan inhibitörlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Gümüş bileşiklerinin düşük konsantrasyonlarda insan vücuduna karşı toksik olmadığı bilinmektedir (Medici ve ark., 2016). Gerek gümüş bileşiklerinin bu özellikleri gerekse de bu çalışmada elde edilen yüksek inhibisyon değerleri sentezlenen komplekslerin glokom ve hiperpigmentasyon tedavisinde ilaç olarak, gıda endüstrisinde ise beyazlatıcı olarak kullanılacak potansiyelde olduklarını göstermektedir. Devam eden çalışmalarda bu bileşiklerin etki mekanizmaları ve *in vivo* deneylerin yapılması amaçlamaktayız.

## KAYNAKLAR

- Aggarwal M, Kondeti B, McKenna R, 2013. Anticonvulsant/antiepileptic carbonic anhydrase inhibitors: a patent review. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 23: 717-724.
- Armstrong JMcD, Myers DV, Verpoorte JA, Edsall JT, 1966. Purification and properties of human erythrocyte carbonic anhydrases. *Journal of Biological Chemistry*, 241(21): 5137-5149.
- Arslan O, 1994. Glaukoma Tedavisinde Kullanılmaya Aday Karbonik Anhidraz İnhibitörlerinin Sentezi ve İnhibisyon Etkilerinin Araştırılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış)
- Arslan O, Erzenin M, Sinan S, Özensoy Ö, 2004. Purification of mulberry (*Morus alba* L.) polyphenol oxidase by affinity chromatography and investigation of its kinetic and electrophoretic properties. *Food Chemistry*, 88: 479-484.
- Barker HA, Smyth RD, Weissbach H, Toohey JI, Ladd JN, Volcani BE, 1960. Isolation and properties of crystalline cobamide coenzymes containing benzimidazole or 5,6-dimethylbenzimidazole. *Journal of Biological Chemistry*, 235(2): 480-488.
- Büyükkıdan N, Bülbül M, Kasımoğulları R, Büyükkıdan B, 2013. Synthesis and characterization of metal complexes of heterocyclic sulfonamide as carbonic anhydrase inhibitors. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 28(2): 311-315.
- Chang TS, 2009. An updated review of tyrosinase inhibitors. *International Journal of Molecular Sciences*, 10:2440-2475.
- Elie CR, David G, Schmitzer AR, 2015. Strong antibacterial properties of anion transporters: A result of depolarization and weakening of the bacterial membrane. *Journal of Medicinal Chemistry*, 58(5): 2358-2366.

- Gaba M, Mohan C, 2016. Development of drugs based on imidazole and benzimidazole bioactive heterocycles: recent advances and future directions. *Medicinal Chemistry Research*, 25: 173-210.
- Herrmann WA, 2002. N-Heterocyclic carbenes: A new concept in organometallic catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(8): 1290-1309.
- Hindi KM, Panzner MJ, Tessier CA, Cannon CL, Youngs WJ, 2009. The medicinal applications of imidazolium carbene metal complexes. *Chemical Reviews*, 109:3859-3884.
- Kandel M, Gornall AG, Wong SCC, Kandel SI, 1970. Some characteristics of human, bovine and horse carbonic anhydrases as revealed by inactivation studies. *Journal of Biological Chemistry*, 245(9): 2444-2450.
- Karataş MO, Alici B, Çakır Ü, Çetinkaya E, Demir D, Ergün A, Genç N, Arslan O, 2013. Synthesis and carbonic anhydrase inhibitory properties of coumarin derivatives. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 28(2):299-304.
- Karataş MO, Alici B, Çetinkaya E, Bilen Ç, Genç N, Arslan O, 2014. Synthesis, characterization and tyrosinase inhibitory properties of benzimidazole derivatives. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 40(4):461-466.
- Karlık Ö, Balcıoğlu S, Karataş MO, Ateş B, Alici B, Özdemir N, 2018. Synthesis, structural characterization and cytotoxicity studies of T-shaped silver(I) complexes derived from 1-benzyl-3H-benzimidazolium p-toluenesulfonates. *Polyhedron*, 142:63-70.
- Klasen HJ, 2000. Historical review of the use of silver in the treatment of burns. I. Early uses. *Burns*, 26: 117-130.
- Liu LX, Wang XQ, Zhou B, Yang LJ, Li Y, Zhang HB, Yang XD, 2015. Synthesis and antitumour activity of novel N-substituted carbazole imidazolium salt derivatives. *Scientific Reports*, 5:13101-13120.
- Medici S, Peana M, Crisponi G, Nurchi VM, Lachowicz JI, Remelli M, Zoroddu MA, 2016. Silver coordination compounds: A new horizon in medicine. *Coordination Chemistry Reviews*, 327-328: 349-359.
- Monti BM, Supuran CT, De Simone G, 2013. Anticancer carbonic anhydrase inhibitors: a patent review (2008-2013). *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 23: 737-749.
- Oehninger L, Rubbiani R, Ott I, 2013. N-Heterocyclic carbene metal complexes in medicinal chemistry. *Dalton Transactions*, 42: 3269-3284.
- Özdemir İ, Şahin N, Gök Y, Demir S, Çetinkaya B, 2005. In situ generated 1-alkylbenzimidazole-palladium catalyst for the Suzuki coupling of aryl chlorides. *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*, 234: 181-185.
- Özdemir UO, Özbek N, Genç ZK, İlbiz F, Gündüzalp AB, 2017. New bioactive silver(I) complexes: Synthesis, characterization, anticancer, antibacterial and anticarbonic anhydrase II activities. *Journal of Molecular Structure*, 1138:55-63.
- Scozzafava A, Supuran CT, Carta F, 2013. Antiobesity carbonic anhydrase inhibitors: a literature and patent review. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 23: 725-735.
- Singla P, Luxami V, Paul K, 2014. Benzimidazole-biologically attractive scaffold for protein kinase inhibitors. *RSC Advances*, 4: 12422-12440.
- Supuran CT, 2010. Carbonic anhydrase inhibitors. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 20: 3467-3474.
- Wu H, Yuan J, Bai Y, Pan G, Wang H, Kong J, Fan X, Liu H, 2012. Synthesis, structure, DNA-binding properties and antioxidant activity of silver(I) complexes containing V-shaped bis-benzimidazole ligands. *Dalton Transactions*, 41:8829-8838.
- Wu H, Zhang Y, Chen C, Zhang J, Bai Y, Shi F, Wang X, 2014. DNA binding studies and antioxidant activities of two-, three- and four-coordinate silver(I) complexes containing bis(2-benzimidazolyl)aniline derivatives. *New Journal of Chemistry*, 38: 3688-3698.
- Yadav G, Ganguly S, 2015. Structure activity relationship (SAR) study of benzimidazole scaffold for different biological activities: A mini-review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 97:419-443.

## Membrane Filtration of Methyl Orange

Levent Semiz<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this work, the filtration of methyl orange by polyacrylonitrile-co-poly(2-ethylhexylacrylate) copolymer and polyacrylonitrile-co-poly(2-ethylhexylacrylate)/polyaniline membranes were utilized. It was observed that the filtration performance was improved as acrylonitrile amount in the copolymer increased. Also, functionalizing membrane with polyaniline further enhanced the dye rejection rates. Moreover, this enhancement was proportional to polyaniline amount. Furthermore, the performance of polyaniline containing membranes was pH dependent. They showed higher filtration performances at acidic mediums and they further increased as pH decreased. PAN(92)-co-P2EHA(8)- PANI(10%) membrane provided 99.3% dye rejection value for 25 ppm dye concentration at pH 2. Also, this membrane demonstrated good resistance to permeate concentration. It had 97.6% and 90.1% dye rejection rates for 50 and 100 ppm, respectively.

**Keywords:** Dye, filtration, membrane, methyl orange

<sup>1</sup> Levent SEMİZ (Orcid ID: 0000-0002-3218-4663), Amasya University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Chemistry and Chemical Process Technology, Amasya, Turkey

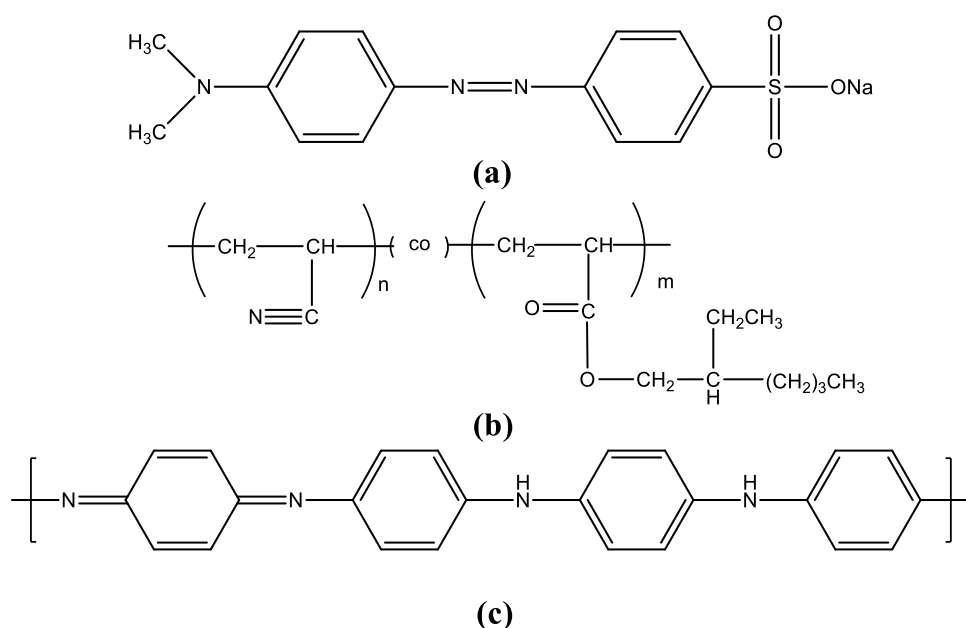
\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Levent SEMİZ, e-mail: levent.semiz@amasya.edu.tr

Geliş tarihi / *Received:* 02-04-2019  
Kabul tarihi / *Accepted:* 11-09-2019

## INTRODUCTION

Clean water is an important issue for the environment and human health. Water pollution is a growing problem due to the decrease in clean water resources and increase in industrial progresses leading to higher wastewater. Among pollutants, dyes are one of the most water polluting waste. Dye utilizing industries such as textile, paint, leather, pharmaceutical, cosmetics and plastics cause more than  $7 \times 10^5$  ton wastewater annually (Li et al., 2015; Chen et al., 2015; Han et al., 2016; Karthik et al., 2014; Ahmad et al., 2015; Xing et al., 2015). These wastewaters are a severe threat for the environment, especially aquatic environment, and so for human health (Thong et al., 2018; Manimaran et al., 2018; Kumar et al., 2015). Dyes in water decreases the transmittance of light into the water and dissolved oxygen amount in aquatic environment which are essential for aquatic life (Luo et al., 2010). Moreover, azo dyes like methyl orange are carcinogenic (Kumar et al., 2018). Hence, the removal of dyes for the wastewater treatment is an important issue that should be held seriously for the environment and human health (Xu et al., 2018).

There are various methods for the removal of dyes from wastewater. Primary ones consist of oxidation, extraction, adsorption, biological treatment, ozonization, floatation, degradation, electrophoresis, coagulation, flocculation, ion-exchange, and membrane filtration (Kertesz et al., 2014; Wang et al., 2015; Ou et al., 2015; Panthi et al., 2015; Chen et al., 2018; Gao et al., 2013; Nabil et al., 2014; Liu et al., 2017; Jiang et al., 2015; Zhang et al., 2017). However, these removal methods include drawbacks such as high operation costs, low efficiency, high energy necessity, poor selectivity, technical application problems. On the other hand, membrane filtration lead to low energy requirement, low cost, lower secondary pollution, high removal efficiency, good selectivity, environmentally friendly application advantages (Chen et al., 2018; Foorginezhad and Zerafat, 2017; Aouni et al., 2012; Ong et al., 2014; Xu et al., 2016; Liu et al., 2017; Lin et al., 2015; Yao et al., 2016; Nayak et al., 2018; Zhang et al., 2019). In literature, different membranes have been utilized in methyl orange filtration from wastewater such as graphene oxide (GO)-nylon 6 (Chen et al., 2018), polyacrylonitrile (PAN)-tannic acid-cupric acetate (Chakrabarty et al., 2017), PAN-diamino piperazine-trimesoyl chloride (Perez-Manriquez et al., 2015), polyvinylidene difluoride (PVDF) (Mertens et al., 2018), polysulfone-polydopamine (PDA)-chitosan-SiO<sub>2</sub> (Ding et al., 2017), polyamide 6-GO (Chen et al., 2018), poly(arylene ether sulfone)-polyacrylic acid (Zhu et al., 2016), PAN- magnesium silicate-GO (Liang et al., 2016), PDA-polyethyleneimine-FeOOH (Lv et al., 2017), polyurethane-humic acid-chitosan (Yang et al., 2017), PAN-GO (Fathizadeh et al., 2017) and chitosan-carbon nanotube (Shi et al., 2016).



**Figure 1.** Chemical structures of (a) methyl orange, (b) polyacrylonitrile-co-poly(2-ethylhexylacrylate) and (c) polyaniline



In this study, methyl orange, an azo dye, filtration were utilized by polyacrylonitrile-co-poly(2-ethylhexylacrylate) copolymer and polyacrylonitrile-co-poly(2-ethylhexylacrylate)-polyaniline blend membranes (Figure 1). Effects of copolymer composition and polyaniline addition on the filtration performance were evaluated. Furthermore, pH and dye concentration effects on the dye rejection values also analyzed in this study.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

Isopropyl alcohol (99,9%), ammonium persulfate (98%), sulfuric acid (95-97%), 1-dodecanethiol (98+%), magnesium sulfate (99+%), 1-methyl-2-pyrrolidone (99+%) and N,N-dimethyl formamide (99+%) and polyaniline (PANI) were obtained from Sigma-Aldrich and used directly without purification. 2-ethylhexylacrylate (Sigma-Aldrich, 98%) and acrylonitrile (Sigma-Aldrich, 99%) were distilled before utilization. DOWFAX 8390 and methyl orange were also used as received.

### Copolymer Synthesis and Membrane Preparation

Acrylonitrile and 2-ethylhexylacrylate were copolymerized by emulsion polymerization route in order to synthesize polyacrylonitrile-co-poly(2-ethylhexylacrylate) (Bozkir et al., 2012):

20% of monomers, 1-dodecanethiol, DOWFAX 8390, 60% of ammonium persulfate and water were put into a three-necked flask having thermocouple, condenser, dropping funnel, stirrer and nitrogen inlet. Temperature was raised to 66°C and the solution was purged with nitrogen for 1 h before the compounds were mixed. The monomer mixture left was poured into the flask in 2 h. Then, the remaining ammonium persulfate was added to the flask and the solution was stirred at 66°C. After 1 h, the copolymer was precipitated via 10 wt % aqueous MgSO<sub>4</sub> solution and washed with distilled water several times. The obtained copolymer was vacuum dried at 60°C overnight. Copolymers were denoted as PAN(x)-co-P2EHA(y) where x and y indicate molar percents of acrylonitrile and 2-ethylhexylacrylate in the copolymer, respectively.

For the membrane preparation from copolymers, 1.2 g copolymer was dissolved in 7.7 g dimethyl formamide overnight and casted on a smooth surfaced glass. After the solution was levelled, it was put into isopropyl alcohol. After 1 h, it was immersed in distilled water and kept for overnight. In order to obtain PANI containing membranes, PANI and PAN(92)-co-P2EHA(8) copolymer were dissolved in dimethyl formamide. Then, membranes were produced via similar route described as above. For 10 wt% PANI including membrane, 0.12 g PANI and 1.08 g PAN(92)-co-P2EHA(8) were used and it was denoted as PAN(92)-co-P2EHA(8)/PANI(10%).

### Membrane Characterization, Water Flux and Dye Rejection Tests

The infrared spectra of membranes were utilized by Perkin Elmer Spectrum100 FTIR spectrometer. Water uptakes were evaluated by the equation:

$$WU = \frac{m_w - m_d}{w_d} \quad (1)$$

where WU,  $m_d$  and  $m_w$  are weight percent water uptake, dry and wet weights of membranes, respectively.

Filtration tests were conducted by a dead end filtration method under the pressure of 1 bar. Permeate pH and concentrations were varied between 2-10 and 25-100 ppm, respectively. Filtration performances were utilized by Perkin Elmer Lambda 35 UV-Vis spectrometer at 465 nm (Zhu et al., 2016). Active area and thickness of membranes were about 8.0 cm<sup>2</sup> and 200 μm, respectively.

Flux (J) values were calculated by the following equation:

$$J = \frac{V}{At} \quad (2)$$

where V, A and t are the volume (L) of the filtrate, the active membrane area (m<sup>2</sup>) and the time interval (h), respectively.

The percent rejection of methyl orange (R) was calculated by the following equation:

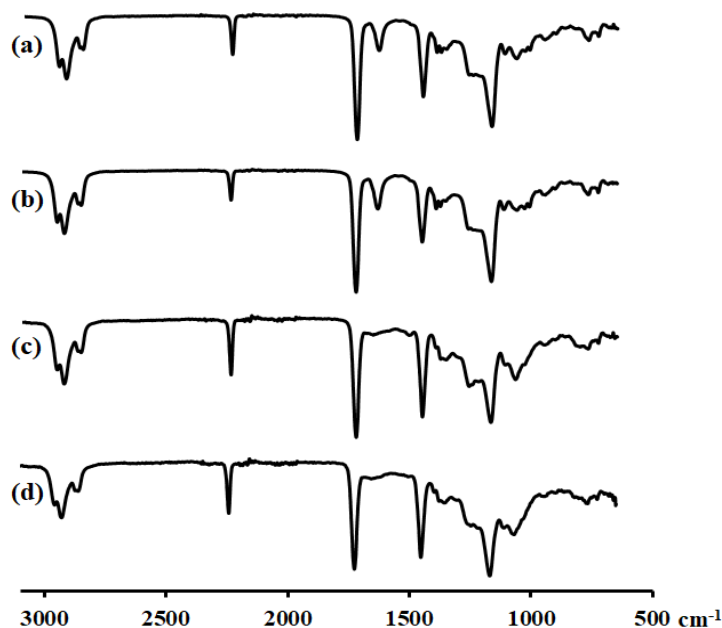
$$R = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \times 100 \quad (3)$$

where  $C_i$  and  $C_f$  are initial and final concentrations of methyl orange solutions before and after filtration, respectively.

The membrane morphologies were evaluated by Quanta 400F Field Emission SEM scanning electron microscope.

## RESULTS AND DISCUSSION

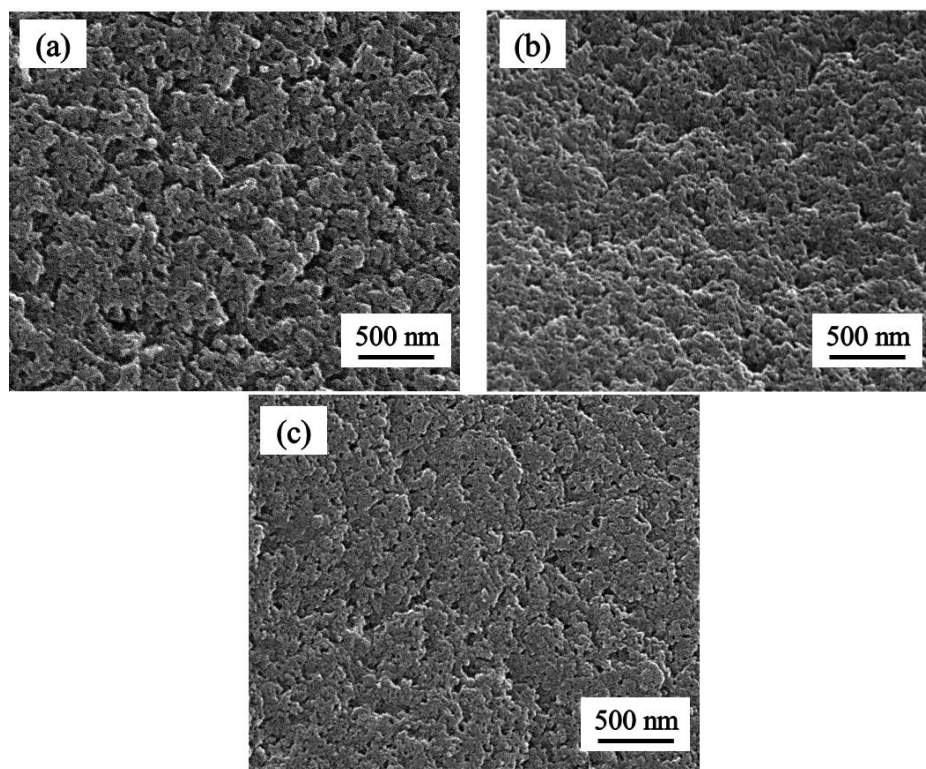
Infrared spectra of copolymer membranes and PANI containing membranes can be seen in Figure 2. Signals at  $2254$  and  $2925\text{ cm}^{-1}$  were contributed to  $\text{C}\equiv\text{N}$  and aliphatic  $\text{C-H}$  stretchings of PAN-co-P2EHA copolymers, respectively. Moreover, the signal at  $1455\text{ cm}^{-1}$  was associated with  $\text{C-H}$  bending. Furthermore, peaks at  $1724\text{ cm}^{-1}$  and  $1064\text{-}1273\text{ cm}^{-1}$  were related to  $\text{C=O}$  and  $\text{C-C-O}$ ,  $\text{O-C-C}$  stretchings, respectively. Also, signals at  $1644$  and  $1598\text{ cm}^{-1}$  were pertinent to quinoid and benzoid rings of PANI. Additionally, the signal observed at  $1324\text{ cm}^{-1}$  was related to  $\text{C}\equiv\text{N}$  angular deformation.



**Figure 2.** FTIR spectra of (a) PAN(84)-co-P2EHA(16), (b) PAN(92)-co-P2EHA(8), (c) PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(5%) and (d) PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%) membranes

PAN(92)-co-P2EHA(8), PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(5%) and PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%) membrane morphologies in Figure 3 showed that they had similar morphologies without any phase separation. Also, membranes seemed to have porous structure and pore features were estimated smaller than  $100\text{ nm}$ . These small features provided relatively low fluxes and enhanced the filtration performance of membranes. Also, since the functionality of membranes is another important effect for effective filtration besides the small pore size, functionalization of membranes by PANI incorporation was expected to further improve the filtration performance.

In Table 1, it can be seen that water uptake values of PAN(84)-co-P2EHA(16) and PAN(92)-co-P2EHA(8) were alike. Since PANI provides hydrophilicity, PANI addition into membranes gave higher water uptake values. Also, water uptakes increased with the PANI content in the membrane. Thus, PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%) provided the highest water uptake value of  $8.89\%$  which was  $3.3$  times of the water uptake of PAN(92)-co-P2EHA(8). Moreover, increase in hydrophilicity led to higher water permeation. Thus, both water and permeate fluxes increased with PANI content in the membrane. As a result, while water fluxes of PAN(84)-co-P2EHA(16) and PAN(92)-co-P2EHA(8) were calculated as  $62.8$  and  $56.6\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ , they were measured as  $90.4$  and  $113.5\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  for PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(5%) and PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%), respectively. It can be seen that water fluxes were enhanced by PANI content in the membrane proportionally. Furthermore, alike results were obtained for permeate fluxes and were calculated as  $44.5$  and  $37.8\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  for PAN(84)-co-P2EHA(16) and PAN(92)-co-P2EHA(8),  $68.1$  and  $77.3\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  for PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(5%) and PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%), respectively.



**Figure 3.** SEM morphologies of (a) PAN(92)-co-P2EHA(8), (b) PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(5%) and (c) PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%) membranes

**Table 1.** Membrane features (The permeate concentration and pH were 25 ppm and 7, respectively.)

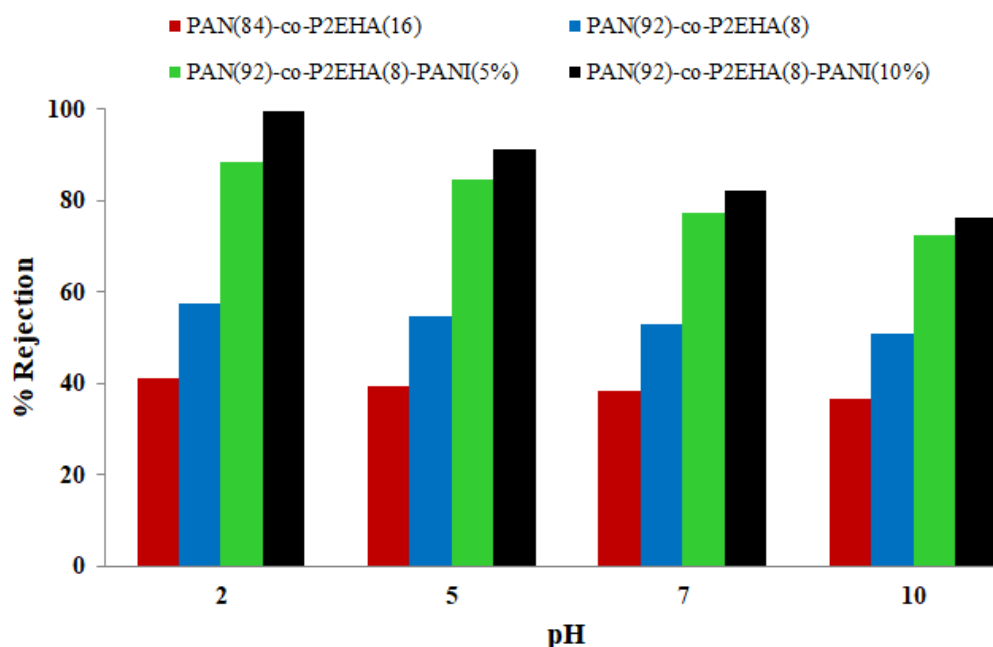
Membrane	Water uptake (weight %)	Water flux (L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	Permeate flux (L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
PAN(84)-co-P2EHA(16)	2.61	62.8	44.5
PAN(92)-co-P2EHA(8)	2.70	56.6	37.8
PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(5%)	5.88	90.4	68.1
PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%)	8.89	113.5	77.3

The filtration performances of copolymer and PANI including membranes can be seen in Fig. 4. It shows that the filtration performance increased as the acrylonitrile content increased. This may be the result of the decrease in 2-ethylhexylacrylate amount that may lead to branching. Thus, this resulted in smaller pore features due to lower branching unit amount. In Table 1, it can be observed that both water and permeate flux values showed decrement as 2-ethylhexylacrylate amount decreased. The membrane resistance through permeation increased. This increase was also applied to dye molecules. As the acrylonitrile amount increased and fluxes decreased, the filtration performance of membranes increased. Lesser dye molecules could pass through the membrane due to the increase in membrane resistance towards permeation. The dye rejection values were measured as 38.4% and 52.8% for PAN(84)-co-P2EHA(16) and PAN(92)-co-P2EHA(8), respectively.

Since pore features and fluxes are not the only parameters that affect the filtration performance of membranes, membrane pores should be functionalized in order to enhance the rejection rates (Bozkir et al., 2012). For this purpose, PANI was added to PAN(92)-co-P2EHA(8). Figure 4 showed that PANI addition enhanced the filtration performance and this enhancement was proportional with PANI amount since higher PANI amount provided higher functionalization. Consequently, dye rejection values were calculated as 77.2% and 82.0% for PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(5%) and PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%), respectively.

In order to analyze the pH dependency of membranes towards dye rejection, pH was varied from 2 to 10. The pH of permeate adjusted to 10 for the evaluation of basicity effect on the filtration performance of membranes. It was seen that both copolymer and PANI including membranes were not sensitive to basic medium. The filtration performances at pH 10 were comparable with the ones at pH

7. On the other hand, when pH was set to 5 and medium became acidic, although the filtration performance of copolymer membranes did not showed significant changes, PANI containing membranes showed enhanced filtration performance. This may be the result of the functionality of PANI in acidic mediums. It was turned from emeraldine base form to emeraldine salt form and positively charged in acidic environments. Thus, the interaction between the positively charged membrane and negatively charged dye molecules increased. As a result, the dye rejection rates of PANI containing membranes increased with decreasing pH. Also, it was seen that this increase was proportional to PANI amount in the membrane. Dye rejection values were calculated as 84.4% and 91.1% for PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(5%) and PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%), respectively when pH was set as 5. Furthermore, when pH was dropped to 2, the filtration performance of PANI containing membranes was further improved. Also, it increased with the PANI content in the membrane and this increase was sharper when compared the one at pH 5. The filtration performance became more dependent on PANI content pH further decreased. Dye rejection values at pH 2 was found as 88.3% and 99.3% for PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(5%) and PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%), respectively.



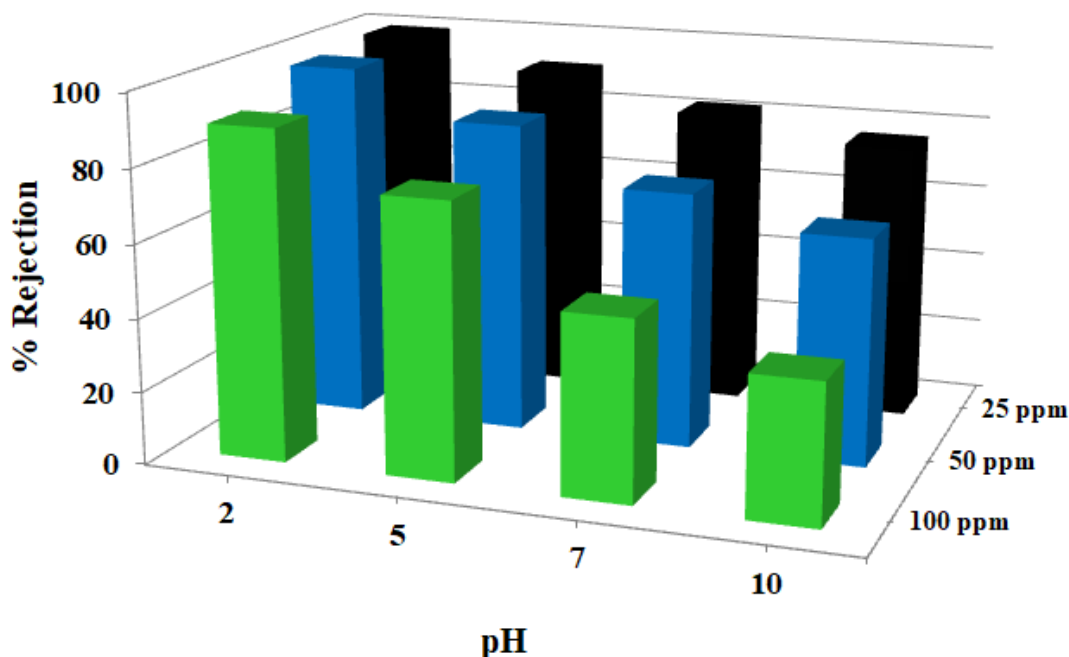
**Figure 4.** Dye rejection rates of PAN(84)-co-P2EHA(16), PAN(92)-co-P2EHA(8), PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(5%) and PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%) membranes at pH 2, 5, 7 and 10 (The permeate concentration was 25 ppm)

In order to analyse the concentration effect on the membrane filtration performance, PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%) was utilized for the filtration of permeates having 25-100 ppm dye concentration at various pHs. As can be seen in Figure 5, dye rejection rates were strongly influenced by the permeate concentration at pH 7 and 10. This may be due to behaviours of copolymer and PANI in basic and neutral mediums. The membrane was not functional and positively charged at these mediums. Thus, the interaction between dye molecules and the membrane was not strong and the filtration performance depended on pore features of the membrane. As a result, the resistance of membrane towards permeate concentration was poor. Dye rejection rates were calculated as 82.0%, 70.1%, 49.3% at pH 7 and 76.2%, 62.1%, 38.4% at pH 10 for 25, 50 and 100 ppm, respectively (Figure 5). On the other hand, when pH decreased to 5 and the environment was made acidic, the membrane showed more resistance to increase in the permeate concentration. This may arise from the conversion of PANI from emeraldine base to emeraldine salt that led to positively charged membrane. Thus, the interaction between negative dye molecules and the positive membrane enhanced. Therefore, in addition to pore features, this attraction improved the filtration performance.

Hence, dye rejection rates at pH 5 were found as 91.1%, 85.3%, and 75.3% for 25, 50 and 100 ppm, respectively. Furthermore, when pH further decreased to 2, the membrane demonstrated higher



filtration resistance towards the permeate concentration. This may be the result of the increase in the acidity of the environment and its increased effect on the functionality of PANI. The dye rejection rate was obtained as 99.3% when the permeate concentration was 25 ppm. Moreover, when the permeate concentration was increased to 50 ppm, the filtration performance of the membrane was conserved and the dye rejection value was found as 97.6%. Furthermore, even though the permeate concentration was further increased to 100 ppm, the membrane showed good resistance to this increase and its filtration performance did not show significant decrease. The dye rejection rate was measured as 90.1%. Moreover, when the rejection rates were compared with values in literature, it was observed that PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%) could exhibit satisfactory dye rejection performance (Table 2).



**Figure 5.** Dye rejection rates of PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%) membranes against permeate concentrations of 25, 50 and 100 ppm at pH 2, 5, 7 and 10

**Table 2.** Methyl orange rejection rates of various membranes

Membrane	Permeate Concentration (ppm)	Dye Rejection (%)	Reference
PAN-tannic acid-cupric acetate	10	65	Chakrabarty et al., 2017
Polyamide 6 @GO@PA 6-TiO <sub>2</sub>	10	99.36	Chen et al., 2018
PS-PDA-CS-SiO <sub>2</sub>	20	97.6	Ding et al., 2017
Nanoclay-zeolite	20-70	10	Foorginezhad and Zerafat, 2017
Zirconia-ceramic	3000	61	Kumar et al., 2015
MgSi@RGO/PAN	100	73.4	Liang et al., 2016
PDA-polyethyleneimine-β-FeOOH	20	69.9	Lv et al., 2017
PVDF	11	80	Mertens et al., 2018
PAN-polyamide	11	30	Perez-Manriquez et al., 2015
Carboxylated MWCNTs-Chitosan	5	83.6	Shi et al., 2016
Polyurethane foam-humic acid-chitosan	5	99.7	Yang et al., 2017
GO- isophorone diisocyanate	10	97.7	Zhang et al., 2017
	25	99.3	
PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%)	50	97.6	This study
	100	90.1	

## CONCLUSION

In this study, the filtration of methyl orange by PAN-co-P2EHA and PAN-co-P2EHA/PANI membranes were utilized. It was observed that the filtration performance increased as 2-ethylhexylacrylate amount in the copolymer decreased. Furthermore, PANI addition enhanced dye rejection rates and they were proportional with PANI amount in the membrane. Also, the filtrate, on performance of PANI containing membranes further increased in acidic mediums. When pH decreased, their filtration performances improved significantly. PAN(92)-co-P2EHA(8)-PANI(10%) membrane showed the highest dye rejection rate of 99.3% at pH 2 and 25 ppm. Moreover, this



membrane demonstrated good resistance to the permeate concentration. The dye rejection rates were found as 97.6% and 90.1% when the permeate concentration increased to 50 and 100 ppm, respectively. Consequently, PAN(92)-co-P2EHA(8)- PANI(10%) may be regarded as a good alternative for the filtration of methylene orange.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported financially by The Research Centre of Amasya University under the project number FMB-BAP 17-0266.

## REFERENCES

- Ahmad A, Mohd-Setapar S H, Chuong C S, Khatoon A, Wani W A, Kumar R, Rafatullah M, 2015. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5:30801-30818.
- Aouni A, Fersi C, Cuartas-Urbe B, Bes-Pia A, Alcaina-Miranda M I, Dhabbi M, 2012. Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. *Desalination*, 297:87-96.
- Bozkir S, Sankir M, Semiz L, Sankir N D, Usanmaz A, 2012. High performance chromium (VI) removal from Water by polyacrylonitrile-co-poly (2-ethyl hexylacrylate) and polyaniline nanoporous membranes. *Polymer Engineering & Science*, 52:1613-1620.
- Chakrabarty T, Perez-Manriquez L, Neelakanda P, Peinemann K-V, 2017. Bioinspired tannic acid-copper complexes as selective coating for nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 184:188-194.
- Chen H, Zheng Y, Cheng B, Yu J, Jiang C, 2018. Chestnut husk-like nickel cobaltite hollow microspheres for the adsorption of Congo red. *Journal of Alloys and Compounds*, 735:1041-1051.
- Chen L, Li N, Wen Z, Zhang L, Chen Q, Chen L, Si P, Feng J, Li Y, Lou J, Ci L, 2018. Graphene oxide based membrane intercalated by nanoparticles for high performance nanofiltration application. *Chemical Engineering Journal*, 347:12-18.
- Chen L, Li Y, Chen L, Li N, Dong C, Chen Q, Liu B, Ai Q, Si P, Feng J, Zhang L, Suhr J, Lou J, Ci L. 2018. A large-area free-standing graphene oxide multilayer membrane with high stability for nanofiltration applications. *Chemical Engineering Journal*, 345:536-544.
- Chen X, Zhao YY, Moutinho J, Shao J, Zydney A L, He Y, 2015. Recovery of small dye molecules from aqueous solutions using charged ultrafiltration membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 284:58-64.
- Ding W, Zhuo H, Bao M, Li Y, Lu J, 2017. Fabrication of organic-inorganic nanofiltration membrane using ordered stacking SiO<sub>2</sub> thin film as rejection layer assisted with layer-by-layer method. *Chemical Engineering Journal*, 330:337-344.
- Fathizadeh M, Tien H N, Khivantsev K, Chen J-T, Yu M, 2017. Printing ultrathin graphene oxide nanofiltration membranes for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, 5:20860-20866.
- Foorginezhad S, Zerafat M M, 2017. Microfiltration of cationic dyes using nano-clay membranes. *Ceramics International*, 43:15146-15159.
- Gao H, Kan T, Zhao S, Qian Y, Cheng X, Wu W, Wang X, Zheng L, 2013. Removal of anionic azo dyes from aqueous solution by functional ionic liquid cross-linked polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 261:83-90.
- Han G, Liang C-Z, Chung T-S, Weber M, Staudt C, Maletzko C, 2016. Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater. *Water Research*, 91:361-370.
- Jiang T, Liang Y-D, He Y-J, Wang Q, 2015. Activated carbon/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3:1740-1751.
- Karthik V, Saravanan K, Bharathi P, Dharanya V, Meiaraj C, 2014. An overview of treatments for the removal of textile dyes. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 7:301-307.
- Kertesz S, Cakl J, Jirankova H, 2014. Submerged hollowfiber microfiltration as a part of hybrid photocatalytic process for dye wastewater treatment. *Desalination*, 343:106-112.
- Kumar R V, Ghoshal A K, Pugazhenthii G, 2015. Fabrication of zirconia composite membrane by in-situ hydrothermal technique and its application in separation of methyl orange. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121:73-79.

- Kumar V, Karnjkar Y, George P, Singh R K, Chowdhury P, 2018. Effective removal of Congo red using sunflower oil/tri-n-octylamine system in a bulk liquid membrane process and studying the transport kinetics. *Chemical Papers*, 72:2055-2069.
- Li P, Song Y, Wang S, Tao Z, Yu S, Liu Y, 2015. Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22:132-138.
- Liang B, Zhang P, Wang J, Qu J, Wang L, Wang X, Guan C, Pan K, 2016. Membranes with selective laminar nanochannels of modified reduced graphene oxide for water purification. *Carbon*, 103:94-100.
- Lin J, Tang C Y, Ye W, Sun S-P, Hamdan S H, Volodin A, Van Haesendonck C, Sotto A, Luis P, Van der Bruggen B, 2015. Unraveling flux behavior of super hydrophilic loose nanofiltration membranes during textile wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 493:690-702.
- Liu C, Cheng L, Zhao Y, Zhu L, 2017. Interfacially crosslinked composite porous membranes for ultrafast removal of anionic dyes from water through permeating adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 337:217-225.
- Liu M, Chen Q, Lu K, Huang W, Lü Z, Zhou C, Yu S, Gao C, 2017. High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane. *Separation and Purification Technology*, 173:135-143.
- Luo D-H, Zheng Q-K, Chen S, Liu Q-S, Wang X-X, Guan Y, Pu Z-Y, 2010. Decolorization and degradation of reactive dye during the dyed cotton fabric rinsing process. *Water Science & Technology*, 62:766-775.
- Lv Y, Zhang C, He A, Yang S-J, Wu G-P, Darling S B, Xu Z-K, 2017. Photocatalytic Nanofiltration Membranes with Self-Cleaning Property for Wastewater Treatment. *Advanced Functional Materials*, 27(1700251):1-8.
- Manimaran D, Sulthana A S, Elangovan N, 2018. Reactive black 5 induced developmental defects via potentiating apoptotic cell death in Zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Pharmacy and Pharmacology International Journal*, 6:449-452.
- Mertens M, Van Dyck T, Van Goethem C, Gebreyohannes A Y, Vankelecom I F J, 2018. Development of a polyvinylidene difluoride membrane for nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 557:24-29.
- Nabil G M, El-Mallah N M, Mahmoud M E, 2014. Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20:994-1002.
- Nayak M C, Isloor A M, Moslehyani A, Ismail N, Ismail A F, 2018. Fabrication of novel PPSU/ZSM-5 ultrafiltration hollow fiber membranes for separation of proteins and hazardous reactive dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82:342-350.
- Ong Y K, Li F Y, Sun S-P, Zhao B-W, Liang C-Z, Chung T-S, 2014. Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies. *Chemical Engineering Science*, 114:51-57.
- Ou W, Zhang G, Yuan X, Su P, 2015. Experimental study on coupling photocatalytic oxidation process and membrane separation for the reuse of dye wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 6:120-128.
- Panthi G, Park M, Kim H-Y, Lee S-Y, Park S-J, 2015. Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21:26-35.
- Perez-Manriquez L, Aburabi'e J, Neelakanda P, Peinemann K-V, 2015. Cross-linked PAN-based thin-film composite membranes for non-aqueous nanofiltration. *Reactive and Functional Polymers*, 86:243-247.
- Shi J, Wu T, Teng K, Wang W, Shan M, Xu Z, Lv H, Deng H, 2016. Simultaneous electrospinning and spraying toward branch-like nanofibrous membranes functionalised with carboxylated MWCNTs for dye removal. *Materials Letters*, 166:26-29.
- Thong Z, Gao J, Lim J X Z, Wang K-Y, Chung T-S, 2018. Fabrication of loose outer-selective nanofiltration (NF) polyethersulfone (PES) hollow fibers via single-step spinning process for dye removal. *Separation and Purification Technology*, 192:483-490.
- Wang Z, Guo J, Ma J, Shao L, 2015. Highly regenerable alkali-resistant magnetic nanoparticles inspired by mussels for rapid selective dye removal offer high-efficiency environmental remediation. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:19960-19968.
- Xing L, Guo N, Zhang Y, Zhang H, Liu J, 2015. A negatively charged loose nanofiltration membrane by blending with poly (sodium 4-styrene sulfonate) grafted SiO<sub>2</sub> via SI-ATRP for dye purification. *Separation and Purification Technology*, 146:50-59.

- Xu H-M, Sun X-F, Wang S-Y, Song C, Wang S-G, 2018. Development of laccase/graphene oxide membrane for enhanced synthetic dyes separation and degradation. *Separation and Purification Technology*, 204:255-260.
- Xu Y C, Wang Z X, Cheng X Q, Xiao Y C, Shao L, 2016. Positively charged nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated co-deposition for textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 303:555-564.
- Yang H-C, Gong J-L, Zeng G-M, Zhang P, Zhang J, Liu H-Y, Huan S-Y, 2017. Polyurethane foam membranes filled with humic acid-chitosan crosslinked gels for selective and simultaneous removal of dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505:67-78.
- Yao L, Zhang L, Wang R, Chou S, Dong Z, 2016. A new integrated approach for dye removal from wastewater by polyoxometalates functionalized membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 301:462-470.
- Zhang N, Jiang B, Zhang L, Huang Z, Sun Y, Zong Y, Zhang H, 2019. Low-pressure electroneutral loose nanofiltration membranes with polyphenol-inspired coatings for effective dye/divalent salt separation. *Chemical Engineering Journal*, 359:1442-1452.
- Zhang P, Gong J-L, Zeng G-M, Deng C-H, Yang H-C, Liu H-Y, Huan S-Y, 2017. Cross-linking to prepare composite graphene oxide-framework membranes with high-flux for dyes and heavy metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 322:657-666.
- Zhu J, Zheng J, Liu C, Zhang S, 2016. Ionic complexing induced fabrication of highly permeable and selective polyacrylic acid complexed poly (arylene ether sulfone) nanofiltration membranes for water purification. *Journal of Membrane Science*, 520:130-138.

## Inhibition Effect of Eosin Y on Carbonic Anhydrase (CA) I and II Isoenzymes Purified from Human Erythrocytes

Zuhal ALIM<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** All cells produce carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), which is released as a result of metabolism and must be removed from the body. A large part of this CO<sub>2</sub> is converted to bicarbonate by the carbonic anhydrase (CA) enzyme in erythrocytes and is discarded from the body. So, CA has a vital role in red blood cells. In addition to, CA involved in many other pathological and physiological processes and it was determined that the inhibitors of CA were effective in the treatment and diagnosis of many diseases particularly glaucoma. Considering the importance of the CA's inhibitors, in this study it was intended to research the inhibition effects of Eosin Y on CA I and CA II isoenzymes activity purified from human erythrocytes. Eosin Y is a dye molecule commonly used in histological and medical applications. For this purpose, firstly CA I and CA II isoenzymes were purified from human erythrocytes by using Sepharose-4B-L-tyrosine-sulfanilamide affinity chromatography. Then the inhibitory effect of Eosin Y on the activity of these human erythrocyte CA I (hCA I) and CA II (hCA II) isoenzymes was investigated. It was determined that hCA I and hCA II were inhibited by Eosin Y in the millimolar range. IC<sub>50</sub> values were found to be 3.78 mM for hCA I and 2.04 mM for hCA II and K<sub>i</sub> values were determined as 9.65±0.968 mM and 7.52±2.88 mM for hCA I and hCA II, respectively. In conclusion, it is hoped that the results obtained in this study may be beneficial in the development of new CA inhibitors which may be drug candidates.

**Keywords:** Human erythrocyte, carbonic anhydrase, eosin Y, inhibition.

## İnsan Eritrositlerinden Saflaştırılan Karbonik Anhidraz (CA) I ve II İzoenzimleri Üzerinde Eozin Y'nin İnhibisyon Etkisi

**ÖZET:** Bütün hücrelerde metabolizma sonucu açığa çıkan ve vücuttan atılması gereken karbondioksit üretilir. Bu CO<sub>2</sub>'nin büyük bir kısmı eritrositlerde CA enzimi tarafından bikarbonata dönüştürülür ve vücuttan atılır. Bu nedenle, CA'nın kırmızı kan hücrelerinde hayati bir rolü vardır. Ayrıca, CA diğer birçok patolojik ve fizyolojik süreçlere dahil olmuştur ve CA inhibitörlerinin, özellikle glokom gibi birçok hastalığın tedavisinde ve tanısında etkili olduğu belirlenmiştir. CA inhibitörlerinin önemi göz önüne alındığında, bu çalışmada Eosin Y'nin insan eritrositlerinden saflaştırılmış CA I ve CA II izoenzimlerin aktivitesi üzerindeki inhibisyon etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Eozin Y, histolojik ve tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir boya molekülüdür. Bu amaçla öncelikle CA I ve CA II izoenzimleri, Sepharose-4B-L-tirozin-sülfanilamid afinite kromatografisi kullanılarak insan eritrositlerinden saflaştırıldı. Daha sonra, Eozin Y'nin bu insan eritrosit CA I (hCA I) ve CA II (hCA II) izoenzimlerinin aktivitesi üzerindeki inhibitör etkisi araştırıldı. hCA I ve hCA II'nin millimolar aralıktaki Eozin Y tarafından inhibe edildiği belirlendi. IC<sub>50</sub> değerleri hCA I için 3,78 mM ve hCA II için 2,04 mM. K<sub>i</sub> değerleri ise hCA I ve hCA II için sırasıyla 9,65 ± 0,968 mM ve 7,52 ± 2,88 mM olarak tespit edildi. Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen sonuçların, ilaç adayı olabilecek yeni CA inhibitörlerinin geliştirilmesinde faydalı olacağı ümit edilmektedir.

**Anahtar kelimeler:** İnsan eritrositi, karbonik anhidraz, eozin Y, inhibisyon.

<sup>1</sup> Zuhal ALIM (Orcid ID: 0000-0003-1977-1756), Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kırşehir, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Zuhal ALIM, e-mail: zuhal.alim@ahievran.edu.tr

## INTRODUCTION

Carbonic anhydrases (CAs, EC 4.2.1.1) are zinc-content ( $Zn^{2+}$ ) metalloproteins included in the lyase class and catalyses carbon dioxide ( $CO_2$ ) conversion to bicarbonate ( $HCO_3^-$ ) and proton ( $H^+$ ) reversibly (Alterio et al., 2012; Aksu et al., 2013; Aslan et al., 2019). The most fundamental function of carbonic anhydrase is respiratory and is responsible for  $CO_2$  /bicarbonate transport in various metabolised tissues (Kaya et al., 2019; Türkeş et al., 2019). In addition, CA acts on CA many important physiological functions from pH regulation to biosynthesis reactions (gluconeogenesis, lipogenesis, urogenesis etc.) (Alim et al., 2015). Numerous scientific studies have been conducted on CA isoenzymes due to their important physiological functions (Caglayan et al., 2018; Caglayan et al., 2019). Since CAs are closely related to many diseases such as glaucoma (Juncal et al., 2013), edema (Wolfensberger, 1999), osteoporosis (Mori et al., 2009), obesity (Scozzafava et al., 2013), ulcer (Buzas and Supuran, 2016), cancer (Benej et al., 2014), epilepsy and other neurological disorders (Jang et al., 2010; Aggarwal et al., 2013), CAs have become a therapeutic target molecule especially in drug design studies. Because of its physiological importance, the identification of activators and inhibitors of CAs has been a strong target for drug development studies (Erdemir et al., 2019; Sağlık et al., 2019). Currently inhibitors of CAs are widely used as drug in the treatment of many diseases such as glaucoma, epilepsy, ulcer, cancer, obesity, edema (Supuran, 2011). On the other hand, nowadays CA activators are evaluated as potential pharmacological agents in Alzheimer's disease, ageing and other neurological disorders. Recent studies have shown that the  $HCO_3^-$  concentration is increased rapidly and efficiently in the memory-related nerve structures with the activation of the carbonic anhydrase enzyme. Therefore, it has been determined that the CA plays an significant role in nervous system.

So, CA malfunction is closely related to mental retardation, Alzheimer's and other neurodegenerative diseases. Scientists therefore thought that CA activators would provide a new method of treatment for Alzheimer's and other mental disorders (Sun and Alkan, 2002; Supuran, 2008).

To date, 16 CA isoenzymes with significant physiological roles have been identified, and among them CA I and CA II are the most widely studied and they are two main isoenzymes found in mammalian erythrocytes (Ekinçi et al., 2007). CA I is the most abundant protein in erythrocytes, but also in the gastrointestinal tract. CA II, which has the highest turnover ratio, shows widespread distribution in almost all tissues and organs together with erythrocytes. CA I and CA II participate in important metabolic functions and are closely related to many diseases (Hu et al., 1992; Hassan et al., 2013). Therefore, the determination of these two isoenzyme inhibitors is very important. For example, inhibition of CA II reduces intraocular pressure which damages the optic nerve of the eye in glaucoma (Supuran et al., 2001). Therefore, inhibitors of CA II are drug candidate for glaucoma disease. In addition, recent studies have indicated that CA I and CA II inhibitors can be used as important biomarkers in some cancer diseases.

Carbonic anhydrase inhibitors are divided into two main classes according to enzyme binding sites. The first is those that are interact directly with the catalytic zinc ion. The second is the ones that are not directly affected by the zinc ion and are connected to the active site (Chiaramonte et al., 2018). Since there are 16 isoenzymes of the carbonic anhydrase enzyme, most CA inhibitors are non-specific and have numerous side effects. (Alim, 2018). In order to prevent this, inhibitors specific to isoenzymes need to be designed. Therefore, studies on the development of inhibitory derivatives which show selective inhibition effect against CA isoenzymes are very important.

Eosin Y is an acidic dye that binds to the essential components of the cell, and in particular to proteins in the cytoplasm. Eosin Y is chemically known as disodium 2-(2, 4, 5, 7-tetrabromo-6-oxido-3-oxo-3H-xanthen-9-yl) benzoate have a molecular formula ( $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$ ). Combination of Eosin Y with hematoxylin is the most common staining and primary diagnostic technique used in histopathological studies. Eosin Y is also one of the most common ion-coupling agents, and its mono and di-anionic forms can interact with many drug molecules (Waheed et al., 2000; Rahman, 2017). The aim of this study was to investigate the inhibitory effect of Eosin Y on CA I and CA II isoenzymes of human erythrocytes.



## MATERIALS and METHODS

### Chemicals

All chemicals used in purification processes and kinetic studies were purchased from Sigma-Aldrich Co. (Steinheim, Germany).

### Purification Process of CA I and CA II From Human Erythrocytes

Sepharose-4B-L-tyrosine-sulfanilamide affinity column was prepared to purify the CA I and CA II isoenzymes from human erythrocytes. The affinity column was equilibrated using 25 mM Tris-HCl / 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 8.7) buffer solution. Preparation of human erythrocyte hemolysate (40 mL) and purification of CA I and CA II were done as in previous study (Alim, 2018). During the purification, the elution of CA I and CA II was monitored by measuring the absorbance at 280 nm. CA I and CA II activity in the eluates were measured by the hydratase activity measurement method determined by Wilbur-Anderson (Wilbur and Anderson, 1948). The active enzyme fractions were collected and dialyzed against 0.05 M Tris-SO<sub>4</sub> (pH 7.4) buffer overnight. After dialysis, CA I and CA II isoenzymes were stored at -80 °C in small fractions for use in subsequent kinetic studies. The amount of protein in the hemolysate and the purified CA I and CA II enzyme solutions was determined using the Bradford method (Bradford, 1976). The purity control of the isoenzymes was performed by SDS-PAGE determined by Laemmli (Laemmli, 1970).

### Biological Activity Assay

The activity of CA isoenzymes in inhibition studies was measured by the esterase activity described by Verpoorte et al. (Verpoorte et al., 1967). The activity of isoenzymes according to this method was measured at 348 nm formation of 4-nitrophenylate from 4-nitrophenylacetate for 3 min at 25 °C using a spectrophotometer. Activity measurements were performed using at least 5 different concentrations of Eosin Y molecule. In the absence of Eosin Y molecule, the control activity of the CA I and CA II isoenzymes is assumed to be 100%. Measurement results are plotted as % Activity/[Inhibitor Concentration] graphs. The IC<sub>50</sub> value was calculated for Eosin Y molecule from these graphs. To determine the inhibition type of Eosin Y molecule, activity measurements were performed at 3 different inhibitor concentrations and 5 different substrate concentrations. Lineweaver-Burk graphs (1/V-1/[S]) (Lineweaver and Burk, 1934) were drawn with measurement results. For hCA I and hCA II, K<sub>i</sub> values of the Eosin Y were determined from these graphs.

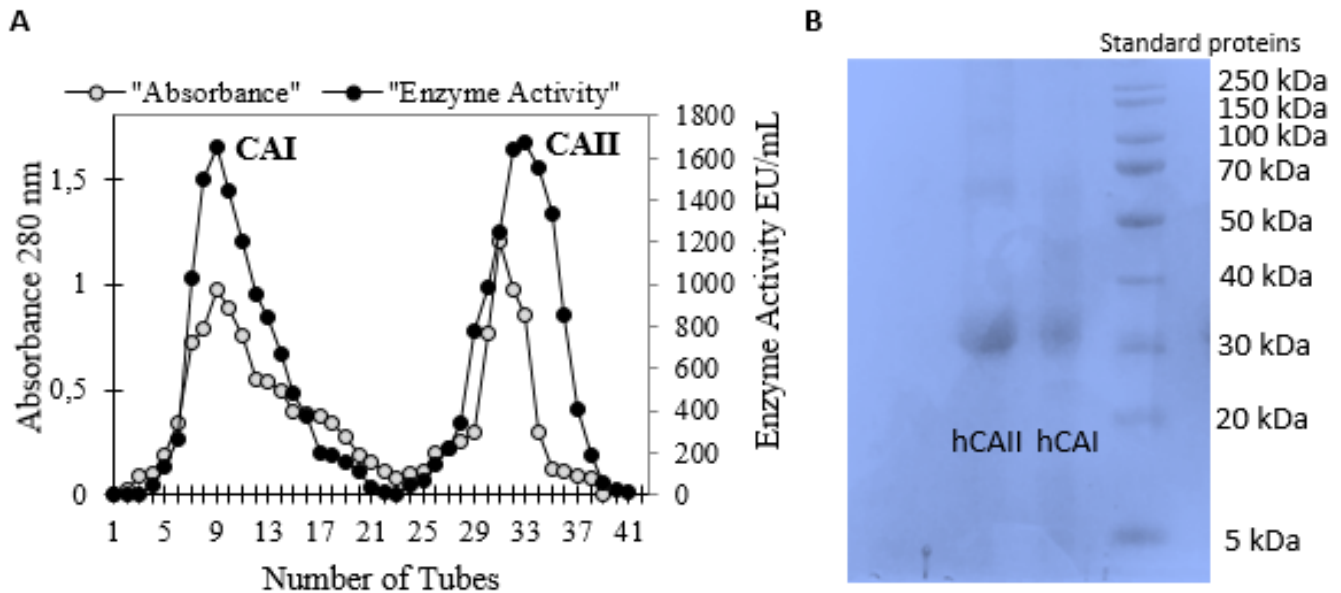
## RESULT and DISCUSSION

CA is a vital enzyme that enables the organism to regulate the acid-base balance (Topal et al., 2014; Demir et al., 2016). It is one of the most important buffer systems in the human body (Deitmer et al., 2014). CA participates in many important physiological events such as the regulation of cardiovascular tone, ion exchange between cell divisions, and the provision of bicarbonate for various enzymatic reactions, as well as providing acid-base balance (Vaughan-Jones and Spitzer, 2002). CA inhibitors and activators are therefore clinically important compounds.

Considering the importance of CA inhibitors, in this study, it was examined the inhibition effect of eosin Y, which is commonly used in histological studies, on hCA I and hCA II. Eosin is a fluorescent acidic compound that binds to compounds such as proteins containing amino acid residues of arginine and lysine and stain them dark red or pink under the action of bromine. Eosin Y is the most widely used form of eosin in histology. In addition, Eosin Y is also one of the most common ion-coupling agents, and its mono and di-anionic forms can interact with many drug molecules. Therefore, it belongs to the xanthan dye group, which is widely used in the analysis of many drugs (Waheed et al., 2000; Rahman, 2017). In this study, in order to investigate the inhibitory effects of eosin Y on hCA I and hCA II isoenzymes, firstly, CA I and CA II isoenzymes were purified from human erythrocytes and the purification table was prepared with the data obtained (Table 1). The elution graph was shown in Figure 1A. The purity of the enzyme was checked by SDS-PAGE (Figure 1B).

**Table 1.** Purification results of hCA I and hCA II isoenzymes from human erythrocytes

Purification Steps	Activity (EU/ml)	Total Volume (ml)	Protein (mg/ml)	Total Protein (mg)	Total Activity (EU)	Specific Activity (EU/mg)	Yield (%)	Purification factor
Hemolysate	250	25	28.16	704	6250	8.877	100	1
hCA I	480	10	1.025	10.25	4800	468.292	76.8	52.75
hCA II	925	6	0.182	1.092	5550	5082.417	88.8	572.54

**Figure 1.** The elution graph of hCA I and hCA II (A) and SDS-PAGE photo showing the purity of isoenzymes (B)

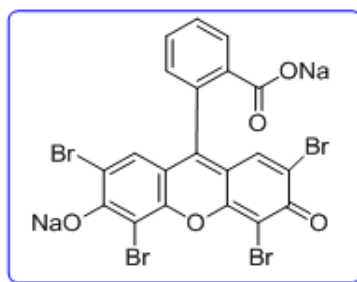
After purification, it was examined the inhibitory effect of Eosin Y on the pure hCA I and hCA II. Eosin Y exhibited inhibition effect at low concentrations on hCA I and hCA II. Activity% versus inhibitor concentration was plotted (Figure 2A, 2C). Using these %Activity/[Inhibitor concentration] graphs,  $IC_{50}$  values were determined as 3.78 mM and 2.04 mM for hCA I and hCA II, respectively. According to these results, Eosin Y is a more potent inhibitor for hCA II. To determine the inhibition type and  $K_i$  of Eosin Y, Lineweaver–Burk graphs were drawn (Figure 2B, 2D).

$K_i$  values and inhibition types for hCA I and hCA II isoenzymes of Eosin Y was determined from these graphs.  $K_i$  values were determined as  $9.65 \pm 0.968$  mM and  $7.52 \pm 2.88$  mM for hCA I and hCA II, respectively. The low  $K_i$  constant indicates that the inhibitor has a strong binding affinity to the enzyme. According to our results, the binding affinity of Eosin Y to hCA II was higher than hCA I. Eosin Y showed noncompetitive inhibition effect for both isoenzymes (Table 2).

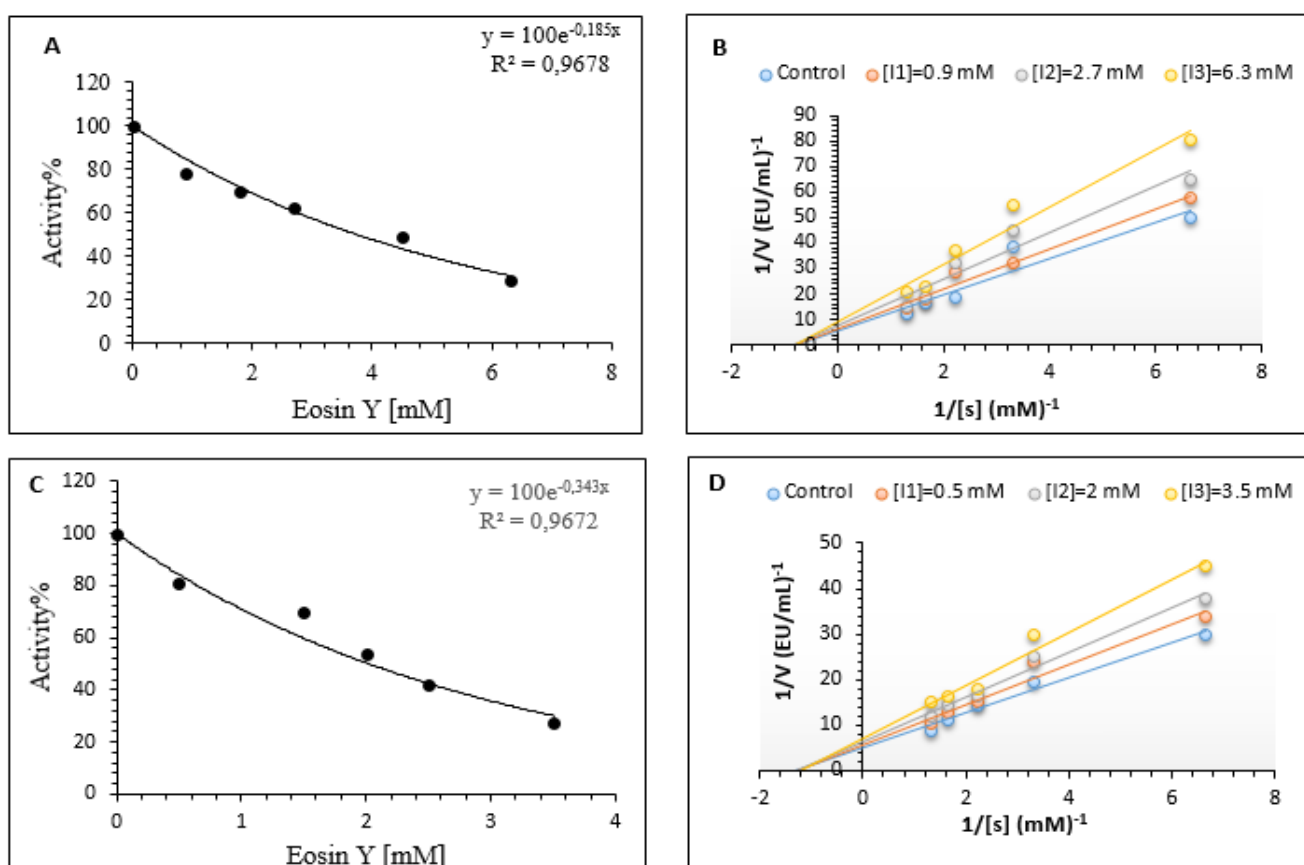
**Table 2.**  $IC_{50}$  values and  $K_i$  constants of Eosin Y

Compound	hCA I			hCA II		
	$IC_{50}$ (mM)	$K_i$ (mM)	Inhibition Type	$IC_{50}$ (mM)	$K_i$ (mM)	Inhibition Type
Eosin Y	3.78	$9.65 \pm 0.968$	Noncompetitive	2.04	$7.52 \pm 2.88$	Noncompetitive

According to this result, The carboxylic and phenolic groups of Eosin Y may be electrostatically bound to amino acids outside the active sites of the hCA I and hCA II isoenzymes, causing a reduction in the catalytic activity of the isoenzymes. Because studies have indicated that carboxylic and phenolic groups of Eosin Y is electrostatically bound to the tryptophan residue of proteins at acidic pH and to arginine, histidine and lysine residues at both acidic and neutral pH (Waheed et al., 2000).



Eosin Y



**Figure 2.** IC<sub>50</sub> graphs (A,C) and Lineweaver–Burk graphs (B, D) of Eosin Y for hCA I and hCA II, respectively

## CONCLUSION

In conclusion, Eosin Y, the most commonly used xanthan dye in histological and drug analysis studies (Rahman, 2017), showed inhibition effect on hCA I and hCA II isoenzymes. Carbonic anhydrase inhibitors are drug candidates for the treatment of many diseases, from glaucoma to neuropathic pain (Supuran, 2018). It is hope that the results obtained in this study may be beneficial in the development of new carbonic anhydrase inhibitors which may be drug candidates.

## REFERENCES

- Aggarwal M, Kondeti B, McKenna R, 2013. Anticonvulsant/antiepileptic carbonic anhydrase inhibitors: a patent review. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 23 (6): 717-724.
- Aksu K, Nar M, Tanç M, Vullo D, Gulcin I, Göksu F, Tümer F, Supuran CT, 2013. The synthesis of sulfamide analogues of dopamine related compounds and their carbonic anhydrase inhibitory properties. *Biorganic Medicinal Chemistry*, 21 (11): 2925-2931.

- Alim Z, Kilinc N, Sengul B, Beydemir S, 2015. Some Anti-Inflammatory Agents Inhibit Esterase Activities of Human Carbonic Anhydrase Isoforms i and II: An in Vitro Study. *Chemical Biology and Drug Design*, 86 (4): 857-863.
- Alim Z, 2018. 1H-indazole molecules reduced the activity of human erythrocytes carbonic anhydrase I and II isoenzymes. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 32 (9): e22194.
- Alterio V, Di Fiore A, D'Ambrosio K, Supuran CT, De Simone G, 2012. Multiple binding modes of inhibitors to carbonic anhydrases: how to design specific drugs targeting 15 different isoforms. *Chemical Reviews*, 112 (8): 4421-4468.
- Aslan HE, Demir Y, Özasan MS, Türkan F, Beydemir Ş, Küfrevioğlu Öİ. 2019. The behavior of some chalcones on acetylcholinesterase and carbonic anhydrase activity. *Drug and Chemical Toxicology*, 42(6):634-640.
- Benej M, Pastorekova S, Pastorek J, 2014. Carbonic anhydrase IX: regulation and role in cancer. *Subcellular Biochemistry*, 75: 199-219.
- Bradford MM, 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical biochemistry*, 72 (1-2): 248–251.
- Buzas GM, Supuran CT, 2016. The history and rationale of using carbonic anhydrase inhibitors in the treatment of peptic ulcers. In memoriam Ioan Puşcaş (1932-2015). *Journal of Enzyme Inhibition Medicinal Chemistry*, 31 (4): 527-533.
- Caglayan C, Taslimi P, Demir Y, Küçükler S, Kandemir, FM, Gülcin I. 2019. The effects of zingerone against vancomycin-induced lung, liver, kidney and testis toxicity in rats: The behavior of some metabolic enzymes. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, e22381. <https://doi.org/10.1002/jbt.22381>
- Caglayan C, Demir Y, Küçükler S, Taslimi P, Kandemir, FM, Gülcin I. 2018. The effects of hesperidin on sodium arsenite-induced different organ toxicity in rats on metabolic enzymes as antidiabetic and anticholinergics potentials: A biochemical approach. *Journal of Food Biochemistry*, 43(2): e 12720.
- Chiaramonte N, Romanelli MN, Teodori E, Supuran CT, 2018. Amino Acids as Building Blocks for Carbonic Anhydrase Inhibitors. *Metabolites*, 8(2): 36.
- Ekinci D, Beydemir S, Alim Z, 2007. Some drugs inhibit in vitro hydratase and esterase activities of human carbonic anhydrase-I and II. *Pharmacological Reports*, 59(5): 580-587.
- Erdemir F, Celepci DB, Aktaş A, Gök Y, Kaya R, Taslimi P, Demir Y, Gulçin İ. 2019. Novel 2-aminopyridine liganded Pd(II) N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization, crystal structure and bioactivity properties. *Bioorganic Chemistry*, 91:103134.
- Deitmer JW, Theparambil SM, Ruminot I, Becker HM, 2014. The role of membrane acid/base transporters and carbonic anhydrases for cellular pH and metabolic processes. *Front Neuroscience*, 8: 430.
- Demir Y, Oruç E, Topal A. 2016. Carbonic anhydrase activity responses and histopathological changes in gill and liver tissues after acute exposure to chromium in brown trout juveniles. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry* 44:515-523.
- Hassan I, Shajee B, Waheed A, Ahmad F, Sly WS, 2013. Structure, function and applications of carbonic anhydrase isozymes. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21 (6), 1570–1582.
- Hu PY, Roth DE, Skaggs LA, Venta PJ, Tashian RE, Guibaud P, Sly WS, 1992. A splice junction mutation in intron 2 of the carbonic anhydrase II gene of osteopetrosis patients from Arabic countries. *Human Mutation*, 1(4): 288-292.
- Jang BG, Yun SM, Ahn K, Song JH, Jo SA, Kim YY, Kim DK, Park MH, Han C, Koh YH, 2010. Plasma carbonic anhydrase II protein is elevated in Alzheimer's disease. *Journal of Alzheimer's Disease*, 21 (3): 939-945.
- Juncal VR, Abdo JF, Paranhos AJ, Santos PT, 2015. Carbonic anhydrase inhibitors as fourth drug in primary glaucomas: Is it worth it? *Canadian Journal of Ophthalmology*, 50(4): 297-301.
- Laemmli UK, 1970. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 227 (5259): 680–685.
- Kaya ED, Ergun B, Demir Y, Alim Z, Beydemir S. 2019. The In Vitro Impacts of Some Plant Extracts on Carbonic Anhydrase I, II and Paraoxonase-1. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 47(1):51-59.

- Lineweaver H, Burk D, 1934. The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American chemical society*, 56 (3): 658–666.
- Mori S, Kou I, Sato H, Emi M, Ito H, Hosoi T, Ikegawa S, 2009. Nucleotide variations in genes encoding carbonic anhydrase 8 and 10 associated with femoral bone mineral density in Japanese female with osteoporosis. *Journal of Bone and Mineral Metabolism*. 27 (2): 213-216.
- Wolfensberger TJ, 1999. The role of carbonic anhydrase inhibitors in the management of macular edema. *Documenta Ophthalmologica*, 97 (3-4): 387-397.
- Rahman H, 2017. Utilization of eosin dye as an ion pairing agent for determination of pharmaceuticals: A brief review. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 9 (12):1-9
- Sağlık BN, Çevik UA, Osmaniye D, Levent S, Çavuşoğlu BK, Demir Y, Iğın S, Özkay Y, Koparal AS, Beydemir Ş, Kaplancıklı ZA. 2019. Synthesis, molecular docking analysis and carbonic anhydrase I-II inhibitory evaluation of new sulfonamide derivatives. *Bioorganic Chemistry*, 91:103153.
- Scozzafava A, Supuran CT, Carta F, 2013. Antiobesity carbonic anhydrase inhibitors: a literature and patent review. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 23 (6): 725-735.
- Sun MK, Alkon DL, 2002. Carbonic anhydrase gating of attention: memory therapy and enhancement. *Trends in Pharmacological Sciences*, 23 (2): 83-89.
- Supuran CT, Briganti F, Tilli S, Chegwiddden WR, Scozzafava A, 2001. Carbonic anhydrase inhibitors: sulfonamides as antitumor agents? *Bioorganic Medicinal Chemistry*, 9(3): 703-14.
- Supuran CT, 2008. Carbonic anhydrases: novel therapeutic applications for inhibitors and activators. *Nature Reviews Drug Discovery*, 7(2): 168-181.
- Supuran CT, 2011. Carbonic anhydrase inhibitors and activators for novel therapeutic applications. *Future Medicinal Chemistry*, 3 (9):1165-1180.
- Supuran CT, 2018. Carbonic anhydrase activators. *Future Medicinal Chemistry*, 10(5):561-573.
- Taslimi P, Kandemir, FM, Demir Y, İleritürk M, Temel Y, Caglayan C, Gülcin I. 2019. The Antidiabetic and Anticholinergic Effects of Chrysin on Cyclophosphamide-Induced Multiple Organs Toxicity in Rats: Pharmacological Evaluation of Some Metabolic Enzymes Activities. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 33(6):e22313.
- Topal A, Atamanalp M, Oruç E, Demir Y, Beydemir Ş, Işık A. 2014. In vivo changes in carbonic anhydrase activity and histopathology of gill and liver tissues after acute exposure to chlorpyrifos in rainbow trout. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 65(4) 377-385.
- Türkeş C, Arslan M, Demir Y, Çoçaj L, Rifati Nixha A, Beydemir Ş. 2019. Synthesis, biological evaluation and in silico studies of novel N-substituted phthalazine sulfonamide compounds as potent carbonic anhydrase and acetylcholinesterase inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 89:103004.
- Vaughan-Jones RD, Spitzer KW, 2002. Role of bicarbonate in the regulation of intracellular pH in the mammalian ventricular myocyte. *Biochemistry and Cell Biology*, 80 (5): 579-596.
- Verpoorte JA, Mehta S, Edsall JT, 1967. Esterase activities of human carbonic anhydrases B and C. *The Journal of Biological Chemistry*, 242 (18): 4221–4229.
- Wilbur KM, Anderson NG, 1948. Electrometric and colorimetric determination of carbonic anhydrase. *The Journal of Biological Chemistry*, 176(1): 147–154.
- Waheed AA, Rao Sridhar K, Gupta PD, 2000. Mechanism of Dye Binding in the Protein Assay Using Eosin Dyes. *Analytical Biochemistry*, 287 (1): 73-79.



## Tek Kapta Yeni Bir Yöntemle Alkollerden Potansiyel Biyolojik Aktif Azidosülfonil Bileşiklerinin Sentezi

Ufuk ATMACA<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, çeşitli alkoller ile klorosülfonil izosiyanat (CSI) ve sodyum azid varlığında tek kapta yeni bir yöntemle azidosülfonil bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon verimin artırılması için kullanılan asit, baz ve çözücü parametreleri incelenmiş ve optimize reaksiyon şartlarında yüksek verimlerle azidosülfonil bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin yapı karakterizasyonları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR ve Elementel analiz sonuçları ile yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Azidosülfonil, alkol, klorosülfonil izosiyanat, sodyum azit

### The Novel Method and One-pot Synthesis of Potential Biological Active Azidosulfonyl Compounds from Alcohols

**ABSTRACT:** In this study, the one-pot synthesis of azidosulphonyl compounds by a new method was carried out in the presence of chlorosulfonyl isocyanate (CSI) and sodium azide with various alcohols. The acid, base and solvent parameters used to increase the reaction yield were investigated and synthesis of azidosulphonyl compounds was carried out in high yields under optimized reaction conditions. The structure characterization of the synthesized molecules was performed with <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR and Elemental analysis.

**Keywords:** Azidosulphonyl, alcohol, chlorosulfonyl isocyanate, sodium azide

<sup>1</sup> Ufuk ATMACA (Orcid ID: 0000-0002-5598-0443), Atatürk Üniversitesi, Oltu Meslek Yüksek Okulu, Erzurum-Oltu, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ufuk ATMACA, e-mail: uatmaca@atauni.edu.tr

Geliş tarihi / *Received:* 27-05-2019  
Kabul tarihi / *Accepted:* 19-09-2019

## GİRİŞ

Azidosülfonil, sülfon grubuna bir amino ve bir azit grubunun bağlı olduğu biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir (Hartwig 1998). Bağlı oldukları bu gruplar ilaç olma özelliği kazandırmakta ve günümüzde anti-kanser tedavisinde, antibakteriyel, antiflemetuar, antiviral vb. kullanılan ilaçların yapılarında bulunduğu bilinmektedir (Goddard-Borger ve Stick 2007; Matier ve ark., 1972). Bu sebeple azidosülfonil bileşikleri hem mekanistik organik kimya alanında hem de kullanım alanları bakımından sentetik farmasötik kimya alanında oldukça önemli bir yere sahiptirler (Daryadel ve ark., 2018). Literatürde sentezleri gerçekleştirilen azidosülfonil bileşiklerinin biyolojik aktivite çalışmaları (Kienle ve ark., 2007) ve aminoacyl-tRNA synthetases (aaRSs)'ın sülfamat inhibisyonu çalışmalarında önemli bulgular elde edilmiştir (Wolf ve Kirschbaum 1999; Golob ve ark., 2002).

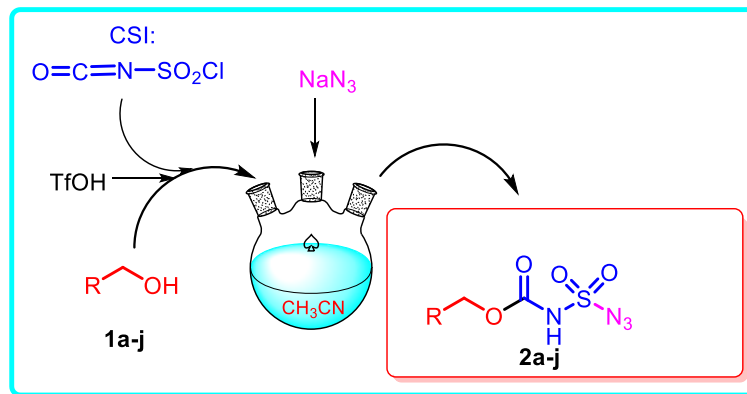
Ayrıca azidosülfonil bileşiğinin termolizi sonucu sulfamid bileşiklerinin sentezlendiği bilinmekte ve birçok sentez yöntemi bulunmaktadır (Akbaba ve ark., 2014; Bauer ve ark., 2016; Zhao ve ark. 2016). Azidosülfamoil bileşiğindeki sülfon ve azot grupları bu bileşiklerin türevlendirilmesinde önemli fonksiyonel gruplardır (Culhane ve Fokin 2011).

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyaller ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan tüm çözücü ve kimyasallar ticari olarak satın alınmış ve saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz) spektrumları Bruker Avance II spektrometresi ile alınmıştır. IR spektrumları Perkin-Elmer spektrofotometresi ile alınmıştır. Elementel analiz sonuçları ise LECO CHNS-932 cihazı ile alınmıştır.

### Azidosülfonil Bileşiklerinin sentezi için Genel Prosedür:



Şekil 1. Azidosülfonil bileşiklerinin sentezi için genel prosedür

İlgili alkol (**1a-j**) (1.0 mmol) alınarak 10 mL CH<sub>3</sub>CN içinde çözüldü. Ardından reaksiyon karışımına TfOH (1.0 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı buz banyosu içerisine yerleştirildi. Reaksiyon ortamına klorosülfonil izosiyanat (1.1 mmol) 3 dakika boyunca damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında reaksiyon 6 saat karıştırıldı. Ardından reaksiyon karışımı 0°C 'ye soğutularak üzerine sodyum azit (1.0 mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı aynı sıcaklıkta 2 saat daha karıştırıldı. Ham ürün diklorometan ile ekstraksiyonu sonucu organik çözücü sodyum sülfat ile kurutuldu ve çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün ince tabaka kromatografisi ile EtOAc:n-hekzan (20:80) çözücüsünde ilgili azidosülfonil bileşikleri (**2a-j**) saflaştırıldı.

**Benzil(azidosülfonil)karbammat (2a):** Yoğun renksiz sıvı (%92 verim).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  5.25 (s, 2H), 7.33-7.42 (m, 5H), 8.63 (bs, 1H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  69.7, 128.7, 128.9, 129.2, 133.9, 150.6, **IR** (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3269, 2156, 1753, 1452, 1394, 1232,

1166, 1059. **Elementel Analiz Hesaplanan:** C, 37.50; H, 3.15; N, 21.87; S, 12.51 **bulunan:** C, 37.14; H, 3.22; N, 21.69; S, 12.35.

**1-Feniletil(azidosülfonil)karbamat (2b):** Yoğun renksiz sıvı (%90 verim). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Aseton-d<sub>6</sub>, ppm): δ 1.62 (d, J= 4.1, 3H), 5.96 (q, J=6.6, 1H), 7.34-7.46 (m, 5H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, Aseton-d<sub>6</sub>, ppm): δ 22.5, 76.8, 126.8, 129.2, 129.5, 141.7, 151.6. IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3281, 2151, 1749, 1450, 1382, 1169, 1060. **Elementel Analiz Hesaplanan:** C, 40.00; H, 3.73; N, 20.73; S, 11.86, **bulunan:** C, 40.15; H, 3.89; N, 20.47; S, 11.59.

**Feniletil(azidosülfonil)karbamat (2c):** Yoğun renksiz sıvı (%88 verim). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 2.99 (t, J=7.0, 2H), 4.45 (t, J=7.0, 2H), 6.41 (bs, 1H, NH), 7.20-7.33 (m, 5H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 34.9, 68.2, 127.0, 128.7, 128.9, 136.6, 151.2. IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3263, 2154, 1752, 1454, 1167. **Elementel Analiz Hesaplanan:** C, 40.00; H, 3.73; N, 20.73; S, 11.86, **bulunan:** C, 40.14; H, 3.65; N, 20.58; S, 11.93.

**Sikloheks-2-en-1-il (azidosülfonil)karbamat (2d):** Yoğun renksiz sıvı (%83 verim). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.69-2.15 (m, 6H), 5.33 (d, J=4.8, 1H), 5.75-5.78 (m, 1H), 6.03-6.07 (m, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 18.3, 24.7, 28.1, 72.5, 123.9, 134.7, 150.6. IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3246, 2943, 2152, 1747, 1451, 1391, 1241, 1171, 1048. **Elementel Analiz Hesaplanan:** C, 34.14; H, 4.09; N, 22.75; S, 13.02, **bulunan:** C, 34.28; H, 4.12; N, 22.53; S, 13.31.

**3,5,5-Trimetilsikloheks-2-en-1-il (azidosülfonil)karbamat (2e):** Yoğun renksiz sıvı (%76 verim). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 0.92-0.98 (m, 1H), 1.03 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.50 (AB sisteminin A kısmı, dd, J= 2.1, 13.1, 1H), 1.95 (s, 3H), 2.05 (AB sisteminin B kısmı, dd, J= 3.5, 13.1, 1H), 2.98 (s, 1H), 5.11-5.14 (m, 1H), 6.18-6.20 (m, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 21.1, 28.8, 29.7, 33.4, 40.8, 57.9, 62.8, 123.9, 142.1, 169.3. IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3282, 2962, 2127, 1748, 1406, 1194, 1139, 1056. **Elementel Analiz Hesaplanan:** C, 41.66; H, 5.59; N, 19.43; S, 11.12, **bulunan:** C, 41.52; H, 5.65; N, 19.57; S, 11.24.

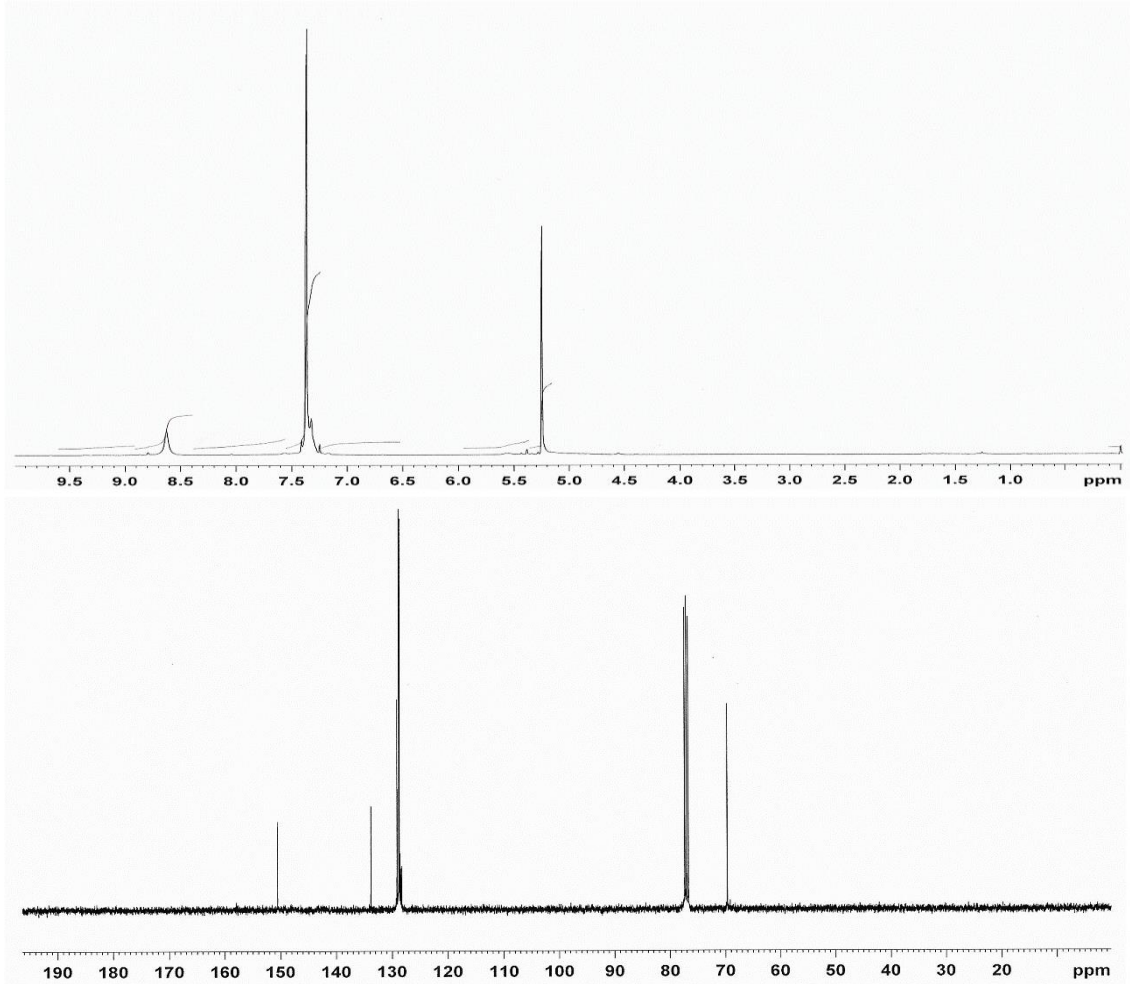
**Allil (azidosülfonil)karbamat (2f):** Yoğun renksiz sıvı (%91 verim). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 4.75 (d, J=5.96, 2H), 5.38 (m, 2H), 5.94 (ddd, J=5.96, 11.69, 16.61, 1H), 8.18 (bs, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 68.5, 120.5, 130.3, 150.2. IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3262, 2958, 2157, 1754, 1458, 1392, 1236, 1169, 1059. **Elementel Analiz Hesaplanan:** C, 23.30; H, 2.93; N, 27.17; S, 15.55, **bulunan:** C, 23.42; H, 2.86; N, 27.41; S, 15.63

**Büt-3-en-2-il (azidosülfonil)karbamat (2g):** Yoğun renksiz sıvı (%90 verim). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.42 (d, J=6.6, 3H), 5.23-27 (m, 2H), 5.30-5.44 (m, 1H), 5.53 (bs, 1H), 5.82-5.90 (m, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 19.8, 75.9, 117.9, 135.8, 149.9. IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3283, 2141, 1742, 1449, 1381, 1170, 1039. **Elementel Analiz Hesaplanan:** C, 27.27; H, 3.66; N, 25.44; S, 14.56, **bulunan:** C, 27.46; H, 3.78; N, 25.32; S, 14.43.

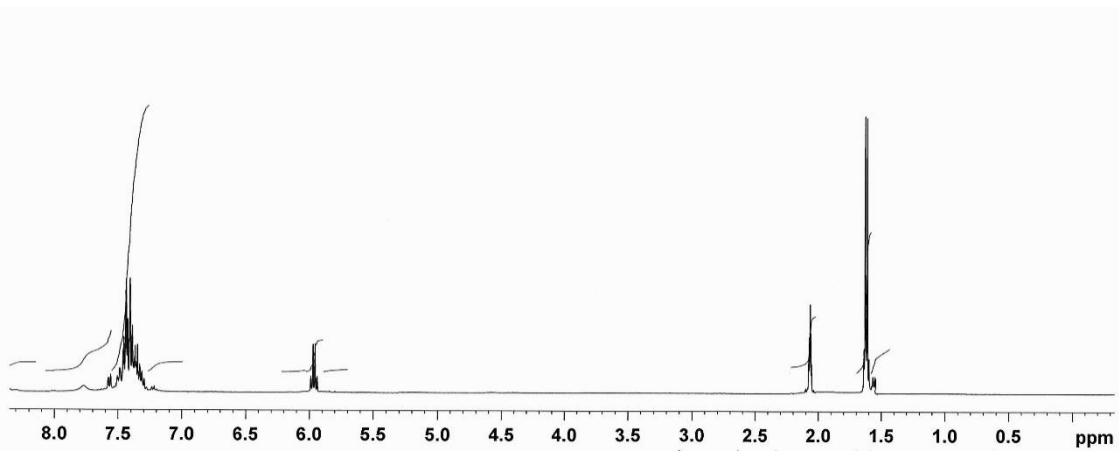
**2-Bütül (azidosülfonil)karbamat (2h):** Yoğun renksiz sıvı (%84 verim). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 0.95-0.99 (m, 3H), 1.33-1.50 (m, 3H), 1.66-1.74 (m, 2H), 4.93-4.98 (m, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 9.5, 19.3, 28.7, 77.7, 150.3. IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3253, 2979, 2154, 2154, 1727, 1446, 1170. **Elementel Analiz Hesaplanan:** C, 27.03; H, 4.54; N, 25.21; S, 14.43, **bulunan:** C, 27.32; H, 4.48; N, 25.13; S, 14.56

**Bütül (azidosülfonil)karbamat (2i):** Yoğun renksiz sıvı (%89 verim). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 0.95 (t, J=7.4, 3H), 1.40 (hektet, J=7.4, 2H), 1.68 (hektet, J=6.7, 2H), 4.00 (t, J=6.7, 2H), 6.35 (bs, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 13.5, 18.8, 30.4, 68.2, 150.7. IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3255, 2964, 2154, 1752, 1458, 1170. **Elementel Analiz Hesaplanan:** C, 27.03; H, 4.54; N, 25.21; S, 14.43, **bulunan:** C, 27.26; H, 4.71; N, 25.12; S, 14.48.

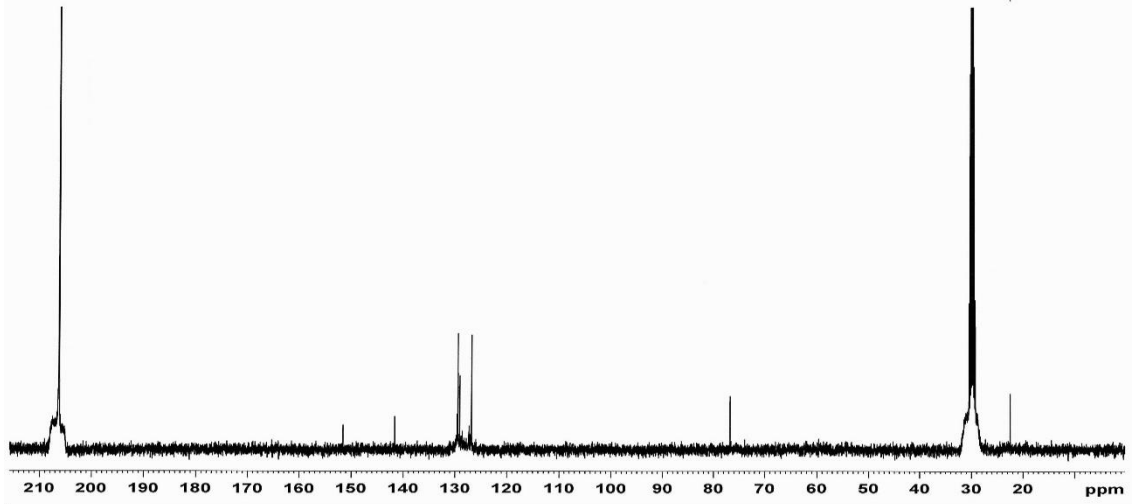
**Sikloheksil (azidosülfonil)karbamat (2j):** Yoğun renksiz sıvı (%86 verim). **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 1.14-1.59 (m, 6H) 1.66-1.80 (m, 2H), 1.86-1.95 (m, 2H). 4.69-4.76 (m, 1H), 6.51 (bs, 1H). **<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 23.6, 25.1, 31.5, 77.3, 151.9. **IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>):** 3236, 2938, 1747, 1625, 1451, 1171. **Elementel Analiz Hesaplanan:** C, 33.87; H, 4.87; N, 22.57; S, 12.91, **bulunan:** C, 33.48; H, 4.62; N, 22.69; S, 13.12



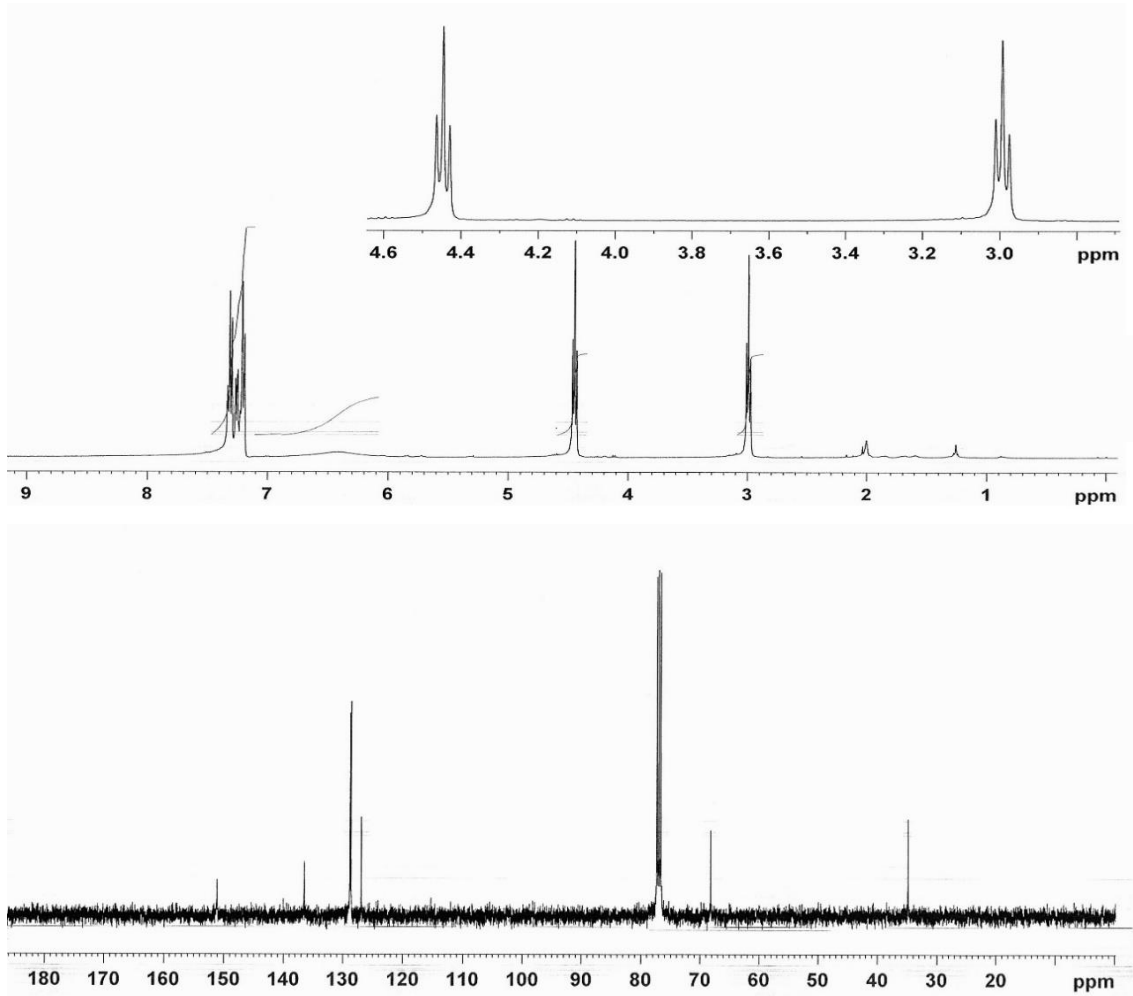
Şekil 2. Benzil(azidosülfonil)karbamat (2a) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları



Şekil 3. 1-Feniletıl(azidosülfonil)karbamat (2b) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

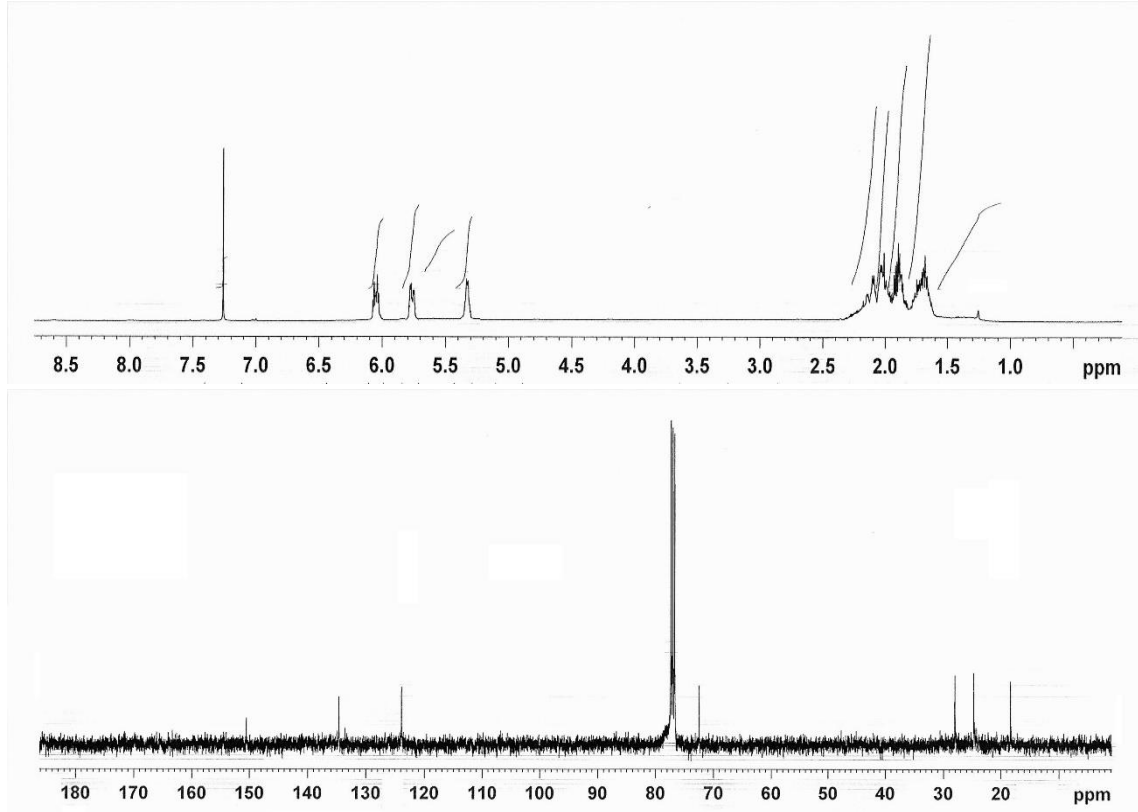


Şekil 3. 1-Feniletil(azidosülfonil)karbamat (2b) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları (devam)

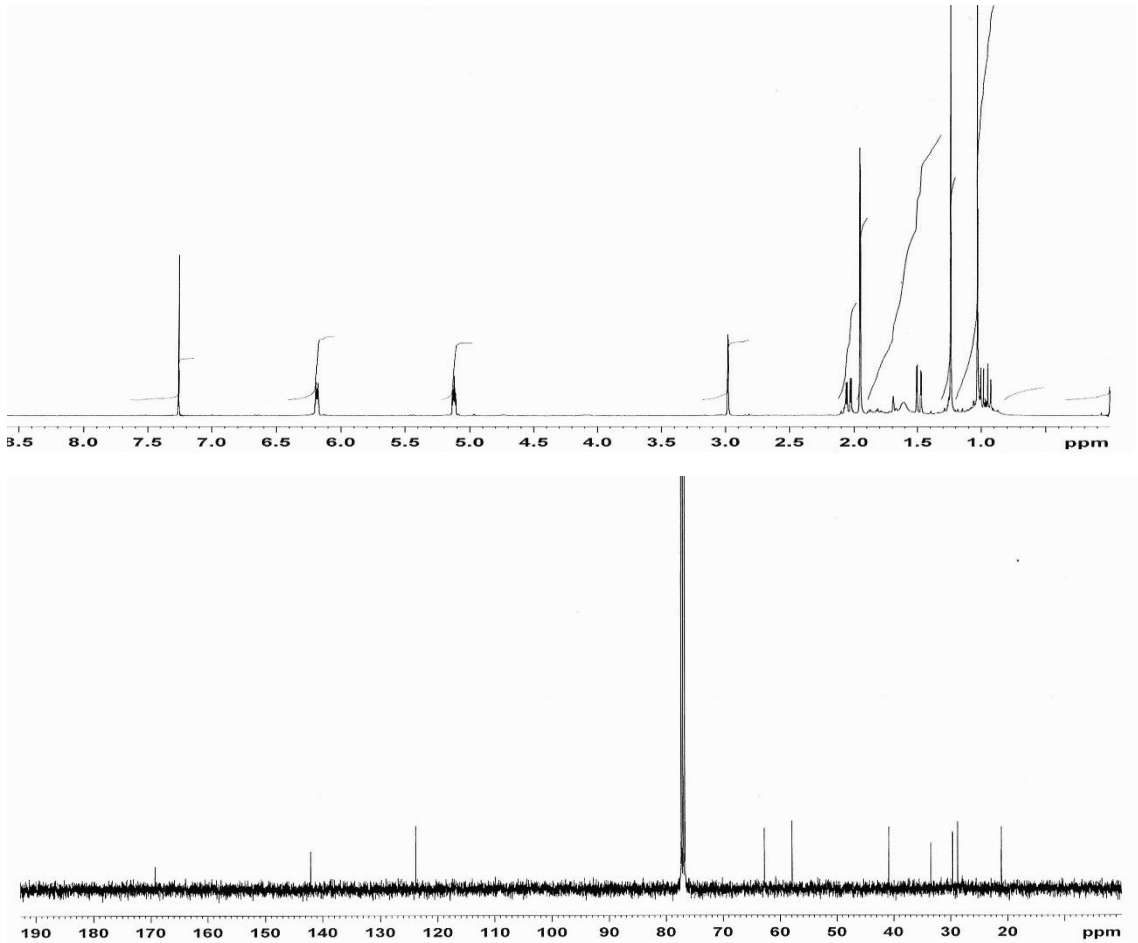


Şekil 4. Feniletil(azidosülfonil)karbamat (2c) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

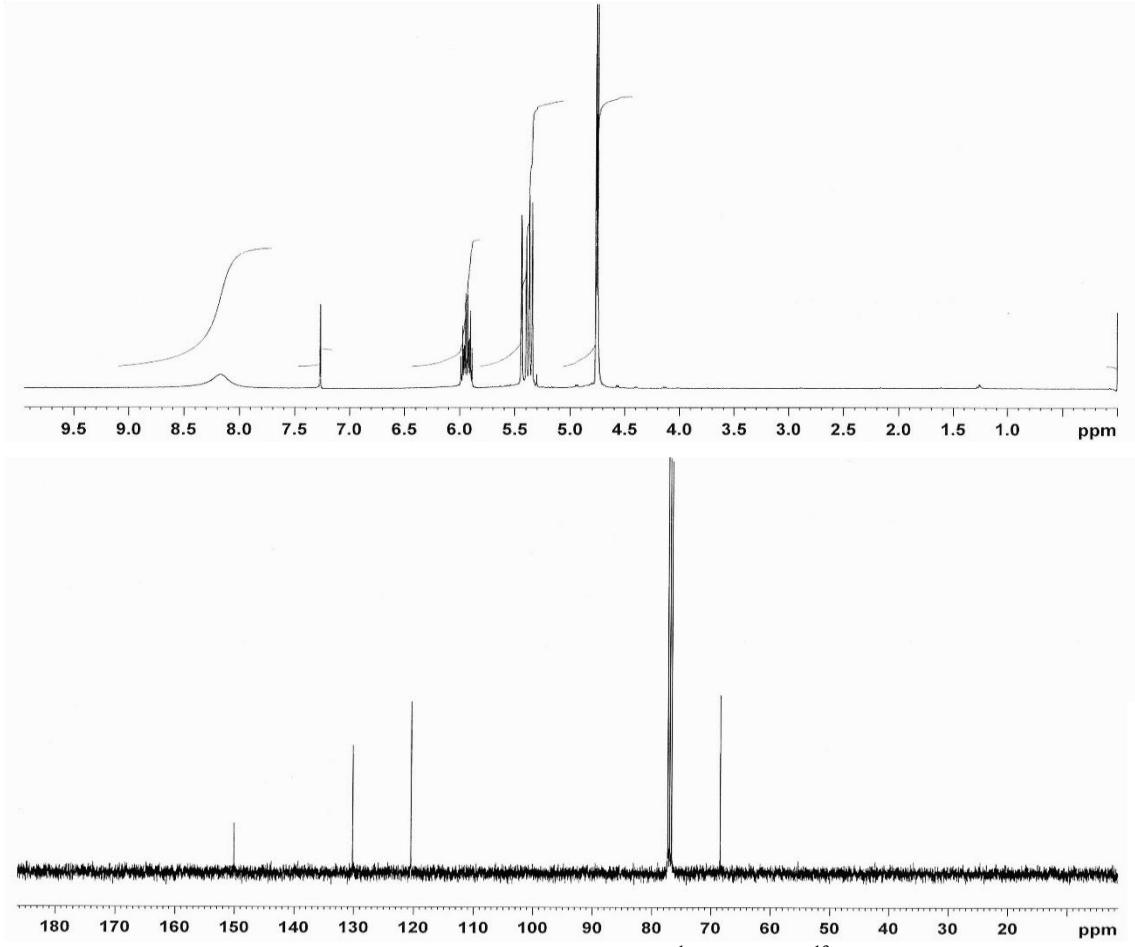




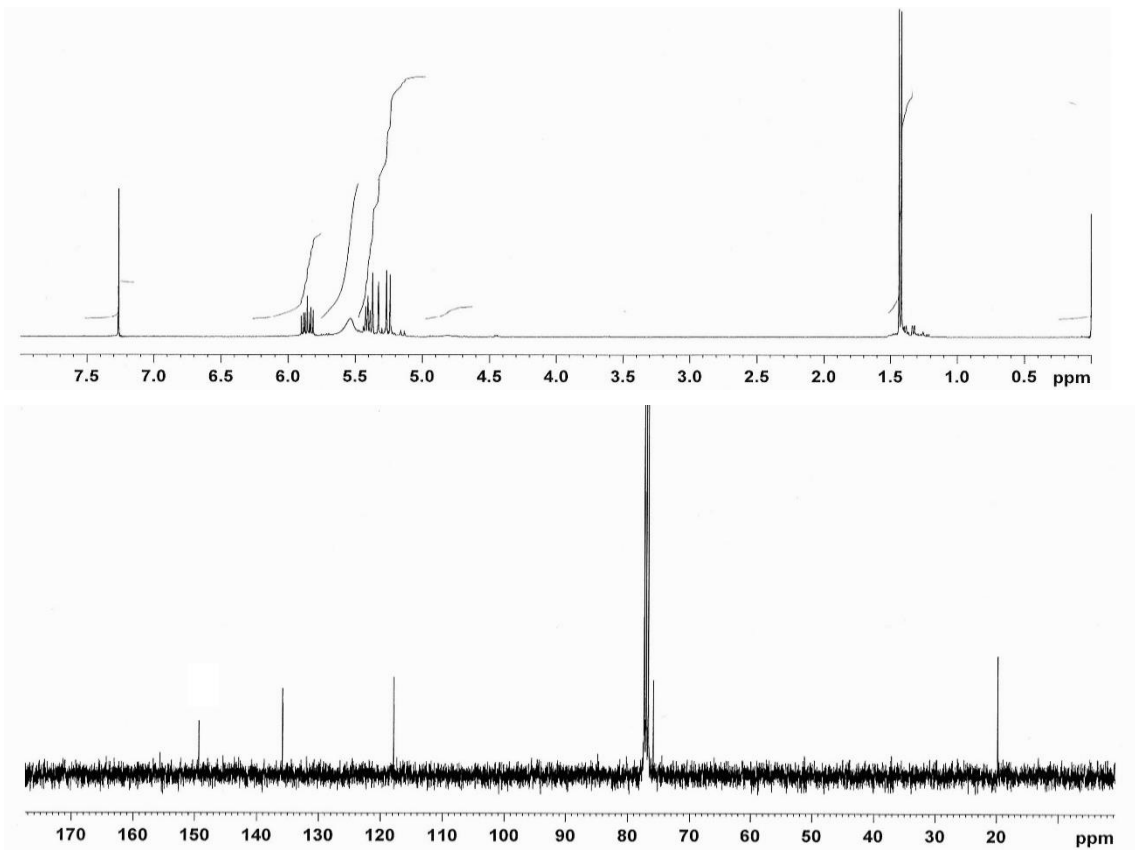
Şekil 5. Siklohekz-2-en-1-il (azidosülfonil)karbamat (2d) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları



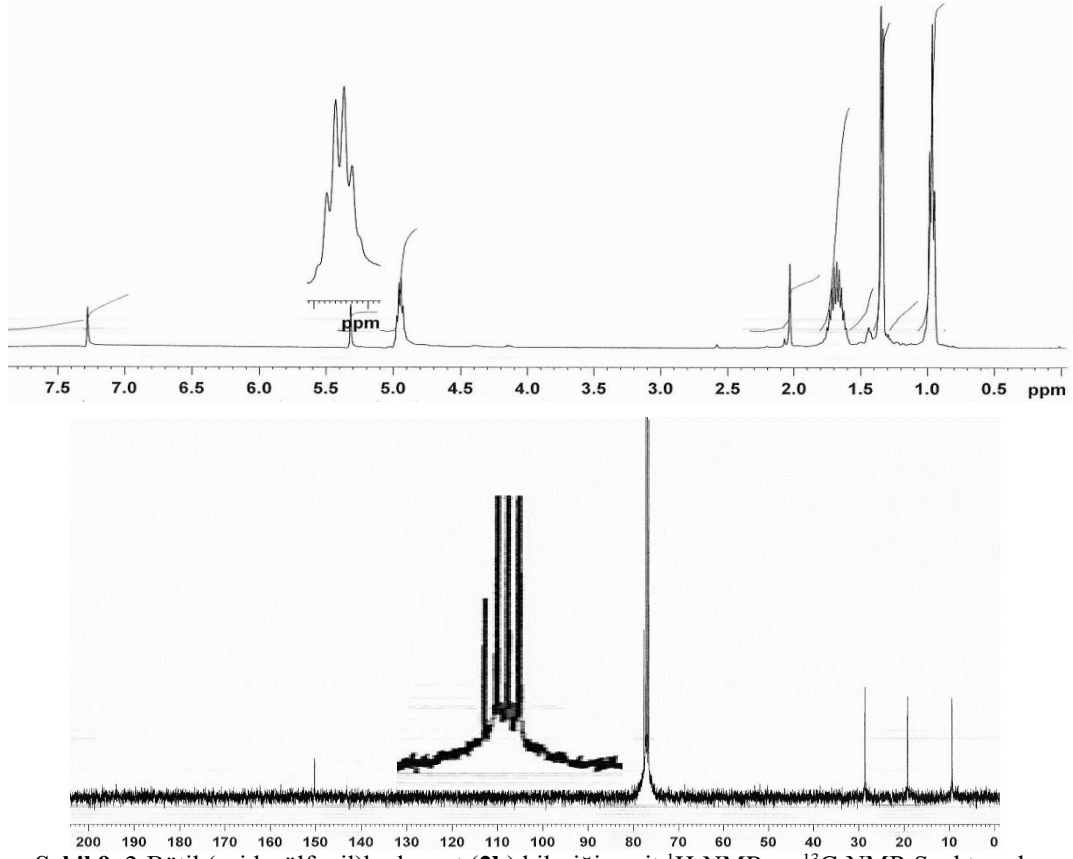
Şekil 6. 3,5,5-Trimetilsiklohek-2-en-1-il (azidosülfonil)karbamat (2e) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları



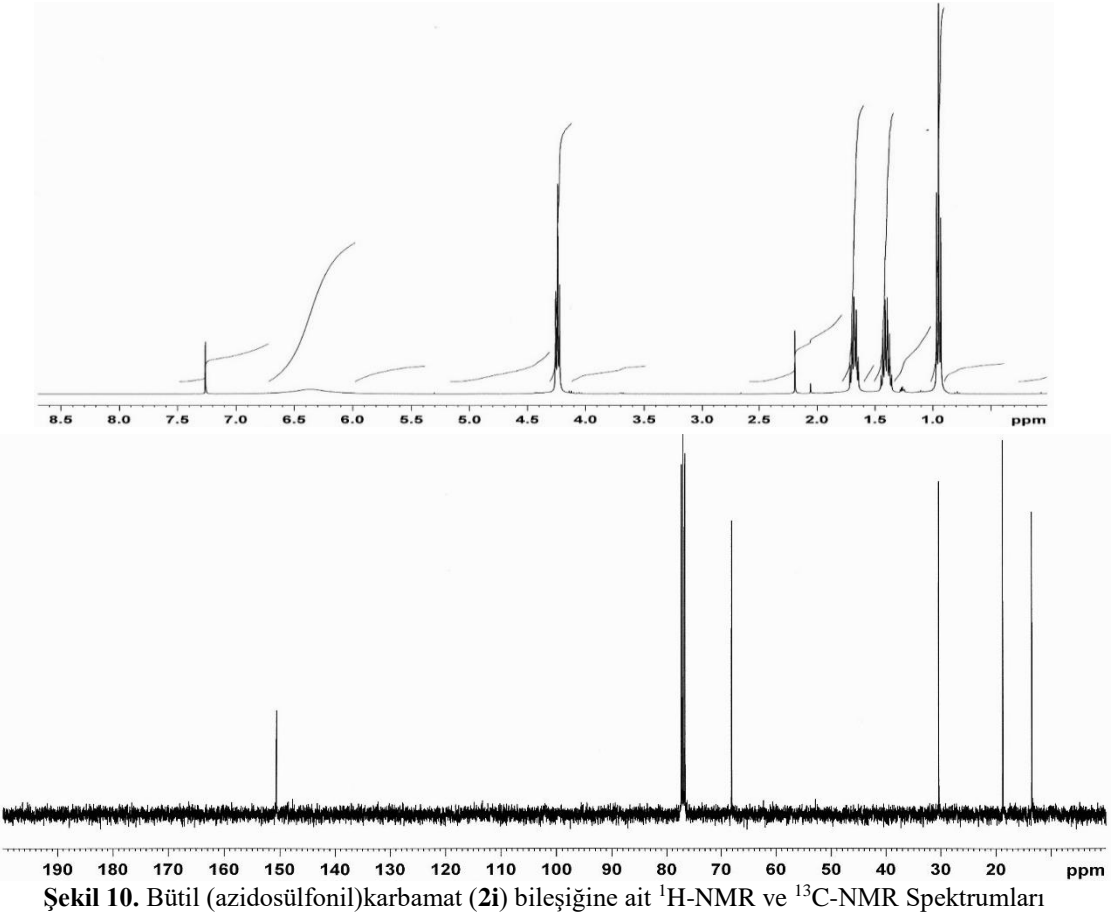
Şekil 7. Allil (azidosülfonil)karbamat (2f) bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumları



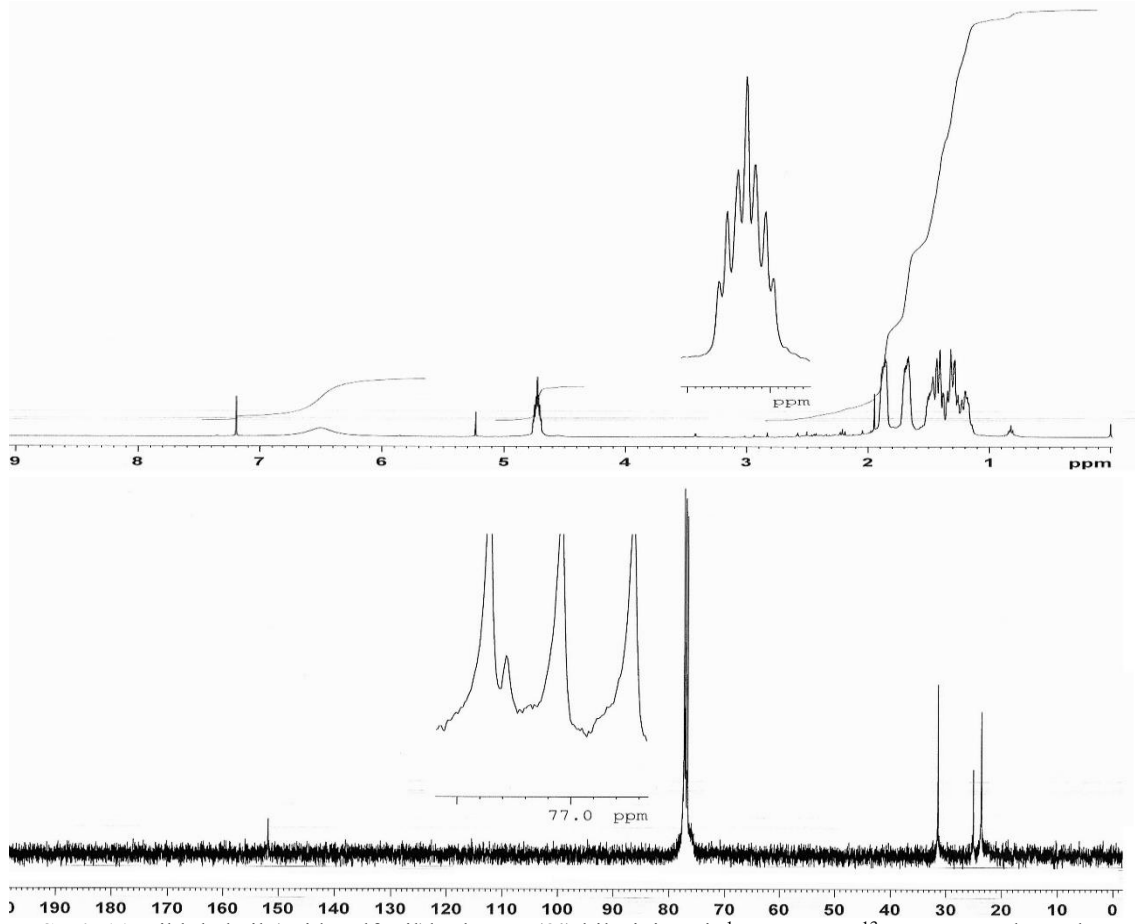
Şekil 8. Büt-3-en-2-il (azidosülfonil)karbamat (2g) bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumları



Şekil 9. 2-Bütül (azidosülfonil)karbamat (2h) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları



Şekil 10. Bütül (azidosülfonil)karbamat (2i) bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları



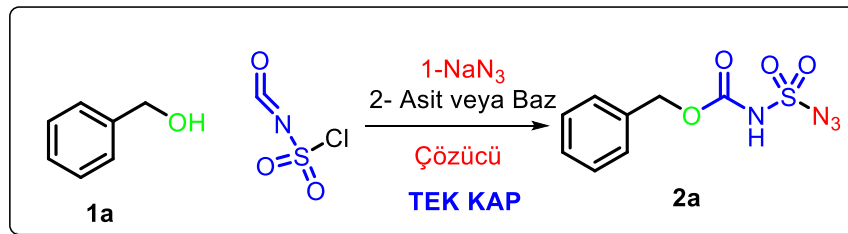
Şekil 11. Sikloheksil (azidosülfonil)karbamat (2j) bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, azidosülfonil bileşiklerin sentezi için çeşitli alkollerin asidik, bazik ve çözücü etkisi altında optimizasyon çalışmaları sonucunda, klorosülfonil izosiyanat ve sodyum azit varlığında, ılıman şartlarda, yüksek verimle yeni azidosülfonil bileşiklerin sentezi incelenmiştir.

Optimizasyon çalışmaları için Benzil alkol (1a) ile Klorosülfonil izosiyanat'nın (CSI) reaksiyonu model olarak seçilmiş ve sonuçlar Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Benzil(azidosülfonil)karbamat (2a) bileşiğinin sentezi için optimizasyon çalışması



Optimizasyon için model reaksiyonda ilk olarak çözücü etkisi incelendi. Bunun için sırasıyla, diklorometan, asetonitril ve toluen çözücülerinde ve herhangi bir asit veya baz katalizörü kullanılmadan, oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda benzil (azidosülfonil)karbamat (2a) bileşiği sırasıyla %52 (Diklorometan), %70 (Asetonitril) ve %23 (Toluen) verimlerle sentezlenmiştir (Tablo 1, Giriş 1, 7 ve 13). Bu model reaksiyonlar sonucunda en uygun çözücünün asetonitril olduğu belirlenmiştir. Fakat çözücü ve katalizörün etkisinin tek kapta reaksiyon verimlerinin değişebileceği

literatürlerden bilindiği üzere her bir çözücü ve katalizör etkileri de ayrı ayrı incelenmiş ve Tablo 1’de özetlenmiştir.

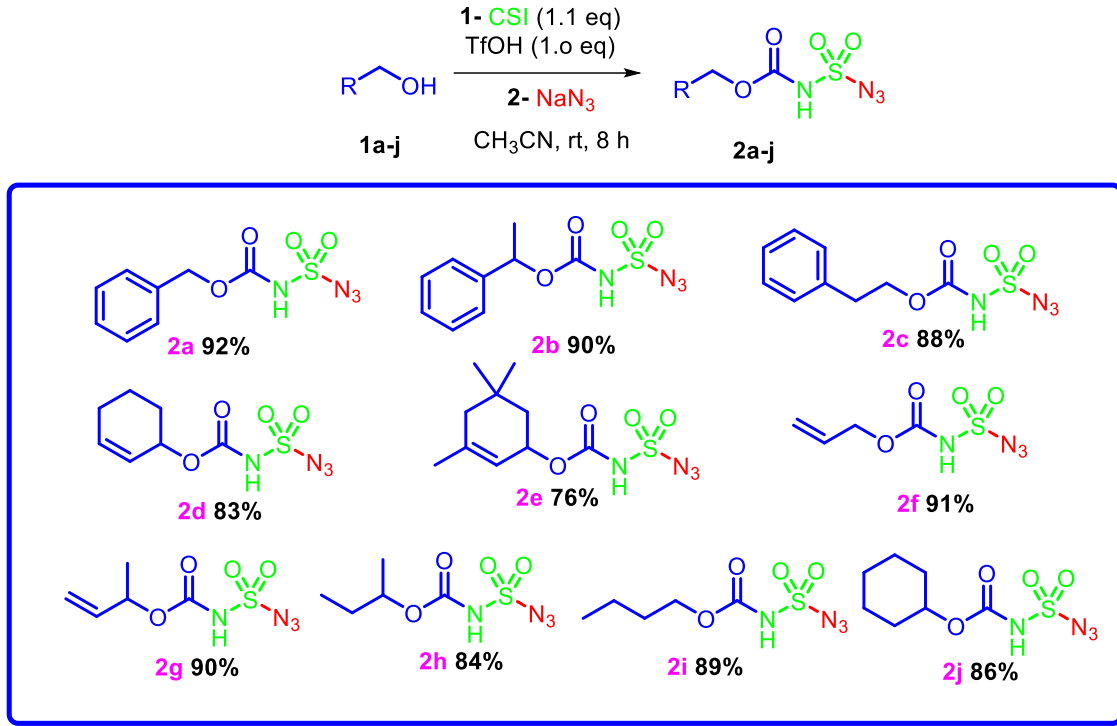
Giriş	Çözücü	Katalizör	Verim%
1		-	52
2		AcOH	67
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TFA	69
4		TfOH	79
5		Piridin	53
6		NEt <sub>3</sub>	45
7		-	70
8		AcOH	74
9	CH <sub>3</sub> CN	TFA	83
<b>10</b>		<b>TfOH</b>	<b>92</b>
11		Piridin	43
12		NEt <sub>3</sub>	35
13		-	23
14		AcOH	46
15	Toluen	TFA	49
16		TfOH	54
17		Piridin	-
18		NEt <sub>3</sub>	-

Diklorometan çözücüsü ve herhangi bir katalizör kullanılmadan, oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda benzil (azidosülfonil)karbamat (**2a**) bileşiği %52 verim ile sentezlendiğini belirlemiştik. Sonrasında aynı çözücü ve sıcaklık şartlarında reaksiyon, sırasıyla Asetik Asit (AcOH), Trifloroasetik asit (TFA), Triflik asit (TfOH), Piridin ve Trietilamin (NEt<sub>3</sub>) ile yapılmıştır (Tablo 1, Giriş 2-6). Bu reaksiyonlar sonucunda beklenen ürün oluşumu katalizörün kullanılmadığı reaksiyonlara göre, baz katalize reaksiyonlarda yaklaşık olarak yakın verimlerde, asit katalize reaksiyonlarda ise artığı gözlemlenmiştir. Fakat verimler istenilen değerlerde değildi.

Ardından ikinci çözücü olan asetonitril içerisinde yapılan reaksiyonlarda ise, oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda benzil (azidosülfonil)karbamat (**2a**) bileşiği %70 verim ile sentezlendiğini belirlemiştik. Asetonitril çözücüsü içinde, sırasıyla Asetik Asit (AcOH), Trifloroasetik asit (TFA), Triflik asit (TfOH), Piridin ve Trietil amin (NEt<sub>3</sub>) katalizörleri varlığında tepkimeler gerçekleştirildi (Tablo 1, Giriş 8-12). Bu reaksiyonlar sonucunda da beklenen ürünün oluşumu asit katalize reaksiyonlarda artığı, baz katalize reaksiyonlarda ise azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca asetonitril içerisinde, katalizör olarak TfOH’ın kullanıldığı reaksiyonda %92 verimle beklenen ürün çok iyi bir verimle elde edilmiştir (Tablo 1, Giriş 10). Bu verim literatür içinde çok iyi bir sonuç olduğu belirlenmiştir. Daha sonra Toluen çözücüsünde optimizasyon reaksiyonları (Tablo 1, Giriş 13-18) gerçekleştirilmiş, fakat elde edilen verimler diklorometan ve asetonitril çözücüsüne göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.



Bu elde edilen sonuçların ışığında, çözücü olarak asetonitrilin, katalizör olarak da TfOH'ın kullanıldığı ve oda sıcaklığında, 8 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonun en iyi yöntem olduğu belirlenmiştir (Tablo 1, Giriş 10).



Şekil 12. Sentezi gerçekleştirilen azidosülfonil bileşikleri (2a-j)

Elde edilen optimize şartlarda çeşitli alkollerin (benzilik alkoller, alilik alkoller, sekonder ve primer alkoller) (1a-j) CSI ile olan tepkimeleri sonucu azidosülfonil bileşikleri (2a-j) yüksek verimlerle, tek kademede ve ılıman şartlarda gerçekleştirildi (Şekil 12).

## SONUÇ

Sonuç olarak, alkollerin CSI ve sodyum azit ile reaksiyonu sonucu, azidosülfonil bileşiklerinin sentezi için basit ve etkili bir yöntem geliştirildi. Bu yöntem için en uygun çözücünün asetonitril ve asidin TfOH olduğu belirlendi. Bu yöntem literatürde ilk olması ve reaksiyonun tek kap içerisinde gerçekleşmesi organik kimya ve ilaç sanayinde büyük önem arz etmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP-FBA-2018-6964) tarafından desteklenmiş ve Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Akbaba Y, Bastem E, Topal F, Gulcin I, Maras A, Goksu S, 2014. Synthesis and Carbonic Anhydrase Inhibitory Effects of Novel Sulfamides Derived from 1-Aminoindanes and Anilines. *Archiv Der Pharmazie*, 347: 950-57.
- Bauer JM, Frey W, Peters R, 2016. Dual Palladium(II)/Tertiary Amine Catalysis for Asymmetric Regioselective Rearrangements of Allylic Carbamates. *Chemistry-a European Journal*, 22: 5767-77.
- Culhane JC, Fokin VV, 2011. Synthesis and Reactivity of Sulfamoyl Azides and 1-Sulfamoyl-1,2,3-triazoles. *Organic Letters*, 13: 4578-80.

- Daryadel S, Atmaca U, Taslimi P, Gulcin I, Celik M, 2018. Novel sulfamate derivatives of menthol: Synthesis, characterization, and cholinesterases and carbonic anhydrase enzymes inhibition properties. *Archiv Der Pharmazie*, 351.
- Goddard-Borger ED, Stick RV, 2007. An efficient, inexpensive, and shelf-stable diazotransfer reagent: Imidazole-1-sulfonyl azide hydrochloride. *Organic Letters*, 9: 3797-800.
- Golob T, Liebl R, von Angerer E, 2002. Sulfamoyloxy-substituted 2-phenylindoles: Antiestrogen-based inhibitors of the steroid sulfatase in human breast cancer cells. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 10: 3941-53.
- Hartwig JF 1998. Carbon-heteroatom bond-forming reductive eliminations of amines, ethers, and sulfides. *Accounts of Chemical Research*, 31: 852-60.
- Kienle M, Dubbaka SR, Brade K, Knochel P, 2007. Modern amination reactions. *European Journal of Organic Chemistry*: 4166-76.
- Matier WL, Comer WT, Deitchman D, 1972. Sulfamoyl Azides-Hydrolysis Rates and Hypotensive Activity. *Journal of Medicinal Chemistry*, 15: 538.
- Wolf OT, Kirschbaum C, 1999. Actions of del dehydroepiandrosterone and its sulfate in the central nervous system: effects on cognition and emotion in animals and humans. *Brain Research Reviews*, 30: 264-88.
- Zhao J, Li ZY, Song SL, Wang MA, Fu B, Zhang ZH, 2016. Product-Derived Bimetallic Palladium Complex Catalyzes Direct Carbonylation of Sulfonylazides. *Angewandte Chemie-International Edition*, 55: 5545-49.

## Modeling and Optimizing of Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants and Phenolics from Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) Using Response Surface Methodology

Mustafa BENER<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, modelling and optimizing microwave-assisted extraction (MAE) of antioxidants and phenolics from wormwood (*Artemisia absinthium* L.) was performed by using response surface methodology with face-centered composite design as factors of temperature, extraction time, solvent concentration, and solid-to-solvent ratio. The MAE process factors were optimized so that cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) and total phenolic content (TPC) of the wormwood extract are maximized. All of the models calculated for the two responses (CUPRAC and TPC) were found significant ( $p < 0.0001$ ) to show the relationship between the response and independent parameters. Extraction temperature was found as the most significant operational factor in MAE. Extraction time was found is the most insignificant parameter in MAE. The data obtained by the experimental model and the predicted by the model were found to be strongly accordance. It shows the suitability of the model and its success in optimization. The CUPRAC and TPC yields were obtained as 1.22 and 1.42 mmol TR/g-dried sample under the optimum operational conditions of MAE. According to the CUPRAC and TPC values, under the same operational conditions, MAE method was found to be approximately two times more efficient than classical heat extraction. As a result, the modeled methodology can be applied to the extraction of antioxidant and phenolics from the wormwood in the natural product industry.

**Keywords:** Wormwood, microwave-assisted extraction, cupric reducing antioxidant capacity, total phenolic content

<sup>1</sup> Mustafa BENER (Orcid ID: 0000-0002-2699-1354), Istanbul University-Cerrahpasa, Department of Chemistry, Avcılar, Istanbul, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa BENER, e-mail: mbener@istanbul.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 05-07-2019  
Kabul tarihi / Accepted: 23-09-2019

## INTRODUCTION

Reactive free radicals can cause protein denaturation, lipid peroxidation, degradation of membrane fluid, oxidation of DNA, and change of platelet function in the human body (Fridovich, 1978; Kinsella et al., 1993). In this case, many serious health problems may occur such as inflammation, atherosclerosis, Alzheimer's, and cancer. Nowadays, many synthetic antioxidants are used to combat radicals that cause oxidative damage. However, recent research has shown that synthetic antioxidants can cause serious vital problems such as carcinogenesis and liver damage (Yuan et al., 2008). For these reasons, unlike synthetic antioxidants, the use of natural antioxidants to combat oxidative damage is becoming increasingly important (Kan et al., 2015).

Wormwood (*Artemisia absinthium* L.), a member of the Asteraceae family, is a species of plant with more than 200 species spreading from Europe to Asia (Singh et al., 2012; Şahin et al., 2013). Wormwood has traditionally been used as antipyretic, antimicrobial, antiseptic, diuretic, antifungal, and for treatment of stomach pains, leukemia, and sclerosis (Kordali et al., 2005; Lopes et al., 2008). Wormwood extracts have occasionally been used as a muscle relaxant or as a mild sedative (Canadanovic-Brunet et al., 2005). It is also an aromatic spice used as a sweetener in alcoholic and non-alcoholic beverages (Lachenmeier et al., 2006). Wormwood is also known as a good antioxidant source due to its phenolic, flavonoid, and other biologically active compounds (Hoffmann and Herrmann, 1982; Mahmoudi et al., 2009).

The development of new extraction methods for antioxidants has come to the forefront with the increase of interest in the natural plant-based antioxidant-rich diet for last years. Microwave-assisted extraction (MAE) is the process by which the solvent to be used to pass the analytes from the sample matrix to the appropriate solvent mixtures is heated by microwave energy (Eskilsson and Björklund, 2000). One of the critical advantages of this method is the rapid heating of the solvent mixture. It is possible to transfer mass at high temperatures by using closed vessel MAE systems. Other important advantages are the fact that it can be done in minutes rather than hours and using volumes about ten times lower than traditional methods (Kaufmann and Christen, 2002; Routray and Orsat, 2002). The MAE method also serves to the green analytical chemistry with features such as short time, low volume, and the possibility to study multiple samples at the same time. The MAE conditions are optimized by using factorial, central composite, and orthogonal array designs to perform an efficient extraction. The most studied parameters are solvent volume, process temperature, solvent type, process time, and amount of water in the solvent, respectively (Eskilsson and Björklund, 2000).

The MAE was used for antioxidants and phenolics extraction from the wormwood, and the effective parameters of the method were optimized using RSM in this study. In the optimization process, it is aimed to have the maximum cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) and total phenolic content (TPC) of the wormwood extract. The optimized parameters are extraction temperature, extraction time, solid-to-solvent ratio, and solvent concentration, respectively. In addition, the effects of operational factors on CUPRAC and TPC were discussed. As a result, the optimized MAE method is presented as a simple, rapid, cost-effective, and efficient alternative to the extraction of antioxidants and phenolics from wormwood.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

The Folin-Ciocalteu reagent, Neocuproine (Nc), ammonium acetate, copper(II) sulfate, and ethanol (EtOH) were purchased from Sigma-Aldrich; potassium sodium tartrate tetra hydrate, sodium carbonate, copper(II) chloride dihydrate, and sodium hydroxide were supplied from Merck. Wormwood was supplied from the medicinal plant garden belonging to Zeytinburnu Municipality in Istanbul (Turkey).

### Microwave-assisted Extraction (MAE)

The air-dried raw wormwood sample was ground before MAE process. MAE process of wormwood was performed under various operational parameters such as temperature (50 - 100 °C), time (1 - 10 min), solvent concentration (20-80%, ethanol in water), and solid-to-solvent ratio (0.1 - 0.4 g/20 mL). This study was performed by using MAE system with closed vessels and the microwave power (0-1500 W) was adjusted automatically inside the oven by using the fiber optic temperature probe according to temperature. The extracts obtained as a result of each treatment were cooled, filtered, and stored at 4 °C until analysis.

### CUPRAC Measurement

CUPRAC of wormwood extract was determined by using the CUPRAC method (Apak et al., 2004). CUPRAC method is based on the reduction of Cu(II)-Nc (chromogenic reagent) to Cu(I)-Nc by receiving an electron from antioxidants, and the absorbance changes was measured at 450 nm. In this method, x ml of sample was added to 3 mL of reagent mixture (consisting of 1 mL of 10 mM CuCl<sub>2</sub>, 7.5 mM Nc, and 1.0 M NH<sub>4</sub>Ac), and distilled water is added to make the total volume is 4.1 mL. The absorbance was recorded at 450 nm after 30 min. The CUPRAC was expressed as trolox (TR) equivalent (mmol TR/g-dried sample (DS)).

### TPC Measurement

The TPC of the wormwood extract was measured according to the Folin-Ciocalteu assay (Singleton et al., 1999). Reagents were prepared as follow: "Lowry A" solution consists of 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 0.1 M NaOH; "Lowry B" solution consists of 0.5% CuSO<sub>4</sub> in 1% NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>; "Lowry C" solution is a mixture of Lowry A solution (50 mL) and Lowry B solution (1 mL). In this method, x mL of extract, 2.5 mL of Lowry C, and (1 - x) mL of distilled water were added to the test tube. After test tube was stand for 10 min, 0.25 mL of Folin reagent (three times diluted) was added to the mixture. Finally, the absorbance was recorded at 750 nm against a reagent blank after 30 min at room conditions. The TPC was expressed as TR equivalent (mmol TR/g-DS).

### Statistical Analysis

Response surface methodology (RSM) with face-centered composite design (FCCD) (Design-Expert® Software Version 11) was used to analyze and optimize the experimental data. Four independent variables were chosen (X<sub>1</sub>: extraction temperature, X<sub>2</sub>: extraction time, X<sub>3</sub>: solvent concentration (% ethanol in water), and X<sub>4</sub>: the solid-to-solvent ratio) in design study. The CUPRAC (Y<sub>1</sub>) and TPC (Y<sub>2</sub>) were selected as the dependent variable (two responses). Based on the experimental data, the independent variables and levels were determined as summarized in Table 1. These independent variables and their levels were entered into Design-Expert® Software, the experimental plan was obtained as presented in Table 2. It also shows the values of response calculated from experimental data.



**Modeling and Optimizing of Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants and Phenolics from Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) Using Response Surface Methodology**

The quadratic model is fitted to the experimental data in this study. This model equation is shown in Eq. 1 (Stadler et al., 2002).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

In Eq. 1,  $\beta_0$  is the constant regression coefficient,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$ ,  $\beta_{ij}$  are the interaction coefficients,  $k$  is the factor number, and  $\varepsilon$  is experimental error.

**Table 1.** The independent variables and levels with their units and symbols

Independent variables	Symbol of the variables	Units	Levels		
			-1	0	1
Temperature	X <sub>1</sub>	°C	50	75	100
Time	X <sub>2</sub>	min	1	5.5	10
Solvent concentration	X <sub>3</sub>	%, v/v	20	50	80
Solid-to-solvent ratio	X <sub>4</sub>	g/20 mL	0.1	0.25	0.4

## RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 summarizes the effects of independent variables on the CUPRAC and TPC of wormwood extract obtained by MAE on the experimental design. The CUPRAC values of extracts were found ranged from 0.374 to 1.193 mmol TR/g-DS. As for the TPC values changed between 0.436 and 1.402 mmol TR/g-DS.

**Table 2.** FCCD of the independent factors for the MAE and experimental results for the CUPRAC and TPC

Run No	Factors				CUPRAC (mmol TR/g-DS)	TPC (mmol TR/g-DS)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>		
1	50	1	20	0.1	0.619	0.727
2	100	1	20	0.1	1.116	1.395
3	50	10	20	0.1	0.679	0.823
4	100	10	20	0.1	1.128	1.402
5	50	1	80	0.1	0.896	1.163
6	100	1	80	0.1	1.098	1.356
7	50	10	80	0.1	0.899	1.168
8	100	10	80	0.1	1.105	1.368
9	50	1	20	0.4	0.374	0.436
10	100	1	20	0.4	1.141	1.398
11	50	10	20	0.4	0.441	0.484
12	100	10	20	0.4	1.109	1.393
13	50	1	80	0.4	0.588	0.632
14	100	1	80	0.4	1.193	1.158
15	50	10	80	0.4	0.672	0.815
16	100	10	80	0.4	1.148	1.268
17	50	5.5	50	0.25	0.560	0.663
18	100	5.5	50	0.25	1.113	1.275
19	75	1	50	0.25	1.015	1.253
20	75	10	50	0.25	1.144	1.298
21	75	5.5	20	0.25	1.109	1.207
22	75	5.5	80	0.25	0.969	1.183
23	75	5.5	50	0.1	1.190	1.288
24	75	5.5	50	0.4	1.061	1.242
25	75	5.5	50	0.25	1.177	1.320
26	75	5.5	50	0.25	1.156	1.331
27	75	5.5	50	0.25	1.169	1.29
28	75	5.5	50	0.25	1.153	1.311
29	75	5.5	50	0.25	1.165	1.305
30	75	5.5	50	0.25	1.158	1.318

**Modeling and Optimizing of Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants and Phenolics from Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) Using Response Surface Methodology**

### Modeling and Optimization of MAE Using RSM

Models calculated for the CUPRAC and TPC were found to be significant in terms of showing the relationship between response and independent factors ( $p < 0.0001$ ). Extraction temperature was the most significant operational factor on the CUPRAC and TPC responses. Table 3 shows the results of fitting quadratic models to the data. The results of the analysis of variance (ANOVA) shows that the contribution of the quadratic model was significant.

**Table 3.** The ANOVA for the quadratic equations for the CUPRAC and TPC

	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model (CUPRAC)	1.975	14	0.1249	27.31	< 0.0001
X <sub>1</sub>	1.09	1	1.09	237.54	< 0.0001
X <sub>2</sub>	0.0045	1	0.0045	0.9863	0.3364
X <sub>3</sub>	0.0403	1	0.0403	8.81	0.0096
X <sub>4</sub>	0.0559	1	0.0559	12.22	0.0033
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0.0046	1	0.0046	1.01	0.3307
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	0.0497	1	0.0497	10.87	0.0049
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	0.0844	1	0.0844	18.44	0.0006
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0.0002	1	0.0002	0.046	0.8331
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	4.0×10 <sup>-6</sup>	1	4.0×10 <sup>-6</sup>	0.0009	0.9768
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	0.0004	1	0.0004	0.0874	0.7715
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0.1534	1	0.1534	33.52	0.0001
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	2.4×10 <sup>-7</sup>	1	2.4×10 <sup>-7</sup>	0.0001	0.9943
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0.0043	1	0.0043	0.9430	0.3469
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	0.0054	1	0.0054	1.18	0.2941
Residual	0.0686	15	0.0046		
Lack of Fit	0.0682	10	0.0068	83.20	< 0.0001
Pure Error	0.0004	5	0.0001		
Cor Total	1.82	29			
Model (TPC)	2.39	14	0.0653	44.45	< 0.0001
X <sub>1</sub>	1.45	1	1.45	377.19	< 0.0001
X <sub>2</sub>	0.0139	1	0.0139	3.64	0.0758
X <sub>3</sub>	0.0398	1	0.0398	10.37	0.0057
X <sub>4</sub>	0.1930	1	0.1930	50.35	< 0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0.0027	1	0.0027	0.7053	0.4142
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	0.1905	1	0.1905	49.7	< 0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	0.0915	1	0.0915	23.87	0.0002
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0.0017	1	0.0017	0.4385	0.5179
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	0.0029	1	0.0029	0.7606	0.3969
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	0.0186	1	0.0186	4.86	0.0435
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0.1763	1	0.1763	45.97	< 0.0001
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0.0054	1	0.0054	1.41	0.2535
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0.0031	1	0.0031	0.8196	0.3796
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	0.0032	1	0.0032	0.8362	0.3750
Residual	0.0575	15	0.0038		
Lack of Fit	0.0566	10	0.0057	29.79	0.0008
Pure Error	0.0009	5	0.0002		
Cor Total	2.44	29			

The quadratic models for the CUPRAC and TPC are summarized in Eqs. (2)–(3), respectively. The significance of each coefficient was obtained by using F-test and p-value from Table 3.

$$\begin{aligned} \text{CUPRAC} = & -1.77026 + 0.067929X_1 + 0.016546X_2 + 0.011557X_3 - 2.89086X_4 - \\ & 0.000151X_1X_2 - 0.000074X_1X_3 + 0.019367X_1X_4 - 0.000027X_2X_3 - 0.000741X_2X_4 + \\ & 0.001111X_3X_4 - 0.000389X_1^2 - 0.000015X_2^2 - 0.000045X_3^2 + 2.03080X_4^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{TPC} = & -2.05864 + 0.076805X_1 - 0.018756X_2 + 0.017827X_3 - 271538X_4 - 0.000116X_1X_2 - \\ & 0.000146X_1X_3 + 0.020167X_1X_4 + 0.000076X_2X_3 + 0.02X_2X_4 - 0.007583X_3X_4 - 0.000417X_1^2 + \\ & 0.002256X_2^2 - 0.000039X_3^2 + 1.56335X_4^2 \end{aligned} \quad (3)$$

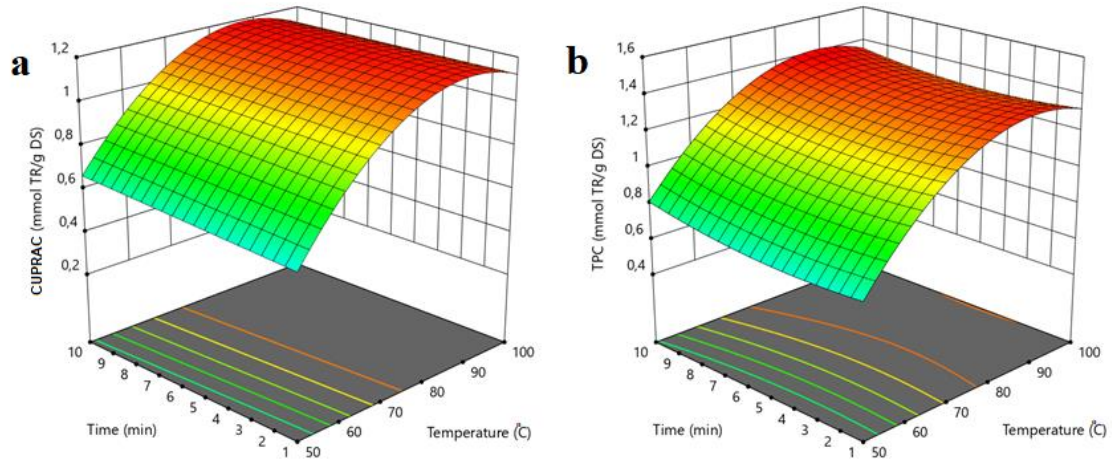
The models obtained for the CUPRAC and TPC were found significant ( $p > 0.05$ ). Furthermore, the predicted  $R^2$  of 0.8470 and 0.9002 are in reasonable agreement with the adjusted  $R^2$  of 0.9270 and 0.9545 (i.e. the differences are less than 0.2) for the CUPRAC and TPC respectively. It is desirable that the adequate precision value measuring the signal to noise ratio is greater than 4. Adequate precision ratio of the CUPRAC and TPC were found as 17.944 and 22.807, respectively. Independent variables of the MAE were optimized to have the maximum CUPRAC and TPC responses via Design-Expert program. The highest CUPRAC (1.22 mmol TR/g-DS) and TPC (1.42 mmol TR/g-DS) yields were obtained at the following conditions of  $X_1 = 79$  °C,  $X_2 = 7$  min,  $X_3 = 49\%$  and,  $X_4 = 0.13$  g/20 mL.

### Effects of Operational Factors on MAE

The 3D response surface plots in Figures 1-3 were drawn to illustrate according to the Eqs. 2 to 4 to predict the interaction among the different factors and their corresponding effect on the CUPRAC and TPC responses. Figs. 1a and b show that the CUPRAC and TPC responses had a similar trend with respect to extraction temperature. The extraction temperature is one of the most critical parameters investigated for MAE as in all other extraction types. This fact confirms that our study has shown that temperature is the most effective factor in the extraction of antioxidants and phenolics from wormwood by MAE. In this study, the closed vessel system used for MAE. With the closed vessel system, extraction process can be applied beyond the boiling point of the solvent. The extraction efficiency is increased with the higher temperature due to the ease of dissolution of target compounds from the active sites in the sample matrix (Eskilsson and Björklund, 2000). In addition, due to temperature, the surface tension and viscosity of the solvent decreases, which cause sample wetting and increase matrix penetration, and consequently increase the solvent's solving capacity (Stadler et al., 2002; Chen et al., 2007). When Figs. 1a and b are examined, both the CUPRAC and TPC values increase with temperature. The temperature of 79 °C is determined as the optimum temperature. In the literature, it has been reported that structural decomposition of antioxidants and phenolics has begun after 80 °C (Wettasinghe and Shahidi, 1999; Spigno et al., 2007; Bener et al., 2013; Bener et al., 2016). As a result, it is not preferred to work at very high temperatures considering both efficiency decrease and economy and safety parameters.

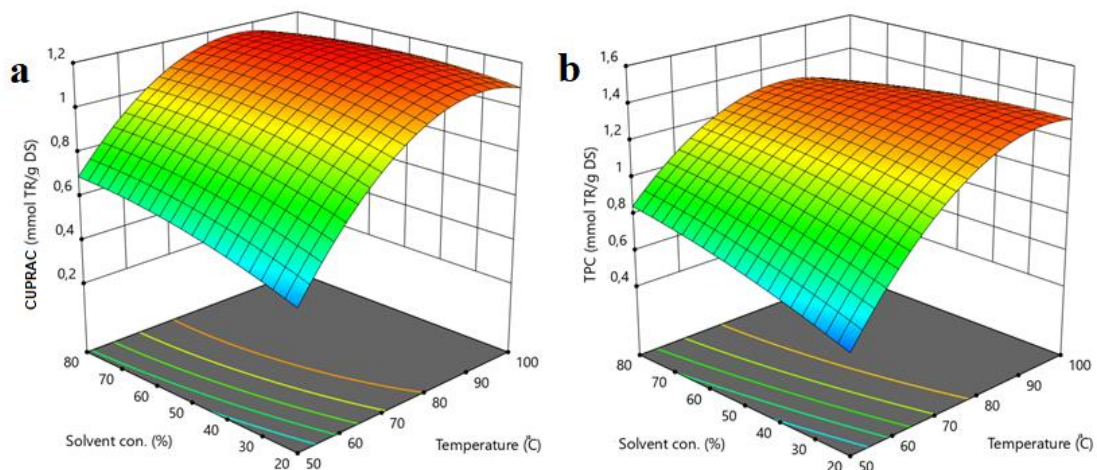
The extraction times with MAE are considerably low compared to other techniques. In most of the studies in the literature, it was reported that the extraction efficiency increased over time, but after a certain period the increase was relatively lower (Mandal et al., 2007; Wang et al., 2008). The results of this study coincide with the literature. The extraction of the antioxidants and phenolics increased relatively with the extraction time and the optimum extraction time was determined as 7 min. It should be noted that an additional 3 min process was applied to the samples to reach the desired temperature in each extraction process. Solvents with a high dielectric constant (ethanol, methanol, etc.) have very high heating rates and, when mixed with water, their heating capacity increases. The use of long-term microwave energy in MAE processes where such solvent mixtures are applied can cause the analytes to

warm up and decompose (Routray and Orsat, 2002). As a result, long-term MAE processes should be avoided due to both economic reasons and the risk of degradation of the analytes.



**Figure 1.** The 3D surface plot for the (a) CUPRAC and (b) TPC of the wormwood extract as a function of extraction time to extraction temperature

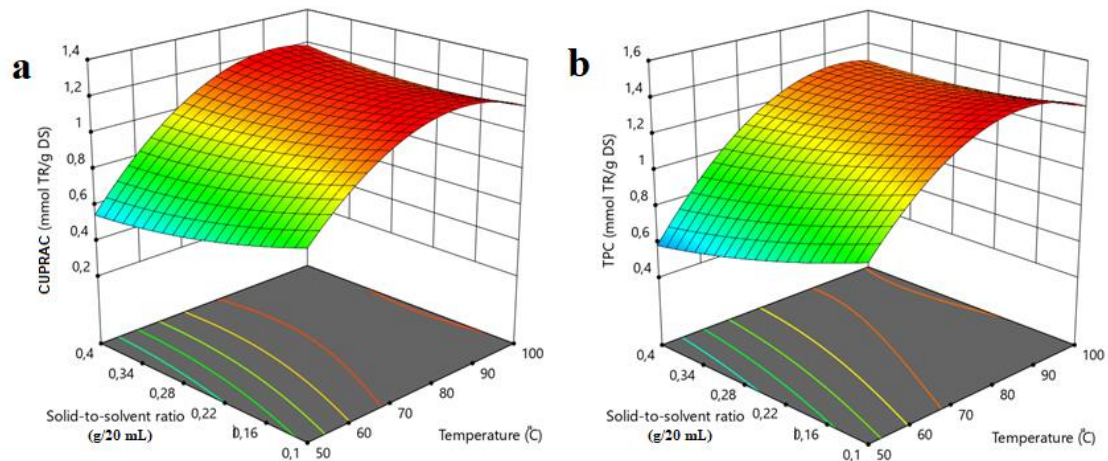
Figs. 2a and b show that the CUPRAC and TPC responses have similar trends with respect to solvent concentration. Polar solvents are popular solvent types for the extraction of polyphenols from plant samples. Methanol, ethanol, acetone, and their aqueous mixtures are the most suitable solvents for antioxidant extraction (Naczka and Shahidi, 2006; Do et al., 2014). In this study, the ethanol-water mixture which is ideal for human consumption was chosen as the solvent mixture and the ethanol concentration was determined for optimum analytes extraction. The amount of 49% ethanol in water was determined as the optimum solvent concentration for the extraction of antioxidants and phenolics. It is thought that water in this mixture plays a role in the plant blowing agent, and ethanol plays a role in the dissolution of the analytes by breaking the bonds between the analytes and the plant matrix (Lang and Wai, 2001; Wang and Weller, 2006).



**Figure 2.** The 3D surface plot for the (a) CUPRAC and (b) TPC of the wormwood extract as a function of solvent concentration to extraction temperature

Figs. 3a and b show that the CUPRAC and TPC responses had a similar trend with respect to solid-to-solvent ratio. The reduction in the extraction efficiency after a given solid-to-solvent ratio is consistent with the principles of mass transfer because the decrease in the ratio of the solid in the solvent results

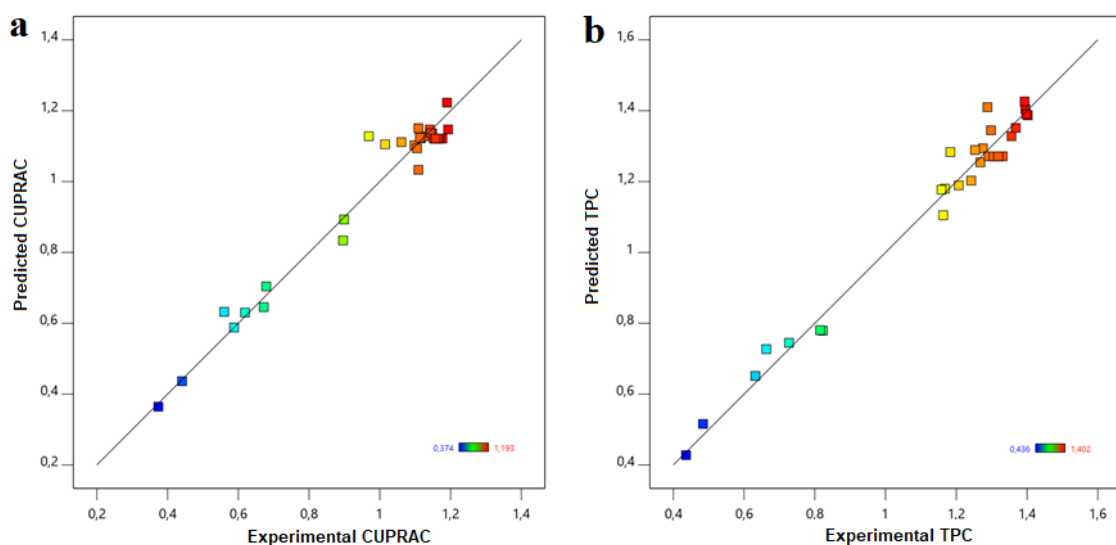
causes to more effective and higher the pushing force (İlbay et al., 2014). According to the proposed model, the optimum solid-to-solvent ratio for extracting antioxidants and phenolics from wormwood with MAE was 0.13 g/20 mL. The use of solid-to-solvent ratio higher or lower than the optimum value may cause some problems. The use of excess mass per unit volume can significantly reduce the recovery of phenolics, while the use of excess solvent per unit of solid can be a disadvantage for both cost and environmental factors.



**Figure 3.** The 3D surface plot for the (a) CUPRAC and (b) TPC of the wormwood extract as a function of solid-to-solvent ratio to extraction temperature

### Verification of Predictive Models

The relationship between the predicted (calculated with quadratic models) and the experimentally found the CUPRAC and TPC values of the wormwood extract prepared in different combinations of operational factors of MAE are shown in Figs. 4a and b. As a result, the significant correlation between the predicted and experimental values shows that the developed models reached the target.



**Figure 4.** The correlation between the predicted vs. the experimental (a) CUPRAC and (b) TPC of the wormwood extracts



## Comparison of the CUPRAC and TPC of Wormwood Extract with Using MAE and Classical Heat Extraction (CHE)

The extract of wormwood plant was prepared by classical heat extraction under optimized MAE conditions. The CUPRAC values of the wormwood extracts obtained using MAE and CHE methods were found to be 1.22 and 0.53, respectively. In addition, the TPC values of the extracts obtained with MAE and CHE were found to be 1.42 and 0.68, respectively. As a result, the CUPRAC and TPC values of the wormwood extract obtained by the MAE method are approximately two times as high as the CHE.

## CONCLUSION

The extraction of antioxidants and phenolics from wormwood were optimized and modeled using four different factors of MAE by RSM in this study. These factors are temperature, time, solvent concentration, and solid-to-solvent ratio. Models calculated for the CUPRAC and TPC were found to be significant in terms of showing the relationship between response and independent variables ( $p < 0.0001$ ). Extraction time was found as the most significant operational factor on the CUPRAC and TPC of wormwood extract; on the other hand, extraction time parameter is the most insignificant one. The predicted and experimental values were found close to each other. Folin method used in this study for the determination of TPC was used for determining the antioxidant capacity in many research. In this context, the TPC values determined in the study reflect the antioxidant capacity of the extract. The data obtained showed that the CUPRAC and TPC values showed the same response to the change of operational factors. On the other hand, the reason for TPC values are higher than CUPRAC is due to its ability to determine some phenolics which do not show antioxidant effect. As a result, the CUPRAC values are a better indicator than TPC to define the antioxidant property of the extract.

Finally, modelled and optimized MAE method in this study will be an important alternative method for the simple, cost-effective, fast, and high efficient antioxidants extraction from the wormwood in the food and pharmaceutical industry.

## ACKNOWLEDGMENTS

Author thank Istanbul University-Cerrahpasa Application & Research Center for the Measurement of Food Antioxidants for sharing its research infrastructures. Author also would like to thank "Zeytinburnu Medicinal Plant Garden" (Istanbul, Turkey) for providing him with the plant material of wormwood (*Artemisia absinthium* L.).

## REFERENCES

- Apak R, Güçlü K, Özyürek M, Karademir SE, 2004. Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 52(26):7970-7981.
- Bener M, Shen Y, Apak R, Finley JW, Xu Z, 2013. Release and degradation of anthocyanins and phenolics from blueberry pomace during thermal acid hydrolysis and dry heating. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(27):6643-6649.
- Bener M, Shen Y, Xu Z, Apak R, 2016. Changes of the anthocyanins and antioxidant properties of concord Grape (*Vitis labrusca*) pomace after acid hydrolysis. *Records of Natural Products*, 10(6):794-799.
- Canadanovic-Brunet JM, Djilas SM, Cetkovic GS, Tumbas VT, 2005. Free-radical scavenging activity of wormwood (*Artemisia absinthium* L.) extracts. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(2):265-272.
- Chen Y, Xie MY, Gong XF, 2007. Microwave-assisted extraction used for the isolation of total triterpenoid saponins from *Ganoderma atrum*. *Journal of Food Engineering*, 81(1):162-170.

- Do QD, Angkawijaya AE, Tran-Nguyen PL, Huynh LH, Soetaredjo FE, Ismadji S, Ju YH, 2014. Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatic*. *Journal of Food and Drug Analysis*, 22(3):296-302.
- Eskilsson CS, Björklund E, 2000. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 902(1):227-250.
- Hoffmann B, Herrmann K, 1982. Flavonol glycosides of mugwort (*Artemisia vulgaris*), tarragon (*Artemisia dranunculus*) and absinthe (*Artemisia absinthium*). *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung A*, 174:211-215.
- İlbay Z, Şahin S, Büyükkabasakal K, 2014. A novel approach for olive leaf extraction through ultrasound technology: Response surface methodology versus artificial neural networks. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(9):1661-1667.
- Kan Y, Chen T, Wu Y, Wu J, 2015. Antioxidant activity of polysaccharide extracted from *Ganoderma lucidum* using response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72:151-157.
- Kaufmann B, Christen P, 2002. Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction. *Phytochemical Analysis: An International Journal of Plant Chemical and Biochemical Techniques*, 13(2):105-113.
- Kinsella JE, Frankel E, German B, Kanner J, 1993. Possible mechanisms for the protective role of antioxidants in wine and plant foods. *Food Technology*, 47:85-89.
- Kordali S, Kotan R, Mavi A, Cakir A, Ala A, Yildirim A, 2005. Determination of the chemical composition and antioxidant activity of the essential oil of *Artemisia dracunculus* and of the antifungal and antibacterial activities of Turkish *Artemisia absinthium*, *A. dracunculus*, *Artemisia santonicum*, and *Artemisia spicigera* essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(24):9452-9458.
- Lachenmeier DW, Walch SG, Padosch SA, Kröner LU, 2006. Absinthe-a review." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46(5):365-377.
- Lang Q, Wai CM, 2001. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies-a practical review. *Talanta*, 53(4):771-782.
- Lopes-Lutz D, Alviano DS, Alviano CS, Kolodziejczyk PP, 2008. Screening of chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Artemisia* essential oils. *Phytochemistry*, 69(8):1732-1738.
- Mahmoudi M, Ebrahimzadeh MA, Ansaroudi F, Nabavi SF, Nabavi SM, 2009. Antidepressant and antioxidant activities of *Artemisia absinthium* L. at flowering stage. *African Journal of Biotechnology*, 8(24):7170-7175.
- Mandal V, Mohan Y, Hemalatha S, 2007. Microwave assisted extraction-an innovative and promising extraction tool for medicinal plant research. *Pharmacognosy Reviews*, 1(1):7-18.
- Naczek M, Shahidi F, 2006. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41(5):1523-1542.
- Routray W, Orsat V, 2002. Microwave-assisted extraction of flavonoids: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(2):409-424.
- Singh R, Verma PK, Singh G, 2012. Total phenolic, flavonoids and tannin contents in different extracts of *Artemisia absinthium*. *Journal of Complementary Medicine Research*, 1(2):101-104.
- Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventos RM, 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299:152-178.
- Spigno G, Tramelli L, De Faveri DM, 2007. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *Journal of Food Engineering*, 81(1):200-208.
- Stadler A, Pichler S, Horeis G, Kappe CO, 2002. Microwave-enhanced reactions under open and closed vessel conditions. A case study. *Tetrahedron*, 58(16):3177-3183.
- Şahin S, Aybastier Ö, Işık E, 2013. Optimisation of ultrasonic-assisted extraction of antioxidant compounds from *Artemisia absinthium* using response surface methodology. *Food Chemistry*, 141(2):1361-1368.

**Modeling and Optimizing of Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants and Phenolics from Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) Using Response Surface Methodology**

- Wang L, Weller CL, 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science and Technology*, 17(6):300-312.
- Wang Y, You J, Yu Y, Qu C, Zhang H, Ding L, Zhang H, Li X, 2008. Analysis of ginsenosides in Panax ginseng in high pressure microwave-assisted extraction. *Food Chemistry*, 110(1):161-167.
- Wettasinghe M, Shahidi F, 1999. Evening primrose meal: a source of natural antioxidants and scavenger of hydrogen peroxide and oxygen-derived free radicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(5):1801-1812.
- Yuan JF, Zhang ZQ, Fan ZC, Yang JX, 2008. Antioxidant effects and cytotoxicity of three purified polysaccharides from *Ligusticum chuanxiong* Hort. *Carbohydrate Polymers*, 74(4):822-827.

## 4-Amino-Tetrahidrokinolin Türevlerinin Organokatalizör Varlığında Sentezi ve Karakterizasyonu

Mustafa Zahritin KAZANCIOĞLU<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** 4-Aminotetrahidrokinolin türevleri; organo Brønsted asit katalizörü eşliğinde anilin, *N*-vinilkarbamat ve substitüe halojen içeren aldehitin bir balona konulmasıyla tek kademede sentezlendi. 3 bileşenli Povarov reaksiyonu yöntemi kullanıldı. 4 farklı 4-Aminotetrahidrokinolin türevi sentezlendi ve <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, Infrared Spektroskopisi (IR), Erime noktası (EN) ve Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi (HRMS) gibi çeşitli metotlar kullanılarak yapı karakterizasyonları yapıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Povarov reaksiyonu, tetrahidrokinolin, organokatalizör

### Synthesis and Characterization of 4-Amino-Tetrahydroquinoline Derivatives via Organocatalyst

**ABSTRACT:** 4-Aminotetrahydroquinoline derivatives were synthesized as a single step by placing the aniline, *N*-vinylcarbamate and substituted halogen containing aldehyde in the presence of organo Brønsted acid catalyst. Three-component Povarov reaction method was used. Four different 4-aminotetrahydroquinoline derivatives were synthesized and Structural characterization was performed using various methods such as <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, Infrared Spectroscopy (IR), melting point (MP) and High Resolution Mass Spectroscopy (HRMS).

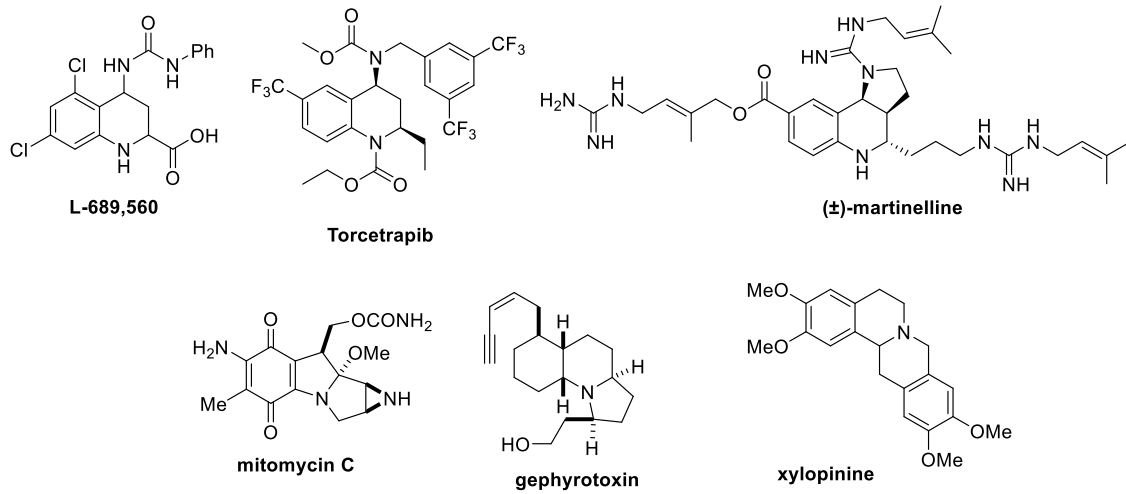
**Keywords:** Povarov reaction, tetrahydroquinoline, organocatalyst

<sup>1</sup> Mustafa Zahritin KAZANCIOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-5189-2051), Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Yusuf Şerefoğlu Sağlık Bilimleri Fakültesi, Kilis, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa Zahritin KAZANCIOĞLU, e-mail: mzkazancioglu@gmail.com

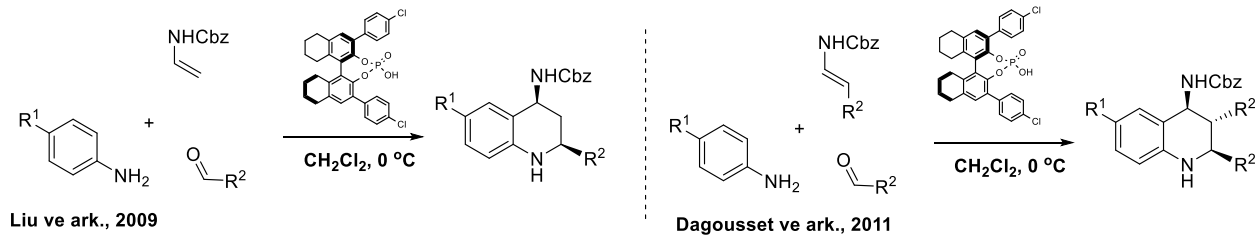
## GİRİŞ

Doğada bulunan çoğu ürünün ana iskeletini oluşturan 4-aminotetrahidrokinolin (4-ATHQ) türevleri farmasotik kimyacıların oldukça ilgisini çekmektedir (Katrutzky ve ark., 1996). Literatür verileri 4-ATHQ bileşiklerinin birçok biyoaktif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle molekül yapısında bulunan flor, klor gibi halojenlerin ve amin grubunun varlığı yapıdaki aktiviteyi artırmaktadır (Ömura ve Nakagawa, 1981; Leeson ve ark., 1992; Foster ve ark., 1992; Grimwood ark., 1992; Williamson ve ark., 1995). 4-ATHQ türevlerinin en iyi bilinenlerinden Martinella alkaloidleri antibakteriyel; Mitomycin C anti kanser; Torcetrapib bileşiği kolesterol ester transfer protein inhibitörü; L-689,560 N-metil-D-aspartat reseptör antagonist ve gephyrotoxin ise nörolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir (Witherup ve ark., 1995; Pearson ve Fang, 2000; Damon ve ark., 2006; Liu ve ark., 2009; Dagousset ve ark., 2011; Shirokane ve ark., 2014) (Şekil 1).



Şekil 1. Doğada bulunan bio-aktif bileşiklerin molekül şekilleri

4-Aminotetrahidrokinolin bileşiklerinin sentezi; anilin, alifatik veya aromatik aldehit ve *N*-vinilkarbamat'ın Lewis asit ya da Brønsted asit katalize reaksiyonu ile aynı kapta bütün bileşiklerin bir balon içerisine konulması ile tek kademe reaksiyon olarak gerçekleşmektedir. İlk olarak 2009 yılında Liu ve arkadaşları kiral Brønsted asit katalizli enantiyoseçici Povarov reaksiyonu yöntemini kullanarak (2,4-cis)-4-Amino-2-aryl(alkil)-tetrahidrokinolin türevini sentezlemeyi başarmışlardır. Yine aynı grup aynı katalizör ve aynı reaksiyon yöntemini kullanarak 2011 yılında (2,3,4-trans)-trisubstitute-4-Aminotetrahidrokinolin'in farklı türevlerini sentezlemeyi başarmıştır (Liu ve ark., 2009; Dagousset ve ark., 2011) (Şekil 2).

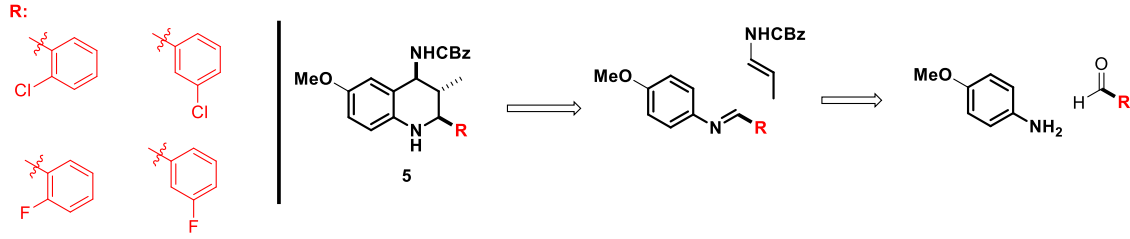


Şekil 2. Pavarov yöntemi ile 4-ATHQ türevlerinin sentezi

Bu çalışmalardan yola çıkarak yapısında holajen atomu içeren, literatürde bilinmeyen ve potansiyel biyoaktif olabilecek diastroselektif 4-ATHQ türevlerinin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen bileşikler Torcetrapib (kolesterol ester transfer protein inhibitörü), L-689,560 (N-metil-D-aspartat



reseptör antagonist) gibi yapısında flor ve klor atomları içererek ana iskelet yapıya yeni zenginlikler katmaktadır (Şekil 3).



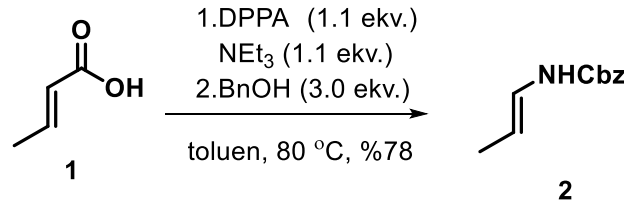
Şekil 3. 4-ATHQ türevleri için sentez basamakları

## MATERYAL VE YÖNTEM

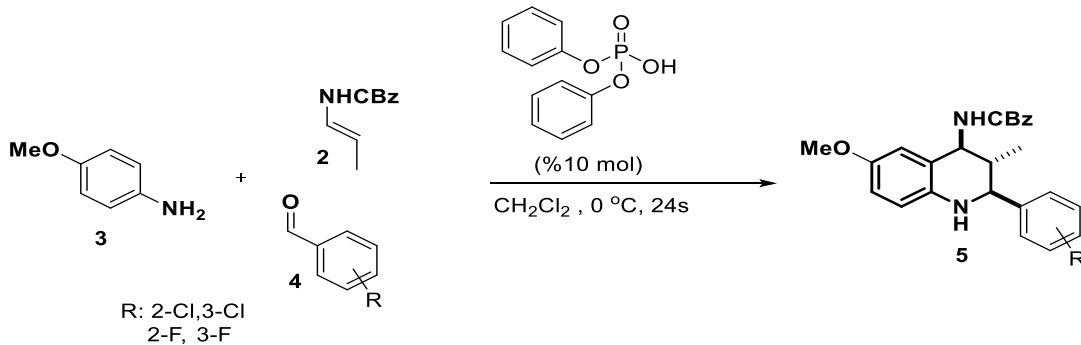
### Materyaller ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan aldehit ve anilin türevi kimyasallar çeşitli firmalardan satın alınmış ve saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları 400 (100) MHz Bruker Avance II spektrometresi ile alınmış ve internal standart olarak  $\text{SiMe}_4$  ile  $\delta$  biriminde rapor edilmiştir. Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRMS) ölçümleri Agilent 6530 Accurate-Mass QTOF (Quadrupole time-of-flight) LC/MS cihazında ESI iyon kaynağında ve pozitif modda kaydedilmiştir.

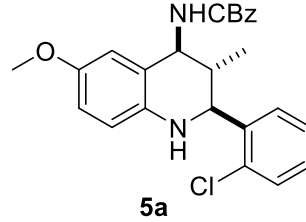
### Bileşiklerin Sentezi



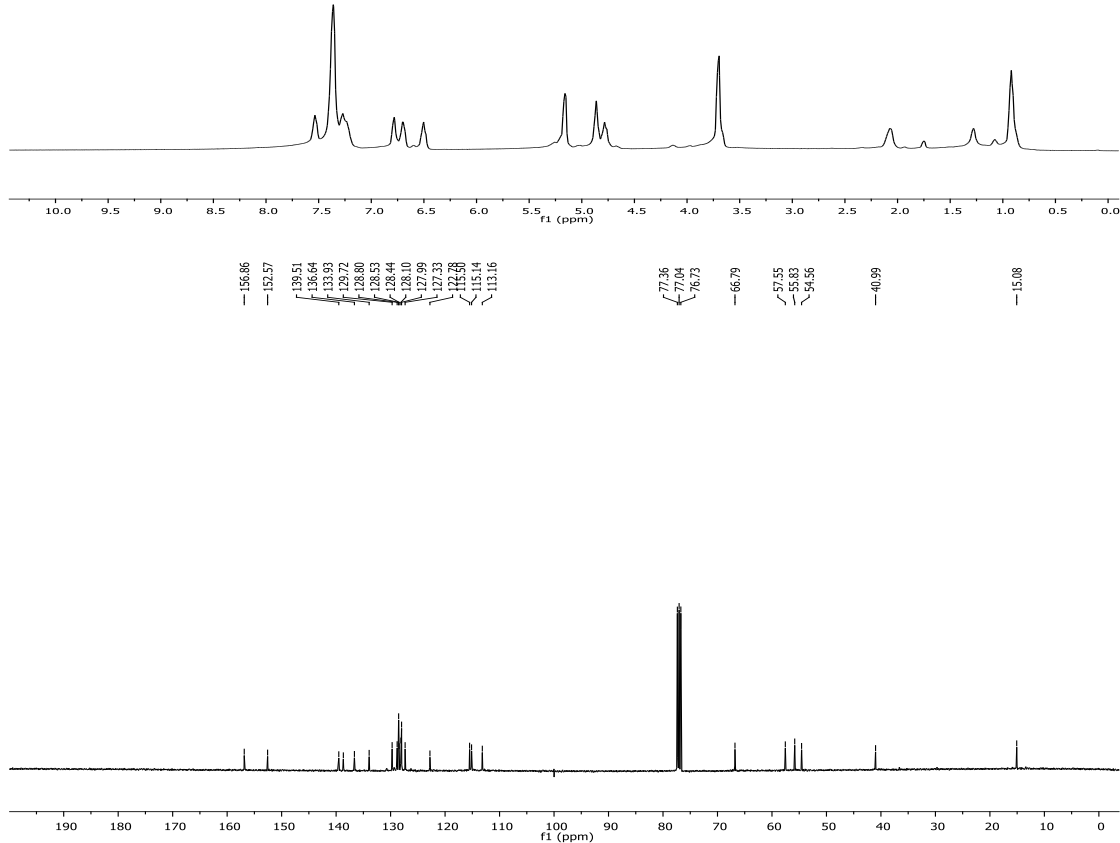
80 mL toluen içerisinde çözülmüş (E)-butenoik asit (krotonik asit, 2.0 g, 22.8 mmol) çözeltilisine difenilfosforil azit (DPPA) (5.58 mL, 25.0 mmol) ve  $\text{NEt}_3$  (3.52 mL, 25.0 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı azot gazı çıkışı bitene kadar 80 °C'de ısıtıldı (yaklaşık 3.5 saat). Karışım daha sonra oda sıcaklığına soğutulduktan sonra benzil alkol (7.10 mL, 68.3 mmol) ilave edildi. Reaksiyon 36 saat karıştırıldıktan sonra su ile sonlandırıldı. Toluene uzaklaştırıldıktan sonra su fazı hekzan ile ekstrakte edildi. Organik faz doygun tuz çözeltilisiyle yıkandı.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü düşük basınçta (10°C, 15 torr) uzaklaştırıldı. Ham karışım silika jel kolondan hekzan-etil asetat (95:5) ile yürütülerek 2 %78 verimle beyaz katı olarak elde edildi.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.36 (brs, 5H), 6.48 (t,  $J = 11.85$  Hz, 1H), 6.34 (brs, 1H), 5.14 (s, 2H), 5.01 (dt,  $J = 6.7, 13.4$  Hz, 1H), 1.65 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3H).  $R_f = 0.33$  (1:9 EtOAc/hexanes).



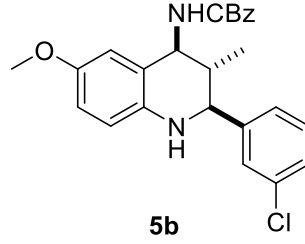
**Genel Prosedür:** Oda sıcaklığında kuru diklorometan (45 mL) içerisinde çözünmüş 4-metoksi anilin (1.096 g, 8.9 mmol) çözeltisine ilgili aldehit (8.9 mmol) ilave edildi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra, reaksiyon karışımı 0 °C'ye soğutuldu. Reaksiyon karışımına diklorometanda çözünmüş difenilfosfat katalizörü (0.89 mmol, 510 mg) ve N-karbamat (1.86 g, 9.8 mmol) ilave edildi. Karışım argon atmosferinde 0 °C'de 17 saat karıştırıldı. Ham karışım silika jel kolona yüklendi ve hekzan-etil asetat (95:5) ile yürütüldü.



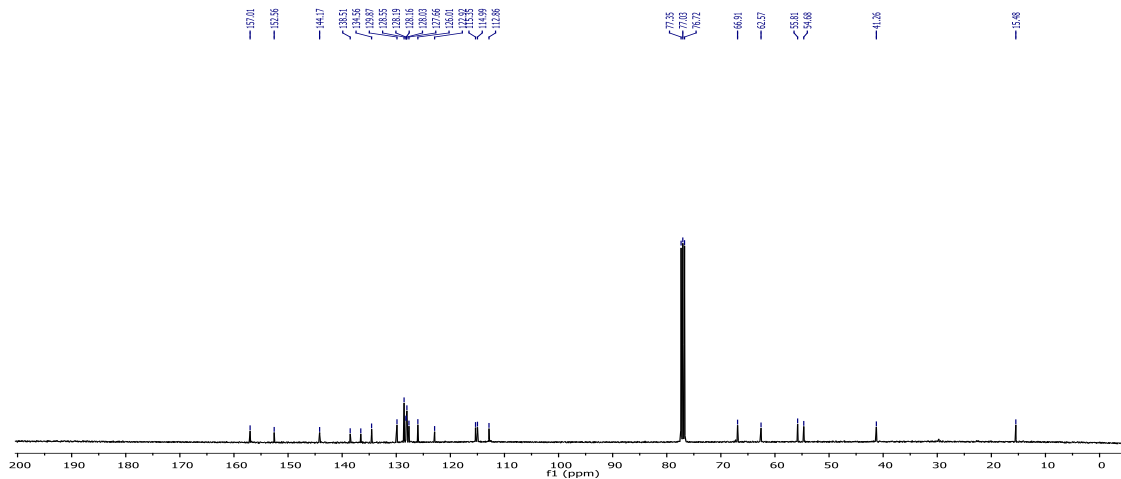
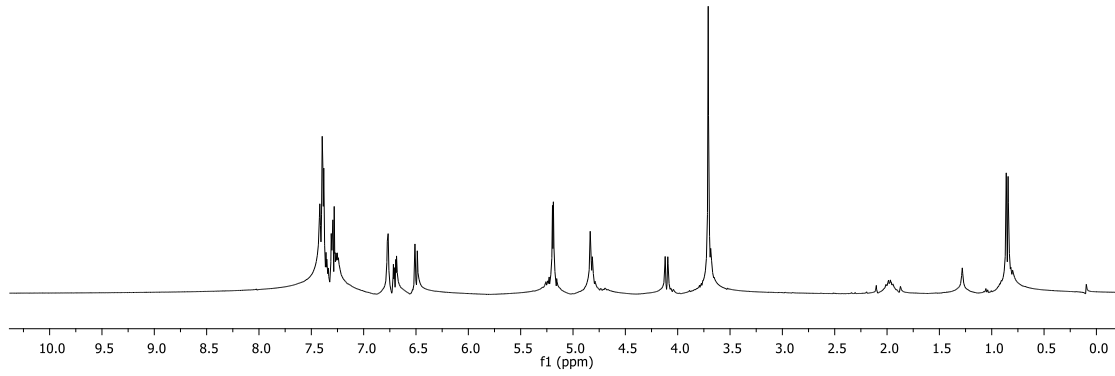
Açık sarı katı; %96 verim; E.N: 110-111 °C; Rf:0.35 (Hekzan:EtOAc: 4:1); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.90-7.10 (m, 9H), 6.90-6.66 (m, 2H), 6.50 (brs, 1H), 5.40-5.10 (m, 2H), 5.00-5.10 (m, 2H), 3.7 (s, 3H), 2.2-2.0 (m, 1H), 0.9 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.9, 152.6, 139.5, 138.7, 136.6, 133.9, 129.7, 128.8, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 127.3, 122.8, 115.5, 115.1, 113.2, 66.8, 57.5, 55.8, 54.6, 41.0, 15.1; IR (neat, cm<sup>-1</sup>) 3319, 2997, 2919, 2855, 1704, 1501, 1207, 852; HRMS (ES<sup>+</sup>) m/z hesaplanan C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([M+H]<sup>+</sup>) 419.1526 bulunan 419.1574.



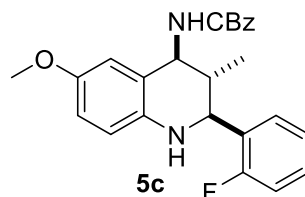
**Şekil 4.** 5a'nın <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumu



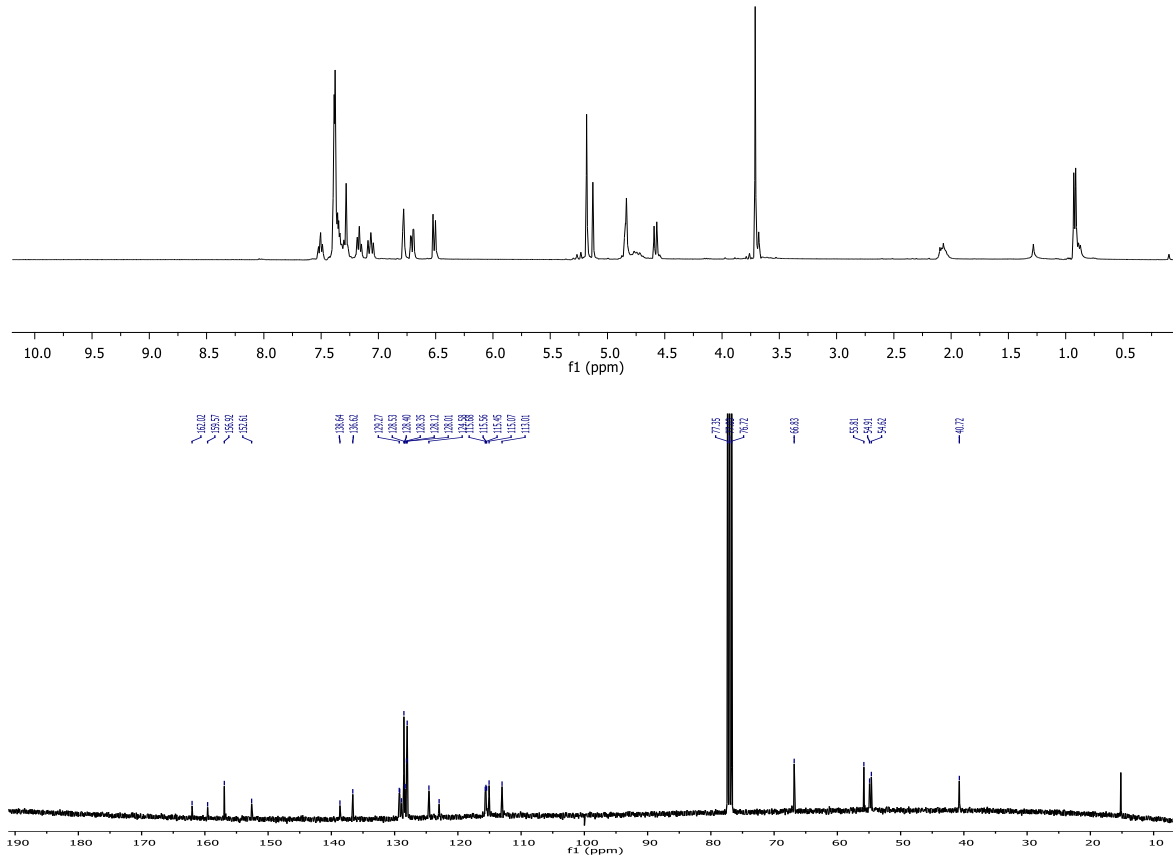
Açık sarı katı; %85 verim; E.N: 140-142 °C; Rf:0.35 (Hekzan:EtOAc: 4:1);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.38-7.33 (m, 6H), 7.34 – 7.19 (m, 3H), 6.77 (d,  $J = 3.3$  Hz, 1H), 6.70 (dd,  $J = 8.9, 3.1$  Hz, 1H), 6.50 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 5.19 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H), 4.83 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 4.11 (d,  $J = 10.0$  Hz, 2H), 3.71 (s, 3H), 2.27 – 1.71 (m, 1H), 0.85 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.0, 152.6, 144.2, 138.5, 136.6, 134.6, 129.9, 128.5, 128.2, 128.2, 128.0, 127.7, 126.0, 122.9, 115.3, 115.0, 112.9, 66.91, 62.6, 55.8, 54.7, 41.3, 15.5; IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3359, 3002, 2943, 2804, 1712, 1524, 1212, 857; HRMS ( $\text{ES}^+$ )  $m/z$  hesaplanan  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) 419.1526 bulunan 419.1556.



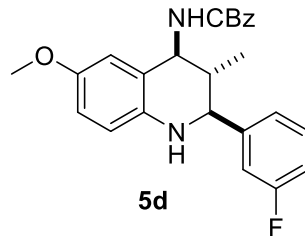
Şekil 5. 5b'nin  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Açık sarı katı; %90 verim; E.N: 141-143 °C; Rf:0.4 (Hekzan:EtOAc: 4:1);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.51 (t,  $J = 6.7$  Hz, 1H), 7.42 – 7.24 (m, 6H), 7.17 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 7.07 (t,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 6.82 – 6.73 (m, 1H), 6.71 (dd,  $J = 8.6, 2.7$  Hz, 1H), 6.51 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 5.20-5.11 (m, 2H), 4.91 – 4.66 (m, 2H), 4.58 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.14 – 1.99 (m, 1H), 0.92 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  162.0, 159.6, 156.9, 152.6, 138.6, 136.6, 129.3, 129.2, 128.9, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 124.6, 123.0, 115.7, 115.6, 115.4, 115.1, 113.0, 68.2, 57.0, 55.2, 54.7, 41.2, 16.0; IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3354, 3015, 2924, 2855, 1701, 1512, 1233, 822; HRMS ( $\text{ES}^+$ )  $m/z$  hesaplanan  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{FN}_2\text{O}_2$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) 403.1822 bulunan 403.1815.

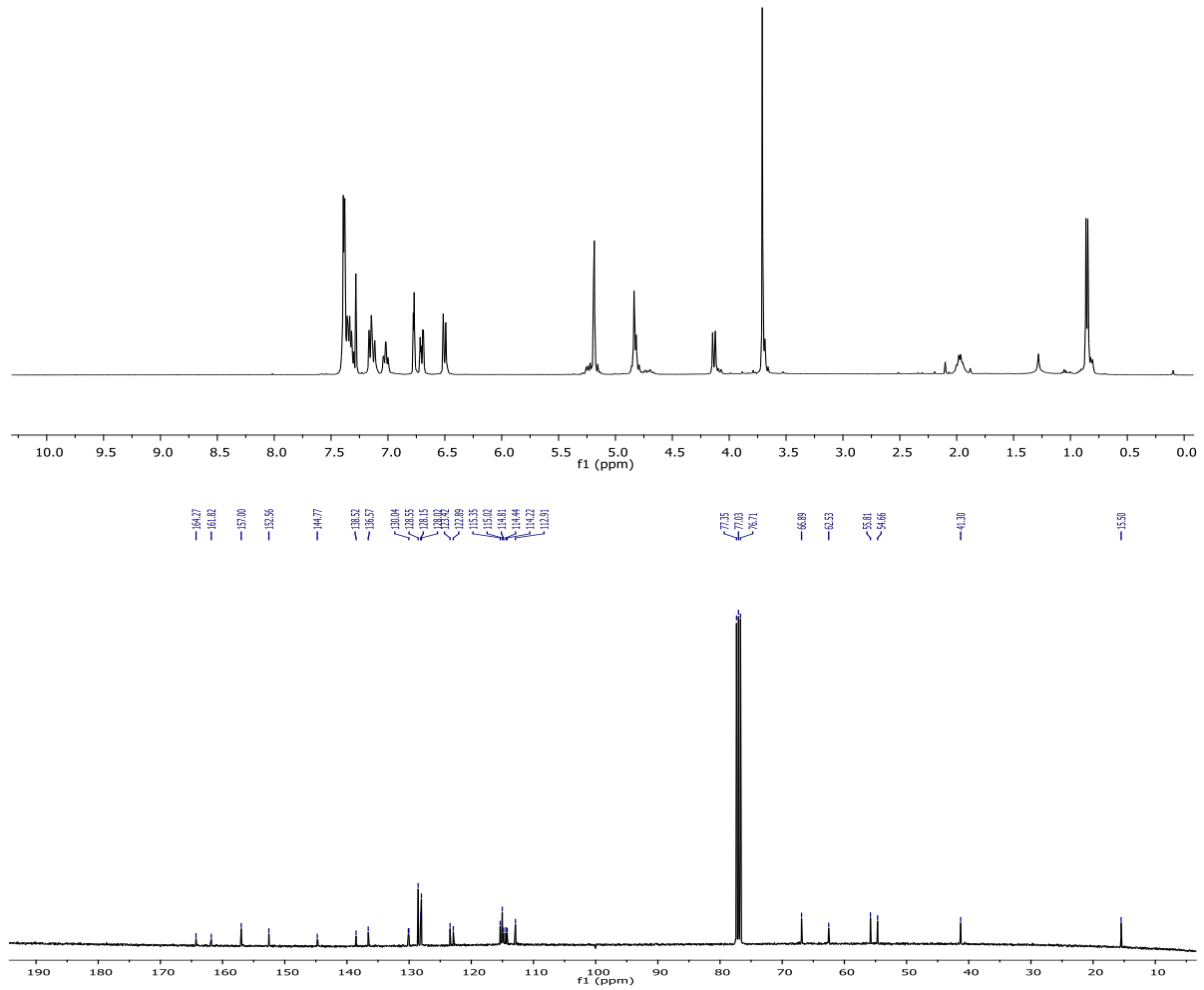


Şekil 6. 5c'nin  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Açık sarı katı; %86 verim; E.N: 129-131 °C; Rf:0.5 (Hekzan:EtOAc: 4:1);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.45 – 7.29 (m, 6H), 7.14 (t,  $J = 10.2$  Hz, 2H), 7.02 (td,  $J = 8.4, 1.9$  Hz, 1H), 6.77 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 6.70 (dd,  $J = 8.6, 2.8$  Hz, 1H), 6.50 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 5.31 – 5.12 (m, 2H), 4.91 – 4.61 (m, 2H), 4.13 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.10 – 1.85 (m, 1H), 0.86 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.3, 161.8, 157.0, 152.6, 144.8, 138.5, 136.6, 130.1, 130.0, 128.5, 128.1, 128.0, 123.4, 122.9, 115.3, 115.0, 114.8, 114.4, 114.2, 112.9, 66.9, 62.5, 55.8, 54.6, 41.3, 15.5; IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3311,

2905, 2900, 2798, 1705, 1532, 1201, 783; HRMS (ES+) m/z hesaplanan  $C_{25}H_{23}FN_2O_2$  ( $[M+H]^+$ ) 403.1822 bulunan 403.1852.

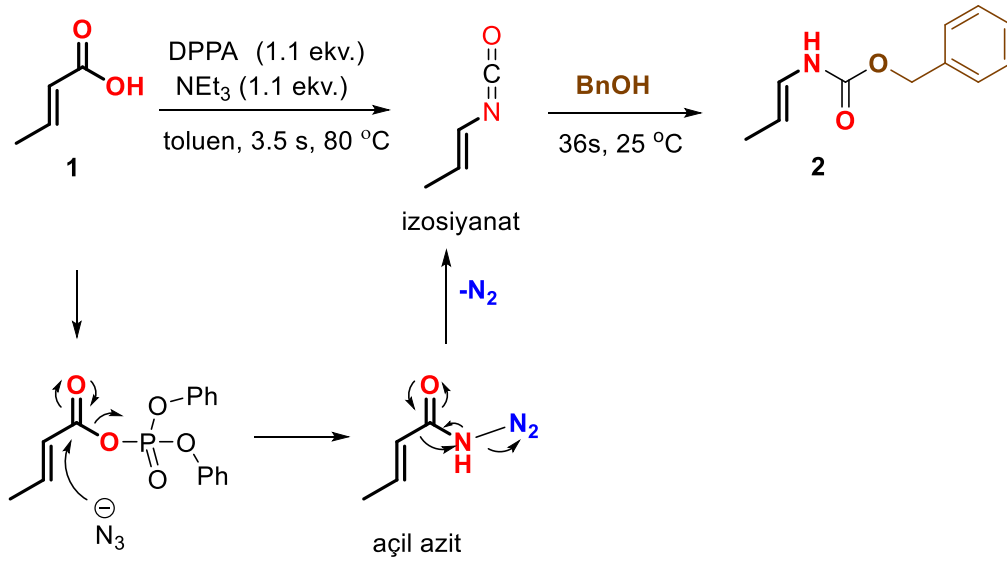


Şekil 7. 5d'nin  $^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR spektrumu

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada ilk olarak çıkış bileşiklerinden ticari olarak satılmayan *N*-vinilkarbamat'ın sentezi gerçekleştirerek başlandı. Schmidt reaksiyon yöntemi kullanılarak krotonik asit toluen içerisinde  $NEt_3$  (triethylamin) ve DPPA (difenilfosforilazit) ile yaklaşık 3.5 saat  $80\text{ }^\circ C$ 'de karıştırılarak izosiyanat oluşturuldu. Bilindiği üzere fosfor oksijen bağı oldukça kararlı ve güçlü bir bağıdır. Bu reaksiyonda difenilfosforilazit'te bulunan fosforil atomuna, krotonik asitin hidroksil grubunun atak yapması ile fosfor oksijen bağı oluşup, hem OH grubu kolay çıkan grup haline geliyor hemde ortamda nükleofil olarak azit ( $-N_3$ ) grubu oluşturulmaktadır. Azit grubunun karbonil grubuna atak yapması sonucu ortamda açil azit bileşiği oluşmaktadır. Açil azit; molekül içi düzenlenme reaksiyonu sonucunda yapıdan azot gazı çıkarak izosiyanatı oluşturmaktadır. Daha sonra reaksiyon ortamında oluşan izosiyanat üzerine benzil alkol ilave edilerek *N*-vinilkarbamat **2** %78 verimde elde edildi (Şekil 8).



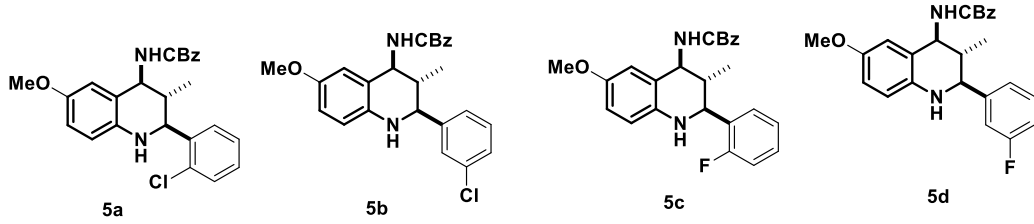
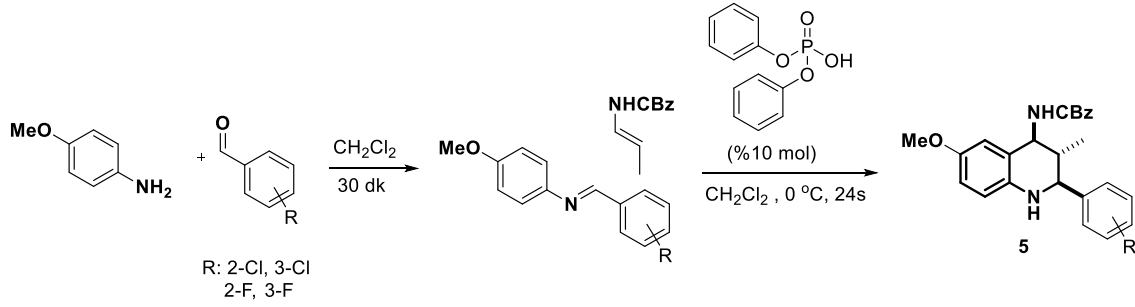


Şekil 8. Krotonik asit **1**'in DPPA (difenilfosforilazit) ile reaksiyonundan *N*-vinilkarbamat **2**'in sentezi

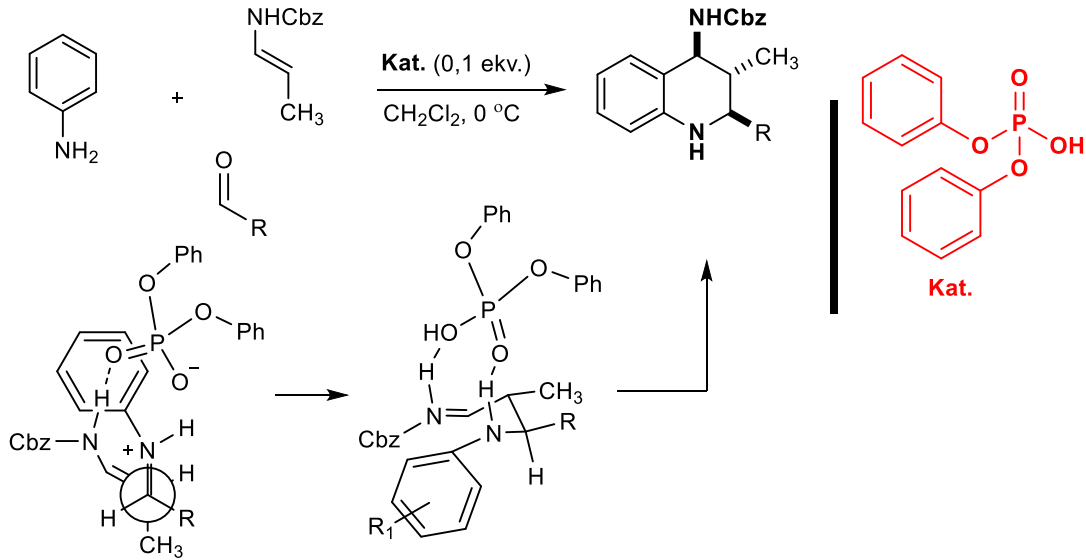
Literatüre bakıldığında Pavarov reaksiyonlarında, inorganik veya organik çok sayıda Brønsted asit katalizörü kullanıldığı görülmektedir. İnorganik katalizör olarak SnCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, BiCl<sub>3</sub>, LiCl, BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O, SbCl<sub>3</sub>, Ln(OTf)<sub>3</sub>, gibi çok sayıda tuz literatürlerde kullanılmaktadır (Kohayashi ve ark., 1995, Sokamisa ve ark., 2006, Smith ve ark., 2010, Kouznetsov ve ark., 2012, Dibble ve ark., 2015). Fakat inorganik katalizörler kullanıldığı zaman, metal kalıntıları yeni sentezlenen bileşiklerden yeteri kadar arındırılmadığı için, biyoaktif bileşiklerin sentezi ve geliştirilmesinde bu katalizörler tercih edilmemektedir. Bu nedenle organokatalizörler, ilaç sanayisinde daha çok tercih edilmektedir. Organokatalizörlerin en önemli diğer bir avantajı ise sentez basamağında organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünün, iyonik yapıdaki katalizörlerden daha yüksek olmasıdır. Buda reaksiyonlarda çözünürlük problemini ortadan kaldırmaktadır (Dagousset ve ark., 2009, Liu ve ark., 2009; Dagousset ve ark., 2011; Shi ve ark., 2012).

Povarov reaksiyonu aynı kap içerisinde 4-metoksianilin, haloaldehit ve *N*-vinilkarbamat'ın Brønsted asit katalize reaksiyonu sonucu tek kademe olarak oluşmaktadır. Yapılan bu çalışmada organokatalizör olarak iyi çözünürlüğe sahip olan difenilfosfat %10 ekuvalent olarak seçildi. 4-aminotetrahidrokinolin türevlerinin sentezi için kuru metilen klorür çözeltisi kullanıldı. Reaksiyon, azot atmosferinde inert reaksiyon şartlarında gerçekleştirildi. Öncelikli olarak kuru bir balon içerisine 4-metoksianilin ilave edilip metilen klorürde çözüldü. Daha sonra ilgili aldehit reaksiyon ortamına ilave edilerek 30 dakika bekletildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon 0 °C'ye soğutuldu ve sırasıyla reaksiyon ortamına *N*-vinilkarbamat ve difenilfosfat ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında yaklaşık olarak 24 saat karıştırıldı. 24 saatin sonunda çözücü uzaklaştırılarak kolon kromatografisi kullanılarak yüksek verimlerle %85-96 4-aminotetrahidrokinolin türevleri **5a**, **5b**, **5c** ve **5d** elde edildi (Şekil 9).

Sentezlenmiş olan 4-aminotetrahidrokinolin türevlerine bakıldığında 3 tane kiral merkez görülmektedir. 2<sup>n</sup> formülüne göre 3 kiral merkezi bulunan bileşiklerde 2<sup>3</sup>=8 tane diastereomer oluşması gerekmektedir. Bu yöntemle ise kullanılan katalizör sayesinde tek diastereomer oluşmaktadır. Reaksiyon mekanizması incelendiğinde, Povarov reaksiyonlarında difenilfosfat katalizörleri kullanıldığı zaman diastereoselektivitenin yüksek olduğu, enantioselektivitenin ise olmadığı görülmektedir. Bu bilgi çeşitli literatürlerde doğrulanmaktadır (Dagousset ve ark., 2009; Dagousset ve ark., 2011; Shi ve ark., 2012) (Şekil 10).



Şekil 9. 4-aminotetrahidrokinolin türevleri 5a, 5b, 5c ve 5d bileşiklerinin sentezleri



Şekil 10. Povarov reaksiyonlarında kullanılan difenilfosfat'ın reaksiyon mekanizması

## SONUÇ

Sonuç olarak, literatürde bilinmeyen ve biyoaktivite gösterme potansiyeli yüksek olan; çeşitli pozisyonlarında halojen grubu taşıyan, 4 yeni 4-aminotetrahidrokinolin türevinin sentezi Povarov reaksiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve literatüre kazandırılmıştır. 4-ATHQ bileşikleri organokatalizör difenilfosfat varlığında %96 gibi oldukça yüksek verimlere kadar ulaşılmış ve diastereoselektif olarak elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapı karakterizasyonları  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR, Erime noktası ve yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRMS) yöntemleri kullanılarak yapıldı.

## TEŞEKKÜR

Makalenin sentez kısmı Kilis 7 Aralık Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Dagousset G, Zhu J, Masson G, 2011. Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed Enantioselective Three-Component Povarov Reaction Using Enecarbamates as Dienophiles: Highly Diastereo- and Enantioselective Synthesis of Substituted 4-Amino-tetrahydroquinolines. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (37): 14804-14813.
- Dagousset G, Drouet F, Masson G, Zhu J, 2009. Chiral Brønsted Acid-Catalyzed Enantioselective Multicomponent Mannich Reaction: Synthesis of anti-1,3-Diamines Using Enecarbamates as Nucleophiles. *Organic Letters*, 11 (23): 5546-5549.
- Damon DB, Dugger RW, Hubbs SE, Scott JM, Scott RW, 2006. Asymmetric Synthesis of the Cholesteryl Ester Transfer Protein Inhibitor Torcetrapib. *Organic Process Research & Development*, 10, 472.
- Dibble DJ, Umerani MJ, Mazaheripour A, Park YS, Ziller JW, Gorodetsky AA, 2015. An Aza-Diels–Alder Route to Polyquinolines. *Macromolecules*, 48 (3): 557-561.
- Foster AC, Kemp JA, Leeson PD, Grimwood S, Donald AE, Marshall GI, Priestley T, Smith JD, Carling RW, 1992. Kynurenic Acid Analogues with Improved Affinity and Selectivity for the Glycine Site on the N-Methyl-D-Aspartate Receptor from Rat Brain. *Molecular Pharmacology*, 41 (5): 914-922.
- Grimwood S, Moseby AM, Carling RW, Leeson PD, Foster AC, 1992. Characterization of the Binding of [3H]L-689,560, an Antagonist for the Glycine Site on the N-methyl-D-Aspartate Receptor, to Rat Brain Membranes. *Molecular Pharmacology*, 41 (5): 923-930.
- Katritzky AR, Rachwal S, Rachwal B, 1996. Recent Progress in the Synthesis of 1,2,3,4-Tetrahydroquinolines. *Tetrahedron*, 52 (48): 15031-15070.
- Kohayashi S, Ishitani H, Nagayama S, 1995. Ln(OTf)<sub>3</sub>- or Sc(OTf)<sub>3</sub>-Catalyzed Three Components Coupling Reactions between Aldehydes, Amines, and Dienes or Alkenes. Efficient Syntheses of Pyridine and Quinoline Derivatives. *Chemistry Letters*, 24 (6): 423-424.
- Kouznetsov VV, Meléndez Gómez CM, Rojas Ruiz FA, del Olmo E, 2012. Simple Entry to New 2-alkyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline and 2,3-dialkylquinoline derivatives using BiCl<sub>3</sub>-catalyzed three Component Reactions of Anilines and Aliphatic Aldehydes in the Presence (or lack) of N-vinyl Amides. *Tetrahedron Letters*, 53 (25): 3115-3118.
- Leeson PD, Carling RW, Moore KW, Moseley AM, Smith JD, Stevenson G, Chan T, Baker R, Foster AC, Grimwood S, Kemp JA, Marshall GR, Hoogsteen K, 1992. 4-Amido-2-carboxytetrahydroquinolines Structure-Activity Relationships for Antagonism at the Glycine Site of the NMDA Receptor. *Journal of Medicinal Chemistry*, 35 (11): 1954-1968.
- Liu H, Dagousset G, Masson G, Retailleau P, Zhu J, 2009. Chiral Brønsted Acid-Catalyzed Enantioselective Three-Component Povarov Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (13): 4598-4599.
- Ōmura S, Nakagawa A, 1981. Structure of Virantmycin, a Novel Antiviral Antibiotic. *Tetrahedron Letters*. 22 (23): 2199-2202.
- Pearson WH, Fang WK, 2000. Synthesis of Benzo-Fused 1-Azabicyclo[m.n.0]alkanes via the Schmidt Reaction: A Formal Synthesis of Gephyrotoxin. *The Journal of Organic Chemistry*, 65 (21): 7158-7174.
- Shi F, Xing GJ, Tao ZL, Luo SW, Tu SJ, Gong LZ, 2012. An Asymmetric Organocatalytic Povarov Reaction with 2-Hydroxystyrenes. *The Journal of Organic Chemistry*, 77 (12): 6970-6979.
- Shirokane K, Wada T, Yoritata M, Minamikawa R, Takayama N, Sato T, Chida N, 2014. Total Synthesis of (±)-Gephyrotoxin by Amide-Selective Reductive Nucleophilic Addition. *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2): 512-516.
- Smith CD, Gavrilyuk JI, Lough AJ, Batey RA, 2010. Lewis Acid Catalyzed Three-Component Hetero-Diels–Alder (Povarov) Reaction of N-Arylimines with Strained Norbornene-Derived Dienophiles. *The Journal of Organic Chemistry*, 75 (3): 702-715.
- Williamson NM, March DR, Ward AD, 1995. An Improved Synthesis of 2,2-disubstituted-1,2-dihydroquinolines and Their Conversion to 3-chloro-2,2-disubstituted-tetrahydroquinolines *Tetrahedron Letters*, 36 (42): 7721-7724.
- Witherup KM, Ransom RW, Graham AC, Bernard AM, Salvatore MJ, Lumma WC, Anderson PS, Pitzenberger SM, Varga SL, 1995. Martinelline and Martinellic Acid, Novel G-Protein Linked Receptor Antagonists from the Tropical Plant *Martinella iquitosensis* (Bignoniaceae) *Journal of the American Chemical Society*, 117 (25): 6682-6685.

## Comparison of Total Phenolic Contents and Antioxidant Activities of Different Parts of the Endemic Plant *Geranium ibericum* subsp. *jubatum*

Emriye AY<sup>1\*</sup>, Erhan Seyhan GEZEN<sup>1</sup>, Rena HÜSEYİNOĞLU<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** This paper includes the results of the first study on the phenolic content and antioxidant capacity of endemic species *Geranium ibericum* subsp. *jubatum* found in Turkey. In this study, the methanol extracts of different parts (leaf, stem, flower, and root) of the *Geranium ibericum* subsp. *jubatum* exhibited different free radical scavenging activity, total phenolic content, and antioxidant activity. The synthetic antioxidant BHT and the natural antioxidant  $\alpha$ -tocopherol were evaluated as a positive control and compared with methanol extracts of the plant parts. There was a positive correlation between the total phenolic content and the free radical scavenging activity in different parts of *Geranium ibericum*. It has been found that the highest phenolic content and antioxidant activity were found in the roots. The total phenolic content and antioxidant activity (ABTS, DPPH) showed statistically significant differences among the different parts of the *G. ibericum* subsp. *jubatum* ( $p < 0.05$ ).

**Keyword:** *Geranium ibericum* subsp. *jubatum*, ABTS, DPPH, antioxidant activity, total phenolic content.

### Endemik Tür *Geranium ibericum* subsp. *jubatum*'un Farklı Kısımlarının Toplam Fenolik İçerikleri ve Antioksidan Aktivitelerinin Karşılaştırılması

**ÖZET:** Bu çalışma, endemik tür *Geranium ibericum* subsp. *jubatum*'un fenolik içeriği ve antioksidan kapasitesi üzerine yapılmış ilk çalışmanın sonuçlarını içermektedir. Çalışmada, Türkiye için endemik tür olan *G.ibericum* subsp. *jubatum*'un farklı kısımlarının (yaprak, gövde, çiçek ve kök) metanol özütlerinin toplam fenolik içerikleri ve toplam antioksidan aktiviteleri belirlenmiş ve karşılaştırma yapılmıştır. *G. ibericum* subsp. *jubatum*'un farklı kısımlarına ait metanol özütlerinin antioksidan kapasiteleri sentetik bir antioksidan olan BHT ve doğal bir antioksidan olan  $\alpha$ -tokoferol ile karşılaştırılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Toplam fenolik içerik ile toplam antioksidan kapasiteleri arasında pozitif bir ilişki bulunmaktadır. En yüksek fenolik içerik ve antioksidan kapasitesinin kök kısmının metanol özütüne ait olduğu bulunmuştur. Yapılan istatistiksel değerlendirmeler sonucunda *G. ibericum* subsp. *jubatum*'un farklı kısımları arasında toplam fenolik içerik ve toplam antioksidan aktiviteleri (DPPH, ABTS) yönünden önemli farklılıklar görülmüştür ( $p < 0.05$ ).

**Anahtar Kelimeler:** *Geranium ibericum* subsp. *jubatum*, ABTS, DPPH, antioksidan aktivitesi, toplam fenolik içerik.

<sup>1</sup> Emriye AY (Orcid ID: 0000-0003-4611-7530), Erhan Seyhan GEZEN (Orcid ID: 0000-0003-0613-7289), Rena HÜSEYİNOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-5254-9164), Giresun University, Şebinkarahisar School of Applied Science, 28400 Giresun, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Emriye AY, e-mail: emriyeay@gmail.com

Bu çalışma Erhan Seyhan GEZEN'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## INTRODUCTION

The compounds found in the biological systems are divided into two broad sections: primary and secondary. Primary metabolites are chemical compounds such as carbohydrates, amino acids, proteins, and fats which are involved in the growth and development of the cell. Secondary metabolites help plants to overcome environmental challenges of survival and interaction to defeat their rivals and fend off pathogens (Ahmed et al., 2017; Siddiqui et al., 2017). These compounds protect plants, fruits, and vegetables from oxidative damage and have been used as antioxidants by people. Antioxidants protect cells against the effects of harmful free radicals (Mahdi-Pour et al., 2012; Kasangana et al., 2015).

Antioxidants are inhibitor of the process of oxidation, even at relatively small concentration and thus have diverse physiological role in the body (Kumar, 2011). There are scientific studies showing that the imbalance between excessive free radical production and antioxidant defenses in the human body may lead to the occurrence of diseases such as cancer, aging, inflammatory disorders, strokes, and diabetes. Many studies have shown that antioxidants may play an important role in preventing diseases caused by free radicals (Dai and Mumper, 2010).

The majority of the antioxidants found in foods are phenolic compounds. It is also known that antioxidants are added to foods in order to prevent off-flavors, off-odors and discolorations. Most antioxidants added to foods such as Butylated Hydroxyanisole (BHA), Butylated Hydroxytoluene (BHT), and Propyl Gallate (PG) are synthetic. Some studies revealed toxic effects of synthetic antioxidants (Kulisic et al., 2004). For this reason, researchers began to intensify their studies on plant based natural antioxidants (Aksoy et al., 2013).

An interest in functional foods and nutraceuticals has been increased day by day. The interest in functional foods and nutraceuticals requires new and healthy antioxidants produced from natural sources. The first techniques used to detect antioxidant compounds in plants are the screening of phytochemicals (Do et al., 2014).

There are many techniques used to isolate antioxidants from plants, such as soxhlet extraction, maceration, supercritical fluid extraction, subcritical water extraction, and ultrasound assisted extraction. In addition, the extraction efficiency and antioxidant activity depend not only on the method used, but also on the solvent used in the extraction (Azwanida, 2015). Polar solvents such as water, ethanol, methanol, acetone, and ethyl acetate are frequently used to extract polyphenols from plant parts. Methanol has been found to be effective in obtaining low molecular weight polyphenols. Also, the water-acetone mixture was found to be effective in obtaining high molecular weight flavanols. Phenolic compounds can be obtained from dried or fresh plants. The sample is subjected to milling before extraction to make it homogenous. The choice of the drying method is determined to affect the total phenolic content. Freeze-drying keeps the phenolic content in higher level in the plant samples compared with air drying (Mojzer et al., 2016).

The Geraniaceae family is 15-40 cm in length, with a long and soft hairy body. It is known that *Geranium* L. genus is the largest of the Geraniaceae family. Some species of this genus are used as medicinal plants in traditional medicine, and some species are used for tanning and dyeing (Serkedjieva, 1996; Kahriman et al., 2010; Zeljković et al., 2017). The chemical content of the genus *Geranium* spp. was investigated and it was found that the flavonoids and phenolic acids were clearly dominant (Harborne and Williams, 2002).



*Geranium ibericum* subsp. *jubatum* which endemic to Turkey is cultivated the North-West and North-East from Turkey to the Caucasus and Iran. It is known as turnagagas among local people (Hüseyinoğlu et al., 2017).

Although there are many studies on the chemical content of other geranium species (Leucusta et al., 2005), no studies have been done with regard to the chemical content of the *Geranium ibericum* subsp. *jubatum*. This work represents the first analysis of the phenolic contents and antioxidant activities of this endemic species.

In this study, the total phenolic content and antioxidant capacity of the different parts of the endemic *G. ibericum* subsp. *jubatum* samples obtained by methanol extraction were evaluated.

## MATERIALS AND METHODS

### Plant Material

*Geranium ibericum* subsp. *jubatum* samples were collected from Eğribel Pass, Giresun-Turkey on June 2018 (40° 27' 59" 38° 41' 55" 2509.53m ) and stored at the Department of Biology, Ondokuz Mayıs University, Samsun.

### Chemicals

Foline-Ciocalteu reagent (FCR), methanol and ethanol were obtained from Merck (Darmstadt, Germany), sodium carbonate anhydrous, gallic acid, DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), ABTS (2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiaziline-6-sulfonate) and BHT (Butylated Hydroxytoluene) and  $\alpha$ -tocopherol were purchased from Sigma-Aldrich GmbH (Sternheim, Germany)  $K_2S_2O_8$  (potassium persulfate) was purchased from Carlo Erba.

### Preparation of Extracts of Plant Parts

Flower, leaf, stem and root of the plant samples were separated, cleaned and dried in a hot-air oven at 40 °C for 48 h. MeOH was used as the solvent for the soxhlet extraction process. For soxhlet extraction, 10 g samples (leaf, stem, flower and root) of different plant sections were milled in the blender and placed in the soxhlet cartridge and 250 mL MeOH was added to the apparatus and the system was operated. After this process, the solvent mixture was filtered through and then the solvent was removed by evaporator at 40 °C, 175 mbar. The extract was stored for further analysis (Chou et al., 2009; Proestos et al., 2013; Arumugam et al., 2019).

### Determination of Total Phenolic Compounds Content

The amount of the total phenolic compound found in the methanolic extracts of the different parts of *G. ibericum* subsp. *jubatum* was determined by Folin-Ciocalteu reagent (FCR) method. Gallic acid was used as the standard phenolic component. Gallic acid solutions were prepared at 20-40-60-80-100  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . 5 mL of each of these solutions were taken. 0.5 mL of Folin-Ciocalteu reagent and 5 mL of 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution were added to the gallic acid solution, respectively. The prepared mixture was stirred for 1 hour at room temperature in a shaker, then the absorbance of the spectrophotometer was measured at 760 nm against a blank sample of MeOH in place of the gallic acid. 0.2  $\text{mg mL}^{-1}$  stock solutions were prepared from the methanolic extracts of the different parts of *Geranium ibericum*. As in the preparation of the standard graphic, 5 mL of methanolic extract was taken into the test tubes. 0.5 mL of Folin-Ciocalteu reagent and 5 mL of 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution were added, respectively. After mixing of the mixtures in the shaker for 1 hour, the readings of the absorbances against the blank solution at 760 nm were carried out. The results were expressed as mg gallic acid/g dried sample (dry weight: dw) (Kähkönen et al., 1999; Gezen, 2018).

### Determination of Antioxidant Activity Using the 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) Radical Scavenging Activity Method

DPPH free radical scavenging activity was performed according to the method of Zhang et al. (Zhang et al., 2009). BHT and  $\alpha$ -tocopherol were used as standard. 1 mM DPPH solution was used for analysis. The methanolic extracts of plant parts solutions prepared at 20-40-60-80-100-120-140  $\mu\text{g mL}^{-1}$  were transferred to the test tubes with a total volume of 4 mL. 1 mL of a DPPH solution was added. The mixture was stirred for 30 minutes at room temperature in a shaker and readings of absorbances against the blank solution containing MeOH instead of extract solution at 517 nm in spectrophotometer were performed. Each assay was carried out in triplicate. The percentage of the inhibition of DPPH radical was calculated using the following **formula 1**:

$$\% \text{ Inhibition} = [(A_{\text{control}} - A_{\text{test}}) / A_{\text{control}}] \times 100 \quad (\text{Formula 1.})$$

$A_{\text{control}}$ : The absorbance value of the control value without extract sample.

$A_{\text{test}}$ : Absorbance value of sample that contains extract.

Antioxidant activities of test compounds or extracts were expressed as  $\text{IC}_{50}$ , defined as the concentration of the test material required to decrease the initial DPPH concentration by 50% (Erkan et al., 2008; El-Hashash et al., 2010; Akar et al., 2017).

### Determination of Antioxidant Activity Using the ABTS Free Radical Scavenging Method

ABTS free radical scavenging activity was performed according to the method of Re et al. (Re et al., 1999). BHT and  $\alpha$ -toc were used as standard. 7 mM ABTS stock solution was used for analysis. The methanolic extracts of plant parts solutions prepared at 20-40-60-80-100-120-140  $\mu\text{g mL}^{-1}$  were transferred to the test tubes with a total volume of 4 mL. 1 mL of a ABTS solution was added. The mixture was stirred for 30 minutes at room temperature in a shaker and readings of the absorbances against the blank solution using MeOH instead of sample at 734 nm in spectrophotometer were performed. The percentage of inhibition of  $\text{ABTS}^{+\cdot}$  was calculated using the following **formula 1**:

$$\% \text{ Inhibition} = [(A_{\text{control}} - A_{\text{test}}) / A_{\text{control}}] \times 100 \quad (\text{Formula 1.})$$

$A_{\text{control}}$ : The absorbance value of the control without extract sample.

$A_{\text{test}}$ : Absorbance value of the sample with extract.

Antioxidant activities of test compounds or extracts were expressed as  $\text{IC}_{50}$ , defined as the concentration of the test material required to cause a 50% decrease in initial  $\text{ABTS}^{+\cdot}$  concentration.

### Statistical Analysis

The experiments were carried out in triplicate and results are given as the mean  $\pm$  standard deviation. Statistical analyses were conducted with SPSS 22.0 version (IBM Corp. 2013). The differences among plant parts for total phenolic contents DPPH and ABTS free radical scavenging activities ( $\text{IC}_{50}$ ) capacity were determined by one-way ANOVA test.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Total Phenolic Content

The amount of the total phenolic compound in the plant extracts was calculated as the Gallic acid equivalent (GAE) with the formula obtained from the standard graph ( $R^2$ : 0.9996). The Gallic acid standard graphic prepared for this purpose is shown in Figure 1.

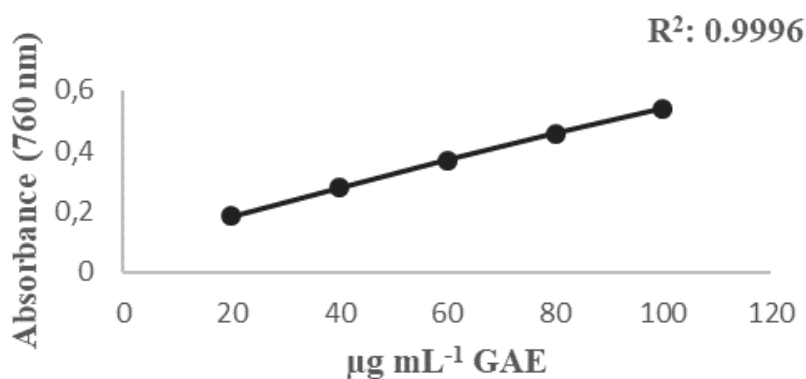


Figure 1: Standard curve of Gallic acid

The Gallic acid equivalents of *G. ibericum* subsp. *jubatum* parts extracts prepared by soxhlet extraction to determine the total phenolic content are shown below in Table 1. The highest phenolic content was observed for the root with  $229.09 \pm 0.40$  mg GAE g<sup>-1</sup>dw.

Table 1. Statistically interpretation of the total phenolic contents by the one-way ANOVA test. Different letters indicate the significant differences among the parts of *G.ibericum* at a 0.05 level using Tukey's HSD test.

Plant parts	Stem	Root	Flower	Leaf
Total Phenolic Contents (mg GAE g <sup>-1</sup> dw)	98.00 ±4.78a	229.09 ±1.35c	193.84 ±0.20c	226.30 ±0.90b
Significance	0.000	0.000	0.000	0.000

According to the total phenolic results, the total phenolic content of the extracts of the four different parts were determined as follows: root>leaf>flower >stem with  $229.09 \pm 0.40$ ,  $226.38 \pm 1.25$ ,  $193.96 \pm 0.80$ ,  $100.72 \pm 1.44$  mg GAE g<sup>-1</sup>dw respectively (Table 1).

### Free Radical Scavenging Activity

The results of the DPPH and ABTS radical scavenging activity values were converted to IC<sub>50</sub> and then evaluated (Figure 2.) (El-Hashash et al., 2010; Akar et al., 2017).

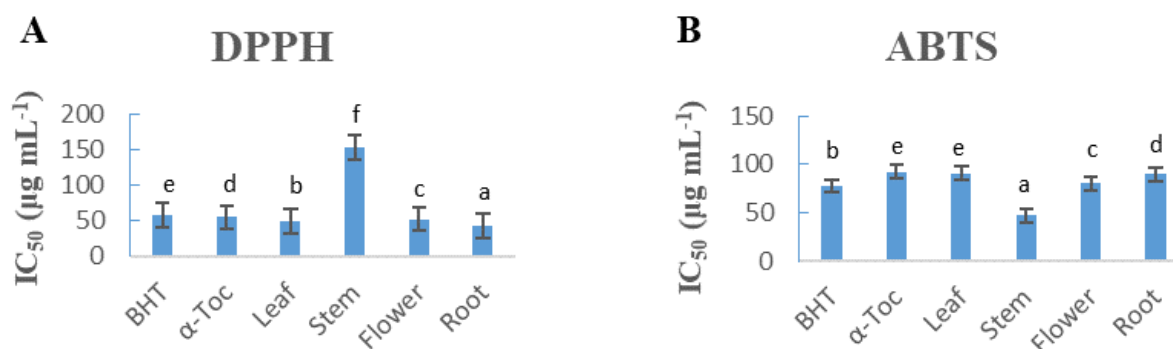


Figure 2. A-) Comparison of DPPH free radical scavenging activities (IC<sub>50</sub>) of different parts of *G.ibericum* with BHT and  $\alpha$ -tocopherol. B-) Comparison of ABTS free radical scavenging activities (IC<sub>50</sub>) of different parts of *G. ibericum* with BHT and  $\alpha$ -tocopherol

**Comparison of Total Phenolic Contents and Antioxidant Activities of Different Parts of The Endemic Plant  
*Geranium ibericum* subsp. *jubatum***

According to the Figure 2, the total antioxidant activities of the extracts of the four different parts were as follows: root>leaf >flower >stem with IC<sub>50</sub> 43.33, 49.86, 52.58 and 152.44 µg mL<sup>-1</sup>, respectively. For the DPPH analysis, when the results were evaluated, the antioxidant activities of the root, leaf, and flower parts were higher than those of the BHT and α-tocopherol (Figure 2 and Table 2).

According to the ABTS analysis, the total antioxidant capacity of the extracts of the four different parts was as follows: stem>flower>root>leaf with IC<sub>50</sub> 47.24, 80.19, 89.47, and 90.93 µg mL<sup>-1</sup>, respectively. For the ABTS analysis, the antioxidant activities of the stem and flower parts were higher than the synthetic antioxidants BHT and α-tocopherol (Figure 2 and Table 2).

**Table 2.** Free radical scavenging activity and statistically significant differences among the different parts of *G. ibericum*, α-Toc and BHT values using one-way ANOVA. Different letters indicate the significant differences among the parts of *G. ibericum* at a 0.05 level using Tukey's HSD test.

	Plant Parts				BHT	α-Toc	Significance
	Stem	Flower	Root	Leaf			
DPPH FRSA IC <sub>50</sub> (µg mL <sup>-1</sup> )	152.44±0.00f	52.02±1.06c	43.33±0.00a	49.081±0.79b	57.00±0.82e	55.00±0.48d	0.000
ABTS FRSA IC <sub>50</sub> (µg mL <sup>-1</sup> )	47.18±0.10a	80.44±0.45c	88.84±1.09d	90.58±0.60e	77.55±0.37b	92.10±0.00e	0.000

FRSA: Free Radical Scavenging Activity

The methods of ABTS and DPPH, which are used in this study, are the most popular two methods based on the colorimetric method for the determination of the antioxidant capacity of plant extracts. Different methods were used in different analysis to evaluate the total antioxidant capacity. There are differences in the antioxidant capacity of the *G. ibericum* subsp. *jubatum* extracts between the ABTS and DPPH methods. According to Shalaby and Shanab (2013), it can be said that one of the reasons is the solvent used in the extraction. As the polarity of the solvent changes, so does the content of the extract. The ABTS method has the extra flexibility in that it can be used at different pH levels (unlike DPPH, which is sensitive to acidic pH) and thus is useful when studying the effect of pH on antioxidant activity of various compounds (Shalaby and Shanab, 2013). According to this information, it can be concluded that if the extraction solvent is changed, different results will be obtained in terms of antioxidant capacity of *Geranium ibericum* parts.

In light of the results, *G. ibericum* subsp. *jubatum* has been determined to be a very high source of antioxidant (Figure 2). It was collected from 2509.53 meters at Eğribel Pass. Due to the thinning of the atmosphere as the sea level increases, the plant is exposed to more ultraviolet light and produces more antioxidants in the defense mechanism (Martz et al., 2010). There are many studies that support the increase of total phenolic content in proportion to altitude (Wang et al., 2017). In a study published by Taremi et al. in 2015, the phenolic content of extracts of *Marrubium astracanicum* L. collected from different altitude increased as the altitude increased (Taremi et al., 2015).

## CONCLUSION

It can be said that the phenolic compounds are higher in the roots than other parts, and this may be related to larger stiffness, low tissue flexibility and consequently lignification and resistance structures which constitute physical obstacles to soil pathogens (Sakihama et al., 2002; Dores et al., 2014).

The present study is the first work performed on *G. ibericum* subsp. *jubatum* to evaluate the antioxidant capacity of different parts of plant.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This paper includes some of the results of Gezen's master thesis. In order to collect endemic *G.ibericum* subsp. *jubatum* specimens, permission was obtained from The Ministry of Forestry and Water Affairs of the General Directorate of Nature Conservation and National Parks dated 03.01.2018 and numbered 72784983-488.04-3238.

## REFERENCES

- Aedo C, Garcia MA, Alarcon ML, Aldasoro JJ, Navarro C, 2005. Taxonomic Revision of *Geranium* subsect *Mediterranea* (Geraniaceae). *Systematic Botany*, 32(1): pp. 93–128.
- Ahmed E, Arshad M, Khan MZ, Amjad MS, Sadaf HM, Riaz I, Sabir S, Nabila A and Sabaoon, 2017. Secondary Metabolites and Their Multidimensional Prospective in Plant Life. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 6(2): 205-214.
- Akar Z, Küçük M, Doğan H, 2017. A new colorimetric DPPH• scavenging activity method with no need for a spectrophotometer applied on synthetic and natural antioxidants and medicinal herbs. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, Vol.32, No.1, 640-647.
- Aksoy L, Kolay E, Ağılönü Y, Arslan Z, Kargıoğlu M, 2013. Free Radical Scavenging Activity, Total Phenolic Content, Total Antioxidant Status, and Total Oxidant Status of Endemic *Thermopsis turcica*. *King Saud University Saudi Journal of Biological Sciences*, 20: 235–239.
- Aliyu BA, İbrahim AM, Musa MA, Musa OA, Kiplimo JJ. and Oyevale OA, 2013. Free Radical Scavenging and Total Antioxidant Capacity of Root Extracts of *Anchomanes difformis* Engl.(Araceae). *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, Vol. 70 No.1 pp. 115-121.
- Arumugam R, Kirkan B, Sarikurku C, 2019. Phenolic Profile, Antioxidant and Enzyme Inhibitory Potential of Methanolic Extracts From Different Parts of *Astragalus ponticus* Pall. *South African Journal of Botany*, 120: 268-273.
- Azwanida NN, 2015. A Review on the Extraction Methods Use in Medicinal Plants, Principle, Strength and Limitation. *Medicinal & Aromatic Plants*, Volume 4, Issue 3, 1000196.
- Chou H-J, Kuo J-T, and Lin E-S, 2009. Comparative Antioxidant Properties of Water Extracts from Different Parts of Beefsteak Plant (*Perilla frutescens*). *Journal of Food and Drug Analysis*, Vol. 17, No. 6, Pages 489-496.
- Dai J, and Mumper JR, 2010. Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties. *Molecules*, 15: 7313-7352.
- Do DQ, Angkawijaya EA, Tran-Nguyen PL, Huynh HL, Soetaredjo EF, Ismadji S, Ju YH, 2014. Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatica*. *Journal of food and drug analysis*, 22: 296-302.
- Dores GR R, Guimarães SF, Braga TV, Fonseca CM M, Martins PM, Ferreira TC, 2014. Phenolic compounds, flavonoids and antioxidant activity of leaves, flowers and roots of white-weed. *Horticultura Brasileira*, v. 32, n. 4, 486-490.
- El-Hashash MM, Abdel-Gawad MM, El-Sayed MM, Sabry AW, Abdel-Hameed ESS, Abdel-Lateef EES, 2010. Antioxidant properties of methanolic extracts of the leaves of seven Egyptian *Cassia* species. *Acta Pharmaceutica*, 60, 361–367.
- Erkan N, Ayrancı G, Ayrancı E, 2008. Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract, blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. *Food Chemistry*, 110: 76–82.
- Gezen SE, 2018. Determination of Antioxidant Capacities Of Some Endemic Species which spread in Alpine Region of Giresun Mountains, Giresun University, Institute of Science, Master Thesis (Printed).
- Harborne JB, Williams CA, 2002. Phytochemistry of the genus *Geranium*, in: Lis-Balchin, M. (Ed.), *Geranium and Pelargonium - The genera Geranium and Pelargonium*. Taylor & Francis, pp. 20–29, London-England.
- Hüseyinoğlu R, Yalçın E, Macar O, 2017. Flora of Alpine Grasslands of The Eğribel Pass in the Giresun Mountains (Turkey). *Biological Diversity and Conservation*, 10-1, 6-17.
- IBM Corp. 2013. Released: IBM Statistics for Windows, Version 22, Armonk, NY: IBM Corp.



**Comparison of Total Phenolic Contents and Antioxidant Activities of Different Parts of The Endemic Plant  
*Geranium ibericum* subsp. *jubatum***

- Kähkönen MP, Hopia AI, Heikki JV, Rauha JP, Pihlaja K, Kujala TS, Heinonen M, 1999. Antioxidant Activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47: 3954–3962.
- Kahriman N, Tosun G, Genç H, Yaylı N, 2010. Comparative essential oil analysis of *Geranium sylvaticum* extracted by hydrodistillation and microwave distillation. *Turkish Journal of Chemistry*, 34, 969-976.
- Kasangana BP, Haddad SP, Stevanovic T, 2015. Study of Polyphenol Content and Antioxidant Capacity of *Myrianthus arboreus* (Cecropiaceae) Root Bark Extracts. *Antioxidants*, 4: 410-426.
- Kulisic T, Radonic A, Katalinic V, Milosa M, 2004. Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil, analytical, nutritional and clinical methods. *Food Chemistry*, 85, 633–640.
- Kumar S, 2011. Free Radicals and Antioxidants: Human and Food System. *Advance in Applied Science Research*, 2 (1):129-135.
- Leucuta S, Vlase L, Gocan S, Radu L, Fodorea C, 2005. Determination of Phenolic Compounds from *Geranium sanguineum* by HPLC. *Journal of Liquid Chromatography&Related Technologies*. 28: 3109–3117.
- Mahdi-Pour B, Jothy L S, Latha YL, Chen Y, Sasidharan S, 2012. Antioxidant Activity of Methanol Extracts of Different Parts of *Lantana camara*. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2(12): 960-965.
- Martz F, Jaakola L, Julkunen-Tiitto R, Stark S, 2010. Phenolic composition and antioxidant capacity of bilberry (*Vaccinium myrtillus*) leaves in northern Europe following foliar development and along environmental gradients. *Journal of Chemical Ecology*, 36, 9: 1017-1028.
- Mojzer BE, Maša HK, Škerget M, Knez Ž, and Bren U, 2016. Polyphenols: Extraction Methods, Antioxidative Action, Bioavailability and Anticarcinogenic Effects. *Molecules*, 21: 901.
- Proestos C, Lytoudi K, Mavromelanidou KO, Zoumpoulakis P, Sinanoglou JV, 2013. Antioxidant Capacity of Selected Plant Extracts and Their Essential Oils. *Antioxidants*, 2: 11-22.
- Sakihama Y, Cohen MF, Grace SC, Yamasaki H, 2002. Plant phenolic antioxidant and prooxidant activities: phenolics-induced oxidative damage mediated by metals in plants. *Toxicology*, 177: 67-80.
- Savcı G, 2015. Anatomical, morphological and palynological characteristics of some *Geranium* l. (Geraniaceae) species which spread in Hatay, Mustafa Kemal University, Institute of Science, Master Thesis (Printed).
- Serkedjieva J, 1996. A polyphenolic extract from *Geranium sanguineum* L. inhibits influenza virus protein expression. *Phytotherapy Research*, 10: 441-443.
- Shalaby AE, and Shanab MMS, 2013. Comparison of DPPH and ABTS Assays for Determining Antioxidant Potential of water and methanol extracts of *Spirulina platensis*. *Indian Journal Geo-Marine Sciences*, Vol. 42(5): 556-564.
- Siddiqui WM, Prasad K, Bansal V, 2017. *Plant Secondary Metabolites*, Three-Volume Set. CRC Press, chapter 7.
- Taremi F, Rowshan V, Shirzadi MH, 2015. Effects of altitude on total phenolic and polyphenol content of *Marrubium astracanicum* L. Extracts. *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*, Vol., 9 (1), 113-116.
- Wang X, Pengfei L, Wang F, Fu B, He F, Zhao M, 2017. Influence of altitudinal and latitudinal variation on the composition and antioxidant activity of polyphenols in *Nicotiana tabacum* L. Leaf. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 29(5): 359-366.
- Zeljковиća Ć, Tanb K, Siljak-Yakovlevc S, and Maksimovićd M, 2017. Essential Oil Profile, Phenolic Content and Antioxidant Activity of *Geranium kikianum*. *Natural Product Communications*, Vol. 12 (2), 273-276.
- Zhang Z, Liao L, Moore J, Wu T, Wang Z, 2009. Antioxidant Phenolic Compounds From Walnut Kernels (*Juglans regia* L.). *Food Chemistry*, 113: 160-165.

#### 4-(Hetarilazoil)anilinlerin Skuaramik Asit Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Fatih EYDURAN<sup>1\*</sup>, Mine AYDOĞAN YERLİKAYA<sup>1</sup>

**ÖZET:** Çalışmada, azo grubu taşıyan skuaramik asitlerin (bileşikler 4-6) sentezleri tek-kap içerisinde gerçekleştirildi. Bileşikler 4-6'nın sentezi için önce serbest amino grubu içeren azo boyarmaddeleri (bileşikler 1-3), diazo-kenetlenme yöntemiyle elde edildi. Bu yöntemde, çıkış bileşiği 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion, metanol ortamında, metanolün skuarik asit ile tekli yerdeğiştirmesi sonucunda elde edilmiş ve izole edilmeden bileşikler 4-6'nın sentezinde kullanılmıştır. Bileşikler 4-6, elde edilen bileşikler 1-3'ün 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion arasındaki tekli yerdeğiştirme tepkimesi sonucunda tek-kap içerisinde metanol ortamında düşük verimlerle sentezlenmiştir. Bileşikler 2, 4, 5 ve 6'nın kimyasal yapıları, spektroskopik yöntemler (FTIR, NMR) ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, farklı çözelti ortamlarında bileşikler 4-6'nın UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları alınmış ve değerlendirilmiştir. Bu sentez yönteminde, bileşikler 1-3, 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion'un -OCH<sub>3</sub> grubu ile -OH grubuna göre bişelik 3 hariç seçimli yer değiştirdiği belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Azo, Skuarik asit, Spektroskopi, Skuaramik asit

#### Synthesis and Characterization of Squaramic Acid Derivatives of 4-(Hetarilazoil)anilines

**ABSTRACT:** In the study, synthesis of squaramic acids having azo group (compounds 4-6) were carried out in a one-pot. For the synthesis of compounds 4-6, firstly azo dyes bearing the free amine group (compounds 1-3) were obtained by the diazo-coupling method. In this method, the starting compound 3-hydroxy-4-methoxy-cyclobut-3-en-1,2-dione was obtained in the methanol medium as a result of the single substitution of methanol with squaric acid and used in the synthesis of compounds 4-6 without isolation. Compounds 4-6 were synthesized in a one-pot in a low yield in methanol medium as a result of single displacement reaction between compounds 1-3 and 3-hydroxy-4-methoxy-cyclobut-3-en-1,2-dione. Chemical structures of compounds 2, 4, 5, 6 were confirmed by spectroscopic methods (FTIR, NMR). In addition, UV-Vis absorption spectra of compounds 4-6 in different solutions were taken and evaluated. In this synthesis method, it was determined that compound 1 and 2 were selectively substituted with the -OCH<sub>3</sub> group of 3-hydroxy-4-methoxy-cyclobut-3-en-1,2-dione compared -OH group.

**Key words:** Azo, Squaric acid, Spectroscopy, Squaramic acid

<sup>1</sup> Fatih EYDURAN (Orcid ID: 0000-0003-0488-3691), Mine AYDOĞAN YERLİKAYA (Orcid ID: 0000-0001-8016-490X), Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Aydın, Türkiye

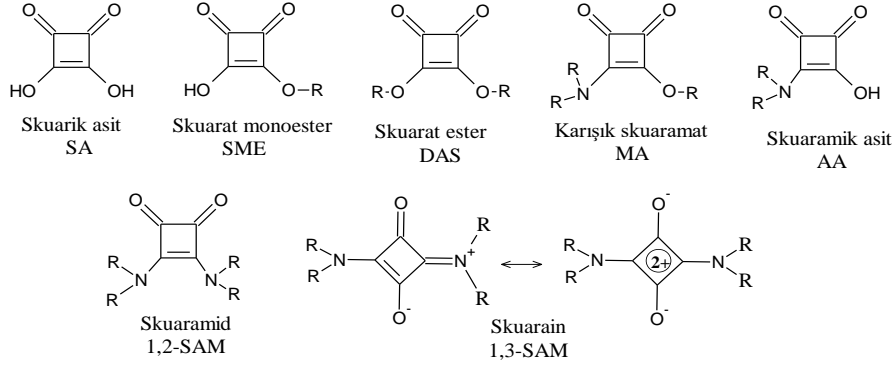
\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatih EYDURAN, e-mail: feyduran@adu.edu.tr

\* Bu çalışma Mine AYDOĞAN YERLİKAYA TERZİ'nin Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Geliş tarihi / Received: 20-03-2019  
Kabul tarihi / Accepted: 07-10-2019

## GİRİŞ

Skuarik asitin türevleri skuarat, amid, ester, karışık skuaramat ve amik asit'lerdir (Şekil 1). Bazı skuarik asit türevleri, moleküler taklitleri açısından dikkat çekmektedirler (Kitson, 2017). Karışık skuaramatlar, skuarinlerin (SAM) sentezinde ara bileşikler (Ivanovsky ve ark., 2007) olarak ve çeşitli biyolojik uygulamalarda yer aldıkları görülmektedir (Hutchings ve ark., 1998; Lim ve ark., 2003; Xu ve ark., 2005; Marin ve ark., 2007; Charton ve ark., 2008; Kumar ve ark., 2012).



Şekil 1. Skuarat türevlerinin yapıları

Skuaramik asit türevleri (Şekil 1), literatürde skuaratların diğer türevlerinden daha az incelenmiştir. Yapılarında yer alan asidik hidroksil grubu sayesinde, Skuaramik asit'lerin geçiş metalleri içeren kompleksleri hazırlanabilmiştir (López ve ark., 2013a). PTPase inhibitörünün gelişimi için bir farmakofor olarak bazı skuaramik asitler sentezlenmiş (Xie ve ark., 2004) ve bazı skuaramik asitlerden  $\text{Cu}^{2+}$  için yüksek seçicilik ve duyarlılığa sahip kemodosimetre geliştirilmiştir (Sanna ve ark., 2010). Ayrıca, skuaratların (AA veya MA) (Şelik 1) nükleotit analoglarının antiviral ve antikanser ajanlar gibi biyolojik aktif bileşikler olarak kullanılabilirliği önerilmiştir (Seio ve ark., 2005).

p-Aminoazobenzen (Bileşik 3) gibi serbest amino grubu bulunan azo-amin boyarmaddelerinin (AD) (Şekil 2) N,N-dialkil türevlerine göre literatürlerde çok daha az yer almaktadır. Fonksiyonel boyarmaddeler olarak bilinen bazı skuarainler (1,3-SAM) (Şekil 1), skuarik asit ve iki eşdeğer primer aromatik aminlerden n-butanol/benzen veya toluen karışımı içinde de elde edilmiştir (Park ve ark., 2005). Bileşik 3 ile karşılık gelen 1,3-SAM'a ait bir patent mevcuttur (Sprenger, 1971).

Skuarik asitten doğrudan skuaramik asitlerin hazırlanmasına yönelik literatürde birkaç çalışma vardır (Xie ve ark., 2004; Sanna ve ark., 2010). Bu çalışmalarda yer alan skuaramik asitler, skuarik asidin aromatik aminlerin su içinde kaynatılması veya mikrodalga kullanılarak (López ve ark., 2013b) tepkimelerinden elde edilmiştir.

Skuaramik asitler, simetrik ya da asimetrik DAS'ların (Şekil 1) tekli yerdeğiştirmesi sonucu oluşan karışık amat'ının (Şekil 1) hidrolizlenmesi yoluyla da elde edilmiştir (Ivanovsky ve ark., 2007). Bu skuaramik asitler, dietil skuarat'ın (DES) asimetrik bir DAS olan disimetrik 3-t-butoksi-4-etoksi-siklobut-3-en-1,2-dion'a (BES) dönüşümünü içeren üç aşamada hazırlanmıştır. Birinci aşamada, BES, reaksiyon ortamında THF içindeki DES'dan hazırlanır. BES'in kullanımı, amin ile ikili yerdeğiştirme tepkimesi sonucu simetrik 1,2-SAM'ların oluşumunu engellemektedir. İkinci aşamada, karışık amatlar, elde edilen BES'in etanol içerisinde anilin türevi ile tepkimesinden elde edilir ve üçüncü aşamada ise skuaramik asitler, elde edilen karışık amatlarının trifloroasetik asit gibi bir asitle hidrolizinden elde edilir (Charton ve ark., 2008).

Ayrıca, literatürde skuaramik asitlerin etanol içerisinde oda sıcaklığında bir alkil izosiyanat ve skuarik asit arasındaki reaksiyonundan sentezi de sunulmuştur (Mehrabi ve ark., 2013).

Azo boyarmaddeleri renklendiricilerin önemli bir bileşenidir. Azo boyarmaddelerin sentezinde; heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak, pirazol, indol, pirimidin, pirazon, imidazol, barbütirik asit ve piridon, hidroksil grubu içeren kinolin ve kinolonlar kullanılmaktadır (Schwander, 1981; Dawson, 1983). Azo boyarmaddelerinde kullanılan kenetlenme bileşenlerinin sayısının diazo bileşenlerinin sayısına göre azlığı, yeni kenetlenme bileşenlerinin sayısının artmasıyla giderilebilir. Diğer taraftan, reaktif azo boyarmaddeleri ise klorotriazin, sülfonik asit (Zollinger, 1990) gibi sınırlı sayıda reaktif gruplara sahiptir. Mevcut azo yapılarının özelliklerini değiştirmek amacıyla, bu azo yapılarına bazı fonksiyonel gruplar eklenebilir.

Serbest amino grubu içeren azo boyarmaddeler (AD), 2-hidroksi-3,4-dion-siklobütenil grubu ile bir skuaramik asit yapılarına dönüştürülebilir (Şekil 1). Skuarik asit, anilinler ile su içerisinde doğrudan skuaramik asitleri oluşturabilmektedir (Xie ve ark., 2004; Sanna ve ark., 2010; Lòpez ve ark., 2013b). Ancak, yaptığımız denemede su içerisindeki skuarik asit, bileşik 3 ile karşılık gelen skuaramik asidi (Bileşik 6) oluşturmamıştır. Literatürde sadece skuarik asidin metanol içinde 1,2- ve 1,3-SAM'lerin hazırlanmasına yönelik bir çalışma mevcuttur (Neuse ve Green, 1973). Skuarik asidin metanol ile tekli yerdeğiştirme ürünü olan 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion'u (MSA) olduğu bilinmektedir (Cohen ve Cohen, 1966). AD'lerden skuarik asit ile Şekil 3'de belirtilen reaktif gruba sahip yeni skuaramik asitlerin (Bileşik 4-6) (AA) sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada, bileşikler 4-6'nın elde edilmesi için önce bileşikler 1-3 (Şekil 2) hazırlanmış. Sonrasında hedeflenen bileşikler 4-6, tek-kap kullanılarak, skuarik asit ile metanol içerisinde oluşturulan 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion ve bileşikler 1-3'ün tekli yerdeğiştirme tepkimesinden elde edilmiştir. Sentezlenen bileşikler 2, 4, 5 ve 6'nın kimyasal yapıları FTIR, NMR spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Bileşikler 4-6 üzerine asit-baz etkisi UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları yoluyla ortaya konulmuştur.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Kullanılan Kimyasal Maddeler

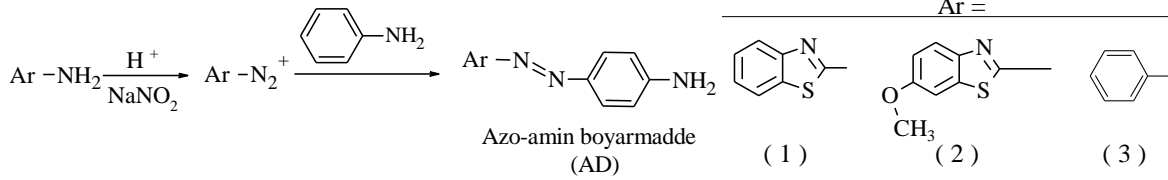
Anilin, 2-amino-1,3-benzotiyazol, 2-amino-6-metoksi-1,3-benzotiyazol, orto- $H_3PO_4$ ,  $NaNO_2$ , KOH,  $CH_3COONa$ , kloroform ve dimetilsülfoksit (DMSO) SIGMA firmasından, metanol (MTN) MERCK firmasından satın alınmış ve saflaştırılmadan kullanılmıştır. Skuarik asit, ABCR firmasından satın alınmış ve sudan tekrar kristallendirilerek kullanılmıştır. Bileşik 1 ve 3'ün (AD) (Şekil 2) sentezleri literatürde mevcuttur (Furniss ark., 1989; Sokolowska ve ark., 2007; Zadrožna ve ark., 2008). Bileşik 4-6'nın sentezlerinde; Bileşik 1 ve 3 kimyasal yapıları aydınlatılmadan, bileşik 2 ise bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatıldıktan sonra AD bileşikleri olarak kullanılmıştır. 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion (MSA) ise, bileşik 4-6'nın (AA) (Şekil 2) sentezlerinde tepkime ortamında oluşturulmuştur.

### Kullanılan Cihazlar

$^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR spektrumları VARIAN 200 MHz, FTIR spektrumları PERKIN ELMER Spektrum Two, UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları UNICAM UV2000 cihazlarında ve erime noktaları ELECTROTHERMAL 9100 ve STVART SMP30 cihazında kapiler içinde kaydedilmiştir. Absorpsiyon spektrumları, çözünürlük farklarına bağlı olarak, yaklaşık  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  M Dimetil sülfoksit (DMSO) ve metanol (MTN) çözeltileri içinde alınmıştır. Ayrıca, bileşik 4-6'nın üzerine asit ve bazın etkisini belirlemek için, bileşik 4-6'nın mentoldeki 2.5 mL çözeltilerine ayrı ayrı ve sırasıyla 0.1 mL baz (KOH, 0.1 M metanoldeki çözeltisi) ve 0.1 mL asit (HCl, 0.1 M metanoldeki çözeltisi) çözeltileri ilave edilerek spektrumları kaydedilmiştir.

### Azo-amin Boyarmaddelerin Sentezi İçin Genel Yöntem (1-3)

Çalışmada, bileşik 1-3'ün sentezinde (AD) (Şekil 2); bileşik 1 ve 3 belirtilen literatürlere göre sentezlenmiştir (Furniss ark., 1989; Sokolowska ve ark., 2007; Zadrožna ve ark., 2008). Bileşik 2 ise kullanılan (hetero)aromatik aminin sırasıyla diazolanması ve bu diazonyum tuzunun anilin ile kenetlenme aşaması, literatürde verilen deneysel yöntemler dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir (Furniss ark., 1989; Sokolowska ve ark., 2007; Zadrožna ve ark., 2008; Bodur, 2013).

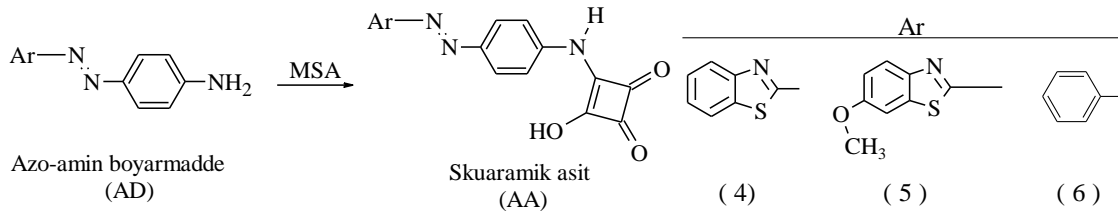


Şekil 2. Bileşikler 1-3'ün (AD) sentez tepkimesi

**Bileşik 2'nin sentezi:** 6-metoksi-2-amino benzotiyazol (1 g,  $5.55 \times 10^{-3}$  mol), 30 g o-fosforik asit (%85) içinde çözülür ve karışım  $-15^\circ\text{C}$ 'ye soğutulur. Üzerine azar azar (0,38 g,  $5.55 \times 10^{-3}$  mol) katı sodyum nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) eklenir ve buz banyosunda 1 saat karıştırılır. Aynı bir beherde (0.51 g,  $5.55 \times 10^{-3}$  mol) anilin 5 mL derişik HCl içinde çözülür. Çözelti  $0-5^\circ\text{C}$ 'ye soğutulur. Bu çözelti üzerine hazırlanan diazonyum tuzu çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek buz banyosunda 15 dakika karıştırılmaya devam edilir. Üzerine 4.8 g sodyum asetatın 12 mL deki sulu çözeltisi eklenir ve bir saat karıştırmaya devam edilir. Elde edilen ham katı bileşik 2 kurutulur, etanolden kristallendirilir. e.n. =  $230^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ 7.887-7.865 (d,  $J=4.4$  Hz, 1H), 7.749-7.727 (d,  $J=4.4$  Hz, 1H), 7.580-7.574, 7.105-7.099 (dd,  $J=1.2$  Hz, 1H), 6.764-6.742 (d,  $J=4.4$  Hz, 1H), 6.240 (s, 2H), 3.841 (s, 3H).

### Skuaramik Asitlerin Sentezi İçin Genel Yöntem (4-6)

Çalışmada bileşik 4-6'nın (AA) (Şekil 3) sentezlerinde, literatürde SAM'lar için verilen yöntem (Neuse ve Green, 1973) değiştirilerek uygulanmıştır. Bileşikler 4-6, ortamda oluşturulan 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion (Cohen ve Cohen, 1966) ve sentezlenen bileşikler 1-3 arasındaki yerdeğiştirme tepkimesi sonucunda sentezlenmiştir. Bileşik 5 ve 6'nin sentezlerinde bileşik 4 için verilen sentez yolu uygulanmıştır.



Şekil 3. Bileşikler 4-6'nın (AA) sentez tepkimesi

**Bileşik 4:** Skuarik asit, 20 ml metanol içerisinde geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Daha sonra oluşan berrak çözeltinin üzerine Skuarik asit'in yarım eşdeğer mol miktarında bileşik 1'den ilave edilir ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Elde edilen 4, süzülür, kurutulur, kloroform ile kaynatılıp süzülür (bileşik 3 için iki kez) ve kurutulur. Verim: %17, e.n. >  $375^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ 10.263 (s, 1H), 8.696 (s, 1H), 8.081-8.061 (dd,  $J=4$  Hz, 1H), 7.897 (m, 2H), 7.064-7.051 (m, 5H) ppm aralığında diğer aromatik C-H için çoklu, sinyaller olarak gözlenmektedir (Şekil 5.5)

**Bileşik 5:** Verim: % 22. e.n. >  $375^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ 10.185 (s, 1H), 8.315 (s, 1H), 7.978-7.956 (d,  $J=4.0$  Hz, 1H), 7.908-7.842 (m, 4H), 7.651-7.645 (d,  $J=1.2$  Hz, 1H), 7.165-7.158:7.142-7.136 (dd,  $J=1.2$  Hz, 1H), 3.874 (s, 3H).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  değişim)  $\delta$ 8.315 (s, 1H), 7.974-7.951 (d,  $J=4.6$  Hz, 1H), 7.852 (m, 4H), 7.627-7.620 (d,  $J=1.2$  Hz, 1H),  $\delta$ 7.159-7.152:7.136-7.130 (dd,  $J=1.2$  Hz, 1H),  $\delta$ 3.856 (s, 3H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ 205.15, 188.50, 176.60, 174.11, 159.22,



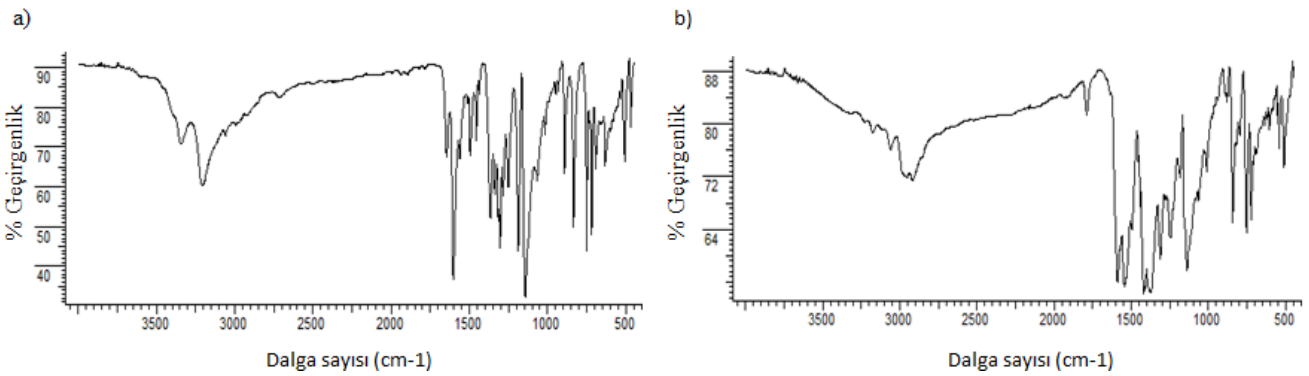
147.37, 147.28, 145.18, 135.76, 126.39, 125.19, 118.23, 116.69, 114.44, 105.60, 56.29.

**Bileşik 6:** Verim: % 13. e.n =353 °C (bozunma). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ9.778 (s, 1H), 8.307 (s, 1H), 7.850-7.761(m, 5H), 7.586–7.59-7.452 (m, 4H).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

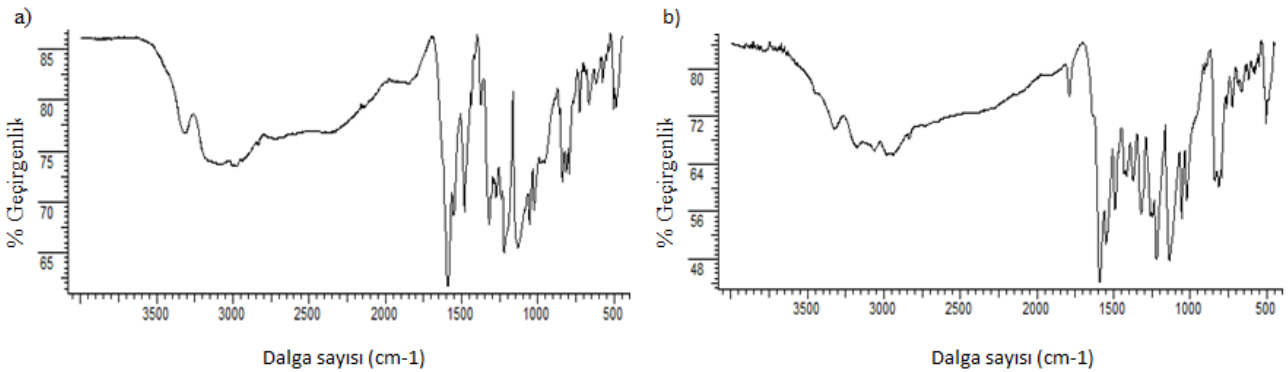
### Spektroskopik

**FTIR spektrumları:** Bileşik 1'in FTIR spektrumu ile bileşik 4'ün spektrumu karşılaştırıldığında (Şekil 4) spektrumların farklı oldukları görülmektedir. Bileşik 4'ün, Şekil 4b'de verilen KBr içindeki FTIR spektrumunda; 3226 cm<sup>-1</sup> de N-H grubuna ait, 3174 ve 3061 cm<sup>-1</sup> de aromatik C-H gruplarına ait, 1789 cm<sup>-1</sup> de C=O grubuna ait, 1588 cm<sup>-1</sup> de C=N grubuna ait ve 1545 cm<sup>-1</sup> de aromatik C=C gruplarına ait gerilme bantları görülmektedir.



Şekil 4. a) Bileşik 1'in ve b) bileşik 4'ün FTIR spektrumları

Şekil 5a'da bileşik 2'nin KBr içinde alınan FTIR spektrumunda; N-H grubunun 3317 cm<sup>-1</sup>'de, aromatik C-H gruplarının 3158-3000 cm<sup>-1</sup> arasında, C=N grubunun 1591 cm<sup>-1</sup>'de ve C=C gruplarının 1550 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan gerilme bantları görülmektedir.

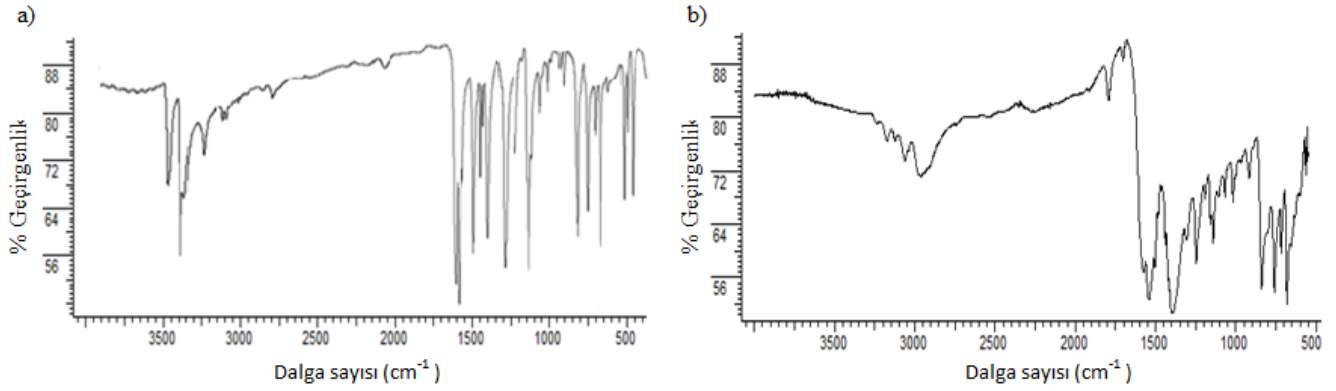


Şekil 5. a) Bileşik 2'in, b) Bileşik 5'in FTIR spektrumu

Bileşik 2'nin FTIR spektrumu bileşik 5'in spektrumu ile karşılaştırıldığında (Şekil 5) spektrumların farklılaşmış olukları görülmektedir. Şekil 5b'de bileşik 5'in KBr içinde alınan alınan FTIR spektrumunda; O-H grubuna ait 3447 cm<sup>-1</sup>, N-H grubuna ait 3324 cm<sup>-1</sup>, aromatik C-H gruplarına ait 3176 ve 3064 cm<sup>-1</sup>, C=O gruplarına ait 1789 cm<sup>-1</sup>, C=N grubuna ait 1591 cm<sup>-1</sup> ve C=C gruplarına ait 1549 cm<sup>-1</sup>'de yer alan gerilme bantları görülmektedir. Bileşik 2'nin FTIR spektrumunda (Şekil 5a) gözlenmeyen ve bileşik 5'nin spektrumunda (Şekil 5b) 1789 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan C=O gruplarına ait bant skuarik asit'in bileşik 2'ye bağlandığını göstermektedir.

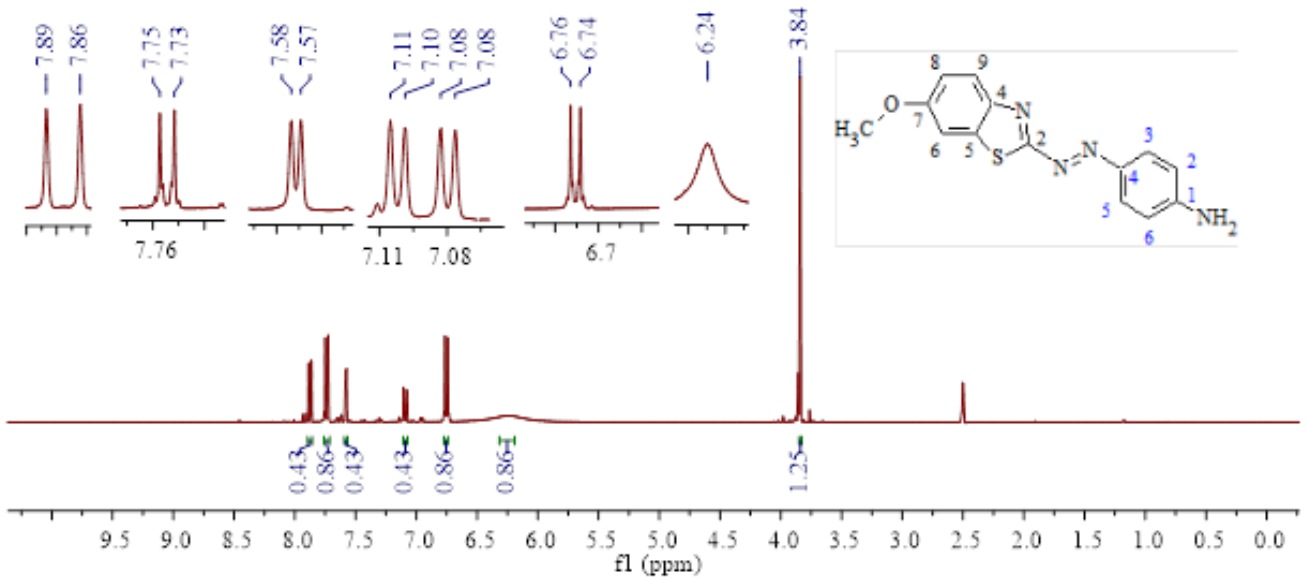
Bileşik 3'ün FTIR spektrumu bileşik 6'nın spektrumu ile karşılaştırıldığında (Şekil 6) spektrumların değişmiş olduğu görülmektedir. Şekil 6b'de bileşik 6'nın KBr içinde alınan alınan FTIR spektrumunda; N-H grubuna ait  $3176\text{ cm}^{-1}$ , aromatik C-H gruplarına ait  $3120$  ve  $3063\text{ cm}^{-1}$ , C=O gruplarına ait  $1775\text{ cm}^{-1}$ , C=N grubuna ait  $1579\text{ cm}^{-1}$  ve C=C gruplarına ait  $1543$  ve  $1505\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan gerilme bantları görülmektedir.

Bileşikler 4-6'nın FTIR spektrumlarında (Şekil 4, 5 ve 6)  $1789$  ve  $1775\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O grubu ait gerilme bandlarının görülmesi (Manecke and Gauger, 1967; Gauger and Manecke, 1970) 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion'dan bileşikler 4-6'nın oluştuğuna dair oldukça önemli bir kanıttır.



Şekil 6. a) Bileşik 3'ün b) bileşik 6'nın FTIR spektrumu

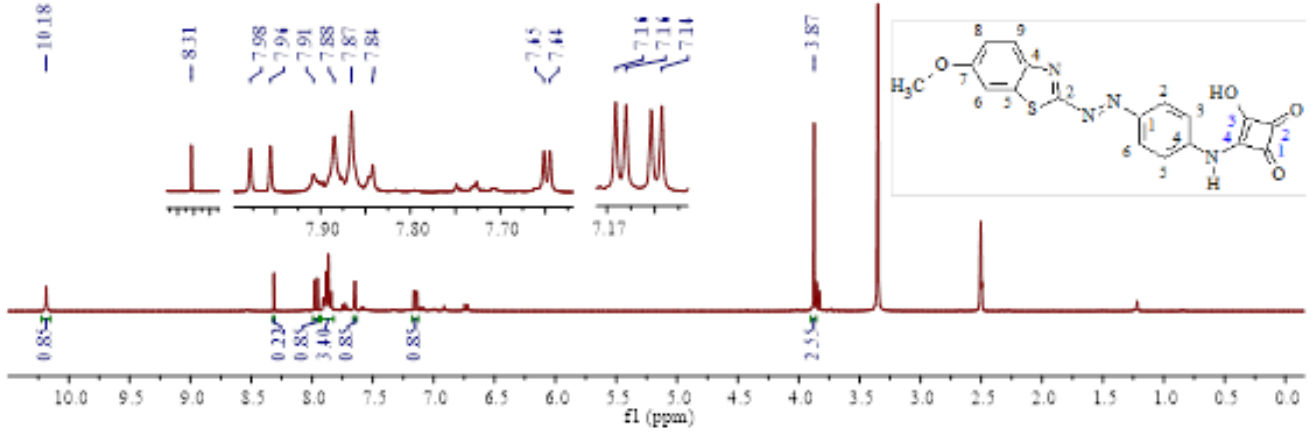
**NMR spektrumları:** Şekil 7'de bileşik 2'nin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda; protonlara ait sinyaller  $7.887$ - $7.865$  ppm'de benzotiyazol halkası C<sub>9</sub>-H için ikili,  $7.749$ - $7.727$  ppm'de benzen halkası C<sub>3,5</sub>-H için ikili,  $7.580$ - $7.574$  ppm'de benzotiyazol halkası C<sub>6</sub>-H için ikili,  $7.105$ - $7.099$  ve  $7.086$ - $7.083$  ppm'de benzotiyazol halkası C<sub>8</sub>-H için ikili-ikili,  $6,754$ - $6,742$  ppm'de benzen halkası C<sub>2,6</sub>-H için ikili,  $6,240$  ppm'de -NH<sub>2</sub> için yayvan tekli ve  $3,841$  ppm'de -OCH<sub>3</sub> için tekli olarak gözlenmektedir.



Şekil 7. Bileşik 2'nin DMSO- $d_6$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

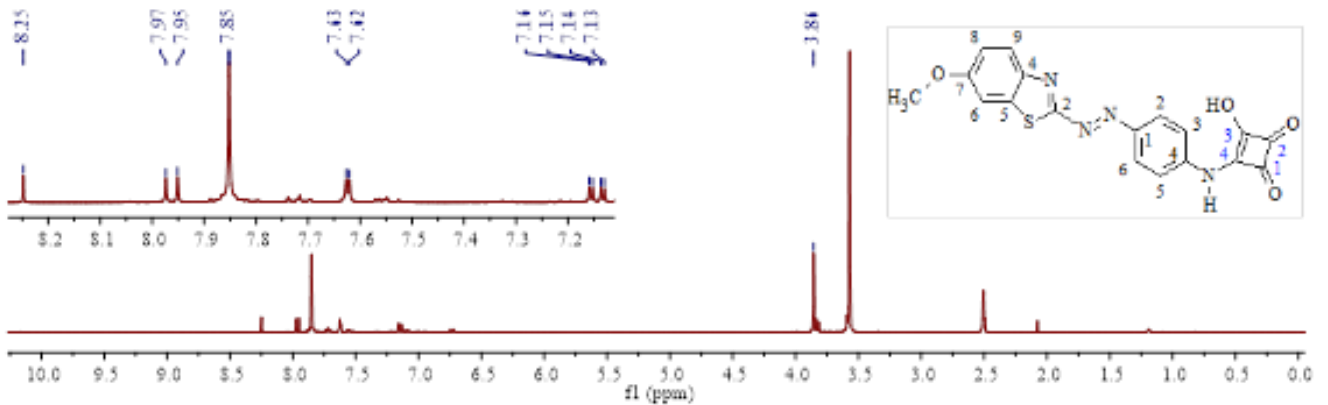
Şekil 8'de bileşik 5'in DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda; protonlara ait sinyaller  $10.18$  ppm'de N-H için tekli,  $8.315$  ppm'de O-H için tekli,  $7.987$ - $7.965$  ppm'de benzotiyazol halkası C<sub>9</sub>-H için ikili sinyal,  $7.908$ - $7.842$  ppm benzen halkası C<sub>2,3,5,6</sub>-H için çoklu,  $7.651$ - $7.645$  ppm'deki

benzotiyazol halkası C<sub>6</sub>-H için ikili, 7.165-7.158 ve 7.142-7.136 ppm deki C<sub>8</sub>-H için ikili-ikili ve 3,874 ppm'de -OCH<sub>3</sub> için tekli olarak protonlara ait sinyaller gözlenmektedir (Xie ve ark., 2004). Bileşik 5'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil 8) 7.908-7.842 ppm benzen halkası C<sub>2,3,4,6</sub>-H için çoklu sinyallerin, bileşik 2'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil 7) 7,749-6,727 ppm'de benzen halkası C<sub>3,5</sub>-H protonlarının ikili sinyallerinin 6.764-7.742 ppm'de C<sub>2,6</sub>-H için ikili sinyaline doğru kayma göstererek ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 8. Bileşik 5'in DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

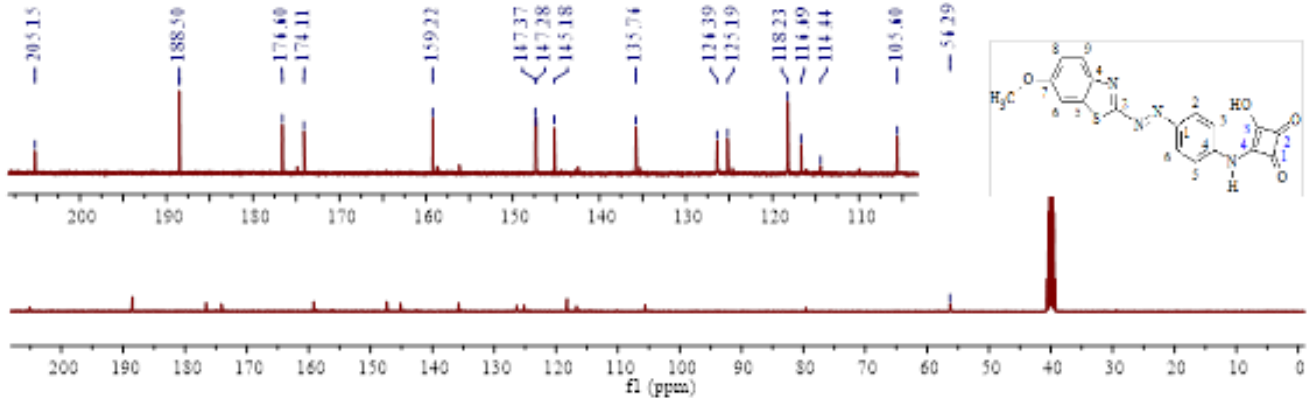
Şekil 9'da, bileşik 5'in DMSO-*d*<sub>6</sub> içerisinde D<sub>2</sub>O ile çalkalama sonucu alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda; DMSO-*d*<sub>6</sub> içerisinde 10.18 ppm'deki N-H protonuna ait gözlenen tekli sinyalin D<sub>2</sub>O ile çalkalama sonucunda kaybolduğu ve 8,315 ppm'deki O-H protonuna ait sinyalin ise 8,248 ppm'de şiddeti azalmış olarak gözlenmektedir. Diğer protonlara ait sinyaller ise 7,974-7,951 ppm'de benzotiyazol halkası C<sub>9</sub>-H için ikili, 7,852 ppm'de benzen halkası C<sub>2,3,4,6</sub>-H için tekli, 7,627-7,620 ppm'de benzotiyazol halkası C<sub>6</sub>-H için ikili, 7,159-7,136 ppm'de C<sub>8</sub>-H için ikili-ikili ve 3,856 ppm'de -OCH<sub>3</sub> için tekli olarak gözlenmektedir.



Şekil 9. Bileşik 5'in DMSO-*d*<sub>6</sub> içindeki D<sub>2</sub>O çalkalamalı <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

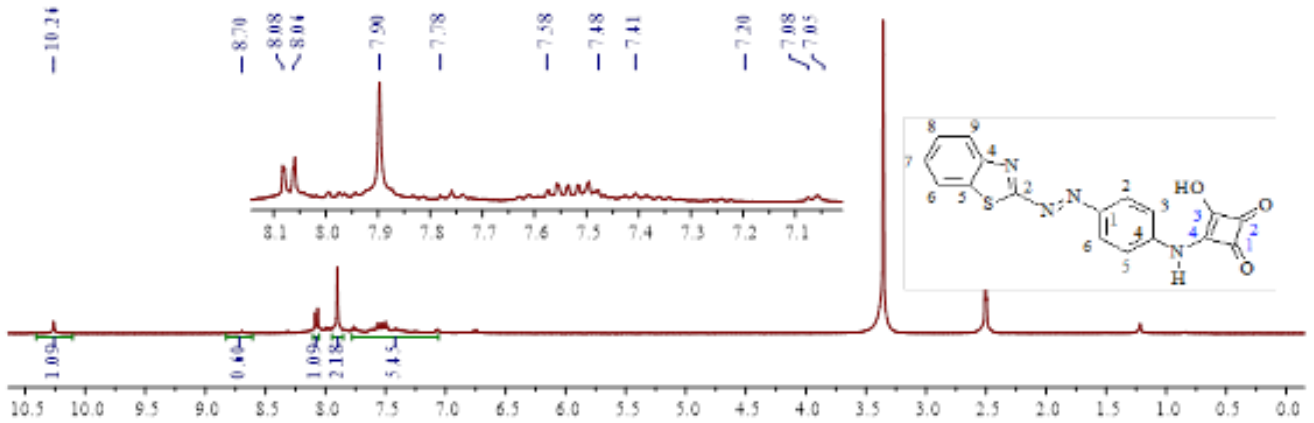
Şekil 10'da bileşik 5'in DMSO-*d*<sub>6</sub> içinde alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda; karbon atomlarının sinyalleri siklobüten halkası C<sub>2</sub> için 205.15, C<sub>1</sub> için 188.50, C<sub>3</sub> için 176.60, C<sub>4</sub> için 174.11 ppm'de, benzotiyazol halkası C<sub>2</sub> için 159.22, C<sub>7</sub> için 147.37, C<sub>4</sub> için 147.28 ppm'de, benzen halkası C<sub>4</sub> için 145.18, C<sub>1</sub> için 135.76 ppm'de, benzotiyazol halkası C<sub>5</sub> için 126.39, benzen halkası C<sub>3,5</sub> için 125.19, C<sub>2,6</sub> için 118.23 ppm'de, benzotiyazol halkası C<sub>9</sub> için 116.69, C<sub>8</sub> için 114.44, C<sub>6</sub> için 105.60 ppm'de ve -OCH<sub>3</sub> için 56.29 ppm'de gözlenmektedir (Xie ve ark., 2004).

Bileşik 5'in DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 205.15-174.11 ppm arası 3-siklobüten1,2-dion halkası karbon atomlarına ve  $\text{OCH}_3$  grubuna ait sinyallerinin gözlenmemesi, AD'lerin 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion'un  $-\text{OCH}_3$  grubu ile seçimli olarak yerdeğiştirdiğini göstermektedir.



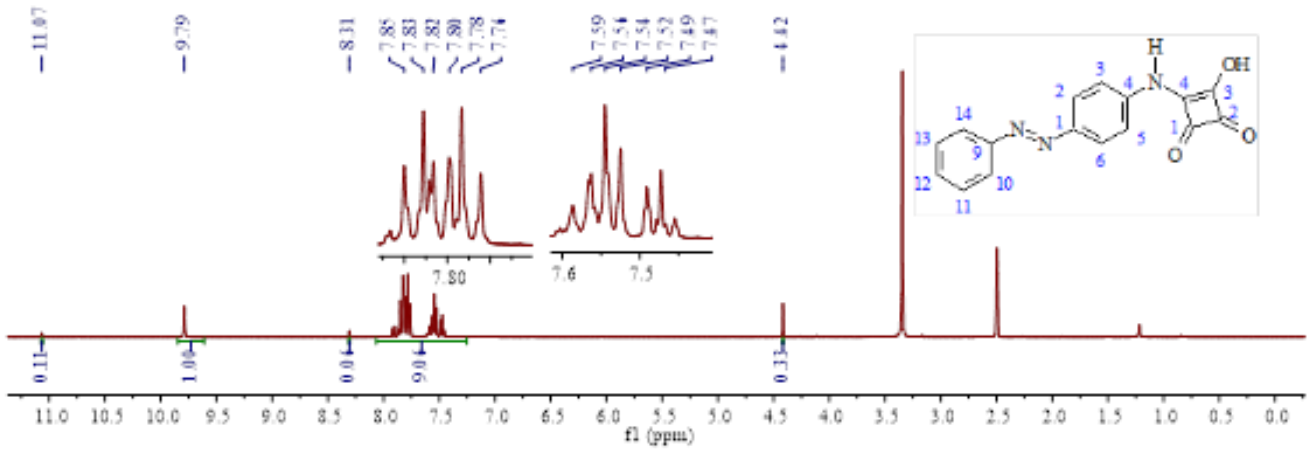
Şekil 10. Bileşik 5'in DMSO- $d_6$  içindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Şekil 11'de bileşik 4'ün DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda; protonlara ait sinyaller 10.263 ppm'de N-H için tekli, 8.696 ppm'de O-H için tekli, 8,081–8,061 ppm'de benzotiyazol halkası  $\text{C}_9\text{-H}$  için ikili-ikili, 7.897 ve 7.064-7.051 ppm aralığında aromatik C-H için çoklu sinyaller olarak gözlenmektedir (Şekil 5.5). Dolayısıyla, bileşik 2'ün 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion ile olan seçimli yerdeğiştirmesinin bileşik 1 için de gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



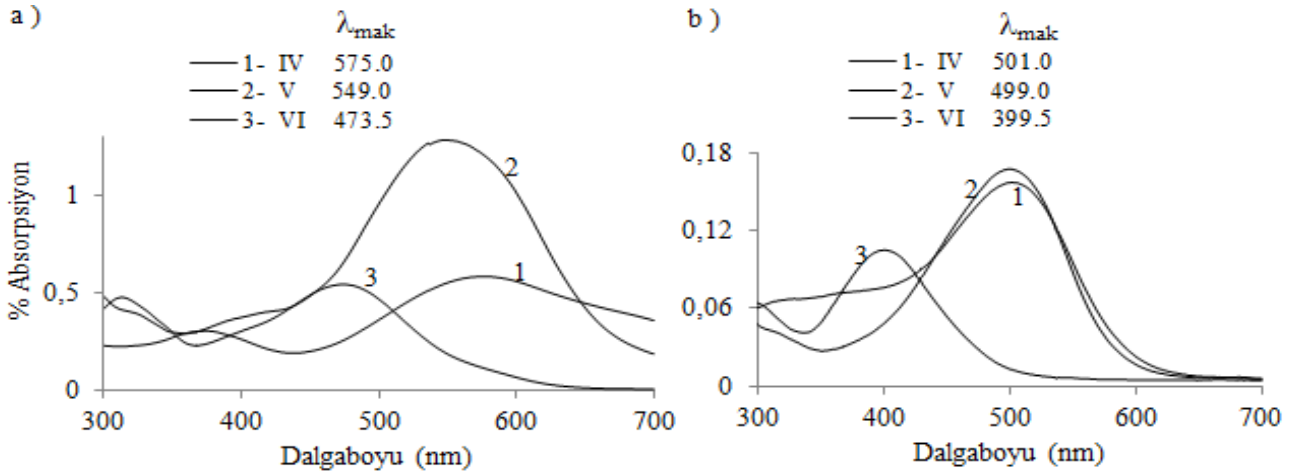
Şekil 11. Bileşik 4'ün DMSO- $d_6$  içindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Şekil 12'de, sentezde beraberinde elde edilen karışık amat yapısı ile bileşik 6'nın karışım halinin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu verilmektedir. Spektrumda protonlara ait sinyaller 9.778 ppm'de N-H için tekli, 8.307 ppm'de O-H için tekli, 7.850–7.761 ve 7.850-7.61 ppm aralığında iki benzen halkası C-H için çoklu sinyaller olarak gözlenmektedir. N-H ve aromatik protonların integrasyon oranı bileşik 6'nın skuaramik asit yapısında oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, spektrumda 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion'un bileşik 3 ile 6'nın yanı sıra ortamda integrasyon oranlarına göre az miktar karşılık gelen karışık skuaramat (Şekil 1) oluştuğunu göstermektedir. Bileşik 3'ün, 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion ile olan seçimli yerdeğiştirmesini büyük oranda gerçekleştirdiği söylenebilir. Tepkime sonucunda bileşik 4 ve 5 NMR saflıkta, bileşik 3 ise bir karışım olarak elde edilmiştir.



Şekil 12. Bileşik 6'nın DMSO- $d_6$  içindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

**UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları:** Bileşikler 4-6'nın DMSO ve metanol içerisinde absorpsiyon bantları (Şekil 13) incelendiğinde; DMSO içinde bileşik 6'nın  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri bileşik 4'e göre 101.5, bileşik 5'e göre 75.5 nm, metanol içinde bileşik 4'e göre 101.5, bileşik 5'e göre 99.5 nm hipsokromik kayma gösterdiği görülmektedir. Bazı tiyazol ve benzotiyazol içeren AD'lerin (Şekil 2) karşılık gelen benzen içeren AD yapılarına kıyasla belirgin batokromik kayma göstermesi (Yen ve Wang, 2004; Yen ve Kuo, 2012) bizim bulgularımızı desteklemektedir.



Şekil 13. Bileşik 4, 5 ve 6'nın absorpsiyon spektrumları a) DMSO b) metanol

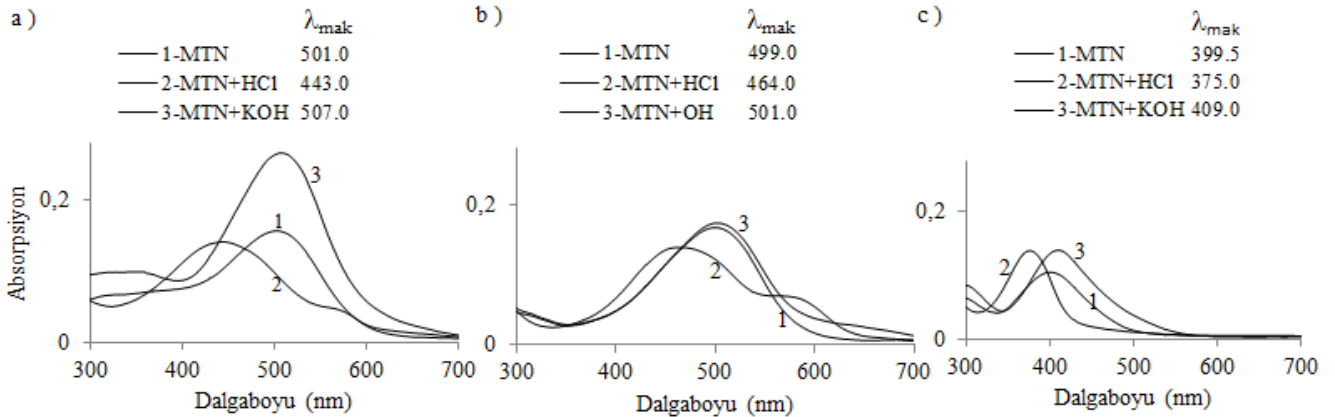
Bileşik 6'nın DMSO içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri ile Bileşik 3'ün literatürde verilen değeri ( $\lambda_{\text{mak}}=403$  nm) (Zakerhamidi ve ark., 2012) arasındaki fark 70.5 nm'dir. Bileşik 6'nın metanoldeki değeri ile bileşik 3'ün literatürde verilen etanoldeki ( $\lambda_{\text{mak}}=387$ nm) değeriyle olan fark ise 12.5 nm'dir. Bileşik 6, bileşik 3'e göre DMSO ve metanol içinde batokromik kaymalar göstermiş ve 3-hidroksi-3-siklobüten-1,2-dion-1-il grubu AD yapıları üzerinde batokromik etki yaratmıştır. Aynı şekilde, bileşik 4'ün DMSO içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri, bileşiğin karşılık gelen karışık skuaramat yapısının literatürde verilen değeri (Bodur, 2013) ile karşılaştırıldığında  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri arasındaki fark 75.0 nm'dir. Burada, 3-etoksi-3-siklobüten-1,2-dion-1-il grubunun 3-hidroksi-3-siklobüten-1,2-dion-1-il grubuna göre batokromik etki yaratmış olduğu da görülmektedir.

Bileşikler 4-6'nın farklı çözücüler içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$  değerlerinde büyük kaymalar göstermesi dikkat çekmektedir. Bu tür büyük kaymalar çözücü etkisinden çok, bileşiğin olası farklı tautomerik yapılarından veya bileşiğin iyonlaşmasından kaynaklanabilir (Şekil 15). Absorpsiyon spektrumunda

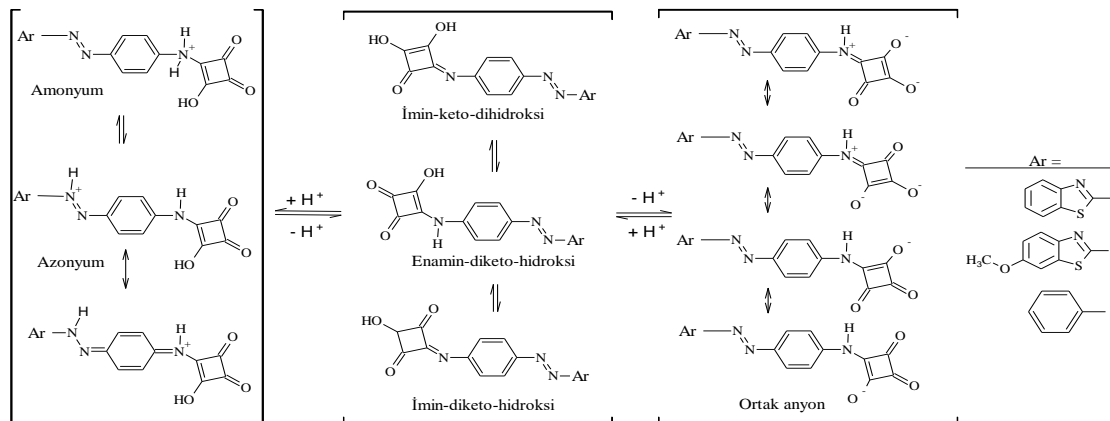


isosbestik noktanın gözlenmesi olası bir tautomerik dengenin olduğuna dair önemli bir göstergedir (Peng ve ark., 1992; Gordon ve Gregory, 1983). Bileşikler 4-6'nın absorpsiyon spektrumlarında isosbestik noktanın gözlenmemesi, bileşiklerin çözücü içerisinde tek bir absorpsiyon bandının gözlenmesi bileşiklerin kararlı tek bir tautomerik formda olduğunu göstermektedir. Bileşikler 4-6'nın DMSO içinde  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları ve özellikle bileşik 5'in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu bileşiklerin çözücü ortamında baskın olarak en kararlı yapı olan enamin-diketo-hidroksi (Şekil 15) formunda bulunduğunu desteklemektedir. Bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında,  $-\text{OH}$  grubuna ait sinyallerin beklenen integrasyon oranından küçük olması, çözücü içerisindeki iyonlaşmaya bağlanabilir.

İyonlaşmanın varlığını ortaya koymak amacıyla, bileşikler 4-6'nın metanoldeki çözeltilerine ayrı ayrı HCl ve KOH ilave edildiğinde (Şekil 14); HCl ilavesinin absorpsiyon bandlarında ikinci omuzlanma şeklinde bir bandın oluşumu ve beraberinde (6 hariç)  $\lambda_{\text{mak}}$  değerinde hipsokromik bir kaymaya neden olduğu, KOH ilavesinin ise  $\lambda_{\text{mak}}$  değerinde hafif bir batokromik kayma ve beraberinde hiperkromik bir artışa yol açtığı gözlenmiştir. MTN+HCl içinde oluşan ikinci bantların  $\lambda_{\text{mak}}$ 'ları bileşiklerin DMSO içindeki  $\lambda_{\text{mak}}$ 'ları ile aynı bölgede olduğun dolayı, bu bantların bileşiklerin iyonik halinin (eşlenik bazı) absorpsiyonundan kaynaklandığı söylenebilir. Bileşikler 4-6 protonlanabilir merkezlere sahiptir. 4-(N-izopropilamin)-3-etoksi-3-siklobüten-1,2-dion için yapılan teorik hesaplamada bileşiğin azot atomunun oldukça pozitif olduğu (Süleymanoğlu ve ark., 2012) belirtilmiştir. Buna göre, bileşiklerde ancak çok kuvvetli asit ortamlarda amonyum tautomerlerin (Şekil 15) oluşabileceği, azonyum tautomerlerin ise amonyum tautomere göre daha kolay oluşabileceği düşünülebilir. Elde edilen sonuçlar, metanol içerisinde bileşiklerin kısmen iyonlaştığına işaret etmektedir.



Şekil 14. a) Bileşik 4, b) bileşik 5, c) bileşik 6'nın metanol, metanol+HCl ve metanol+KOH içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 15. Bileşikler 4-6'nın olası tautomerleri ve ortak iyon yapıları

## Sentez

Bu çalışmada, skuaramik asitlerin hazırlanması için skuarik asidin metanol ile tepkimesi sonucunda 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion'un oluşumuna dayanan yöntem (Şekil 3) kullanılmış ve bileşikler 4-6 düşük verimlerle elde edilmiştir. Spektral verilere göre; Bileşik 3, 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion ile birlikte bileşik 6 ve karşılık gelen karışık amat'ı (Şekil 1) ile bir karışım oluşturmuştur. Sentez yöntemine göre, 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion'un -OH ve -OCH<sub>3</sub> gruplarının, kullanılan AD'ler ile yerdeğiştirmesinde -OCH<sub>3</sub> grubunun -OH grubuna göre bileşik 1 ve 2'nin seçimli olarak yerdeğiştirmişlerdir. Bileşik 3'ün ise Şekil 12'de görülen <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki integrasyon alan oranlarından yaklaşık 10:1 (Bileşik 6/MA) oranında yer değiştirdiği söylenebilir.

## SONUÇ

Bu çalışmada, bileşikler 4-6'nın (AA) elde edilmesi için önce bileşikler 1-3 (AD) hazırlanmıştır. Sonrasında hedeflenen bileşikler 4-6, tek-kap kullanılarak metanol içerisinde oluşturulan 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion'un (MSA) ve bileşikler 1-3'ün tekli yerdeğiştirme tepkimesi ile sentezlenmiştir (Şekil 3). Elde edilen bileşiklerin kimyasal yapıları FTIR, NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, bileşikler 4-6 üzerine asit-baz etkisi UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları yoluyla ortaya konulmuştur.

FTIR ve NMR verilerine göre bileşik 3 ve MSA'dan; bileşik 6 ve bileşiğin karşılık gelen MA'ını içeren bir karışım (Bileşik 6/MA proton integrasyon oranı 10:1) elde edilmiştir. Bileşik 1 ve 2 ise seçimli olarak bileşik 4 ve 5'i oluşturmuştur.

Bileşikler 4-6'nın UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında,  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri kullanılan çözücüye bağlı olarak büyük kaymalar göstermektedir. Bu tür büyük kaymalar, bileşiğin olası farklı tautomerik yapılarının varlığına veya bileşiğin iyonlaşmasına bağlı olarak oluştuğu düşünülebilir. Ancak, bileşikler 4-6'nın absorpsiyon spektrumlarında, olası bir tautomerik dengenin varlığına dair önemli bir gösterge olan isosbestik (Zollinger, 1990) bir noktanın gözlenmemesi ve bileşiklerin çözücü içerisinde tek bir absorpsiyon bandının gözlenmesi bileşiklerin kararlı tek bir tautomerik formda olduğunu göstermektedir. Görünür bölge absorpsiyon spektrumlarında izosbestik noktanın gözlenmesi tautomerik formların dengede olmadığını göstermiştir. Metanol ve DMSO gibi proton alabilen çözücülerde bileşikler 4-6 pozitif solvatokromizm sergilemiştir ve kısmen anyonik formladırlar. Elde edilen bu sonuç, tautomerizm yerine ayrışma olgusuyla tutarlıdır (Peng ve ark., 1992). Genel olarak, bileşikler 4-6'nın DMSO içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ve özellikle de bileşik 5'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu, bu çözücü ortamında bileşikler 4-6'nın en kararlı enamin-diketo-hidroksi formunda (Şekil 15) bulunduğunu desteklemektedir. Ayrıca, <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında, -OH grubuna ait sinyallerin beklenen integrasyon oranından daha küçük olması, çözücü içerisindeki iyonlaşmaya bağlanabilir.

Skuaramik asitlerin (bileşikler 4-6) (AA) eldesi için skuarik asidin (SA) metanol ile tepkimesi sonucunda'un 3-hidroksi-4-metoksi-siklobut-3-en-1,2-dion (MSA) oluşturmasına dayanan yöntem kullanılmış. Kullanılan AD'lerin (bileşikler 1-3) MSA ile yerdeğiştirme tepkimesinde MSA'daki -OCH<sub>3</sub> grubunun -OH grubuna göre bileşik 3 hariç seçimli yer değiştirdiği belirlenmiştir. Bileşikler 4-6 düşük verimlerle elde edilmiştir. Anilin'in SA ile yapılan çalışmadan (Neuse ve Green, 1974) tepkime üzerine sıcaklık, tepkime süresi ve amin miktarı gibi faktörlerin etkisi olduğu görülmektedir. Bu çalışmada SA'in anilinle metanol içindeki tepkimede karşılık gelen 1,3-SAM'i % 45 1,2-SAM'i ise % 4 verimlerle sentezlendiği kaydedilmiştir (Neuse ve Green, 1973). Bazı anilin türevlerinin su içinde SA ile karşılık gelen AA yapılarını (Şekil 3) oluturabilirken, bileşik 3'ün su içinde bileşik 6'yı oluşturmaması, bileşik

3'ün aniline göre nükleofilik gücünün düşük olduğu göstermektedir. Bu sonuçlar, bileşik 1-3'ün anilinlere göre AD'lerin nükleofilik güçlerinin yeterli gelmediğini ve verimlerin düşük olduğunu açıklamaktadır. AD'lerden skuaramik asitlerin (AA) sentezinde verim artışı 3-hidroksi-4-t-butoksikiklobut-3-en-1,2-dion'un kullanıldığı üç aşamalı asimetrik sentez yöntemiyle ile sağlanabilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından ADU/FEF-15009 numaralı proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Aydoğan M, 2107. Siklobürendion içeren yeni azo boyarmaddelerin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi (Basılmış).
- Bodur G, 2013. Yeni skuar esteramid maddeleri, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi (Basılmış).
- Charton J, Charruault L, Dèprez-Poulain R, Dèprez B, 2008. Alkylsquarates as key intermediates for the rapid preparation of original drug-inspired compounds. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 11(4):294-303.
- Cohen S and Cohen SG, 1966. Preparation and Reactions of Derivatives of Squaric Acid. Alkoxy-, Hydroxy-, and Aminocyclobutenediones. *Journal of the American Chemical Society*. 88(7), 1533-1536.
- Dawson JF, 1983. The Structure and Properties of Disperse Dyes in Polyester Coloration. *J Soc. Dyers Color.*, 99 (7-8): 183–191.
- Furniss BS, Hannoford AJ, Smith PWG and Tatchell AR. 1989. *Vogel's Textbook of practical Organic Chemistry*. Longman scientific & Technical, s.952. England.
- Gauger J and Manecke G, 1970. Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären und sekundären Aminen, *I. Chem. Ber.*, 103: 2696- 2706.
- Gordon PF and Gregory P. 1983. *Organic Chemistry in Colour*. Springer-Verlag, s.96-100. New York.
- Hutchings MG, Ferguson I, Allen S, Zyss J, Ledoux I, 1998. Non-linear Optical Properties of Squarate Esters and Amides. *J. Chem. Research, Snopses*, 5:244-245.
- Ivanovsky SA, Dorogov MV, Kravchenko DV, Ivachtchenko AV, 2007. Synthesis of the Substituted 3-Cyclobutene-1,2-diones. *Synthetic Communications*, 37: 2527–2542.
- Kitson SL. 2017. Squaryl Molecular Metaphors named publication of, AAs, Squaryl Molecular Metaphors – Application to Rational Drug Design and Imaging Agents. *Journal of Diagnostic Imaging in Therapy*, 4(1): 35-75.
- Kumar SP, Glória PMC, Gonçalves LM and Gut J, Rosenthal PJ, Moreira R, Santos MMM, 2012. Squaric acid: a valuable scaffold for developing antimalarials? *Med. Chem. Commun.*, 3: 489–493.
- Lim NC, Morton MD, Jenkins HA and Bruckner C, 2003. Squaric Acid N-Hydroxylamides: Synthesis, Structure, and Properties of Vinylogous Hydroxamic Acid Analogues. *J. Org. Chem.*, 68:9233-9241.
- López C, Sanna E, Carreras L, Vega M, Rotger C and Costa A, 2013a. Molecular Recognition of Zwitterions: Enhanced Binding and Selective Recognition of Miltefosine by a Squaramide-Based Host. *Chem. Asian J.* 8:84–87.
- López C, Vega M, Sanna E, Rotger C and Costa A, 2013b. Efficient microwave-assisted preparation of squaric acidmonoamides in water. *RSC Adv.*, 3:7249–7253.
- Manecke G and Gauger J, 1967. Kondensationsprodukte der quadratsäure mit primären und sekundären aromatischen aminen. *Tetrahedron Letters*, 36:3509-3515.
- Marin SDL, Xu Y, Meijler MM and Janda KD, 2007. Antibody catalyzed hydrolysis of a quorum sensing signal found in Gram-negative bacteria. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17:1549–1552.
- Mehrabi H, Anary-Abbasinejad M and Pour SA, 2013. The formation of squaramic acids and squaryl diamides by the reaction of squaric acid with alkyl isocyanides. *Journal of Chemical Research*, 37(6):342–344.
- Neuse E and Green B, 1973. Amidierung von quadratsäure. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (4):633-635.

- Neuse E and Green BR, 1974. Dianilino Derivatives of Squaric Acid. *J. Org. Chem.*, 39(26):3881-3887.
- Park SY, Jun K and Oh SW, 2005. The Novel Functional Chromophores Based on Squarylium Dyes. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26:428-432.
- Peng Q, Li M, Gao K and Cheng L, 1992. Hydrazone-Azo Tautomerism of Pyridone Azo Dyes. Part III-Effect of Dye Structure and Solvents on the Dissociation of Pyridone Azo Dyes. *Dyes and Pigments*, 296:271-286.
- Reichardt C, 1990. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, WILEY: s.408, New York.
- Sanna E, Martinez L, Royger C, Blasco S, González J, García-España E and Costa A, 2010. Squaramide-based reagent for selective chromogenic sensing of Cu(II) through a zwitterion radical. *Organic Letters*, 12(17): 3840-3843.
- Schwander H, 1981. Heterocyclic azo coupling components. *Dyes and pigments*, 3: 133–160.
- Seio K, Miyashita T, Sato K and Sekine M, 2005. Synthesis and Properties of New Nucleotide Analogues Possessing Squaramide Moieties as New Phosphate Isosters. *Eur. J. Org. Chem.*, 24: 5163–5170.
- Sokolowska J, Podsiadly R, Sochocka E, 2007. Synthesis and properties of some disazo disperse dyes derivatives 2-amino-6-phenylazobenzothiazole and 2-amino-6-(4'-nitro) phenylazobenzothiazole. *Dyes and Pigments*, 72: 223-227.
- Sprenger HE, 1971. Verfahren zur Herstellung von Qadratsaurederivaten einer neuen Klasse. DE Patent: 000001618211A.
- Süleymanoğlu N, Ustaş R, Alpaslan YB, Eydurán F, İskeleli NO, 2012. Experimental and theoretical investigation of the molecular and electronic structure of 3-ethoxy-4-isopropylaminocyclobut-3-ene-1,2-dione. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96: 35–41.
- Towns AD, 1999. Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components. *Dyes Pigm.*,42:3–28.
- Ünsal M, 2013. Yeni skuarmamid maddeleri, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi (Basılmış).
- Xie J, Comeau AB, Seto CT. 2004. Squaric Acids: A new motif for designing inhibitors of protein tyrosine phosphatases. *Organic Letters*, 6(1): 83-86.
- Xu Y, Yamamoto N, Ruiz DI, Kubitz DS and Janda KD, 2005. Squaric monoamide monoester as a new class of reactive immunization hapten for catalytic antibodies. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15:4304–4307.
- Yen MS and Wang IJ, 2004. Synthesis and absorption spectra of hetarylazo dyes derived from coupler 4-aryl-3-cyano-2-aminothiophenes. *Dyes and Pigments*, 61: 243–250.
- Yen MS and Kuo MC. 2012. Sol-gel synthesis of organiceinorganic hybrid materials comprising boehmite, silica, and thiazole dye. *Dyes and Pigments*, 94:349-354.
- Zadrožna I, Kaczorowska E, 2008. Relationship between structure and nonlinear optical properties of new bisazo chromophores. Theoretical and experimental study. *Struct Chem*, 19: 131–135.
- Zakerhamidi MS, Ghanadzadeh A, Moghadam M, 2012. Solvent effects on the uv/ visible absorption spectra of some aminoazobenzene dyes. *Chem Sci Trans.*, 1:1-8.
- Zollinger H, 1990. *Color chemistry: Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments*. Colour Chemistry VCH, Weinheim, New York.

## ZnFe/Poly(N-metilpirol-co-o-anisidin) Kaplı Karbon Çelik Elektrodun Antikorozyf Davranışı

Abdurrahman AKDAĞ<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada ZnFe alaşımı karbon çelik elektrot (KÇ) yüzeyine kronopotansiyometri tekniği ile kaplanmıştır. Poly(N-metilpirol-co-o-anisidin) (PNMP-co-POA) kopolimer filmi ZnFe kaplı karbon çelik elektrot (KÇ/ZnFe) yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.30 M okzalik asit çözeltisinde sentezlenmiştir. Yüzeyine PNMP-co-POA kaplanmış KÇ/ZnFe elektrot (KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA) elektrokimyasal empedans spektroskopisi, doğrusal taramalı voltametri ve anodik polarizasyon teknikleriyle karakterize edilerek KÇ ve KÇ/ZnFe elektrotlarıyla karşılaştırılmıştır. Nyquist diyagramları KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun polarizasyon direncinin KÇ ve KÇ/ZnFe elektrotlarına göre oldukça yüksek olduğunu dolayısıyla sentezlenen PNMA-co-POA kopolimer filmin antikorozyf özelliğinin iyi olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Korozyon, kopolimer, elektrokimyasal sentez, ZnFe

### Anticorrosive Behavior of ZnFe/Poly(N-methylpyrrole-co-o-anisidine) Coated Carbon Steel Electrode

**ABSTRACT:** In this study, ZnFe alloy was deposited on carbon steel electrode (KC) by chronopotentiometry technique. The poly (N-methylpyrrole-co-o-anisidine) (PNMP-co-POA) copolymer film was synthesized on ZnFe coated carbon steel electrode (KC/ZnFe) surface by using cyclic voltammetry technique in 0.30 M oxalic acid solution. PNMP-co-POA coated KC/ZnFe electrode (KC/ZnFe/PNMP-co-POA) is characterized by electrochemical impedance spectroscopy, linear sweep voltammetry and anodic polarization techniques. The Nyquist diagrams showed that the polarization resistance of the KC/ZnF /PNMP-co-POA electrode was significantly higher than that of the KC and KC/ZnFe electrodes, thus demonstrating that the synthesized PNMA-co-POA copolymer film had good anticorrosive properties.

**Keywords:** Corrosion, copolymer, electrochemical synthesis, ZnFe

<sup>1</sup> Abdurrahman AKDAĞ (Orcid ID: 0000-0001-5292-8001), Harran Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdurrahman AKDAĞ, e-mail: ab.ak@hotmail.com



## GİRİŞ

Yükseltgenabilir metallerin korozyonu günümüz endüstrinin en önemli sorunlarından biridir. Yükseltgenabilir metallerin korozyonunu önlemeye yönelik olarak metalik kaplamalarla ilgili yapılan çalışmalar oldukça yaygındır (Lee ve ark., 2019; Deepak ve ark., 2019; Bajat ve ark., 2009; Karahan, 2007; Ordine ve ark., 2004). Son yıllarda gittikçe ilgi çeken İletken polimerlerin elektriksel iletkenlik, elektroaktivite, elektrokromizm, çevresel kararlılık, kimyasal kararlılık ve korozyon inhibe edici gibi bazı özelliklerinden (Rajagopalan ve Iroh, 2003) dolayı elektronik cihazlar (Li ve ark., 2002), şarj edilebilir bataryalar (Heinze, 1991) ve biyosensörler (Campbell ve ark., 1999) gibi bazı alanlarda uygulamaları mevcuttur. Aynı zamanda korozyondan koruma amaçlı olarak da kullanılmaktadırlar (Yan ve ark., 2019; Ozyilmaz ve ark., 2014; Duran ve ark., 2011; Borole ve ark., 2004; Tan ve ark., 2003). Polianilin, polipirol ve bunların türevleri bu amaçla en çok kullanılan iletken polimerlerdendir (Hung ve ark., 2019; Su ve ark., 2000; Martyak ve ark., 2002; Tuken ve ark., 2007; Ozyilmaz ve Akdag, 2013). Bazı aktif metallerin yüzeyinin önce metalik kaplama daha sonra ise iletken polimer filmlerle kaplanarak korozyonun önlenmesine yönelik araştırmalar (Martins ve ark., 2004; Mert ve ark., 2011) nispeten az sayıdadır. Son zamanlarda bu aktif metallerin yüzeyi önce alaşım daha sonra da alaşım yüzeyi iletken polimer filmlerle kaplanarak korozyonları önlenmeye çalışılmıştır (Akdag ve Ozyilmaz, 2017; Akdag ve ark., 2018). Bu çalışmanın amacı, okzalik asit çözeltisinde sentezlenen PNMP-co-POA kopolimerinin, ZnFe kaplı karbon çeliğin korozyonunu önlemeye yönelik etkisini incelemektir.

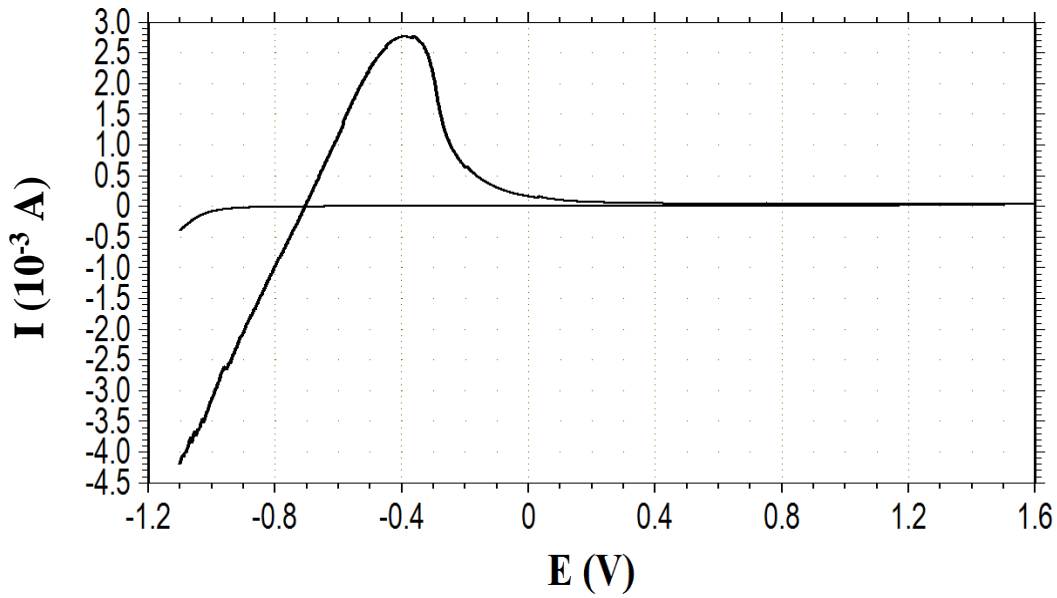
## MATERYAL VE YÖNTEM

PNMA-co-POA film 0.03 M N-metilpirol ve 0.03 M o-anisidin içeren 0.30 M okzalik asit çözeltisinde karbon çelik elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği ile kaplanmıştır. Elektropolimerizasyon üç elektrot tekniği ile tek hücrede gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak yüzey alanı 0.18 cm<sup>2</sup> olan platin levha, referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3 M, KCl) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan yüzey alanı 0.05 cm<sup>2</sup> olan silindirik karbon çelik elektrotların elementel bileşimi kütlece % 0.0561 C, % 0.4498 Mn, % 0.0103 P, % 0.0036 S, % 0.1409 Si ve % 99.3394 Fe'dir. Çalışma elektrot yüzeyleri 1200 grid zımpara kağıdında parlatıldıktan sonra önce 1/1 etanol/aseton karışımı daha sonra da distile su ile yıkanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler CHI 660E elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. ZnFe kaplama 300 saniye boyunca 3 mA sabit akımda pH'ı 5 olan sülfat banyosunda (kütlece % 23.14 ZnSO<sub>4</sub>, % 10.93 FeSO<sub>4</sub>, % 24.97 Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O, % 14.98 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve % 24.97 glisin) yapılmıştır (Ozyilmaz ve ark., 2016). Kaplı elektrotların karakterizasyonları % 3.5 NaCl çözeltisinde AC empedans spektroskopisi, anodik polarizasyon eğrileri ve doğrusal taramalı voltametri yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AC empedans ölçümleri elektrotların koroziyon çözeltiye bırakılmalarından 2 ve 168 saat sonra açık devre potansiyellerinde 10<sup>5</sup> Hz ile 10<sup>-3</sup> Hz frekans aralığında 7 mV genlik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri ise 168 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden başlanarak anodik yönde 1.80 V'ye kadar 4 mVs<sup>-1</sup> tarama hızı ile elde edilmiştir.

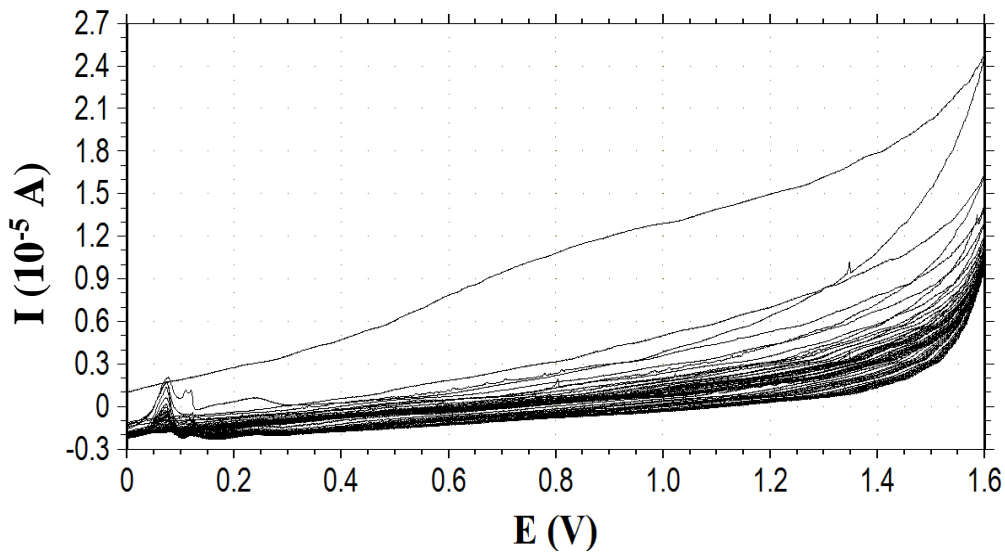
## BULGULAR VE TARTIŞMA

0.03 M N-metilpirol ve 0.03 M o-anisidin içeren 0.30 M okzalik asit çözeltisinde ZnFe kaplı karbon çelik elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri yöntemiyle PNMP-co-POA kopolimeri sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 1 ve 2 de verilmiştir. Sentez iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada -1.10 ile 1.60 V potansiyel aralığında iki döngü alınmış (Şekil 1) daha sonra film gelişimi için potansiyel aralığı daraltılmıştır (Şekil 2). Şekil 1'de anodik

taramada -0.71 V dolaylarında başlayan ve yaklaşık 0.00 V potansiyelde biten Oksidasyon/pasivasyon pikindeki akım artışı elektrotların yüzeylerindeki çinko ve demirin çözünmesini, devamındaki akım azalması ise elektrot yüzeyindeki çözünen çinko ve demir iyonlarının elektrolit çözeltideki okzalat iyonlarıyla birleşmesi sonucunda yüzeyin pasifleşmesini ifade etmektedir (Akdag ve ark., 2018). Oksidasyon/pasivasyon pikinin 0.40 V dolaylarında olan maksimum pik akım değeri  $2.87 \cdot 10^{-3}$  A dir. Şekil 2’de verilen film gelişim eğrilerinde 0.07 V civarında görülen pik karbon çelik elektrot için repasivasyon piki olup bu pikin akım değerlerinin tarama sayısının artmasıyla azaldığı görülmüştür. Bu durum her tarama esnasında elektrot yüzeyinin biraz daha kopolimer filmle kaplandığını göstermektedir. 1.50 V potansiyelden sonraki akım artışları oksijen çıkışını göstermektedir.

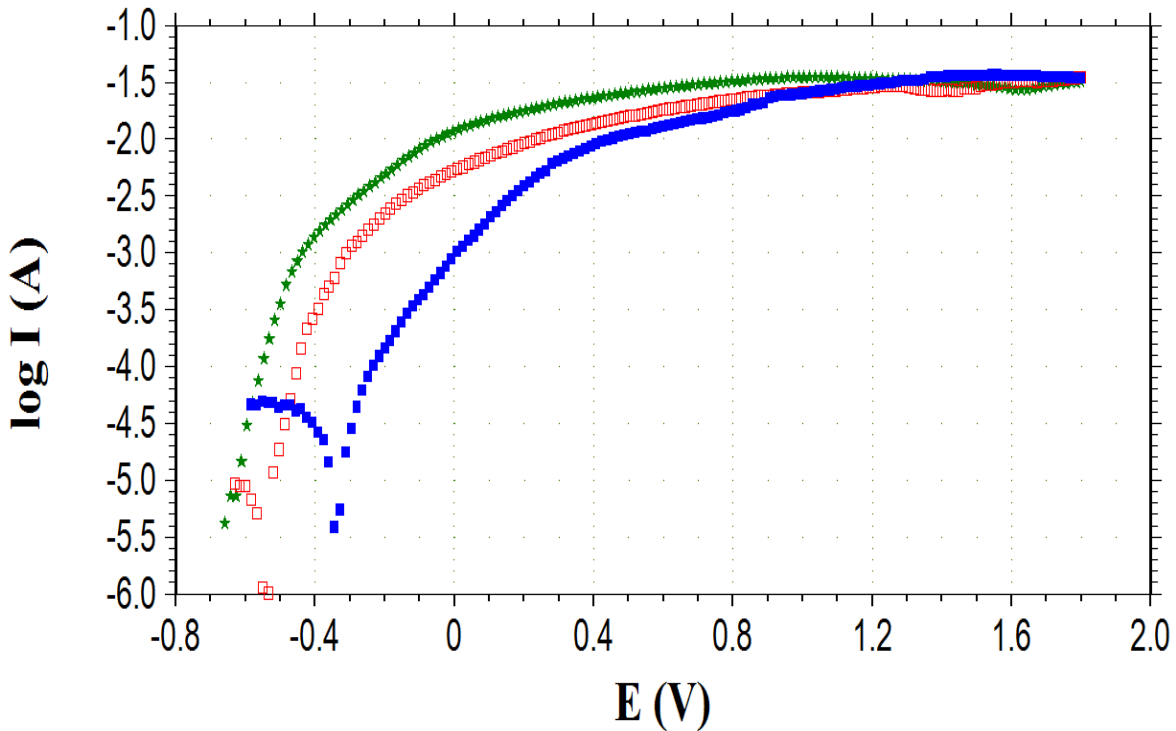


Şekil 1. ZnFe kaplı KÇ elektrodun 0.03 M N-metilpirol ve 0.03 M o-anisidin içeren 0.30 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen dönüşümlü birinci dönüşümlü voltamogram eğrisi



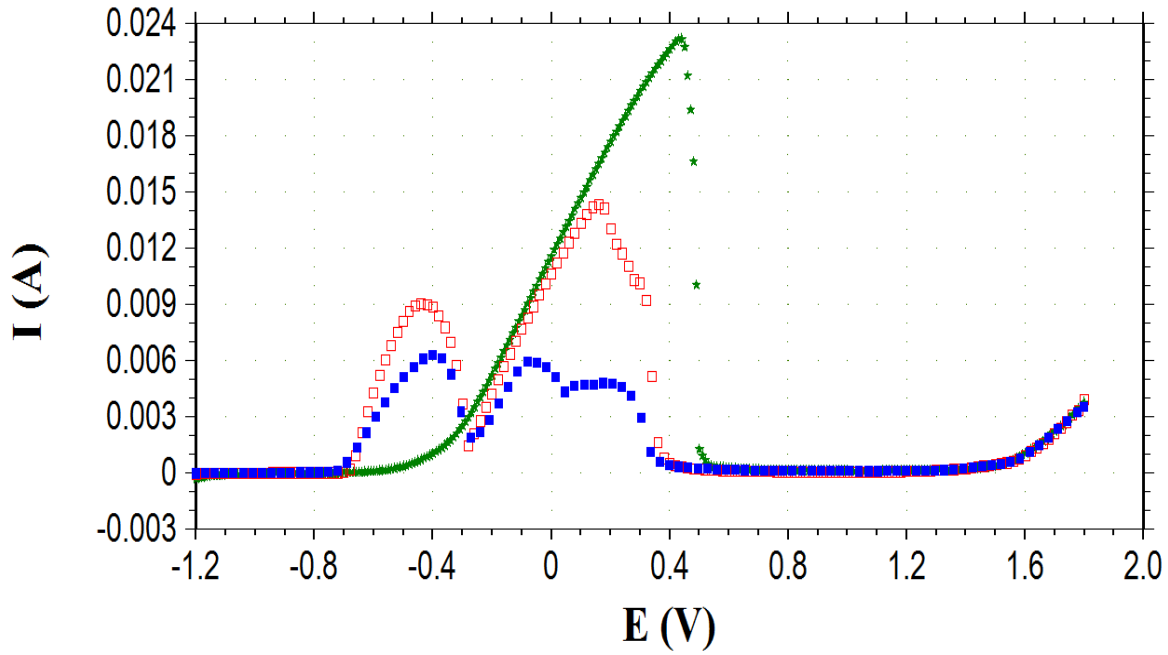
Şekil 2. ZnFe kaplı KÇ elektrodun 0.03 M N-metilpirol ve 0.03 M o-anisidin içeren 0.30 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen film gelişim eğrileri

KÇ, KÇ/ZnFe ve KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonraki anodik polarizasyon eğrileri Şekil 3'de verilmiştir. Korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ), elektrot yüzeyinin, elektrot yüzeyindeki oksit tabaka ve birikintilerin bir karma potansiyelidir. Bu potansiyel ile elektrot yüzeyindeki tabakanın korozyona karşı dayanıklılığı doğru orantılıdır. Şekilde görüldüğü gibi  $E_{kor}$  değeri en düşük olan elektrot KÇ elektrottur. KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun  $E_{kor}$  değerinin ise en yüksek olduğu görülmektedir. KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun  $E_{kor}$  değeri -0.340 V olup KÇ/ZnFe elektroda göre 217 mV, çıplak elektroda göre ise 319 mV anodik tarafa kaymıştır. Bu durum PNMP-co-POA kopolimer filminin bariyer özelliğinin iyi olduğuna işaret etmektedir. Nitekim KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot için anodik polarizasyon eğrilerinde görülen akım değerlerinin KÇ ve KÇ/ZnFe elektrotlara göre daha düşük olması da bu düşünceyi desteklemektedir.



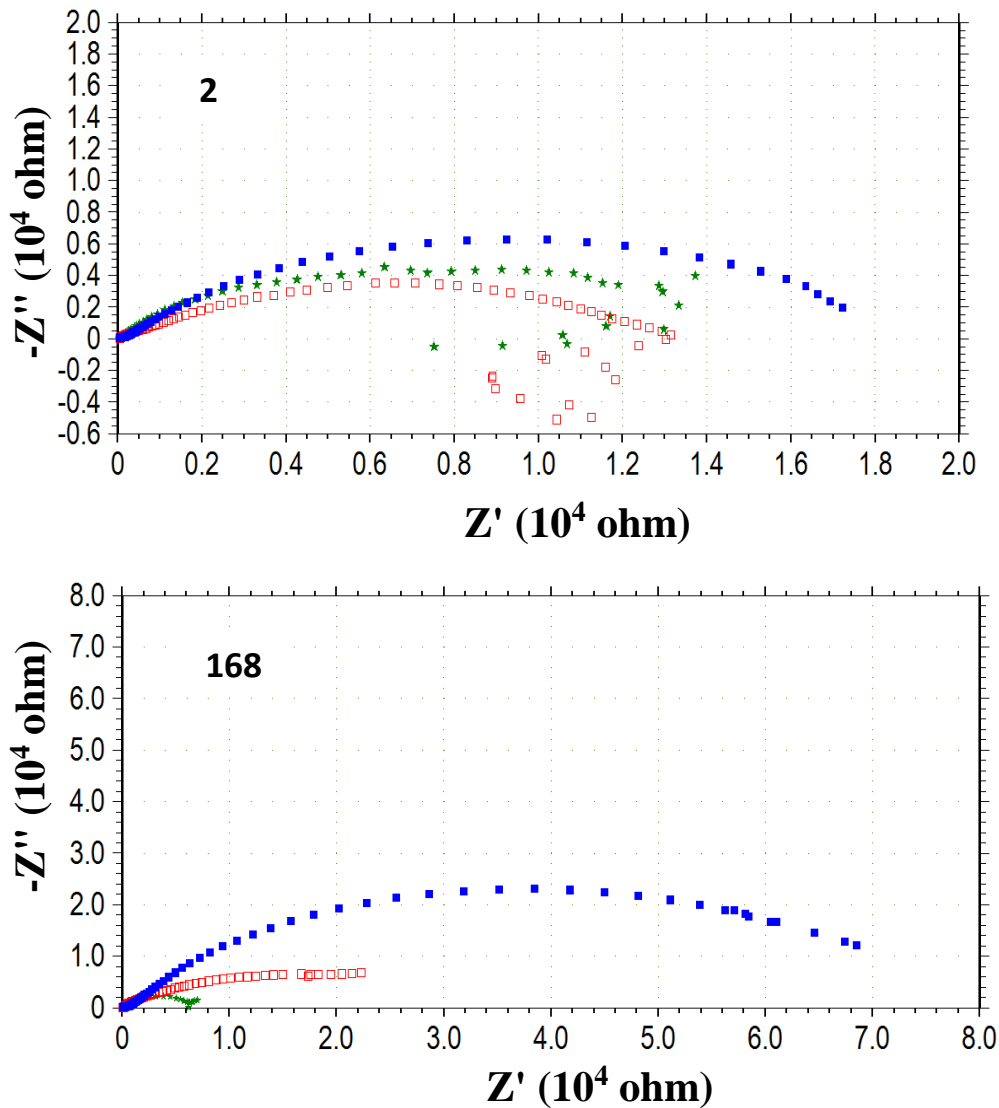
Şekil 3. KÇ (★), KÇ/ZnFe (□), KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA (■) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonraki anodik polarizasyon eğrileri (Tarama hızı: 4 mVs<sup>-1</sup>)

KÇ, KÇ/ZnFe, KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen doğrusal taramalı voltamogram eğrileri Şekil 4'de verilmiştir. KÇ elektrot için -0.50 V'a kadar olan katodik bölgede herhangi bir akım değişimi gözlenmemiştir. KÇ/ZnFe ve KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot için -0.80 V ile -0.30 V arasında gözlenen pikler için akım artışı yüzeydeki çinkonun çözünmesi, akım azalması ise çözünen çinko iyonları ile EDTA'nın kompleks oluşturmasına işaret etmektedir (Ozyılmaz ve ark., 2016). KÇ elektrot için bu pik görülmemiştir. KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot için bu pikin görülmesi kopolimer film sentezinden sonra KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot yüzeyindeki kopolimer filmin altında ZnFe alaşım tabakasının bulunduğunu göstermektedir (Akdag ve ark., 2018). -0.40 V ile 0.50 V arasındaki pikler demirin çözünmesine karşılık gelmektedir. Bu piklerde en düşük akım değerlerinin KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrotta olduğu görülmüş olup bu durumun PNMP-co-POA kopolimer filmin iyi bariyer etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bütün elektrotlar için 1.50 V potansiyelden sonra görülen akım artışı oksijen çıkışı göstermektedir.



Şekil 4. KÇ (★), KÇ/ZnFe (□), KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA (■) elektrotların 0.05 M EDTA içeren 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki doğrusal taramalı voltametri eğrileri

KÇ ve KÇ/ZnFe elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5'de verilmiştir. Nyquist eğrilerinde KÇ elektrot için bütün ölçüm zamanlarında tek olarak görülen ve yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan kısmi yarım daire metalin anodik çözünmesine karşılık gelen yük transfer direnci olup polarizasyon direncine eşittir. KÇ/ZnFe elektrot için ise 2 saat sonunda iki farklı arayüz oluştuğunu gösteren iki farklı kısmi yarım daire gözlenmiştir. Elde edilen kısmi yarım dairelerden yüksek frekans bölgesinde görüleni yük transfer direncini, düşük frekans bölgesinde görülen ise oksit tabaka ve alaşım filminin direncini göstermektedir. Bu dirençlerin toplamı ise polarizasyon direncine eşittir. KÇ/ZnFe elektrot için 168 saat sonunda elde edilen eğrilerde tek kısmi yarım daire gözlenmiştir. KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot için 2 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrilerinde yüksek ve düşük frekans bölgelerinde birer kısmi yarım daire gözlenmiştir. Bunlardan birincisi yük transfer direncine karşılık gelirken ikincisi oksit tabaka ve sentezlenen alaşım/kopolimer filmlerin dirençlerine karşılık gelmekte, bu dirençlerin toplamı ise polarizasyon direncini vermektedir. Şekil 5'de görülen 2 saatlik daldırma süresi sonunda KÇ ile KÇ/ZnFe elektrodun polarizasyon dirençlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun polarizasyon direnci ise yaklaşık 17 860 ohm olup bu değer KÇ ile KÇ/ZnFe elektrotların polarizasyon dirençlerinin yaklaşık iki katıdır. Bu durum PNMP-co-POA kopolimer filmin alaşım kaplı karbon çelik elektrodun korozyonunu engellemede olumlu bir etki yaptığını göstermektedir. 168 saatlik daldırma süresi sonunda KÇ elektrodun polarizasyon direnci 6 700 ohm civarında iken KÇ/ZnFe elektrodun polarizasyon direnci yaklaşık 23 000 ohm civarındadır. Yani kaplamasız KÇ elektrodun polarizasyon direncinde zamanla azalma söz konusu iken alaşım kaplı KÇ/ZnFe elektrotta oksit tabaka oluşumundan dolayı zamanla artma söz konusudur. Kopolimer kaplı KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun polarizasyon direnci ise yaklaşık 79 500 ohm olup bu değer KÇ/ZnFe elektroda göre oldukça yüksektir. Bu yüksek polarizasyon direnci KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot yüzeyindeki PNMP-co-POA kopolimer filmin elektrokatalitik etki ile KÇ/ZnFe elektrodun korozyonuna karşı iyi bir koruyucu etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. KÇ (★), KÇ/ZnFe (□), KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA (■) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

## SONUÇ

Bu çalışmada PNMP-co-POA kopolimer filmi okzalik asit çözeltisinde ZnFe kaplı KÇ elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Korozyon test sonuçları KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun korozyon performansının KÇ ile KÇ/ZnFe elektrotlarından daha iyi olduğunu göstermiştir. Sentezlenen PNMP-co-POA kopolimer filmin KÇ/ZnFe elektrodun korozyon direncini artırarak iyi bir korozyon performansı sergilediği tespit edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Akdag A, Ozyilmaz AT, 2017. Poly(N-methylpyrrole) Film On ZnNi Plated Carbon Steel Electrode. Acta Chimica Slovenica, 64, 312-318.
- Akdag A, Ozyilmaz G, Ozyilmaz AT, 2018. Poly(2-chloroaniline) and poly(aniline-co-2-chloroaniline) films on ZnFe alloy plating. Anti-Corrosion Methods and Materials, 65 (6), 580-586.
- Bajat JB, Stankovic S, Joki, BM, 2009. Electrochemical deposition and corrosion stability of Zn-Co alloys. Journal of Solid State Electrochemistry, 13, 755-762.



- Borole DD, Kapadi UR, Mahulikar PP, Hundivale DG, 2004. Electrochemical behaviour of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer in organic sulphonic acids. *Materials Letters*, 58, 3816-3822.
- Campbell TE, Hodgson AJ, Wallace G, 1999. Incorporation of erythrocytes into polypyrrole to form the basis of a biosensor to screen for rhesus (D) blood groups and rhesus (D) antibodies. *Electroanalysis*, 11, 215-222.
- Deepak JR, Raja VKB, Kaliaraj GS, Mechanical and corrosion behavior of Cu, Cr, Ni and Zn electroplating on corten A588 steel for scope for betterment in ambient construction applications, *Results in Physics*, 2019. 14-102437.
- Lee JW, Park BR, Oh SY, Yun, DW, Hwang JK, Oh MS, Kim SJ, 2019. Mechanistic study on the cut-edge corrosion behaviors of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets in chloride containing environments, *Corrosion Science*. 160-108170
- Duran B, Bereket G, Turhan MC, Virtanen S, 2011. Poly (N-ethyl aniline) thin films on copper: synthesis, characterization and corrosion protection, *Thin Solid Films*, 51 (18), 5868-5874.
- Heinze J, 1991. Electrochemistry of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 41-43, 2805-2823.
- Hung HM, Linh DK, Chinh NT, Duc LM, Trung VQ, 2019. Improvement of the corrosion protection of polypyrrole coating for CT3mild steel with 10-camphorsulfonic acid and molybdate as inhibitor dopants. *Progress in organic Coatings*, 131, 407-416
- Karahan IH, 2007. A study on electrodeposited Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> alloys. *Journal of Materials Science*, 42 (24), 10160-10163.
- Li XG, Huang MR, Duan W, Yang YL, 2002. Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations. *Chemical Reviews*, 102, 2925-3030.
- Ordine AP, Diaz SL, Margarit ICP, Mattos OR, 2004. Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties *Electrochimica Acta*, 49, 2815-2823.
- Martins JI, Reis TC, Bazzaoui M, Bazzaoui EA, Martins L, 2004. Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. *Corrosion Science*, 46, 2361-2381.
- Martyak NM, McAndrew P, McCaskie JE, Dijon J, 2002. Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium. *Progress in Organic Coatings*, 45, 23-32.
- Mert BD, Solmaz R, Kardas G, Yazıcı B, 2011. Copper/polypyrrole multilayer coating for 7075 aluminum alloy protection. *Progress in Organic Coatings*, 72 (4), 748-754.
- Ozyilmaz AT, Akdag A, 2013. Corrosion protection provided by homo- and copolymer films synthesised in various oxalic and sulphamic acid electrolyte mixtures. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 91 (1), 44-51.
- Ozyilmaz AT, Aydin AE, Akdag A, 2014. Anticorrosive properties with catalytic behaviour of primer PANI film and top PPy coating synthesised in presence of novel norephedrine based amino alcohol compound. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 92, 1, 34-40.
- Ozyilmaz AT, Ozyilmaz G, Karahan IH, 2016. The Formation of Passive Layers on Zinc Based Platings. *Acta Chimica Slovenica*, 2016, 63, 809-821 809.
- Rajakopalan R, Iroh JO, 2003. Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study. *Applied Surface Science*, 218, 58-69.
- Su W, Iroh JO, 2000. Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly(N-methylpyrrole) coatings on steel substrates. *Synthetic Metals*, 114, 225-234.
- Tan CK, Blackwood DJ, 2003. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. *Corrosion Science*, 45, 545-557.
- Tuken T, Tansug G, Yazici B, Erbil M, 2007. Poly(N-methyl pyrrole) and its copolymer with pyrrole for mild steel protection. *Surface and Coatings Technology*, 202, 146-154.
- Yan O, Pan W, Zhong S, Zhu R, Li G, 2019. Effect of solvents on the preparation and corrosion protection of polypyrrole. *Progress in organic Coatings*, 132, 298-304

## Koruyucu Yardımcı Maddeler Olarak Kullanılan Parabenin Yeni Türevlerinin Sentezi Ve Antimikrobiyal Etkilerinin İncelenmesi

Mehmet Fatih HAKİMOĞLU<sup>1</sup> Meltem TAN<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada paraben bileşiklerinin zararlı etkilerini en aza indirecek alternatif bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Paraben bileşiklerinde yer alan grupların değiştirilmesi sonucu, yeni alternatif bileşiklerin sentezi gerçekleştirilerek yapı karakterizasyonları yapılmıştır. İlaçlarda koruyucu yardımcı maddeler olarak kullanılabilir potansiyele sahip bu sentetik bileşiklerin antimikrobiyal özelliklerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla çeşitli gram pozitif ve gram negatif bakterilerden *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218, *Bacillus megaterium* DSM-32, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve ökaryotik maya olan *Candida albicans* ATCC10231 ve *Yarrowia lipolytica* mikroorganizmalarına karşı aktiviteleri incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** paraben, sentetik bileşik, antimikrobiyal özellik

### Synthesis and Antimicrobial Effects of New Derivatives of Paraben Used as Protective Excipients

**ABSTRACT:** In this study, new alternative compounds were synthesized as a result of changing the groups in these compounds with the aim of minimizing the harmful effects of paraben compounds. Due to the investigation of the antimicrobial properties of these synthetic compounds which can be used as protective excipients in pharmaceuticals, gram positive and gram negative bacteria *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218, *Bacillus megaterium* DSM-32, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 and eukaryotic yeast *Candida albicans* ATCC 10231 and *Yarrowia lipolytica* were used.

**Keywords:** paraben, synthetic compound, antimicrobial property

<sup>1</sup>Mehmet Fatih HAKİMOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-1881-2395), Meltem TAN (0000-0003-4190-6047), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya ABD, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Meltem TAN, e-mail: meltemtan@yyu.edu.tr

\*Bu çalışma Mehmet Fatih HAKİMOĞLU'nun Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Geliş tarihi / Received: 02-08-2019  
Kabul tarihi / Accepted: 07-11-2019

## GİRİŞ

Paraben olarak adlandırılan kimyasal madde gurubu, ilk olarak 1920'lerin ortalarında, farmasötik ürünlerinde antimikrobiyal koruyucu maddeler olarak tanıtılmıştır. Şu anda, yaygın olarak ilaç, kozmetik ve gıda maddeleri için kullanılan koruyuculardır. Literatürdeki raporlara göre bir kişi günlük olarak 76 mg parabenlere maruz kalmaktadır (gıda yaklaşık 1 mg gün<sup>-1</sup>, ilaç 25 mg gün<sup>-1</sup> ve kozmetik ve kişisel bakım ürünleri 50 mg gün<sup>-1</sup>) (Soni ve ark., 2005). Bununla beraber evlerden, apartmanlardan, ofislerden ve laboratuvarlardan toplanan örneklerde çevresel parabenler bulunmuştur. Bu analizler, 418 ile 2320 ng g<sup>-1</sup> arasında değişen paraben konsantrasyonlarını ortaya çıkarmıştır (Wang ve ark., 2012). Yapılan çalışmalarda, parabenlerin kişisel bakım, gıda ve ilaç ürünlerine eklenmesiyle tüm dünyada yaygın bir endüstriyel ürün haline gelmiştir. Kabul edilir antifungal etkiye sahip olsalarda sınırlı noktada antibakteriyel etki göstermektedirler. Antibakteriyel etkinlikleri açısından bakıldığında Gram-negatif bakterilere göre, Gram-pozitif bakteriler üzerinde daha çok etkilidirler (Yıldırım ve ark., 2014). Yeterli konsantrasyonda olmalarının yanısıra önemli olan, koruyucu madde miktarının tüketiciyi mikroorganizmalara karşı yeterli düzeyde korumasıdır. Aynı zamanda tüketicinin epitel hücrelerine, toksik etkide bulunmamasıyla birlikte, alerjik reaksiyonlar gibi önemli sorunlara yol açmamak olmalıdır. Tüketici üzerinde histaminik, toksik ya da irrite edici etkisinin olmaması önemlidir. Üretimi ve ürünün raf ömrü süresince (değişken sıcaklık ve pH değerlerinde) kararlı olmalıdır. Ürünün yapısal özelliklerini değiştirmemesi, mikroorganizmaların bulunduğu ortama adapte olmaması için çok kısa sürede yok etmesi, belirlenen yasa ve yönetmelik prosedürlerine uygun olması gerekmektedir. Ekonomik ve kolay ulaşılabilir özelliklerine sahip olmalıdır (Steinberg, 2006, Lundov ve ark., 2009; Tan ve ark., 2013).

Bu çalışmada parabenler gibi koruyucu yardımcı maddeler yerine kullanılacak ve metil, etil ve propil paraben bileşikleri temel alınarak; çeşitli yeni grupların bağlanmasıyla oluşacak bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Koruyucu madde olarak tasarlanan bu bileşiklerin antimikrobiyal özelliklerinin araştırılması nedeniyle gram pozitif ve gram negatif bakterilerden *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218, *Bacillus megaterium* DSM-32, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve ökaryotik maya olan *Candida albicans* ATCC 10231 ve *Yarrowia lipolytica* mikroorganizmaları kullanılarak bunlara karşı aktivitelerinin ölçülmesi hedeflenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Deneylede Kullanılan Materyaller

Nükleer Magnetik Rezonans (<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR) spektrumları Agilent 400 MHz cihazı, Likit Kromatografi-Kütle Spektrometresi (LC/MS) spektrumları ise Thermo Scientific Q Exactive cihazı kullanılarak alınmıştır.

### Antimikrobiyal Aktivite Analizi İçin Metod

Sentezlenen paraben gruplarının antimikrobiyal aktivitelerini belirlemek için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır. Bu sebeple *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218, *Bacillus megaterium* DSM-32, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, ökaryotik maya olan *Candida albicans* ATCC 10231 ve *Yarrowia lipolytica* mikroorganizmaları kullanıldı. Pozitif kontrol grubu olarak bakterilerde Gentamisin (10 µl), maya suşlarında ise Fluconazole (FCA-25) standart

antibiyotikleri kullanılmıştır. Negatif kontrol grubunda Dimetil Sülfoksit (DMSO) kullanılarak farklı (5µl, 10 µl, 15 µl ve 20µl) dozlar kullanılmıştır. DMSO'nun kullanılan mikroorganizmalar üzerinde herhangi bir aktivitesi bulunmadığı ayrıca tespit edilmiştir.

Mikroorganizmaların gelişmesi için, bakteriler için Nütrient Broth sıvı besiyerine aşılansak 37 °C de 24 saat ve maya suşları ise Malt Extract Broth sıvı besiyerine göre aşılansak 27 °C de 48 saat süre ile aktivasyonu sağlanmıştır. Erlanmayer kaplarında sterilize edilen Nütrient Agar ve Malt Eksrakt Agar kullanılmıştır. Antimikrobiyal aktivite sırasında mikroorganizmaların üremesi için aşılansak olan mikroorganizmalar 30-35 µl besiyeri üzerine damlatılarak diligaski ile homojen bir şekilde yayılması sağlanmıştır. Paraben gruplarında sentezlenen maddelerin her biri 0.02 gr tartılıp 200ul DMSO'da çözülmüştür. Dozlar 4 farklı şekilde seyreltilerek hazırlanmıştır. Daha sonra 6 mm'lik boş steril diskler hazırlanmış olan dozlardan 5ul emdirilerek besiyerlerine yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan bakteri suşlarını 37 °C de 24 saat ve maya suşlarını ise 27 °C de 48 saat içinde inkübe bırakılmıştır. Süre sonunda besiyeri üzerinde oluşan inhibisyon zonları mm olarak cetvelle ölçülerek not edilmiştir.

### Spektral Veriler

**Metil 4-hidroksibenzoat (1)** Beyaz Katı. E.N: 125-127 °C. (127-128 °C, Zhang ve ark., 2018). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.34 (bs, 1H, OH), 7.83-7.79 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 6.86-6.83 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO) δ 166.1, 162.0, 131.4, 120.3, 115.3, 51.6. LC/MS: [M+H] Teorik: 153.0546, Deneysel: 153.0533

**Etil 4-hidroksibenzoat (2)** Beyaz katı. E.N: 111-113 °C. (113-115 °C, Hou ve ark., 2018). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.32 (bs, 1H, OH), 7.82-7.79 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 6.86-6.82 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.24 (q, J=7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.28 (t, J=7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO) δ 165.6, 161.9, 131.4, 120.5, 115.3, 60.1, 14.3. LC/MS: [M+Na] Teorik: 189.0522, Deneysel: 189.0539

**Propil 4-hidroksibenzoat (3)** Beyaz katı. E.N: 92-94 °C. (96-99 °C, Gunnam ve ark., 2016). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.32 (bs, 1H, OH), 7.83-7.79 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 6.86-6.83 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.15 (t, J=6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.73-1.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, J=7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO) δ 165.6, 161.9, 131.4, 120.5, 115.3, 65.5, 21.7, 10.4. LC/MS: [M+H] Teorik: 181.0859, Deneysel: 181.0850

**Metil 4- etoksibenzoat (4)** Beyaz katı. E.N: 39-41 °C. (35-36 °C, Node ve ark., 1981). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.92 – 7.87 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 7.04 – 6.99 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.10 (q, J = 7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.34 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). LC/MS: [M+Na] Teorik: 203.0678, Deneysel: 203.0693

**Etil 4-etoksibenzoat (5)** Sarı sıvı. (Barry ve ark., 1985). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.99-7.96 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 6.90-6.86 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.33 (q, J=7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 (q, J=7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.42 (t, J=7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (t, J=7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166.4, 162.7, 131.5, 122.7, 114.0, 63.6, 60.6, 14.7, 14.4. LC/MS: [M+H] Teorik: 195.1015, Deneysel: 195.1007

**Propil 4- etoksibenzoat (6)** Koyu sarı sıvı. (Cavill ve Gibson, 1947). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.00-7.96 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 6.90-6.87 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.23 (t, J=6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>-Pr), 4.07 (q, J=7.0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>-Et), 1.81-1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Pr), 1.42 (t, J=7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-Et), 1.01 (t, J=7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-Pr). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166.6, 162.8, 131.6, 122.8, 114.1, 66.3, 63.8, 22.3, 14.8, 10.6. LC/MS: [M+H] Teorik: 209.1172, Deneysel: 209.1164

**Metil 4-propoksibenzoat (7)** Sarı sıvı. (Claesen ve ark., 1954).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.98-7.95 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 6.91-6.87 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 3.94 (t,  $J=6.7$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.85-1.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.03 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.0, 163.0, 131.6, 122.4, 114.1, 69.7, 51.9, 22.5, 10.5. LC/MS:  $[\text{M}+\text{H}]$  Teorik: 195.1015, Deneysel: 195.1006

**Etil 4-propoksibenzoat (8)** Açık sarı sıvı. (Cavill ve Gibson, 1947).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.00-7.96 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 6.92-6.88 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.34 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{-Et}$ ), 3.96 (t,  $J=6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{-Pr}$ ), 1.87-1.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Et}$ ), 1.04 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Pr}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.5, 163.0, 131.6, 122.7, 114.1, 69.7, 60.7, 22.6, 14.5, 10.5. LC/MS:  $[\text{M}+\text{H}]$  Teorik: 209.1172, Deneysel: 209.1160

**Propil 4-propoksibenzoat (9)** Koyu sarı sıvı.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.00-7.97 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 6.92-6.88 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.24 (t,  $J=6.7$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.96 (t,  $J=6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.86-1.73 (m, 4H,  $2\text{CH}_2$ ), 1.06-1.00 (m, 6H,  $2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.6, 163.0, 131.6, 122.8, 114.1, 69.7, 66.3, 22.6, 22.3, 10.6, 10.6. LC/MS:  $[\text{M}+\text{Na}]$  Teorik: 245.1148, Deneysel: 245.1165

**Metil 4-asetoksibenzoat (10)** Beyaz katı. E.N: 74-77 °C. (79-81 °C, Yamamoto, 2010).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.09-8.05 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 7.19-7.15 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 3.91 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.00, 166.4, 154.4, 131.3, 127.9, 121.7, 52.3, 21.3. LC/MS:  $[\text{M}+\text{Na}]$  Teorik: 195.0651, Deneysel: 195.0659

**Etil 4-asetoksibenzoat (11)** Sarı sıvı. (Williams ve Naylor, 1971)  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.09-8.06 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 7.18-7.15 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.37 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{-Et}$ ), 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Et}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.0, 165.9, 154.3, 131.2, 128.2, 121.7, 61.2, 21.3, 14.5. LC/MS:  $[\text{M}+\text{H}]$  Teorik: 209.0808, Deneysel: 209.0823

**Propil 4-asetoksibenzoat (12)** Sarı sıvı.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.10 – 8.04 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 7.18 – 7.14 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.27 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.31 (s,  $J = 1\text{H}$ ,  $\text{COCH}_3$ ), 1.83 – 1.73 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.01 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ). LC/MS:  $[\text{M}+\text{H}]$  Teorik: 223.0964, Deneysel: 223.0982

**Metil 4- (benzoiloksi) benzoat (13)** Beyaz katı. E.N: 128-129 °C. (126 °C, Khan ve ark., 2002).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.22-8.19 (m, 2H, Ar-H), 8.15-8.11 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 7.66 (tt,  $J=1.3$  ve  $7.4$  Hz, 1H, Ar-H), 7.55-7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.33-7.29 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 3.93 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.5, 164.8, 154.7, 134.0, 131.4, 130.4, 129.2, 128.8, 127.9, 121.9, 52.4. LC/MS:  $[\text{M}+\text{Na}]$ : Teorik: 279.0627, Deneysel: 279.0643

**Etil 4- (benzoiloksi) benzoat (14)** Beyaz katı. E.N: 85-87 °C. (94 °C, Cohn ve Löwenstein, 1908).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.22-8.19 (m, 2H, Ar-H), 8.15-8.12 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 7.66 (tt,  $J=1.3$  ve  $7.4$  Hz, 1H, Ar-H), 7.55-7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.32-7.29 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.39 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.41 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ). LC/MS:  $[\text{M}+\text{Na}]$ : Teorik: 293.0784, Deneysel: 293.0805

**Propil 4- (benzoiloksi)benzoat (15)** Beyaz katı. E.N: 45-48 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.22-8.19 (m, 2H, Ar-H), 8.16-8.12 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 7.65 (tt,  $J=1.3$  ve  $7.4$  Hz, 1H, Ar-H), 7.55-7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.32-7.29 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 4.30 (t,  $J=6.7$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.85-1.76



(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (t, *J*=7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166.0, 164.8, 154.7, 134.0, 131.3, 130.4, 129.2, 128.8, 128.3, 121.8, 66.8, 22.2, 10.6. LC/MS: [M+Na] Teorik: 307.0940, Deneysel: 307.0955

**Metil 4-(2-okso-2-feniletoksi) benzoat (16)** Beyaz katı. E.N: 90-94 (88-89 °C, Yu ve ark., 2018). °C <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.01-7.97 (m, 4H, AA'BB' sistem-Ar-H ve Ar-H), 7.66 (tt, *J*=1.3 ve 7.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.54-7.49 (m, 2H, Ar-H), 6.97-6.93 (m, 2H, AA'BB' sistem-Ar-H), 5.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 193.8, 166.8, 161.8, 134.5, 134.3, 131.8, 129.1, 128.2, 123.7, 114.5, 70.6, 52.1. LC/MS: [M+H] Teorik: 271.0964, Deneysel: 271.0982

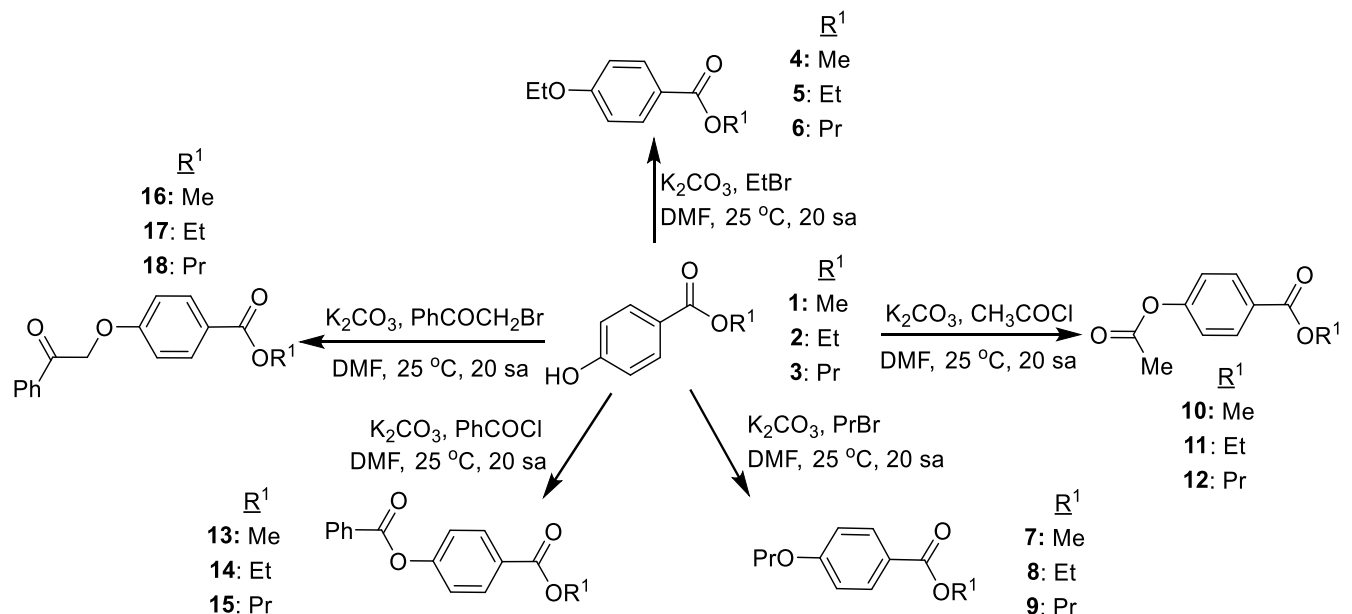
**Etil 4-(2-okso-2-feniletoksi) benzoat (17)** Beyaz katı. E.N: 111-113 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.01-7.98 (m, 4H, Ar-H), 7.64 (t, *J*=7.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.53-7.49 (m, 2H, Ar-H), 6.97-6.93 (m, 2H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.34 (q, *J*=7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.37 (t, *J*=7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 193.8, 166.3, 161.7, 134.5, 134.2, 131.7, 129.1, 128.2, 124.0, 114.4, 70.6, 60.9, 14.5. LC/MS: [M+Na] Teorik: 307.0940, Deneysel: 307.0961

**Propil-4-(2-okso-2-feniletoksi) benzoat (18)** Beyaz katı. EN: 69-78 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.02-7.98 (m, 4H, Ar-H), 7.64 (tt, *J*=1.3 ve 7.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.54-7.49 (m, 2H, Ar-H), 6.97-6.93 (m, 2H, Ar-), 5.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.24 (t, *J*=6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.81-1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.01 (t, *J*=7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 193.8, 166.4, 161.7, 134.5, 134.2, 131.8, 129.1, 128.2, 124.0, 114.5, 70.6, 66.5, 22.3, 10.7. LC/MS: [M+H] Teorik: 209.1277, Deneysel: 209.1299

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Paraben Türevi Bileşiklerin Sentezi

Bu çalışmada biyolojik aktivitelerini ve parabenlere karşı üstünlüklerinin varlığını analiz etmek amacıyla *p*-hidroksi benzoik asit bileşiğinden yola çıkılarak bir seri (18 adet) türev hazırlanmıştır. Bu nedenle öncelikle *p*-hidroksi benzoik asitten yola çıkılarak sırasıyla metil, etil ve propil alkol ile Fischer esterleşme reaksiyonları sonrasında aktivite çalışmalarında referans olarak kullanılacak metil, etil ve propil parabenler (**1**, **2**, **3**) sentezlenmiştir (Jee ve Kim, 2015) (Şekil 1).



Şekil 1. Paraben türevi bileşiklerin sentez şeması

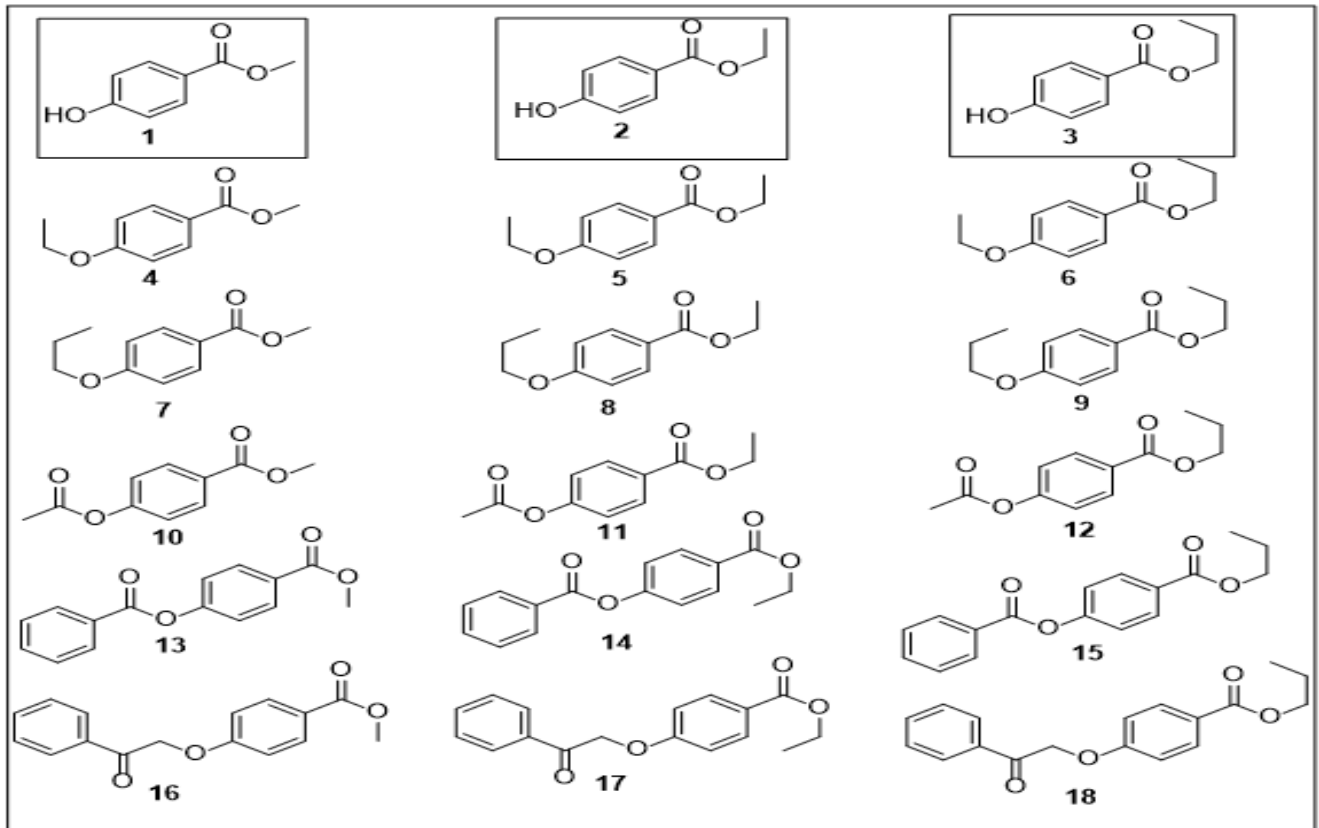
Türevlendirme ile bileşiklerinin lipofilitesini arttırmak için etil bromür ile reaksiyonlarının incelenmesi ile **4**, **5**, **6** elde edilmiştir. Daha uzun bir alkil zincirin aktivite üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla bileşiklerinin propil bromür varlığında reaksiyonu araştırılmıştır. Bu nedenle sırasıyla **7**, **8** ve **9** bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Derdau ve ark., 2010) (Şekil 1).

Yapıya ester grubunun girmesiyle aktivite üzerindeki değişikliklerin araştırılması için asetil klorür ile bir seri reaksiyon yapılarak **10**, **11** ve **12** bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Aroil klorür ile reaksiyonlarla elde edilecek bileşiklere aromatik grupların katılmasıyla biyolojik aktivite üzerindeki etkinin incelenmesi için sırasıyla **13**, **14** ve **15** türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Son türevlendirme serisinde, ester karbonili ve paraben oksijeni arasına bir metilen köprüsünün yerleşmesiyle meydana gelecek aktivite değişiminin gözlenmesi sebebiyle **16**, **17** ve **18** nolu bileşikler elde edilmiştir (Şekil 1).

### Antimikrobiyal Aktivitelerini Belirlenmesi

Parabenler gibi koruyucu yardımcı maddeler yerine ve de parabenlerin yan etkilerinden kurtulmanın yanısıra bu bileşiklerin kullanım dozunu azaltmak için yeni türevlerin sentezi ardından biyolojik aktivite çalışmalarına başlanmıştır. Bu nedenle, sentezlenen 18 bileşikten ilk üç bileşik (**1-3**) parabenlerin kendileri olduğundan referans olarak seçilmiştir Diğer 15 bileşik (**4-18**) ise bağlı olduğu paraben grubuna göre sınıflandırılmıştır (Çizelge 1). Yeni paraben türevlerinin *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218 *Bacillus megaterium* DSM-32, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, ökaryotik maya olan *Candida albicans* ATCC 10231 ve *Yarrowia lipolytica* mikroorganizmalarına karşı davranışları araştırılmıştır.

**Çizelge 1:** Paraben ve paraben türevlerinin yapılarına göre gruplandırılması



Paraben türevlerinin en etkili dozunun besi yerinde meydana getirdiği minimum inhibisyon çap genişliğine dayalı veriler çizelgede toplanmıştır (Çizelge 2). Buna göre; metil parabenin (1) referans olarak seçildiği grupta metil paraben türevleri (4, 7, 10, 13, 16) yer almaktadır. Etil paraben (2) ve türevleri (5, 8, 11, 14, 17) ile propil paraben (3) ve türevleri (6, 9, 12, 15, 18) ise kendi içlerinde gruplandırılmışlardır.

**Çizelge 2:** En yüksek aktivite gösteren paraben ve paraben türevi bileşiklerin mikroorganizmalara karşı minimum inhibisyon çapları

Bakteriler ve Maddeler	Minimum İnhibisyon Zon (mm)					
	Gram negatif bakteriler	Gram pozitif bakteriler	Mantar Türleri			
	Klebsiella pneumonia	Esherichia coli	Basillus megatarium	Staphyloccoccus aureus	Candida albicans	Yarrovi tripolitica
1	11 mm	13 mm	11 mm	12 mm	22 mm	9 mm
4	9 mm	8 mm	8 mm	8 mm	18 mm	7 mm
7	10 mm	9 mm	10 mm	10 mm	9 mm	8 mm
10	10 mm	11 mm	9 mm	11 mm	18 mm	9 mm
13	-	-	-	-	-	-
16	9 mm	9 mm	10 mm	9 mm	9 mm	8 mm
2	13 mm	14 mm	13 mm	11 mm	21 mm	10 mm
5	9 mm	9 mm	9 mm	9 mm	14 mm	10 mm
8	9 mm	8 mm	8 mm	8 mm	11 mm	9 mm
11	13 mm	13 mm	12 mm	12 mm	21 mm	8 mm
14	8 mm	8 mm	-	9 mm	8 mm	10 mm
17	7 mm	8 mm	9 mm	8 mm	8 mm	9 mm
3	12 mm	13 mm	11 mm	12 mm	25 mm	12 mm
6	7 mm	9 mm	8 mm	8 mm	16 mm	8 mm
9	10 mm	12 mm	9 mm	10 mm	10 mm	8 mm
12	14 mm	15 mm	14 mm	13 mm	30 mm	10 mm
15	10 mm	9 mm	9 mm	10 mm	15 mm	9 mm
18	-	-	-	-	8 mm	8 mm
<b>Gentamisin</b>	20 mm	20 mm	22 mm	22 mm	-	-
<b>Fluconazole</b>	-	-	-	-	35 mm	22 mm

Çizelgeye göre, ilk grupta yer alan metil parabenin (1) gram negatif bakterilere karşı minimum inhibisyon çapı sırasıyla 11 mm ve 13 mm, gram pozitif bakterilere karşı sırasıyla 11 mm ve 12 mm ve bunların dışında ökaryotik mayalara karşı da 22 mm ve 9 mm'dir. Bu bileşik ile kıyaslandığında ise 10 nolu asetil türevinin referans ile en yakın inhibisyon çapına sahip olduğu görülmektedir. Bu bileşiğin bahsedilen mikroorganizmalara karşı minimum inhibisyon çapları ise sırasıyla 10 mm ve 11 mm, 9 mm

ve 11 mm ile 21 mm ve 10 mm'dir. İkinci grupta yer alan etil paraben (2) bileşiğinin ise inhibisyon çapları sırasıyla 13 mm ve 14 mm, 13 mm ve 11 mm ile 21 mm ve 10 mm iken, **11** nolu asetil türevinin referans ile en yakın inhibisyon çapına sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 2). Asetil türevinin bu mikroorganizmalara karşı inhibisyon çapları sırasıyla 13 mm, 12 mm ile 21 mm ve 8 mm'dir. Son gruptaki **3** nolu propil paraben bileşiğinin inhibisyon çapları sırasıyla 12 mm ve 13 mm, 11 mm ve 12 mm ile 25 mm ve 12 mm'dir. En yakın değerlere sahip olan **12** nolu propil parabenin asetil türevi ise mikroorganizmalara karşı sırasıyla 14 mm ve 15 mm, 14 mm ve 13 mm ile 30 mm ve 10 mm minimum inhibisyon çapı oluşturmuştur.

Her grubun kendi referansı ile kıyaslandığında minimum ihhibisyon çapı en büyük olan bileşiklerin **10**, **11** ve **12** olduğu belirlenmiştir. Bu üç bileşiğin ortak özelliği ilgili paraben bileşiğinin asetil klorür ile reaksiyonu sonucunda meydana gelen, asetil grubu içeren ve ester özelliğinde olmalarıdır. Bu ortak özellik bileşiklerin yapıları ile aktiviteleri arasında bir ilişkinin olabileceği düşüncesini doğurmuştur. Aynı bileşikler kendi aralarında incelendiğinde ester grubuna bağlı alkil zincirinin uzaması ile aktivitede artış meydana geldiği görülmüştür. En düşük aktiviteye sahip bileşikler kıyaslandığında ise; birinci grup için **13**, ikinci grup için **14** ile **17** ve son grup için **18** olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerden **13** nolu türevin aktiviteye sahip olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca **18** nolu türevin de bakterilere karşı aktivitesinin olmadığı fakat az da olsa mantarlara karşı aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.

Metil paraben türevleri içinde aktivitesi en yüksek bileşik olan **10** ile grubun diğer bileşiklerinin gram negatif bakterilere karşı aktiviteleri kıyaslanacak olursa en yakın aktivitenin **7**, ikinci grupta ise **11** bileşiğine en çok **8** ve son grupta **12** bileşiğine göre **9** bileşiklerinde gözlendiği fark edilmiştir. Her üç bileşik ise ilgili parabenlerin propiloksi türevleridir. Bu sonuca göre aktivitesi en yüksek bileşikler ile kıyaslandığında lipofilitenin artış ile aktivitede düşüş olduğu söylenebilir.

Gram negatif bakterilere karşı en düşük aktivite gösteren bileşiğin birinci grupta **13**, ikinci grupta **14** ile **17** ve son grupta **18** olduğu görülmektedir. **13** nolu bileşik benzoil klorür ile reaksiyon sonrası elde edilen ve benzoil grubu içeren ester yapısında bir bileşiktir. Aynı şekilde **14** nolu bileşikte aynı özelliktedir. Fakat **17** ve **18** bileşikleri incelenecek olursa bu bileşiklerinde yapısında benzoil grubu bulunduğu ve fakat ester karbonili ile oksijen arasında bir  $-CH_2-$  grubu içerdikleri görülmektedir. Bu bileşiklerin tamamında ise düşük aktivitesinden bahsi geçen benzoil grubunun sorumlu olduğu düşünülmektedir.

Gram pozitif bakterilere karşı en yüksek aktivite gösteren bileşik ile kıyaslandığında, en yakın aktiviteye sahip türevin **7** ve **16**, **5** ve **8** ile **9** ve **15** olduğu gözlenmektedir. Bu bileşiklerden **7**, **8** ve **9** için aktivitelerindeki düşüş yine gram negatif bakterilere karşı yapılan yapı ile aktivite arasındaki ilişki ile açıklanabilir. Buna göre lipofilitenin artışı aktivitede düşüşe sebep olmuştur. Gram pozitif bakterilere karşı en düşük aktiviteyi ise **13**, **14** ve **18** nolu bileşikler sergilemişlerdir. Bu bileşiklerin yapı ile aktiviteleri arasındaki ilişki incelenecek olursa her üç bileşiğinde benzoil yapısı taşıdıkları gözlenmiştir.

Son olarak ökaryotik mayalara karşı aktivitesi en yüksek olan **10** bileşiğine en yakın aktiviteyi **4**, **11** bileşiğine en yakın aktiviteyi **5**, **12** bileşiğine ise en yakın aktiviteyi **6** bileşiklerinin sergiledikleri görülecektir.

Ökaryotik mayalara olan aktivitelerine göre yapı ve aktivite arasındaki ilişki incelenecek olursa yine lipofilitenin artışı ile aktivitede düşüş olduğu söylenebilir. Çünkü aktivitesi en fazla olan bileşiklerde ester grubunun varlığı gözlenirken bunlara yakın aktiviteye sahip olan **4**, **5** ve **6** nolu bileşiklerde yapıda eter gruplarının bağlı olduğu görülmüştür. Bileşikler içinde aktivitesi en düşük olanların ise metil paraben türevleri içinde **13**, etil paraben türevlerinde **14** ile **17** ve son grupta ise **18** olduğu gözlenmiştir. Yapı ve aktivite ilişkisi incelenecek olursa en yüksek aktiviteye sahip olan bileşiklerde asetil, bu bileşiklerde ise benzoil grubunun varlığı görülmektedir. En yüksek aktiviteli olanlar ile kıyaslandığında, aktivitedeki düşüşün benzoil grubuyla ilişkili olduğu söylenebilir.

Sentezi yapılan tüm bileşiklerin ilaç endüstrisinde kullanılan bazı fizikokimyasal parametreler olan yağ/su partiyon katsayısı (LogP), molar refraktivite (MR), hidrojen bağı yapabilme özelliği (H bond acceptor/donor) ve polar yüzey alanı (PSA) hesaplanarak biyolojik aktivitedeki ilişkileri değerlendirilmiş ve elde edilen veriler aşağıda çizelgede toplanmıştır (Çizelge 3). Bu parametreler hesaplanırken ChemDraw Professional 15.0 programı ile 2D çizim yapılmış ve sonra 3D çizime dönüştürülerek ilgili hesaplama bölümlerinden komut verilmiştir.

**Çizelge 3:** Paraben ve paraben türevlerinin hesaplanan LogP, MR, H bağı kapasitesi ve PSA değerleri

Parben türevleri	LogP	MR	H bond acceptor	H bond donor	PSA
<b>1</b>	<b>1.55</b>	<b>39.28</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>46.5</b>
4	2.29	48.80	2	0	35.5
7	2.63	53.32	2	0	35.5
<b>10</b>	<b>1.75</b>	<b>48.72</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>52.6</b>
13	3.49	68.89	2	0	52.6
16	3.21	73.95	3	0	52.6
<b>2</b>	<b>1.98</b>	<b>44.03</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>46.5</b>
5	2.72	53.55	2	0	35.5
8	3.06	58.07	2	0	35.5
<b>11</b>	<b>2.18</b>	<b>53.47</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>52.6</b>
14	3.92	73.64	2	0	52.6
17	3.64	78.70	3	0	52.6
<b>3</b>	<b>2.32</b>	<b>48.55</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>46.5</b>
6	3.06	58.07	2	0	35.5
9	3.40	62.59	2	0	35.5
<b>12</b>	<b>2.52</b>	<b>57.99</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>52.6</b>
15	4.26	78.16	2	0	52.6
18	3.98	83.22	3	0	52.6

Kendi referansı olan metil, etil ve propil paraben (**1**, **2** ve **3**) ile kıyaslandığında en yakın aktiviteye sahip olanların **10**, **11** ve **12** olduğu ve bunların ester yapısında oldukları daha önce belirtilmiştir. Bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri ile yapıları kıyaslandığında lipofilitedeki artışın aktivitede düşüşe sebep olduğu söylenebilir. Yapılan bilgisayarlı hesaplamalara göre de bu sonuca varılır. Gruplar içinde aktivitesi en yüksek olan **1**, **2** ve **3** bileşiklerinin LogP değerleri sırasıyla 1.55, 1.98 ve 2.32'dir. Bu bileşiklere en yakın aktiviteye sahip olan **10**, **11** ve **12** bileşikleri içinse bu değerler yine sırasıyla 1.75, 2.18 ve 2.52 olarak hesaplanmıştır. **10**, **11** ve **12** bileşikleri kendi aralarında incelendiğinde ise aktivitesi en yüksek olan ve en uzun alkil zincirine sahip **12** bileşiğinin LogP değerinin en yüksek olması yapı-aktivite ilişkisiyle uyumludur.



Gruplar içinde birinci grup için mikroorganizmalara karşı en az aktiviteye sahip olan **13**, ikinci grup için **14** ile **17** ve son grup için **18** nolu bileşiklerin sırasıyla 3.49, 3.92 ile 3.64 ve 3.98 olan en yüksek LogP değerlerine sahip olduğu dikkat çekmektedir. Buna göre lipofilitedeki artışın aktivitede azalmaya yol açtığı söylenebilir.

Aynı grup içinde yapı ve aktivite ilişkisi incelenecek olursa, **10** bileşiğine en yakın aktiviteye sahip olanın **7** olduğu, **11** bileşiğine göre bu yakınlığın en çok **8**'de ve **12** bileşiğine göre **9** bileşiğinde gözlemlendiğine daha önce değinilmiştir. Buna göre daha düşük aktiviteye sahip olanların lipofiliteleri daha fazla olacaktır. Dolayısıyla LogP değerlerinin daha yüksek olması beklenmektedir. Çizelge 3 incelenecek olursa bu bileşiklerin LogP değerlerinin sırasıyla 2.63, 3.06 ve 3.40 olduğu ve aktivitesi daha yüksek olan bileşiklerden (sırasıyla 1.75, 2.18 ve 2.52) daha büyük olduğu görülmüştür.

Yine aynı grup içinde aktivitesi en yüksek olan bileşikler ile kıyaslandığında en düşük aktivite gösteren bileşiğin birinci grupta **13**, ikinci grupta **14** ile **17** ve son grupta **18** olduğu görülmektedir. Bu bileşiklerden **13** ve **14** nolu olanlar da molekül büyümüş ve yapıya benzoil grubu girmiştir. Bu sebeple LogP değerlerinin daha büyük olması beklenir. Bu değerler beklenildiği gibidir (3.49 ve 3.92). Fakat **17** ve **18** bileşiklerinin ester karbonili ile oksijen arasında bir  $-CH_2-$  grubu içerdikleri görülmektedir. Buna göre bu bileşiklerinde LogP değerleri yine daha büyük olacaktır. Bu değerler yapıyla uyum içindedir (3.64 ve 3.98). Aktivitedeki azalmanın artan lipofilite ile doğru orantılı olduğu söylenebilir.

Son olarak aynı grup içinde ökaryotik mayalara karşı paraben türevlerinin en çok aktivite gösteren **10**, **11** ve **12** ester bileşiklerinin LogP değerleri (sırasıyla 1.75, 2.18 ve 2.52) ile bu bileşiklere en yakın aktivite gösteren **4**, **5** ve **6** eter bileşiklerinin LogP değerleri kıyaslandığında, eter bileşiklerinin daha lipofilik karaktere sahip olmalarından, bu değerlerinin daha büyük olması beklenir (2.29, 2.72 ve 3.06). En düşük aktiviteye sahip ilk gruptan **13**, ikinci gruptan **14** ile **17** ve son gruptan ise **18** bileşiklerinin yapılarındaki benzoil grubunun varlığı sebebiyle daha lipofilik karakterde olmaları beklenmektedir. Bu bileşiklerin sırasıyla LogP değerleri 3.49, 3.92 ile 3.64, 3.98'dir. Beklenildiği gibi olan sonuçlara göre lipofilitenin artması aktivitede düşüşe sebep olmuştur.

## SONUÇ

Yukarıda bahsedilen bilgiler özetlenecek olursa bu çalışmada paraben ve paraben türevi bileşiklerin sentezi yapılmıştır. Bu bileşiklerin gram negatif bakterilerden *Klebsiella pneumoniae* ve *Escherichia coli*, gram pozitif bakterilerden *Bacillus megaterium* ve *Staphylococcus aureus* ve ökaryotik maya olan *Candida albicans* ve *Yarrowia lipolytica* mikroorganizmalarına karşı aktiviteleri ölçülerek gözlenen minimum inhibisyon çapları belirlenmiştir. Buna göre bahsedilen mikroorganizmalara karşı metil, etil ve propil paraben yerine bu bileşiklerden daha lipofilik olan asetilli türevleri tercih edilebilir. Böylece parabenlerden kaynaklı toksik özellikler azaltılmış olabilir. Çizelge 3 incelendiğinde, bu bileşiklerin LogP değerleri parabenlere en yakın olanlardır ve 1.44-2.26 arasındadır. Ayrıca başka bir parametre olan ve toplam kutuplaşmayı belirten molar refraktivite (MR) değerinin 48.72-57.99 arasında olacağı belirlenmiştir. Bunun dışında yüzey kutup alanı olan polar surface area (PSA) değerinin 35.5-52.6 arasında olmasının en uygun olacağı tespit edilmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi BAP birimi (THD-2018-7077) tarafından kısmi olarak desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Barry J, Bram G, Decodts G, Loupy A, Orange C, Petit A, Sansoulet J, 1985. Solid-liquid phase-transfer catalysis without added solvent. A simple, efficient, and inexpensive synthesis of aromatic carboxylic esters by alkylation of potassium carboxylates. *Synthesis*, 1: 40-45.
- Cavill GWK, Gibson NA, 1947. The esters of 4-hydroxybenzoic acid and related compounds. Part III. Ethers of 4-hydroxybenzoic acid and their n-alkyl esters. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 66(8): 274-274.
- Claesen M, Van Dijck P, Vanderhaeghe H, 1954. A note on the tuberculostatic activity of benzoylhydrazides. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 6(1): 127-128.
- Cohn L, Loewenstein J, 1908. Eine Gesetzmäßigkeit beim Benzoylieren aromatischer Oxysäuren und ihrer Ester. *Chemische Berichte*, 41: 3363-3367.
- Derdau V, Fey T, Atzrodt J, 2010. Synthesis of isotopically labelled SGLT inhibitors and their metabolites. *Tetrahedron*, 66(7): 1472-1482.
- Gunnam A, Suresh K, Ganduri R, Nangia A, 2016. Crystal engineering of a zwitterionic drug to neutral cocrystals: a general solution for floxacins. *Chemical Communications*, 52(85): 12610-12613.
- Hou F, Wang XC, Quan ZJ, 2018. Efficient synthesis of esters through oxone-catalyzed dehydrogenation of carboxylic acids and alcohols. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 16(48): 9472-9476.
- Jee JP, Kim HJ, 2015. Development of Hydrogel Lenses with Surface-immobilized PEG Layers to Reduce Protein Adsorption. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 36(11): 2682-2687.
- Khan KM, Rahat S, Choudhary MI, Ghani U, Perveen S, Khatoon S, Dar A, Malik A, 2002. Synthesis and Biological Screening of 2-Substituted 5, 6-Dihydro-5-oxo-4H-1, 3, 4-oxadiazine-4-propanenitriles and of Their Intermediates. *Helvetica Chimica Acta*, 85(2): 559-570.
- Lundov MD, Moesby L, Zachariae C, Johansen JD, 2009. Contamination versus preservation of cosmetics: A review on legislation, usage, infections, and contact allergy, *Contact Dermatitis*, 60(2): p. 70-78.
- Node M, Nishide K, Sai M, Fuji K, Fujita E, 1981. Hard acid and soft nucleophile systems. 3. Dealkylation of esters with aluminum halide-thiol and aluminum halide-sulfide systems. *The Journal of Organic Chemistry*, 46(10): 1991-1993.
- Soni MG, Carabin IG, Burdock GA, 2005. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food and Chemical Toxicology*, 43(7): 985-1015.
- Steinberg D, 2006. *Preservatives for Cosmetics*, 2. baskı, s. 1-129, Allured Publishing Co., Illinois, USA.
- Tan AS, Tüysüz M, 2013. Kozmetik Ürünlerde Koruyucu Madde Kullanımı Ve Koruyucu Etkinlik Testleri. *Antibiyotik ve Kemoterapi Derneği Dergisi*, 27(2): 83-91.
- Wang L, Liao C, Liu F, Wu Q, Guo Y, Moon HB, Nakata H, Kannan K, 2012. Occurrence and human exposure of p hydroxybenzoic acid esters (parabens), bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), and their hydrolysis products in indoor dust from the United States and three East Asian countries. *Environmental Science & Technology*, 46: 11584-11593.
- Williams A, Naylor RA, 1971. Hydrolysis of phosphinic esters: general-base catalysis by imidazole. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1967-1972.

- Yamamoto Y, 2010. The First General and Selective Palladium (II)-Catalyzed Alkoxy carbonylation of Arylboronates: Interplay among Benzoquinone-Ligated Palladium (0) Complex, Organoboron, and Alcohol Solvent. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352(2-3): 478-492.
- Yıldırım Z, İlk Y, Yıldırım M. 2014. The Synergist Effect of P-Hydroxybenzoic Acid and Propyl-Paraben on The Antibacterial Activity of Enterocin KP. *Turkish Journal of Agriculture- Food Science and Technology*, 2(1): 1-5.
- Yu W, Yang S, Xiong F, Fan T, Feng Y, Huang Y, Fu J, Wang, T, 2018. Palladium-catalyzed carbonylation of benzylic ammonium salts to amides and esters via C–N bond activation. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 16(17): 3099-3103.
- Zhang X, Wu G, Gao W, Ding J, Huang X. Liu M, Wu H, 2018. Synergistic Photo-Copper-Catalyzed Hydroxylation of (Hetero) aryl Halides with Molecular Oxygen. *Organic Letters*, 20(3): 708-711.

## A Study on The Usability of Some Phthalonitrile and Diiminoisoindoline Substituted Calixarenes as Liquid-Phase Extraction Agents for Some Toxic Ions

Ömer GÜNGÖR<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** The liquid-phase extraction performance of phthalonitrile (**3** and **4**) and isoindoline (**5** and **6**) substituted calix[4]aren derivatives was studied towards (i) some selected divalent heavy metal cations (i.e Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>), (ii) dichromate (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/HCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>), and (iii) arsenate (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). In general, extraction yield was observed to be higher in the case of compounds **3** and **5** (cone conformation) when compared to **4** and **6** (1,3-alternate conformation). This indicated a somehow positive effect of cone conformation on the extraction performance rather than 1,3-alternate conformation. The stoichiometric ratio between the compound **3** and **4** with mercury picrate was estimated through job's plot analysis method.

**Keywords:** Heavy metal, liquid-liquid extraction, dichromate, arsenate, calixarenes.

<sup>1</sup> Ömer GÜNGÖR (Orcid ID: 0000- 0002-3835-2920), Kocaeli Üniversitesi, Hereke Ömer İsmet Uzunyol MYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknikleri Bölümü, Kocaeli, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ömer GÜNGÖR, e-mail: omer.gungor@kocaeli.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 25-08-2019  
Kabul tarihi / Accepted: 07-11-2019

## INTRODUCTION

Calixarenes are known as the third generation of subramolecular chemistry after crown ethers and cyclodextrin. They have cylindrical shapes with various cavity sizes due to the presence of different numbers of phenols (Neri et al., 2016). The cavity of calixaren skeleton of calix[4]arenes offers an appropriate binding structure for the complexation of ionic and molecular species. Owing to their flexible chemistry, calixarenes can exhibit different conformations when they are in unsubstituted forms, and this property is valuable when relatively small substituents are on the structure (Roundhill, 1995.; Asfari et al., 2007).

One of the serious environmental problems today is heavy metal pollution. Due to the rapid development of industry, direct or indirect discharge of waste heavy metals to nature leads to serious environmental problems (Yordanov et al., 1999.; Talanov et al., 2002). Mercury and its compounds are the most toxic contaminants even in small quantities, and they can damage the nervous system (Roundhill et al., 2009.; Talanova et al., 1999.; Lidsky and Schneider 2003.; Antonio et al., 2003). Some neurological symptoms, such as nervousness, memory loss, insomnia, and depression, are related to mercury exposure (Mishra et al., 1998.; Samanta and Bandyopadhyay, 2007.; Qian and Dong-su, 2007). Mineral deposits and industrial wastes are the major mercury contamination sources. The removal and control of potentially hazardous heavy metals are unavoidable to prevent contamination of aquatic and continental ecosystems (Förstner and Wittmann, 2012). Moreover, recovery of mercury is economically important because mercury has widespread applied such as electrodes for some types of electrolysis, catalysts, fluorescent lamps, batteries (Mendonça Fábrega and BorgesMansur, 2007). In recent years, various techniques have been developed for removal of mercury such as liquid-liquid extraction, ion exchange, electrolysis, and precipitation.

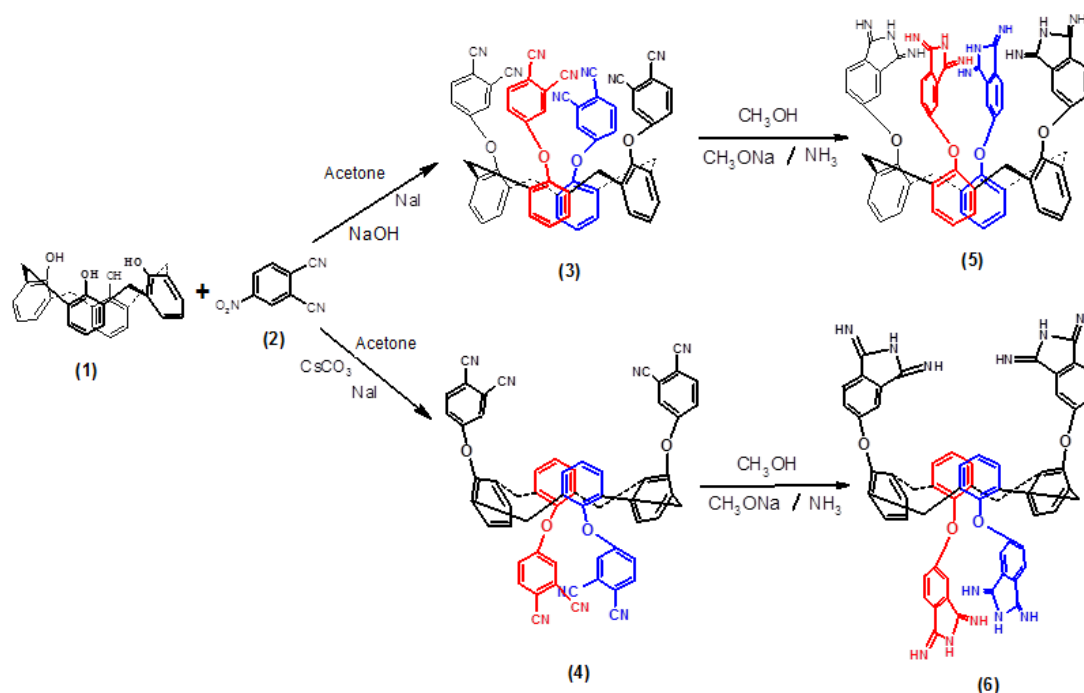
Oxyanions are known to be hazardous chemicals for the environment, and among them, chromate, dichromate, phosphate, arsenate, and nitrite are the most common (Tabakçı et al., 2003). These anions are pollutants that cause significant problems in soils and waters due to their toxicity. Cr(III) is naturally found in rocks, soils, plants, volcanic emissions and animals and it is a beneficial element for the human. However, Cr(VI) has a wide application range such as stainless steel welding, chromium plating, chromate production, and chrome pigment industries despite its high toxicity (Shahabuddin et al., 2004). Arsenate is a carcinogenic and toxic compound (Habuda-Stanic et al., 2008). The World Health Organization (WHO) recommends the arsenate limit in drinking water to be  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . (WHO 2001). When arsenate is found in drinking water, it causes pigmentation change, skin thickening, neurological disorder, muscle weakness as well as skin, bladder, kidney and lung cancer (Yolcubal and Akyol, 2008.; Hering et al., 1997.; Viraraghavan et al., 1999.; IPCS, 2001). Acute toxicity symptoms in case of oral exposure to inorganic arsenate poisoning are muscle cramps, nausea, hepatotoxicity, vomiting abdominal pain, cardiac abnormalities, dermatitis, anorexia and epigastric (Hall, 2002; Valenzuela et al., 2007.; Bayrakçı et al., 2009).

In this study, calixarene derivatives were used as the carrier in liquid-liquid extraction of some divalent heavy metal cations and oxyanions (dichromate and arsenate). This is the first report focuses on the interaction of compounds **3**, **4**, **5**, and **6** with some chemical species under liquid-phase extraction conditions. The results are believed to have an important contribution to building new concepts for the removal of chemical species from aqueous media.



## MATERIALS AND METHODS

The carriers used throughout the study (**3**, **4**, **5** and **6**) were synthesized according to the literature method (Güngör, 2018), and their molecular structures were shown in Figure 1. Analytical reagent-grade chemicals were used to prepare solutions. Organic solutions were prepared by dissolving carriers in dichloromethane. Metal picrate solutions were prepared with ultrapure water (Visser et al., 2001).



**Figure 1.** Synthesis procedure of calix[4]aren derivatives

### Liquid-liquid extraction

In this study, dichromate/Arsenic/picrate extraction experiments were performed by using Pederson's procedure (Pedersen 1968). Furthermore, other techniques for the determination of arsenate are available in the literature (Bayrakçı and Yiğiter, 2013). A 10 mL of  $2 \times 10^{-5}$  M aqueous picrate (for metal ions) or a  $1 \times 10^{-4}$  M oxyanion solution were vigorously agitated with 10 mL of  $1 \times 10^{-3}$  M calixarene derivatives in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at room temperature. pH of oxyanion solution has been adjusted by using dilute NaOH and HCl solutions. The remaining metal or oxyanion species concentration in the aqueous phase was determined by using a UV-Vis spectrometer (at 610 nm for chromate, at 346 nm for arsenate and at 354 nm for metal picrate). The percentage of extraction was calculated by the following formula.

$$E\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

In this formula,  $C_0$  and  $C$  are the initial and final concentrations of ligand in aqueous solution before and after particular extraction process, respectively.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Liquid phase extraction of metals ion

The cavity size, conformation and the type of functional groups within the structure are some parameters which influence the binding performance of calixarenes for chemical species. Owing to the absorbance of metal-picrates at around 270-300 nm, the concentration of metal ions can easily be

determined by using a UV-Vis Spectrophotometer (Yordanov et al., 1995.; Tabakçı et al., 2004.; Akkuş and Korcan, 2005.; Sayın et al., 2018). This is the reason why we preferred metal-picrates over respective nitrates, sulfates, and chlorides in the present study. In this study, firstly, control studies were performed. In order to examine the effect of picric acid on extraction, metal picrate extraction was performed in the absence of calixarene derivatives. In this control study, it was observed that no metal picrate passed from aqueous phase to organic phase. This study was performed separately for all metal picrates. Later, In order to examine the effect of picric acid, extraction was performed in the absence of metal (10 mL of  $2 \times 10^{-5}$  M aqueous picrate acid with 10 mL of  $1 \times 10^{-3}$  M calixarene derivatives in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). It was observed that picrate acid not passed from aqueous phase to organic phase. This study was performed separately for all calixarene derivatives. This result shows that calixarene derivatives complex with metal cations.

The ion recognition properties of calixarene derivatives (**3**, **4**, **5** and **6**) were studied by liquid-liquid extraction experiments with the picrates of selected metal ions ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ ). The results are summarized in Table 1. Generally, receptor interactions with cations are based on noncovalent interactions, such as hard-soft acid base interaction, ion-pairs, coulomb forces or through coordinative interactions with metal ions included in the ligand (Ersoz, 2007.; Elçin and Deligöz, 2015). According to the extraction results, it was observed that compound **1** does not extract any metal ion into the organic phase from the aqueous phase. This result implies that metal ions are captured by the functional groups rather than by phenolic oxygen atoms. While compound **5** and **6** did not display any selectivity towards the studied metal cations, compound **3** and **4** showed an excellent selectivity and affinity toward Hg ions. Moreover, these compounds exhibited little affinity toward  $\text{Cd}^{2+}$ . Obtained results are thought to be in concordance to the hard-soft acid-base principle (Pearson's classification): Nitrile group is softer than diiminoisoindoline group and  $\text{Hg}^{2+}$  has a softer nature compared to other metals studied. The results are also in agreement with the previous reports (Gungor et al., 2005.; Tabakci et al., 2013). Besides, extraction results indicated that compound **3** has higher extraction capacities than compound **4** for  $\text{Hg}^{2+}$ . This result probably due to the rigidity of cone conformation (as in the case of compound **3**) compared to other conformations. In other words, in 1,3-alternate conformation, the benzene rings of calix[4]arene are perpendicular (or almost perpendicular) to the main plane of the molecule defined by the four methylene bridges. As a result, the inclusion of guest molecules into the host cavity is much more difficult compared to the cone conformation (Kinga 2016), resulting in less extraction yield.

**Table 1.** Extraction yields obtained for metal picrates <sup>a</sup>

Ligand	Picrate salt extracted (%)					
	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
<b>3</b>	<1.0	<1.0	<1.0	12.3	96.4	<1.0
<b>4</b>	<1.0	<1.0	<1.0	9.1	75.7	<1.0
<b>5</b>	35.1	30.3	40.4	34.2	60.7	53.1
<b>6</b>	28.7	21.2	31.5	22.4	48.1	40.9

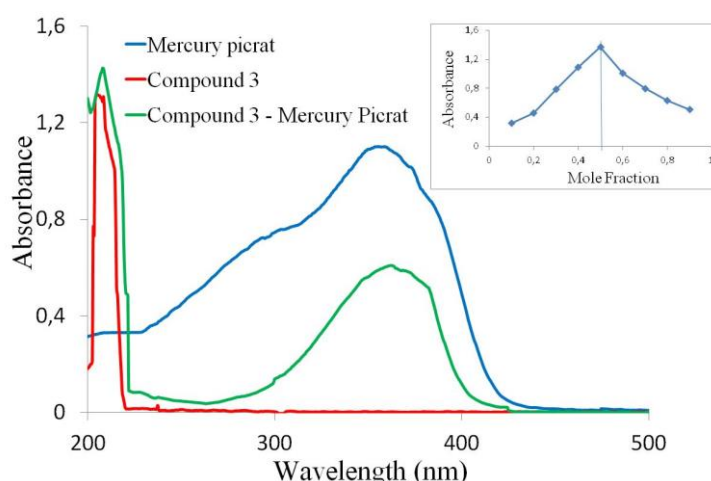
<sup>a</sup> Organic phase,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [ligand] =  $1 \times 10^{-3}$  M; at 25 °C, for 1 h.

Aqueous phase [metal picrate] =  $2 \times 10^{-5}$  M.

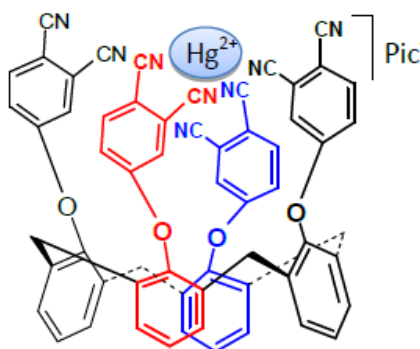
### Job's plot analysis (Complexation study)

Stoichiometric ratio between mercury picrate and the compounds **3** and **4** were examined by using Job's plot ratio to have some information about the nature of binding (Memon et al., 2016). The solutions were prepared by mixing different ratios (1:9–9:1) of equimolar concentrations ( $2.5 \times 10^{-5}$  M) of the

compounds and mercury(II) picrate in methanol. Complex formation can usually be understood by shifting the complex band to a longer or shorter wavelength or high intensity in UV-Vis. spectroscopy. Also, complex formation may arise new bands. UV-Vis spectra showed strong bands at 209 nm and 212 nm for the compound **3** and **4**, respectively. These bands are attributed to the interaction in calixarene derivatives. This confirm of the formation of endo-complex (Flor de Maria and Garcia-Sosa 2012). The sharp prominent peak at 354 is obvious for mercury picrate (Figure 2 for compound **3** as an example). In the spectrum of compound **3**-Mercury picrate complex, the intensity of calixarene band is augmented at 209 nm while the mercury picrate band at 354 nm decreased. These changes in the spectra of complexes are some pieces of evidence for the complexation between compound **3** and mercury picrate. For compound **3**-mercury picrate complex, the maximum mol-fraction value was found to be 0.50, which confirm the 1:1 ratio of a host-guest complex. The value of the maximum mol-fraction of compound **4**-mercury picrate complex was found to be 0.44 confirming a 1:1 ratio for a host-guest complex. Lower mol-fraction value observed for compound **4** (compared to compound **3**) was attributed to the conformational flexibility. Since the 1,3-alternate conformation is more flexible than the cone conformation, the complex formed between compound **3** and mercury picrate was thought to be less stable. The proposed complexation model between compound **3** and mercury picrate is given in Figure 3.



**Figure 2.** UV-Vis spectra for compound **3** before and after the addition of mercury picrate (inset:Respective Job's plot)



**Figure 3.** A proposed complexation model for the inclusion complexation of mercury(II) picrate with compound **3**

### Liquid phase extraction of oxyanions

Chromate, dichromate and arsenic anions constitute a series of important problems for living things. For this reason, it is necessary to control the concentration of these chemical species in water resources through suitable processes. Owing to the presence of oxygen atoms within the structure of oxoanions, a host molecule like calixarene can attract these species. It is well known that calixarenes having nitrile, amino, and amide functionalities are efficient extractants and/or host molecules for oxoanions (Yilmaz et al., 2007). A frontal evaluation of the phase transfer efficiency of the extractants **3**, **4**, **5** and **6** has been carried out by solvent extraction of  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  or  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  from water into dichloromethane at different pH values. The extraction results are summarized in Table 2 and Table 3. The results showed that the extraction yield of dichromate increased as the pH of the aqueous phase decreased. This can be explained by the phenomena called anion hydration (Yusof and Malek, 2009) so that dichromate anion is turned into its monoanionic form ( $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ) upon its protonation in acidic solution. Since the monoanionic form ( $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ) has less hydration free energy than dichromate anion ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), the extraction of dichromate from the aqueous phase to the organic phase is thought to be much more efficiently performed at lower pH values.

**Table 2.** Extraction yields obtained for dichromate anion with calixarene derivatives<sup>a</sup>

Ligand	Dichromate anion extracted (%)			
	pH			
	1.5	2.5	3.5	4.5
<b>3</b>	21.4	9.3	<1.0	<1.0
<b>4</b>	11.3	5.8	<1.0	<1.0
<b>5</b>	95.8	81.4	72.1	50.5
<b>6</b>	82.3	67.5	58.1	42.9

<sup>a</sup> Organic phase,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [ligand] =  $1 \times 10^{-3}$  M; at 25 °C for 1 h.

Aqueous phase [sodium dichromate] =  $1 \times 10^{-4}$  M.

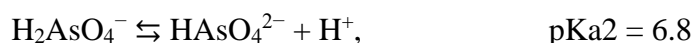
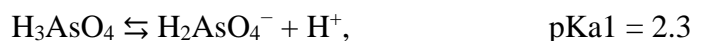
**Table 3.** Extraction yields obtained for arsenate anion with calixarene derivatives<sup>a</sup>

Ligand	Arsenate anion extracted (%)			
	pH			
	1.5	3.5	4.5	5.5
<b>3</b>	24.5	11.2	<1.0	<1.0
<b>4</b>	21.1	7.9	<1.0	<1.0
<b>5</b>	83.5	96.4	74.6	46.3
<b>6</b>	71.7	85.3	63.4	41.5

<sup>a</sup> Organic phase,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [ligand] =  $1 \times 10^{-3}$  M; at 25 °C for 1 h.

Aqueous phase [sodium arsenate] =  $1 \times 10^{-4}$  M.

Depending on the medium pH, arsenic species can be found in the forms (i) dianion ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ; at pH 8-11), (ii) monoanion ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ; at pH 3-6), and (iii)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (at pH 1-3). Furthermore, the dianionic form ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) has a smaller free hydration energy compared to monoanion ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) (Qureshi and Memon, 2012). The arsenic extraction rate is increasing up to pH 3.5. Arsenic is present in the monoanionic form at this pH. Then the extraction rate at pH 1.5 decreases because it changes into  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  form.



Diiminoisoindoline substituted calixarene derivatives (**5** and **6**) were found to be much better extractants than phthalonitrile substituted calixarene derivatives (**3** and **4**) for oxyanions. This is thought to be resulting from the protonation of nitrogen atom within the compounds **5** and **6** at lower pH values. Hence, the protonated forms of these compounds can attract oxyanions through electrostatic interactions, resulting in better oxyanions extraction efficiencies. Furthermore, the cooperative effect of hydrogen-bonding at lower pH values is thought to be contributing to the extraction yield. As a conclusion of this section, both medium pH and conformational effects were found to have an important role in dichromate extraction so that the best results were obtained with compounds **3** and **5** (which have a cone conformation) compared to other parent calix[4]arenes having a 1,3-alternate conformation (**4** and **6**).

## CONCLUSION

Liquid-phase extraction of some chemical species (i.e. picrates of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$ , and oxyanions) was studied by using some calix[4]arene derivatives having different functionalities and conformations as the extractants. As a general trend, compounds **3** and **5** exhibited greater efficiency in the removal of metal picrates, dichromate, and arsenic compared to the other calix[4]arenes (**4** and **6**). This was explained on the basis of a conformational flexibility. Medium pH was also found to be influencing the extraction performance of some calixarene derivatives toward dichromate and arsenic. The extraction performance was observed to be increasing with decreasing medium pH. Hence, together with the chemistry of guest species, the type of functional groups on the host molecule, as well as its conformation, were understood to significantly influencing the extraction yield. Thus, the chemistry of functional group on the host molecule and the chemistry of the studied species were observed to be influencing the extraction performance, significantly.

## KAYNAKLAR

- Akkuş GU, Al E, Korcan SE, 2015. Selective extraction of toxic heavy metals and biological activity studies using pyrimidylthioamide functionalised calix [4] arene. *Supramolecular Chemistry*, 27: 522–526.
- Antonio M.T, Corredor L, Leret ML, 2003. Study of the activity of several brain enzymes like markers of the neurotoxicity induced by perinatal exposure to lead and/or cadmium. *Toxicology Letters*, 143: 331-340.
- Asfari MZ, Böhmer V, Harrowfield J, Vicens, J, 2007. *Calixarenes 2001*. Editors: Zouhair Asfari, VolkerBöhmer, Jack Harrowfield, Jacques Vicens. Kluwer academic publishers, New york, Boston, Dordrecht, London, Moscow.
- Bayrakci M, Ertul S, Yilmaz M, 2009. Synthesis of Di-Substituted Calix[4]arene-based Receptors for Extraction of Chromate and Arsenate Anions. *Tetrahedron*, 65 (38): 7963–7968.
- Elçin S, Deligöz, H, 2015. Internal charge transfer based Hg-sensing Azocalix[4]arene Mono anthracenate derivatives. *Sensors and Actuators B*, 211: 83–92.
- Ersoz M, 2007. Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 134: 96-104.
- Flor de María R, García-Sosa I, 2012. Stoichiometric Ratio in Calixarene Complexes, *Stoichiometry and Research - The Importance of Quantity in Biomedicine*, Dr Alessio Innocenti (Ed.), ISBN: 978-953-51-0198-7, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/stoichiometry-and-researchthe-importance-of-quantity-in-biomedicine/stoichiometric-ratio-in-calixarene-complexes>.



- Förstner U, Wittmann GTW, 2012. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin Heidelberg New York Tokyo. ISBN: 13:978-3-540-12856-4.
- Gungor O, Memon S, Yilmaz M, Roundhill DM, 2005. Synthesis of alkyl nitrile and alkyl benzonitrile derivatives of calix[4]arene and their polymer supported analogues: A comparative study in two-phase extraction systems. *Reactive & Functional Polymers*, 63: 1–9.
- Güngör Ö, 2018. Liquid phase extraction of azo dyes by novel calixarenes bearing phthalonitrile and diiminoisoindoline groups. *Separation Science and Tech.*, 53: 896–902.
- Habuda-Stanic M, Kalajdzic B, Kules M, Velic NS, 2008. Arsenite and Arsenate Sorption by Hydrous Ferric Oxide/Polymeric Material. *Desalination*, 229 (1): 1–9.
- Hall AH, 2002. Chronic Arsenic Poisoning. *Toxicology Letters*, 128 (1): 69–72.
- Hering JG, Chen PY, Wilkie JA, Elimelech M, 1997. Arsenic removal from drinking water during coagulation. *J. Environ. Eng.*, 123 (8): 800–807.
- IPCS 2001. Environmental Health Criteria 224, Arsenic and Arsenic Compounds, 2nd ed., World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Kinga S, 2016. Calixarenes and Beyond, *Editors: Placido Neri · Jonathan L. Sessler Mei-Xiang Wang*. Chapter 38, pp. 1011-1036. ISBN: 978-3-319-31867-7.
- Lidsky TI, Schneider JS, 2003. Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. *Brain*, 126, 5-19.
- Memon FN, Memon S, Minhas FT, 2016. Calix [4] arene-mediated uphill transport of methyl red through bulk liquid membrane: kinetics of operational variables. *Desalination and Water Treatment*, 57: 8358–8371.
- Mendonça Fábrega, F, BorgesMansur M, 2007. Liquid–liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336. *Hydrometallurgy*, 87: 83-90.
- Mishra SP, Tiwari D, Dubey R, Mishra M, 1998. Biosorptive behaviour of casein for Zn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup>: effects of physico-chemical treatments. *Bioresour. Technol.*, 63: 1–5.
- Neri P, Sessler JL, Wang M, 2016. Editors. Calixarenes and Beyond. Springer. ISBN: 978-3-319-31867-7.
- Pedersen CJ, 1968. *Federation Proceedings*. 27: 1305–1309.
- Qian CL, Dong-su BI, 2007. Toxicity effect of Hg<sup>2+</sup> and Cr (VI) on alga growth in eutrophic water. *Agric. Sci. Technol.*, 8: 25–28.
- Qureshi I, Memon S, 2012. Synthesis and Application of Calixarene-based Functional Material for Arsenic Removal from Water. *Applied Water Science*, 2 (3): 177–86.
- Roundhill MD, 1995. Metal Complexes of Calixarenes. Book Editor: Kenneth D. Karlin. *Progress in Inorganic Chemistry*, Volume 43. ISBN:9780470166444.
- Roundhill MD, Solangi B, Memon S, Bhangar MI, Yilmaz M, 2009. The Liquid-Liquid Extraction of Toxic Metals (Cd, Hg and Pb) by Calixarenes. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, 10: 1-13.
- Samanta I, Bandyopadhyay S, 2017. Toxicity, in: *Pet Bird Diseases and Care*. Springer, 253–262. ISBN: 978-981-10-3674-3.
- Sayin S, Engin M.S, Eymur S, Çay S, 2018. Synthesis and Characterization of 1-(2-Furoyl) Piperazine Calix [4] arene for the Preconcentration of Metal Ions. *Analytical Letters*, 51: 111–118.
- Shahabuddin M, Roundhill DM, Mustafa Y, 2004. Remediation and liquid-liquid phase transfer extraction of chromium (VI). A Review, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 69: 1231-1250.
- Tabakci B, Alici O, Karatas I, 2013. 4-tert-butylcalix [4] arene having nitrile pendant groups as Hg<sup>2+</sup> selective receptors. *Talanta*, 106: 92–96.
- Tabakcı M, Memon S, Yılmaz M, Roundhill DM, 2003. Novel copper(II) complexes of *p*-tert-butylcalix[4]arene diamide derivatives: synthesis, antimicrobial and DNA cleavage activities. *J. Incl.Phenom. and Macrocyclic Chem.*, 45: 267-270.
- Tabakci M, Memon S, Yilmaz M, Roundhill DM, 2004. Synthesis and evaluation of extraction ability of calix [4]-crown-6 cone conformer and its oligomeric analogue. *React. Funct. Polymer*, 58: 27–34.

- Talanov VS, Talanova GG, Gorbunova M.G, Bartsch RA, 2002. Novel caesium-selective, 1, 3-alternate calix[4]arene-bis (crown-6-ethers) with proton-ionizable groups for enhanced extraction efficiency. *Journal of the Chemical Society: Perkin Transactions 2*, 2: 209-215.
- Talanova GG, Elkarim NSA, Talanov VS, Bartsch RA, 1999. A calixarene-based fluorogenic reagent for selective mercury (II) recognition. *Anal. Chemistry*, 71: 3106–3109.
- Valenzuela O, Germolec D, Borja-Aburto V, Contreras-Ruiz J, Garcia-Vargas G, Delraza L, 2007. Chronic arsenic exposure increases TGF $\alpha$  concentration in bladder urothelial cells of Mexican populations environmentally exposed to inorganic arsenic. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 222 (3): 264–70.
- Viraraghavan T, Subramanian KS, Aruldoss JA, 1999. Arsenic in drinking water problems and solutions. *Water Science and Technology*, 40 (2): 69–76.
- Visser AE, Swatloski RP, Griffin ST, Hartman DH, Rogers RD, 2001. Liquid/liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids. *Separation Science and Technology*, 36 (6): 785–804.
- World Health Organization (WHO). *Arsenic in Drinking Water* (Geneva: United Nations, 2001).
- Yilmaz A, Tabakci B, Akceylan E, Yilmaz M, 2007. Synthesis and dichromate anion extraction ability of p-tert-butylcalix[4]arene diamide derivatives with different binding sites. *Tetrahedron*, [63](#): 5000-5005.
- Yolcubal I, Akyol NH, 2008. Adsorption and transport of arsenate in carbonate-rich soils: coupled effects of nonlinear and rate-limited sorption. *Chemosphere*, 73 (8): 1300–1307.
- Yordanov AT, Mague, JT, Roundhill DM, 1995. Synthesis of heavy metal ion selective calix[4]arenes having sulfur containing lower-rim functionalities. *Inorg. Chemistry*, 34: 5084– 5087.
- Yordanov AT, Wolf NJ, Georgiev EM, Koch HF, Falana OM, Roundhil DM, 1999. Derivatized Calix[4]arenes as Selective Phase Transfer Extractants for Heavy Metal and Oxyion Salts. *Comments on Inorganic Chemistry*, 20: 163–175.
- Yusof AM, Malek NANN, 2009. Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2): 1019–1024

## Polietilen-İndirgenmiş Grafen Oksit ve Polietilen-İndirgenmiş Grafen Oksit-Aramid Kompozitlerinin Hazırlanması

Bahar MERYEMOĞLU<sup>1\*</sup>, Oktay ERBATUR<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada işlenebilirliği kolay olan polietilene (PE) dolgu materyali olarak indirgenmiş grafen oksit (iGO) ve Aramid/iGO eklenmiştir. Polimerin % 0.1'ini içerecek şekilde kompozit materyaller eriyik harmanlama metodu ile termokinetik mikser ve sıcak-soğuk izostatik pres ile hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin mekanik çekme testleri incelenmiştir. Çok düşük oranlarda (% 0.1) nano katkı maddeleri içeren bu katı kompozit maddelerin konvansiyonel plastik işlemlerinde rahatlıkla kullanılabilirlikleri gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, aramid, kompozit, polimer

### Preparation of Polyethylene-Reduced Graphene Oxide and Polyethylene-Reduced Graphene Oxide-Aramid Composites

**ABSTRACT:** In this study, reduced graphene oxide and aramid/ reduced graphene oxide were used a filler in polyethylene which is easy to process. Composite materials containing 0.1% of polymer were prepared by melt blending method using thermokinetic mixer and hot-cold isostatic press. Mechanical tensile analysis of the composites were examined. The results showed that these solid composites containing very low amounts (0.1%) of nano additives can be used easily in conventional plastic processing.

**Keywords:** Graphene, aramid, composite, polymer

<sup>1</sup> Bahar MERYEMOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-4785-5917), Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adana, Türkiye,

<sup>2</sup> Oktay ERBATUR (Orcid ID: 0000-0002-4787-3517), NanoKarbon-İleri Malzemeler Ltd. Sti, Adana, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bahar MERYEMOĞLU, e-mail: meryemoglubahar@gmail.com

Bu çalışma Kosgeb destekli Nanokarbon-İleri Malzemeler Ltd. Şti şirketinde yürütülmüş olup, Evren Erikli'nin Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

## GİRİŞ

Atomik ince iki boyutlu karbon levhaları olan grafen, istisnai mikromekanik ve elektron taşınım özellikleri nedeniyle büyük ilgi konusu olarak ortaya çıkmıştır. Yüksek oranlarda eksfolie (pul pul ayrılmış) edilmiş karbon katmanlarının polimerlere çok küçük miktarlarda yüklenmesi ile birlikte polimerlerin mekanik ve elektriksel özellikleri son derece değişebilmektedir (Stankovich ve ark., 2006; Ramanathan ve ark., 2008; Kim ve Macosko, 2008; Kim ve Macosko, 2009). Grafen yaygın olarak grafitin derişik sülfürik asit çözeltisi içinde potasyum permanganat, potasyum dikromat vb. benzeri kuvvetli yükseltgenlerle ayrılmasından elde edilmektedir (Jang ve Zhamu, 2008). Bu konuda en etkili yaklaşım, grafitin grafen oksite (GO) kimyasal olarak ayrılmasına dayanmaktadır (Hummers ve Offeman, 1958). Bu materyal bol oksijenli, hidroksil, epoksit, karbonil ve karboksilik fonksiyonel gruplar içeren grafen türevli tabakalardan oluşmaktadır (Kotov, 2006). GO levha yüzeyindeki yüksek oksijen işlevselliğinin yoğunluğu, grafen oksiti yüksek oranda hidrofilik hale getirir ve böylelikle çok kararlı sulu dispersiyonlar elde edilebilir (Hummers ve Offeman, 1985; Niyogi ve ark., 2006). Bununla birlikte, sulu dispersiyonlar birçok uygulamada sınırlı ilgi alanına girmektedir. Bu sınırlama özellikle çoğu polimer yalnızca organik çözücülerde çözüldüğünden polimer bazlı nanokompozitlerin hazırlanmasında geçerli olmaktadır. Aslında, yapılan son zamanlardaki çalışmalarda grafenlerin organik çözücüler içindeki dağılımına artan bir ilgi vardır (Liang ve ark., 2009; Villar-Rodil ve ark., 2009).

Farklı mekanik özelliklere ve fiziksel yapılaraya sahip iki veya daha fazla nano yapı malzemesinin kombinasyonu, üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahip bir nanokompozit elde etmek için çeşitli polimer matrislerinde kullanılmak üzere çeşitli çalışmalarda kullanılmaya başlanmıştır. Li ve arkadaşları daha yüksek elektriksel iletkenliğe ve önemli ölçüde artırılmış yarı-statik kırılma tokluğuna sahip bir nanokompozit elde etmek için, epoksi matrisindeki hibrid karbon nanotüpleri (CNT) ve grafit nanoplateleri (GnP'ler) hazırlamıştır (Li ve ark., 2008). Nanokompozitlerin eldesinde kullanılan yöntemlerden biri olan çözeltide harmanlama yönteminin endüstride çok fazla uygulaması olmamasına rağmen, laboratuvar ölçekli çalışmalarda bu yöntemden sıkça yararlanılmaktadır. Bu metotla nanokompozit eldesinde ilk olarak polimer uygun bir çözücü içinde tamamen çözülür, ardından modifiye materyal ilave edilir. Çözücü içinde şişen dolgu materyal tabakalarının arasındaki mesafe açılır ve polimer zincirlerinin tabakalar arasına girişi gerçekleşir. Sistemdeki çözücü moleküllerinin dışarı çıkması ve boşalan yerlere polimer zincirlerinin yerleşmesi ile nanokompozit elde edilmektedir (Shah, 2000). Çözücü moleküllerinin tamamen dışarı çıkmasından sonra sistem çözücüyü uzaklaştırmak için ısıtılır. Bu yöntem genellikle polivinil asetat (PVA) (Strawhecker ve Manias, 2000) polietilen tereftalat (PET) (Jeon ve ark., 1998), polietilen oksit (PEO) (Choi ve ark., 2001) gibi polimerler ile hazırlanan polimer-kil nanokompozitlerin eldesinde kullanılmaktadır. Polimerlerin çözelti ortamında dolgu materyali ile karıştırılmaları ve dolgu materyal tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun proses olmasına karşın, yüksek miktarlarda organik çözücü kullanımının çevresel problem teşkil etmesi ve ekonomik açıdan engelleyici olması metodun kullanımını sınırlayan etkenlerdendir. Son üründe uzaklaştırılmadan kalan çok az miktarlardaki çözücü, polimer ile dolgu materyal ara yüzey etkileşiminde zayıflatıcı etki göstermektedir (Shah, 2000). 1992'de Aranda ve Ruiz-Hitzky, çözeltide harmanlama metodunu kullanarak PEO (polietilen oksit)/montmorillonit nanokompozitleri hazırlamışlardır (Aranda ve Ruiz-Hitzky, 1992).

Polimer matrisli kompozitler için takviye olarak kullanılan grafen ve türevleri birçok önemli uygulamada büyük bir atılım göstermiştir. Geçen birkaç yıl içerisinde, araştırmacılar CNT-bazlı polimer kompozitlere benzer olarak grafit oksit ve grafen bazlı polimer kompozitler için başarılı adımlar atmışlardır. 2 boyutlu grafen daha iyi elektriksel, termal ve mekanik özelliklere sahip olmasının yanısıra diğer CNT karbon fiberleri ve aramid (kevlar) gibi destek materyallerinden daha geniş bir yüzey alanına sahiptir. Grafenin katkısı kompozitlere ve elektronik alan, uzay, otomotiv ve yeşil enerji uygulamalarına çok iyi özellikler sunabilir. Son zamanlardaki grafen ve indirgenmiş grafit oksitin toplu sentezindeki ilerlemeler çeşitli polimer matrisleri içerisinde bu benzersiz materyali karıştırmaya olan ilgiyi artırmıştır. Grafen-PVA (polivinil alkol) (Jiang ve ark., 2010), GO-PVA (Liang ve ark., 2009), grafen-PVC (polivinil klorür) (Vadukumpully ve ark., 2011), PVA-GO tabaka tabaka yükleme (Zhao ve ark.,

2010), ve PVDF (poliviniliden florür)-termal indirgenmiş grafen (Ansari ve ark., 2009) gibi çeşitli polimer kompozitler hazırlanmıştır.

Bu çalışmada, son yıllarda hızla gelişen nanoteknolojinin önemli bir alt dalını oluşturan nanokompozit malzemelerin plastik ve ambalaj sektörüne katkıda bulunacağı düşünülen uygulamaları incelenmiştir. Yaygın kullanım alanına sahip poliefin grubu polimerlerinden polietilen (PE), iGO (indirgenmiş grafen oksit), Aramid/iGO materyalleri kullanımı ile polimer-iGO, polimer-Aramid/iGO nanokompozitler elde edilmiştir. Eriyik harmanlama metodu ile hazırlanan ürünlerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Öncelikle grafitten çıkış yaparak grafen oksit ve grafen ürünlerinin gerek teknolojik, gerekse ticari bağlamda en uygun elde edilme yöntemlerinin saptanması, takiben bu nano karbon maddelerin polimer ile kompozit oluşturmaları ve nihayetinde bu değerli kompozitlerin az miktarda katkı maddesi olarak kullanılmaları ile çeşitli polimerlerin başta sağlamlık olmak üzere bazı fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Grafen Oksitlerin Hazırlanması ve İndirgenmesi

Grafen oksitler daha önce yapılan çalışmalarda açıklanan yöntem izlenerek grafitten yola çıkılarak hazırlanmıştır (Hummers ve Offeman, 1985). Çalışmada elde edilen grafen oksitin indirgenmesinde hem kimyasal indirgenme (hidrazin ile), hem de ısı indirgeme yöntemleri kullanılmıştır (950°C'de, 5 dk).

### Aramid Dispersiyonu

Bu çalışmada Japon Teijin firmasının ürettiği Twaron® 5010 kodlu talaş lifleri kullanılmıştır. Aramid lifleri Yang ve ark. larının geliştirdikleri bir yöntemle KOH varlığında dimetilsülfoksit (DMSO) içinde oda sıcaklığında uzun süreli (3 gün) karıştırma sonucu parlak kırmızı renkte nanofiber çözeltisi haline dönüştürülmüştür (Yang ve ark., 2011).

### Polietilen-İndirgenmiş Grafen Oksit ve Polietilen-İndirgenmiş Grafen Oksit-Aramid Kompozitlerinin Hazırlanması

PETKİM'den temin ettiğimiz yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kompozit oluşturma çalışmalarında kullanılmıştır. Polietilen ksilen çözücüsü içinde çözündürülmüştür. DMSO içerisinde disperse olmuş GO ve iGO çözeltisi ultrasonik titreşim eşliğinde shearmixer ile karıştırılan PE çözeltisine eklenmiştir. Belirli bir süre çözeltiler karıştırıldıktan sonra karışım kendi hacminin 2 katı kadar olan metanol:su (1:1) içine dökülerek kompozitin çökmesi sağlanmıştır. Çöken kompozit süzülerek metanol ile yıkanıp, vakumda 70-80 °C da kurutulmuştur. Polietilen-iGO ve Polietilen-Aramid-iGO nanokompozitler eriyik harmanlama metoduna göre hazırlanmıştır. Bu amaçla çalışmada kullanılan mikser ve press Şekil 1'de gösterilmektedir.

Nanokompozitlerin hazırlanmasında öncelikle formülasyonu gerçekleştirilen malzemeler (iGO ve Aramid/iGO materyalleri polimerin % 0.1'i olacak şekilde karıştırılmıştır. Şekil 1a'da gösterilen termokinetik mikser içerisine aynı anda doldurulur. Burada yüksek devirde hızla karıştırılarak hamur kıvamında ürün elde edilir. Sıcak preste metal tabakalar arasına konulan ürün 90 °C'de ilk olarak 10 dakika basınçsız ön ısınmaya tabii tutulmuş, ardından yine aynı sıcaklıkta önce 5 sn 40 bar, ardından tekrar 5 sn 75 bar ve son olarak 5 dakika 115 bar basınçta sıkıştırılmıştır. Presleme sonunda plakalar hızlı su soğutmasıyla (yaklaşık 20 °C) soğuk press işlemine 85 barda 180 sn tabi tutulmuştur. Elde edilen kompozitlerin mekanik çekme testleri ODTÜ MERLAB'daki Zwick/Roell Z250 test cihazı ile gerçekleştirilmiştir.





Şekil 1. Termokinetik mikser (a) ve Isıtmalı-soğutmalı pres (b)

### Karakterizasyon

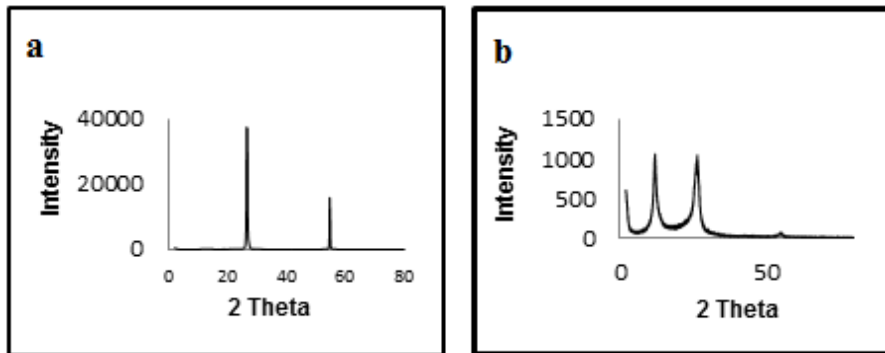
Grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve kompozitlerin karakterizasyonları XRD, SEM, FT-IR ve raman analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Bazı örneklerin FT-IR analizi Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spektrometre ile  $650-4000\text{ cm}^{-1}$  tarama aralığında ATR (attenuated total reflectance) tekniği ile yapılmıştır. Raman analizleri Sabancı Üniversitesinde Renishaw InVia Reflex marka Raman mikroskopi sistemi ile  $514\text{ nm}$ 'de argon iyon lazer ile  $100-3200\text{ cm}^{-1}$  aralığında yaptırılmıştır. XRD ve SEM analizleri ise İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Eldesi

Potasyum permanganat oksidasyon ajanı olarak kullanılırken modifiye Hummer's metodu uygulanmıştır ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ ). Oksidasyon işlemi 24 saat süreli olarak yapılmış, 24 saat sonunda elde edilen ürün filtrelenerek nötralize edilmiş ve vakum altında  $100^\circ\text{C}$  de bir gece boyunca kurutulmuştur. Grafitin potasyum permanganat ile oksidasyonu sonucunda meydana gelen değişiklikler XRD analizleri yapılarak incelenmiştir (Şekil 2).

Literatürde yer alan bilgilere göre orijinal grafit örneğinin XRD spektrumunda  $2\theta = \sim 26.5^\circ$  (002) ve  $2\theta = \sim 54.5^\circ$  (004) düzlemlerine ait keskin pikler gösterdiği bilinmektedir (Şekil 2a). Bu da grafit materyalinin yüksek kristalitesi olduğunu gösterir. Potasyum permanganat kullanılarak yapılan oksidasyon işleminde grafitin büyük bir kısmının oksitlendiği gözlenmiştir.  $2\theta = 10.9^\circ$  (001) düzlemindeki difraksiyon piki potasyum permanganat ile oksidasyon sonucunda açıkça gözlenmiştir. Grafitin oksidasyonuna ait yapılan çalışmalar sonucunda potasyum permanganat oksidasyon ajanının diğer oksidasyon ajanlarına göre daha etkin olduğu gözlenmiştir (Erikli, 2014).

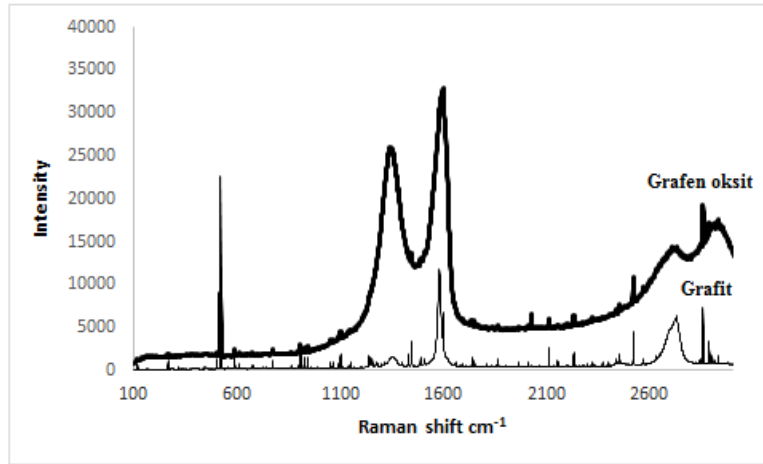


Şekil 2. XRD spektrumları (a) grafit ve (b) grafen oksit

Raman spektroskopisi kimyasal işlemlerden sonra materyallerin kristal yapısındaki değişiklikleri ve grafen tabakalarının sayısını belirlemede kullanılan hızlı ve kesin bir tekniktir (Graf ve ark., 2007). Ayrıca raman spektroskopisi yaygın olarak tek, çift ve 5'ten daha az tabakalı grafenler arasındaki farkları ayırt etmede kullanılmaktadır (He ve ark., 2008). Grafitin raman spektrumunda 4 tane belirleyici pik bulunmaktadır:

- 1580  $\text{cm}^{-1}$  (G bandı)
- 3248  $\text{cm}^{-1}$  (G') (yaygın değildir)
- 1360  $\text{cm}^{-1}$  (D)
- 2700  $\text{cm}^{-1}$  (D'/2D)

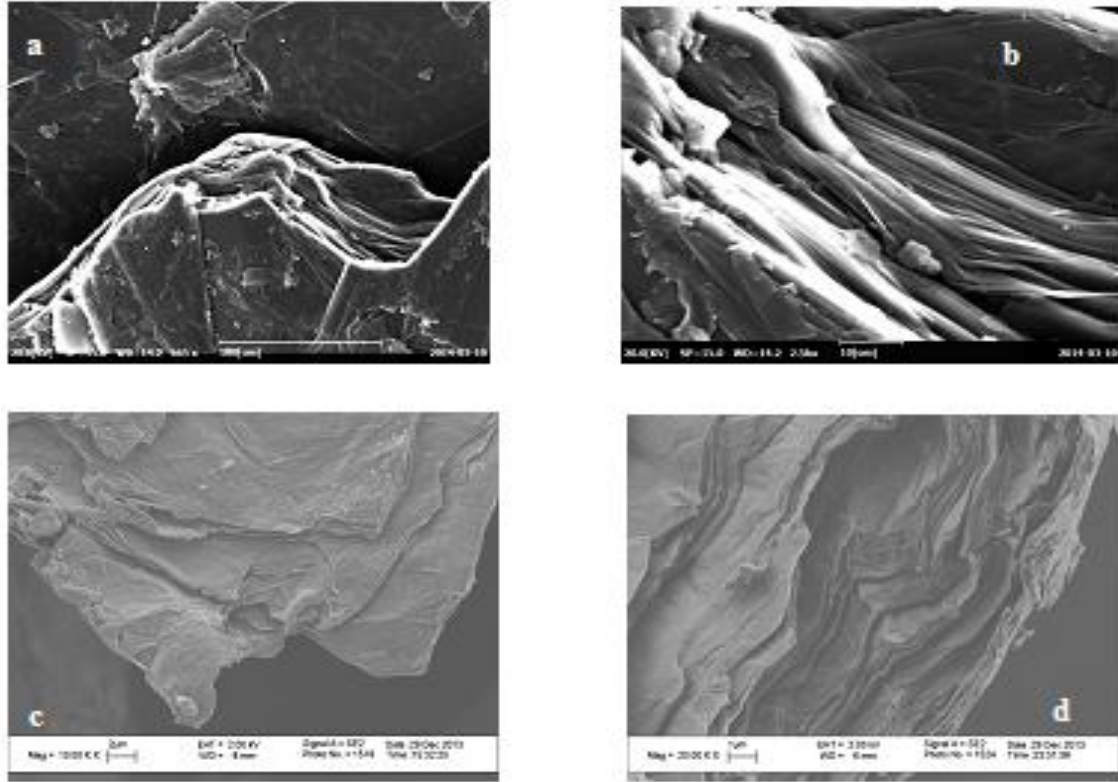
D bandının şiddeti ( $1360 \text{ cm}^{-1}$ ) grafit materyalinin bozukluk (disorder) miktarına bağlıdır ve pozisyonundaki kaymalar lazerle uyarılma enerjilerinin bir sonucudur (Graf ve ark., 2007). G bandı ( $1587 \text{ cm}^{-1}$ ) grafen tabakalarını (sheet) oluşturan  $\text{sp}^2$  hibritlenmiş C atomlarının düzlemsel titreşimini içermektedir. Grafitik materyallerde C-C gerilmelerinden dolayı G bandı yüksektir ve bu tüm  $\text{sp}^2$  karbon sistemlerinde çok yaygındır. Ayrıca G bandı grafenin tabaka sayısını belirlemede kullanılmaktadır.



Şekil 3. Grafit ve grafen oksite ait raman spektrumu

Grafen oksitin tipik raman spektrumu Şekil 3'te verilmiştir. Yaklaşık  $1350$  ve  $1592 \text{ cm}^{-1}$  civarında D ve G bandları açıkça gözlenmektedir.  $I(D)/I(G)$  şiddet oranı ile grafitin grafene dönüşümündeki yapı değişiklikleri belirlenebilmektedir. Bu oranın kristal taneler veya "interdefect" mesafe boyutu ile ters orantılı olarak değiştiği bilinmekte ve ayrıca bu oranların kristal yapıdaki "defect"lerin miktarını tahmin etmede kullanıldığı bilinmektedir (Ferrari ve ark., 2000).  $I(D)/I(G)$  arttıkça, "flake" kalınlığının azaldığı da belirtilmiştir. Spektrum incelendiğinde grafen oksitin  $I(D)/I(G)$  şiddet oranının 1'in biraz üzerinde ve diğer çalışmalardakine benzer olduğu görülmüştür (Kudin ve ark., 2008; Mattevi ve ark., 2009; Marcono ve ark., 2010).

Potasyum permanganat oksidasyon ajanı kullanılarak gerçekleştirilen Hummers metodu sonucunda elde edilen grafen oksitin yüzeyi SEM analizi ile incelenmiştir. Orijinal grafitin SEM fotoğrafları sert, keskin ve sıkışık (compact) tabakalara sahip bir yapıda olduğunu göstermektedir. Oksidasyon sonrasında ise tabakaların genişlediği açıkça görülmektedir (Şekil 4). XRD gözlemlerine koşut olarak SEM sonuçları da kullanılan modifiye Hummer's yönteminin grafit tabakalarını etkin bir şekilde oksitleyerek genişlettiğini göstermektedir (Erikli, 2014).



**Şekil 4.** Grafit (a, b) ve grafen oksite (c, d) ait SEM görüntüleri

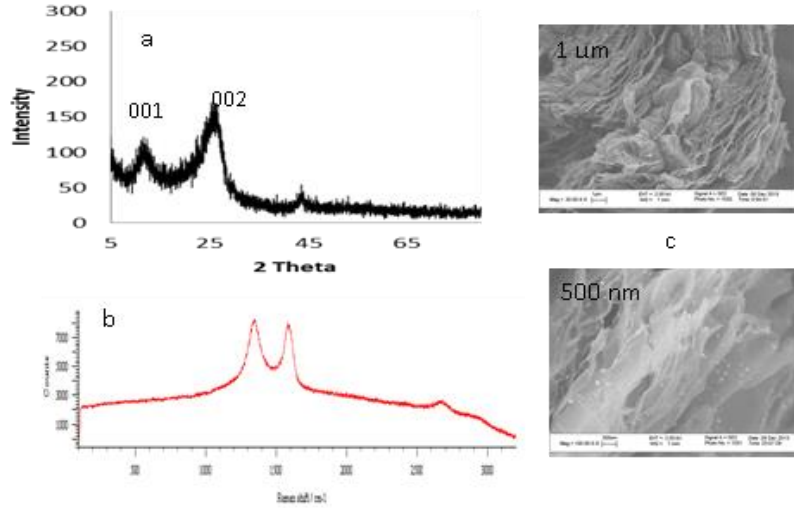
Grafen oksit tabakalı bir yapıdan oluşmaktadır ve bu tabakalar oksijenli grupları (hidroksil, epoksi, karbonil ve karboksil) içerir. Bu fonksiyonel gruplar tabakalar arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerini önemli derecede azaltarak hidrofilik bir yapının ortaya çıkmasına neden olurlar (Parades ve ark., 2008; Dreyer ve ark., 2010). Bu fonksiyonel gruplardaki oksijen atomu grafen tabakasında bağlı olduğu karbon atomlarının hibrid formlarını  $sp^2$  den  $sp^3$ 'e dönüşmesine yol açar. Diğer bir deyişle oksijen atomlarının bağlı oldukları bölgelerde tabakaların düzlemsel yapıları bozulur (Parades ve ark., 2008; Dreyer ve ark., 2010) ve  $\pi$ - $\pi$  elektronik konjugasyonda bozukluklar ortaya çıkar. İndirgeme sırasında ise bu oksijenli grupların tabakalardan ayrılması sağlanırken, bağlı oldukları karbonlar da tekrar  $sp^2$  formuna dönerek grafen yapısının onarılması gerçekleşmiş olur.

Çalışmada elde edilen grafen oksitin indirgenmesinde hem kimyasal indirgenme, hem de ısı indirgeme yöntemleri kullanılmıştır (Erikli, 2014). Literatürde ilgili çalışma sonuçları ısı indirgenme ile elde edilen indirgenmiş grafen oksitin polimerlerle kompozit oluşturmada kimyasal indirgenme ile elde edilen indirgenmiş grafen oksite kıyasla daha başarılı olduğu, diğer bir deyişle daha sağlam kompozitler oluşturduğunu gösterdiği için bu çalışmada da ısı indirgenme işlemi tercih edilmiştir. Grafen oksitin ısı indirgenmesi sonucu elde edilen indirgenmiş grafen oksite ait karakterizasyon çalışmalarında Raman Spektroskopisi ile SEM ve XRD analizlerinden yararlanılmıştır.

Isı indirgeme grafen oksit yüzeyindeki oksijenli grupların kaldırılması için iyi bilinen bir yöntemdir (McAllister ve ark. 2007; Go'mez-Navarro ve ark., 2007; Yang ve ark. 2009; Zhu ve ark., 2010). Bu yöntemde oksijenli gruplar yapıdan su, karbondioksit ve karbonmonoksit şeklinde ayrılırlar. İşlem 1000-1100°C de inert bir atmosferde belirli bir süre gerçekleştirilir (Schnepp ve ark., 2006).

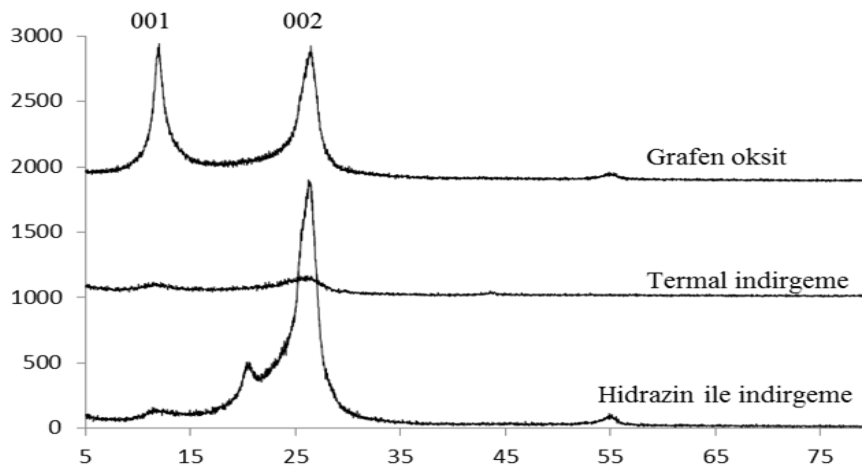
Isı olarak 950°C de 5 dk indirgenmiş grafen oksitin XRD spektrumu incelendiğinde  $2\theta = \sim 11,0$  civarındaki pikin şiddetindeki azalış, kısmi bir indirgeme olduğunu göstermektedir (Şekil 2). SEM görüntüleri incelendiğinde indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasındaki mesafelerin grafen oksite göre arttığı gözlenmiştir (Şekil 5c). İndirgenmiş grafen oksitteki buruşuk (wrinkled) görüntünün ısı indirgeme sırasındaki ani ısıtmanın bir sonucu olarak bazı grafen tabakalarında kırılma ve oluşan

radikallerin diğer tabakalarla değişik açılarda bağlanma olasılığında kaynaklandığı söylenebilir (Schniepp ve ark., 2006). Ayrıca genişleyen grafen tabakaları sonucu oluşan saydam görüntü açıkça gözlenmektedir (Şekil 5a -500nm). Raman spektrumuna bakıldığında I(D)/I(G) oranında grafen oksite göre indirgenme işleminden sonra bir artış gözlenmiştir (Şekil 5b). Bu gözlem, tabakalar arasındaki oksijenli fonksiyonel grupların ayrılması ve tabakaların büyük ölçüde  $sp^2$  konjugasyonuna dönmesi sonucu birbirlerine yakınlaştıklarının bir ifadesidir.



Şekil 5. Isıl işleme indirgenmiş grafen oksite ait XRD spektrumu (a) Raman spektrumu (b) ve SEM görüntüleri (c)

Isıl indirgemenin yanı sıra hidrazin monohidratta indirgeme prosesinin kolaylığı ve grafen oksiti indirgemedeki gelişimine bağlı olarak indirgeme prosesinde kullanılmıştır (Stankovich ve ark., 2006; Stankovich ve ark., 2007; Si ve ark., 2008; Wang ve ark., 2008). Grafen oksitin indirgenme derecesi, kimyasal olarak indirgenen grafen oksit materyalinin fiziksel özelliklerini önemli bir şekilde etkiler ve reaksiyon koşullarına bağlıdır. Ayrıca grafitin partikül boyutu, grafen oksit hazırlanırken kullanılan metot, reaksiyon sıcaklığı, çözücüler vb. diğer faktörlerde indirgeme olayı üzerinde etkilidir. Karbon oksijen oranının ve indirgenmiş grafen oksitin elektriksel iletkenliğinin kullanılan kimyasal indirgeyicilere göre farklılık gösterdiği bilinmektedir (Stankovich ve ark., 2007; Park ve ark., 2008; Li ve ark., 2008; Park ve ark., 2009;). Hidrazin ile indirgeme sonucu elde edilen örneğin XRD spektrumu ısı (termal) indirgeme ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6'da verilmiştir.



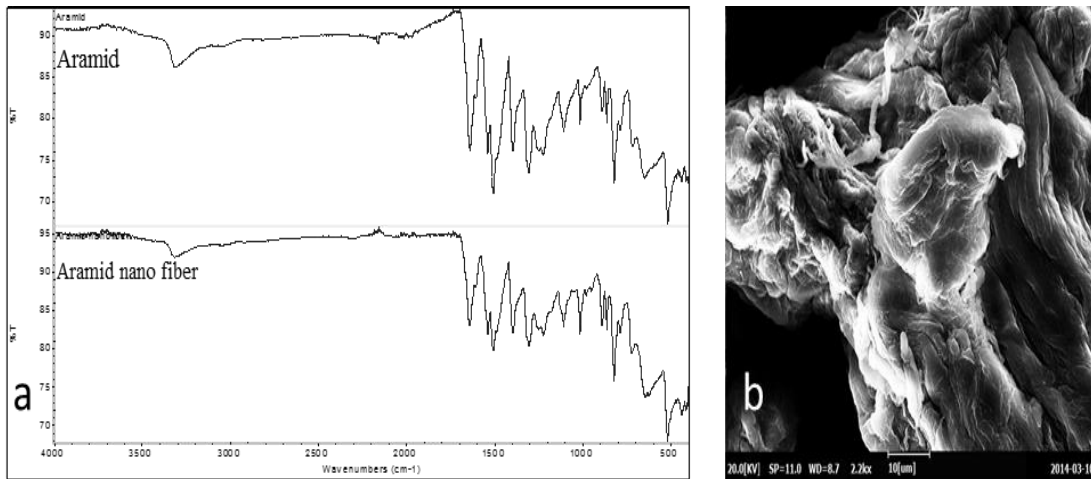
Şekil 6. Grafen oksit ve farklı yöntemlerle indirgenmiş grafen oksite ait XRD spektrumları



Hidrazin ile indirgeme sonucu ana pik olarak  $2\theta=25-26^\circ$  civarında bir pik gözlenmiştir. Tabakalar arası mesafe (d) yaklaşık olarak 0,337 nm değerinde bulunmuştur. Bu tabakalar arası mesafe grafen oksite göre daha küçüktür ve grafitin değerine daha yakındır. Grafen oksitin tabakalar arası mesafesinin daha geniş olmasının sebebi tabakalar arasındaki su molekülleri ve oksijenli grupların varlığındandır. Isıl indirgeme sonucu  $2\theta=27^\circ$  civarındaki pik hidrazin ile indirgeme sonucu elde edilen piklere göre daha geniştir ve düşük bir şiddete sahiptir.

### iGO, ANF, iGO-ANF ile Polietilen Polimeri Kullanarak Yeni Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi

Aramid mekanik mukavemet ve ısı dayanıklılık açısından çok yüksek değerlere sahip bir polimer olduğundan gerek sadece kendisi, gerekse diğer maddelerle kompozit oluşturarak bu özelliklerinden yararlanma amacı ile kullanılmaktadır. Bu çalışmadaki amaç da aramidi nanofiber (ANF) haline getirdikten sonra yine mukavemet, ısı dayanıklılık ve elektriksel iletkenlik açısından süper özelliklere sahip bir karbon materyali olan grafen oksit ile kompozit oluşturarak sinerjik bir birliktelikle ile daha yüksek mukavemet, ısı dayanıklılık ve elektriksel iletkenliğe sahip malzeme geliştirmektir. Geliştirilen bu kompozitlerin gerek kendi başlarına, gerekse başta çeşitli polimerler olmak üzere diğer maddelerle ikincil kompozit oluşturarak çok sayıda değişik nitelikte ürünlerin üretiminde kullanılması mümkün olabilecektir. Kullanılan aramid örneğinin ve bunun nano fiber çözeltisinin SEM görüntüleri Şekil 7b'de, FTIR spektrumları ise Şekil 7a'da görülmektedir. Aramid yapılarının nanofiber yapıya ayrıştıkları SEM mikrografında açık bir şekilde görülmektedir. Buna karşılık FT-IR spektrumlarında önemli bir farklılık gözlenmemektedir (Şekil 7a). Talaş halindeki aramidin ve bundan elde edilen nano fiberlerin (ANF) FTIR spektrumlarının aynı olması nano fiberlere ayrıştırma işleminin polimer zincir yapısında kimyasal anlamda bir değişikliğe yol açmadığının kanıtı olarak gösterilebilir.  $3325-3330\text{ cm}^{-1}$  dolaylarındaki absorpsiyon ANF de daha düşük oluşu -N-H bağlarındaki hidrojenin KOH tarafından proton şeklinde koparılmasının bir göstergesidir. Ancak bu pikin belirli oranda varlığını ANF spektrumunda da sürdürmesi -N-H bağlarındaki hidrojenlerin tümünün proton şeklinde alınmadığını, ya da ANF çözeltisinin bekleme süresinde havadan nem kapması sonucu bir miktar -N-H 'ın tekrar oluştuğu şeklinde düşünülebilir.



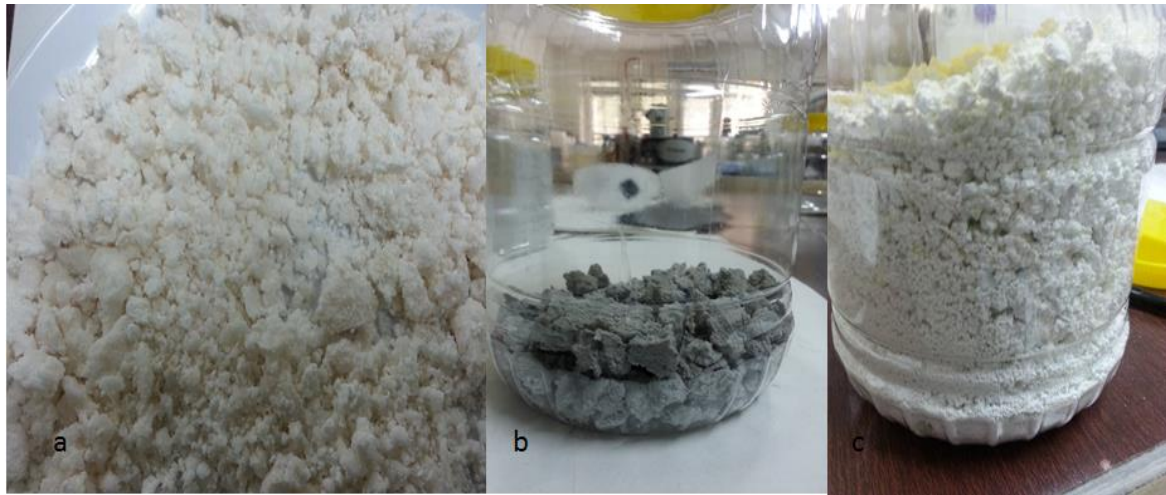
Şekil 7. Talaş aramide ve aramid nano fibere (ANF) ait FT-IR analizleri (a) Sem görüntüleri (b)

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksitin (iGO) diğer malzemelerle kompozit oluşturmada nano tabakaların birbirlerinden ayrılmış halde iken ana matris materyale, örneğin aramid nano fiberlere veya diğer polimerlerin yapısına dağılabilmesi en önemli faktördür. Bunun için GO veya iGO nun uygun bir çözgen içinde ultrasonik işleme ve olabildiğince seyreltik olarak dağıtılmaları (dispersion) ve ana matris polimerin de uygun bir çözgen içinde çözünmüş veya dağıtılmış (dispersion) olması, GO veya iGO karışımının ultrasonik işlem altında iken etkin bir şekilde karıştırılmakta olan ana matris çözeltisine katılması gerekmektedir. En ideal durum GO ve iGO'nun dağıtıldığı çözgenin



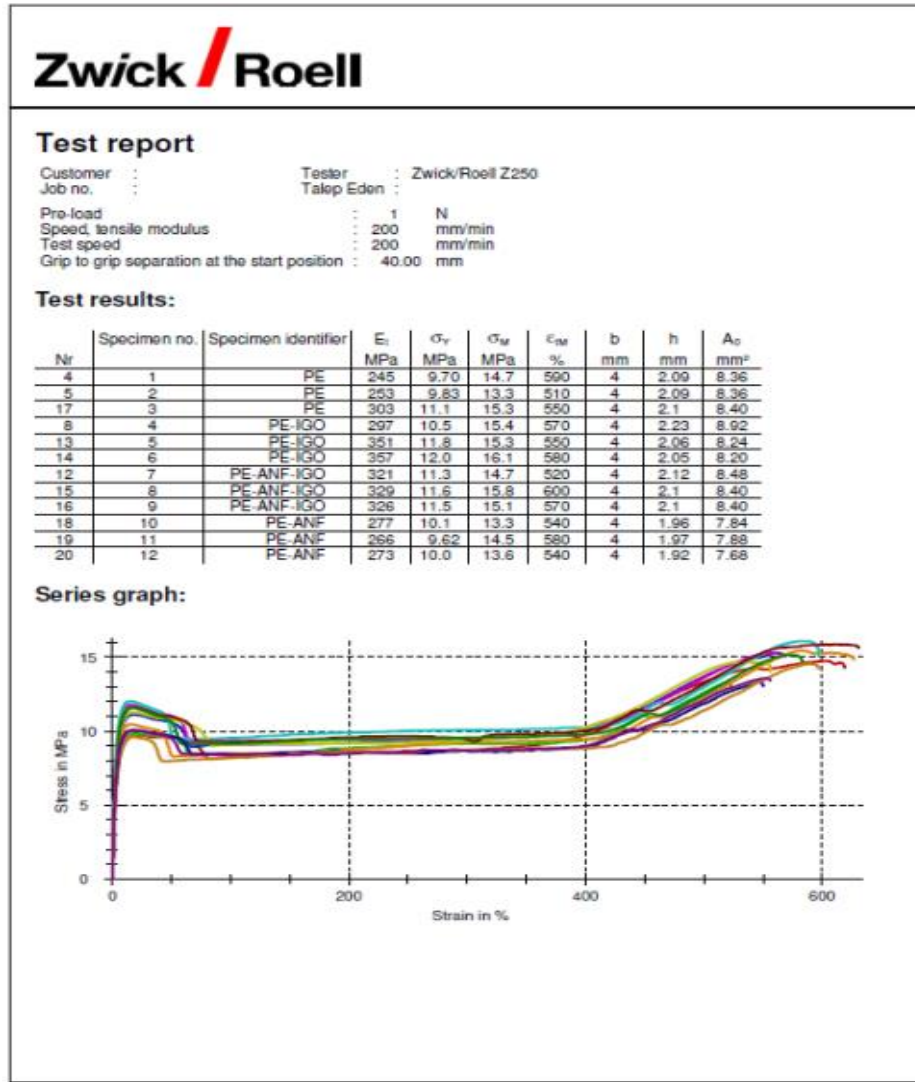
aynısının ana polimer matrisini de çözebilmesi durumudur. GO ve iGO için en uygun çözümler N-metilprolidon (NMP) ve dimetilformamid (DMF) dir. Ancak ne yazık ki bu çözümler bir çok polimer için uygun değildirler. Bu durumda GO veya iGO için DMF veya NMP kullanılırken, ana matris polimeri yeterince çözebilecek farklı bir çözümler kullanılacaktır. Bu durumda da iki çözelti birbirine karıştırılmaya başlandığı anda polimer tanecikleri katı halde oluşacak ve GO ya da iGO'nun arzu edilen şekilde nano tek tabaka ya da az sayıda tabaka şeklinde polimer yapısı içine dağılımı yeterince gerçekleşmeyecektir. GO ve iGO'nun ANF ile yapacağı kompozitler için ANF'nin dimetilsülfoksit (DMSO) içinde nano fiberlere ayrıştırılmış olması nedeniyle indirgenmiş grafen oksit (iGO) ve grafen oksit(GO)/iGO karışımı DMSO içinde ultrasonik uygulama eşliğinde dağıtılarak (dispersion) aramid fiber çözeltisi içine bir peristaltik pompa aracılığı ile ve aramid fiber çözeltisi bir "shear mixer" ile yüksek devirde karıştırılırken eklenmiştir.

Çalışmada çok iyi dispers edilip nano tabakalar ayrıştırılan GO ve iGO ile bunların ANF ile kompozitlerini ana matris polimere ağırlıkça çok düşük oranlarda katarak perkolasyon sınır değerlerine ulaşmış ana matris polimerin mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerini geliştirmek esas alınmıştır. PETKİM'den temin ettiğimiz yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ile kompozit oluşturma çalışmalarında nano katkı maddeleri ile ana matris olan polietilen ksilen çözümlerinde, nano materyal ultrasonikasyon altında iken ve PE çözeltisi "shear mixer" ile yüksek devirde karıştırılırken nano materyalin PE çözeltisine eklenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde nano materyalin ana matris polimer (HDPE) içine yoğunlukla tek tabakalı grafenler şeklinde dağılımının sağlanması hedeflenmiştir (Şekil 8). Ancak çözelti halinde karıştırmada nano materyal ile polimerin çözümlenebileceği en uygun çözümlerinin karışması sırasında polimerin derhal katı tanecikler şeklinde oluşması, yine de beklenen ideal karışımı engellemiştir. Polietilenin en fazla çözümlenebildiği çözümler ksilen iken, GO ve iGO için en iyi dispers olabilecekleri çözümler N-metil prolidon (NMP) ya da dimetilformamid (DMF), bunlara karşılık aramidin KOH ile etkileşim nano fiberlere ayrışabildiği çözümler de dimetilsülfoksit (DMSO) tir.



Şekil 8. PE kompozitleri, PE-Aramid (a), PE-iGO (b), PE-Aramid-iGO (c)

Bu kısım çalışmada kompozitler çekme testi için gerekli papyon tipli örnekler ODTÜ MERLAB'daki papyon şekli kesici kalıp içeren presle kesilerek hazırlanmışlardır. Şekil 9'da ana matris olarak kullanılan polietilene ağırlıkça % 0.1 oranında nano materyal eklenen kompozitlerin çekme test sonuçları görülüyor. İlgili grafiklerin çok sıkışık bir skalada bir arada verilmesi sonuçlar arasındaki farklılıkları izlemeyi güçleştiriyor. Ancak tabloda verilen nümerik değerlerden giderek bir kıyaslama yaparsak orijinal PE ye kıyasla PE-iGO kompozitinin yaklaşık % 40 lık bir elastik modulus, ya da diğer adı ile "tensile strength" artışı görülmektedir. Buna karşılıklı PE-ANF-iGO'da bu artış % 30 düzeylerindedir. PE-ANF de ise aynı artış % 10 dolaylarındadır.



Şekil 9. PE, PE-iGO, PE-ANF-iGO ve PE-ANF kompozitlerinin çekme test sonuçları

## SONUÇ

Bu çalışma sonucunda grafen oksit (GO) asidik çözelti içinde ve takiben indirgeme ile grafitten tabakalar ayrıştırılarak elde edilmiştir. P-aramid talaşları nano fiberlere (ANF) ayrıştırılmıştır. iGO, ANF ve iGO-ANF kompozit çözeltileri oluşturulmuştur. iGO, ANF ve iGO-ANF kompozit çözeltileri kullanılarak ve polietilen (PE), ana matris polimer olarak kullanılmak üzere katı kompozit ürünler elde edilmiştir. Çok düşük oranlarda (% 0.1) nano katkı maddeleri içeren bu katı kompozit maddelerin konvansiyonel plastik işlemlerinde (ektrüzyon, vb) rahatlıkla kullanılabilecekleri gösterilmiştir. Laboratuvar ölçüsünde yapılan bu çalışma sonucunda ilgili konuya ilişkin yeterli kuramsal ve deneysel birikime sahip olunmuştur. Bundan sonraki çalışma olarak benzer kompozitler laboratuvar düzeyinden pilot düzeye taşınabilir ve çeşitli plastik üreticisi kuruluşlara kendi sistemlerinde deneme amaçlı kullanılabilecekleri miktarlarda değişik kompozit ürünleri elde edilebilir, masterbatch formunda çeşitli katkı ürünlerini ticari anlamda üretmeye başlanabilir.

## TEŞEKKÜR

KOSGEB destekli Nanokarbon-İleri malzemeler Ltd.Şti şirketine ve FEF2012YL22 no'lu projeye destekleyen Çukurova Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR**

- Ansari S, Giannelis EP, 2009. Functionalized graphene sheet-poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. *J Polym Sci Part B - Polym Phys*, 47, 888.
- Aranda P, Ruiz-hitzky E, 1992, Poly(ethylene-oxide) / Silicate Intercalation Materials, *Chemical Materials*, 4;1395-1403.
- Choi H, KIM S, HYUN Y, JOHN M, 2001. Preparation and Rheological Characteristics of Solvent Cast Poly (ethylene-oxide)/Montmorillonite Nanocomposites, *Macromolecular Rapid Communication*, 22;320.
- Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS, 2010. The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev*, 39;228–240.
- Erikli E, 2014. Grafen oksit/aramid ve Grafen/aramid Kompozitlerinin Geliştirilmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Gómez-Navarro C, Weitz RT, Bittner AM, Scolari M, Mews A, Burghard M, Kern K, 2007. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano Lett*, 7;3499–3503.
- Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L, 2007. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Lett*, 7;238–42.
- He H, Klinowski J, Forster M, Lorf A, 1998. A new structural model for graphite oxide, *Chemical Physics Letters* 287; 53–56.
- Hummers WS ve Offeman RE, 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80;1339-1339.
- Jang BZ, Zhamu A, 2008. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. *J Mater Sci*, 43:5092-101.
- Jeon H, JUNG H, LEE S, HUDSON S, 1998. Morphology of Polymer/Silicate Nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 41; 107-113.
- Jiang L, Shen XP, WU, J.L., SHEN, K.C., 2010. Preparation and characterization of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites, *J.Appl Polym Sci*, 118;275.
- Kim H, Macosko CW, 2008. Morphology and Properties of Polyester/Exfoliated Graphite Nanocomposites, *Macromolecules*, 41;3317–3327.
- Kim H, Macosko CW, 2009. Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. *Polymer*, 50;3797–3809.
- Kotov N, 2006. Materials science: Carbon sheet solutions. *Nature*, 442;254.
- Kudin KN, 2008. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett*. 8(1);36–41.
- Liang Y, Wu D, Feng X, Mullen K, 2009. Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions. *Adv Mater*. 21;1679–1683.
- Li D, Müller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG, 2008. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol*, 3;101-106.
- Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM, 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8);4806–4814.
- Mattevi C, Eda G, Agnoli S, Miller S, Mkhoyan AK, Celik O, Mastrogianni D, Granozzi G, Garfunkel E, Chhowalla M, 2009. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Adv. Funct. Mater*. 19;2577–2583.
- McAllister MJ, Li JL, Adamson DH., Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, X, O Herrera-Alonso M, Milius D L, Car R, Prud'homme RK, Aksay IA, 2007. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater*. 19;4396-4404.
- Niyogi S, Bekyarova E, Itkis ME, McWilliams JL, Hamon MA, Haddon RC, 2006. Solution properties of graphite and graphene. *J. Am. Chem. Soc.*, 128;7720.
- Paredes JI, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón JM, 2008. Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir*, 24;10560–10564.

- Park S, An J, Piner RD, Jung I, Yang D, Velamakanni A, Nguyen ST, Ruoff RD, 2008. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chem Mater*, 20; 6592–4.
- Park S, An J, Jung, I., Piner, RD, An SJ, Li X, Velamakanni A, Ruoff RD. 2009. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett*, 9(4);1593–7.
- Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD, Adamson DH, Schniepp HC, Chen X, Ruoff R. S.; Nguyen, S. T.; Aksay, I. A.; Prud'homme, R. K.; Brinson, L. C. 2008. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.* 3; 327–331.
- Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, Prud'homme RK, Car R, Saville DA, Aksay IA, 2006. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B*, 110;8535–9.
- Shah RK, 2006. Polymer Layered Silicate Nanocomposite by Melt Processing, Thesis Phd, The University of Texas, The Faculty of the Graduate School.
- Si Y, Samulski ET, 2008. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett*, 8(6);1679–82.
- Stankovich S, Dikin DA, Dommett GH, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS, 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442;282–6.
- Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S, Ruoff RS, 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45;1558–65.
- Strawhecker K, Manias E, 2000, Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol) / Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites. *Chemical Materials*, 12; 2943-2949.
- Wang G, Yang J, Park J, Gou X, Wang B, Liu H, Yao J, 2008. 'Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets', *J. Phys. Chem. C*, 112;8192–8195.
- Vadukumpully S, Paul J, Mahanta N, Valiyaveetil S, 2011. Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability. *Carbon*, 49;198.
- Villar-Rodil S, Paredes JI, Martínez-Alonso A, Tascón MD, 2009. Preparation of Graphene Dispersion and Graphene–Polymer Composites in Organic Media. *J Mater Chem*. 19;3591–3593.
- Yang M, Cao K, Sui L, Qi Y, Zhu J, Waas A, Arruda EM, Kieffer J, Thouless MD, Kotov NA, 2011. Dispersions of aramid nanofibers: a new nanoscale building block, *ACS Nano*, 5;6945–6954.
- Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD, Stankovich S, Jung I, Field DA, Ventrice Jr CA, Ruoff RS, 2009. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon*, 47;145–152.
- Zhao X, Zhang QH, Hao YP, Li YZ, Fang Y, Chen DJ, 2010. Alternate multilayer films of poly(vinyl alcohol) and exfoliated graphene oxide fabricated via a facial layer-by-layer assembly. *Macromolecules*, 43;9411.
- Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff RS, 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *ACS Nano*, 4;1227–1233.



## Preparation, Characterization, and Antioxidant Features of Some New Schiff Bases Derived from Isatins and Hydrazine

Halit MUĞLU<sup>1\*</sup>, Hasan YAKAN<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** New isatins based on Schiff bases were prepared from hydrazine, 5-substituted isatins, and aldehydes under reflux in ethanol. The structures of the synthesized compounds were elucidated by using IR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and elemental analysis. All the compounds were tested *in vitro* antioxidant activity with free radical scavenging method using by 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl (DPPH). The results were given with calculated IC<sub>50</sub> values.

**Keywords:** Schiff bases, isatin, DPPH, antioxidant features, spectroscopic method.

## Hidrazin ve Isatinlerden Elde Edilen Bazı Yeni Schiff Bazlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Antioksidan Özellikleri

**ÖZET:** Yeni schiff bazlı isatinler, hidrazin, 5-sübstitütentli isatinler ve çeşitli aldehitlerin etil alkolde geri soğutucu altındaki tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı IR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR spektroskopik veriler ve elementel analiz sonuçları ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktivite testleri 2,2-difenil-1-pikril hidrazil (DPPH) radikal giderme yöntemi ile yapılmıştır. Sonuçları, hesaplanan IC<sub>50</sub> (yarı maksimum inhibitör derişim) değerleri ile verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı, isatin, DPPH, antioksidan özellikler, spektroskopik yöntem.

<sup>1</sup> Halit MUĞLU (Orcid ID: 0000-0001-8306-2378), Kastamonu University, Faculty of Science, Department of Chemistry, 37150, Kastamonu, Turkey

<sup>2</sup> Hasan YAKAN (Orcid ID: 0000-0002-4428-4696), Ondokuz Mayıs University, Faculty of Education, Department of Chemistry, 55139, Samsun, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Halit MUĞLU, e-mail: hmuglu@kastamonu.edu.tr



## INTRODUCTION

Isatins are a significant group of organic compounds owing to their importance potential application in medicinal chemistry and biological activity such as anti-bacterial (Chohan et al., 2004), anti-viral (Jarrahpour et al., 2007; Abbas et al., 2013), anti-fungal (Sinha et al., 2008), anti-oxidant (Andreani et al., 2010; Naik et al., 2011; Premanathan et al., 2012; Kiran et al., 2013) anti-convulsant (Sridhar et al., 2002), anti-tubercular (Aboul-Fadl and Bin-Jubair, 2010; Liang et al., 2014; Gabr et al., 2017), anti-HIV (Pandeya et al., 2000; Bal et al., 2005).

Schiff bases of bearing isatin are known to have a wide range of pharmacological and biological properties. They were reported as anti-convulsant (Verma et al., 2004), anti-bacterial (Chohan et al., 2004; Jarrahpour et al., 2007), anti-viral (Jarrahpour et al., 2007; Abbas et al., 2013), anti-oxidant (Kiran et al., 2012; Bakır et al., 2018), anti-HIV (Pandeya et al., 2000; Bal et al., 2005) and anti-fungal activity (Pandeya et al., 2000; Chohan et al., 2004; Jarrahpour et al., 2007).

We studied that new isatins based on Schiff bases were prepared two stages. First, hydrazine and 5-substituted isatins react with to give intermediate product under reflux in ethanol. Second, intermediate product and aldehydes react with to give isatins based on Schiff bases in the presence of a drop HCl under reflux in ethanol. They were determined by using IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, elemental analysis. All the compounds were tested by 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl (DPPH) free radical trapping method for *in vitro* antioxidant activity. The results were given with calculated  $\text{IC}_{50}$  values.

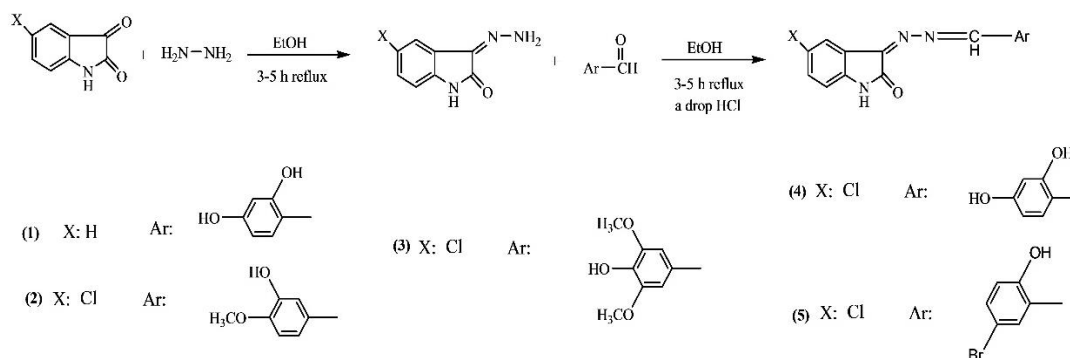
## MATERIALS AND METHODS

### Measurement and Reagents

All reagents and solvents were used without further purification and purchased from Aldrich, Sigma, or Merck Chemical Company. The solvents were spectroscopic grade. The elemental analysis was measured on Eurovector EA3000-Single. Melting points were determined using Stuart Melting Point 30 apparatus. IR spectra were taken on the Bruker Alpha FT-IR spectrometer.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were taken on JEOL ECX-400 (400 MHz) in  $\text{DMSO-}d_6$  spectrophotometer. Absorption measurements were recorded with SHIMADZU UV Pharmaspec 1700 spectrophotometer.

### Synthesis 5-Substituted Isatin-Hydrazones Based on Schiff Bases (1-5)

5-Substituted isatins (5 mmol) and hydrazine (5 mmol) in ethanol-water mixture (3:1, 40 mL) were stirred and refluxed for 3-5 h. Then, the reaction mixture reacts with equimolar amount of various aldehydes in a drop HCl as catalyst in the presence of ethanol (40 mL) for 3-5 h. After finishing reaction, the mixture was filtered and washed with ethanol. The formed solid was isolated and dried to give the products **1-5** as shown in Scheme 1.



**Scheme 1.** General synthesis of 5-substituted isatin based on Schiff bases

### Antioxidant Activity

DPPH was used in ethanol at a concentration of 55  $\mu\text{M}$  so as to evaluate the antioxidant activity of the synthesized compounds. Stock solutions of the compounds were prepared in DMSO to 250  $\mu\text{M}$ . To the previously prepared (4 mL) DPPH solution were added compound solutions of different concentrations (0.25, 0.50, 1.00, 2.50, 5.00  $\mu\text{M}$ ) and enough ethanol to a total of 5 mL. This mixture could stand in a dark room at room temperature for 30 minutes and then read at 517 nm against a blank (Blois 1958; Manjula et al., 2015).

The percentage inhibition of the free radical concentration for the sample compounds was calculated and compared to the standard Trolox. Radical scavenging activity was expressed as a percentage of inhibition and calculated using formulas:

$$\text{Radical scavenging activity (\%)} = [(A_0 - A_1) / A_0 \times 100]$$

Where  $A_0$  is the absorbance of the control (blank, without compound) and  $A_1$  is the absorbance of the compound (Naik et al., 2011; Meral and Doğan, 2012).

In addition,  $\text{IC}_{50}$  values were calculated from the calibration curve. The  $\text{IC}_{50}$  value is defined as the concentration of the test compound required to obtain half maximum inhibition, and the low  $\text{IC}_{50}$  value indicates more antioxidant activity (Frankel et al., 2000).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Physical Data

All the synthesized compounds were new. The current experimental results for the physical data, melting points, yields, and elemental analyses are summarized in Tables 1 and 2.

**Table 1.** The physical data, melting points, and yields for the synthesized compounds

Compounds	Mol. Weight ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Solubility	Melting Point ( $^{\circ}\text{C}$ )	Yields (%)
1	329.74	DMSO (+)	>350	62
2	359.77	DMSO (+)	258-259	80
3	281.27	DMSO (+)	276-278	60
4	315.72	DMSO (+)	>350	65
5	378.61	DMSO (+)	293-295	90

**Table 2.** The results for elemental analysis for the synthesized compounds

Compounds	Calculated			Experimental		
	N %	C %	H %	(N) %	(C) %	(H) %
1	12.74	58.28	3.67	12.62	57.66	3.56
2	11.68	56.76	3.92	10.91	55.56	3.75
3	14.94	64.05	3.94	13.98	64.20	3.79
4	13.31	57.07	3.19	13.21	56.28	2.98
5	12.21	52.35	2.93	11.85	51.65	2.78

### Vibrational Frequencies

At the end of the reaction, the aldehyde group (-CHO) signal was not observed near 2750-2650  $\text{cm}^{-1}$ . Also, the asymmetric and symmetric stretching bands of the amino group ( $-\text{NH}_2$ ) were not appeared at 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$ . These results indicated a successful reaction as expected. In compound 2, the -OH peak of aryl region was observed at 3357  $\text{cm}^{-1}$ , the -NH stretching vibration of isatin ring was observed at 3237  $\text{cm}^{-1}$ ; the C=O signal of isatin ring was observed at 1721  $\text{cm}^{-1}$ , the -C=N stretching vibration was appeared at 1591  $\text{cm}^{-1}$ ; the -C-N stretching vibration was observed at 1179  $\text{cm}^{-1}$ ; the -C-O signal of aryl ring was observed at 1068  $\text{cm}^{-1}$ , the -C-Cl signal was observed at 894  $\text{cm}^{-1}$  as shown in

Figure 1. Furthermore, IR peaks of the compounds are given in the Table 3. These frequency values of the synthesized compounds are agreement with the similar compounds (Pandeya et al., 2000; Jarrahpour et al., 2007; Bekircan and Bektas, 2008).

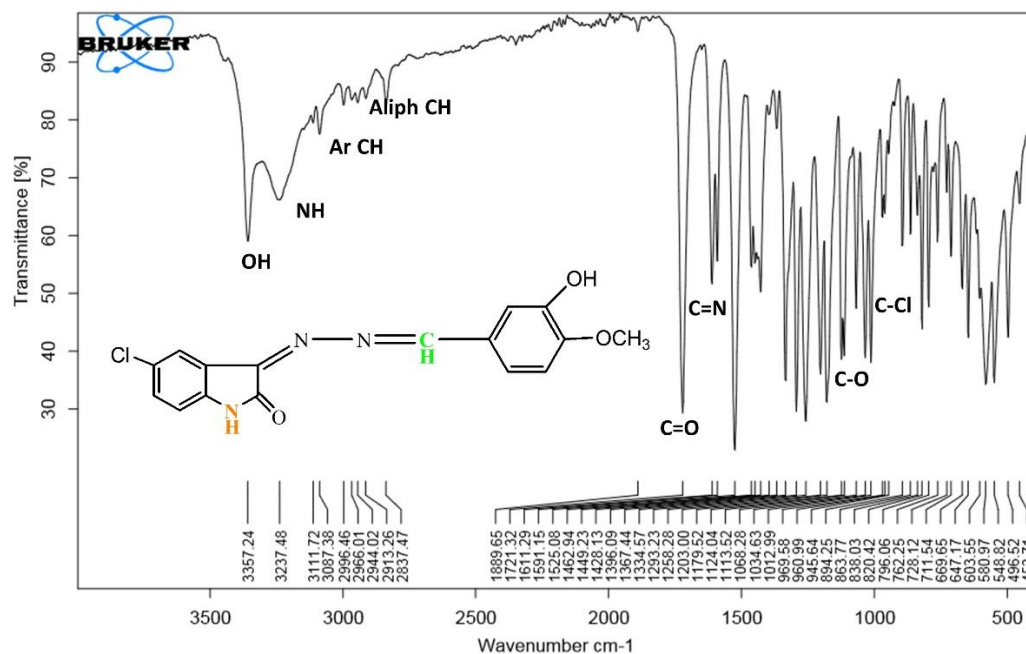


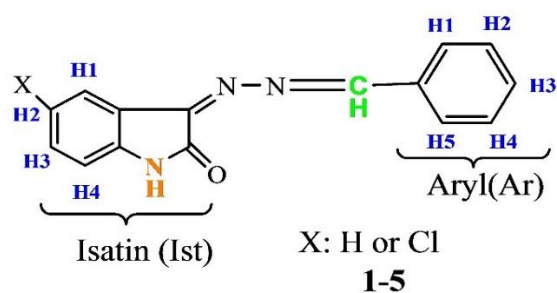
Figure 1. FT-IR spectrum of compound 2

Table 3. Experimental FT-IR values of the compounds ( $\text{cm}^{-1}$ )

Comp.	-OH	-NH	Ar CH	Aliph CH	C=O	C=N	C-O	C-Cl
1	3312	3241	3082-3014	2976-2856	1713	1542	1081	887
2	3357	3237	3111-3087	2966-2837	1721	1591	1068	894
3	3302	3242	3096-3007	2972-2844	1738	1532	1074	893
4	3332	3136	3078-3012	2966-2842	1720	1571	1073	857
5	3313	3239	3092-3016	2981-2869	1734	1616	1071	895

### $^1\text{H}$ NMR Spectral Interpretation

The  $^1\text{H}$  NMR spectra of the synthesized compounds were detected in  $\text{DMSO}-d_6$  as solvent and showed general scheme for  $^1\text{H}$  NMR spectral interpretations in Scheme 2.



Scheme 2. General scheme for  $^1\text{H}$  NMR spectral interpretations

For compound 5, the H5 aromatic proton signal of aryl ring was observed as a singlet at 7.76 ppm. The H3 proton of aryl ring coupled to the H2 and H5 proton and observed doublet of doublets peaks at

6.88 ppm. The H2 proton of aryl ring coupled to the H3 proton and showed doublet peaks at 6.90 ppm. The signal of imin (-CH=N) was observed as a singlet at 8.89 ppm. The -NH signal of isatin was observed as a singlet at 11.09 ppm. The -OH signal of aryl ring was observed as a singlet at 7.85 ppm. The aromatic protons signals of isatin ring (H1-H4) were observed between 7.17 and 7.49 ppm. The H1 proton of isatin was observed singlet peak at 7.17 ppm. The H3 proton of isatin coupled to the H1 and H4 proton and observed doublet of doublets peaks at 7.49 ppm. The H4 proton of isatin coupled to the H3 proton and showed doublet peaks at 7.44 ppm as shown in Figure 2. DMSO-*d*<sub>6</sub> and water in DMSO (HOD, H<sub>2</sub>O) signals are shown around at 2.00, 2.50 (quintet) and 3.30 (variable, based on the solvent and its concentration) ppm, respectively (Fleming and Williams, 1966). These data are consistent with the values of earlier reported for similar compounds (Pandeya et al., 2000; Jarrahpour et al., 2007; Bekircan and Bektas, 2008). Proton chemical shift values of the synthesized compounds are given in the Table 4.

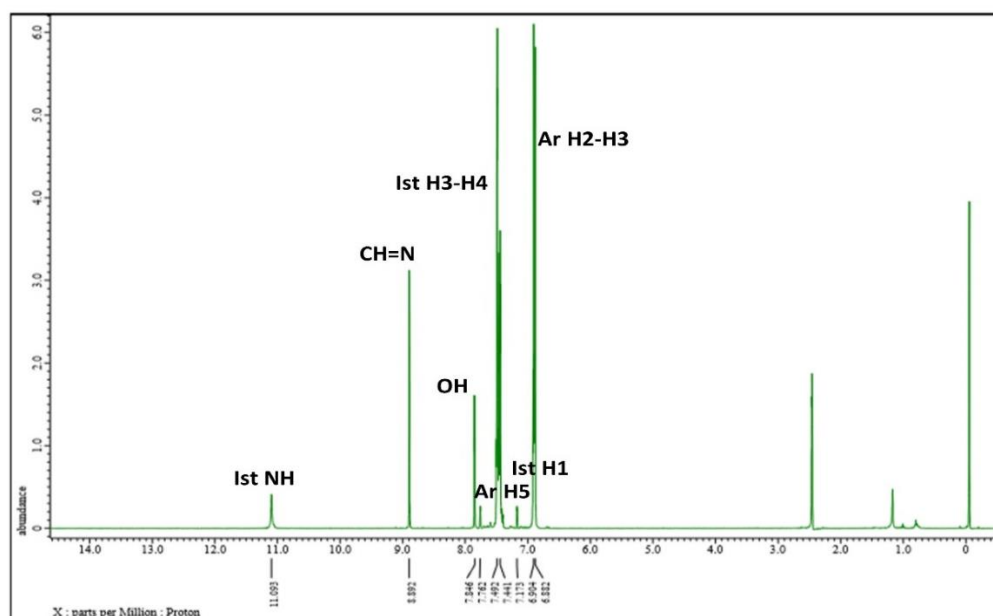


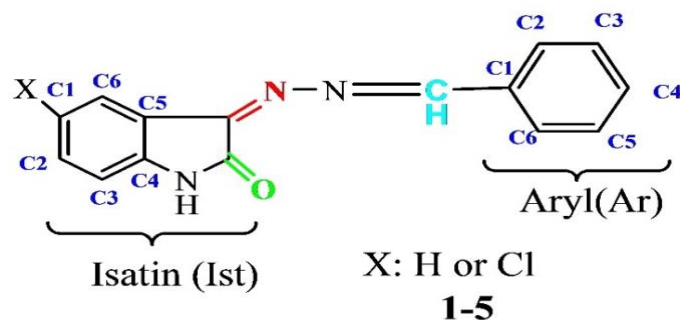
Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound 5

Table 4. <sup>1</sup>H NMR values of the synthesized compounds (δ, ppm, in DMSO-*d*<sub>6</sub>)

Comp.	CH=N	Ar H1	Ar H2	Ar H3	Ar H4	Ar H5	Ist NH	Ist H1	Ist H2	Ist H3	Ist H4	-OH	OCH <sub>3</sub>
1	9.88	-	8.88	-	7.73	8.02	10.97	6.99	6.87	6.40	7.46	10.89 10.78	-
2	8.76	6.87	-	-	7.08	7.40	9.72	8.55	-	7.34	7.96	7.86	3.83
3	8.59	8.10	-	-	-	8.10	11.10	7.27	-	6.88	7.45	7.75	3.83
4	9.87	-	7.38	-	6.88	6.45	10.97	6.84	-	7.46	7.68	8.86 8.01	-
5	8.89	-	6.90	6.88	-	7.76	11.09	7.17	-	7.49	7.44	7.85	-

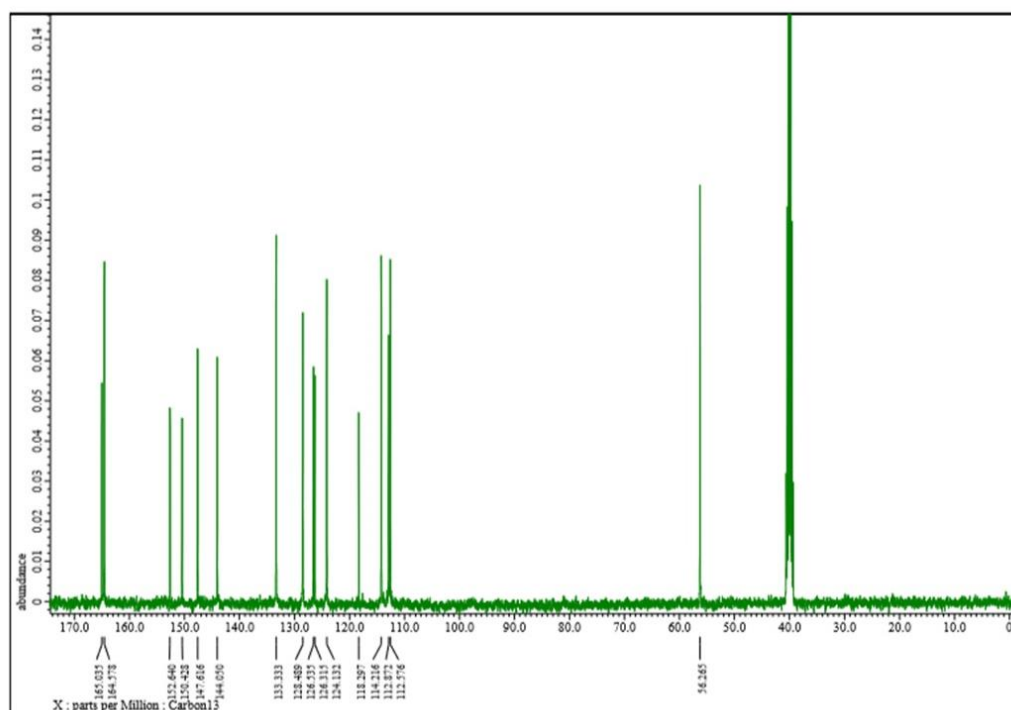
### <sup>13</sup>C NMR Spectral Interpretation

The <sup>13</sup>C NMR spectra of the synthesized compounds were detected in DMSO-*d*<sub>6</sub> as solvent and showed general scheme the spectral interpretations in Scheme 3.



**Scheme 3.** General scheme for  $^{13}\text{C}$  NMR spectral interpretations

For compound **2**, the  $-\text{C}=\text{O}$  signal of isatin region was detected at 165.0 ppm. The characteristic  $-\text{CH}=\text{N}$  (imin) peak was observed at 144.1 ppm. The characteristic  $-\text{C}=\text{N}$  peak of isatin ring was observed at 150.4 ppm. The methoxy ( $-\text{OCH}_3$ ) peak was detected at 56.3 ppm as shown in Figure 3. The aromatic carbons (C1-C6) of aryl ring were observed at 126.5, 112.9, 164.6, 152.6, 112.6, and 128.5 ppm, respectively. The resonances of the C3 and C4 carbon atoms shifted down-field due to the presence of electron-withdrawing groups  $-\text{OCH}_3$  and  $-\text{OH}$ , respectively. The aromatic carbons (C1-C6) of isatin region were also observed at 147.6, 124.1, 126.3, 133.3, 118.3, and 114.2 ppm, respectively. The resonances of the C1 and C4 carbon atoms shifted down-field due to the presence of electron-withdrawing groups  $-\text{Cl}$  and  $-\text{NH}$ , respectively. These data are consistent with the values of earlier reported for similar compounds (Jarrahpour et al., 2007; Bekircan and Bektas, 2008; Özkınalı et al., 2018). The carbon chemical shift values of the synthesized compounds are given in the Table 5.



**Figure 3.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of compound **2**



**Table 5.**  $^{13}\text{C}$  NMR values of the synthesized compounds ( $\delta$ , ppm, in  $\text{DMSO-}d_6$ )

Comp.	Ist C1	Ist C2	Ist C3	Ist C4	Ist C5	Ist C6	Ist C=N	Ist C=O	CH=N	Ar C1	Ar C2	Ar C3	Ar C4	Ar C5	Ar C6
1	145.1	131.9	128.7	134.9	111.8	116.1	150.8	165.5	145.4	134.0	163.9	102.8	161.6	109.5	123.2
2	147.6	124.1	126.3	133.3	118.3	114.2	150.4	165.0	144.1	126.5	112.9	164.6	152.6	112.6	128.5
3	140.9	126.6	128.5	134.7	117.5	124.2	146.3	165.5	144.8	133.3	106.8	164.7	148.6	163.7	113.2
4	137.8	127.8	126.1	131.8	112.8	111.6	149.9	165.3	143.9	133.0	164.6	103.1	161.9	109.7	118.3
5	136.0	128.5	126.6	134.5	113.2	111.1	146.3	163.8	144.8	132.1	161.3	119.5	117.6	158.2	120.9

### Evaluation of Antioxidant Activity

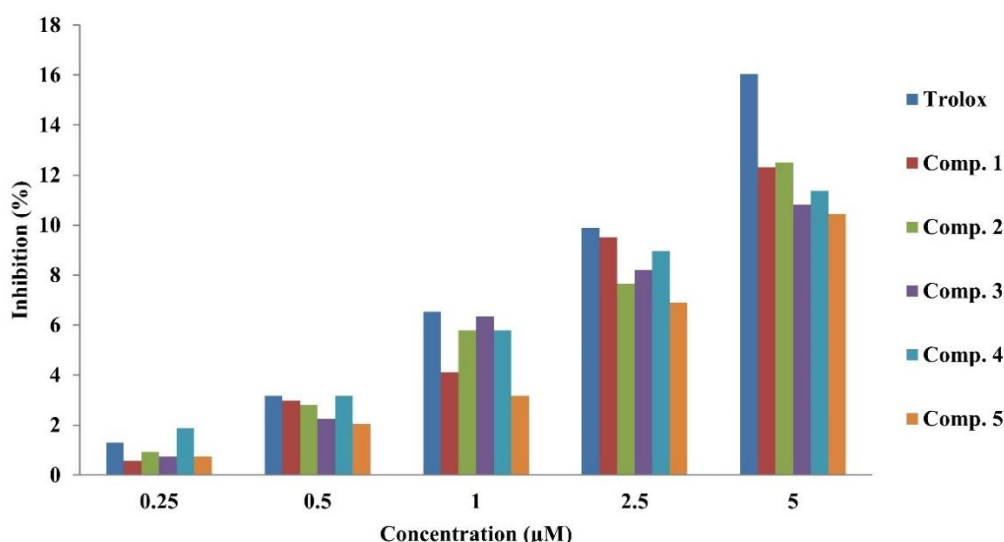
Many biochemical reactions involve the production of reactive oxygen species (ROS) that cause cell damage and are controlled by the antioxidant defense system in the body (Kiran et al., 2012). This situation is protected by many antioxidant molecules and antioxidant enzymes. In recent years, many studies have shown that isatin derivative molecules exhibit synthetic antioxidant properties (Kiran et al., 2012; Andreani et al., 2010).

An antioxidant is defined as any substance that will delay or prevent the oxidation of the substrate, even when present at much lower concentrations than the oxidizable substrate (Wanasundara and Shahidi, 2005; Brewer, 2011; Shahidi, 2015; Uruk and Kahraman, 2017). In this study,  $\text{IC}_{50}$  values were calculated at the end of DPPH analysis for the synthesized compounds and Trolox as shown in Table 6. The  $\text{IC}_{50}$  values of all test compounds were between 21.78 and 24.82  $\mu\text{M}$ . Although compounds **1** and **2** had a slightly stronger antioxidant activity against DPPH radicals, the others exhibited very low activity compared to a strong H donor such as Trolox in Figure 4. Compound **2** had the strongest antioxidant activity among the synthesized compounds.

**Table 6.**  $\text{IC}_{50}$  values for the synthesized compounds

Compounds	DPPH activity $\text{IC}_{50}$ ( $\mu\text{M}$ )
1	21.83
2	21.78
3	24.82
4	24.44
5	24.64
Trolox	16.09

Kiran and co-workers studied antioxidant properties of isatin based on Schiff bases and  $\text{IC}_{50}$  values were measured between 26.56 and 57.40  $\mu\text{M}$  with DPPH method (Kiran et al., 2012). These values exhibited antioxidant activity lower than that of the present studies. The other study of Kiran and co-workers antioxidant properties of isatin derivatives and  $\text{IC}_{50}$  values were measured at between 20.56 and 58.70  $\mu\text{M}$  with DPPH method (Kiran et al., 2013). In this study,  $\text{IC}_{50}$  values were measured between 21.78 and 24.82  $\mu\text{M}$  with DPPH method. The results of this work showed that the synthesized compounds are remarkably scavenged by the DPPH free radical. These values corroborate the values of formerly reported similar compounds.



**Figure 4.** Variation of percent inhibition calculated by the DPPH method for Trolox and the compounds at different concentrations.

## CONCLUSION

Some new isatin-hydrazones based on Schiff bases were synthesized with good yields of 60-90%. All the compounds were elucidated by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR spectroscopy and elemental analyses. The *in vitro* antioxidant properties of the synthesized compounds were measured by the DPPH free radical trapping method and compared to the standard Trolox. Although compound **2** had the strongest antioxidant activity among the synthesized compounds, it had a lower antioxidant activity against DPPH radicals according to the standard Trolox.

## REFERENCES

- Abbas SY, Farag AA, Ammar YA, Atrees AA, Mohamed AF, El-Henawy AA, 2013. Synthesis, characterization, and antiviral activity of novel fluorinated isatin derivatives. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 144: 1725-1733.
- Aboul-Fadl T, Bin-Jubair FA, 2010. Anti-tubercular activity of isatin derivatives. *International Journal of Research in Pharmaceutical Sciences*, 1: 113-126.
- Andreani A, Burnelli S, Granaiola M, Leoni A, Locatelli A, Morigi R, Rambaldi M, Varoli L, Cremonini MA, Placucci G, 2010. New isatin derivatives with antioxidant activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45: 1374-1378.
- Bakır T, Sayiner HS, Kandemirli F, 2018. Experimental and theoretical investigation of antioxidant activity and capacity of thiosemicarbazones based on isatin derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 193: 493-499.
- Bal TR, Anand B, Yogeewari P, Sriram D, 2005. Synthesis and evaluation of anti-HIV activity of isatin  $\beta$ -thiosemicarbazone derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15: 4451-4455.
- Bekircan O, Bektas H, 2008. Synthesis of Schiff and Mannich bases of isatin derivatives with 4-amino-4, 5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-ones. *Molecules*, 13: 2126-2135.
- Blois MS, 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181(4617): 1199.
- Brewer M, 2011. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 10(4): 221-247.
- Chohan ZH, Pervez H, Rauf A, Khan KM, Supuran CT, 2004. Isatin-derived antibacterial and antifungal compounds and their transition metal complexes. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 19: 417-423.
- Fleming I, Williams DH, 1966. *Spectroscopic methods in organic chemistry*: McGraw-hill New York.

- Frankel EN, Meyer AS, 2000. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(13): 1925-1941.
- Gabr MT, El-Gohary NS, El-Bendary ER, El-Kerdawy MM, Ni N, 2017. Isatin- $\beta$ -thiocarbohydrazones: Microwave-assisted synthesis, antitumor activity and structure-activity relationship. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 128: 36-44.
- Jarrahpour A, Khalili D, De Clercq E, Salmi C, Brunel J, 2007. Synthesis, antibacterial, antifungal and antiviral activity evaluation of some new bis-Schiff bases of isatin and their derivatives. *Molecules*, 12: 1720-1730.
- Kiran G, Maneshwar T, Rajeshwar Y, Sarangapani M, 2012. Microwave-assisted synthesis, characterization, antimicrobial and antioxidant activity of some new isatin derivatives. *Journal of Chemistry* 2013.
- Kiran G, Sarangapani M, Gouthami T, Narsimha reddy AR, 2013. Synthesis, characterization, and antimicrobial and antioxidant activities of novel bis-isatin carbohydrazone derivatives. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 95: 367-378.
- Liang C, Xia J, Lei D, Li X, Yao Q, Gao J, 2014. Synthesis, in vitro and in vivo antitumor activity of symmetrical bis-Schiff base derivatives of isatin. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 74: 742-750.
- Manjula P, Sarojini B, Raj CD, 2015. Antibacterial and in vitro antioxidant activities of some 4-amino-1,2,4-triazole-5 (4H)-thione derivatives. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 7(3): 394-407.
- Meral R, Doğan, İ, 2012. Karadut (*Morus nigra*) Katkılı Ekmeğin Antioksidan Aktivitesi ve Fenolik Kompozisyonu. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 2(4): 43-48.
- Naik N, Vijay Kumar H, Vidyashree PB, 2011. Synthesis and evaluation of antioxidant potential of novel isatin analogues. *Journal of Pharmacy Research*, 4: 2686-2689.
- Özkınalı S, Gür M, Şener N, Alkın S, Çavuş M.S, 2018. Synthesis of new azo schiff bases of pyrazole derivatives and their spectroscopic and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure*, 1174: 74-83.
- Pandeya SN, Sriram D, Nath G, De Clercq E, 2000. Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV evaluation of Schiff and Mannich bases of isatin and its derivatives with triazole. *Arzneimittelforschung*, 50: 55-59.
- Premanathan M, Radhakrishnan S, Kulangiappar K, Singaravelu G, Thirumalaiarasu V, Sivakumar T, Kathiresan K, 2012. Antioxidant & anticancer activities of isatin (1H-indole-2, 3-dione), isolated from the flowers of *Couroupita guianensis* Aubl. *Indian Journal of Medical Research*, 136(5): 822–826.
- Shahidi F, 2015. Antioxidants: Principles and applications. *Handbook of antioxidants for food preservation: Woodhead Publishing*, 1-14.
- Sinha D, Tiwari AK, Singh S, Shukla G, Mishra P, Chandra H, Mishra AK, 2008. Synthesis, characterization and biological activity of Schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43: 160-165.
- Sridhar SK, Pandeya SN, Stables JP, Ramesh A, 2002. Anticonvulsant activity of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 16: 129-132.
- Uruk T, Kahraman S, 2017. Yaban Mersini (*Vaccinium myrtillus*) Şarabının Antioksidan Aktivitesinin Araştırılması. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 7(4): 77-83.
- Verma M, Pandeya SN, Singh KN, Stables JP, 2004. Anticonvulsant activity of Schiff bases of isatin derivatives. *Acta Pharmaceutica*, 54: 49-56.
- Wanasundara P, Shahidi F, 2005. Antioxidants: Science, technology, and applications. *Bailey's industrial oil and fat products*.

## Kopolimerlerin Tuz Stresi Altındaki Mısır Bitkilerine Etkisinin Biyokimyasal Olarak İncelenmesi

Gülben TORĞUT<sup>1\*</sup>, Gülçin BEKER AKBULUT<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, biyobozunur özellik gösteren ve 4 farklı oranda sentezlenen poli(etilen oksit)-ko-(ε-kaprolakton) [poli(EO-ko-ε-CL)] kopolimerinin tarımda tuz stresine karşı cevabını incelemek için mısır (*Zea mays* L. cv. “72 May 99”) bitkilerine uygulama yapılmıştır. Mısıra, kopolimerler, 200 mM tuz (NaCl) çözeltisi ve hem kopolimerler hem de tuz çözeltisi birlikte uygulanarak kontrol gruplarıyla karşılaştırılmıştır. Kopolimerlerin ve tuzluluğun bitki gelişimine etkisini değerlendirmek için lipid peroksidasyonu, pigment ve toplam karbonhidrat içeriği gibi bazı biyokimyasal analizler yapılmıştır. Kopolimerlerin, klorofil içeriğinin yanı sıra lipid peroksidasyon içeriğinin bir ürünü olan malondialdehit (MDA) ve toplam karbonhidrat içeriği üzerinde de olumlu bir etkisi olduğu saptanmıştır. Ayrıca mısır bitkisinde bu kopolimerlerden poli (EO-ko-ε-CL1:4)'ün, tuzluluğun zararlı etkilerinin önlenmesinde diğer kopolimerlerden daha etkili olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, incelenen tüm parametrelerin tuz stresinden olumsuz etkilendiği görülürken, kopolimer uygulamasının tuz stresine cevapta olumlu etki oluşturduğu saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyobozunur kopolimer, tuz stresi, mısır, MDA, klorofil

### Biochemical Investigation of Effects of Copolymers on Corn Plants Under Salt Stress

**ABSTRACT:** In this study, in order to investigate possible applications in agriculture of biodegradable poly (ethylene oxide) -co- (ε-caprolactone) [poly (EO-co-ε-CL)] copolymer synthesized in 4 different ratios, growth analysis was performed in corn plants. Copolymers, 200 mM salt (NaCl) solution and both copolymers and salt solution were applied to the corn together and compared with the control groups. To evaluate the effect of copolymers and salinity on plant growth, some biochemical analyzes such as lipid peroxidation, pigment and total carbohydrate content were performed. It was determined that copolymers had a positive effect on malondialdehyde (MDA) a product of lipid peroxidation and total carbohydrate content as well as chlorophyll content. Furthermore, poly (EO-co-ε-CL1:4) of these copolymers was more effective than other copolymers in preventing the harmful effects of salinity on the growth of corn plants. As a result, it was observed that all parameters examined were negatively affected by salt stress, while copolymer application had a positive effect.

**Keywords:** Biodegradable copolymer, salt stress, corn, MDA, chlorophyll.

<sup>1</sup> Gülben TORĞUT (Orcid ID: 0000-0003-1730-1152), Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Tunceli, Türkiye

<sup>2</sup> Gülçin BEKER AKBULUT (Orcid ID: 0000-0002-4964-6780), Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Battalgazi Meslek Yüksekokulu, Park ve Bahçe Bitkileri Bitkileri Bölümü, Malatya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Gülben TORĞUT, e-mail: gtorgut@munzur.edu.tr

Makale 28-29 Haziran 2019 tarihlerinde Ankara’da düzenlenen “2. Uluslararası Avrasya Biyolojik ve Kimya Bilimleri Konferansı”nda sözlü olarak sunulmuştur.

Geliş tarihi / Received: 11-11-2019

Kabul tarihi / Accepted: 23-01-2020

## GİRİŞ

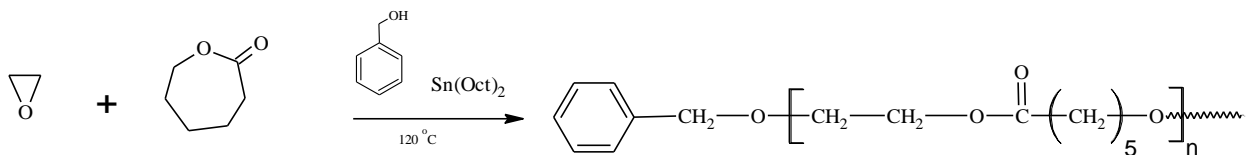
Biyobozunur polimerler, bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların doğada etkisiyle çözünen polimerler olarak adlandırılırlar (Puccini ve ark., 2017). Sentetik olarak üretilen ancak biyolojik olarak parçalanabilen poli (laktik asit) (PLA), poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL), poli (glikolik asit) (PGA), biyolojik olarak parçalanabilen polimer örnekleridir (Lungu ve ark., 2004; Okada, 2002). Başlatıcı olarak benzil alkol ve katalizör olarak da kalay (II) oktatın [ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ] kullanıldığı halka açılma polimerizasyonu, bu polimerlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden biridir (Torğut ve Demirelli, 2016). PCL düşük fiyatı, farklı tıbbi uygulamaları, yavaş bozulması gibi özellikleri nedeniyle araştırmacılar için dikkat çekmektedir (Seggiana ve ark., 2018). Son yıllarda, biyobozunur malzemelerin tarımsal uygulamalarda üretimini ve işleyişini incelemek için araştırma merkezleri kurulmuştur (Mugnozza ve ark., 2004).

Toprak tuzluluğu, özellikle kurak ve yarı kurak bölgelerde bitkilerin vegetatif ve generatif gelişimini ve buna bağlı olarak da meyve tutumunu önemli ölçüde etkileyen önemli bir abiyotik stres faktörüdür. Tuz stresinin fizyolojik ve biyokimyasal süreçler üzerinde etkileri yıkıcı olabilmektedir. Yüksek tuz konsantrasyonu toksiktir ve ürünlerin ekonomik verimini ve kalitesini düşürmektedir (Serna ve ark., 2015). Yüksek tuz konsantrasyonu, hücresel iyonların dengesizliğine yol açabilir. Genler ve enzimler üzerinde toksik etkiler oluşturabilir ve fotosentezi azaltır (Moharramnejad ve Taherkhani, 2015; Muchate ve ark., 2019). Tarım arazilerinin yaklaşık %20'sinin tuz stresinden etkilendiği belirtilmektedir. Bu nedenle, tuza toleranslı ürünler yetiştirmek ve mahsul verimini azaltma problemini çözmek için tuz stresinin fizyolojik mekanizmalarını anlamak çok önemlidir.

Literatür değerlendirmelerinde biyolojik olarak parçalanabilen poli (EO-ko- $\epsilon$ -CL) kopolimerlerinin NaCl stresi altında yetişen mısır bitkilerini nasıl etkilediği konusunda araştırmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle, bu çalışmada değişken  $\epsilon$ -CL oranları ile amfilik ve biyobozunur olan poli (EO-ko-  $\epsilon$ -CL) kopolimerlerinin tuz stresi altındaki *Zea mays* L. cv. "72 May 99" üzerindeki etkileri pigment içeriği, MDA ve toplam karbohidrat içeriği incelenerek değerlendirilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan kopolimerler, önceki çalışmamızda (Beker Akbulut ve Torğut, 2020) sentezlenen ve karakterize edilen kopolimerlerdir. Sodyum klorür (NaCl) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Tüm kimyasallar analitik saflıkta kullanılmıştır. *Zea mays* L. cv. "72 May 99" tohumları May Tohum Şirketi'nden sağlanmıştır. Kopolimerlerin sentez reaksiyonu ve kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Kopolimerlerin kimyasal yapısı



### Stres Uygulamaları ve Büyüme Koşulları

*Zea mays* cv. "72 May 99" tohumları, % 5 sodyum hipoklorit çözeltisi ile 10 dakika süreyle sterilize edilmiş ve distile suyla yıkanarak toprak içeren plastik saksılara ekilmiştir. Hoagland çözeltisi kullanılarak üç günde bir saksılar sulanmıştır. Deney, kontrollü koşullar altında bir kültür odasında yapılmıştır. Oda sıcaklığı  $23 \pm 2$  °C'ye, nem % 60'a ayarlanmıştır. Deney düzeneği aşağıdaki gibi 4 gruba ayrılmıştır: (a) sadece toprak (kontrol), (b) ayrı ayrı dört kopolimerle muamele edilmiş toprak [poli (EO-ko-ε-CL1:1, poli (EO-ko-ε-CL01:2), poli (EO-ko-CL01:3), poli (EO-ko-ε-CL1:4)] (c) NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş toprak ve (d) kopolimerler ve NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş toprak. Kopolimer (0.5 g) ve 200 mM NaCl uygulaması tohumların ekimden beş gün sonra başlatılmıştır. Uygulama için seçilen 200 mM NaCl konsantrasyonu ön çimlenme denemeleri ile belirlenmiştir. Kontrol ve kopolimer grupları sadece Hoagland çözeltisi kullanılarak sulanırken, stres grupları her bir saksıya 20 mL 200 mM NaCl çözeltisi kullanılarak sulanmıştır. Çimlenmeden 21 gün sonra tüm uygulama için toplanan yaprak örnekleri sıvı azot içinde dondurularak analize kadar -80 ° C'de saklanmıştır.

### Lipid Peroksidasyonu (MDA Analizi)

Lipid peroksidasyonunun göstergesi olan MDA analizi Heath ve Packer (1968)'a göre yapılmıştır. Öncelikle 0.5 g taze yaprak dokusu 5 mL %0.1'lik trikloroasetik asit (TCA) içinde homojenize edilmiştir ve homojenat 10.000 rpm'de 5 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Elde edilen süpernatanın 2 mL'sine, 2 mL %0.5'lik thiobarbiturik asit (TBA) çözeltisi ilave edilerek karışım 30 dakika boyunca 95 °C'deki su banyosunda inkübe edilmiştir. (TBA % 20'lik TCA içerisinde hazırlanmıştır). Süre bitiminde örnekler buz banyosunda soğutulmuştur. Son karışım, 15 dakika 10.000 rpm'de santrifüj edildikten sonra absorbans 532 nm ve 600 nm'de UV-spektrofotometre ile ölçülmüştür. MDA içeriği,  $155 \text{ mM}^{-1}$ 'lık ekstinksiyon katsayısı kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar  $\mu\text{mol/MDA g}^{-1}$  taze ağırlık olarak saptanmıştır.

### Pigment Analizi

Pigmentlerin ekstraksiyonu işleminde De Kok ve Graham (1980) yöntemi kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemleri için öğütülen taze yaprak örneklerinden 1'er gram alınıp 50 mL aseton (%100'lük-Merck) içerisine konularak homojenize edilmiştir. Daha sonra ışık görmeyecek şekilde alüminyum folyo ile kapatılmış erlenlere konularak erlenlerin ağzı parafilmle sarılmıştır. Çalkalamalı etüvde 30 dk homojenize edilerek 4 °C'ye ayarlı buzdolabında 24 saat süreyle bekletilmiştir. Örnekler süzülerek 1/5 oranında su ilave edilerek çalkalamalı etüvde 15 dk tekrar homojenize edilip buzdolabında 24 saat süreyle bekletilmiştir. Örnekler 24 saat sonra 3000 devir/dk'da 10 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj edilen örneklerin absorbans değerleri Lichtenthaler ve Welburn (1983)'a göre 662, 645, 470 nm'de okunarak klorofil a (Kl-a) , klorofil b (Kl-b), karotenoid (Kar) ve toplam klorofil miktarları hesaplanmıştır.

### Toplam Karbohidrat Analizi

Toplam karbohidrat miktarı Rosenberg (1980)'in önerdiği yönteme göre ölçülmüştür. Yaprak örnekleri küçük parçalara ayrılarak 50 °C'de 1 gün bekletilmiştir. Daha sonra blendırda öğütülmüş ve tekrar 50 °C'de 1 gece tutulmuştur. Desikatörde 1 saat bekletilen numunelerden 0.2 gr tartılarak, 5 mL % 72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilip 3 saat hidroliz edilmiştir. 45 mL distile su eklenen örnekler 1 gece buzdolabında bekletilmiştir. Örnekler filtre kağıdı ile süzülmüştür. Süzüntünün 1/100 oranında seyreltilmesinden sonra, 500  $\mu\text{L}$ ' sine 2 ml antron reaktifi eklenip, vortekslenmiştir ve tüplere konularak ağızları alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Tüpler kaynar su banyosunda 10 dakika tutulmuş ve sonra distile su ile aynı işlemler

gerçekleştirilerek kontrole karşı 620 nm'de UV spektrofotometre ile okunmuştur. Glikoz değerleri Slide programına girilen standart değerlere göre hesaplanmıştır.

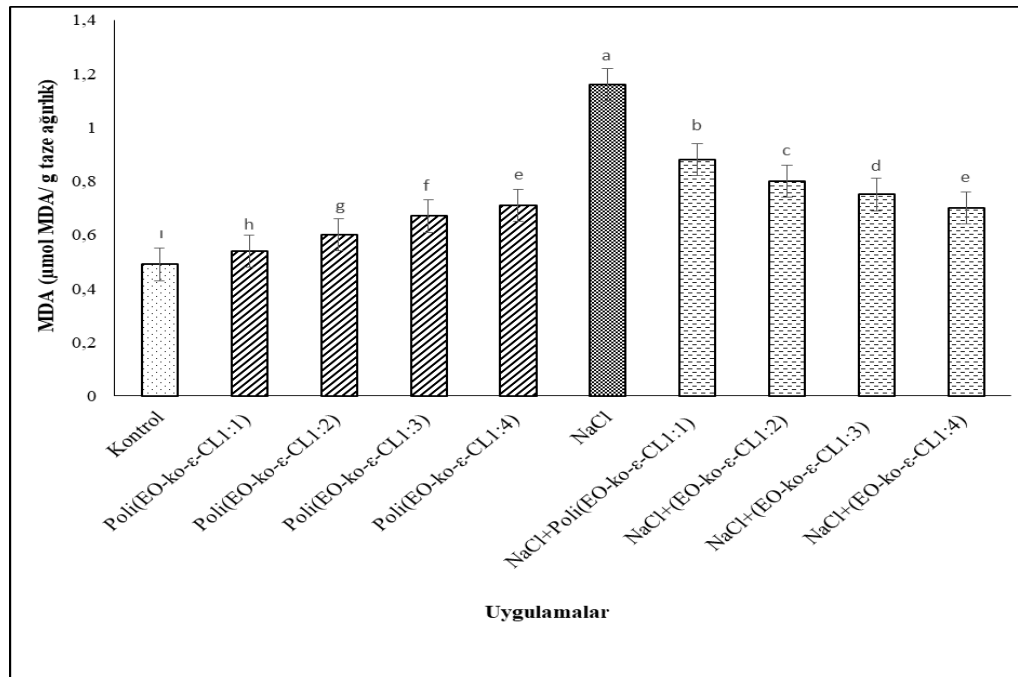
### İstatistik Analizler

Elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirmeleri bilgisayarda SPSS 17.0 programında yapılmıştır. Bu programda varyans analizi yapılarak önem kontrolü için de Duncan (1955) testi uygulanmıştır ( $p < 0.05$ ).

### BULGULAR ve TARTIŞMA

#### Poli(EO-ko-ε-CL) Kopolimer Serisinin Tuz Stresine Maruz Bırakılan *Zea mays* L. cv. '72 May 99' Bitkisinde Lipid Peroksidasyonu Üzerine Etkisi

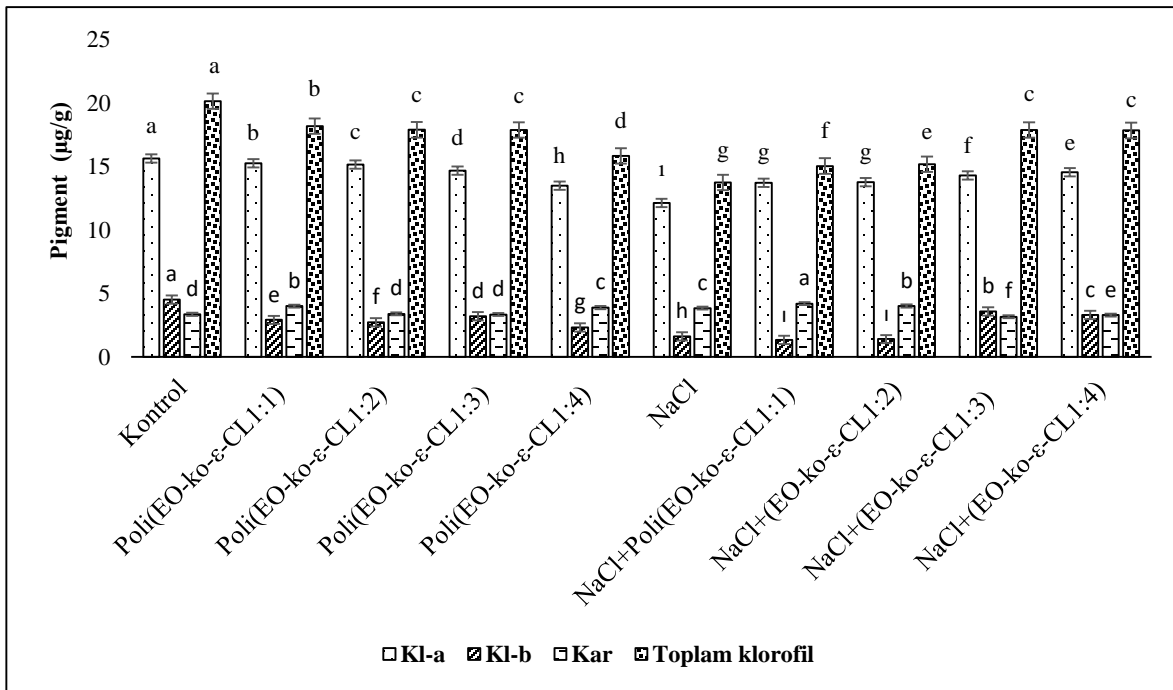
MDA içeriğinin ölçülmesi ile belirlenen lipid peroksidasyonu, tuz stresi koşulları altında hücre membran hasarını gösteren en önemli kriterdir (Koca ve ark., 2007). Bu araştırmada tuz stresinin MDA içeriğinde önemli derecede artışa neden olduğu gözlenmiştir. Kontrole (0.49  $\mu\text{mol}$  MDA/g taze ağırlık) kıyasla kopolimer uygulaması sonrasında gözlenen MDA içeriğindeki artış ve NaCl (1.16  $\mu\text{mol}$  MDA/g taze ağırlık) uygulamasına kıyasla NaCl ve kopolimer uygulanan gruplardaki MDA içeriğindeki azalış sonucunda kopolimer uygulaması ile tuza tolerans özelliğinin bağlantılı olduğu belirlenmiştir (Şekil 2). Tuz stresi uygulanan grupla karşılaştırıldığında, tuz stresi ve kopolimerlerin uygulandığı grupta MDA içeriğinde azalış meydana gelmiştir. En düşük MDA içeriği kontrol grubunda 0.49  $\mu\text{mol}$  MDA/g taze ağırlık olarak bulunmuştur. En yüksek MDA içeriği ise NaCl uygulanan gruplarda 1.16  $\mu\text{mol}$  MDA/g taze ağırlık olarak saptanmıştır. Şekil 2 incelendiğinde NaCl+Poli(EO-ko-ε-CL1:4) kopolimer uygulamasının tuz stresi uygulanan grupta MDA aktivitesinde büyük oranda iyileştirici etki gösterdiği saptanmıştır.



**Şekil 2.** Kopolimerlerin NaCl stresi altında *Zea mays* L.cv. '72 May 99' bitkisinde lipid peroksidasyonu üzerindeki etkileri. Farklı harflerle gösterilen değerlerin istatistik açıdan ( $p < 0.05$ ) önemli, aynı harflerle gösterilen değerlerin önemsiz olduğu Duncan testi ile belirlenmiştir

### Poli(EO-ko-ε-CL) Kopolimer Serisinin Tuz stresine maruz bırakılan *Zea mays* L. cv. '72 May 99' Bitkisinin Pigment İçeriği Üzerine Etkisi

Tuzluluk gibi stres koşulları klorofil içeriğinin azalmasına neden olarak bitki büyümesinde olumsuzluğa yol açmaktadır (Sudhir ve Murthy, 2004). Tuz stresi koşullarında mısır bitkisinde kopolimer poli(EO-ko-ε-CL) uygulamasının Kl-a, Kl-b Kar ve toplam pigment içeriği üzerine olan etkileri istatistiksel olarak Şekil 3'de verilmiştir. Tuz uygulamasının oluşturduğu strese bağlı olarak toplam klorofilin yanı sıra Kl-a, Kl-b ve Kar pigmentlerinin de yıkıma uğradığı ve miktarlarında büyük oranda azalma olduğu saptanmıştır. NaCl+Poli(EO-ko-ε-CL1:1), NaCl+Poli(EO-ko-ε-CL1:2), NaCl+Poli(EO-ko-ε-CL1:3), ve NaCl+Poli(EO-ko-ε-CL1:4) uygulanan gruplardaki Kl-a içeriği sadece NaCl uygulanan gruplara kıyasla daha yüksek bulunmuştur. En yüksek Kl-b içeriği kontrol grubunda 4.51 µg/g olarak saptanmıştır. Kar verileri incelendiğinde en yüksek Kar değeri 4.19 µg/g olarak NaCl+Poli(EO-ko-ε-CL1:1) uygulanan grupta belirlenmiştir. Toplam klorofil içeriği değerlendirildiğinde en yüksek toplam klorofil içeriği kontrol grubunda 20.14 µg/g olarak saptanmıştır. En düşük toplam klorofil içeriği ise 13.73 µg/g olarak NaCl uygulanan gruplarda bulunmuştur (Şekil 3). Sonuç olarak, 200 mM tuz uygulamasının mısır bitkisinin fotosentetik metabolizması üzerinde olumsuz etkisinin olduğu ayrıca strese cevapta rollerini araştırdığımız dört kopolimerin de bu olumsuz etkiyi azalttığı bulgularımız ile saptanmıştır (Şekil 3).

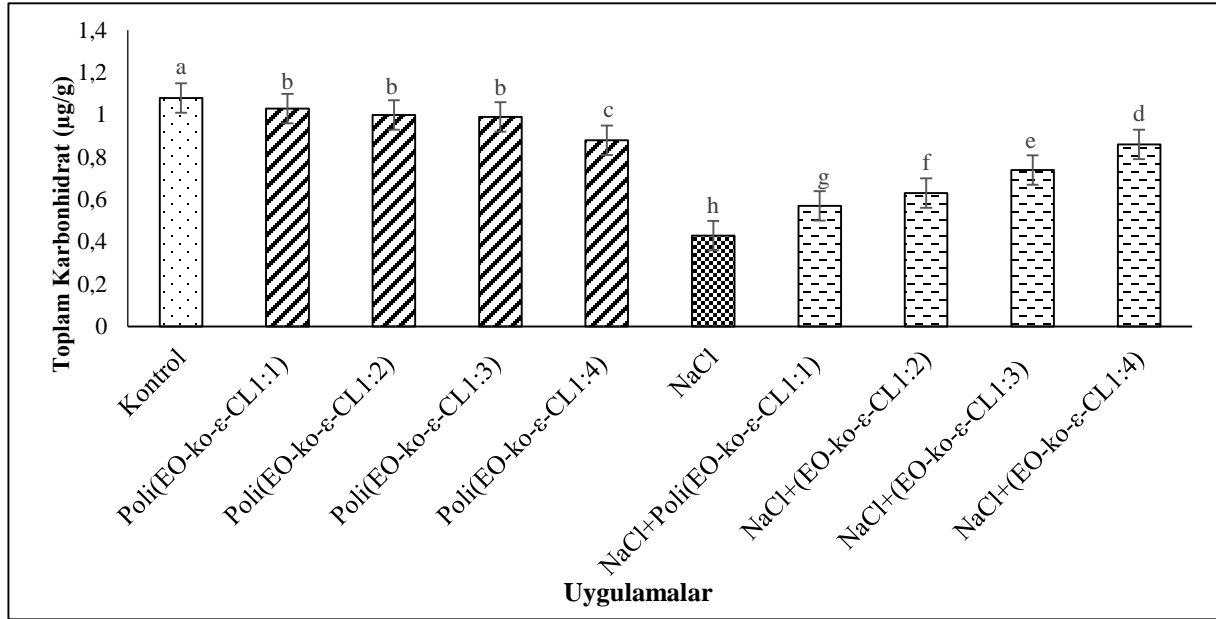


Şekil 3. Kopolimerlerin NaCl stresi altında *Zea mays* L. cv. '72 May 99' bitkisinde pigment üzerindeki etkileri. Farklı harflerle gösterilen değerlerin istatistiksel açıdan ( $p < 0.05$ ) önemli, aynı harflerle gösterilen değerlerin önemsiz olduğu Duncan testi ile belirlenmiştir.

### Poli(EO-ko-ε-CL) Kopolimer Serisinin Tuz Stresine Maruz Bırakılan *Zea mays* L. cv. '72 May 99' Bitkisinin Toplam Karbonhidrat İçeriği Üzerine Etkisi

Bitkilerde karbonhidrat içeriğini etkileyen ve en yaygın kullanılan stres faktörleri, tuz stresi, ışık şiddeti ve sıcaklıktır (Torğut ve Beker Akbulut, 2018). Kontrol, tuz ve kopolimer uygulaması yapılan

gruplarda toplam karbonhidrat içeriği değerlendirildiğinde en yüksek toplam karbonhidrat içeriği kontrol grubunda 1.08 µg/g olarak saptanmıştır. En düşük toplam karbohidrat içeriği ise 200 mM NaCl uygulanan gruplarda 0.43 µg/g olarak bulunmuştur. Birçok çalışmada tuz varlığında karbonhidrat içeriğinde bir düşüş olduğu belirlenmiştir (Kerepesi ve Galiba, 2000; Torğut ve Beker Akbulut, 2018). NaCl+Poli(EO-ko-ε-CL1:1), NaCl+Poli(EO-ko-ε-CL1:2), NaCl+Poli(EO-ko-ε-CL1:3) ve NaCl+Poli(EO-ko-ε-CL1:4) uygulamasının NaCl stresinin olumsuz etkisini %50-%85 oranında azalttığı görülmüştür. İstatistiksel sonuçlar Şekil 4’de verilmiştir.



**Şekil 4.** Kopolimerlerin NaCl stresi altında *Zea mays* L.cv. ‘72 May 99’ bitkisinde toplam karbonhidrat üzerindeki etkileri. Farklı harflerle gösterilen değerlerin istatistiki açıdan ( $p < 0.05$ ) önemli, aynı harflerle gösterilen değerlerin önemsiz olduğu Duncan testi ile belirlenmiştir

## SONUÇ

Bu çalışmada, biyobozunur poli (EO-ko- ε-CL) kopolimerlerinin tuz stresi (200 mM NaCl) altındaki *Zea mays* L. cv. “72 May 99” üzerindeki etkileri pigment, MDA ve toplam karbohidrat içeriği araştırılarak saptanmaya çalışılmıştır. Sonuçlar farklı ε-CL'ye sahip olan kopolimerlerin bitkilerin büyümesini destekleyebileceğini, MDA konsantrasyonunu azaltabileceğini, toplam karbonhidrat içeriğini iyileştirebileceğini ve pigment içeriğini artırabileceğini göstermiştir. Kopolimerlerin 200 mM’lık tuz çözeltisi ile birlikte uygulanmasının, NaCl'nin mısır bitkileri üzerindeki olumsuz etkisini önemli ölçüde azalttığı saptanmıştır. Bu nedenle kopolimerlerin tuzluluğa karşı koruyucu bir etkisi olduğu sonuçlarımız ile desteklenmektedir. Ayrıca poli (EO-ko-ε-CL1:4) kopolimerinin mısır yapraklarında tuz stresinin azaltılmasında daha etkili olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak tuz stresi ile mücadelede araştırmamızda kullandığımız kopolimerler ile olumlu cevaplar almamız nedeni ile önemli bir sonuç elde edilmiştir. Bundan sonra bitki gelişimi ve büyümesini teşvik etmesi ile ilgili farklı araştırmaların yapılması ile bu kopolimerlerin uygulamasının tuz stresinin çözümünde önemli bir kaynak olabileceği düşünülmektedir.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma, Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından (MFMUB017-08) kodlu proje ile desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**

- Beker Akbulut G, Torğut G, 2020. Biochemical responses of some sunflower (*Helianthus annuus* L.) cultivars to the interaction effects of biodegradable polymer and salt stress. *Fresenius Environmental Bulletin*, 29:1, 222–230.
- De-Kok L, Graham M, 1980. Levels of pigments, soluble proteins, amino acids and sulfhydryl compounds in foliar tissue of *Arabidopsis thaliana* during dark induced and natural senescence. *Plant Physiology and Biochemistry*, 27: 133–142.
- Duncan DB, 1955. Multiple range and multiple F tests. *Biometrics*, 11: 1–42.
- Heath RL, Packer L, 1968. Photoperoxidation in isolated chloroplast, I. kinetics stoichiometry of fatty acid peroxidation. *Archives Biochemistry Biophysics*, 125: 180.
- Kerepesi I, Galiba G, 2000. Osmotic and salt stress-induced alteration in soluble carbohydrate content in wheat seedlings. *Crop Science*, 40: 482-487.
- Koca H, Bor M, Özdemir F, Türkan I, 2007. The effect of salt stress on lipid peroxidation, antioxidative enzymes and proline content of sesame cultivars. *Environmental and Experimental Botany*, 60: 344-351.
- Lichtenthaler K, Welburn AR, 1983. Determination of total carotenoids and chlorophylls a and b of leaf extracts in different solvents. *Biochemical Society Transactions*, 11: 591–592.
- Lungu M, Pascu MC, Bumbu GG, Darie H, Vasile C, Moldovan L, 2004. Bioartificial polymeric materials based on plasticized PVC/natural polymer blends. I. Binary plasticized PVC/hydrolyzed collagen blends. *International Journal of Polymeric Materials*, 53: 525–540.
- Moharramnejad S, Taherkhani T, 2015. Response of antioxidant enzyme activity and pigment content in common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seedlings under salt stress. *Cumhuriyet University Faculty of Science, Science Journal (CSJ)*, 36: 2828-2833
- Muchate SN, Rajurkar NS, Suprasanna P, Nikam TD, 2019. NaCl induced salt adaptive changes and enhanced accumulation of 20-hydroxyecdysone in the in vitro shoot cultures of *Spinacia oleracea* (L.), 9: 12522-12531
- Mugnozza GS, Schettini E, Vox G, 2004. Effects of solar radiation on the radiometric properties of biodegradable films for agricultural applications. *Biosystems Engineering*, 87: 479–487.
- Okada M, 2002. Chemical synthesis of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 27:87–133.
- Puccini M, Stefanelli E, Seggiani M, Balestri E, Vitolo S, 2017. Biodegradability of polyethylene/hydrolyzed collagen blends in terrestrial and marine environmental conditions. *Journal of Renewable Materials*, 5: 117–123.
- Rosenberg S, 1980. Physiological studies of lignocellulose degradation by thermotolerant mold *Chrysosporium prunosum*. *Symposium on the biological transformation of lignocellulose* 12: 133–142.



- Seggiana M, Altieri R, Puccini M, Stefanelli E, Esposito A, Castellani F, Stanzione V, Vitolo S, 2018. Polycaprolactone-collagen hydrolysate thermoplastic blends: Processability and biodegradability/compostability. *Polymer Degradation and Stability*, 150: 13–24.
- Serna M, Coll Y, Zapata PJ, Botella MA, Pretel MT, Amorós A, 2015. A brassinosteroid analogue prevented the effect of salt stress on ethylene synthesis and polyamines in lettuce plants. *Horticultural Science*, 185: 105–112.
- Sudhir P, Murthy SDS, 2004. Effects of salt stress on basic processes of photosynthesis. *Photosynthetica*, 42, 481-486.
- Torğut G, Demirelli K, 2016. Block copolymerization of methylmethacrylate via ATRP method using a macroinitiator produced by ring opening polymerization: Characterization, dielectric properties, and a kinetic investigation. *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry*, 53: 669-676.
- Torğut G, Beker Akbulut G, 2018. Effect of the novel biodegradable copolymer and soil salinity on the growth of corn plant. *Advances in Polymer Technology*, 37: 3588-3595.

## Katkılı $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Esaslı Seramiklerin Termal Bariyer Kaplama Olarak Kaplanabilirliğinin Araştırılması

Mustafa Güven GÖK<sup>1</sup>, Ömer CİHAN<sup>2</sup>, Muhammet KARABAŞ<sup>1</sup>, İlker TEMİZER<sup>3</sup>

**ÖZET:** Günümüzde türbinli ve içten yanmalı motorlardan daha yüksek performans beklentisi, fosil yakıtların hızlı bir şekilde tükeniyor olması, küresel ısınma ve tüm dünyada giderek daha sıkı hale gelen emisyon standartları motor üreticilerinin en büyük problemi olmuştur. Bu problem için getirilen en önemli çözüm yaklaşımı; metalik türbin kanatları ve/veya yanma odası elamanlarının yüzeylerinin düşük termal iletkenliğe sahip seramik esaslı bir termal bariyer kaplama malzemesi ile kaplanmasıdır. Bu sayede motor performansı ve veriminde önemli iyileşmeler meydana gelmektedir. Diğer yandan oldukça düşük termal iletkenliğe sahip olan nadir element katkılı yeni nesil seramik termal bariyer kaplama malzemeleri son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Bu çalışmada metalik altlık üzerine yüksek hızlı oksijen-yakıt püskürtme yöntemi ile metalik bağ katmanı, onun üzerine atmosferik plazma spreyleme yöntemi ile seramik ara katman ve en üst tabakaya da katkılı  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  esaslı seramik üst katmanlar kaplanmıştır. Yapılan taramalı elektron mikroskopu analizlerinde 375 ile 480  $\mu\text{m}$  arasında değişen kalınlıklarda olan çift katmanlı kaplamaların başarılı bir şekilde üretildiği, porozite değerlerinin %10.2 ile 12.5 arasında değiştiği, katmanlar arasındaki ara yüzeylerin metalografik olarak problemsiz ve sürekli olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca yapılan X-ışını kırınım analizlerinde kaplamalarda atmosferik plazma spreyleme işlemi sonrası herhangi bir faz dönüşümü veya kimyasal bozulma meydana gelmediği anlaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Plazma spreyleme, lantanum zirkonat, termal bariyer kaplama, mikroyapı karakterizasyonu, faz analizi

### Investigation of Coatibility of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Based Ceramics as Thermal Barrier Coating

**ABSTRACT:** Nowadays, higher performance expectations from turbines and internal combustion engines, rapid extinction of fossil fuels, global warming and increasingly tighter emission standards worldwide are the biggest problem of engine manufacturers. The most important solution approach for this problem is the coating of metallic parts of turbine blades and/or combustion chamber with a thermal barrier coating material having low thermal conductivity. This solution leads to significant improvements in engine performance and efficiency. On the other hand, rare element doped new generation ceramic thermal barrier coating material materials having low thermal conductivity have attracted considerable attention in recent years. In this study, the metallic bond layers have coated on the metallic substrates by using high-speed oxy-fuel spraying method and then  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  based ceramic top layers have coated as double layered by using atmospheric plasma spraying method. In the scanning electron microscope analyses, it was found that the thicknesses of the ceramic top layers ranging from 375 to 480  $\mu\text{m}$  and the porosity values were among 10.2 and 12.5%. Moreover, the interfaces between the layers were continuous and there was no metallographically problem. Therefore, it is understood that,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  based ceramics were successfully coated. In addition, X-ray diffraction analysis revealed that there was no phase transformation or chemical degradation after atmospheric plasma spray process.

**Keywords:** Plasma spraying, lanthanum zirconate, thermal barrier coating, microstructural characterization, phase analysis.

<sup>1</sup> Mustafa Güven GÖK (Orcid ID 0000-0002-5959-0549), Muhammet KARABAŞ (Orcid ID: 0000-0002-0666-6132) Hakkari Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Hakkari, Türkiye

<sup>2</sup> Ömer CİHAN (Orcid ID: 0000-0001-8103-3063), Hakkari Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 30000 Hakkari-Türkiye

<sup>3</sup> İlker TEMİZER (Orcid ID: 0000-0003-1170-3898), Cumhuriyet Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa Güven GÖK, e-mail: m.guvengok@hakkari.edu.tr

Bu makalenin bir bölümü 04-07 nisan 2019 tarihinde III. Uluslararası Avrasya Multidisipliner Çalışmalar Kongresinde "Özet" olarak sözlü sunum şeklinde sunulmuştur.

## GİRİŞ

Günümüz gelişen teknolojisinde türbinli jet motorları ve klasik pistonlu motorlarda verimin artırılması, yakıt ekonomisi ve emisyonların iyileştirilmesi gibi çalışmalar zorunlu bir şekilde hız kazanmıştır. Özellikle dizel motorlarda yanma odasında meydana gelen ısı kaybı ve türbinli jet motorlarının metalik bileşenlerinden dolayı yanma sıcaklığının sınırlandırılmak zorunda olması bu motorlardan elde edilecek performansı da sınırlandırmaktadır. Bu problemin kısmen üstesinden gelebilmenin bir yolu da yanma odası elemanlarının termal iletkenliği düşük ve yüksek çalışma sıcaklığına dayanıklı bir termal bariyer kaplama (TBK) malzemesi ile kaplanmasıdır. Jet motorundaki metalik türbin kanatları ve dizel motorundaki yanma odası elemanları yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve oksidasyon gibi şiddetli çevresel etkilere maruz kalmaktadır. Bu sebeple metalik yanma odası elemanları ve türbin kanatlarında meydana gelen bozulmalar da TBK sayesinde en aza indirilebilmektedir (Oiu ve Hamdi, 1996; Gledhill ve ark., 2011; Ahmadi-Pidani ve ark., 2012; Gürbüz ve Gökkaya, 2014; Gök ve Göller, 2019).

Literatür incelendiğinde, (Wu ve ark., 2002; Stover ve ark., 2004; Cao ve ark., 2004; Gürbüz ve Gökkaya, 2014; Gök ve Göller, 2019) türbinli ve/veya içten yanmalı motorların yanma odası elemanlarında TBK malzemesi olarak itriya stabilize zirkonya (YSZ) 'nın ticari boyutta en çok kullanılan seramik kaplama malzemesi olduğu anlaşılmaktadır. Ancak YSZ'nin maksimum kullanım sıcaklığı 1200°C ile sınırlıdır. Bunun yanında termal iletkenliği göreceli olarak daha yüksektir (1.4 W mK<sup>-1</sup>). Ayrıca motora havadan çekilen kalsiyum-magnezyum-alümina-silikat (CMAS) bileşimindeki uçucu ince toz, kül ve kum tanelerinin yanma odasında eriyerek yarattığı tahribata ve düşük kaliteli motor yakıtlarından kaynaklanan sıcak korozyona karşı direnci de zayıftır. Tüm bunların sonucunda ticari boyutta TBK malzemesi olarak kullanılmakta olan YSZ'ye alternatif bir TBK malzemesine ihtiyaç duyulduğu ortaya çıkmaktadır. Çizelge 1.'de yaygın kullanılan bazı TBK malzemelerinin özellikleri verilmiştir. Buradaki veriler incelendiğinde 1.5 W mK<sup>-1</sup> termal iletkenlik değeri ile YSZ'den (2.2 W mK<sup>-1</sup>) daha düşük termal iletkenliğe sahip ve yeni geliştirilen (yeni nesil) TBK malzemelerinden olan lantan zirkonat (La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, LZ) oldukça dikkat çekmektedir. Bunun yanında La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yaklaşık 2300°C maksimum kullanım sıcaklığına sahip olup, CMAS ve sıcak korozyon dayanımlarının da YSZ'den üstün olduğu literatürdeki çalışmalarla ispatlanmıştır (Wu ve ark., 2002; Stover ve ark., 2004; Cao ve ark., 2004). Ancak, Çizelge 1'de de görüldüğü gibi LZ'nin YSZ'den daha düşük termal genleşme katsayısı değerine sahip olduğu dikkat çekmekte ve daha düşük kırılma tokluğu sergilediği bilinmektedir. Dolayısı ile LZ esaslı TBKların termal çevrim performansları daha zayıftır. Bu durumun üstesinden gelmek için, literatürdeki farklı malzemelerle yapılmış olan örneklerden de anlaşılacağı üzere, çok katmanlı tasarım yaklaşımları geliştirilmiştir. İkinci bir malzeme olarak daha iyi termal genleşme katsayısı ve mekanik özelliklere sahip katmanın kullanılması TBK'nın termal çevrim performansını iyileştirmektedir (Dokur, 2014; Dokur ve Göller, 2014; Gök, 2015; Gök ve Göller, 2015; Gök ve Göller, 2017; Gök ve Göller, 2019).

**Çizelge 1.** Bazı TBK malzemelerinin özelliklerinin kıyaslanması

Malzeme	Maksimum Kullanım Sıcaklığı (°C)	Termal İletkenlik (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Isı Kapasitesi (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Termal Genleşme Katsayısı (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Young Modülü (GPa)
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2300	1.5	0.49	9.1	175
YSZ	1200	2.2	0.64	10.7	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	5.8	-	9.6	30

Diğer yandan piroklör veya florit yapıda olan La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> seramik tozuna İterbiyum (Yb), Neodyum (Nd) ve Dispersiyum (Dy) gibi nadir element oksitlerinin katılanması (doplanması) ile LZ 'nin özellikle

termal iletkenlik değerinin, kafes yapısı bozulduğu için, daha da azalması teorik olarak mümkündür. Ancak LZ esaslı kaplamaların en büyük dezavantajı YSZ'den daha düşük olan termal genleşme katsayısı (YSZ ve LZ için sırasıyla;  $10.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $9.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) ve bağ katmanı üzerinde oluşan "termal büyüyen oksit tabakası (TGO)" ile reaksiyona girme meylidir. Bu sebeple LZ esaslı kaplamaların termal çevrim ömrü düşüktür. Bu sorunun üstesinden gelmek için çift katmanlı tasarım yaklaşımı geliştirilmiştir. Çift katmanlı tasarım ile bağ katmanı üzerine kaplanacak termal genleşme katsayısı daha yüksek olan bir seramik malzeme sayesinde hem kaplamanın termal genleşme sınırı tolere edilecek ve hem de LZ katmanının bağ katmanı ile teması önlenerek reaksiyona girmeleri imkansız hale getirilmiş olacaktır.

Dolayısı ile bu çalışmada ilk kez Yb, Nd ve Dy oksitleri katkılı La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> esaslı termal bariyer kaplamaların ikinci malzeme olarak serya-itriya stabilize zirkonya (CYSZ) kullanılarak çift katmanlı bir tasarıma sahip şekilde atmosferik plazma spreyleme yöntemi ile üretilebilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir. İkinci malzeme olarak CYSZ seçilmesinin sebebi ise  $13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  ile YSZ'den daha yüksek termal genleşme katsayısı değerine sahip olmasıdır. Çalışmada nadir element katkılı LZ esaslı kaplamalar; ikinci malzeme olarak CYSZ kullanılması ile çift katmanlı bir tasarımla metalik bağ katmanı üzerine kaplanmış ve bunların mikroyapı analizleri ile faz karakterizasyonları yapılarak atmosferik plazma spreyleme (APS) yöntemi ile üretilebilirlikleri literatürdeki çalışmalar ışığında araştırılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Antor 3LD 510 tek silindirli dizel motoru yanma odası elemanlarının (silindir kapağı, piston, supap) yüzeyleri öncelikle yüksek hızlı oksit-yakıt püskürtme (HVOF) yöntemi ile metalik bağ katmanı ve ardından da APS yöntemi ile seramik TBK malzemeleri ile kaplanmıştır. Seramik üst katmanlarda çift katmanlı tasarım kullanılmıştır. İlk katman CYSZ ikinci katmanlar ise Yb, Nd ve Dy oksitleri katkılı La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> esaslı katman olacak şekilde tasarımlar yapılmıştır. Çalışmada kullanılan tozların özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Katkılı oksitler Auer-Remy GMBH (Hamburg-Almanya) firmasının Çizelge 2'de özellikleri verilen La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tozunu molar %30 oranında Yb, Dy ve Nd oksit ile katkılararak; sırasıyla La<sub>1.4</sub>Yb<sub>0.6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LYZ), La<sub>1.4</sub>Dy<sub>0.6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LDZ) ve La<sub>1.4</sub>Nd<sub>0.6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LNZ) bileşimine dönüştürdüğü, özel sipariş üzerine üretimini yaptığı tozlardır.

**Çizelge 2.** Kullanılan tozların özellikleri.

Malzeme	Üretici	Kimyasal yapısı	Toz boyutu
NiCoCrAlY (AMDRY997)	SulzerMetco	Ni 23Co 20Cr 8,5Al 4Ta 0,6Y	-37 µm Küresel
CYSZ (Metco 205NS)	SulzerMetco	ZrO <sub>2</sub> 24CeO <sub>2</sub> 2,5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-90+16 µm Küresel
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (LZ)	Auer-Remy GMBH	(ağ.%) La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 59,97, ZrO <sub>2</sub> 39,11, HfO <sub>2</sub> 0,82, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,07, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,03	-145+45 µm Açısal

Öncelikle motor yanma odası elemanı yüzeyleri ve analizler için kullanılacak olan 2,54 cm çapındaki alüminyum metal esaslı altlıkların yüzeyleri kumlandıktan sonra Sulzer Metco DJ-2700 sistemi kullanılarak HVOF yöntemi ile NiCoCrAlY bileşiminde olan metalik bağ katmanı tozları altlıklar üzerine kaplanmıştır. Ardından Sulzer Metco 9 MB plazma tabancası kullanılarak; öncelikle CYSZ ve sonrasında Yb, Nd ve Dy oksit (molar olarak %30) katkılı LZ tozları APS yöntemi kullanılarak metalik bağ katmanları üzerinde üretilmiştir. Böylece çift katmanlı TBK sistemleri oluşturulmuştur. Yb, Nd ve Dy katkılı LZ esaslı tozlar ve kaplamalar, analizlerde kolaylık sağlaması adına, sırasıyla LYZ, LNZ ve LDZ olarak kodlanmıştır. Her kaplama sisteminin üretiminde motor yanma odası elemanı ile birlikte analizler için bir adet alüminyum esaslı 2,54 cm çapındaki altlıklar da tutucuya yerleştirilerek

aynı anda kaplanmışlardır. TBK sistemlerinin üretimlerinde kullanılan HVOF ve APS proseslerinin parametrelerine ait bilgiler Çizelge 3’de verilmiştir.

TBK sistemlerinin üretiminden sonra analizler için kullanılacak altlıklar üzerine üretilmiş olan kaplamalar, kesit yüzeyi incelemeleri için, elmas diskli hassas kesicide kesilmiş ve ardından soğuk bakalite (Struers EpoFix) alınmıştır. Bakalite alınan numuneler 240 ‘tan 1200 numaraya kadar SiC zımparalar kullanılarak sulu zımparalama işlemine tabi tutularak parlatılmış ve en son aşamada da 1 µm’lik elmas aşındırıcılar ile parlatılmıştır.

**Çizelge 3.** HVOF ve APS prosesleri için kullanılan parametreler

Parametreler	NiCoCrAlY (HVOF)	CYSZ, La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (APS)
Propan (scfh)	40	-
Oksijen (scfh)	24	-
Hava (scfh)	50	-
Toz besleme hızı (lb/dak)	7.4	3
Sprey mesafesi (cm)	25	7,5
Spreyleme açısı (°)	90	90
Hidrojen akış hızı (scfh)	-	125
Argon akış hızı (scfh)	-	90
Taşıyıcı gaz akış hızı (scfh)	-	13.5
Amper (A)	-	530-570
Voltaj (V)	-	63-68

Mikroyapı analizleri için “ZEISS Sigma 500” model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır. Özellikle geri saçılmış (back scattered) elektron dedektörü kullanılarak alınan mikroyapı fotoğrafları ile kaplama tabakalarının birbirinden ve altlıktan ayrılma probleminin olup olmadığı, kaplamanın morfolojisi, kalınlığı ve porozite miktarı hakkında veriler elde edilmesi amaçlanmıştır. ImageJ programı kullanılarak seramik üst katmanların porozite değerleri hesaplanmıştır.

Üretilen kaplamaların faz yapısının belirlenebilmesi amacıyla, XRD (X-Işını Kırınımı) grafikleri 2θ=10-90° aralığında 3 ve 1° dak<sup>-1</sup> tarama hızları ile Cu-K<sub>α</sub> radyasyonu (30kV 15mA<sup>-1</sup>) kullanılarak elde edilmiştir. Bu XRD paternlerindeki piklerin karakterize edilmesinde JCPDS difraksiyon verileri kullanılmıştır. Kaplamalara üretim sonrası uygulanan XRD analizleri ile spreyleme esnasında toz halinde plazma alevine girerek ergiyen ve daha sonra altlık yüzeyinde biriken kaplamaların faz yapısında herhangi bir dönüşüm meydana gelip gelmediğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

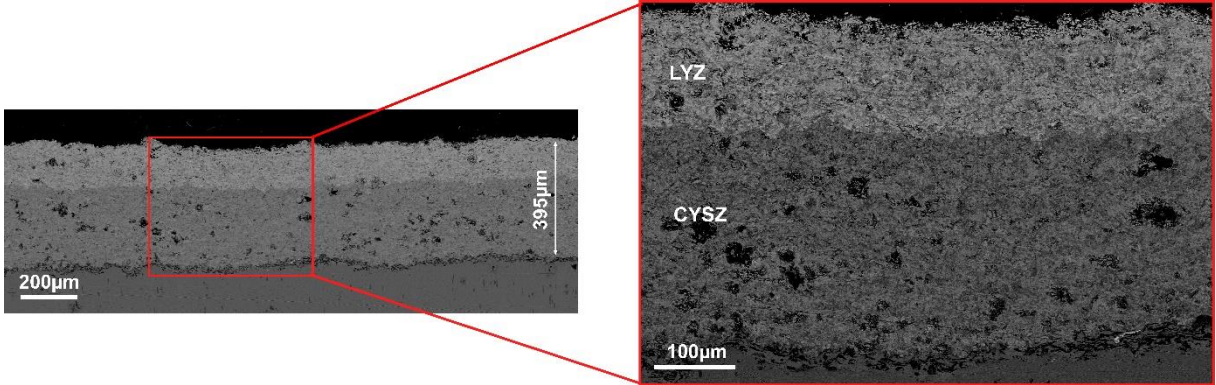
### Mikroyapı Analizleri

#### Kesit mikroyapısı

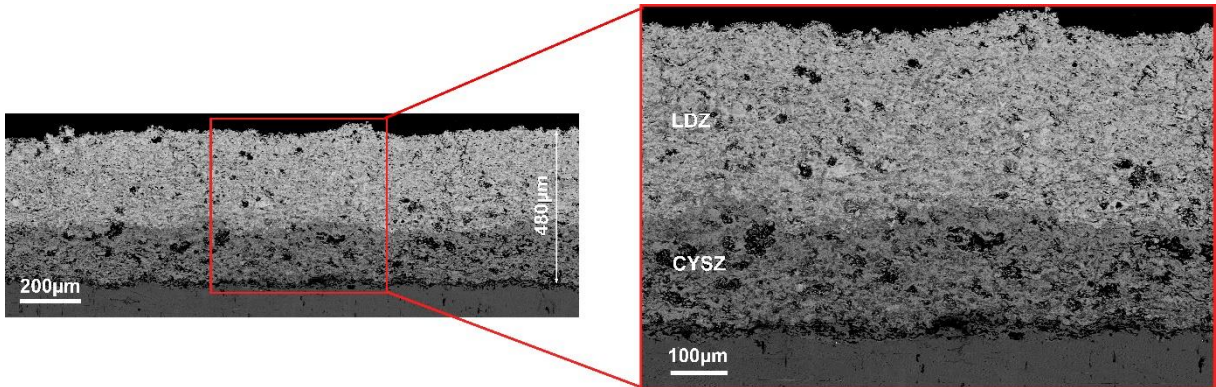
TBK sistemlerinde genel olarak seramik üst katman kalınlıkları 200 ile 500 µm arasında tercih edilmektedir (Fukuchi ve ark., 2013; Dokur, 2014; Gök, 2015; Gök ve Göller, 2019). Paso sayısı, taşıyıcı gaz akış hızı, toz besleme miktarı, tozun akıcılığı ve nozül türü gibi çeşitli işlem parametrelerine bağlı olarak kaplama kalınlığı değişmektedir. Partikül hızı, partikül boyutu ve spreyleme mesafesi ise porozite miktarını doğrudan etkilemektedir (Dokur, 2014). Çift katmandan oluşan CYSZ/LYZ, CYSZ/LDZ ve CYSZ/LNZ esaslı termal bariyer kaplamaların kesit yüzeylerinden FESEM cihazında geri saçılmış elektron dedektörü kullanılarak alınan mikroyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 1, 2 ve 3’de verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde LZ esaslı katmanının daha açık CYSZ katmanının ise daha koyu renkte görünmesinin sebebi; atom numaraları arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Heterojen ve lamelli bir morfolojiye sahip olan bu görüntüler incelendiğinde numunelerin, APS yöntemiyle üretilmiş termal bariyer kaplamaların karakteristik mikroyapı özelliklerini taşıdığı görülmektedir. Lamelli bir morfoloji,



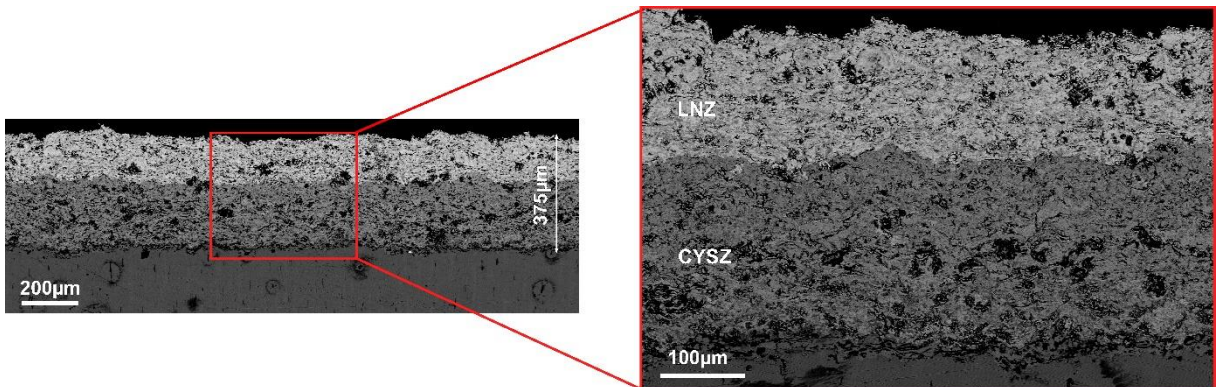
fonon iletimini engelleyici bölgeler olarak davrandığı için termal bariyer kaplamaların termal iletkenliğini olumlu yönde etkilemekte (termal iletkenliği azaltmakta) ve dolayısı ile termal bariyer kaplamalarda istenen bir mikroyapı özelliği olmaktadır (Dokur, 2014; Dokur ve Göller, 2014; Gök, 2015; Gök ve Göller, 2015; Gök ve Göller, 2017; Gök ve Göller, 2019).



Şekil 1. CYSZ/LYZ çift katmanlı kaplamanın kesit FESEM görüntüsü.



Şekil 2. CYSZ/LDZ çift katmanlı kaplamanın kesit FESEM görüntüsü.



Şekil 3. CYSZ/LNZ çift katmanlı kaplamanın kesit FESEM görüntüsü.

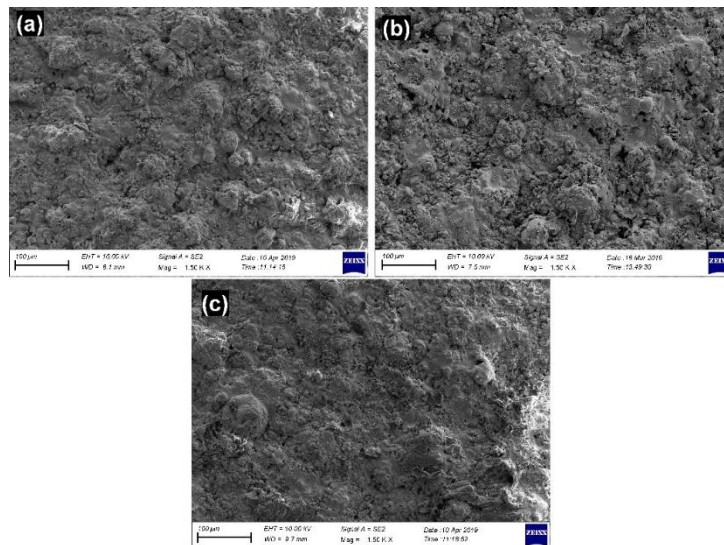
Diğer yandan; bağ katmanı ile seramik üst katman arasındaki ara yüzeyler incelendiğinde bu tabakaların kusursuz sayılabilecek, sürekli ve iyi bir yapışma görüntüsü sergilediği ve dolayısıyla birbirine kohesif olarak iyi derecede yapıştığı anlaşılmaktadır. CYSZ/LYZ, CYSZ/LDZ ve CYSZ/LNZ seramik üst katmanları için kalınlık değerleri sırasıyla ortalama olarak 395 µm, 480 µm ve 375 µm olarak ölçülmüştür. Seramik üst katmanlar arasındaki kalınlık farkının sebebi, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 'ye yapılan

katkı malzemelerinin farklı birikme verimine sahip olmaları sebebiyledir. Seramik üst tabakaların Şekil 1-3’de verilen mikroyapı görüntülerinden CYSZ, LYZ, LNZ ve LDZ tozlarının plazma alevi içerisinde yeterli derecede ergidiği anlaşılmaktadır. Üretilen CYSZ/LYZ, CYSZ/LDZ ve CYSZ/LNZ esaslı seramik üst katmanların porozite değerleri sırasıyla % 10.2, % 11.7 ve % 12.5 olarak hesaplanmıştır. Daha önceki çalışmada (Gök ve Göller, 2015) Gadolinyum Zirkonat (Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) esaslı APS yöntemi ile üretilmiş termal bariyer kaplamaların porozite değerlerinin katman sayısına bağlı olarak; % 9.21 ile 15.22 arasında, kalınlık değerlerinin ise 310 ile 390 µm arasında değişmekte olduğu rapor edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CYSZ) esaslı çok katmanlı kaplamaların kalınlık değerlerinin yine katman sayısına bağlı olarak 380 ile 420 µm, porozite değerlerinin ise %6 ile %13 arasında değiştiği bulunmuştur. Dolayısı ile bu çalışmada edilen kalınlık ve porozite verileri literatürdeki çalışmalarla uyumludur (Fukuchi ve ark., 2013; Dokur, 2014; Dokur ve Göller, 2014; Gök, 2015; Gök ve Göller, 2015; Gök ve Göller, 2017; Gök ve Göller, 2019).

Genel olarak kesit mikroyapıları değerlendirildiğinde, APS ile üretilmiş termal bariyer kaplamaların karakteristik kesit mikroyapı özellikleri olan lamelli bir yapı, dikey ve enine çatlaklar, splatlerarası boşluklar, poroziteler ve ergimemiş partiküller gibi mikroyapı hatalarının mevcut olduğu sonucuna varılmaktadır. Dolayısı ile Y, Dy ve Nd gibi nadir element oksitleri katkılı La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> esaslı seramik üst katmanlar ikinci malzeme olarak CYSZ kullanılmasıyla çift katmanlı bir yapıda APS yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.

### Yüzey mikroyapısı

Şekil 4 a-c’de sırasıyla CYSZ/LYZ, CYSZ/LDZ ve CYSZ/LNZ kaplamalarının yüzey morfolojilerine ait 1500X büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Üretilen kaplamaların yüzeyleri incelendiğinde tümünün pürüzlü bir görüntüye sahip olduğu, ergimemiş partiküllerin varlığı, yüzeye dağılmış dropletler, atmosfere açık porlar ve sürekli olmayan bir çatlak ağının bulunduğu anlaşılmaktadır.

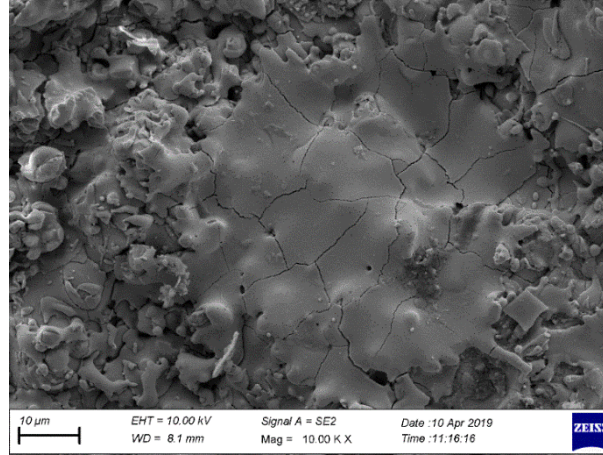


Şekil 4. Kaplamaların yüzeyinden alınan FESEM görüntüsü; (a) CYSZ/LYZ, (b) CYSZ/LDZ ve (c) CYSZ/LNZ.

Ergimemiş partiküller, sürekli olmayan çatlak ağı ve atmosfere açık porların varlığı Şekil 5’de verilmiş olan yüzeyden 10000X büyütmede alınmış görüntüde daha net bir şekilde fark edilmektedir. Tüm bu yüzey morfolojik özellikleri APS tekniği ile imal edilmiş termal bariyer kaplamaların karakteristik yüzey mikroyapı özelliklerindedir. Bu mikroyapı morfolojileri de literatürdeki



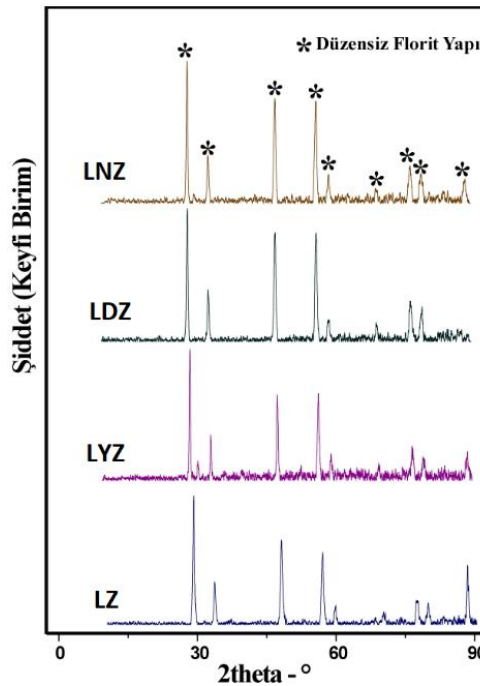
çalışmalarla uyumludur (Gök, 2015; Gök ve Göller, 2015). “Dropletler” kaplama esnasında plazma alevi içerisinde ergimiş ve kaplama yüzeyine çarptıktan sonra katılaşmış toz partikülleridir. Bu dropletler proses devam ettikçe üzerine çarpan diğer dropletlerden dolayı yassılaşıp lamelli bir hal almakta ve APS yöntemi ile üretilen termal bariyer kaplamaların kesit mikroyapı morfolojisini oluşturmaktadır.



Şekil 5. Kaplama yüzeyinden alınan; dropletleri, proları ve süreksiz çatlak ağını gösteren yüksek büyütmedeki (10000X) FESEM görüntüsü.

### Faz yapısı

APS prosesinin en büyük problemlerinden biri de plazma alevinin aşırı yüksek sıcaklığından (~16000 °C) ötürü kaplanacak seramik tozunda buharlaşma, dekompozisyon ve sonuç olarak faz yapısında bir değişimin meydana gelme ihtimalinin yüksek olmasıdır. Dolayısıyla ile APS sonrası faz yapısı değişimlerinin karakterize edilebilmesi için seramik üst katman yüzeylerinden XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 6’da tüm kaplamalara ait plazma spreyleme sonrası XRD kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 6. Kaplamalara ait XRD grafikleri.

Buna göre tüm kaplamaların Fm3m uzay grubuna ait kübik florit yapıya (JCPDS kart no: 78-1300) sahip olduğu XRD grafiğinde verilen piklerden anlaşılmış olup; plazma spreyleme sonrası La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

esaslı kaplamaların faz yapısında herhangi bir değişim olmadığı sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi florit La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yapısının yüksek kararlılığa sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürdeki katkısız olarak APS yöntemi ile kaplanan La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> termal bariyer kaplamalar da bu malzemenin yüksek kararlılığa sahip olduğu ve plazma spreyleme sonrası bir faz dönüşümü gerçekleşmediği doğrulanmıştır (Zhao ve ark., 2007; Wang ve ark., 2015; Lozano-Mandujano ve ark., 2017).

## SONUÇ

Bu çalışmada Y, Dy ve Nd oksit katkılı La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> esaslı termal bariyer kaplamalar, ikinci malzeme olarak serya-itriya stabilize zirkonya kullanılması ile çift katmanlı tasarıma sahip olacak şekilde APS yöntemi kullanılarak; HVOF yöntemi ile üretilen bağ katmanı üzerine kaplanmıştır. Üretilen kaplamaların kesit ve yüzey mikroyapıları incelenmiş bunun yanında porozite miktarları ve faz analizleri yapılmıştır. Buna göre;

1. Heterojen ve lamelli bir kesit morfolojisine sahip olan kaplamaların APS yöntemi ile üretilmiş TBKların karakteristik mikroyapı özelliklerine sahip olduğu anlaşılmıştır.
2. Katmanlar arasındaki arayüzeylerde tabakaların birbirine yapışmasını olumsuz etkileyecek süreksizliklerin bulunmadığı görülmüştür.
3. Kaplama seramik üst katmanı toplam kalınlıklarının 375 ile 480 µm arasında değiştiği ve bu kalınlık değerlerinin literatürde istenen aralıkta olduğu belirlenmiştir.
4. Kaplamaların porozite değerlerinin literatür ile uyumlu olarak %10.2 ile 12.5 arasında değiştiği ölçülmüştür.
5. Kaplamaların yüzey mikroyapılarının yine TBKların karakteristik yüzey morfolojisi olduğu belirlenen pürüzlü, atmosfere açık mikro porların olduğu ve sürekli olmayan çatlak ağına sahip olan bir yapıda olduğu anlaşılmıştır.
6. Faz analizleri sürecinde ise kaplamaların Fm3m kübik florit yapıya sahip olduğu, APS işlemi sırasında ve sonrasında dekompozisyona uğramadığı ve faz yapısının kararlı olduğu XRD grafiklerinden görülmüştür.

Sonuç olarak Y, Dy ve Nd gibi nadir element oksitleri katkılı La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> esaslı seramik tozlarının çift katmanlı olarak APS yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilebileceği anlaşılmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Hakkari Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler birimi FM18BAP12 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Ahmadi-Pidani R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H, 2012. Improving The Thermal Shock Resistance of Plasma Sprayed CYSZ Thermal Barrier Coatings By Laser Surface Modification, Optics and Lasers in Engineering, 50 (5): 780–786.
- Cao XQ, Vassen R, Stoeber D, 2004. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings, J. Eur. Ceram. Soc., 24 (1): 1–10.
- Dokur MM, 2014. Çok Katmanlı CYSZ / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CYSZ / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Isıl-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi (Basılmış).
- Dokur MM, Göller G, 2014. Processing and Characterization of CYSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CYSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + YSZ Multilayered Thermal Barrier Coatings, Surf. Coatings Technol. 228 (1): 804-813.

- Fukuchi T, Fuse N, Fujii T, Okada M, Fukunaga K, Mizuno M, 2013. Measurement Of Topcoat Thickness Of Thermal Barrier Coating For Gas Turbines Using Terahertz Waves, *Electrical Engineering in Japan* (English Translation of *Denki Gakkai Ronbunshi*), 183 (4): 1–9.
- Gledhill AD, Reddy KM, Drexler JM, Shinoda K, Sampath S, Padture NP, 2011. Mitigation of Damage From Molten Fly Ash To Air-Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Material Science and Engineering A*. 528 (24): 7214–7221.
- Gök MG, 2015. Çok Katmanlı ve Fonksiyonel Derecelendirilmiş CYSZ/Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Esaslı Yeni Nesil Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi (Basılmış).
- Gök MG, Göller G, 2015. Microstructural Evaluation Of Laser Remelted Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings, *Surf. Coatings Technol.*, 276 (1): 202–209.
- Gök MG, Göller G, 2015. Production and Characterisation of GZ/CYSZ Alternative Thermal Barrier Coatings with Multilayered and Functionally Graded Designs, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36 (7): 1755–1764.
- Gök MG, Göller G, 2017. Microstructural Characterization of GZ/CYSZ Thermal Barrier Coatings After Thermal Shock and CMAS+Hot Corrosion Test, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 (6): 2501–2508.
- Gök MG, Göller G, 2019. State of The Art of Gadolinium Zirconate Based Thermal Barrier Coatings: Design, Processing and Characterization, *IntechOpen*, pp. 1-23, London-United Kingdom.
- Gürbüz H, Gökçaya H, 2014. Termal Bariyer Kaplamanın Motor Yakıt Sarfıyatı Egzoz Sıcaklığı ve Emisyonlara Etkilerinin Deneysel Olarak İncelenmesi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20 (1): 15-19.
- Lozano-Mandujano D, Poblano-Salas CA, Ruiz-Luna H, Esparza BME, Betancur ALG, Orozco JMA, Martinez LGT, Saldana JM, 2017. Thermal Spray Deposition, Phase Stability and Mechanical Properties of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/LaAlO<sub>3</sub> Coatings, *J Therm Spray Technology*, 26 (6): 1198-1206.
- Oiu X, Hamdi A, 1996. Development of Bench Test Methods for The Evaluation of Ion-Implanted Materials: Piston/Bore Application, *Surface and Coatings Technology*, 88 (1-3): 190-196.
- Stover D, Pracht G, Lehmann H, Dietrich M, Doring JE, Vaben R, 2004. New Material Concepts for The Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 13 (1): 76–83.
- Wang C, Wang Y, Fan S, You Y, Wang L, Yang C, Sun X, Li X, 2015. Optimized Functionally Graded La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/8YSZ Thermal Barrier Coatings Fabricated By Suspension Plasma Spraying, *Journal of Alloys and Compounds*, 649 (1): 1182-1190.
- Wu J, Wei X, Padture NP, Klemens PG, Gell M, García E, Miranzo P, Osendi MI, 2002. Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (12): 3031–3035.
- Zhao XD, Zeng KL, Xie JG, Li ZD, 2007. Nanostructured Lanthanum Zirconate Coating and Its Thermal Stability Properties, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 14 (5): 147-151.



## Non-linear analysis of composite parts jointed with embedded adhesive under tensile load

İsmail Yasin SÜLÜ<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, the composite parts subjected to tensile load were combined with a double-acting adhesive connection and analyzed using the 3D finite element method (FEM). The joint design is important to ensure that the joint is durable, does not take up too much space and has a long service life. In the analysis, carbon / epoxy (AS4 / 3501-6) composite parts with different orientation angles were used and DP410 was used as adhesive. Models for numerical analysis were created using ANSYS 14.5 package program. Finite element analyzes were performed to determine the damage loads. In general, because the damages occur in the adhesive region, the stresses in all directions on the adhesive, shear stresses, von-Mises stress and peel stresses were obtained at the specified failure loads. As a result, the effects of orientation angles, overlap dimensions of the bonded area and adhesive layer were investigated. The most effective parameters were determined for the composite parts jointed with embedded double-acting adhesive. Furthermore, it is stated that embedded adhesive connection is important for industrial applications.

**Keywords:** Non-linear analysis, finite element method (FEM), joint design, failure analysis, laminated composite

<sup>1</sup> İsmail Yasin SÜLÜ (Orcid ID: 0000-0002-2648-6294) İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İsmail Yasin SÜLÜ, e-mail: ismail.sulu@inonu.edu.tr

Geliş tarihi / *Received:* 08-10-2019  
Kabul tarihi / *Accepted:* 28-11-2019

## INTRODUCTION

The classic single and double-lap joints are preferred for both joining and repairing in many industries. These bonding techniques are widely used for composites and metal parts. Due to ease of use, high strength, easy applicability and various other properties, the use of adhesives and composite parts in the industry is increasing. When joining composite parts, to form strong joints is important using adhesives. For this reason, there are many studies carried out regarding the joint in the literature.

Mechanical behavior of joint technique is one of the most important factors in determining the working life of composite parts and adhesive joint. Therefore, repair and bonding methods are important for composites. As a result, many studies have been done in the literature about the bonding techniques for composite pieces, their bonding regions and the mechanical behavior of single and double adhesive bonding units of composite pieces under different loads and parameters. Composite parts joined using methods with high joint efficiency is important.

Abdi et al. (2017) found that 'long' joints, whether equivalent or basic, tend to give the lowest adhesive failure stress. They compared the peel stress formula with the actual peel stress found by the FEA plane strain. The axial stiffness of the adhesive layer has been shown to be very high compared to the adherent axial stiffness. On the other hand, the efficiency of a functionally graded adhesive, adhesive-bonded lap joint attachment points has been improved (Stein et. al, 2016; Guin and Wang, 2016). Ribeiro et al. (2016) examined adhesive bonding between aluminum and carbon epoxy composites, numerically and experimentally, taking into account the value of different adhesives and overlap length. A parametric study was performed regarding, which is generally the main geometric parameter, affects the strength of the joints. These studies are based on a detailed discussion of the predicted joint strength observed experimentally as a function of adhesive type and overlap length to provide design principles applicable to hybrid joints. In addition, repair and bonding studies were performed using composite patch and sheath (Sülü and Şahinaslan, 2016; Sülü, 2017). Failure estimates with adhesive bondlines of composite-composite and composite-steel single joints were investigated (Tang et. al, 2013; Kim et. al, 2008; Katnam et. al, 2011; Khalili, 2009; Ariaee et. al, 2014; Reis et. al, 2005). Their mechanical behavior is explained under different loads.

Fawzia et al. (2006) examined the behavior of reinforced axially loaded flat steel sheets using carbon fiber reinforced polymer sheets. Two steel sheets were joined using the adhesive, followed by double belt splicing of carbon fiber sheet of different bond lengths. The behavior of the samples was also examined using non-linear FEA to estimate failure modes and load capacity. In addition, the bonding properties of the reinforced double belt joints under tension were investigated using experimental and numerical analysis (Fawzia et. al, 2010). A parametric study was performed with numerical modelling with CFRP bond lengths, adhesive maximum tensile and adhesive layer thickness variables. Moreover, the mechanical performance of steel / CFRP adhesive-bonded double-belt joints at high temperatures around the glass transition temperature of the adhesive was investigated (Nguyen et. al, 2011). Akpınar (2013) investigated the mechanical properties of aluminium or composite patches with different orientation angles in the overlapping areas under tensile force and double-belt connections. Six different types of joint specimens were subjected to tensile load. The effect of patch material on failure load and stress distribution was investigated experimentally and numerically. In another study, an experimental study was performed to characterize joint forces, peel stresses and failure modes at adhesive-bonded double-strap and reinforced single-coated glass-reinforced reinforced polymer (GFRP) joints (Lee et. al, 2009). It has been done in different studies about bonding techniques (Adin and Turgut, 2013; Adin and Temiz, 2014; Temiz et. al, 2015; Adin, 2017; Adin, 2012)

In this study, DP 410 adhesive and composite parts with different orientation angles were used. The study was carried numerically out. Failure loads were determined considering different overlap sizes and orientation angles. Then, finite element analysis was performed to estimate failure loads and stress distributions were examined. Composite parts joined with adhesive joints under tensile load were examined with nonlinear FEA. All stresses peel stresses, shear stresses and the von-Mises stresses on the adhesive were obtained at failure the time. The objective of this study demonstrates the many advantages of composite parts joined with adhesive such as more practical and easy to use adhesive for industrial use, high strength.

## MATERIALS AND METHODS

### 3D Non-Linear Finite Element Modeling of the Embedded Double-Lap Adhesive Joint

The composite parts joined to the double-lap adhesive joint subjected to tensile load are shown in Figure 1. The composite parts are eight-layer carbon / epoxy (AS4 / 3501-6). In the finite element study, DP 410 was used as adhesives. The mechanical properties of the composite parts and the adhesive are respectively shown in Table 1 and Table 2. The true strain-stress behavior for the adhesives is shown in Figure 2. The different orientation angles shown in Table 3 were used.

**Table 1.** Material properties for AS4/3501-6 carbon/epoxy (Salih and Aydin, 2014; Daniel and Abot, 2000; Camponeschi, 1990)

Properties	Carbon/epoxy (AS4/3501-6)
$E_x$ (MPa)	113600
$E_y$ (MPa)	9650
$E_z$ (MPa)	9650
$G_{xy}$ (MPa)	6000
$G_{yz}$ (MPa)	3800
$G_{xz}$ (MPa)	6000
$\nu_{xy}$	0.334
$\nu_{yz}$	0.54
$\nu_{xz}$	0.328
$X_T$ (MPa)	1720
$Y_T$ (MPa)	55.2
$Z_T$ (MPa)	55.2
$X_C$ (MPa)	1170
$Y_C$ (MPa)	207
$Z_C$ (MPa)	207
$S_{xy}$ (MPa)	103
$S_{yz}$ (MPa)	82.7
$S_{xz}$ (MPa)	82.7

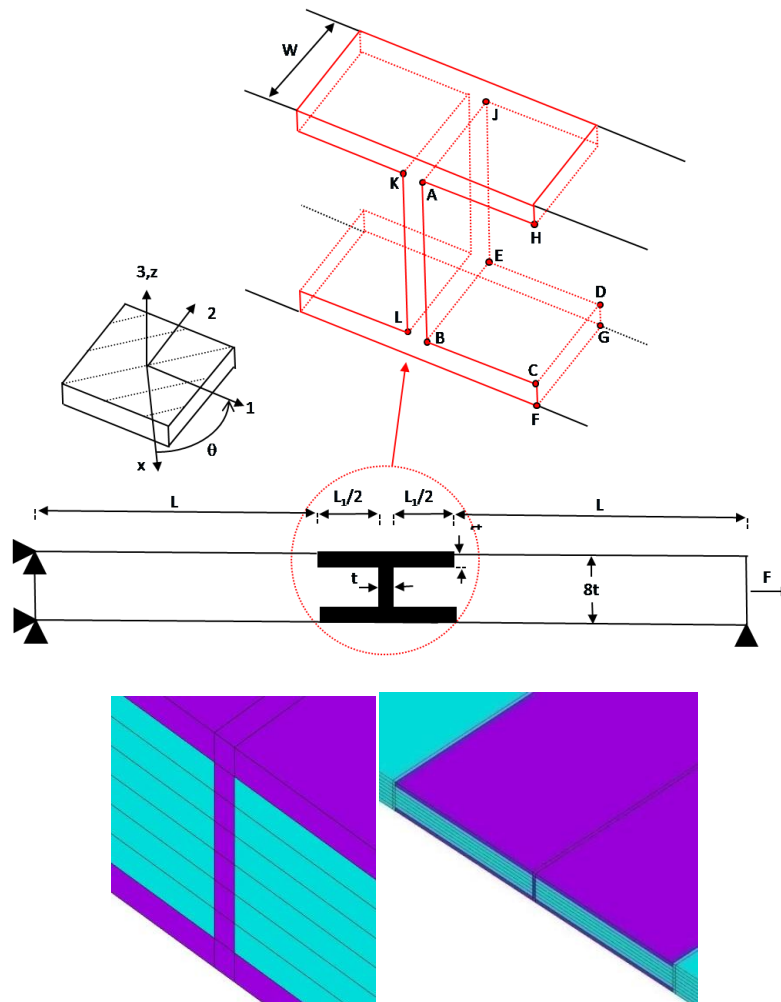
**Table 2.** Material properties for DP 410 adhesive (Sülü et. al, 2015; Sulu and Temiz, 2018)

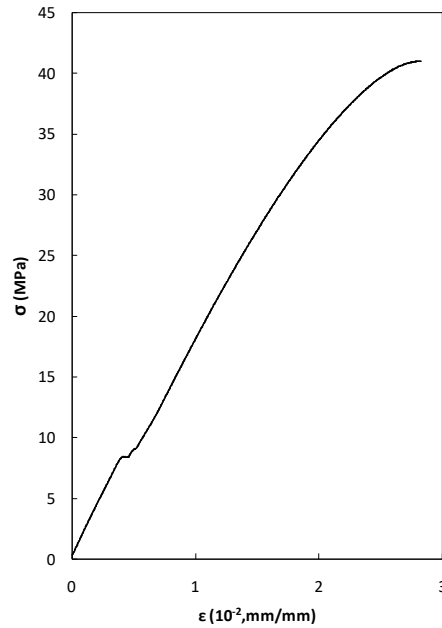
	DP 410 Adhesive
$E_a$ (MPa)	2567.45
$\nu_e$	0.31
$\sigma_{\psi}$ (MPa) (Yield strength)	38
$\sigma_{\tau}$ (MPa) (Ultimate tensile strength)	40.79
$\varepsilon_{\tau}$ (mm·mm <sup>-1</sup> ) (Ultimate tensile strain)	0.027

**Table 3.** Orientation angles used in the studies

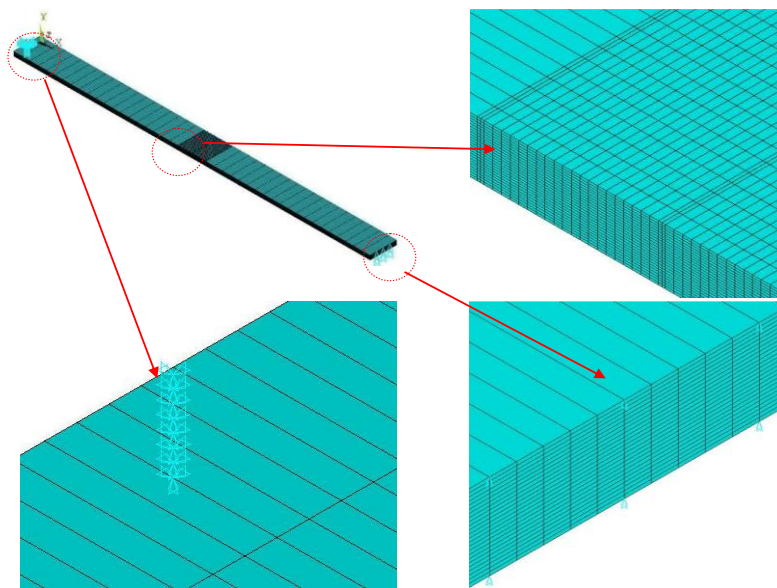
Orientation angles( $^{\circ}$ )
$[0^{\circ}]_{8s}$
$[15^{\circ}/-15^{\circ}/15^{\circ}/-15^{\circ}]_s$
$[30^{\circ}/-30^{\circ}/30^{\circ}/-30^{\circ}]_s$
$[45^{\circ}/-45^{\circ}/45^{\circ}/-45^{\circ}]_s$
$[60^{\circ}/-60^{\circ}/60^{\circ}/-60^{\circ}]_s$
$[75^{\circ}/-75^{\circ}/75^{\circ}/-75^{\circ}]_s$
$[90^{\circ}]_{8s}$

The total thickness of the carbon fibre-reinforced composite parts is  $8 \times 0.2$  mm, the thickness of each layer is 0.2 mm and the adhesive thickness is 0.2 mm (t). The length of the composite parts was 62.5 mm (L) and adherent lengths were respectively 10mm, 15 mm, 20 mm ( $L_1$ ).

**Figure 1.** Composite parts joined with embedded double-lap adhesive joint



**Figure 2.** Tensile stress–strain curve of DP 410 adhesive (Sülü et. al, 2015; Sulu and Temiz, 2018)



**Figure 3.** Boundary condition and mesh details

In the working, composite parts connected with double-lap adhesive joint subjected to tensile load were simulated by FEM. Three-dimensional non-linear FEM was generated during the analysis of composite parts joined using double-adhesive joint. In the ANSYS, SOLID186, isoperimetric quadrangular elements with 20 nodes, were used. The SOLID186 element is defined by twenty nodes with three degrees of freedom in each node for translation in the nodal all directions. In Figure 3, the joint configuration, boundary conditions and mesh details discussed in this study were shown. The first end of the composite pieces joined with the double-adhesive joint is fixed in the nodal all directions and the other end in the nodal y-direction. Composite parts bonded with the embedded double-lap adhesive joint were subjected to tensile load and stress analyses were carried out, and stress distributions for all the layers of the composite parts were calculated by taking into consideration Von-Mises failure criteria for adhesives and Tsai-wu failure criteria for composites (Sülü et. al, 2015; Sulu and Temiz, 2018; Ozel et. al, 2014; Sülü, 2017; Sülü, 2016)



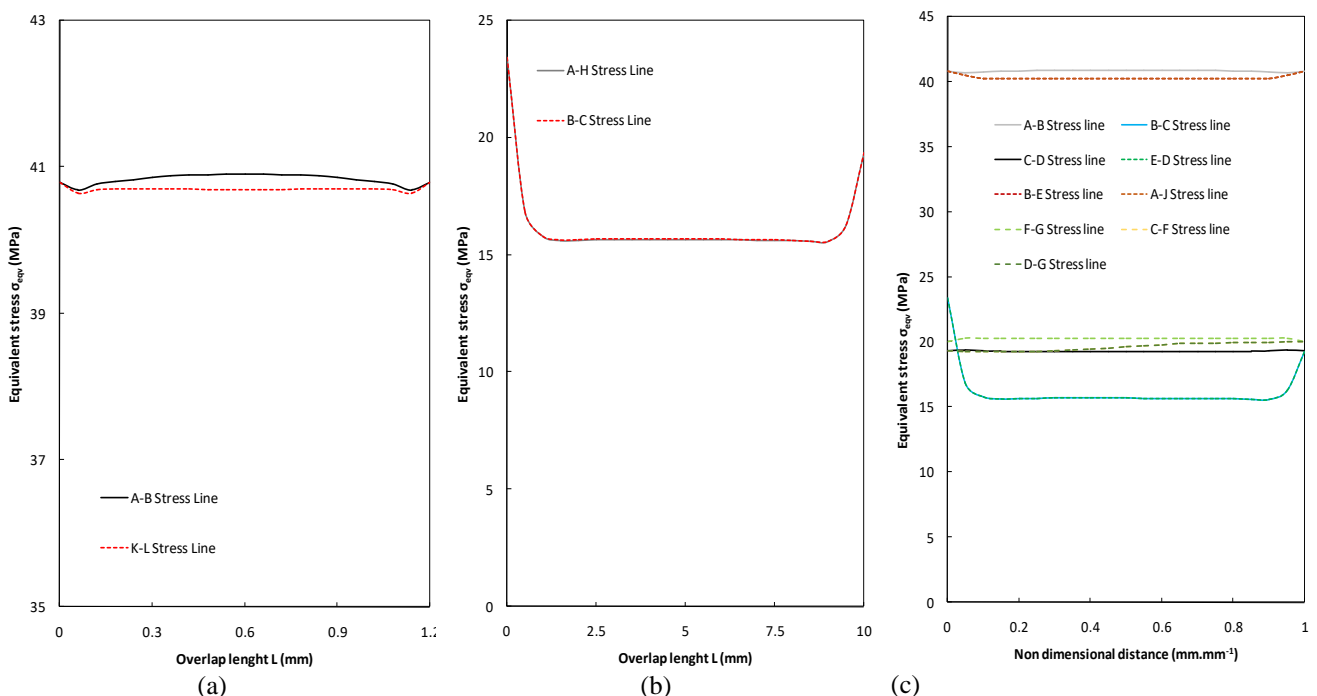
## RESULTS AND DISCUSSION

### Effect of Adhesive Dimensional and Orientation Angles on Stress Distribution

The stress distributions of composite parts bonded with the embedded double lap adhesive joint under tensile load were compared for 15 mm overlap length and for  $[0^0]_{8s}$ ,  $[15^0/-15^0/15^0/-15^0]_s$ ,  $[30^0/-30^0/30^0/-30^0]_s$ ,  $[45^0/-45^0/45^0/-45^0]_s$ ,  $[60^0/-60^0/60^0/-60^0]_s$ ,  $[75^0/-75^0/75^0/-75^0]_s$ ,  $[90^0]_{8s}$  orientation angles were analyzed. On the bonding surfaces, there were several bonding lines in the bonding zone of the joint, with the embedded double lap adhesive joint (see Figure 1). As shown in Figure 4, von Mises stress distributions along some bonded-lines were compared and stress on A-B was greater than K-L. Also, the stresses on A-H and B-C were very close. In this case, the stress lines to be examined were determined. Stress distributions of each edge bond line in the determined region were different. So, bond line stresses where stresses are maximum and critical are examined as shown in Figure 4 (c). The stress of von-Mises equivalent in the A-B ligament line was maximum. Therefore, in this study, all stress distributions plotted were for the A-B ligament line in the adhesive region.

Stress distributions under the tensile load of the joint are given in Figures 5 and 6. With the embedded double lap adhesive joint, the joint tension is generally higher in the A-B line. This was because the A-B line was exposed directly to high load and the load-bearing capacity of the orientation angles was better due to the high strain at failure, which enables the applied load to be transferred to a wider area of the over-lap and the joint to be stronger.

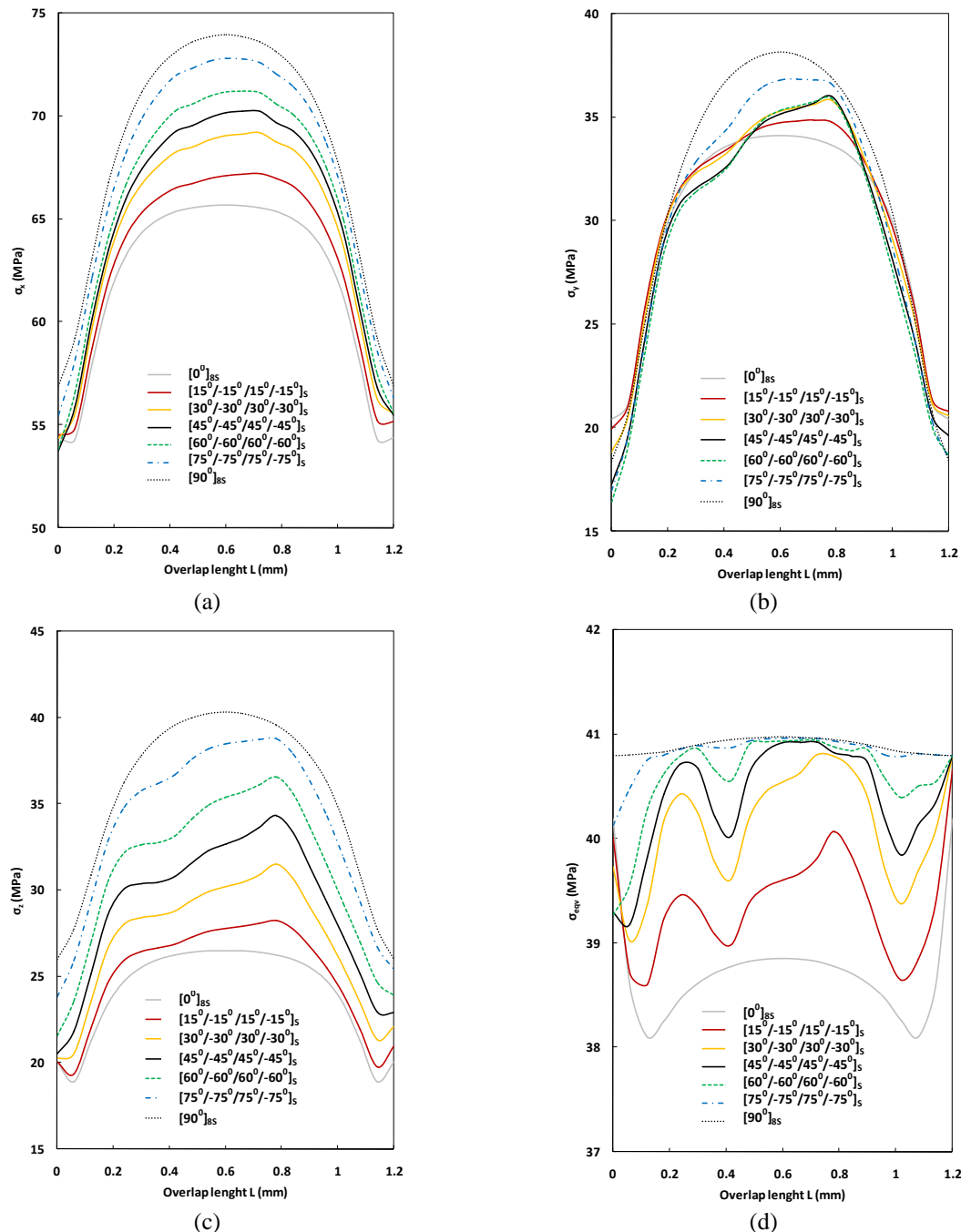
Stresses in all directions, the von-Mises stresses and shear stresses on the adhesive were numerically obtained using tensile loads. Figures 5 and 6, the stresses obtained on the adhesives as a result of bonding the composite parts to the adhesive can be seen.



**Figure 4.** The von-Mises tensile is distributed along the different tensile line (shown in Figure 1: adhesive region compared to 20 mm patch length and  $[90^0]_{8s}$ )

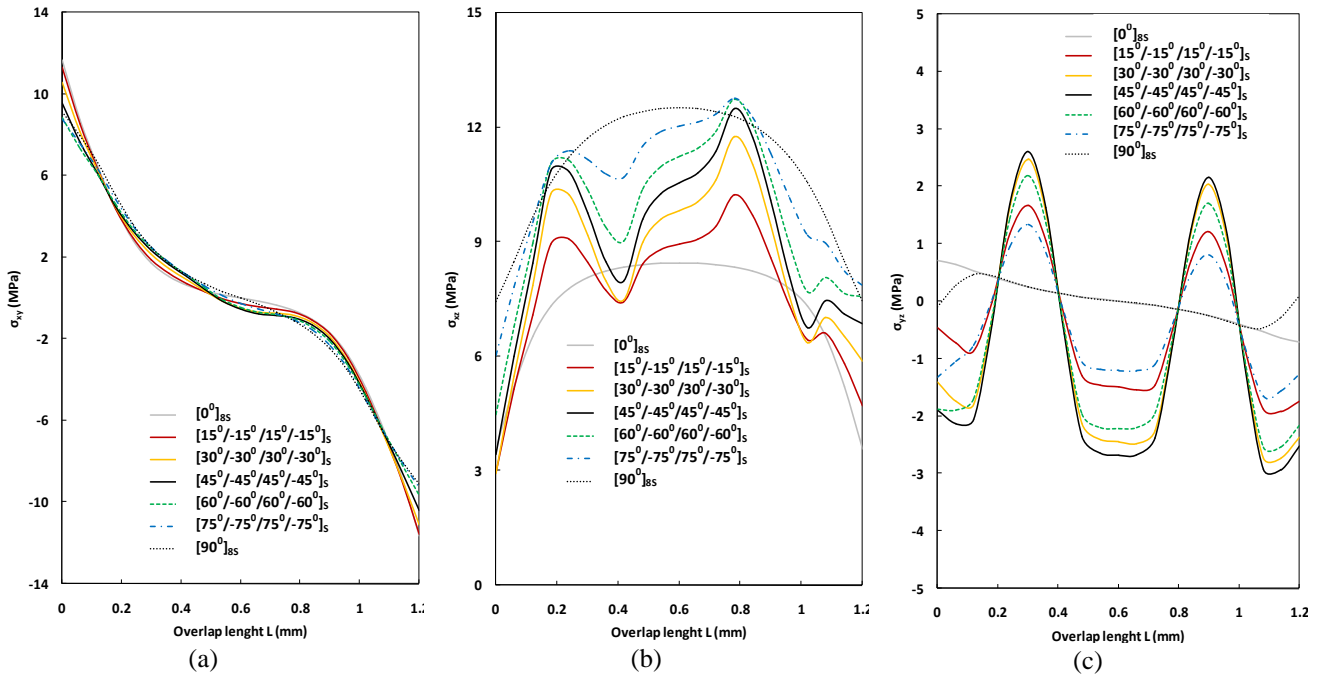
The effects of the orientation angles on the adhesive layers are shown in Figure 5. It can be seen in the figures that the highest stresses subjected to the tensile load at the ends of the adhesive zone are those occurring in the line A-B. In general, it was observed that maximum  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  and  $\sigma_z$  on adhesive

layer were at composite parts with  $[90^0]_{8s}$  orientation angle adhesively joined. In the same way, the von-Mises stress was maximum at composite parts with  $[90^0]_{8s}$  orientation angle adhesively joined. However,  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  and the von-Mises stress on adhesive layer were minimum at composite parts with  $[0^0]_{8s}$  orientation angle adhesively joined. When the stresses were examined in general, it was observed that the stresses decreased from the ends part to the middle part on the adhesive zone.



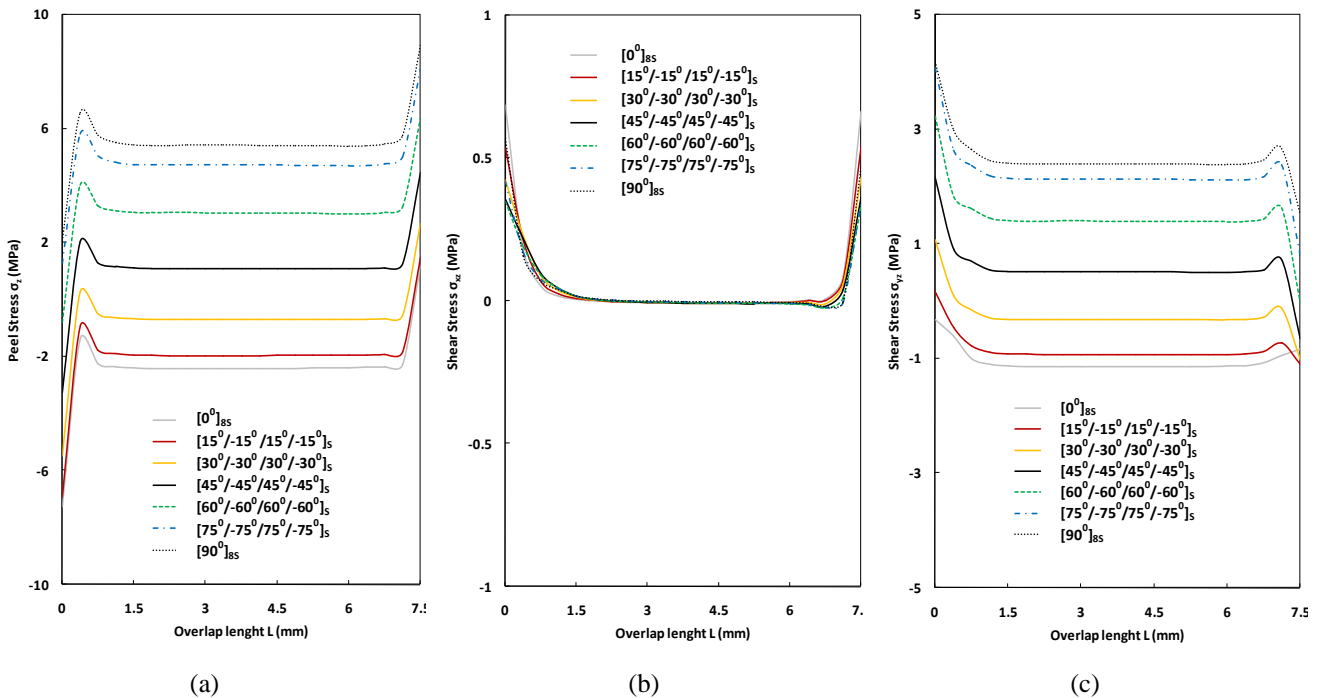
**Figure 5.** Stress distributions for a patch length of 15 mm relative to all orientations along the A-B stretch line on the adhesive, a)  $\sigma_x$ , b)  $\sigma_y$ , c)  $\sigma_z$ , d)  $\sigma_{eqv}$

In Figure 6, the effects on shear stresses of orientation angles were shown. In general, it was stated that maximum  $\sigma_{xy}$  on adhesive layer were composite parts with  $[0^0]_{8s}$  orientation angle joined adhesively, maximum  $\sigma_{xz}$  were at composite parts with  $[75^0/-75^0/75^0/-75^0]_s$  orientation angle joined and maximum  $\sigma_{yz}$  were at composite parts with  $[45^0/-45^0/45^0/-45^0]_s$  orientation angle adhesively joined

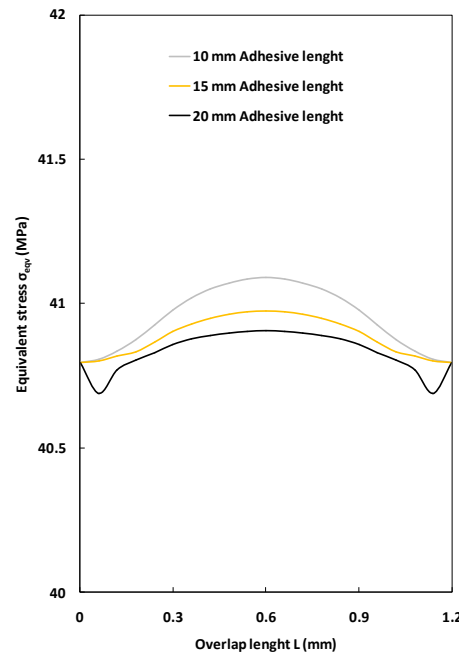


**Figure 6.** Shear stress for a patch length of 15 mm relative to all orientations along the A-B stretch line on the adhesive, a)  $\sigma_{xy}$ , b)  $\sigma_{xz}$ , c)  $\sigma_{yz}$

As shown in Figure 7, for 15 mm adhesive length, the peel and shear stresses distributions at B-C line were calculated for all orientation angles. The peel and shear  $\sigma_{yz}$  stress distributions for  $[90^0]_{8S}$  were greater than others. In the other hand, for  $[0^0]_{8S}$  orientation angle, these stresses were minimum. Moreover, although shear  $\sigma_{xz}$  stress distributions for  $[0^0]_{8S}$  were greater than others, it was minimum for  $[60^0/-60^0/60^0/-60^0]_S$  orientation angle.



**Figure 7.** For 15 mm of adherent length, comparison of peel and shear stress distributions for all orientation angles along B-C on adhesive region, a) Peel stress  $\sigma_z$ , b) Shear stress  $\sigma_{xz}$ , c) Shear stress  $\sigma_{yz}$



**Figure 8.** Comparison of the von-Mises stress distributions for the different over-lap length (shown in Figure 1) on adhesive region for  $[90^0]_{8s}$

In Figure 8, the von-Mises stress distributions were plotted for different over-lap lengths with  $[90^0]_{8s}$  orientation angle. For 10 mm adhesive length, the von-Mises stress distribution was greater than others. The stress distribution for 20 mm adhesive length was smaller than others. Then, it could say that adhesive length was an important parameter for this study.

### The Effect of Orientation Angles and Adhesive Size on Failure Load

In Table 4, the effects of the failure loads of the composite parts combined with the embedded double lap adhesive joint for different parameters were shown. The strain-stress behavior for the adhesives was shown in Figure 2. The ultimate strain ( $\epsilon^*$ ) given in Table 2 was used to predict the failure load for the adhesive. The equivalent strain ( $\epsilon_{eqv}$ ) and stress ( $\sigma_{eqv}$ ) were obtained using the von-Mises yield criterion and it was assumed that the failure occurred when the equivalent strain ( $\epsilon_{eqv}$ ) calculated at any point of the adhesive layer reached the ultimate strain. A solution in FEA considering nonlinear material behavior was reached by dividing the total load in steps to track the equilibrium paths and iterating to a converged solution at each load increment. Hence, a load of  $0.5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  per  $\text{mm}^2$  area was applied at each load step for all joint types. The remaining load was then applied in the last step (Sulu and Temiz, 2018; Sülü, 2017; Sülü, 2016; Temiz, 2006).

The von-Mises stresses, stresses in all direction, shear stresses and peel stress on adhesive were numerically calculated using failure load. The stresses on all elements of bonding interfaces in Figure 4(c) were obtained at failure loads, and the highest stress distributions on the bonding lines occurred on the A-B line. During the studies, this was the reason for examining stresses on this line.

When Table 4 was examined, the failure loads of all bonded points with a 20 mm adhesive length were greater than the others. The maximum predicted failure loads of the composite parts bonded with the embedded double-wound adhesive joint were composite parts with orientation angles of  $[90^0]_{8s}$  for all adhesive lengths. The minimum predicted failure loads were composite parts with  $[0^0]_{8s}$  orientation angles at all adhesive lengths. In all adhesive lengths, composite parts with  $[30^0/-30^0/30^0/-30^0]_s$ ,  $[45^0/-$

$45^0/45^0/-45^0]_S$ ,  $[60^0/-60^0/60^0/-60^0]_S$  orientation angles had the same failure loads. But, they didn't have the same stress distributions. When adhesive region expanded, failure load increased.

**Table 4.** Results of numerical analysis for double-lap joint, in case of using DP 410

Specimen No.	Adhesive length $L_1$ and width $W$ (mm)	Orientation angles	Failure Load $F$ (N)
1	10	$[0^0]_{8S}$	7744.0
2		$[15^0/-15^0/15^0/-15^0]_S$	7872.0
3		$[30^0/-30^0/30^0/-30^0]_S$	7808.0
4		$[45^0/-45^0/45^0/-45^0]_S$	7808.0
5		$[60^0/-60^0/60^0/-60^0]_S$	7808.0
6		$[75^0/-75^0/75^0/-75^0]_S$	7872.0
7		$[90^0]_{8S}$	8064.0
8	15	$[0^0]_{8S}$	11520.0
9		$[15^0/-15^0/15^0/-15^0]_S$	11712.0
10		$[30^0/-30^0/30^0/-30^0]_S$	11904.0
11		$[45^0/-45^0/45^0/-45^0]_S$	11904.0
12		$[60^0/-60^0/60^0/-60^0]_S$	11904.0
13		$[75^0/-75^0/75^0/-75^0]_S$	12096.0
14		$[90^0]_{8S}$	12288.0
15	20	$[0^0]_{8S}$	15232.0
16		$[15^0/-15^0/15^0/-15^0]_S$	15360.0
17		$[30^0/-30^0/30^0/-30^0]_S$	15872.0
18		$[45^0/-45^0/45^0/-45^0]_S$	15872.0
19		$[60^0/-60^0/60^0/-60^0]_S$	16000.0
20		$[75^0/-75^0/75^0/-75^0]_S$	16128.0
21		$[90^0]_{8S}$	16384.0

## CONCLUSIONS

In this study, composite parts connected with buried double-lap adhesive joint subjected to tensile load were examined using finite element method. The results are as follows:

- The stresses of the bond line A-B are greatest.
- The effects of different adhesion lengths and different orientation angles were investigated and the breakdown loads of all joints connected with a 20 mm adhesive length were greater than those shown in Table 4.
- As shown in Table 4, the maximum predicted failure loads of the bonding with the embedded double lap adhesive joint were obtained and composite parts with  $[90^0]_{8S}$  were higher failure loads than others.
- $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  and the von-Mises stresses were maximum on adhesive layer for  $[90^0]_{8S}$  orientation angle, as shown in the Figures 5a to 5d.
- As shown in the Figures 6a to 6c,  $\sigma_{xy}$  on adhesive layer were maximum when composite parts with  $[0^0]_{8S}$  orientation angle were joined by using adhesive,  $\sigma_{xz}$  were maximum when composite parts with  $[75^0/-75^0/75^0/-75^0]_S$  orientation angle are joined and  $\sigma_{yz}$  were maximum when composite parts with  $[45^0/-45^0/45^0/-45^0]_S$  orientation angle were joined.
- In the B-C bond line, the peel and shear  $\sigma_{yz}$  stress distributions for  $[90^0]_{8S}$  were greater than others. The shear  $\sigma_{xz}$  stress distributions for  $[0^0]_{8S}$  were greater than others.
- Generally, it could be said that  $[0^0]_{8S}$ ,  $[90^0]_{8S}$  orientation angles and all adhesive length were the most effective parameters.
- In general, the failures occurred in the adhesive region.



## REFERENCES

- Abdi H, Papadopoulos J, Nayeb-Hashemi H, Vaziri A, 2017. Enhanced elastic-foundation analysis of balanced single lap adhesive joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 72: 80–91.
- Stein N, Mardani H, Becker W, 2016. An efficient analysis model for functionally graded adhesive single lap joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 70: 117–125.
- Guin W E, Wang J, 2016. Theoretical model of adhesively bonded single lap joints with functionally graded adherents. *Engineering Structures*, 124: 316–332.
- Ribeiro T E A, Campilho R D S G, da Silva L FM, Goglio L, 2016. Damage analysis of composite–aluminium adhesively-bonded single-lap joints. *Composite Structures*, 136: 25–33.
- Sülü İsmail Yasin, Şahinaslan Apdulmutalip, 2016. Experimental failure testing and repair of internal pressurized composite pipes using different fracture models. *Materials Testing*, 58- 9: 788-793.
- Sülü İsmail Yasin, 2017. Mechanical behavior of internal pressurized composite pipes jointed with embedded tubular sleeves. *Materials Testing*, 59-3: 272-277.
- Tang J H, Sridhar I, Srikanth N, 2013. Static and fatigue failure analysis of adhesively bonded thick composite single lap joints. *Composites Science and Technology*, 86: 18–25.
- Kim K S, Yi Y M, Cho G R, Kim C G, 2008. Failure prediction and strength improvement of uni-directional composite single lap bonded joints. *Composite Structures*, 82: 513–520.
- Katnam K B, Comer A J, Stanley W F, Buggy M, Ellingboe A R, Young T M, 2011. Characterising prepreg and non-crimp-fabric composite single lap bonded joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 31: 679–686.
- Khalili S M R, Jafarkarimi M H, Abdollahi M A, 2009. Creep analysis of fibre reinforced adhesives in single lap joints—Experimental study. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 29: 656–661.
- Ariaee S, Tutunchi A, Kianvash A, Entezami A A, 2014. Modeling and optimization of mechanical behavior of bonded composite–steel single lap joints by response surface methodology. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 54: 30–39.
- Reis P N B, Antunes F J V, Ferreira J A M, 2005. Influence of superposition length on mechanical resistance of single-lap adhesive joints. *Composite Structures*, 67: 125–133.
- Fawzia Sabrina, Al-Mahaidi Riadh , Zhao Xiao-Ling, 2006. Experimental and finite element analysis of a double strap joint between steel plates and normal modulus CFRP. *Composite Structures*, 75: 156–162.
- Fawzia Sabrina, Zhao Xiao-Ling, Al-Mahaidi Riadh, 2010. Bond–slip models for double strap joints strengthened by CFRP. *Composite Structures*, 92: 2137–2145.
- Nguyen Tien-Cuong, Bai Yu, Zhao Xiao-Ling, Al-Mahaidi Riadh, 2011. Mechanical characterization of steel/CFRP double strap joints at elevated temperatures. *Composite Structures*, 93: 1604–1612.
- Akpınar Salih, 2013. Effects of laminate carbon/epoxy composite patches on the strength of double-strap adhesive joints: Experimental and numerical analysis. *Materials and Design*, 51: 501–512.
- Lee H K, Pyo S H, Kim B R, 2009. On joint strengths, peel stresses and failure modes in adhesively bonded double-strap and supported single-lap GFRP joints. *Composite Structures*, 87: 44–54.
- Adin Hamit, Turgut Aydın , 2013. The Effects of Width on the Strength of Adhesively Bonded Z Joints Subjected to Tensile Loads. *The Journal of Adhesion*, 89:1–18.
- Adin Hamit, Temiz Şemsettin, 2014. Experimental and Numerical Strength Analysis of Double Lap Joints Subjected to Tensile Loads. *Materials Testing*, 56- 2: 160-168.

- Temiz Semsettin, Sülü İsmail Yasin, Adin Hamit, 2015. Behaviour Of Bi-Adhesive in Double-Strap Joint With Embedded Patch Subjected to Bending. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 45-3: 83–96
- Adin Hamit, 2017. Effect of overlap length and scarf angle on the mechanical properties of different adhesive joints subjected to tensile loads. *Materials Testing*, 59-6: 536-546.
- Adin Hamit, 2012. The effect of angle on the strain of scarf lap joints subjected to tensile loads. *Applied Mathematical Modeling*, 36-7: 2858-2867.
- Salih A, Aydin M D, 2014. 3-D non-linear stress analysis on the adhesively bonded composite joint under bending moment. *International Journal of Mechanical Sciences*, 81: 149–157.
- Daniel I M, Abot J L, 2000. Fabrication testing and analysis of composite sandwich beams. *Composites Science and Technology*, 60: 2455–2463.
- Camponeschi E T, 1990. Compression Response of Thick-Section Composite Materials. Report DTRC-SME-90/60, David Taylor Research Center, Annapolis, USA.
- Sülü İ Y, Temiz Ş, Aydin M D, 2015. Layer effects of multi-layered face to face adhesively bonded composite pipes subjected to internal pressure. *Academic Journal of Science*, 04: No. 3, 195–202.
- Sulu İsmail Yasin, Temiz Semsettin, 2018. Failure and stress analysis of internal pressurized composite pipes joined with sleeves. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32:8, 816-832.
- Ozel A, Yazici B, Akpınar S, Aydin M D, Temiz Ş, 2014. A study on the strength of adhesively bonded joints with different adherends. *Composites Part B: Engineering*, 62: 167 – 174.
- Sülü İsmail Yasin, 2017. Mechanical behavior of internal pressurized composite pipes jointed with embedded tubular sleeves. *Materials Testing*, 59-3: pages 272-277.
- Sülü İsmail Yasin, 2016. Stress Analysis of Multi-Layered Hybrid Composite Pipes Subjected to Internal Pressure. *International Journal of Engineering & Applied Sciences*, Vol.8- Issue 4: 87-98.
- Temiz S, 2006. Application of bi-adhesive in double-strap joints subjected to bending moment. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20: 1547–1560.

## Effect of Using Fins on Cell Temperature at Air-Based PVT

Ahmet Numan ÖZAKIN<sup>1</sup>, Ferhat KAYA<sup>2\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, the effect of addition of fins in air-based PVT system on cell temperature investigated. Experimental tests were performed with frequent and sparse fins configurations and also empty(non-finned) state. Also, thermal camera images of cells were investigated and compared to images obtained by Fluent Ansys. Cell temperatures for all status of both polycrystal and monocrystal panel decreased between 8-20 °C. Panel surface was observed to have a uniform temperature distribution. Finally, temperature distribution images obtained with ANSYS Fluent were found to be quite compatible with thermal camera images.

**Keywords:** air-based PVT system, copper fins, cell temperature, Ansys Fluent, thermal camera

<sup>1</sup> Ahmet Numan ÖZAKIN (Orcid ID: 0000-0002-2083-8703), Atatürk University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Erzurum, Turkey

<sup>2</sup> Ferhat KAYA (Orcid ID: 0000-0002-8165-8300), Iğdır University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Iğdır, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ferhat KAYA, e-mail: ferhat.kaya@igdir.edu.tr

\* This work was produced from Ahmet Numan ÖZAKIN's Master's thesis.

## INTRODUCTION

Since solar energy is an energy source clean, inexhaustible and accessible to everyone, it has been observed there is an enormous increase in use of solar cells worldwide. Solar cells convert sunlight directly into electrical energy. While PV panels convert about 10-20% of solar radiation into electrical energy, 80-90% of energy convert into thermal energy called as waste heat, which causes an increase in panel temperature. Panel surface overheats in especially hot climatic zones and summer. This, not only reduces lifetime of panel as it causes thermal stress in PV module but also reduces electrical efficiency. Each 1 °C temperature increase above ideal operating temperature of panel leads to a reduction in conversion efficiency of up to 0.65%. Also, one of problems seen in PV systems is non-uniform temperature distribution on panel surface, which adversely affects panel efficiency (Tonui and Tripanagnostopoulos, 2008; Gang et al., 2011; Kumar and Rosen, 2011a; Saidur et al., 2012; Cuce et al., 2013; Dubey and Tay, 2013; Yang and Athienitis, 2014; Baloch et al., 2015; Yang et al., 2015; Bahaidarah et al., 2016; Al-Waeli et al., 2017; Chandel and Agarwal, 2017; Shukla et al., 2017; Omer and Zala, 2018; Fayaz et al., 2019; Bayrak et al., 2017; Lamnatou and Chemisana, 2017; Shukla et al., 2017; Kazemian et al., 2018; Özakin and Kaya, 2019).

In order to overcome these disadvantages, waste heat accumulated in panel must be removed. PVT systems are designed to increase efficiency by removing waste heat from PV panels and to use waste heat for useful purposes such as indoor heating, water heating, fruit or vegetable drying. Thereby, not only electricity is generated but also waste heat is utilized for various useful purposes. In addition, a uniform temperature distribution is obtained on surface of panel thanks to cooling process applied. Compared to two separate systems required to generate heat and electricity, PVTs not only require low cost and less space but also have a lower payback time. Air, water, nanofluids, and PCMs have been used as a refrigerant in many different studies to make waste heat accumulated in panels usable ((Dubey and Tiwari, 2008; Tonui and Tripanagnostopoulos, 2008; Kumar and Rosen, 2011a; Kumar et al., 2011b; Saidur et al., 2012; Yang and Athienitis, 2014; Yang and Athienitis, 2015; Bayrak et al., 2017; Chauhan et al., 2018; Kazemian et al., 2018; Özakin and Kaya, 2019; Wu et al., 2019; Fayaz et al., 2019). Water has higher heat capacity and thermal conductivity, so water-cooled PVT systems outperform other systems. PVTs can be classified with respect to glazed or unglazed, and single or double flow. Single-flows are classified as over or under plate, while double flows are classified as same direction or opposite direction (Kumar and Rosen, 2011b; Bayrak et al., 2017). Cell temperature for an ambient temperature of 20 °C, radiation of 800 W m<sup>-2</sup> and a wind speed of 1 m s<sup>-1</sup> is about 45 °C. This value is called nominal operating cell temperature, where ideal electrical efficiency of panel is obtained (Kaldellis et al., 2014). In addition, conversion efficiency values are obtained by PV panel manufacturers according to standard test conditions (STC) (1000 Wm<sup>-2</sup> solar radiation, 25 °C cell temperature and 1.5 air mass flow) (Kumar and Rosen, 2011a; Kumar and Rosen, 2011b; Gökmen et al., 2016; Bora et al, 2018; Venkateswari and Sreejith, 2019; Ceylan et al., 2019; Ustun et al., 2019; Ghosh et al., 2019). Solar cell temperature is can well above ideal due to seasonal and regional factors in outdoor ambience conditions.

Recently, many studies have been carried out to decrease surface temperature of PV panel. In a study conducted in S. Arabia, it was reported that while cell temperature as a result of use of PVT decreased from 71.2 °C to 45.1 °C in June, and its decreased from 48.3 °C to 36.4 °C in December (Baloch et al., 2015). As a result of water-cooling process applied to back of panel in S. Arabia, it was reported that efficiency increased by 9%, while cell temperature decreased by 20% (Bahaidarah et al., 2013). In study performed according to two different mass flow rates, thermal efficiency and electrical efficiency were observed to be 40.7% and 11.8% for monocrystal panel and 39.4% and 11.5% for

polycrystal panel, respectively (Dubey and Tay, 2013). In Kirkuk, Iraq, when airflow rate was increased from 0.024 to 0.057 m<sup>3</sup>/s, respectively, thermal and electrical efficiencies of air-cooled PVT increased by 20% and 44%, respectively (Omer and Zala, 2018). In a study conducted in Cyprus, it was stated that thermal efficiency of water-based PVT system was 49% and mean annual conversion efficiency increased from 2.8% to 7.7% (Kalogirou, 2001). Effect of fins use on thermal efficiency of air-cooled PVT system was investigated in Erzurum, Turkey, and it was explained that thermal efficiencies of polycrystal and monocrystal panels were 58% and 65% respectively (Özakin and Kaya, 2019). Thermodynamic analysis of PVT system was carried out in Mashhad, Iran using three different fluids (water, ethylene glycol (EG)/water mixture (50% by weight) and pure ethylene glycol). It was stated that total energy and exergy efficiencies of EG/water mixture were very close to pure water, and they were much higher than pure ethylene glycol (Kazemian et al., 2018). Building-integrated photovoltaic thermal (BIPV/T) systems are used on fairly large scale since last quarter-century. It was stated that thermal efficiency of air-based BIPV/T system installed on roof in Quebec, Canada, was 20% (Kaiser et al., 2014). In Montreal, Canada performance of single-inlet and two-inlet air-cooled BIPV/T system were examined and, it was that inferred thermal efficiency of two-inlet system was about 5% higher than single-inlet system (Yang and Athienitis, 2014; Yang and Athienitis, 2015).

There are many studies on PVT system. However, there are only a limited number of studies related to effect on cell temperature of fins used in air-cooled PVT systems. In this study, we were researched effect on cell temperature of using fins in air-cooling PVT system. Experiments were carried out according to empty, frequent and sparse fins configurations (three different configurations), and was analyzed effect on cell temperature. Furthermore, thermal camera images of the panel were investigated and compared to images obtained by Fluent Ansys program.

## MATERIALS AND METHODS

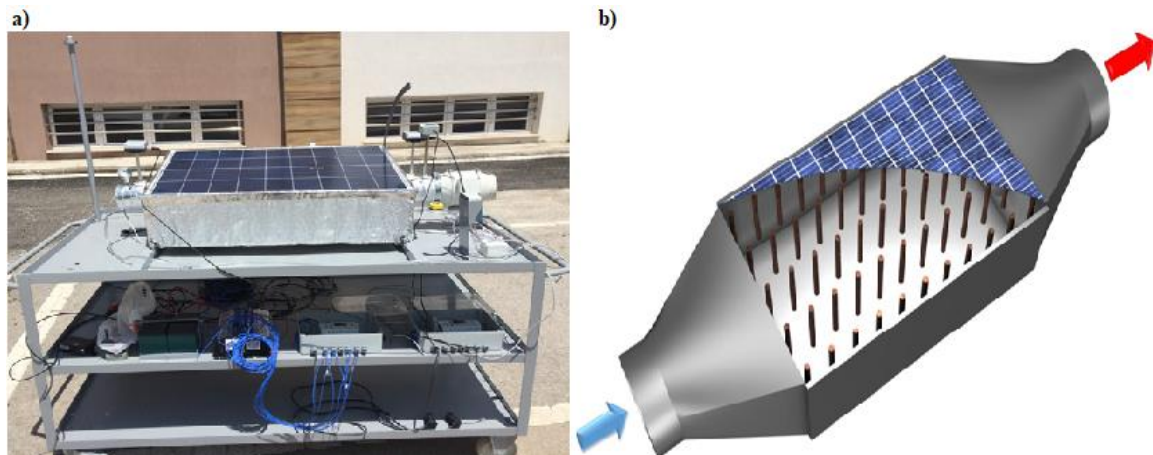
### Experimental Setup

Experimental setup shown in Figure 1.a consists of solar panels and measuring devices. Experiments were performed, in Erzurum, Turkey. Duct was produced, and it was placed back surface of panel. Air was circulated into duct via fan. Fins were used to extract more waste heat from the PVT system and to provide more efficient cooling. Both polycrystal and monocrystal panels were used during experiments and their technical characteristics were given in Table 1. Fins were made of copper and their physical properties were given in Table 2. S & P axial fan to blow air into duct was used. The inlet and outlet air temperature of duct was measured using NOVUS-RHT temperature meter. Cell temperature was measured using T type thermocouples (40% Ni, 60% Cu alloy). All measuring devices were calibrated and adjusted according to required intervals. Fan air velocity was measured by using an anemometer with hot-wire Testo 885-2 thermal camera was used to obtained panel surface images. Data were recorded with NOVUS data logger.

### Ansys Fluent Analysis

Heat and flow events within the cooling volume were analyzed with ANSYS Fluent program. Meshing module was created a solution network, then using the finite element method with FLUENT numerical solutions were produced and the results were shown in the figures. The outlet temperatures of the channel and fins temperatures were taken as the reference point. As shown in Figure 2, the results were converged after about 10 million mesh. We selected 11268753 as the optimal number of elements in our analysis. The digital network structure of the preferred model for the analysis is shown in Figure 3.





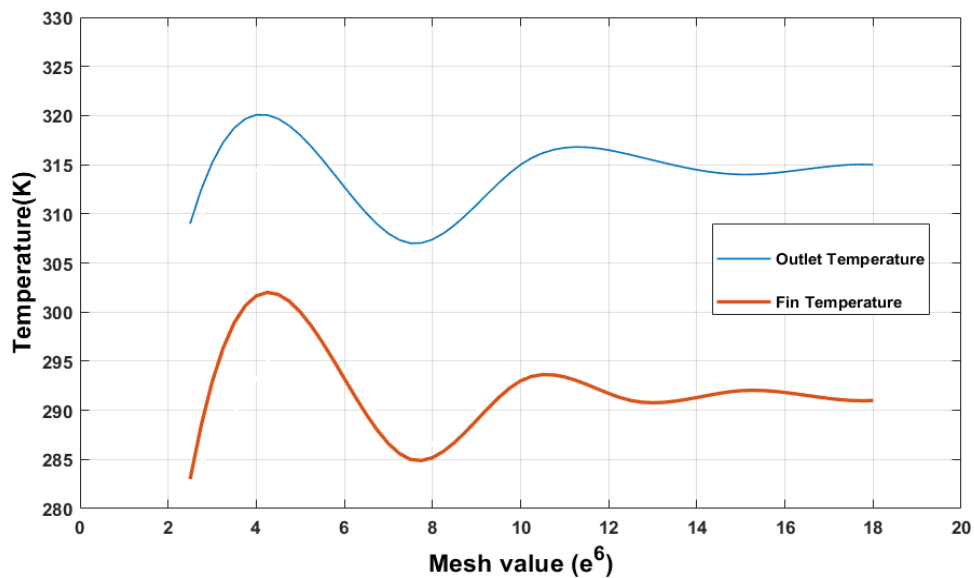
**Figure 1.** Experimental setup. (a) Mobile PVT system and measuring devices. (b) Air duct model for frequent fins configuration).

**Table 1.** Technical properties of panels.

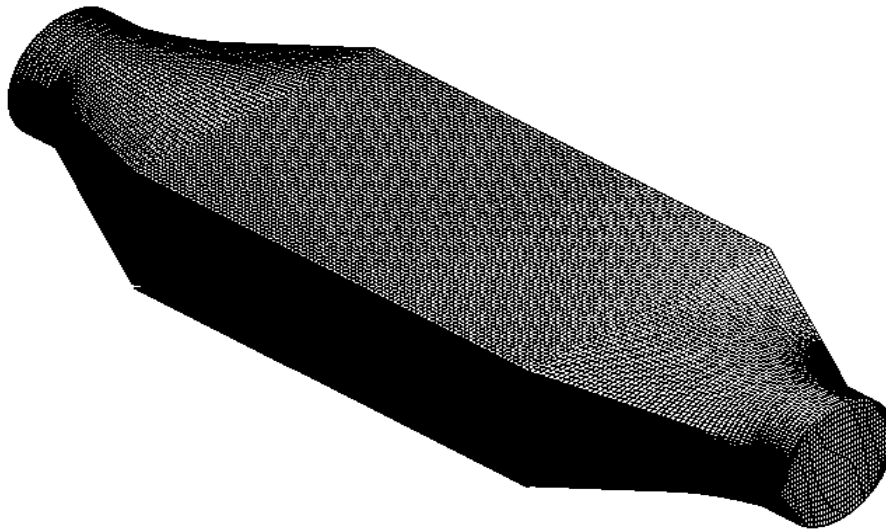
Type	Power(W)	Power Tol.(%)	$I_{max}$ (A)	$V_{max}$ (V)	$I_{sc}$ (A)	$V_{sc}$ (V)	Weight (kg)	Dimensions (mm)
Poly	100	Max 3	5.23	19.12	5.6	22.68	8	1005x668x35
Mono	100	Max 3	5.17	19.35	5.53	22.6	10	1195x545x36

**Table 2.** Physical properties of copper cylindrical fins.

Specific weight ( $kg\ d^{-1}\ m^{-3}$ )	Thermal cond. ( $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ )	Specific heat cap. ( $kcal\ kg^{-1}\ K^{-1}$ )	Resistivity ( $\mu\Omega$ )	Melting point ( $^{\circ}C$ )
8.9	336	0.092	1.71	1065-1085



**Figure 2.** Mesh validation for geometry model



**Figure.3.** The mesh structure of preferred model.

Three-dimensional panel geometry analysis was performed by ANSYS Fluent program according to the boundary conditions given in Table 3.

**Table 3.** Average surface temperatures and air velocities

V (m s <sup>-1</sup> )	Sparse, T (°C)	Frequent, T (°C)
5.1	44.92	45.15
5.4	45.4	46.5
5.7	46.4	47.4
6	47.12	48.1

## RESULTS AND DISCUSSION

In air-cooling PVT, effect of frequent and sparse configurations of fins made from copper material on cell temperature was investigated. For frequent and sparse configuration, 55 and 27 fins were used respectively. Experiments were carried out according to three different configurations and results were analyzed.

### Temperature Difference ( $\Delta T$ ) Between Inlet and Outlet of Cooling Duct

Experiments were carried out for non-fins, frequent and sparse fins configurations under outdoor operating conditions. Since air cooling applied into duct extracts a certain amount of heat from panel surface, temperature difference ( $\Delta T$ ) occurs between inlet and outlet of duct air. This means that a certain amount of waste heat is removed and the cell temperature is lowered by the cooling process. Figure 4 shows the variation of the  $\Delta T$  value with the airspeed of the fan for wingless, sparse and frequent vane conditions for both polycrystalline and monocrystalline panels. Figure 4 shows that the highest  $\Delta T$  value in both monocrystal and polycrystal panels belongs to the frequent fin configuration, then to sparse fins configuration and to empty state, respectively. This shows that both cooling process and addition of fins have been effective in removing waste heat from panel. Furthermore, frequent fin configuration is the

most efficient state in removing waste heat from panel. In addition, in previous our studies, it was observed that higher electrical, thermal and exergy efficiencies were obtained for frequent fin configuration (Özakin and Kaya, 2019, Özakin and Kaya, 2020).

In monocrystal panel, when the air velocity was increased from  $5.1 \text{ m s}^{-1}$  to  $6 \text{ m s}^{-1}$ , the change in  $\Delta T$  was observed that: is between  $0.85$ - $0.6 \text{ }^\circ\text{C}$  for the empty state; is between  $2.2$ - $1.85 \text{ }^\circ\text{C}$  for sparse fins condition; is between  $3.35$ - $3 \text{ }^\circ\text{C}$  for frequent fins. Similarly, in polycrystal panel, when the air velocity was increased from  $5.1 \text{ m s}^{-1}$  to  $6 \text{ m s}^{-1}$ , the change in  $\Delta T$  was observed that: is between  $0.75$ - $0.65 \text{ }^\circ\text{C}$  for the empty state; is between  $2.15$ - $1.85 \text{ }^\circ\text{C}$  for sparse fins condition; is between  $3.35$ - $3 \text{ }^\circ\text{C}$  for frequent fins.

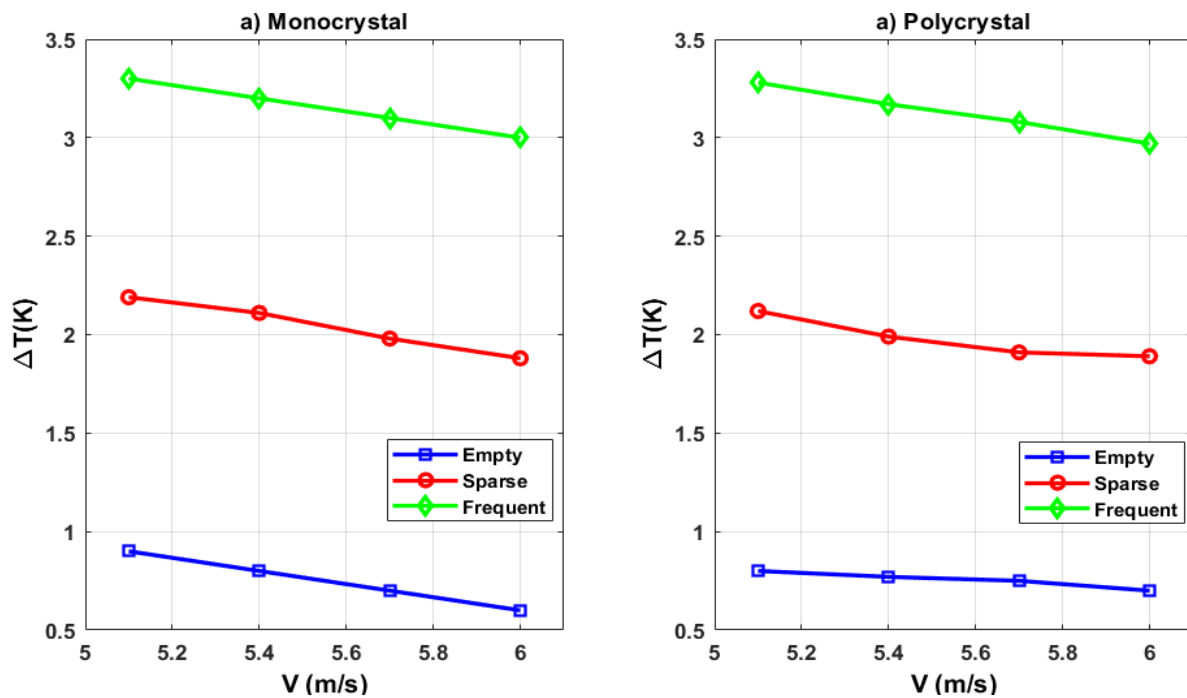


Figure 4. Variation of temperature difference between inlet and outlet of cooling channel according to air velocity.

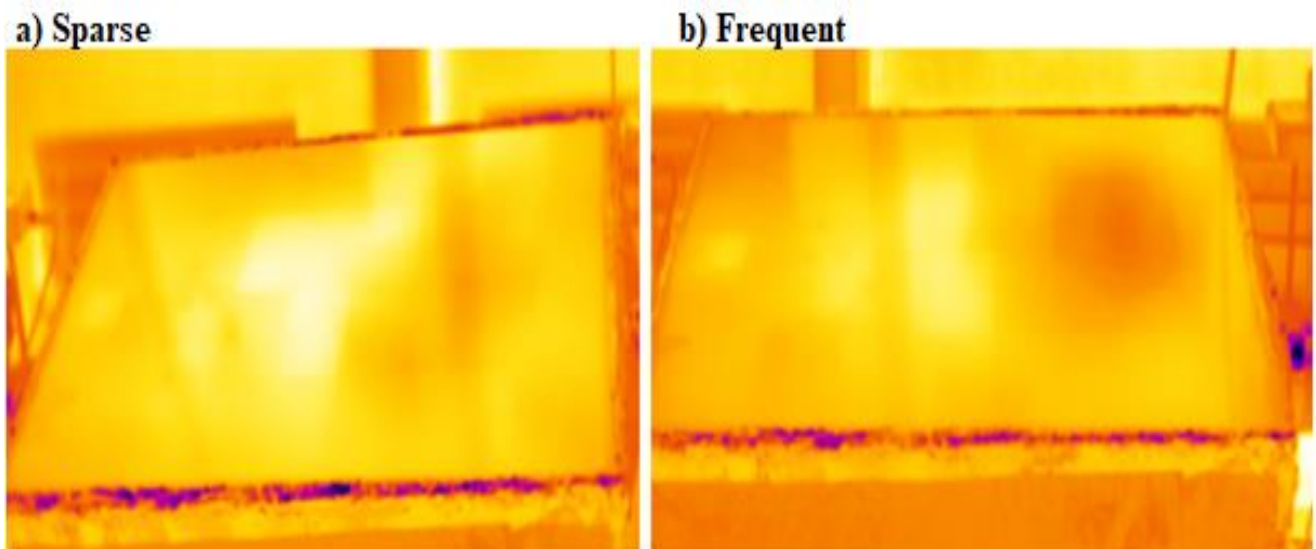
### Analysis of Cell Temperature

Experiments were carried out at 11.00-16.00 in July. It has been measured that outdoor temperature was  $29$ - $32 \text{ }^\circ\text{C}$ , cell temperature was  $63$ - $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , and irradiation amount was  $950$ - $1000 \text{ W m}^{-2}$  during experiments. Considering these ambient conditions, ideal operating temperature for panels is about  $47 \text{ }^\circ\text{C}$ . Table 4. shows temperature values of panel surface obtained for three different configurations. As seen from Table 4, It was observed cell temperatures for all three different configurations of both polycrystal and monocrystal panels were decreased between  $8$ - $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . In addition, cell temperatures of all three different configurations were found to be close to optimum operating temperature of cells. Kumar and Rosen (2011b) studied a double-pass air-cooled PVT system used fins and indicated that cell temperature dropped from  $88 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $66 \text{ }^\circ\text{C}$ . However, the  $66 \text{ }^\circ\text{C}$  temperature is well above the ideal operating temperature of the panel. As can be seen in Table 4, the surface temperature of both panels is very close to the ideal operating temperature for all configurations.

Table 4. Surface temperature values of both panels after air cooling process.

Polycrystal			Monocrystal		
Empty	Sparse	Frequent	Empty	Sparse	Frequent
47-49 °C	45-48 °C	45-47 °C	50-57 °C	47-54 °C	47-50 °C

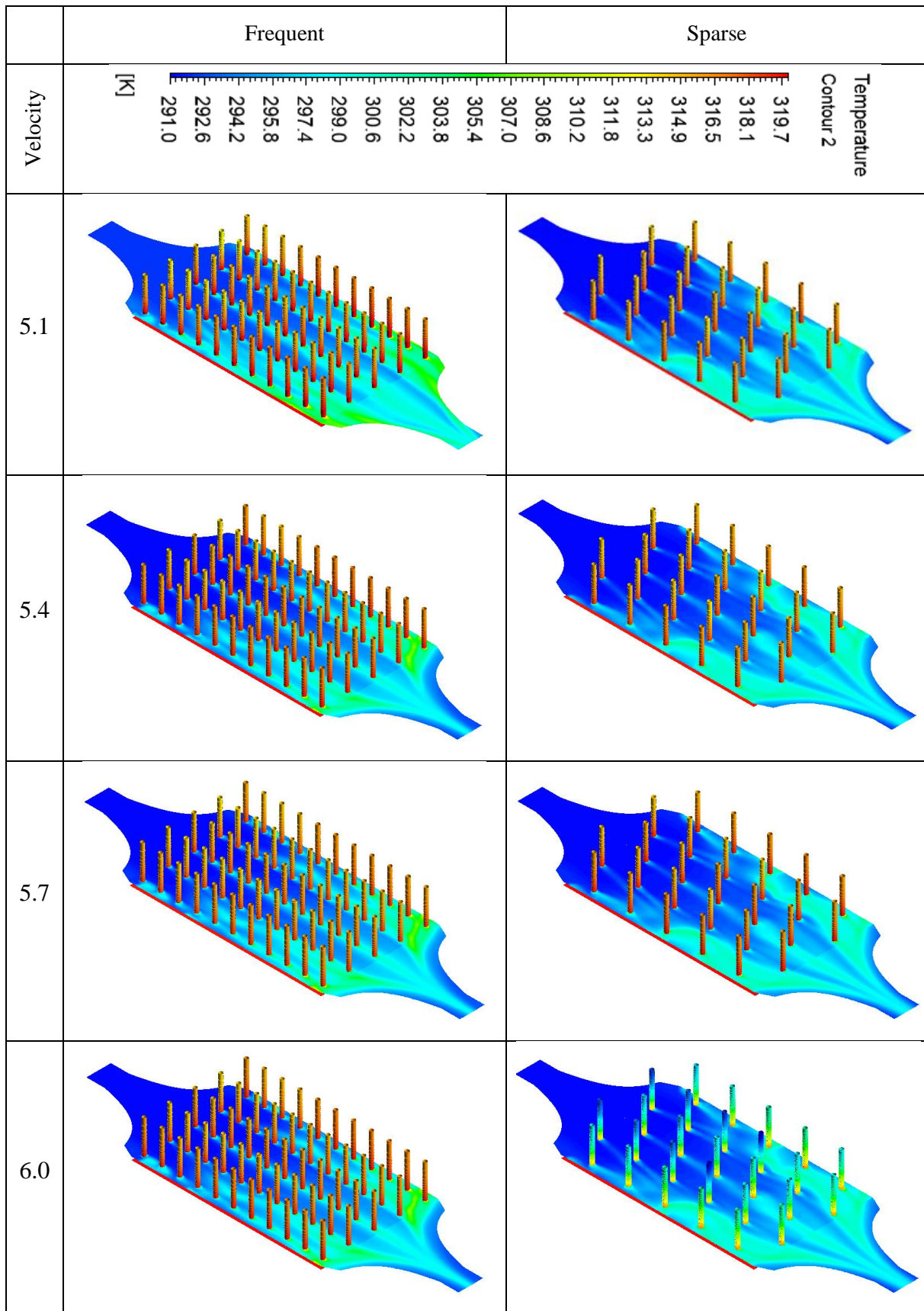
Figure 5 shows thermal camera image of polycrystal panel surface for sparse and frequent configurations. As seen from thermal camera images, panel surfaces have a uniform temperature distribution.



**Figure 5.** Thermal camera images of polycrystal panel surface. (a) Surface temperature for sparse configuration fins: 45-48 °C. b) Surface temperature for frequent configuration fins: 45-47 °C).

### ANSYS Fluent Analysis

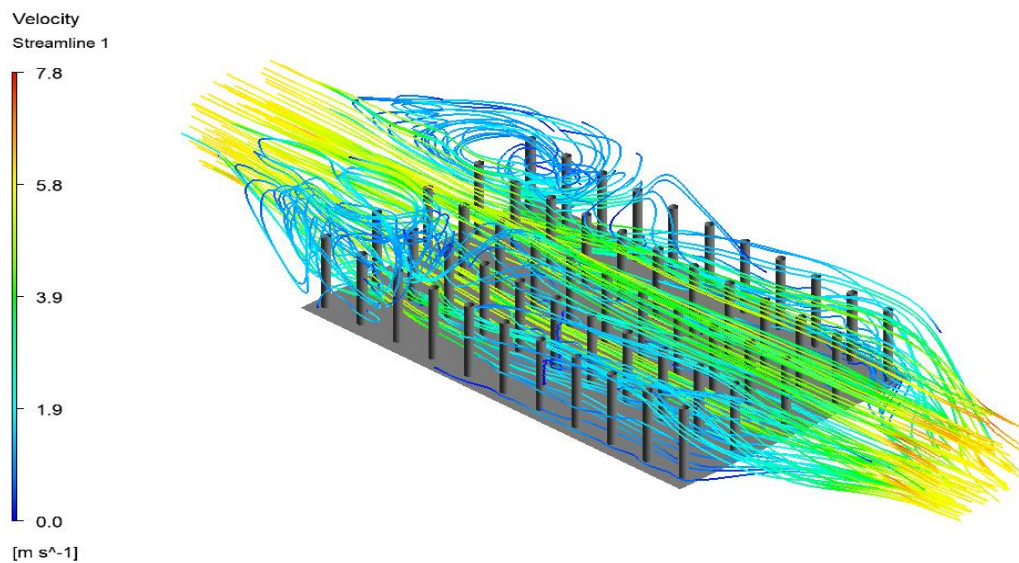
The temperature distributions in cooling duct for both sparse and frequent fin configurations of PVT system were examined with ANSYS Fluent for four different air velocities and images obtained were shown in Figure 6. Analyzes were performed for polycrystal panel. Figure 6 shows that a temperature gradient forms along each fin. While temperature values of fins are high at contact points to rear surface of panel, it is seen that it decreases gradually as it moves away from panel surface. This indicates that waste heat on panel surface is transferred to fins by conduction. Furthermore, temperature of fins at points of contact with rear surface of panel is about 320 K (47 °C). Although there is a certain temperature differing among cell temperature and contact points of fins, the cell temperature reduced to the ideal operating temperature thanks to cooling process. The results of ANSYS Fluent analysis are highly compatible with images obtained via thermal camera.



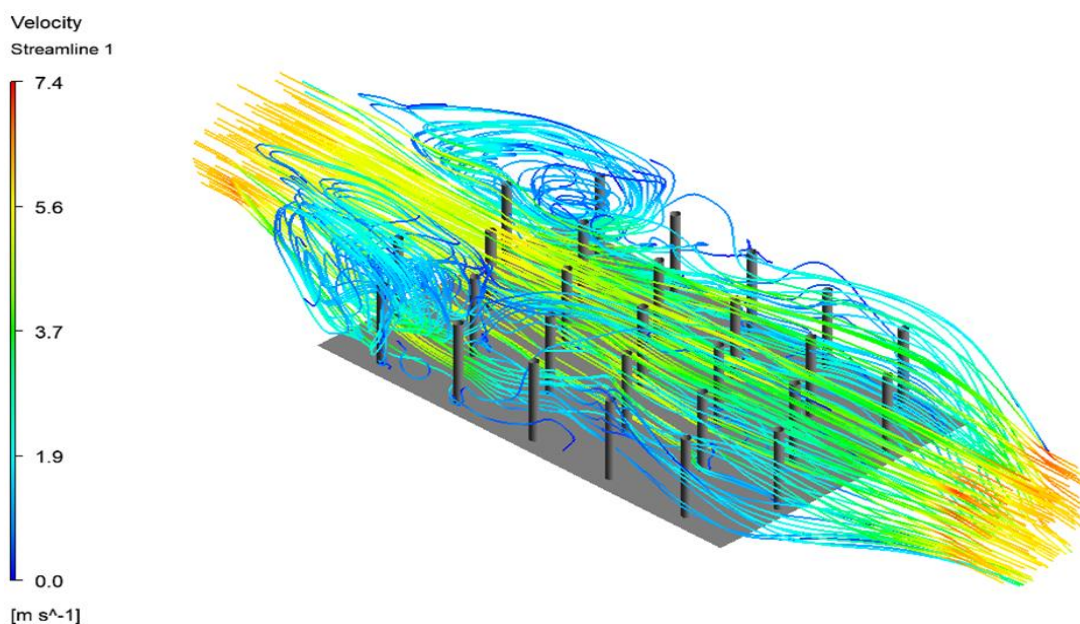
**Figure 6.** Temperature distributions for four different air velocity of both sparse and frequent fins configurations for polycrystal panel.



In addition, velocity distributions in cooling duct were analyzed. Figures 7-8 shows velocity contour obtained from ANSYS Fluent for sparse and frequent configurations. As shown in Figures 7-8, airspeed of fan is extremely low in areas close to fins. This occurs as a result of non-slip condition caused by both friction effect and viscous forces. In inlet and outlet regions of air duct and in regions between fins, it observed that airspeed of fan increased. In both configurations, the air velocity on both sides of the duct was extremely low. This situation shows that more careful attention should be paid to selection of fins location during cooling duct design. Fan airspeed of frequent fin configuration is relatively lower than fan airspeed of sparse fin configuration. This, because frequent configuration has a larger number of fins than sparse configuration, and friction and viscous effects caused by them. Laminar flow was observed in inlet-outlet regions of air duct and in regions between fins. Turbulent flow was observed in both right and left sides of region where airflow contacts fins.



**Figure 7.** The velocity contour of frequent fins configuration



**Figure 8.** The velocity contour of frequent fins configuration

## CONCLUSIONS

In this study, effect of using fins on surface temperature of panel at air-based PVT system was investigated. Experiments were made for empty, sparse and frequent fins configurations. In addition, images of panel surface obtained by thermal camera were investigated and compared to images obtained by Fluent Ansys. Results are offered below.

- A temperature difference ( $\Delta T$ ) occurred between the input and output of the cooling channel. When the air velocity was increased from  $5.1 \text{ m s}^{-1}$  to  $6 \text{ m s}^{-1}$ , in monocrystal panel,  $\Delta T$  value changed between  $0.85$  -  $0.6 \text{ }^\circ\text{C}$  for the empty state; it changed between  $2.2$  -  $1.85 \text{ }^\circ\text{C}$  for sparse fins condition; it changed between  $3.35$  -  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  for frequent fins. Similarly, in polycrystal panel, when the air velocity was increased from  $5.1 \text{ m s}^{-1}$  to  $6 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\Delta T$  value changed between  $0.75$  -  $0.65 \text{ }^\circ\text{C}$  for the empty state; it changed between  $2.15$  -  $1.85 \text{ }^\circ\text{C}$  for sparse fins condition; it changed between  $3.35$  -  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  for frequent fins.
- Cell temperatures for empty, sparse and frequent fin configuration of both polycrystal and monocrystal panel decreased between  $8$  -  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Thereby, it observed that the panel surface temperature for all configurations of both panels is extremely close to  $47 \text{ }^\circ\text{C}$ , which is the ideal operating temperature.
- As a result of cooling process applied according to images obtained from thermal camera images, uniform temperature distribution on panel surface was observed especially for frequent and sparse fin configurations of polycrystal panels.
- Temperature contour images obtained via ANSYS Fluent were an agreement with experimental results and thermal camera images.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors represent their gratitude to the financial support provided by Atatürk University Scientific Research Project Unit under the BAP/2015-147 numbered project.

## Nomenclature

cap	capacity	Ni	nickel
cond	conductivity	PCM	phase change material
Cu	copper	PV	photovoltaic
$^\circ\text{C}$	degrees Celsius	PVT	photovoltaic thermal
dm	decimeter	rpm	revolutions per minute
I	current (A)	s	second
$I_{\text{max}}$	maximum current (A)	sc	short circuit
$I_{\text{sc}}$	short circuit current (A)	Tol	tolerance
$V_{\text{sc}}$	short circuit voltage (V)	T	temperature
V	volt	Therm	thermal
K	Kelvin	V	volt (V), velocity ( $\text{ms}^{-1}$ )
Kcal	kilocalori	W	watt
kg	kilogram	<b>Greek letters</b>	temperature difference (K or $^\circ\text{C}$ )
m	meter, micro, maximum	$\Delta T$	micro ohm ( $10^{-6}$ ohm)
mm	millimeter	$\mu\Omega$	
max	maximum		

## REFERENCES

- Al-Waeli AHA, Sopian K, Kazem HA, Chaichan MT, 2017. Photovoltaic/Thermal (PV/T) systems: Status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **77**: p. 109-130.
- Bahaidarah HMS, Subhan, A, Gandhidasan P, Rehman S, 2013. Performance evaluation of a PV (photovoltaic) module by back surface water cooling for hot climatic conditions. *Energy*. **59**: p. 445-453.
- Bahaidarah HMS, Baloch AAB, Gandhidasan P, 2016. Uniform cooling of photovoltaic panels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **57**: p. 1520-1544.
- Baloch AAB., Bahaidarah HMS., Gandhidasan P, Al-Sulaiman FA, 2015. Experimental and numerical performance analysis of a converging channel heat exchanger for PV cooling. *Energy Conversion and Management*. **103**: p. 14-27.
- Bayrak F, Hamdeh NA, Alnefaie KA, Öztıp HF, 2017. A review on exergy analysis of solar electricity production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, . **74**: p. 755-770.
- Bora B, Kumar R, Sastry OS, Prasad B, Mondal S, 2018. Energy rating estimation of PV module technologies for different climatic conditions. *Solar Energy*. **174**: p. 901-911.
- Ceylan, İ, Yılmaz S, İnanç Ö, Ergün A, Gürel AE, Acar B, 2019. Determination of the heat transfer coefficient of PV panels. *Energy*. **175**: p. 978-985.
- Chandel SS, Agarwal T, 2017. Review of cooling techniques using phase change materials for enhancing efficiency of photovoltaic power systems. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. **73**: p. 1342-1351.
- Chauhan A, Tyagi V, Anand S, 2018. Futuristic approach for thermal management in solar PV/thermal systems with possible applications. *Energy Conversion and Management*. **163**: p. 314-354.
- Cuce E, Cuce PM, Bali T, 2013. An experimental analysis of illumination intensity and temperature dependency of photovoltaic cell parameters. *Applied Energy*, . **111**: p. 374-382.
- Dubey S, Tay AAO, 2013. Testing of two different types of photovoltaic–thermal (PVT) modules with heat flow pattern under tropical climatic conditions. *Energy for Sustainable Development*. **17**(1): p. 1-12.
- Dubey S, Tiwari GN, 2008. Thermal modeling of a combined system of photovoltaic thermal (PV/T) solar water heater. *Solar Energy*. **82**(7): p. 602-612.
- Fayaz H, Rahim NA, Hasanuzzaman M, 2019. A Rivai Numerical and outdoor real time experimental investigation of performance of PCM based PVT system. *Solar Energy*. **179**: p. 135-150.
- Gang P, Huide F, Tao Z, Jie J. 2011. A numerical and experimental study on a heat pipe PV/T system. *Solar Energy*. **85**(5): p. 911-921.
- Ghosh S, Yadav, VK, Mukherjee V, 2019. Impact of environmental factors on photovoltaic performance and their mitigation strategies—A holistic review. *Renewable Energy Focus*. **28**: p. 153-172.
- Gökmen N, Hu W, Hou P, Chen Z, Sera D, Spataru S, 2016. Investigation of wind speed cooling effect on PV panels in windy locations. *Renewable Energy*. **90**: p. 283-290.
- Kaiser AS, Zamora B, Mazón R, García JR, Vera F, 2014. Experimental study of cooling BIPV modules by forced convection in the air channel. *Applied Energy*. **135**: p. 88-97.
- Kaldellis JK, M Kapsali, Kavadias KA, 2014. Temperature and wind speed impact on the efficiency of PV installations. Experience obtained from outdoor measurements in Greece. *Renewable Energy*. **66**: p. 612-624.
- Kalogirou SA, 2001. Use of TRNSYS for modelling and simulation of a hybrid pv–thermal solar system for Cyprus. *Renewable Energy*. **23**(2): p. 247-260.
- Kazemian A, Hosseinzadeh M, Sardarabadi M, 2018. Effect of glass cover and working fluid on the performance of photovoltaic thermal (PVT) system: An experimental study. *Solar Energy*. **173**: p. 1002-1010.
- Kumar, R. Rosen MA, 2011a. A critical review of photovoltaic–thermal solar collectors for air heating. *Applied Energy*. **88**(11): p. 3603-3614.
- Kumar R, Rosen MA, 2011b. Performance evaluation of a double pass PV/T solar air heater with and without fins. *Applied Thermal Engineering*. **31**(8): p. 1402-1410.
- Lamnatou C, Chemisana D, 2017. Photovoltaic/thermal (PVT) systems: A review with emphasis on environmental issues. *Renewable Energy*. **105**: p. 270-287.
- Omer KA, Zala AM, 2018. Experimental investigation of PV/thermal collector with theoretical analysis. *Renewable Energy Focus*. **27**: p. 67-77.
- Özakin AN, Kaya F, 2019. Effect on the exergy of the PVT system of fins added to an air-cooled channel: A study on temperature and air velocity with ANSYS Fluent. *Solar Energy*. **184**: p. 561-569.
- Özakin AN, Kaya F, 2020. Experimental thermodynamic analysis of air-based PVT system using fins in different materials: Optimization of control parameters by Taguchi method and ANOVA. *Solar Energy*. **197**: p. 199-211.
- Saidur R, Jazi GB, Mekhlif S, Jameel M, 2012. Exergy analysis of solar energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **16**(1): p. 350-356.
- Shukla A, Kanta K, Sharma A, Biwole PH, 2017. Cooling methodologies of photovoltaic module for enhancing electrical efficiency: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **160**: p. 275-286.

- Tonui JK, Tripanagnostopoulos Y, 2008. Performance improvement of PV/T solar collectors with natural air flow operation. *Solar Energy*. **82**(1): p. 1-12.
- Ustun TS, Nakamura Y, Hashimoto J, Otani K, 2019. Performance analysis of PV panels based on different technologies after two years of outdoor exposure in Fukushima, Japan. *Renewable Energy*. **136**: p. 159-178.
- Venkateswari R, Sreejith S, 2019. Factors influencing the efficiency of photovoltaic system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **101**: p. 376-394.
- Wu SY, Wang T, Xiao L, Shen ZG, 2019. Effect of cooling channel position on heat transfer characteristics and thermoelectric performance of air-cooled PV/T system. *Solar Energy*. **180**: p. 489-500.
- Yang T, Athienitis AK, 2014. A study of design options for a building integrated photovoltaic/thermal (BIPV/T) system with glazed air collector and multiple inlets. *Solar Energy*. **104**: p. 82-92.
- Yang T, Athienitis AK, 2015. Experimental investigation of a two-inlet air-based building integrated photovoltaic/thermal (BIPV/T) system. *Applied Energy*. **159**: p. 70-79.

## Dizel Motorda Kullanılan Biodizel/Motorin Karışım Yakıtların Yanma, Performans ve Emisyon Parametrelerinin Deneysel ve Sayısal Araştırılması

İlker TEMİZER<sup>1</sup>, Bünyamin ESKİCİ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma, ayçiçek yağı metil ester ve dizel karışımlarının motor karakteristiklerini ve yanma analizlerini içermektedir. Deneysel çalışmalar tek silindirli dizel bir motorda yapılmıştır. Sayısal çalışma ise AVL-FIRE yazılımının ESE-Diesel kısmında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, karışım yakıtlar içerisinde en yüksek motor torku %10 ayçiçek yağı metil ester-%90 motorin (AYME10) çalışmasında elde edilmiştir. Bütün test yakıtları içerisinde en yüksek silindir içi basınç, %30 ayçiçek yağı metil ester-%70 motorin (AYME30) karışım çalışmada elde edilmiştir. Karışım içerisindeki biodizel oranının artmasıyla birlikte NOx emisyonları artarken, CO ve HC emisyonları ise azalmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Biodizel, yanma analizi, motor performans, egzoz emisyon

### Experimental and Numerical Investigation of Combustion, Performance and Exhaust Emission Parameters of Biodiesel / Diesel Mixture Fuels Used in a Diesel Engine

**ABSTRACT:** This study is include combustion analyzes and engine characteristics of sunflower oil methyl ester biodiesel and its diesel blends. Experimental studies were performed on a single cylinder diesel engine. Numerical operation was performed in ESE-Diesel part of AVL-FIRE software. When the results are examined, maximum engine torque for mixed fuels has obtained in 10% sunflower oil methyl ester-90% diesel (SOME10) study. Maximum cylinder pressure in all test fuels has obtained at 30% sunflower oil methyl ester-70% diesel (SOME30). With the increase in biodiesel ratio in the mixture, while NOx emissions increased, CO and HC emissions decreased.

**Keywords:** Biodiesel, combustion analysis, engine performance, exhaust emission

<sup>1</sup> İlker TEMİZER (Orcid ID: 0000-0003-1170-3898), Cumhuriyet Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

<sup>2</sup> Bünyamin ESKİCİ (Orcid ID: 0000-0001-5713-0840), Cumhuriyet Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İlker TEMİZER, e-mail: ilktemizer@gmail.com

\* Bu çalışma Bünyamin ESKİCİ'nin Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.



## GİRİŞ

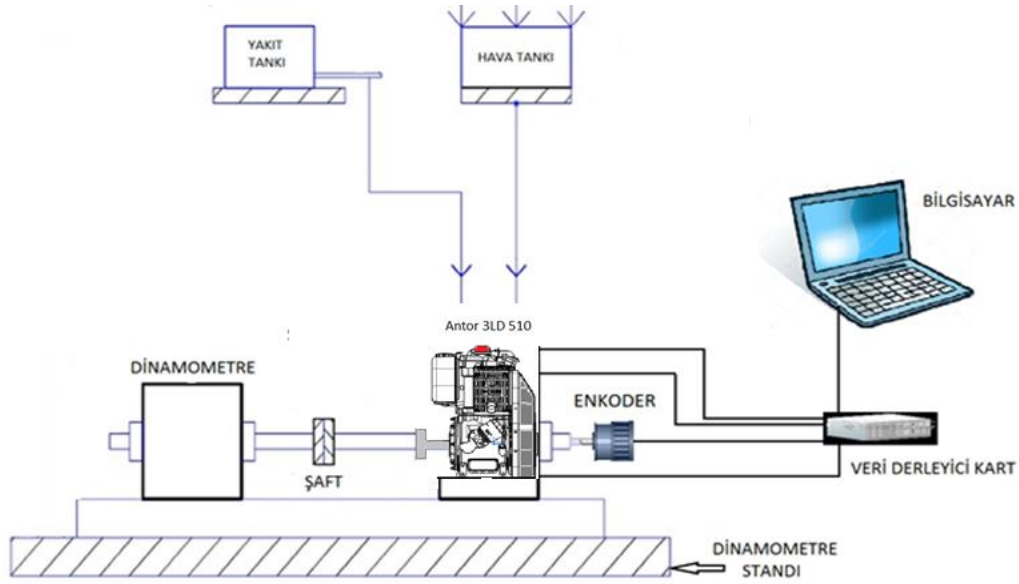
Biodizel yakıtlarının yenilenebilir olması, kimyasal yapılarında oksijen içermesi, motorlarda doğrudan kullanılabilir olması gibi birçok avantajı dizel motorlarda kullanımının önünü açmaktadır (Aldhaidhawi ve ark., 2017). Günümüzde birçok araştırmacı, biodizel yakıtlarının motor performans ve emisyonları üzerindeki etkisine odaklanmıştır (Lesnik ve ark., 2014; Sanli ve ark., 2015; Subhash ve Subramanian, 2015; Labeckas ve ark., 2014; Qi ve ark., 2010). Özellikle biodizel yakıtlarının oksijen içeriği yanma ve egzoz emisyon değerlerinin iyileşmesine neden olduğu görülmektedir (Ozener ve ark., 2014; An ve ark., 2013; Patel ve Sankhavara, 2017; Can, 2014; Şanlı ve ark., 2015). Petranovic ve ark. (2015) çalışmalarında, içten yanmalı motorlarda yanma sonu emisyonlarını öngörmek için AVL-FIRE yazılımı ile bir model geliştirmişlerdir (Zvonimir ve ark., 2016). Hassan ve ark. (2015) farklı yakıt kullanılan motorun performans ve emisyon tahmini için hesaplamalı akışkan dinamiği (CFD) yazılımı olan AVL Fire programını kullanmışlardır (Hassan ve ark., 2015). Aldhaidhawi ve ark. (2017) %20 biodizel ve %0-5 arasında hidrojen içeren bir karışımli çalışmayı, AVL kodlarını (HYDSIM ve BOOST 2013) kullanarak gerçekleştirmişlerdir (Aldhaidhawi ve ark., 2017). Payri ve ark. (2004), k-ε türbülans modeli ile oluşturulmuş ve çözüm için PISO (Pressure Implicit with Splitting of Operator) algoritmasının kullanıldığı çalışmalarında piston geometrisinin emme ve sıkıştırma zamanının başlangıcında akışı etkilediğini saptanmıştır (Payri ve ark., 2004). Biodizel yakıtlarının motorin yakıtına kıyasla sahip olduğu düşük kalorifik değer, motorlarda özgül yakıt tüketiminin artmasına neden olur (Dhar ve Agarwal., 2015; InWong ve ark., 2013; Temizer ve ark., 2018; Chiatti ve ark., 2016; Chiatti ve ark., 2014). Atık kızartma yağlarından elde edilen biodizel yakıtının motorlarda kullanımı ile yaklaşık %12 oranlarında daha az CO oluştuğu, bir başka çalışmada raporlanmıştır (Murillo ve ark., 2007). Birçok araştırmacı, biodizel yakıtlarının kullanımı ile HC emisyonlarında azalmaların olduğunu raporlamıştır (Kweon ve ark., 2003; Attia ve Hassaneen, 2016). Bir başka çalışmada, dizel yakıtına kıyasla biodizel yakıtlarının dizel motorlarda kullanımı ile daha yüksek silindir içi sıcaklık ve ısı salınım oranları elde edilmiştir (Ananthakumar ve Jayabal, 2017). Atık kızartma yağı metil esterinin kullanıldığı bir başka çalışmada ise biodizel karışımli yakıt motorda düşük ısı salınımları oluşturmuştur. Bunun temel nedeni olarak, biodizel karışımlarında tutuşma gecikmesi sürelerinin kısalması ve yakıtın yavaş yanması gösterilmektedir (SenthilKumar ve Loganathan, 2016). Farklı motor yüklerinin incelendiği bir başka çalışmada, biodizel yakıtı silindir içi gaz basıncında artışa, ısı salınım değerlerinde ise azalmaya neden olduğu vurgulanmıştır (Wei ve ark., 2017). Ayrıca literatür incelemesinde, yanma parametreleri üzerinde yakıtın setan sayısı, yoğunluğu ve viskozitesi gibi bazı özelliklerin oldukça önemli olduğu vurgulanmaktadır (Soloiu ve ark., 2015; Aydın ve Bayindir, 2010; Islam ve ark., 2015; Gopal ve Karupparaj, 2015).

Bu çalışmada, farklı oranlarda motorin yakıtına ilave edilen biodizel yakıtının motor performans, emisyon ve yanma analizi gerçekleştirilmiştir. Yanma analizleri hem deneysel hem de sayısal gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Deney motoru ve kullanılan yakıtların sayısal olarak modellenmesi ve deneysel verilere yakın sonuçların elde edilmesi bu çalışma için bir başarı ölçütüdür. Bu çalışma aynı zamanda, biodizel yakıtları gibi alternatif motor yakıtlarının da motorlarda sayısal olarak modellenmesi ve yanma yorumlarının daha da genişletilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, ayçiçek yağından elde edilen biodizel yakıtı ile referans kabul edilen motorin yakıtı kullanılmıştır. Biodizel yakıtı, Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde

sentezlenmiştir. Motor deneylerinde %100 Motorin (M100), hacimsel olarak %90 motorin-%10 ayçiçek yağı metil esteri (AYME10), %80 motorin-%20 ayçiçek yağı metil esteri (AYME20) ve %70 motorin-%30 ayçiçek yağı metil ester (AYME30) yakıtları kullanılmıştır. Deneysel çalışmada motor performans ve egzoz emisyonları tespiti için Cumhuriyet Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği laboratuvarında bulunan tek silindirli dizel motor (Çizelge 1), ANKA marka elektrikli motor dinamometresine bir şaft aracılığı ile bağlanmıştır (Şekil 1). Motor çalışma basıncı OPRANT marka basınç sensörü yardımıyla, krank açışı ise KUBLER marka enkoder ile ölçülmüştür. Elde edilen veriler bir veri derleyici kart aracılığı ile bilgisayar ortamına aktarılmıştır. Motora ait güç, moment, özgül yakıt tüketimi, egzoz gaz sıcaklığı motorun 1250, 1500, 1750, 2000 ve 2250 devir/dakika aralıklarında anlık olarak izlenerek kayıt altına alınmıştır. Bütün motor deneyleri tam gaz açıklığında ve tam yükte gerçekleştirilmiştir. Egzoz emisyon değerlerinin tespiti Bosch marka BAE350 model egzoz emisyon cihazı kullanılarak yapılmıştır. Motorun beş farklı devri için CO, HC ve NO emisyonları ölçülmüştür.



Şekil 1. Deney sisteminin şematik gösterimi

Çizelge 1. Deney motorunun teknik özellikleri

Motor Teknik Özellikleri	
Motor Tipi	4- zamanlı, direkt enjeksiyonlu dizel motor
Silindir Sayısı	1
Silindir Hacmi-cm <sup>3</sup>	510
ÇapxStrok mm x mm	85 x 90
Sıkıştırma Oranı	17,5:1
Maksimum Güç (kW)	8.8@3000
Maksimum Tork (Nm)	35@2000

Sayısal çalışma, AVL-FIRE yazılımının ESE-DIESEL kısmında gerçekleştirilmiştir. AVL-FIRE yazılımında gerçeğe yakın bir modelleme yapabilmek için motor sınır şartları sisteme tanımlanmış, püskürtme modeli olarak WAVE modeli, türbülans modeli olarak k-zeta-f modeli ve yanma modeli olarak EFCM-3Z modeli kullanılmıştır. Hesaplamalar yaklaşık 50000 hücre için gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada, tek silindirli direkt enjeksiyonlu dizel motorun yanma odası AVL-FIRE yazılımında modellenmiştir.

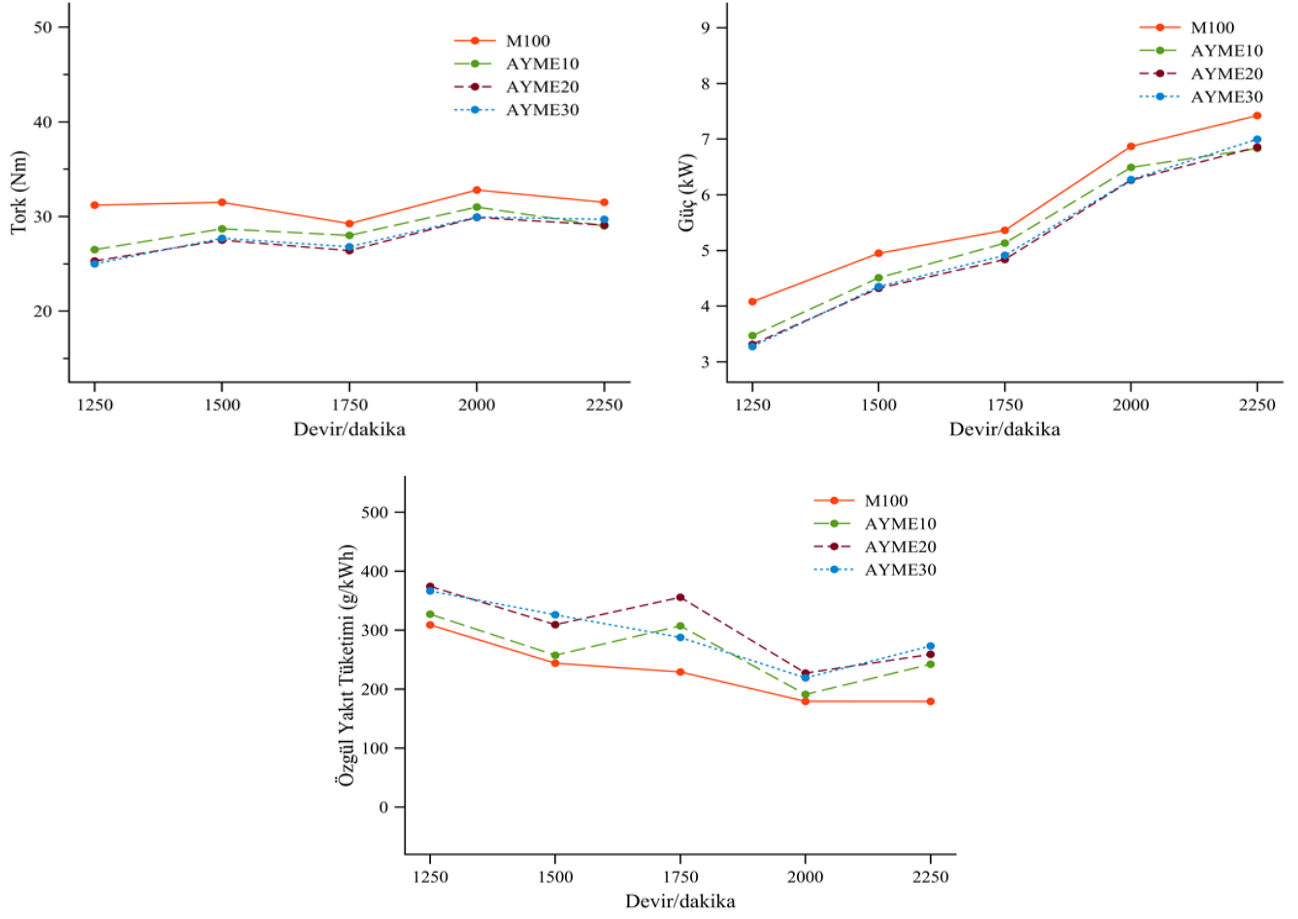
## BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 2’de referans kabul edilen motorin yakıtı ile belirli oranlarda AYME yakıtı içeren karışım yakıtlarına ait motor performans değerleri görülmektedir. Şekil 2 incelendiğinde, maksimum motor torku M100 yakıtının ile elde edilmiştir. Karışım içerisinde AYME oranının artmasıyla paralel motorun tork ve güç değerleri azalmıştır. Maksimum motor gücü M100 yakıt çalışmasında elde edilmiştir. Motorun devir sayısındaki artışla paralel olarak, motora çevrim başına püskürtülen yakıt miktarının artması motor güç değerlerinin bütün test yakıtları için artmasına neden olmuştur. Motorda bir başka performans karakteristiği ise Özgül Yakıtı Tüketimi (ÖYT) değeridir. Devir sayısının artmasına paralel olarak yükselen silindir içi sıcaklıklar ve iyileşen hava hareketliliği, ÖYT değerlerinin azalmasına neden olmuştur. AYME karışımli yakıtlar motorun ÖYT değerlerinde artışlara neden olmuştur. Bu sonuç karışım yakıtlarının kalorifik değerlerindeki azalmaların yanı sıra, biodizel yakıtların yüksek viskozitesinin bir sonucu olarak da değerlendirilebilir (Kaplan ve ark., 2006). Yakıt karışımlarının sahip oldukları yüksek viskozite atomizasyonu kötüleştirerek yakıtın parçalanmasını engeller (Büyükkaya.,2010). Bu durum yakıtın yanma verimini azaltarak, yakıt tüketim değerlerinin de artmasına neden olmaktadır. Biodizel ve motorinin kullanıldığı çalışmada, %3 ile yüzde %5 oranlarında biodizel içeren yakıtların motor torkunda azalmalara neden olduğu belirtilmiştir (Cetinkaya ve ark., 2005). Biodizel yakıtlarının kullanıldığı motorlardaki güç düşüşleri motor torku ile bağlantılıdır. Biodizel karışımli yakıtların yaklaşık %4.5 civarlarında motor gücünde azalmalara neden olduğu literatürde de vurgulanmaktadır (Bjorn ve ark., 2013). Motorine kıyasla, yaklaşık %10 oranlarında daha düşük kalorifik değer içeren biodizel yakıtları motor tork ve güçlerinde azalmalara, özgül yakıtım tüketim değerlerinde ise artışlara neden olmaktadır (Kaplan ve ark., 2006).

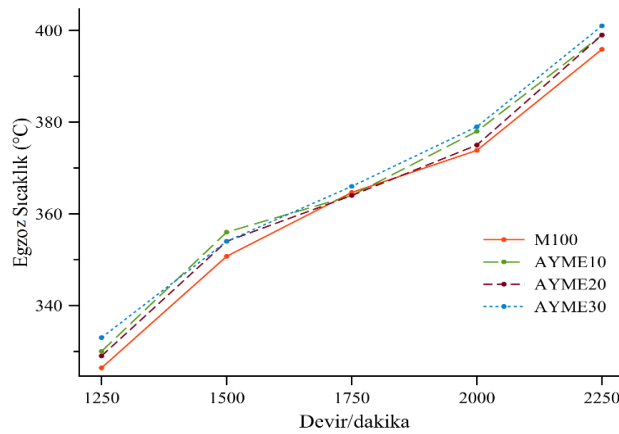
Şekil 3’te farklı çalışma rejimlerinde egzoz gazlarının sıcaklık dağılımı görülmektedir. Bütün motor devirlerinde biodizel karışımli yakıtlar motorin yakıtına kıyasla, egzoz gazı sıcaklıklarında bir miktar yükselmelere neden olmuştur. Bilindiği gibi, motorlarda yanma sonu sıcaklıkları birçok değışkene bağıli olarak değışir. Bu çalışmada, biodizel yakıtlarının motorin yakıtına karıştırılması ile genel olarak yanma sonu sıcaklıklarının arttığı görülmektedir. Özellikle AYME yakıtlarının sahip oldukları oksijen içeriğinin yanmanın gelişmesine olumlu katkı sağladığı düşünülmektedir. AYME karışımli çalışmalarda, karışım içerisinde artan biodizel oranı ile paralel olarak, sıcaklıklar da bir miktar artış göstermektedir. Bu artışın bir başka nedeni olarak yakıtların sahip oldukları yoğunluk gösterilebilir (Kaplan ve ark., 2006). Özellikle enjektörün açılmasıyla birlikte silindir içerisine püskürtülen yakıt miktarları her bir yakıt çalışmasında farklılık gösterir. Biodizel yakıtlarının motorin yakıtlarına kıyasla sahip oldukları yüksek yoğunluk birim hacimde daha fazla yakıtın silindir içerisine püskürtülmesine neden olur. Bu durum gaz sıcaklıklarının az da olsa artış göstermesinde etkili olduğu söylenebilir (Şekil 3).

Motorlardaki yanma karakteristikleri hakkında bilgi veren eksik yanma ürünlerinden biri CO emisyonudur. Deneysel sonuçlar incelendiğinde, özellikle motorun orta devir aralıklarında artan silindir içi sıcaklıklar ve hava hareketliliğinin CO emisyonlarının azalmasında etkili olduğu düşünülebilir (Şekil 4). M100 yakıtına kıyasla, AYME karışımli test yakıtlarının kullanıldığı motorda CO değerleri M100 yakıtına kıyasla daha düşüktür. Özellikle yanmanın idealleşme eğilimi gösterdiği 1800-2000 devir/dakika aralıklarında bütün yakıtlar için CO emisyonu azalmıştır. Aynı zamanda karışım içerisindeki AYME oranının artışına paralel olarak da CO emisyonu azalmaktadır. Literatürde birçok çalışmada, motorlarda biodizel yakıtlarının kullanımı ile CO ve HC emisyonlarında önemli azalmaların olduğu vurgulanmaktadır (Murillo ve ark., 2007; Dhar ve Agarwal., 2015; Lesnik ve ark., 2014; Sanli

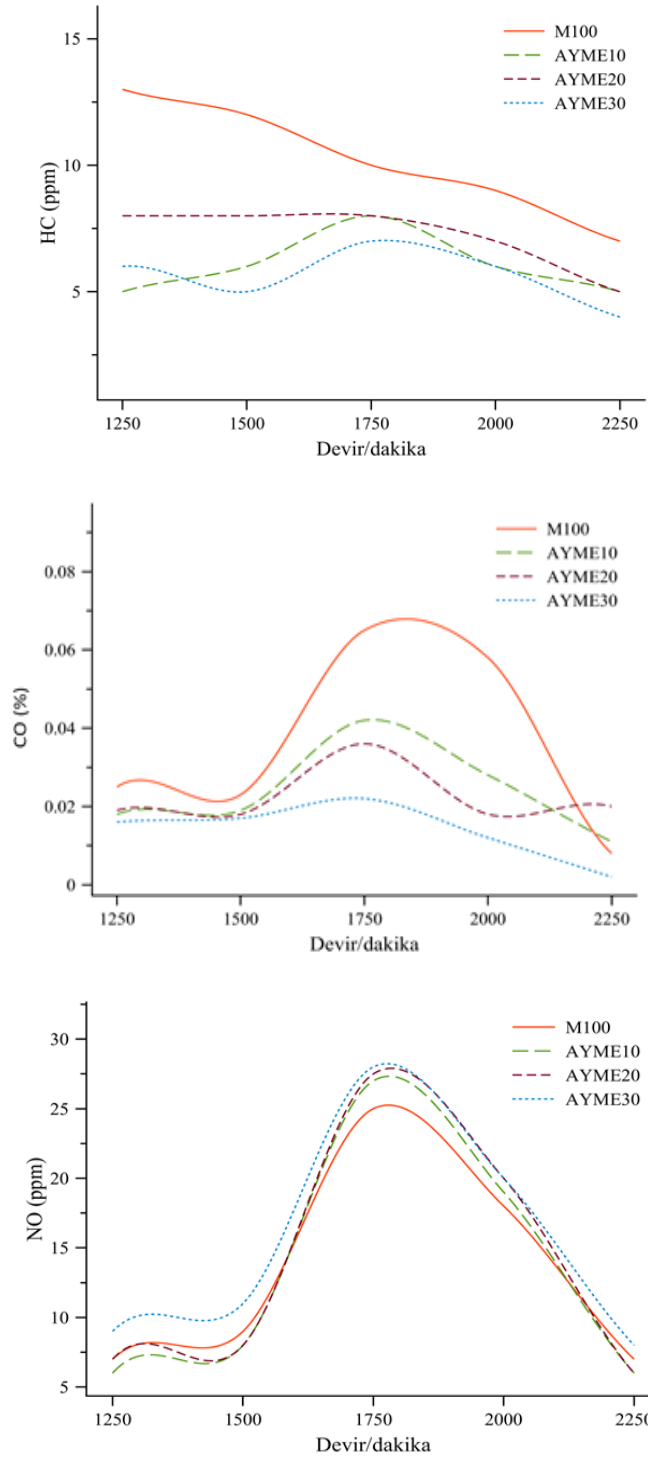
ve ark., 2016; Subhash ve Subramanian, 2015). Biodizel yakıtının kimyasal yapısında yer alan oksijenin yanma olayına olumlu etki yaptığı söylenebilir.



Şekil 2. Farklı test şartları altında motor karakteristik özellikleri



Şekil 3. Motorda farklı devir sayılarında test yakıtları ile oluşan egzoz gaz sıcaklıkları



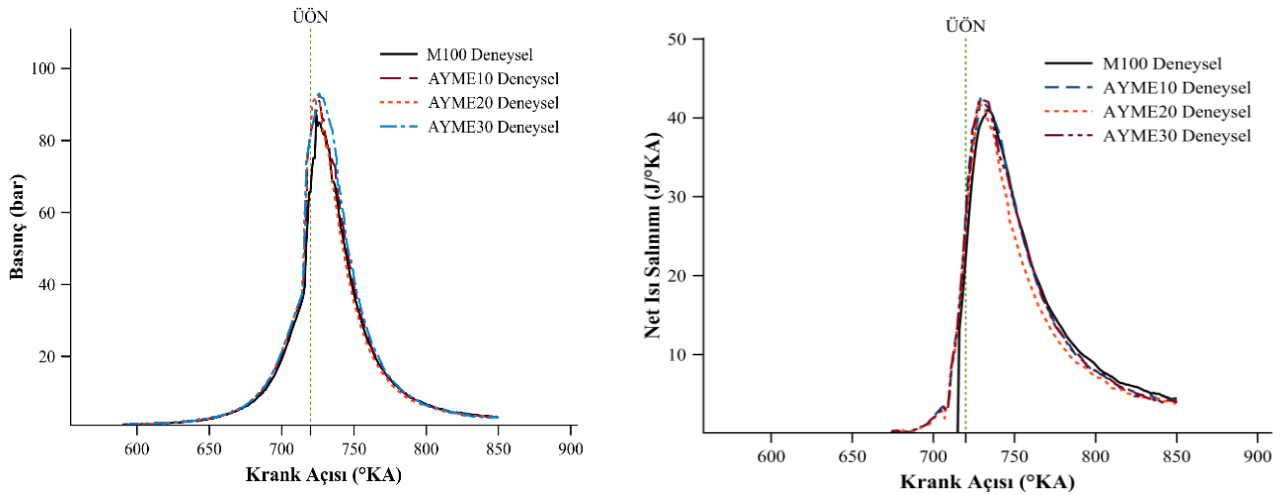
Şekil 4. Motorda farklı devir sayılarında test yakıtları ile oluşan HC, CO ve NO emisyonları değişimi

Bilindiği gibi, eksik yanma ürünlerinden biri de HC emisyonudur. Deney sonuçları incelendiğinde, artan devir sayısı ile HC emisyonunun azaldığı görülmektedir (Şekil 4). Sonuçlar incelendiğinde, AYME karışımı yakıtların egzoz gaz sıcaklıklarında bir miktar artışlara neden olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık artışının HC emisyonlarını etkili düşünülmektedir. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan bir başka emisyon ise NO'dur. NO emisyonları silindir içi sıcaklık, yanma süreleri ve hava fazlalık katsayısının bir fonksiyonu olarak değişmektedir. AYME karışımı yakıtların kullanılmasıyla artan silindir içi sıcaklıkların NO emisyonlarını tetiklediği düşünülmektedir. Motorda 1750 devir/dakika motor hızlarına



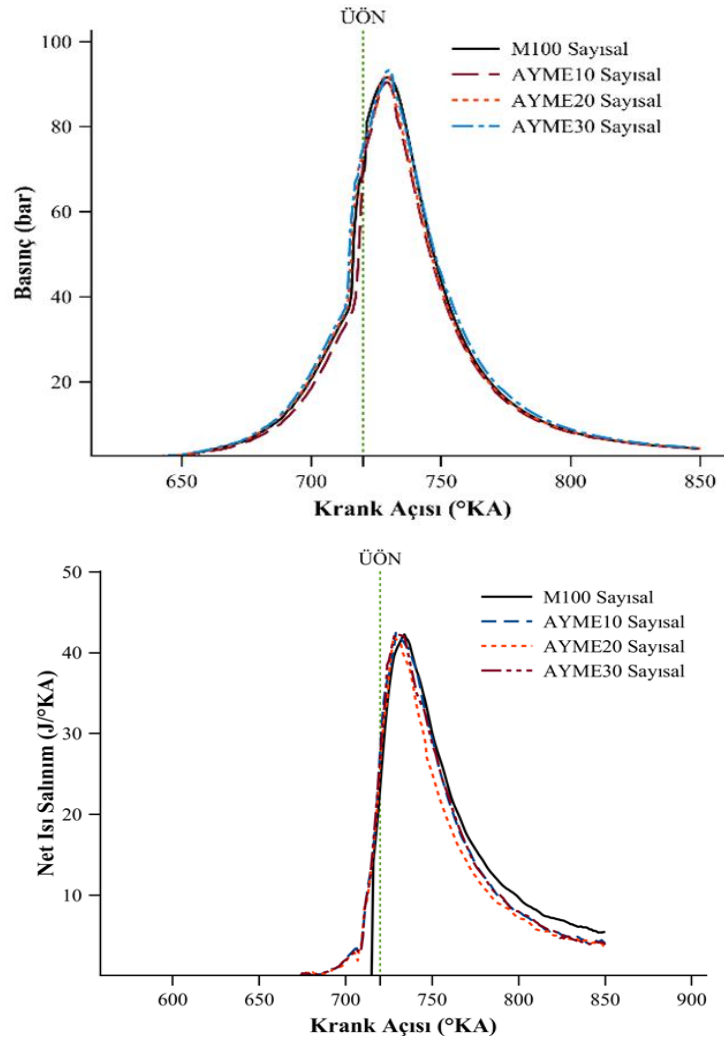
kadar NO değerleri bütün test yakıtları için artmıştır (Şekil 4). Bu devire kadar silindir içi artan sıcaklıkların NO değerlerini arttırdığı düşünülmektedir. Ancak orta devirlerden itibaren NO seviyelerinin düştüğü görülmektedir. Yanma için ayrılan zamanın kısalmasının bu düşüşte etkili olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca motorin içerisi farklı oranlarda ilave edilen AYME yakıtı NO seviyesini arttırmıştır. Yapılan birçok çalışmada, motorlarda biodizel yakıtlarının kullanımı ile silindir içerisindeki sıcaklıkların arttığı ve beraberinde NO emisyonlarının da artış gösterdiği vurgulanmaktadır (Labeckas ve ark., 2014; Dhar ve Agarwal., 2015; Lesnik ve ark., 2014; Subhash ve Subramanian, 2015).

Biodizel yakıtlarının yoğunluklarının motorin yakıtına kıyasla fazla olması ile enjektörden daha fazla yakıtın silindir içerisine püskürtülmesi silindir içi maksimum basınçlarda artışlara neden olabilir (Dhar ve Agarwal., 2014; Patel., 2019). Ayrıca, bu çalışmada AYME yakıtlarının kimyasal yapısında bulunan oksijenin silindir içi sıcaklıkları arttırarak silindir içi maksimum basınçların artmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Bilindiği gibi, biodizel yakıtları motorin yakıtına kıyasla daha yüksek viskozite ve düşük buharlaşma yeteneğine sahiptir. Özellikle biodizel yakıtlarının yüksek viskozite ve düşük buharlaşma dereceleri, motorlarda tutuşma gecikmesi (TG) sürelerini arttırır (Temizer ve ark., 2018). TG sürelerindeki artışlar, motorda ani bir basınç değişimlerine ve silindir içi maksimum basınçların artmasına neden olur. Nitekim bu sonucu silindir içi basınç/krank açısı değişimi açık bir şekilde ortaya koymuştur. Özellikle, AYME karışımli yakıtların yanma başlangıcının kontrollü yanma fazına doğru kayması, dizel yakıtından daha fazla ısı salınım oranının oluşmasına neden olmuştur. Bilindiği gibi biodizel yakıtlarının motorin yakıtına kıyasla yüksek viskozite ve düşük buharlaşma derecesi, yakıt hava karışımının gerçekleşmesi için daha fazla zamana ihtiyaç duymasına anlamına gelmektedir. Bu durum aynı zamanda yakıt zerreciklerinin atomizasyonu zorlaştırarak yanmanın ileriki safhalara kaymasına da neden olur. Farklı oranlarda AYME içeren karışımlar ısı salınım oranının değişmesine neden olmuştur (Şekil 5).



Şekil 5. Farklı test yakıtları için deneysel silindir içi basınç /krank açısı ve ısı salınım oranı/krank açısı değişimi

Deneysel çalışmada kullanılan yanma odası ve yakıtlar sayısal olarak da modellenerek silindir içi yanma olayı incelenmiştir. Böylece sayısal ve deneysel sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuş, sayısal modelin geçerliliği üzerinde durulmuştur. Sayısal gerçekleştirilen bu çalışmada elde edilen sonuçlar incelendiğinde, deneysel veriler ile olan benzerlik dikkat çekmiştir. Sayısal ve deneysel çalışmada elde edilen silindir içi basınç/krank açısı değerleri arasındaki benzerlik tüm test yakıtlarında görülmektedir (Şekil 6).



Şekil 6. Farklı test yakıtları için sayısal silindir içi basınç /krank açısı ve ısı salınım oranı/krank açısı değişimi

Deneysel çalışmada olduğu gibi sayısal gerçekleştirilen analizlerde de, biodizel karışımı yakıtların motorin yakıtına yakın bir silindir içi yanma davranışı gösterdiği görülmektedir. Deneysel çalışmada görülen silindir içi maksimum basınç ve ısı salınım oranlarında ki az da olsa artışlar sayısal sonuçlarda da elde edilmiştir. Sayısal sonuçlar incelendiğinde, deneysel veriler ile olan benzerlik dikkat çekmiştir. Özellikle biodizel karışımı çalışmalarda artan yanma sonu sıcaklıklar her ne kadar maksimum ısı salınım değerlerini ÜÖN civarlarında arttırmış görülmüşse de, pistonun aşağı yöndeki hareketiyle birlikte yakıtın sahip olduğu düşük kalorifik değer ısı salınımlarının azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu durum özellikle sayısal gerçekleştirilen çalışmada, AYME10 ve AYME20 yakıt türleri için deneysel çalışmaya kıyasla daha belirgin olmuştur.

## SONUÇ

Bu çalışmada, M100, AYME10, AYME20 ve AYME30 yakıtlarının kullanıldığı tek silindri bir dizel motorunun performans, emisyon ve yanma analizleri incelenmiştir. Motor performans deneyleri sonucunda tork ve güç değerlerinin AYME10, AYME20 ve AYME30 kullanımıyla azaldığı görülmüştür. AYME karışımı yakıtların kullanılması durumunda motor gücündeki azalmalara paralel olarak ÖYT değerlerinde artışların olduğu gözlenmiştir. Ayrıca AYME kullanımı ile bir miktar yüksek egzoz gazı sıcaklıkları oluşmuştur. Egzoz emisyon ölçüm testlerinde M100 yakıt çalışmasına kıyasla AYME10, AYME20 ve AYME30 yakıtlarının motorda kullanımıyla CO ve HC emisyonlarının azaldığı,

NO emisyonlarının ise arttığı görülmüştür. Yapılan yanma analizlerinde AYME karışımli yakıtların kullanımıyla silindir içi maksimum basınç ve ısı salınım oranlarında bir miktar yükselmenin olduğu gözlemlenmiştir. Hem deneysel hem de sayısal sonuçlar incelendiğinde, biodizel yakıtlarının motorin yakıtına kıyasla yüksek viskozite ve düşük buharlaşma derecesinin silindir içi basınç ve ısı salınım oranları üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı, TEKNO.020 No'lu proje kapsamında maddi olarak destekleyen CÜBAP'a ve çalışanlarına teşekkürlerimizi sunarız.

## KAYNAKLAR

- Aldhaidhawi M, Brabec M, Lucian M, Chiriac R, Bădescu V, 2017. Experimental and numerical assessment of ignition delay period for pure diesel and biodiesel B20, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, (252); 012068.
- Aldhaidhawi M, Chiriac R, Bădescu V, Descombes G, Podevin P, 2017. Investigation on the mixture formation, combustion characteristics and performance of a Diesel engine fueled with Diesel, Biodiesel B20 and hydrogen addition, International Journal of Hydrogen Energy, (42);16793-16807.
- An H, Yang WM, Maghbouli A, Li J, Chou SK, Chua KJ. 2013. Performance, combustion and emission characteristics of biodiesel derived from waste cooking oils. Applied Energy;(112):493–9.
- Ananthakumar S, Jayabal SP. 2017. Thirumal, Investigation on performance, emission and combustion characteristics of variable compression engine fuelled with diesel, waste plastics oil blends, Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, (39);19–28.
- Attia AM, Hassaneen AE. 2016. Influence of diesel fuel blended with biodiesel produced from waste cooking oil on diesel engine performance. Fuel;(167);316–328.
- Aydin H, Bayindir H, 2010. Performance and emission analysis of cottonseed oil methyl ester in a diesel engine, Renewable Energy (35);588–592.
- Büyükkaya E, 2010. Effects of biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics, Fuel 89 3099–3105.
- Bjorn SS, Sergio C. C, Jewel AC, 2013. Engine Performance and Exhaust Emissions of Peanut Oil Biodiesel, Journal of Sustainable Bioenergy Systems,(3), 272-286.
- Can O. 2014. Combustion characteristics, performance & exhaust emissions of a diesel engine with a waste cooking oil biodiesel mixture. Energy Conversion and Management;(87):676–86.
- Chiatti G, Chiavola O, Palmieri F, 2016.Vibration and acoustic characteristics of a city-car engine fueled with biodiesel blends. Applied Energy (5):186–192,
- Chiatti G, Chiavola O, Palmieri F, Albertini S, 2014.Combustion and emissions characterization of biodiesel blends in a city-car engine. Energy Fuels, 28 (8);5076–85.
- Çetinkaya M, Ulusoy Y, Tekin Y, Karaosmanoğlu F, 2005. Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel, Energy Conversion and Management , 46, 1279-1291.
- Dhar A, Agarwal AK, 2014. Performance, emissions and combustion characteristics of Karanja biodiesel in a transportation engine, Fuel,119,70-80.
- Dhar A, Agarwal AK. 2015.Experimental investigations of the effect of pilot injection on performance, emissions and combustion characteristics of Karanja biodiesel fuelled CRDI engine. Energy Conversion and Management;(93):357–66.
- Gopal KN, Karupparaj RT, 2015. Effect of Pongamia biodiesel on emission and combustion characteristics of DI compression ignition engine, Ain Shams Engineering Journal (6);297–305.
- Hassan NMS, Rasul MG, Harch CA, 2015. Modelling and experimental investigation of engine performance and emissions fuelled with biodiesel produced from Australian Beauty Leaf Tree, Fuel (150); 625–635.

- InWong, K., Wong, P.K., Cheung, C.S.,Vong, C.M., 2013. Modeling and optimization of biodiesel engine performance using advanced machine learning methods, *Energy*, (55); 519-528,
- Islam MA, Rahman MM, Heimann K, Nab MN, Ristovski ZD, Dowell A, Thomas G, Feng B, Alvensleben N, Brown RJ, 2015. Combustion analysis of microalgae methyl ester in a common rail direct injection diesel engine, *Fuel* (143);351–360.
- Kaplan C, Arslan R, Sürmen A, 2006. Performance Characteristics of Sunflower Methyl Esters as Biodiesel. *Energy Sources, Part A*, 28:751–755.
- Kweon CB, Okada S, Stetter JC, Christenson CG, Shafer MM, Schauer JJ, Foster DE. 2003. Effect of fuel composition on combustion and detailed chemical/physical characteristics of diesel exhaust. *SAE Technical Paper* (1)-1899.
- Labeckas G, Slavinskas S, Mazeika M, 2014. The effect of ethanoldiesel-biodiesel blends on combustion, performance and emissions of a direct injection diesel engine. *Energy Conversion and Management*, (79):698-720.
- Lesnik L, Iljaz J, Hribernik A, Kegl B, 2014. Numerical and experimental study of combustion, performance and emission characteristics of a heavy-duty DI diesel engine running on diesel, biodiesel and their blends. *Energy Conversion and Management*; (81):534-46.
- Murillo S, Miguez JL, Porteiro J, Granada E, Moran JC. 2007. Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. *Fuel*; 86 (12);1765–71.
- Ozener O, Yuksek L, Ergenc AT, Ozkan M. 2014. Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. *Fuel*;(115):875–83.
- Patel C, Chandra K, Hwang J, Agarwal RA, Gupta N, Bae C, Gupta T, Agarwal AK, 2019. Comparative compression ignition engine performance, combustion, and emission characteristics, and trace metals in particulates from Waste cooking oil, Jatropha and Karanja oil derived biodiesels, *Fuel* 236, 1366–1376.
- Patel RL, Sankhavara CD. 2017. Biodiesel production from Karanja oil and its use in diesel engine: a review. *Renewable and Sustainable Energy Review*;(71):464–74.
- Payri F, Benajes J, Margeo X, Gil A, 2004. CFD modeling of the in-cylinder flow in directinjection diesel engine. *Computers & Fluids*; (33);995–1021.
- Qi DH, Chen H, Geng LM, Bian YZH, Ren XCH, 2010. Performance and combustion characteristics of biodiesel–diesel–methanol blend fuelled engine. *Appl Energy*;(87):1679–86.
- Sanli H, Canakci M, Alptekin E, Turkcan A, Ozsezen A, 2015. Effects of waste frying oil based methyl and ethyl ester biodiesel fuels on the performance, combustion and emission characteristics of a DI diesel engine. *Fuel*, (159):179-87.
- Santos BS, Capareda SC, Capunitan JA, 2013. Sunflower Methyl Ester as an Engine Fuel, Performance Evaluation and Emissions Analysis, *ISRN Renewable Energy*, 352024,12.
- SenthilKumar R, Loganathan M, 2016. Combustion characteristics of the direct injection diesel engine fuelled with corn oil methyl ester, *International Journal Ambient Energy* 37 (2);136–142.
- Soloiu V, Harp S, Watson C, Butts CL, 2015. Performance of an IDI Engine Fueled with Fatty Acid Methyl Esters Formulated from Cotton Seeds Oils, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 8 (2);277–289.
- Subhash L, Subramanian K, 2015. Effect of different percentages of biodiesel-diesel blends on injection, spray, combustion, performance, and emission characteristics of a diesel engine. *Fuel*;(139):537-45.
- Temizer İ, Yüksel T, Eskici B, İzgi A, 2018. Dizel Motorda Kullanılan Biodizel Yakıtının Sayısal Analizi, *International Engineering and Technology Symposium*, 03-05 May, 65.
- Wei L, Cheung CS, Ning Z, 2017. Influence of waste cooking oil biodiesel on combustion, unregulated gaseous emissions and particulate emissions of a direct-injection diesel engine, *Energy* (127); 175–185.
- Zvonimir P, Wilfried E, Milan V, Neven D, Peter P, Reinhard T, 2016. CFD modelling of spray and combustion process using avl FIRE // *Digital Proceedings of The 36th International Symposium on Combustion COEX*, Seoul, Korea,

## Investigation of the Effect of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Coating by Plasma Spray Process on Exhaust Pipe of a Diesel Engine

Serhat ŞAP<sup>1\*</sup>, Hanbey HAZAR<sup>2</sup>, Emine ŞAP<sup>1</sup>

**ABSTRACT:** Lifetime of exhaust system decreases rapidly under negative factors such as high exhaust gas temperature, chemical solvents in exhaust gas, water vapor, water in rainy weather, mud, salt poured on the roads to prevent frosting in winter months, etc. Exhaust system of internal combustion engines need to be replaced after a while based on regions and conditions in which they are used. In this study, outer parts of exhaust pipe of a diesel engine were coated with 100-micron-thick chromium carbide (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) material by using plasma spray method. The effect of chemical and physical solvent and deforming factors that affect externally was examined by coating exhaust pipe with chromium carbide (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) material. As a result of experiments, it was determined that corrosion resistance increased by 85%. According to scanning electron microscope (SEM), micro hardness, EDAX, and X-RD analyses, the coating was observed to generate a uniform structure on substrate material. Thus, it could be concluded that factors decreasing the lifetime of exhaust system were met by coating material, the surface structure enhanced, and material lifetime increased compared to standard exhaust pipe.

**Keywords:** Plasma Spray Coating, Chromium Carbide, diesel engines

### Plazma Püskürtme İşlemi ile Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Kaplamanın Dizel Motorun Egzoz Borusu Üzerine Etkilerinin Araştırılması

**ÖZET:** Egzoz sisteminin ömrü, yüksek egzoz gazı sıcaklığı, egzoz gazındaki kimyasal çözücüler, su buharı, yağışlı havalarda su, çamur, yollarda dökülen tuz, kış aylarında donmayı önlemek için vb. Olumsuz faktörler altında hızla azalır. İçten Yanmalı motorların, kullanıldığı bölgelere ve koşullara bağlı olarak bir süre sonra değiştirilmeleri gerekir. Bu çalışmada, bir dizel motorun egzoz borusunun dış parçaları, plazma sprey yöntemi kullanılarak 100 mikron kalınlığında krom karbür (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) malzemesi ile kaplandı. Dışarıdan etkileyen kimyasal ve fiziksel çözücünün ve deforme edici faktörlerin etkisi, egzoz borusunun krom karbür (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) malzemesi ile kaplanmasıyla incelenmiştir. Deneyler sonucunda korozyon direncinin% 85 oranında arttığı belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), mikro sertlik, EDAX ve X-RD analizlerine göre, kaplamanın ana materyali üzerinde düzgün bir yapı oluşturduğu gözlemlendi. Böylece, egzoz sisteminin ömrünü azaltan faktörlerin kaplama malzemesi ile karşılandığı, yüzey yapısının gelişmiş ve malzeme ömrünün standart egzoz borusuna kıyasla arttığı sonucuna varılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Plazma Sprey Kaplama, Krom Karbür, Dizel Motorlar

<sup>1</sup> Serhat ŞAP (Orcid ID: 0000-0001-5177-4952), Emine ŞAP (Orcid ID: 0000-0002-7739-0655), Bingöl Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Bingöl, Türkiye

<sup>2</sup> Hanbey HAZAR (Orcid ID: 0000-0001-7699-0088), Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Serhat ŞAP, e-mail: ssap@bingol.edu.tr

\* Bu çalışma Serhat ŞAP'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.



## INTRODUCTION

The process of accumulating another material on the surface of materials is called as coating. Coating process enables to increase strength of engine parts in harsh working environments, to prevent or minimize their structural deformations, to provide their resistance in corrosive conditions, and to eliminate scratches and wears resulting from mechanical friction (Matthews et al., 2013). Considerable amounts of economic losses occur in machine parts depending on wear and corrosion. It is possible to improve surface properties of materials in order to reduce these losses (Mudgal et al., 2015). One of the methods that can be applied for enhancing the surface quality is plasma spray method. Various techniques are used as coating method. Plasma coating method is one of the methods applied to the part to be coated. Plasma coating method enables a combination of a layer having reinforced surface properties and another layer. It is also possible to repair these parts by coating areas deformed due to wear, heating or corrosion with the help of plasma spray. Plasma coating, also, eliminates risk of precision components to be subjected to temperature strain by keeping base metal temperatures at low during the process (Aw et al., 2008). Elements of engine parts which are continuously in motion while the engine operates are exposed to many deformations. These deformations are observed in working environment (high temperature, pressure, corrosive gases, etc.) and as strains in rpm range from low to high. These deformations start from the surface of the material, move up to its internal structure, and cause damages. These deformations occurring on the engine parts prevent engine to run efficiently after a while, may cause an increase in fuel consumption, and result in harmful gas emissions. Exhaust system is one of the systems composing internal combustion engines. As a result of coating of exhaust system, both external deformations occurring because of exposure to various solvents in an open area will be prevented and negative effect of chemical solvents in exhaust gas will be compensated. Thermal barrier coatings decrease temperature of substrate material and coating material against negative effects of burned gases (temperature, corrosion, oxidation) and wear (Sharafat et al., 2002).

## MATERIALS AND METHOD

4-stroke, single-cylinder, direct injection, air cooled 6LD 400 model Lombardini brand diesel engine was used as a test engine. Two types of exhaust pipe were used in this study. While the first one of these exhaust pipes was standard exhaust pipe (SP), the second pipe was the externally coated exhaust pipe (ECP). Table 1 shows technical properties of the engine used. Outer parts of exhaust pipe were coated with chromium carbide by using plasma spray method. The coating process was carried out by a private company. One of the major reasons for choosing plasma spray coating method is that it does not cause any change in properties of base material. Chromium carbide which is a chromium based hard coating material was used as coating material. The coating was applied in approximately 100 micron thickness and it was aimed to protect the coated material from the external factors (corrosion etc.). Plasma spray coating method is a thermal spray coating method widely used in making metals resistant to wear, oxidation, corrosion, and heat by coating them with various powders. The coating performed by this method enabled not only to obtain mentioned properties but also to maintain toughness and formability among superior properties of the base material. Thus, plasma spray coating allows accumulation of superior properties of metals and ceramics in material. Table 2 shows production parameters of coating.

Engine tests were carried out on Cussons P8160 Model electric dynamometer mechanism. Experimental set-up consisted of test engine, exhaust emission device, thermometer, dynamometer, fuel tank, and control unit. Figure 1 shows the experimental set-up. Only the diesel engine was used as a test engine. Samples were taken from the same regions of exhaust pipes. Metallographic examinations

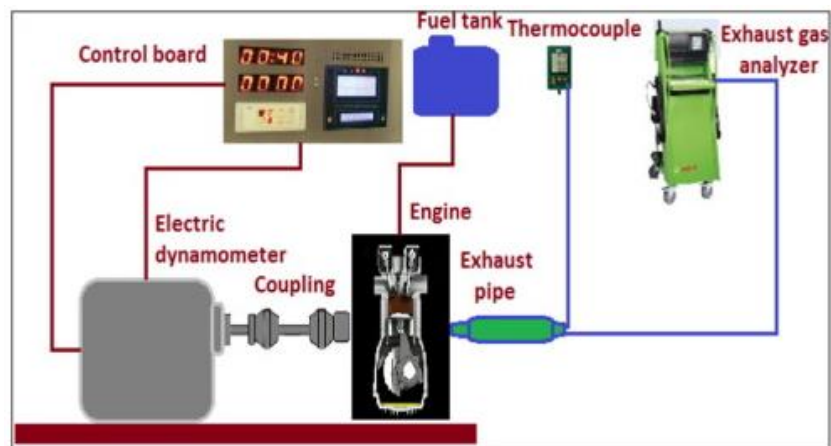
(SEM, EDAX, X-RAY) were performed after these samples were subjected to sanding, polishing, and etching processes. The results were comparatively analyzed. Following these procedures, corrosion tests were performed on coated and uncoated samples.

**Table 1.** Test Engine specifications

Item	Specification
Type of engine	Lombardini 6LD 400
Stroke	4
Number of cylinders	1
Bore/stroke (mm)	86/68
Compression ratio	18:1
Maximum engine power (kW)	6.25 (3600 1/min)
Fuel Type	Diesel
Lubricating	Full pressure
Type of injection	Direct injection
Type of coolant	Air coolant
Max. engine speed (1/min)	3600
Engine volume (mm <sup>3</sup> )	382x427x491

**Table 2.** Production parameters of plasma spray coating

Parameter	Specification
The Name of Plasma Gun	Sulzer Metco 9 MB
Thickness of Coating (µm)	100
Name of Binding Powder (Ni/Cr)	80/20
Thickness of Binding Powder Layer (µm)	20-30
Argon Pressure (Psig), (l/min)	75
Hydrogen Pressure (Psig), Flow (l/min.)	50
Powder Feed Ratio (gr/min.)	45-60
Spraying Distance (cm)	8.5-9.0
Carrier Gas (N <sub>2</sub> ) Pressure (bar), Flow (l/min.)	26



**Fig 1.** Schematic view of motor test set-up

## RESULTS AND DISCUSSION

### Microstructure Examination

#### Micro-hardness measurements

Micro-hardness measurements of coated and uncoated samples were taken under 10 gr/f load. Hardness values of the samples were observed under varying conditions. Stable carbides like Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-WC occurring in coated samples may cause a heterogeneous distribution in hardness (Murthy et al., 2010). Even though Vickers indenter usually came across to coating materials while scanning in hardness analysis, sudden increases may be observed in hardness as a result of pressing the indenter on these carbides. The reason behind why sudden increases and decreases was observed in material surface seen on following hardness-distance graphs below could be interpreted as the fact that Vickers indenter

came across to carbide zone at that moment. As the thickness of coating increases, the material becomes brittle and resistance of the material against impacts decreases. In other words, the material becomes embrittled and brittle.

Figure 2 shows hardness values taken from surfaces of SP and ECP samples towards substrate and diagram of distances from the center of loading point to bakelite.

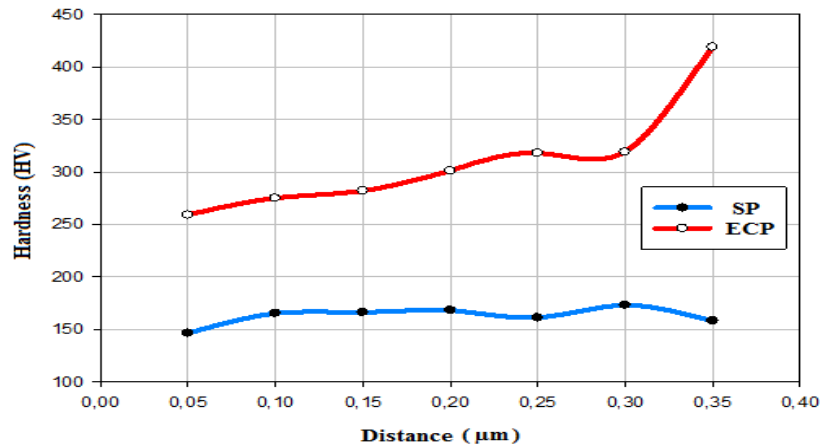


Fig. 2. Hardness-distance change of SP and ECP samples

As seen in Figure 2, hardness values of SP and ECP samples were compared. Here, hardness values taken from 7 regions of SP sample were observed to be close to each other. When literature was reviewed, hardness values of SP sample were determined to be close to hardness values of cast iron. In ECP sample, hardness values linearly increased between 260 HV and 420 HV from coating material to the substrate. Sudden increases and declines could be interpreted as the fact that Vickers indenter came across to carbide zones. Hardness values of ECP sample increased compared to SP sample. This is associated with the fact that ECP sample was coated with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> material. Hardness is a typical characteristic of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> material.

### Scanning electron microscope (SEM) analysis of samples of exhaust pipes

In detailed microstructure analyses of the coatings, SEM images with 43x, 150x, 350x and 2000x magnifications were taken in order to use for examination of coating morphology and vertical and horizontal crack formations. Figure 3 shows SEM image of ECP sample at 150x magnification.

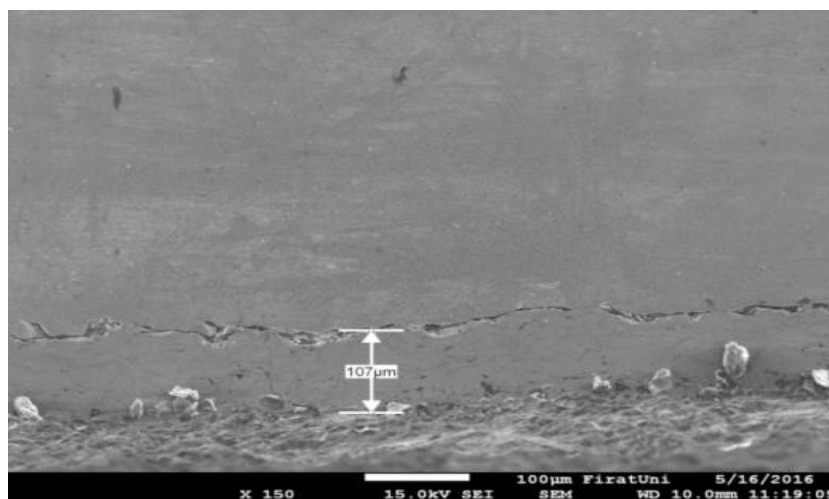


Fig. 3. SEM image of ECP Sample

In Figure 4, thickness of coating was averagely 107 microns in SEM image of ECP sample at 150x magnification. Coating layer, substrate material, and base material were clearly seen. The coating layer was observed to show a good adhesion to base material. Figure 4 shows SEM image of ECP sample at 2000x magnification.

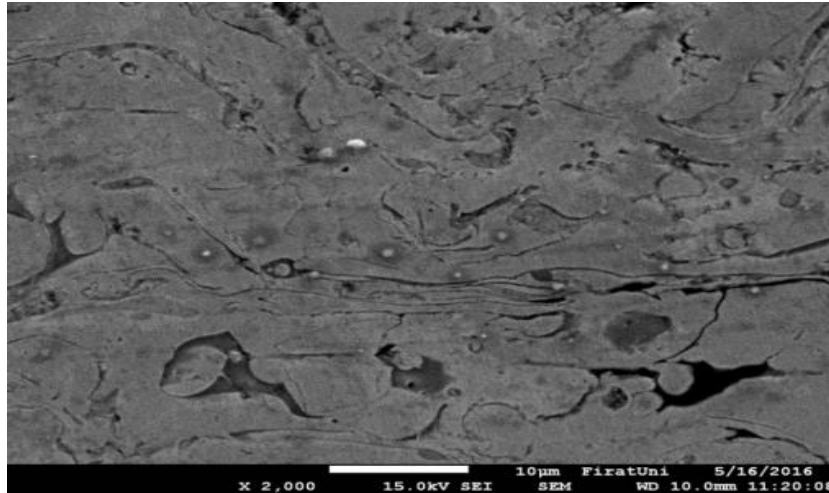


Fig. 4. SEM image of ECP Sample

Cracks occurring in coating layer are clearly seen from SEM image of ECP sample at 2000x magnification in Figure 4. Cracks may occur in plasma spray coatings due to thermal shocks. Pores and voids formed during coating are also observed in SEM image (Suarez et al., 2008). It may be asserted that hardness increased because of excessive carbide in areas where light colored zones were intensive in coating layer (Singh et al., 2018). Figure 5 shows SEM image of SP sample at 350x magnification.

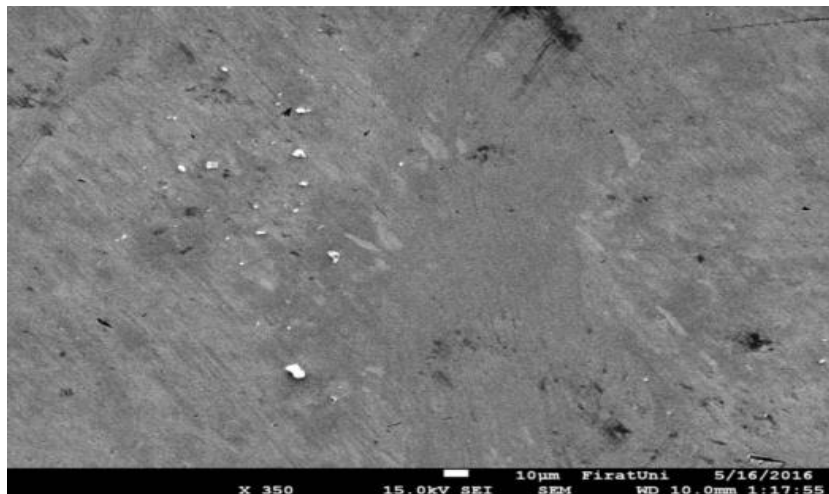


Fig. 5. SEM image of SP Sample

Spherical graphites are seen from SEM image of SP sample at 350x magnification in Figure 5 (Janka et al., 2016). SP sample was not subjected to any coating process. In EDAX analysis of SP sample, it was determined that it contained elements of Fe, C, and Mg. Percentage and atomic weights of these elements were given in EDAX analysis. Figure 6 shows SEM image of SP sample at 2000x magnification.

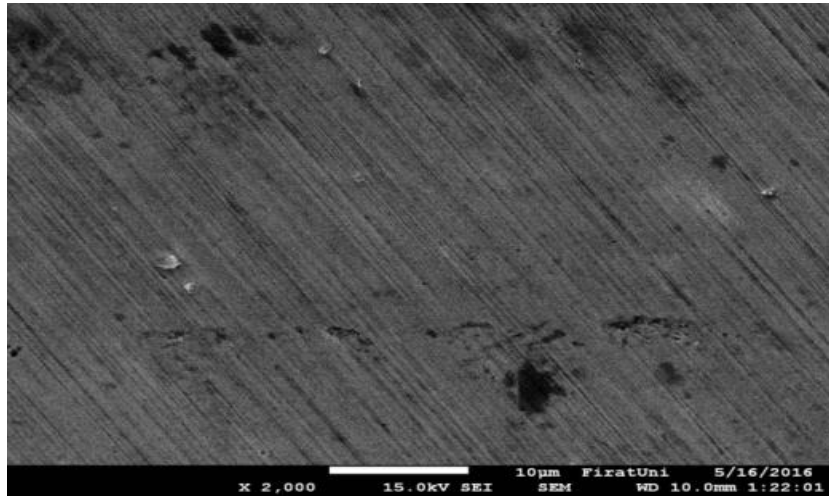


Fig. 6. SEM image of SP Sample

### EDAX analysis of samples of exhaust pipes

Figure 7 shows SEM image of ECP sample. In this image, a spot was determined and marked. This spot was named as spectrum 2. EDAX analysis performed in this zone gave us detailed information about the sample. Figure 8 shows elements in zone with spectrum no: 2 in EDAX image of ECP sample. The dominant element was chromium (Cr). Percentage weights of elements determined according to results of analysis made in spectrum 2 zone of ECP sample were 27.70% C , 63.18% Cr, and 9.11% Ni. Their atomic weights were 62.73 C % , 33.05 Cr%, and 4.22% Ni (Hong et al., 2013).

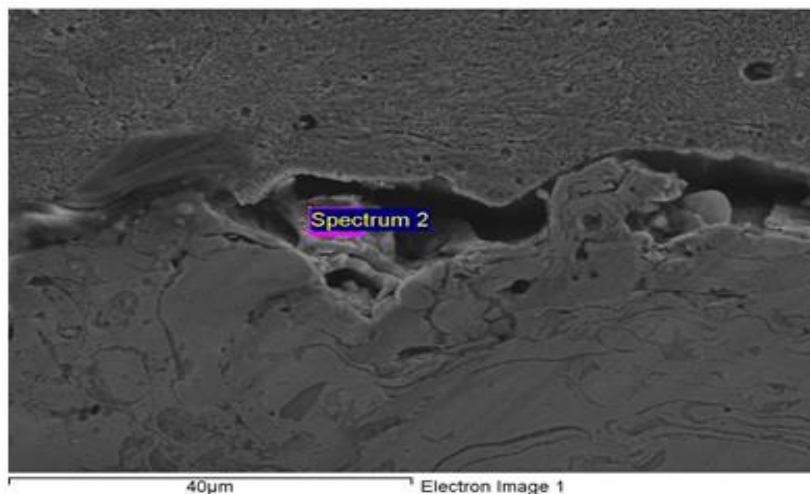


Fig. 7. The point of EDAX Analysis of ECP sample

Figure 9 shows SEM image of SP sample. In this image, a spot was determined and marked. This spot was named as spectrum 1. EDAX analysis performed in this zone gave us detailed information about the sample. Figure 10 shows elements in zone with spectrum no: 1 in EDAX image of SP sample. The dominant element was iron (Fe) (Kamal et al., 2009). Percentage weights of elements determined according to results of analysis made in spectrum 1 zone of SP sample were 17.69 C% , 0.11 % Mg, and 82.20% Fe. Their atomic weights were 49.94% C, 26.60% Mg, and 49.91% Fe.



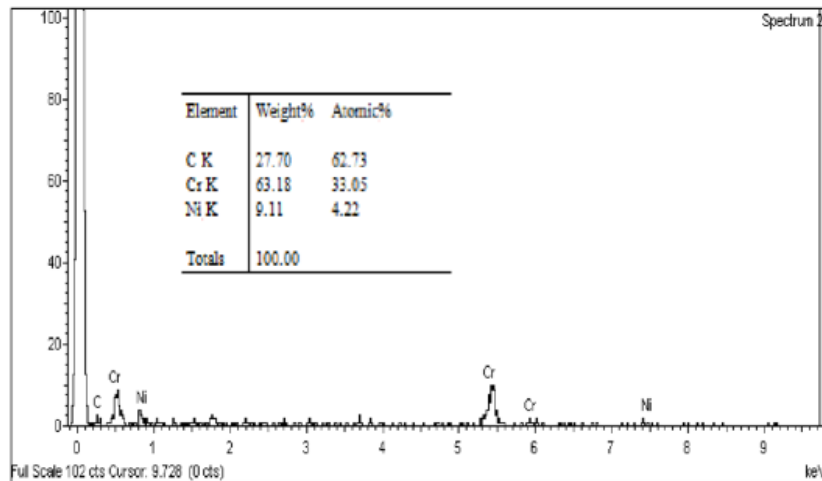


Fig. 8. Graph of EDAX Analysis of ECP spectrum no: 2

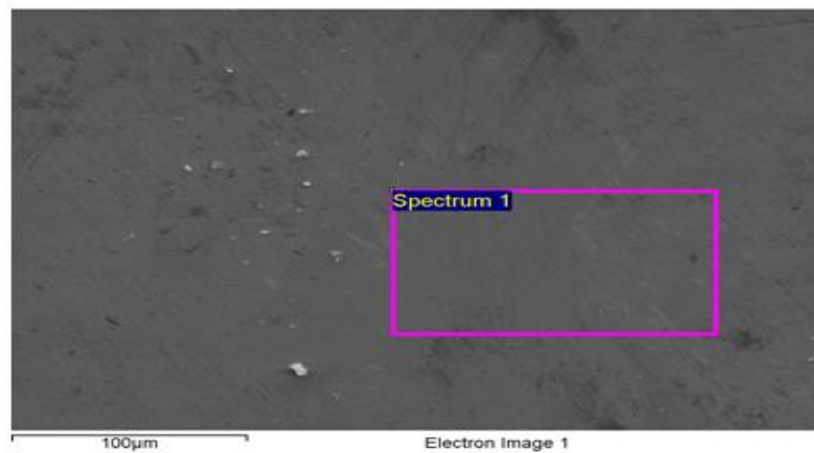


Fig. 9. The point of EDAX Analysis of SP sample

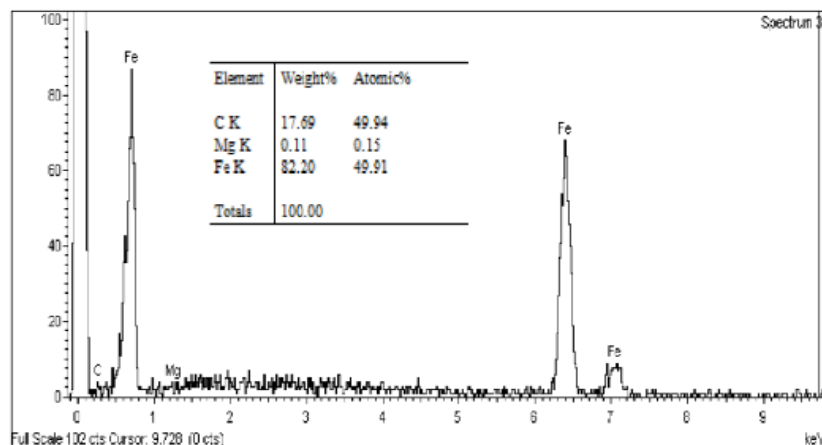


Fig. 10. Graphic of EDAX Analysis of SP spectrum no: 1

### X-RD analysis of samples from exhaust pipes

X-ray diffraction analysis was performed in order to determine current phases of coated and uncoated samples. Figure 11 shows the phases found in X-ray analysis of SP sample. These were phases of Fe, C, and Mg. The dominant phases were Fe, C, and Mg because of high peak.

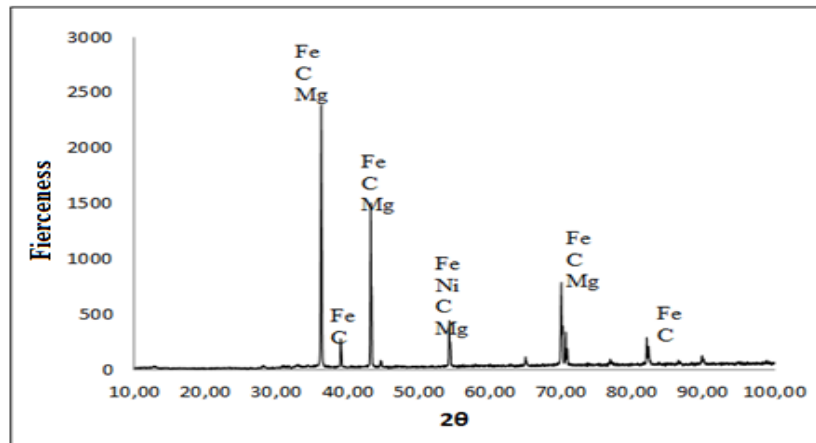


Fig. 11. X-RD Graph of SP sample

Figure 12 shows the phases found in X-ray analysis of ECP sample. These are phases of Ni, C, and Cr. The dominant phases were Ni, C, and Cr because of high peak.

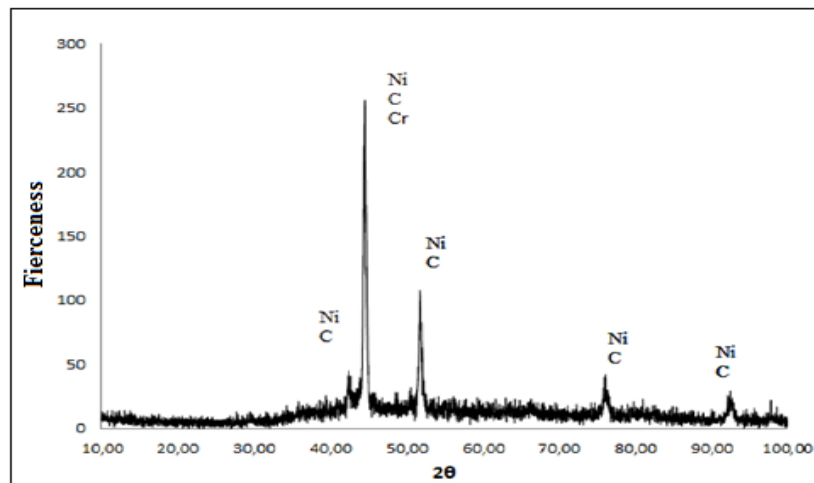


Fig. 12. X-RD Graph of ECP sample

### Corrosion Test of Samples of Exhaust Pipes

Two types of corrosion test were applied in this study. The first one of these is determination of corrosion resistance by using Electrochemical Impedance Spectroscopy method; on the other hand, the second one is determination of corrosion current by using Tafel Extrapolation method. Corrosion test was performed by using both methods.

#### Determination of corrosion resistance by using electrochemical impedance spectroscopy method

Nyquist diagrams taken as a result of electrochemical measurements of exhaust pipe coated with chromium carbide and uncoated exhaust pipe are shown in the graph below. Resistance of the samples against corrosion was determined through nyquist diagrams obtained after samples were soaked in 3.5 % NaCl solution for 1 hour (Zhou et al., 2017). Corrosion resistance of exhaust pipe which was not coated with chromium carbide was measured as 1130 ohm. Corrosion resistance of exhaust pipe coated with chromium carbide was determined to be 8000 ohm. Therefore, corrosion resistance increased by 85 % with coating exhaust pipe with chromium carbide. Corrosion resistance of coated and uncoated samples was determined by using linear polarization method. As a result of this method, corrosion resistance was found to be 84 %.

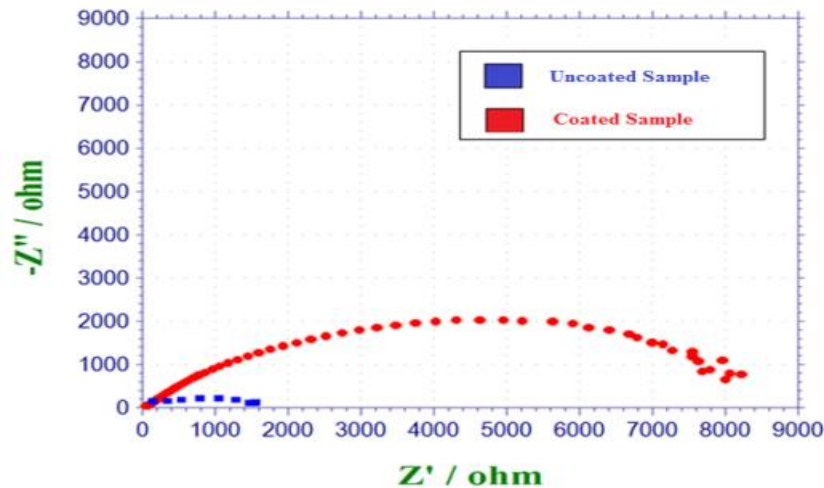


Fig. 13. Nyquist diagrams of coated and uncoated samples

### Determination of corrosion current by using extrapolation method

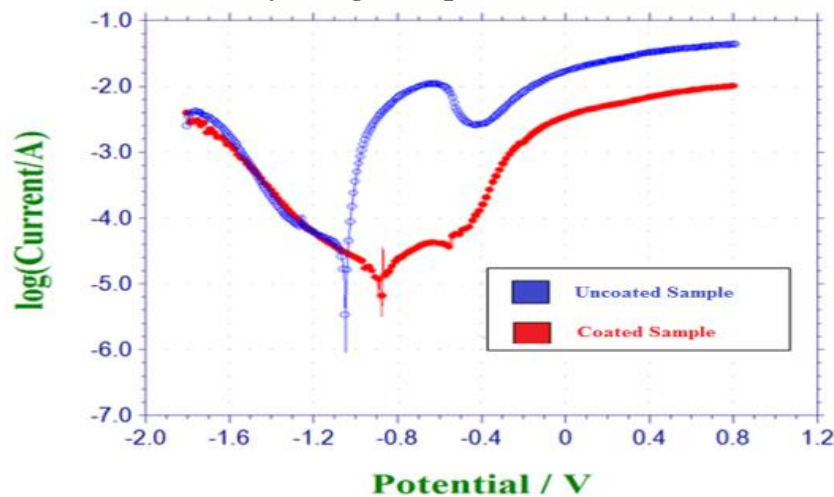


Fig. 14. Semi-logarithmic current-potential graphs of coated and uncoated samples

Semi-logarithmic current-potential graphs of chromium carbide coated and uncoated exhaust pipes were given in the figure above. With the help of curves in the graph, we can get information about corrosion current of the materials. The curve showed in blue belongs to sample that was not coated with chromium carbide and the curve showed in red is semi-logarithmic current-potential curves of chromium carbide coated sample. Corrosion current of coated sample was observed to be lower even though corrosion current of uncoated sample was extremely high. As a result, it could be asserted that corrosion resistance of coated material increased and the current decreased (Nicolaus et al., 2017).

### CONCLUSIONS

In this study, exhaust pipe was coated with chromium carbide by using plasma spray coating method in order to make exhaust system more durable. Coated and uncoated exhaust pipes, then, were subjected to exhaust gases by running a diesel engine for about 150 hours. Samples were taken from the same parts of exhaust pipes. Metallographic examinations (SEM, EDAX, X-RD) of these samples were carried out. Micro-hardness and corrosion tests were conducted on coated and uncoated samples following these processes. According to these results;

- ✓ The effect of chemical and physical solvents and deforming factors will be reduced by coating exhaust pipe with chromium carbide (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>). Thus, factors decreasing lifetime of exhaust pipe are compensated by coating material.
- ✓ As a result of corrosion test, corrosion resistance of coated exhaust pipe was found to be 85% higher compared to uncoated exhaust. The corrosion test revealed that lifetime of exhaust pipe material increased.
- ✓ Because chosen coating material had high corrosion resistance, corrosive deformation to occur on exhaust pipe due to environmental conditions was prevented. Strength against high thermal shocks was obtained thanks to homogenous layer formed on the surface, a linear heat distribution was also ensured owing to uniform coating layer existing on surface of exhaust pipe.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Firat University (FUBAP –Project No:TEKF.14.11) for his support.

## REFERENCES

- Aw PK, Tan ALK, Tan TP, Qiu J, 2008, Corrosion resistance of tungsten carbide based cermet coatings deposited by High Velocity Oxy-Fuel spray process, *Thin Solid Films*, 516, 5710–5715.
- Hong S, Wu Y, Wang Q, Ying G, Li G, Gao W, Wang B, Guo W, 2013, Microstructure and cavitation–silt erosion behavior of high-velocity oxygen–fuel (HVOF) sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr coating, *Surface and Coatings Technology*, 225, 85–91.
- Janka L, Norpoth J, Eicher S, Ripoll MR, Vuoristo P, 2016, Improving the toughness of thermally sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr hardmetal coatings by laser post-treatment, *Materials & Design*, 98, 135–142.
- Kamal S, Jayaganthan R, Prakash S, 2009, High temperature oxidation studies of detonation-gun-sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr coating on Fe- and Ni-based superalloys in air under cyclic condition at 900 °C, *Journal of Alloys and Compounds*, 472, 378–389.
- Matthews S, James B, Hyland M, 2013, High temperature erosion–oxidation of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr thermal spray coatings under simulated turbine conditions, *Corrosion Science*, 70, 203–211.
- Mudgal D, Singh S, Prakash S, J, 2015, Hot Corrosion Behavior of Bare, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–(NiCr) and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–(NiCr) + 0.2wt.%Zr Coated SuperNi 718 at 900 °C, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24, 1–15.
- Murthy JKN, Prasad KS, Gopinath K, Venkataraman B, 2010, Characterisation of HVOF sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–50(Ni20Cr) coating and the influence of binder properties on solid particle erosion behavior, *Surface and Coatings Technology*, 204, 3975–3985.
- Nicolaus M, Möhwald K, Maier HJ, 2017, A Combined Brazing and Aluminizing Process for Repairing Turbine Blades by Thermal Spraying Using the Coating System NiCrSi/NiCoCrAlY/Al, *Journal of Thermal Spray Technology*, 26, 1659–1668.
- Sharafat S, Kobayashi A, Chan Y, Ghoniem NM, 2002, Plasma spraying of micro-composite thermal barrier coatings, *Vacuum* 65, 415–425.
- Singh B, Singh G, Sidhu BS, 2018, Analysis of Corrosion Behavior and Surface Properties of Plasma-Sprayed HA/Ta Coating on CoCr Alloy, *Journal of Thermal Spray Technology*, 27, 1428–1435.
- Suarez M, Bellayer S, Traisnel M, Gonzalez W, Chicot D, Lesage J, Puchi-Cabrera ES, Staia MH, 2008, Corrosion behavior of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr vacuum plasma sprayed coatings, *Surface and Coatings Technology*, 202, 4566–4571.
- Zhou W, Zhou K, Deng C, Zeng K, Li Y, 2017, Hot corrosion behaviour of HVOF-sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCrMoNbAl coating, *Surface and Coatings Technology*, 309, 849–859.

## Hava Soğutmalı PVT Panellerde Panel Yüzey Sıcaklığını Etkileyen Kontrol Parametrelerinin Optimizasyonu

Ahmet Numan ÖZAKIN<sup>1</sup>, Ferhat KAYA<sup>2\*</sup>

**ÖZET:** Panel yüzey sıcaklığı PV panelin performans parametreleri üzerinde çok önemli etkiye sahiptir. Özellikle yaz aylarında görülen panel yüzey sıcaklığındaki aşırı yükselme panel veriminde ciddi düşümlere neden olur. Bu olumsuz durum panel yüzeyi soğutularak minimize edilebilir. Bu çalışmada, hava soğutmalı PVT sistemine kanatçıklar eklendi. Kontrol parametrelerinin (panelin arka yüzey sıcaklığı, fan hızı, kanal derinliği, kanatçık konfigürasyonu, kanatçık malzemesi) panel yüzey sıcaklığına, kanatçık sıcaklığına ve çıkış sıcaklığına etkisi Taguchi Yöntemi kullanılarak incelendi ve en uygun tasarım kombinasyonu belirlendi. Ayrıca ANSYS FLUENT analizi ile elde edilen görüntüler analiz edildi. Çalışmamızda monokristal panel kullanıldı. Bakır, alüminyum ve pirinç malzemelerden yapılmış kanatçıkların sık ve seyrek konfigürasyonları için deneyler yapıldı. Panel yüzey sıcaklığı, kanatçık sıcaklığı ve çıkış sıcaklığı için en etkili parametrelerin kanatçık konfigürasyonu, fan hızı ve kanal derinliği olduğu görüldü. Optimal tasarım kombinasyonu, panel yüzey sıcaklığı için A2-B3-C2-D3-E2 olduğu, kanatçık sıcaklığı için A1-B1-C3-D2-E2 olduğu, çıkış sıcaklığı için A1-B1-C3-D2-E3 olduğu bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** Hava bazlı PVT, kanatçık, panel yüzey sıcaklığı, Taguchi yöntemi, varyans analizi

### Optimization of Control Parameters Affecting Panel Surface Temperature in Air-Cooled PVT Panels

**ABSTRACT:** Panel surface temperature has a significant effect on panel performance parameters. The tremendous increase in panel surface temperature, especially seen in the summer months, leads to significant reductions in panel efficiency. In this study, fins to the air-cooled PVT system was added. The effect of the design parameters (surface temperature of back of the panel, airflow velocity, depth of duct, fin configuration, fins materials) on the panel surface temperature, fin temperature and outlet temperature was investigated using the Taguchi Method, and the optimal design combination was determined. In addition, the images obtained by ANSYS FLUENT analysis were analyzed. In our study, monocrystalline panels were used. Experiments were conducted for the frequent and sparse configurations of the fins made of copper, aluminum and brass materials. It was observed that while most effective parameters for panel surface temperature, fin temperature and outlet temperature were the fin configuration, fan speed and duct depth. The optimal design combination was found to be A2-B3-C2-D3-E2 for panel surface temperature, A1-B1-C3-D2-E2 for fin temperature, A1-B1-C3-D2-E3 for outlet temperature.

**Keywords:** Air-based PVT, fin, panel surface temperature, Taguchi Method, analysis of variance

<sup>1</sup> Ahmet Numan ÖZAKIN (Orcid ID: 0000-0003-2656-2450), Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Atatürk, Erzurum, Turkey

<sup>2</sup> Ferhat KAYA (Orcid ID: 0000-0002-8165-83000), Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Iğdır, Iğdır, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ferhat KAYA, e-mail: ferhat.kaya@igdir.edu.tr



## GİRİŞ

Fotovoltaik (PV) paneller güneşten gelen ışığı direkt elektrik enerjisine dönüştürür. PV panellerin enerji dönüşüm verimleri panel çeşidine ve dış ortam şartlarına bağlı olarak %8-20 arasındadır. Güneşten gelen radyasyonun bir kısmı yansıtılır, çok büyük bir oranı ısı enerjisiye dönüşür ve panel sıcaklığının aşırı ısınmasına yol açar. Panel yüzeyleri özellikle yaz aylarında aşırı ısınır ve elektrik veriminin düşmesine neden olur. Panel yüzeyinde ideal çalışma sıcaklığının üzerindeki her 1 °C sıcaklık artışı elektrik verimini yaklaşık % 0.5 azaltır (Gang ve ark., 2011; Kumar ve Rosen. 2011; Dubey ve Tay. 2013; Baloch ve ark., 2015; Yang ve Athienitis, 2015; Chandel ve Agarwal, 2017; Shukla ve ark., 2017; Özakin ve Kaya, 2019). PVT sistemleri hem elektrik üretimi için hem de atık ısıyı PV panellerinden uzaklaştırarak farklı faydalı amaçlarda (iç mekan ısıtma, su ısıtma, meyve veya sebze kurutma vb) kullanmak için tasarlanmışlardır. PVT sistemlerinde soğutucu olarak hava, su, nano-akışkanlar ve PCM'ler kullanılır (Joshi ve Tiwari, 2007; Dubey ve Tay, 2008; Kumar ve Rosen, 2011a; Saidur ve ark., 2012; Elsaifi ve Gandhidasan, 2015; Yang ve Athienitis, 2015; Bayrak ve ark., 2017; Chandel ve Agarwal, 2017; Slimani ve ark., 2017; Chauhan ve ark., 2018; Kazemian ve ark., 2018; Wu et al., 2019; Özakin ve Kaya, 2019).

Yapılan bir çalışmada fotovoltaik panelin sıcaklık profili zamana bağlı olarak kararsız ortam şartlarında incelenmiş (Jones ve Underwood, 2001). Bulutlu ve açık atmosfer koşullarında, 24.5 °C ortam sıcaklığında PV modül sıcaklığının 27-52 °C aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. S. Arabistan'ın Dahran şehrinde gerçekleştirilen bir çalışmada su bazlı PVT kullanılarak hücre sıcaklığının Haziran ayında 71.2 °C'den 45.1 °C'ye, Aralık ayında ise 48.3 °C'den 36.4 °C'ye düştüğü görülmüştür (Baloch ve arkadaşları, 2015). Irak'ın Kerkük şehrinde gerçekleştirilen bir çalışmada, polikristal panel kullanılan hava soğutmalı PVT'nin termodinamik analizi yapılmış, fan hava hızı 0.024 m<sup>3</sup>sn<sup>-1</sup> den 0.057 m<sup>3</sup>sn<sup>-1</sup> ye yükseltildiğinde elektrik ve termal verimlerin sırasıyla %20 ve %44 oranında arttığı ifade edilmiştir (Ömer ve Zala, 2018). Tiwari ve Sodha (2007) havanın kütle akış hızı arttıkça sistemin toplam veriminin arttığını belirtmişlerdir. Avustralya'nın Sidney şehrinde sınırsız, tek geçişli, açık döngülü bir hava bazlı PVT sisteminin analizinde hava kütle debisinin arttıkça, termal ve elektriksel verimlerin sırasıyla %55 ve %12.2'ye yükseldiği ifade edilmiştir (Bambrook ve Sproul, 2012). Sarhaddi ve ark., 2010 sayısal simülasyon sonuçları ile deneysel ölçümlerin iyi bir uyum içinde olduğunu bildirmişler. Ayrıca, PVT sistemin ısı verimi, elektriksel verimi, genel enerji verimi ve ekserji veriminin sırasıyla yaklaşık %17.18, %10.01, %45 ve %10.75 olduğunu ifade etmişler.

Isı transferini artırmak ve böylece panelden daha fazla miktarda atık ısı çekmek için kanatçıklar kullanılır. Alüminyum kanatçık kullanılan PVT sisteminde hava kütle debisi 0.0316 kg sn<sup>-1</sup>den 0.09 kg sn<sup>-1</sup> ye yükselirken toplam verimin %49.15' ten %62.82' ye yükseldiği belirtilmiştir (Alfegi et al. 2009). Kanatçık ilave edilmiş çift geçişli bir hava soğutmalı PVT sistemi incelenmiş ve hücre sıcaklığının 88 °C'den 66 °C'ye ifade edilmiş (Kumar ve Rosen, 2011b). Ayrıca, 500 W m<sup>-2</sup> ışınım değeri ve 25 °C giriş havası sıcaklığı için fan hızı 0.03 m sn<sup>-1</sup>den 0.15 m sn<sup>-1</sup> e yükseltildiğinde, termal verim %46' dan %62' ye ve elektrik veriminin ise %15' den %17' ye yükseldiği vurgulanmıştır. Türkiye'nin Erzurum ilinde gerçekleştirilen bir çalışmada hava bazlı PVT sisteminin enerji ve ekserji analizleri incelenmiştir. Seyrek (27 adet) ve sık (55 adet) kanatçık kullanılması sonucunda polikristal ve monokristal panellerin ekserji veriminin sırasıyla %70 ve %30 arttığı, termal veriminin ise sırasıyla %55 ve %70 arttığı bildirilmiştir. Ayrıca, panel yüzey sıcaklığının 10-15 °C aralığında azaldığı kaydedilmiştir. Singapur'da yapılan bir çalışmada su soğutmalı PVT' nin analizinde ısı verim ve elektrik veriminin monokristal panel için %40.7 ve %11.8, polikristal panel için %39.4 ve %11.5 olduğu gözlemlenmiştir (Dubey ve Tay, 2013). Ayrıca, soğutma sonrası verimde % 0.4 artış gözlemlenmiştir. Hindistan'ın Yeni Delhi şehrinde

yapılan araştırmada PVT sisteminin toplam termal veriminde %18 artış sağlandığı ifade edilmiştir (Tiware ve ark., 2006). İran'ın Kirman şehrinde gerçekleştirilen bir çalışmada hava soğutmalı PVT sisteminin deneysel ve simülasyon sonuçlarını karşılaştırmış (Shahsavar ve Ameri, 2010).

Panelden daha fazla miktarda ısının çıkarılmasını sağlamak için hava kanalının ortasına alüminyum tabaka yerleştirilmiştir. Deneylerde farklı sayılarda fan (iki, dört ve sekiz fan) kullanılmıştır. Simülasyon sonuçlarının deneysel sonuçlar ile çok uyumlu olduğunu, fan sayısının elektrik verimini artırmada etkili olduğu ve fotovoltaik panellere cam kapak yerleştirilerek ısı verimin artırılacağı ifade edilmiştir. S. Arabistan'ın Dahran şehrinde su soğutmalı PVT sisteminde yapılan bir çalışmada verimin %9 arttığı, hücre sıcaklığının %20 azaldığı, sayısal ve deneysel sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğu bildirilmiştir (Bahaidarah ve ark., 2013). Hindistan'ın Kottayam şehrinde PCM kullanılan su bazlı PVT sisteminde gerçekleştirilen bir çalışmada elektrik, termal ve toplam verimlerin sırasıyla %13.72, %26.87 ve %40.59 olduğu, ve konvansiyonel PV panel ile karşılaştırıldığında elektrik veriminde %17.33 oranında bir artış sağlandığı kaydedilmiştir (Maatallah ve ark., 2019). Yeni Delhi'de yapılan bir çalışmada, ince film kullanılan su bazlı PVT sisteminde elektrik, termal ve ekserji verimi incelenmiş (Gaur ve Tiware, 2014). Elektrik verimi konvansiyonel panelde %6.85 iken PVT sisteminde %7.36 olduğu, PVT'nin genel termal ve ekserji verimlerinin sırasıyla %22 ve %7.33 olduğu belirtilmiştir.

Bir sistemin performansı üzerinde etkili olan işletme parametrelerinin optimizasyonu sistemi iyileştirmek ve performansı artırmak için son derece önemlidir. Son yıllarda farklı analiz metotları ile PV panellerin optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hindistan, Yeni Delhi'de bazı parametrelerin (kanalın uzunluğu ve derinliği, fan hızı, tedlar ve cam kalınlığı, giriş sıvısı sıcaklığı) PVT sisteminin verimi üzerindeki etkisi Genetik Algoritma (GA) kullanılarak analiz edilmiş. Optimizasyon sonrası toplam ekserji verimliliğinde ve toplam termal verimde sırasıyla %4.6 ve %13.14 oranında iyileşme olduğunu ifade etmişler (Singh ve ark., 2015a). Tayvanda gerçekleştirilen bir araştırmada Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP) ve Taguchi Metodu kullanılarak PVT sisteminin elektrik ve ısı verimini etkileyen parametrelerin optimizasyonu yapılmış (Kou ve ark., 2019). Optimize edilmiş PVT sisteminin elektrik ve ısı verimlerinin sırasıyla %12.74' den %14.29' a ve %4.06' dan %44.96' ya yükseldiğini açıklamışlar. Başka bir çalışmada, PVT sistemindeki parametrelerin (kanal derinliği, kanal uzunluğu, ısı transfer katsayısı) optimizasyonu Genetik Algoritma (GA) kullanarak incelenmiş ve %16.88 ekserji verimi elde edilebileceği bildirilmiştir (Singh ve ark. 2015b). Başka bir çalışmada PVT sistemindeki parametrelerin (kanal derinliği, kanal uzunluğu, akışkanın akış hızı, hücreden çevreye toplam ısı aktarım katsayısı hücreden sıvıya toplam ısı aktarım katsayısı, akışkandan çevreye toplam ısı transfer katsayısı) optimizasyonu Genetik Algoritma - Bulanık Sistem (GA-BS) yaklaşımı kullanılarak incelenmiş, ve GA yaklaşımı kullanılan PVT ile GA'sız PVT'in performansları karşılaştırılmıştır (Singh ve Agrawal, 2015).

GA-BS yaklaşımı ile optimize edilmiş sistemden elde edilen toplam ekserji verimliliği, GA ve optimize edilmemiş sistemle optimize edilmiş sistemin verimliliğinden sırasıyla %1.27 ve %5.40 daha fazla olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, GA – BS yaklaşımının GA ile kıyaslandığında daha hızlı yakınsamaya sahip olduğu sonucuna varmışlardır. İran'ın Tahran şehrinde yapılan çalışmada PVT sistemin tasarım parametreleri Genetik Algoritma kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenmiştir: 1. Giriş havası sıcaklığı, PVT hava toplayıcısının genişliği ve kanal uzunluğu arttığında, PVT sisteminin genel enerji ve termal verimi azalır; 2. Arka yalıtım kalınlığı, tedlar kalınlığı, cam kapağın kalınlığı veya silikon güneş pilinin kalınlığı artarken, PVT sisteminin genel enerji ve termal verimi artar; 3. Kütle akış hızının artması veya ısı transfer katsayısının (ışınım katsayısı) düşürülmesi sonucu genel verim artar; 4. Sayısal simülasyon sonuçları deneysel ölçümlerle uyumludur. Yapılan bir

başka çalışmada PVT sisteminin tasarım parametreleri (kanal derinliği, kanal uzunluğu, tedlar kalınlığı ve cam kapak, vb.) genetik algoritma kullanılarak optimize edildiğinde genel ekserji verimliliğinde %11.27 iyileşme olduğu açıklanmıştır (Singh ve ark. 2014). İran'ın Zahidan şehrinde yapılan çalışmada PVT su toplayıcısının ekserji verimini optimize etmek için Genetik Algoritma (GA) kullanılmış ve maksimum ekserji verimi %11.36 olduğu belirtilmiştir (Sobhnamayan ve ark., 2014). Ayrıca, simülasyon sonuçları ile literatürdeki (Huang et al. 2001) deneysel veriler arasında iyi bir uyum olduğu belirtilmiştir. Bir başka çalışmada, PVT'deki tasarım değişkenleri Evrimsel Algoritma (EA) kullanılarak optimize edilmiş, ekserji ve termal verimlilikte sırasıyla %69.52 ve %88.05 oranında iyileşme olduğu bildirilmiştir (Singh ve ark., 2015c).

Literatür çalışmaları incelendiğinde hava bazlı PVT sistemlerinin optimizasyonu konusunda çalışmalar bulunmasına rağmen PVT sisteminin tasarım parametrelerinin panel yüzey sıcaklığına etkisi ve optimizasyonu konusunda bir çalışma olmadığı görülmüştür. Bu çalışmada, kanatçık ilave edilmiş hava soğutmalı PVT sisteminde kontrol parametrelerin (panelin arka tarafının yüzey sıcaklığı, fan hızı, kanal derinliği, kanatçık konfigürasyonu, kanatçık malzemesi) panel yüzey sıcaklığına etkisi Taguchi Yöntemi kullanılarak incelendi ve en uygun tasarım kombinasyonu belirlendi. Ayrıca varyans analizi (ANOVA) ile parametrelerin etki oranları tesbit edildi.

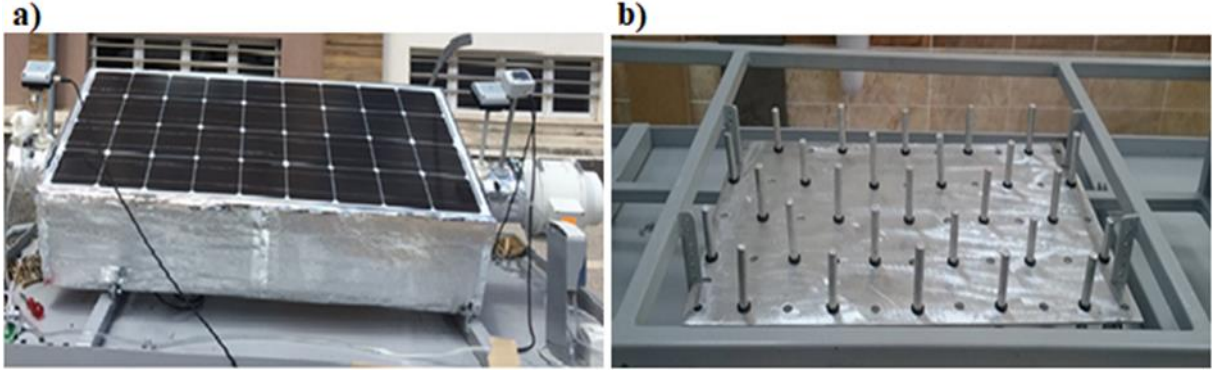
## MATERYAL VE YÖNTEM

### Deney Düzenegi

Şekil 1.a PV panel ve ölçüm cihazlarından oluşan mobil deney düzenegini göstermektedir. Deneyler Erzurum'da 2016 yılının Temmuz ayında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi bahçesinde gerçekleştirildi. Şekil 1.b' de gösterilen hava soğutma kanalının ana iskeleti çelikten imal edilmiştir. Kanalın tabanı ve kenarları Pleksiglas (5mm) ile kaplandı. Pleksiglas'ın kanal ile kesiştiği köşelerde sızdırmazlık silikon ile sağlandı. Isı yalıtımını sağlamak için kanalın tabanı ve yanları 20 mm cam yünü ve en dış kısmı alüminyum bant ile kaplandı. Deneylerde monokristal PV panel kullanıldı ve teknik özellikleri Çizelge 1' de verildi. PVT sisteminde biriken atık ısıyı uzaklaştırmak ve panelin verimliliğini artırmak için kanatçıklar kullanıldı. Bakır, alüminyum ve pirinçten yapılmış kanatçıkların fiziksel özellikleri Çizelge 2' de verilmiştir. Kanalın alt katmanına delikler açılmış ve kanatçıklar o-ring kullanılarak deliklere sabitlenmiştir. PV panel kanalın üstüne sıkıca kenetlenmiş olarak yerleştirilmiştir. Kanalın uzunluğu ve genişliği panelin ölçüleriyle aynı olup derinliği 100 mm' dir. Kanala hava üfleme için S & P eksenel fan kullanıldı. Kanalın giriş ve çıkış hava sıcaklığı NOVUS-RHT sıcaklık ölçer kullanılarak ölçüldü. Panel yüzey sıcaklığı, panel arka sıcaklığı ve kanatçık sıcaklıkları T tipi termokupllar (%40 Ni, %60 Cu alaşımı) kullanılarak ölçüldü. Tüm ölçüm cihazları kalibre edildi ve gerekli aralıklara göre ayarlandı. Fan havası hızı sıcak telli anemometre kullanılarak ölçüldü. Veriler NOVUS marka bir veri kaydedici kullanılarak kaydedildi.

### Çizelge 1. Monokristal panelin teknik özellikleri.

Güç	Üretim Toleransı	Max. Akım	Max. Voltaj	Kısa Devre Akımı	Kısa Devre Voltajı	Ağırlık	Boyutlar
100W	Max 3%	5.17 A	19.35 V	5.53 A	22.6 V	10 kg	1195x545x36 mm



Şekil 1. Deney düzeneği. (a) Dış ortam testleri için monokristal panel kullanılan mobil PVT sistemi ve ölçüm cihazları, (b) Soğutma kanalının seyrek kanatçık konfigürasyonu.

Çizelge 2. Kanatçıkların fiziksel özellikleri.

Kanatçık Malzemesi	Özgül ağırlık (kg d <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup> )	Termal iletkenlik (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Özgül ısı kapasitesi (kcal kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Direnç (μΩ)	Erime noktası (°C)
Bakır	8.9	336	0.092	1.71	1065-1085
Alüminyum	2.7	200	0.227	2.8	646-657
Pirinç	8.415	100	0.09	6.39	885-890

### Optimizasyon Analizi

Çalışma konularına ve amaçlarına göre araştırmacıların farklı optimizasyon yöntemlerini kullandıkları görülmüştür. Bu çalışmada hava soğutmalı PVT sistemde tasarım parametrelerinin panel yüzey sıcaklığına etkisini incelemek ve parametrelerinin en uygun kombinasyonunu belirlemek amaçlanmıştır. Bunun için, minimum denemelerle en kısa şekilde sonuca ulaşmayı sağlayan Taguchi Yöntemi kullanılarak parametrelerin etki dereceleri ve en uygun kombinasyonu belirlendi. Varyans analizi yapılarak parametrelerin etki oranları tesbit edildi.

### Taguchi yöntemi

Taguchi Yöntemi bir sistemin performans özellikleri üzerinde etkili olan faktörleri optimize etmek için kullanılır. Taguchi Yöntemi çok sayıda denemeden elde edilen sonuçların minimum denemelerle elde edilmesini sağlar ve kontrol parametrelerinin önem sırasını tanımlar. Ek olarak, bu yöntem sistemdeki en etkili parametreyi ve her parametrenin en iyi seviyesini belirler. Taguchi Yöntemi olası tüm kombinasyonları test etmek yerine kombinasyon çiftlerini test eder. Taguchi yöntemi; ortogonal dizi sinyal/gürültü oranı (signal/noise ratio, S/NR veya SNR), yanıt çizelgesi ve yanıt grafiğinden (Ana Etki Analizinden, Main Effect Analysis (MEA)) oluşur. Denemeler ortogonal dizilerde gösterilir. Kontrol parametreleri tanımlanır ve matrisin sütunlarına atanır. Kontrol parametrelerinin seviye sayıları belirlenir. Sistem için gereken minimum deneme sayısı hesaplanır ki bu sayı matris satırlarının sayısıdır. Matristeki her satır farklı deneme parametresi seviyelerinin bir kombinasyonudur. Ortogonal dizilerin sütunlarındaki kontrol parametrelerinin değerleri SNR'ye dönüştürülür. SNR değerleri kontrol parametrelerinin etki seviyelerini temsil eder. Her parametrenin en yüksek SNR değeri bu parametrenin optimal seviyesini gösterir ve sistemin performansı üzerindeki etkisinin de en yüksek olduğu anlamına gelir. Daha sonra, her bir performans değeri için optimum kontrol faktörleri kullanılarak yanıt grafiği (MEA) çizilir ve kontrol faktörlerinin performans üzerindeki etkisi analiz edilir. SNR üç farklı performans özelliği ile analiz edilir: daha büyük-daha iyidir, nominal-daha iyidir ve daha küçük - daha iyidir. Bu çalışmada SNR değerlerini hesaplamak için Eşitlik 1 kullanıldı (Huy ve ark., 2014; Fan ve ark., 2018; Hong ve ark., 2018; Hosseinzadeh ve ark., 2018; Kou ve ark., 2019). Sinyal faktörü kullanıcı



tarafından kontrol edilen faktörler (çalışmamız için fan hızı, kanal uzunluğu, ve kanatçık malzemesi gibi), gürültü faktörü kontrol edilemeyen ancak işlemin sonucunu etkileyen (dış ortam sıcaklığı ve nem gibi) faktörlerdir (Kotcioglu et al.2013).

$$\frac{S}{N} = -10\log\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}\right) \quad (1)$$

burada n denemede ki tekrar sayısı, y ise yanıttır.

### Varyans analizi

Varyans analizi (ANOVA) kontrol parametrelerinin kalite özelliklerine katkı oranını gösteren, Taguchi analizini destekleyen ve tamamlayan bir analizdir. Taguchi analizi, kontrol parametrelerinin kalite özellikleri üzerindeki etki seviyelerini gösterirken, ANOVA bu parametrelerin katkı oranını temsil eder. Serbestlik derecesi, parametrelerin karelerinin toplamı, karelerin toplamı, parametrelerin varyansı, parametrelerin F-oranı ve parametrelerin birleşiminden oluşur. Kontrol parametreleri 95 veya 99 'luk güven seviyesi kullanılarak test edilir ve Taguchi yönteminde ortogonal dizilerden elde edilen SNR verileri kullanılır. (Le ve ark., 2014; Fan ve ark., 2018; Kuo ve ark., 2019).

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Panel yüzey sıcaklığı panel verimi üzerinde çok önemli etkiye sahiptir. Özellikle yaz aylarında panel yüzey sıcaklığında görülen aşırı artış panel verimini olumsuz etkiler. Panel yüzeyi soğutulmuş bu olumsuzluk azaltılabilir. Bu çalışmada kanatçık ilave edilmiş hava soğutmalı PVT' de Taguchi Yöntemi kullanılarak hem tasarım parametrelerinin panel yüzey sıcaklığına etkisi incelendi hem de en uygun tasarım kombinasyonu belirlendi. ANOVA ile tasarım parametrelerinin etki oranları belirlendi. Sonuçlar aşağıda detaylandırılmıştır.

### Taguchi Yöntemi İle Optimizasyon Analizi

Taguchi Yönteminde denemeler Minitab18 yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. Bu çalışmada kalite faktörü olarak panel yüzey sıcaklığı, kanatçık sıcaklığı ve çıkış sıcaklığı seçildi. Kontrol parametreleri olarak; kanatçık konfigürasyonu (A), kanatçık malzemesi (B), kanal derinliği (C), fan hızı (D) ve panelin arka yüzey sıcaklığı (E) belirlenmiştir. Her kontrol parametresi için belirlenen seviyeler; Kanatçık konfigürasyonu: Sık (A1), seyrek (A2). Kanatçık malzemeleri: Bakır (B1), alüminyum (B2), pirinç (B3). Kanal derinliği: 50 mm (C1), 75 mm (C2), 100 mm (C3). Fan hızları: 5.1 m s<sup>-1</sup> (D1), 5.4 m s<sup>-1</sup> (D2) ve 5.7 m s<sup>-1</sup> (D3). Panelin arka yüzey sıcaklığı: 47.1°C (E1), 47.8 °C (E2), 48.5 °C (E3). Çizelge 3' te her kontrol parametresine ait seviyeler gösterilmiştir. Deneyler üç farklı malzemeden imal edilmiş kanatçıkların sık ve seyrek konfigürasyonlarında gerçekleştirildi. Fan üç farklı hızda çalıştırılarak hava kanala üflendi. Panelin arka yüzey sıcaklıkları termokupullar ile ölçülerek ortalamaları alınmıştır. Deneysel çalışmamızda kullanılan kanalın derinliği 100 mm'dir. Kanal derinliği seviyelerine 50 mm ve 75 mm değerleri tanımlanarak kıyaslama yapmak amaçlanmıştır. Panel yüzey sıcaklığı, kanatçık sıcaklığı ve çıkış sıcaklığına ait optimal değerleri elde etmek için maksimum SNR değeri ile kontrol parametrelerinin en iyi kombinasyonunu gösteren seviyeler belirlenmiştir.

### Çizelge 3. Kontrol parametreleri ve seviyeleri.

Kontrol parametresi	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Kanatçık konfigürasyonu (A)	sık (A1)	seyrek(A2)	
Kanatçık malzemesi (B)	bakır (B1)	alüminyum (B2)	pirinç (B3)
Kanal derinliği (C)	50 mm(C1)	75 mm(C2)	100 mm(C3)
Fan hızı (D)	5.1 ms <sup>-1</sup> (D1)	5.4 ms <sup>-1</sup> (D2)	5.7 ms <sup>-1</sup> (D3)
Panelin arka yüzey sıcaklığı (E)	47.1°C (E1)	47.8 °C (E2)	48.5 °C (E3)



Dört kontrol parametresinin seviye sayısı üç ve bir parametrenin de seviye sayısı iki olduğundan  $3^4 * 2^1$  olmak üzere tam faktöriyel deney yapılması durumunda 162 deneme gerçekleştirilmelidir. Taguchi Yöntemi sayesinde 162 deneme yerine 18 deneme ile optimum sonuca ulaşılır. Minitab programında deney planı için Çizelge 4'te gösterilen L18 ortogonal dizisi tasarlandı. L18, optimizasyon için gereken minimum deneme sayısı ve ortogonal dizinin satır sayısıdır. Matrisin her satırı, farklı test parametresi seviyelerinin bir kombinasyonudur. Kontrol parametreleri ortogonal dizinin sütunlarına atandı. Ayrıca her test için panel yüzey sıcaklığı, kanatçık sıcaklığı ve çıkış sıcaklığına ait SNR değerleri hesaplanmıştır ve ortogonal dizinin sütunlarına atandı. SNR değerleri hesaplanırken, panel yüzey sıcaklığı için 'daha küçük-daha iyidir (Smaller is better)', kanatçık sıcaklığı ve çıkış sıcaklığı için 'daha büyük-daha iyidir (Larger is better)' performans özellikleri kullanıldı. Çünkü panel yüzey sıcaklığındaki düşüş PV panel performansı için pozitif bir göstergedir, kanatçık sıcaklığı ve çıkış sıcaklığındaki artış ise panelden daha fazla miktarda ısının uzaklaştırıldığı anlamına gelir, bu ise PV panel performansının artması demektir.

**Çizelge 4.** L18 Ortogonal Deney Tasarımı ve SNR Değerleri

Sıra	Parametreler					T ve SNR değerleri					
	A	B	C	D	E	T(yüzey)	SNR1	T(kanatçık)	SNR2	T(çıkış)	SNR3
1	1	1	1	1	1	302.56	-49.62	309.96	49.83	296.33	49.44
2	1	1	2	2	2	302.05	-49.60	320.20	50.11	297.92	49.49
3	1	1	3	3	3	305.40	-49.70	328.40	50.33	299.50	49.53
4	1	2	1	1	2	305.51	-49.70	320.64	50.12	295.74	49.42
5	1	2	2	2	3	306.70	-49.73	329.30	50.35	299.20	49.52
6	1	2	3	3	1	307.50	-49.76	327.45	50.33	299.40	49.52
7	1	3	1	2	1	305.70	-49.71	326.62	50.28	298.81	49.51
8	1	3	2	3	2	297.28	-49.46	310.27	49.83	295.71	49.42
9	1	3	3	1	3	302.20	-49.61	315.22	49.97	297.07	49.46
10	2	1	1	3	3	297.38	-49.47	311.00	49.86	294.64	49.39
11	2	1	2	1	1	300.86	-49.57	319.03	50.08	294.06	49.37
12	2	1	3	2	2	302.43	-49.61	330.26	50.38	295.22	49.40
13	2	2	1	2	3	299.43	-49.53	319.47	50.09	294.71	49.39
14	2	2	2	3	1	292.51	-49.32	300.70	49.56	293.16	49.34
15	2	2	3	1	2	296.00	-49.43	310.67	49.85	294.33	49.38
16	2	3	1	3	2	301.16	-49.58	323.67	50.20	296.00	49.43
17	2	3	2	1	3	296.42	-49.44	307.24	49.75	292.13	49.31
18	2	3	3	2	1	298.64	-49.50	317.30	50.03	295.33	49.41

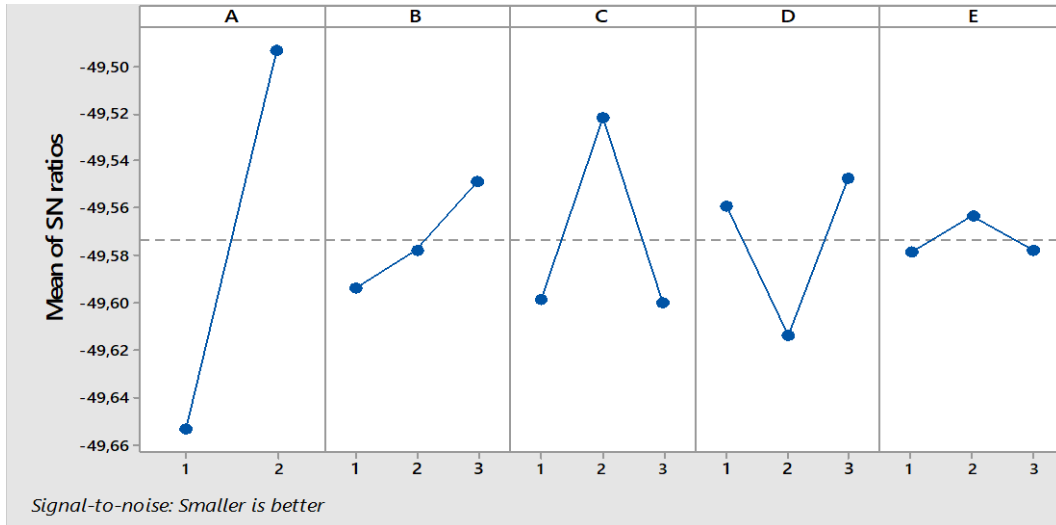
Her parametrenin en yüksek SNR değeri bu parametrenin optimum değerini gösterir. Her denemenin en yüksek SNR değerlerini kullanarak her bir kontrol parametresinin farklı seviyeleri için karşılık gelen değerler elde edildi ve Çizelge 5'te gösterildi.

**Çizelge 5.** Yüzey sıcaklığını ( $T_{yüzey}$ ), kanatçık sıcaklığını ( $T_{kanat}$ ) ve çıkış sıcaklığını ( $T_{çıkış}$ ) etkileyen her bir kontrol parametresinin etki dereceleri (Rank) ve katkı oranları (KO). (A: kanatçık konfigürasyonu, B: kanatçık malzemesi, C: kanal derinliği, D: fan hava hızı, E: panelin arka yüzey sıcaklığı).

	$T_{yüzey}$					$T_{kanat}$					$T_{çıkış}$				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
Rank	1	4	2	3	5	3	4	2	1	5	1	4	3	2	5
KO(%)	48.32	2.52	9.76	6.06	0.39	10.30	2.54	11.58	26.36	1.21	62.09	0.72	7.88	14.89	0.61

Çizelge 5' deki Taguchi analizi sonuçları dikkate alındığında, panel yüzey sıcaklığı ( $T_{yüzey}$ ) üzerinde etkili olan kontrol parametrelerinin sırasıyla kanatçık konfigürasyonu (A), kanal derinliği (C), fan hızı (D), kanatçık malzemesi (B) ve panelin arka yüzey sıcaklığı (E) olduğu; kanatçık sıcaklığı ( $T_{kanatçık}$ ) üzerinde etkili olan kontrol parametrelerinin sırasıyla fan hızı (D), kanal derinliği (C), kanatçık konfigürasyonu (A), kanatçık malzemesi (B) ve panelin arka yüzey sıcaklığı (E) olduğu; çıkış sıcaklığı ( $T_{çıkış}$ ) üzerinde etkili olan kontrol parametrelerinin sırasıyla kanatçık konfigürasyonu (A), fan hızı (D), kanal derinliği (C), kanatçık malzemesi (B) ve panelin arka yüzey sıcaklığı (E) olduğu görülmektedir. Ayrıca, panel yüzey sıcaklığı, kanatçık sıcaklığı ve çıkış sıcaklığı için en etkili parametrelerin kanatçık konfigürasyonu, fan hızı ve kanal derinliği olduğu görülmektedir.

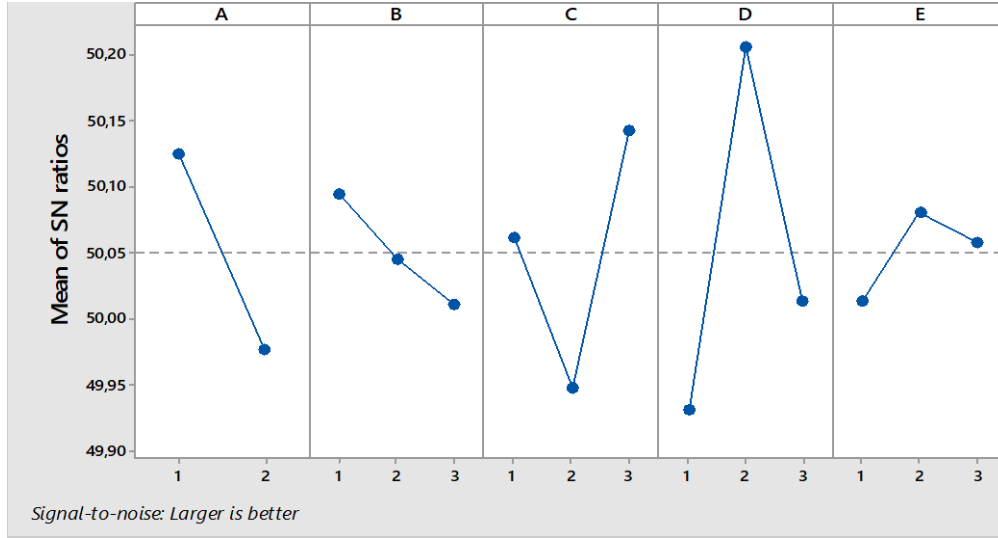
Şekil 2-4' te SNR'e ait yanıt grafikleri görülmektedir. Grafikler yanıt çizelgesindeki optimal kontrol faktörlerine ait değerler kullanılarak çizilmiştir. Şekil 2-4 dikkate alındığında optimal tasarım kombinasyonu, panel yüzey sıcaklığı, kanatçık sıcaklığı ve çıkış sıcaklığı için sırasıyla A2-B3-C2-D3-E2, A1-B1-C3-D2-E2 ve A1-B1-C3-D2-E3 olduğu görülmektedir. Yani sık kanatçık konfigürasyonu, bakır malzemeden yapılmış kanatçık, 100 mm kanal derinliği,  $5.7 \text{ ms}^{-1}$  fan hızı ve  $48.5 \text{ }^\circ\text{C}$  panel arka yüzey sıcaklığı hava soğutmalı PVT sistemi için en iyi tasarım kombinasyonudur. Deneyde kullandığımız kanalın derinliği 100 mm olup mevcut durumda en optimal tercih olduğu görüldü. Ayrıca sık kanatçık konfigürasyonu ve bakır kanatçık kullanılması sonucunda daha yüksek elektrik, termal ve ekserji verimleri elde edildiği daha önceki çalışmalarda görülmüştü (Özakin ve Kaya, 2019, Özakin ve Kaya, 2020).



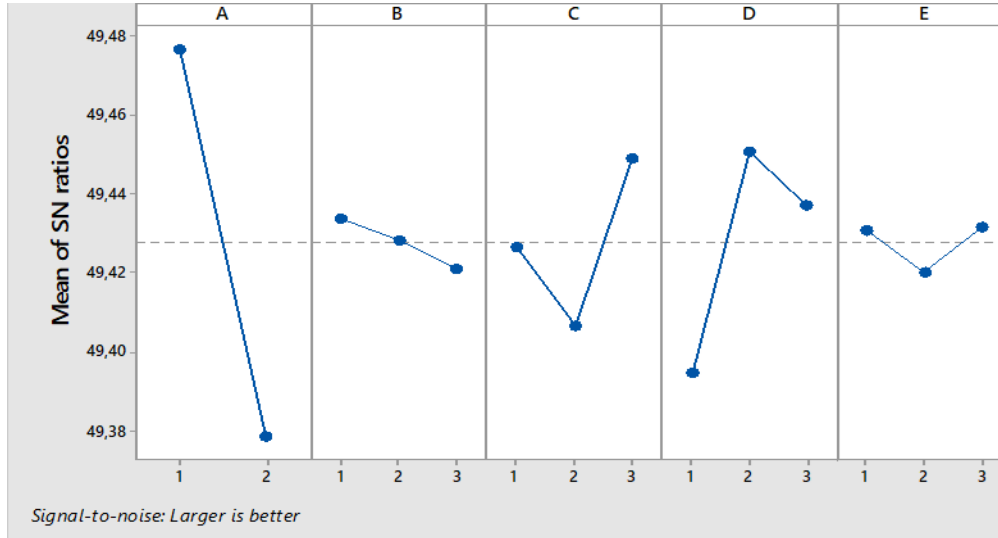
Şekil 2. Kontrol faktörlerinin yüzey sıcaklığı ( $T_{yüzey}$ ) üzerine etkisini gösteren SNR yanıt grafiği.

### Varyans Analizi (ANOVA) İle Kontrol Parametrelerinin Katkı Oranlarının Belirlenmesi

ANOVA için Çizelge 4' deki ortogonal dizilerden elde edilen SNR değerleri kullanıldı. Kontrol parametrelerinin anlamlılık testi %95 güven düzeyine göre yapıldı. ANOVA sonuçlarından elde edilen katkı oranları incelendiğinde Taguchi sonuçlarını desteklediği gözlenmiştir. Kontrol parametrelerinin yüzey sıcaklığı, kanat sıcaklığı ve çıkış sıcaklığına katkı oranları Çizelge 5' te gösterilmiştir. Taguchi analizinde ifade edilen en etkili parametreler olan kanatçık konfigürasyonu, fan hızı ve kanal derinliğinin ANOVA sonrası katkı oranları incelendiğinde; panel yüzey sıcaklığına sırasıyla %48.32, %6.06 ve %9.76; kanatçık sıcaklığına sırasıyla % 10.30, % 26.36 ve %11.58; çıkış sıcaklığına ise sırasıyla % 62.09, % 14.89 ve %7.88 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. Kontrol faktörlerinin kanat sıcaklığı ( $T_{kanat}$ ) üzerine etkisini gösteren SNR yanıt grafiği.



Şekil 4. Kontrol faktörlerinin çıkış sıcaklığı ( $T_{çıkış}$ ) üzerine etkisini gösteren SNR yanıt grafiği.

Çizelge 5. Çıkış sıcaklığına ait ANOVA çizelgesi (SD: Serbestlik derecesi, KO: Katkı oranı)

Kontrol Parametreleri	SD	Kareler Top.	KO(%)	Ort. Kareler	F değeri	P değeri
A	1	0.000000	62.09	0.000000	35.96	0.000
B	2	0.000000	0.72	0.000000	0.21	0.817
C	2	0.000000	7.88	0.000000	2.28	0.164
D	2	0.000000	14.89	0.000000	4.31	0.054
E	2	0.000000	0.61	0.000000	0.18	0.842
Hata	8	0.000000	13.81	0.000000		
Toplam	17	0.000000	100			

## SONUÇ

Bu çalışmada, kanatçık ilave edilen hava soğutmalı PVT sisteminde tasarım parametrelerinin (panelin arka yüzey sıcaklığı, fan hızı, kanal derinliği, kanatçık konfigürasyonu, kanatçık malzemesi)

panel yüzey sıcaklığı, kanatçık sıcaklığı ve kanal çıkış sıcaklığına etkisinin optimizasyonu Taguchi Metodu ve ANOVA kullanılarak incelendi. Sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Taguchi analizi sonucu kontrol parametrelerinin etkisi incelendiğinde herbir kalite faktörü için en etkili üç parametrenin: panel yüzey sıcaklığı ( $T_{yüzey}$ ) için sırasıyla kanatçık konfigürasyonu (A), kanal derinliği (C), fan hızı (D) olduğu; kanatçık sıcaklığı ( $T_{kanatçık}$ ) için sırasıyla fan hızı (D), kanal derinliği (C), kanatçık konfigürasyonu (A) olduğu; çıkış sıcaklığı ( $T_{çıkış}$ ) için sırasıyla kanatçık konfigürasyonu (A), fan hızı (D), kanal derinliği (C) olduğu;  $T_{yüzey}$ ,  $T_{kanatçık}$  ve  $T_{çıkış}$  üzerinde kanatçık malzemesi (B) ve panelin arka yüzey sıcaklığının (E) önemli bir etkisinin olmadığı görüldü.
- Ayrıca optimal tasarım kombinasyonu, panel yüzey sıcaklığı için A2-B3-C2-D3-E2 olduğu, kanatçık sıcaklığı için A1-B1-C3-D2-E2 olduğu, çıkış sıcaklığı için A1-B1-C3-D2-E3 olduğu görülmüştür.
- Mevcut tasarım için en etkili parametreler olan kanatçık konfigürasyonu, fan hızı ve kanal derinliğidir. ANOVA sonrasındaki bu parametrelerin katkı oranları; panel yüzey sıcaklığı için sırasıyla % 48.32, % 6.06 ve %9.76; kanatçık sıcaklığı için sırasıyla % 10.30, % 26.36 ve %11.58; ve çıkış sıcaklığı için sırasıyla % 62.09, % 14.89 ve %7.88 olduğu bulunmuştur.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından BAP/2015-147 numaralı proje kapsamında sağlanan mali desteğe şükranlarını sunarlar.

## KAYNAKLAR

- Ali Alfegi EM, Sopian K, Othman MY, Yatim B, 2009. The effect of flow rates on the performance of finned single pass. double duct photovoltaic thermal solar air heaters. *European Journal of Scientific Research*. 25(2). 339-344.
- Al-Waeli AHA, Sopian K, Kazem HA, Chaichan MT, 2017. Photovoltaic/Thermal (PV/T) systems: Status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 77: p. 109-130.
- Bahaidarah HMS, Subhan A, Gandhidasan P, Rehman S, 2013. Performance evaluation of a PV (photovoltaic) module by back surface water cooling for hot climatic conditions. *Energy*. 59: p. 445-453.
- Bayrak F, Hamdeh NA, Alnefaie KA, Öztop HF, 2017. A review on exergy analysis of solar electricity production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 74: p. 755-770.
- Chauhan A, Tyagi V, Anand S, 2018. Futuristic approach for thermal management in solar PV/thermal systems with possible applications. *Energy Conversion and Management*. 163: p. 314-354.
- Cuce E, Cuce PM, Bali T, 2013. An experimental analysis of illumination intensity and temperature dependency of photovoltaic cell parameters. *Applied Energy*. 111: p. 374-382.
- Dubey S, Tay AAO, 2013. Testing of two different types of photovoltaic–thermal (PVT) modules with heat flow pattern under tropical climatic conditions. *Energy for Sustainable Development*. 17(1): p. 1-12.
- Elsafi AM, Gandhidasan P, 2015. Comparative study of double-pass flat and compound parabolic concentrated photovoltaic–thermal systems with and without fins. *Energy Conversion and Management*. 98: p. 59-68.
- Gang P, Huide F, Tao Z, Jie J, 2011. A numerical and experimental study on a heat pipe PV/T system. *Solar Energy*. 85(5): p. 911-921.
- Gaur A, Tiwari GN, 2014. Performance of a-Si thin film PV modules with and without water flow: An experimental validation. *Applied Energy*. 128: p. 184-191.
- Huang BJ, Lin TH, Hung WC, Sun FS, 2001. Performance evaluation of solar photovoltaic/thermal systems. *Solar Energy*. 70(5):443-448.
- Jones AD, Underwood CP, 2001. A thermal model for photovoltaic systems. *Solar Energy*. 70(4):p.349–359.
- Joshi AS, Tiwari, A, 2007. Energy and exergy efficiencies of a hybrid photovoltaic–thermal (PV/T) air collector. *Renewable Energy*. 32(13): p. 2223-2241.

- Kasaeian, AB, Akhlaghi MM, Golzari S, Dehghani M, 2013. Modeling and optimization of an air-cooled photovoltaic thermal (PV/T) system using genetic algorithm. *Applied Solar Energy* 49. p.215–224.
- Kazemian A, Hosseinzadeh M, Sardarabadi M, 2018. Effect of glass cover and working fluid on the performance of photovoltaic thermal (PVT) system: An experimental study. *Solar Energy*. 173: p. 1002-1010.
- Kumar R, Rosen MA, 2011a. A critical review of photovoltaic–thermal solar collectors for air heating. *Applied Energy*. 88(11): p. 3603-3614.
- Kumar R, Rosen MA, 2011b. Performance evaluation of a double pass PV/T solar air heater with and without fins. *Applied Thermal Engineering*. 31. p.1402–1410.
- Nadda R, Kumar A, Maithani R, 2018. Efficiency improvement of solar photovoltaic/solar air collectors by using impingement jets: A review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*. 93: p. 331-353.
- Omer KA, Zala AM, 2018. Experimental investigation of PV/thermal collector with theoretical analysis. *Renewable Energy Focus*. 27: p. 67-77.
- Özakin AN, Kaya F, 2019. Effect on the exergy of the PVT system of fins added to an air-cooled channel: A study on temperature and air velocity with ANSYS Fluent. *Solar Energy*. 184: p. 561-569.
- Özakin AN, Kaya F, 2020. Experimental thermodynamic analysis of air-based PVT system using fins in different materials: Optimization of control parameters by Taguchi method and ANOVA. *Solar Energy*. 197: p. 199-211.
- Sarhaddi F, Farahat S, Ajam H, Behzadmehr A, Mahdavi Adeli M, 2010. An improved thermal and electrical model for a solar photovoltaic thermal (PV/T) air collector. *Applied Energy* 87. 2328–2339.
- Shukla A, Kanta K, Sharma A, Biwole PH, 2017. Cooling methodologies of photovoltaic module for enhancing electrical efficiency: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 160: p. 275-286.
- Singh S, Agarwal S, Tiwari GN, Chauhan D, 2015a. Application of genetic algorithm with multi-objective function to improve the efficiency of glazed photovoltaic thermal system for New Delhi (India) climatic condition. *Solar Energy* 117: p. 153-166.
- Singh S, Agrawal S, Avasthi DV, 2014. Optimization of design parameters of glazed hybrid photovoltaic thermal module using genetic algorithm. *International Conference on “CIPECH14”*. p. 458–463.
- Singh. S. Agrawal. S.. 2015. Parameter identification of the glazed photovoltaic thermal system using Genetic Algorithm–Fuzzy System (GA–FS) approach and its comparative study. *Energy Conv.Manag.* 105: p. 763-771.
- Singh S, Agrawal S, Tiwari A, Al-Helal LM, Avasthi DV, 2015b. Modeling and parameter optimization of hybrid single channel photovoltaic thermal module using genetic algorithms. *Solar Energy* 113: p. 78-87.
- Singh S, Agrawal S, Gadh R, 2015c. Optimization of single channel glazed photovoltaic thermal (PVT) array using Evolutionary Algorithm (EA) and carbon credit earned by the optimized array. *Energy Conversion and Management*. 105: p. 303-312.
- Slimani MEA, Amirat M, Kurucz I, Bahria S, Hamidat A, 2017. A detailed thermal-electrical model of three photovoltaic/thermal (PV/T) hybrid air collectors and photovoltaic (PV) module: Comparative study under Algiers climatic conditions. *Energy Conversion and Management*.. 133: p. 458-476.
- Sobnamayan F, Sarhaddi F, Alavi MA, Farahat S, Yazdanpanahi J, 2014. Optimization of a solar photovoltaic thermal (PV/T) water collector based on exergy concept. *Renewable Energy*. 68:p.356–65.
- Tiwari A, Sodha MS, Chandra A, Joshi JC, 2006. Performance evaluation of photovoltaic thermal solar air collector for composite climate of India. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90(2): p. 175-189.
- Tiwari A, Sodha. MS, 2007. Parametric study of various configurations of hybrid PV/thermal air collector: experimental validation of theoretical model. *Solar Energy Materials and Solar Cells* . 91:p. 17–28.
- Wu SY, Wang T, Xiao I, Shen ZG, 2019. Effect of cooling channel position on heat transfer characteristics and thermoelectric performance of air-cooled PV/T system. *Sol. Energy* 180: p. 489-500.
- Yang T, Athienitis AK, 2015. Experimental investigation of a two-inlet air-based building integrated photovoltaic/thermal (BIPV/T) system. *Applied Energy*. 159: p. 70-79.



## Asbest İçermeyen Fren Balata İmalatında Farklı Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Tribolojik ve Mekanik Özelliklere Etkisi

Benek HAMAMCI<sup>\*</sup>, Merve SALI<sup>1</sup>

**ÖZET:** Otomotiv fren balataları birçok farklı malzemenin birleşiminin sinterlenmesi ile üretilmektedir. Baltaların farklı üretim parametreleri ile üretildikleri akademik çalışmalardan görülmektedir. Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde sinterleme ile imal edilen asbest içermeyen balataların, tribolojik ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Üretilen balataların sürtünme katsayısı, kesme dayanımı, özgül aşınma değerleri, sıcaklığı, sertlik değerleri, yoğunluğu ölçülmüş ve SEM/EDS analizi yapılarak farklı sinterleme sıcaklığı ve sürelerinin etkileri gözlemlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artışın balata sürtünme katsayısı, özgül aşınma oranı, kesme gerilme değerleri ve balata sıcaklık değerleri açısından olumlu olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Fren balata, sinterleme, mekanik özellikler, triboloji

### The Effect of Different Sintering Temperature and Time on Tribological and Mechanical Properties in Non Asbestos Brake Pad Manufacturing

**ABSTRACT:** Automotive brake pads are produced by sintering the combination of many different materials. Brake pads are produced with different parameters in different studies. In this study, tribological and mechanical properties of non- asbestos brake pads produced by sintering at different temperatures and different hours were investigated. The friction coefficient, shear strength, specific wear values, temperature, hardness values, density and SEM / EDS analysis of the brake pads were measured and the effects of different sintering temperatures and sintering time effect were observed. It was found that the increase in sintering temperature and sintering time was positive in terms of friction coefficient, specific wear rate, shear stress values and brake pad temperature values.

**Key words:** Brake pad, sintering, mechanical properties, tribology

<sup>1</sup> Benek HAMAMCI (Orcid ID: 0000-0002-5180-6798), Merve SALI (Orcid ID: 0000-0002-0610-7584) Kafkas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Benek HAMAMCI, e-mail: benekhamamci@kafkas.edu.tr

## GİRİŞ

Frenleme sisteminin en önemli elemanlarından biri olan balatalar, frenleme sistemlerinin performansını etki eden önemli parçalarından biridir (Kuş, 2014; Sugözü,2009). Fren balataları, frenleme sırasında aracın kinetik enerjisini sürtünme ile termal enerjiye dönüştürmektedir. Balata, frenleme esnasında disk yüzeyine temas ederek aracın yavaşlamasını veya durmasını sağlayan elemandır (Kuş, 2014; Öztürk ve ark., 2013).

Fren balatalarından, (sıcak, soğuk, ıslak, nemli vb.) farklı ortamlar da; yüksek termal kararlılık (Kocabaş, 2012; Kuş, 2014), yüksek aşınma direnci (Yüce, 2013), kararlı ve yüksek sürtünme katsayısı (Yüce, 2013; Adıgüzel, 2015; Sugözü, 2009; Algan, 2015), yüksek mukavemet özelliği (Kocabaş, 2012; Sugözü, 2009; Algan, 2015), frenleme esnasında düşük ses (Adıgüzel, 2015; Sugözü, 2009), yağ ve suya karşı direnç (Kuş, 2014), diske zarar vermeme (Kuş, 2014), anti-titreşim karakteristiği (Kahya, 2017; Yüce, 2013) hafiflik, düşük maliyet ve yüksek basınç altında sorunsuz çalışabilme, korozyona karşı direnç, (Öztürk ve ark., 2013) gibi özellikleri karşılaması gerekmekte ve bu özellikler göz önünde tutularak üretilbilir olması istenmektedir.

Günümüzde insan sağlığına zararlı olan asbest içerikli balatalar yerine insan sağlığını tehdit etmeyen asbestsiz ve çevreci balatalar üretilmektedir. Son yıllarda daha mukavim fren balatalar üretimi için asbest yerine birçok değişik mineral ve lifler tercih edilmiştir (Sugözü, 2015). Fren balatalar üretilirken farklı malzemelerden üretildiği gibi farklı üretim parametreleri ile de üretilmesi, balata mukavemetini etkilediği düşünülmektedir.

Bu çalışmada presleme sıcaklığı sabit tutularak farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerinde üretilen balatalara sürtünme aşınma testi, kesme dayanımı, özgül aşınma dayanımı, sıcaklık, sertlik, yoğunluk ve SEM/EDS analizleri yapılmış, sonuçlar tartışılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Balata Üretimi

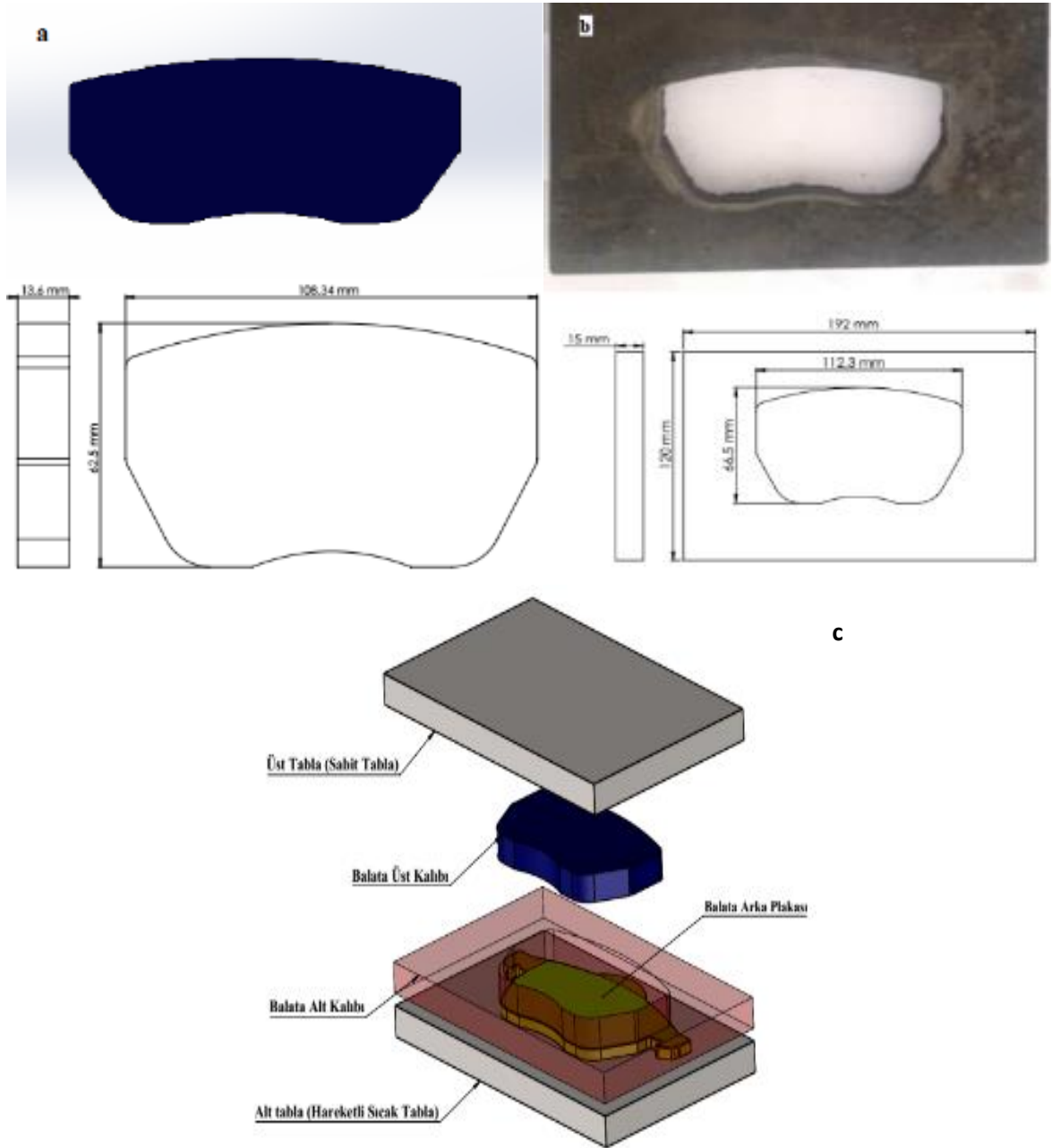
Fren balataları, bağlayıcı, dolgu malzemesi, takviye elemanları ve sürtünme düzenleyici malzemeler kullanılarak kalıplar yardımıyla preslenip daha sonra sinterlenerek üretilmiştir. Karışımın ağırlık yüzdeleri Çizelge 1’ de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Fren balataların kütlece % bileşim oranları

% Birleşim	Malzeme	Kullanım Amacı
20	Fenolik Reçine	Bağlayıcı
31	Barit	Dolgu malzemesi
3	Mika	
11	Aramid	Fiber
5	Demir Tozu	Metal Toz
7	Bakır Tozu	
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aşındırıcı
3	SiO <sub>2</sub>	
10	Grafit	Yağlayıcı ve Sürtünme Düzenleyici
3	Toz kauçuk	
<b>Toplam 100</b>		

Çizelge 1’ de verilen kompozisyona uygun olarak tozlar hazırlanmış ve M-TOPE-MS3040D marka laboratuvar tipi karıştırıcı ile malzemeler homojen bir yapı elde edilinceye kadar 2000 devir/dk’ da 40dk boyunca karıştırılmıştır.

Hazırlanan toz karışımının preslenebilmesi için ölçülere uygun bir kalıp tasarlanmıştır. Şekil 1’de görüldüğü gibi ölçüleri 192x120mm olan balata kalıpları, üst kalıp (erkek kalıp), balata alt kalıp (dişi kalıp) ve balata arka kalıp olmak üzere 3 parçadan imal edilmiştir. Presleme işlemi sahip Hidrokar marka sıcak pres kullanılarak yapılmıştır. Presleme işlemi ısıtılmalı hidrolik pres yardımıyla 180°C ön ısıtılan 21.5MPa basınçla hareketli alt tabla ile sabit üst tabla arasında gerçekleştirilmiştir. Sıcak pres alt tablanın üzerinde arka plaka bulunmaktadır. Balata üretimi için hazırlanan toz karışım, dişi kalıp içine kademeli olarak yerleştirilip preslenerek üretilmiştir. Toz karışım birkaç defa elle serilmiş ve her bir katman 10dak boyunca preslenmiştir.



Şekil 1. a) Erkek kalıp, b) Dişi kalıp c) Kalıplama İşlemi Şematik Gösterimi

Çizelge 2’ de gösterildiği gibi sinterleme işlemi 150 ve 180°C ‘de 6-12-18-24 saat süre ile PROTHERM-PLF 120/10 marka endüstriyel tip fırında gerçekleştirilmiştir ve numuneler isimlendirilmiştir.

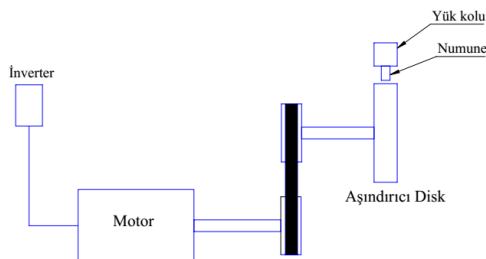
**Çizelge 2.** Balata Üretim Parametreleri

Numune Kodu	Karıştırma	Presleme	Sinterleme
O1	40dk/2000devir/dk	180°C/30 dk	150°C/6s
O2	40dk/2000devir/dk	180°C/30 dk	150°C/12s
O3	40dk/2000devir/dk	180°C/30 dk	150°C/18s
O4	40dk/2000devir/dk	180°C/30 dk	150°C/24s
O5	40dk/2000devir/dk	180°C/30 dk	180°C/6s
O6	40dk/2000devir/dk	180°C/30 dk	180°C/12s
O7	40dk/2000devir/dk	180°C/30 dk	180°C/18s
O8	40dk/2000devir/dk	180°C/30 dk	180°C/24s

### Testler ve İncelemeler

Üretilen balataların sürtünme katsayısı, kesme dayanımı, özgül aşınma değerleri, sıcaklığı, sertlik, yoğunluk değerleri ölçülmüş ve Atatürk Üniversitesi DAYTAM Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan Zeiss marka SEM/EDS cihazı kullanılarak analizi yapılmıştır.

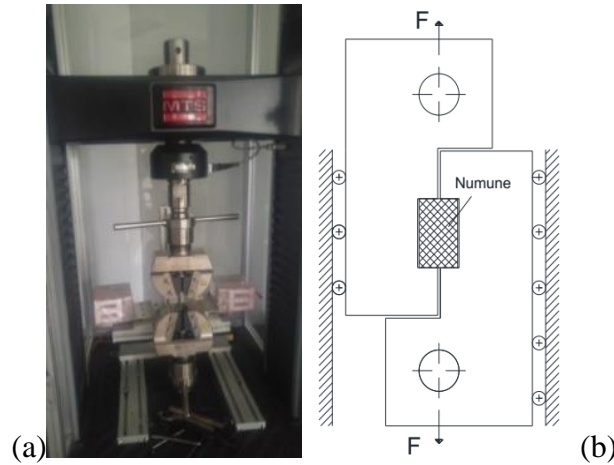
**Sürtünme testi:** Blok-On-Disk cihazı kullanılarak sürtünme-aşınma testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).



**Şekil 2.** Blok-on-disk Test Cihazı

Numuneler sürtünme aşınma testi için 10x10x30mm ölçülerinde kesilmiştir. Blok-on-disk cihazında aşındırıcı disk, 210mm çapında 54-56HRC sertliğinde değerine sahip 4140 çeliğidir. Her bir balata ile yapılan deney öncesinde, kullanılan aşındırıcı disk temizlenerek kalıntı vb. durumlar ortadan kaldırılmış ve test değerlerini etkilemesi engellenmiştir. Deneye başlamadan önce, numune ortalama 5 dakika boyunca sürtünmeye tabi tutulmuş ve böylece numune yüzeyinin disk üzerine tam oturması sağlanmıştır. Deneyler, TS 555 standartlarına uygun şekilde 9420m kayma mesafesinde, 50dk boyunca 3.14 m/sn ’lik hızda gerçekleştirilmiştir. Ağırlığın asılı olduğu yük kolunda balata numunesinin yerleştirilebileceği yuva mevcuttur. Numune yuvaya yerleştirildikten sonra kol serbest bırakılır ve balata numunesi ile disk arasında temas sağlanır. Böylece yük koluna ağırlık yerleştirilerek istenilen 2.8-4.8MPa aralığında basınç sağlanmış ve bu şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir.

**Kesme dayanımı testi:** Çekme cihazı MTS System Corporation-FXSA105A marka olan (Şekil 3 (a)), özel olarak hazırlanmış (Şekil 3 (b)) bir aparat ile kesme dayanım test yapılmıştır.



Şekil 3. a) Çekme Testi Makinası, b) Kesme Testi Özel Aparatı

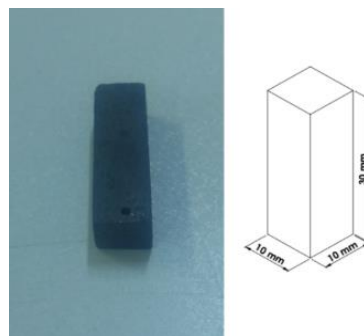
Balata numuneleri kesme testine uygun olan 25x25x10 mm boyutlarına getirilmiştir. Numunelere, gerilme yönüne paralel ve artan yük 5mm/dk hızla uygulanmış, malzeme kopuncaya kadar yük artırılmaya devam edilmiştir. Eşitlik 1 ile numunelerin kesme kuvveti dikkate alınarak kesme dayanımı hesaplanmıştır. Burada  $\tau$  kesme dayanımını (MPa), F kesme kuvvetini (N) ve A numunenin kesmeye maruz kalan kesit alanını ( $\text{mm}^2$ ) ifade etmektedir.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1)$$

**Özgül aşınma değeri:** 0.01mg hassasiyetindeki hassas teraziyle numunelerin kütlesi aşınma deneyinden önce ve sonra ölçülmüş ve eşitlik 2 ile özgül aşınma miktarları hesaplanmıştır (Adıgüzel, 2015). Eşitlikteki  $\dot{w}_s$  ( $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ) sembolü özgül aşınma miktarını,  $\Delta m$  (gr) numune ağırlık kaybını (aşınma testinden önceki ve sonraki kütle farkı), L (m) alınan toplam yolu,  $\rho$  ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ ) numune yoğunluğunu ve  $F_n$  (N) ise numuneye uygulanan yükü ifade etmektedir.

$$\dot{w}_s = \frac{\Delta m}{L \cdot \rho \cdot F_n} \quad (2)$$

**Sıcaklık ölçümleri:** Deney sırasında diskte ve balata numunesinde sürtünmeden kaynaklı sıcaklık artışı meydana gelmektedir. TT Technic marka sıcaklık ölçüm cihazıyla disk yüzey sıcaklığı her test öncesi ve sonrası ölçülmesi için balata numunelerine 1mm çaplı termokupl delikleri açılmış ve bu yuvaya yerleştirilen termokupl ile sıcaklıklar ölçülmüştür (Şekil 4).



Şekil 4. Balata termokupl yuvası ve balata test numune ölçüleri

**Sertlik ve yoğunluk ölçümleri:** Numunelerin sertlik değerleri sürtünme-aşınma testi sonrası Bulut Makina dijital Rockwell sertlik ölçüm cihazı ile oda sıcaklığında ölçümler gerçekleştirilmiştir.



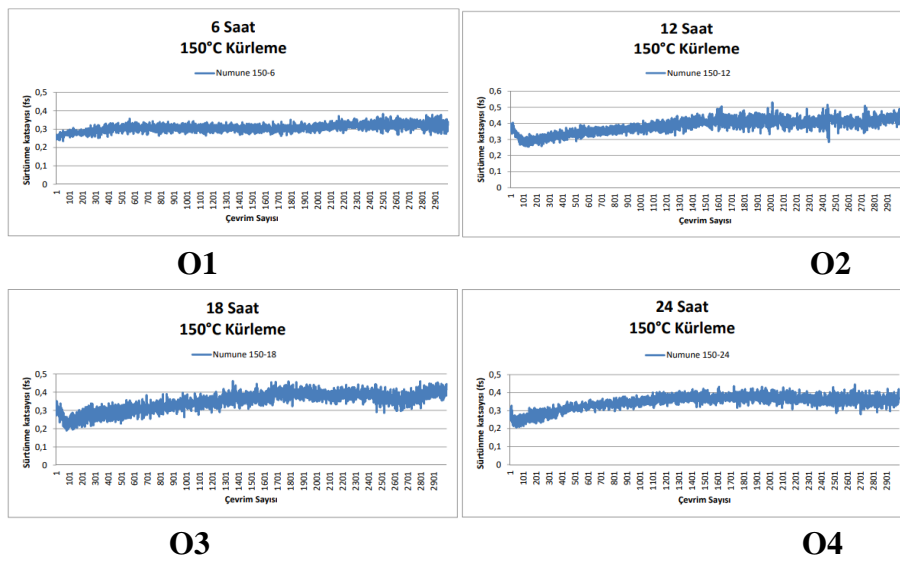
Sertlik ölçümünde Rockwell-R skalası kullanılmıştır. Sertlik değerleri elde edilebilmesi için numuneye yüzeyinde 5 farklı noktadan ölçüm yapılmış. Elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınmış bu şekilde sertlik değerleri belirlenmiştir. Aynı zamanda numune yoğunlukları Arşimet deneyine göre hesaplanmıştır.

**SEM/EDS analizi:** Balata numuneleri aşınan yüzeylerinde sürtünme karakteristiklerini belirleyebilmek için SEM/EDS cihazı kullanılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Çizelge 1’ de verilen malzemelerle üretilen fren balatalarının, farklı sinterleme sıcaklık ve sinterleme zamanının, tribolojik ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir.

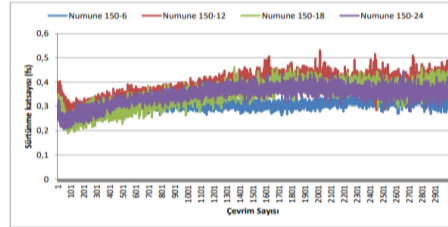
**Sürtünme Katsayısı Bulguları:** Çalışmada 150°C, 180°C’ de ve 6, 12, 18, 24 saat sinterleme yapılarak elde edilen balatalar, TS 555 standardı referans alınarak 50dk boyunca 3.14m/sn’lik hızda 9420 m dönen diskle temas ettirilerek sürtünme katsayıları ve sürtünme katsayısının zaman (sn) ile değişim grafikleri elde edilmiştir. Şekil 5’ten de görüldüğü gibi 150°C/6s sinterleme sıcaklığında ve süresinde üretilen balata numunesinin ortalama 0.25 ile başlayan sürtünme katsayısı ( $\mu$ ), zaman (sn) arttıkça 0.3 değerine ulaşmıştır. O1 balatasının ortalama sürtünme katsayısı 0.3 olarak hesaplanmıştır. 150°C/12s sinterleme sıcaklığında ve süresinde üretilen balata numunesinin başlangıç ortalama  $\mu$  değeri 0.4 ile başlamış, süre değeri 200sn’ye ulaşıncaya kadar 0.26’ye kadar düşmüş daha sonra 1400 saniyeye gelinceye kadar yavaş yavaş çıkmış. 1400 saniyeden sonra ortalama 0.41 değerine ulaşmıştır. O2 balatasının ortalama sürtünme katsayısı 0.43 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. Farklı sürelerde 150°C’ de sinterlenen balataların sürtünme katsayısı grafikleri

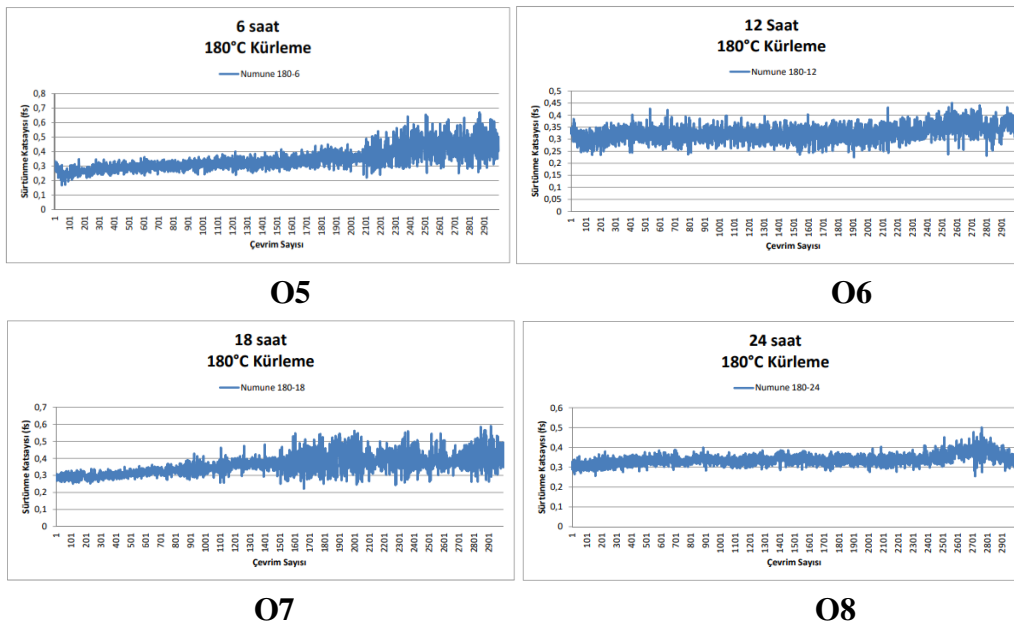
150°C/18s sinterleme sıcaklığında ve süresinde üretilen balata numunesinin ortalama  $\mu$  değeri 0.32 ile başlamış 100 saniyeden sonra 1800 saniyeye kadar yavaş yavaş artmıştır. 1400 saniyeden sonra ortalama 0.41 değerinde kalmıştır. O3 balatasının ortalama sürtünme katsayısı 0.41 olarak hesaplanmıştır. 150°C/24s sinterleme sıcaklığında ve süresinde üretilen balata numunesinin ortalama 0.32 değeri ile başlamış 60 saniyeye kadar düşmüştür. O4 balatasının ortalama sürtünme katsayısı 0.38 olarak hesaplanmıştır

150°C sinterleme sıcaklığı ve farklı sinterleme süresine göre üretilen balataların sürtünme katsayısının değişimi ortak olarak grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Tüm farklı parametrelere göre ortalama sürtünme katsayısı değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. Çizelge 3' den de anlaşılacağı gibi 150°C' de 12 saat sinterlenerek üretilen balata değeri en yüksek sürtünme katsayısı olan 0.43 olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6. 6, 12, 18, 24 saat, 150°C' de sinterlenen balataların ortak sürtünme katsayısı grafiği

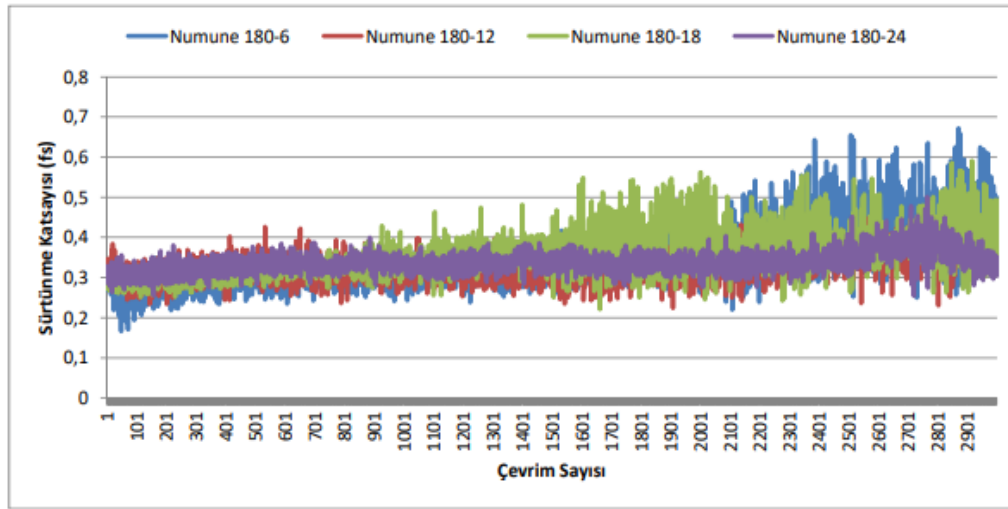
Şekil 7'de farklı sürelerde 180°C' de sinterlenen balataların sürtünme katsayısı grafikleri ayrı ayrı verilmiştir. Şekil 7'ye göre 180°C/6s sinterleme sıcaklığında ve süresinde üretilen balata numunesinin ortalama 0.3 ile başlayan sürtünme katsayısı zaman (sn) arttıkça 0.5 değerine kadar ulaşmıştır. O5 balatasının ortalama sürtünme katsayısı 0.40 olduğu görülmüştür. 180°C/12s sinterleme sıcaklığında ve süresinde üretilen balata numunesinin başlangıç ortalama  $\mu$  değeri 0.35 ile başlamış, 2900 saniyeye gelinceye kadar değişim göstermeden devam etmiştir. O6 balatasının ortalama sürtünme katsayısı 0.35 olduğu anlaşılmıştır. 180°C/18s sinterleme sıcaklığında ve süresinde üretilen balata numunesinin sürtünme katsayısı ortalama 0.3 değeri artarak 0.5 değerine ulaşmıştır. O7 balatasının ortalama sürtünme katsayısı 0.42 olarak hesaplanmıştır. 180°C/24s sinterleme sıcaklığında ve süresinde üretilen balata numunesinin ortalama 0.32 değeri ile başlamış 60 saniyeye kadar düşmüştür. Daha sonra 1400 saniyeye kadar yükselişe geçmiş ve ortalama  $\mu$  değerinin 0.38 olduğu gözlemlenmiştir. O8 balatasının ortalama sürtünme katsayısı 0.34 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7. Farklı sürelerde 180°C' de sinterlenen balataların sürtünme katsayısı grafiği

180°C sinterleme sıcaklığı ve farklı sinterleme süresine göre üretilen balataların sürtünme katsayısının değişimi ortak olarak grafiği Şekil 8'de verilmiştir. Toplu olarak verilen bu grafikten 180°C 18 saat ve 180°C 6 saat sinterlenen balatalarda daha yüksek sürtünme katsayısı olduğu görülmektedir.

Fakat 180°C 18 saat sinterleme yapılan balatanın daha kararlı sürtünme katsayısına sahip olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 8. 6, 12, 18, 24 saat, 180°C’ de sinterlenen balataların ortak sürtünme katsayısı grafiği

Ticari balata referans değerlerine göre, balataların sürtünme katsayıları 0.38-0.52 değer aralığında olmalıdır (Yawas ve ark., 2016; Idris ve ark., 2013; Singhve ark., 2016). O2, O3, O4, O5, O7 balatalarının sürtünme katsayısı değerlerinin ticari balata değerleri aralığında olduğu görülmektedir.

Çizelge 3. Farklı süre ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen balataların ortalama sürtünme katsayıları

Numune Kodu	Üretim Parametresi	Sürtünme Katsayısı
O1	150°C/6s	0.3
O2	150°C/12s	0.43
O3	150°C/18s	0.41
O4	150°C/24s	0.38
O5	180°C/6s	0.4
O6	180°C/12s	0.35
O7	180°C/18s	0.42
O8	180°C/24s	0.34

Çizelge 4’ de TS555 standardında balata sürtünme katsayılarına göre balata sınıflandırılması verilmiştir (Karaoğlu, 2006). Çizelge 4’ e göre E ve F sınıfına uygun balata üretimi yapılmıştır.

Çizelge 4. TS 555’e Göre Balata Sınıflandırılması

C	0.15’e kadar
D	0.15 – 0.25
E	0.25 – 0.35
F	0.35 – 0.45
G	0.45 – 0.55
H	0.55’ten yüksek

### Kesme Testi Sonuçları

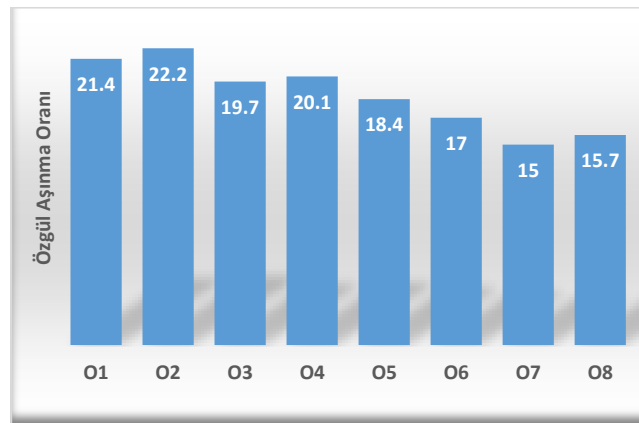
Balataların kesme gerilmesinin minimum 2.5MPa değerinde olması, ortalama 6MPa değerinde olması istenmektedir. Çizelge 5’ de kesme gerilmesi değerleri verilmiştir. Bu değerlere göre incelediğimizde balataların kesme gerilmesinin 3.1 ila 5.4MPa aralığında olduğu görülmektedir. Tüm

değerler standart değerler arasında olduğu gözlemlenmiştir. Sinterleme sıcaklık ve süresinin artması kesme gerilmesinin artmasına sebep olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 5. Kesme Gerilme Değerleri

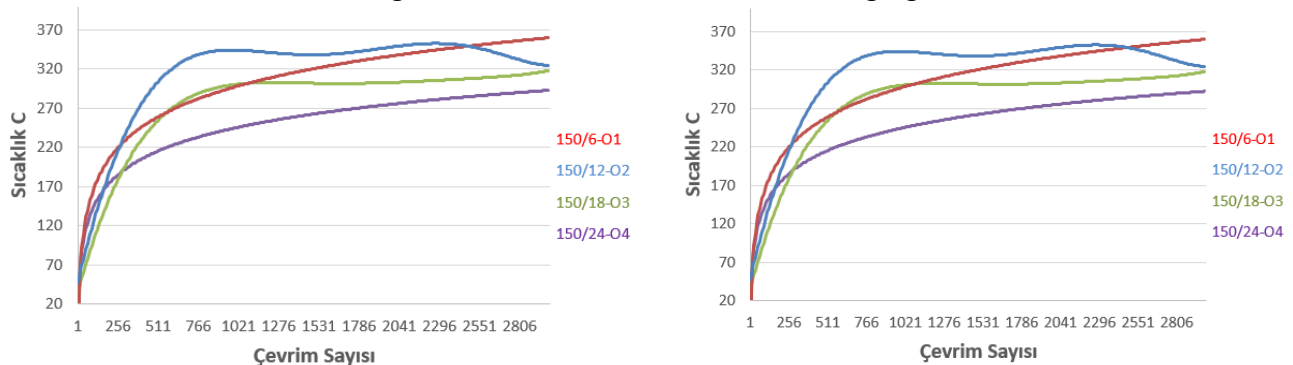
Numune Kodu	Üretim Parametresi	Sürtünme Katsayısı
O1	150°C/6s	3.1
O2	150°C/12s	3.8
O3	150°C/18s	4.6
O4	150°C/24s	4.7
O5	180°C/6s	4.1
O6	180°C/12s	5.1
O7	180°C/18s	5.4
O8	180°C/24s	5.4

**Özgül Aşınma Değeri:** Şekil 9'da tüm numunelere ait özgül aşınma oranları gösterilmiştir. Sonuçlara göre sinterleme sıcaklık ve süresi özgül aşınma oranına olumlu oranda etkilediği görülmektedir. En uygun sinterleme sıcaklığının 180°C olduğu görülmektedir.



Şekil 9. Farklı Numunelerin Özgül Aşınma Oranları

**Sıcaklık Bulguları:** TS 555 standardını referans alınarak 50dk boyunca 3.14m/sn'lik hızda 9420m dönen diskle temas eden balatalardan alınan sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Şekil 10'da görüldüğü gibi sıcaklık yaklaşık 20°C ile başlamış, çevrim ilerledikçe sürekli artış göstermiştir. O1, O2, O3, O4 balatalarının ortalama sıcaklık değerleri sırasıyla 350, 330, 300, 270°C olduğu O5, O6, O7, O8 balatalarının ortalama sıcaklık değerleri ise 300, 350, 300, 270°C olduğu görülmektedir.



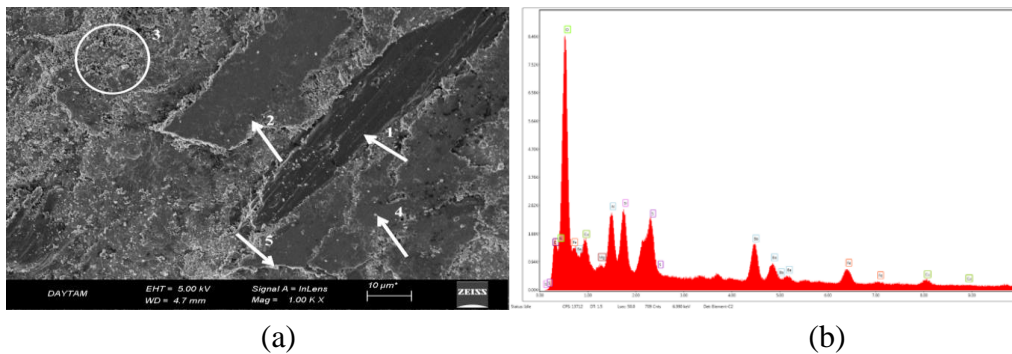
Şekil 10. 150°C ve 180°C'de farklı sürelerde sinterlenen balataların sıcaklık değişim grafiği

**Sertlik Bulguları ve Yoğunluk Değeri:** Beş farklı noktadan 3 ayrı tekrar yapılarak elde edilen sertlik sonuçları Çizelge 6'da verilmiştir. Ticari balata ve referans alınan çalışmalardaki sertlik değerlerinin HRR 30-80 aralığındadır. Görülmektedir ki tüm balata sertlik değerleri yaklaşık bu aralıktadır. Arşimet prensibine göre numunelerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin ortalama olarak  $1.635 - 2.09 \text{ g.ml}^{-1}$  aralığında olduğu görülmüştür.

**Çizelge 6.** Numunelerin sertlik değerleri

Numune Kodu	Üretim Parametresi	Sertlik HRR
O1	150°C/6s	72.89
O2	150°C/12s	79.33
O3	150°C/18s	78.23
O4	150°C/24s	76.63
O5	180°C/6s	75.71
O6	180°C/12s	79.92
O7	180°C/18s	80
O8	180°C/24s	81

**SEM/EDS Analizi Sonuçları:** O7 numunesinin SEM görüntüsüne bakıldığında (Şekil 11(a)) 1 numara ile gösterilen bölgede bulunan deformasyonun abrasiv aşınmadan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 2 numara ile gösterilen bölgede ise adhesiv aşınma görülmektedir. Adhesiv aşınmanın sebebi sürtünme yüzeylerinden kopan parçaların tekrar yüzeye yapışmasıyla oluştuğu bilinmektedir. 3 numara ile gösterilen bölgede balata imalat sırasında oluşan topaklanmaların oluşturduğu düşünülmektedir. Bunun sebebinin de baritten kaynaklandığı (Sugözü, 2009). 4 numara ile işaretlenen bölgede küçük parçalar ise sürtünmeye katılan metal parçacıklarından olduğu sanılmaktadır. 5 numara ile gösterilen parlak beyaz oluşumların ise yüzeyde meydana gelen oksit tabakası nedeniyle olduğu tahmin edilmektedir (Gültekin, 2007). Şekil 9 (b)ve (c) için alınan O7 numunesinin EDS analiz sonucunu incelediğimizde, oksijen elementinin en fazla olduğunu sürtünme bölgesinde anlaşılmıştır. Bunun nedeni, şu şekilde açıklanabilir; aşındırıcıların tamamında ve barit içerisinde oksijen bulunması ve yüzeyde oluşan oksit miktarıdır (Gültekin, 2007). O, Al ve Si elementlerinin bulunması balata yüzeyinde yüksek oranda aşındırıcı bulundurduğunun kanıtıdır.



Element	C K	N K	O K	Mg K	Al K	Si K	S K	Ba L	Fe K	Cu K	Toplam
Ağırlık (%)	3.95	6.12	34.34	0.53	6.54	6.44	10.41	23.36	4.93	3.37	100.00

(c)

**Şekil 11.** O7 Numunesinin (a)Aşınma Yüzeylerinin SEM Görüntüleri (b) Numunesinin EDS Analizi (c)Elementel Analiz Sonuçları



**SONUÇ**

150 ve 180°C sıcaklık da, 6, 12, 18 ve 24 saat fırınlanarak üretilen balata örneklerinde;

- Çalışmanın en önemli sonucu Asbest içermeyen çevreye duyarlı ve zararsız fren balataların üretilmesidir.
- Numune sürtünme katsayısı değerleri ve kesme gerilme değerleri sinterleme sıcaklığı arttıkça attığı gibi sinterleme zamanı arttıkça da artmıştır.
- Tüm balatalar TS555 standardında E ve F sınıfına uygundur.
- Ticari balatalara uygun sürtünme katsayısı değerleri O2, O3, O4, O5, O7 balatalardır.
- Özgül aşınma oranının en düşük olduğu numune O7 ve O8'dir. Özgül aşınma oranında sinterleme sıcaklığı ve sinterleme zamanından etkilendiği görülmektedir.
- Akademik çalışmalarda bu değerlerin örtüştüğü görülmektedir. Testlerde en az sıcaklık değeri O4 ve O7 balata numunesinden elde edilmiştir.
- Balata sertlik değerleri 30-80HRR sertlik değerler aralığında fakat en üst sınırında olduğu anlaşılmıştır.
- Numunelerin yoğunluk değerleri ticari balatanın yoğunluk değer aralığından (2,0-2,3 g/cm<sup>3</sup>) daha düşük değerde olduğu tespit edilmiştir.
- O7 balatasının kesme testi yapılan yüzeyden alınan SEM görüntülerine göre abrasiv aşınma, adhesiv aşınma, topaklanma ve oksit tabakası olduğu anlaşılmıştır.
- EDS sonuçlarına göre balata yüzeyinde Al ve Si bolca aşındırıcı bileşenler bulunmaktadır. Yüzeyde oluşan oksit miktarı, diğer bileşenlerin sayesinde arttığı gözlemlenmiştir.
- Tüm parametreler ışığında 180°C de 18 saat sinterlenerek elde edilen O7 balata numunesinin tribolojik ve mekanik açıdan en yüksek performanslı balata olduğu anlaşılmıştır.

**KAYNAKLAR**

- Adıgüzel AA, 2015. Katı Yağlayıcı ve Aşındırıcı Bileşenlerin Fenolik Reçine Esaslı Fren Balatalarının Mekanik ve Tribolojik Özelliklerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (Basılmış).
- Algan İB, 2015. Organik Fren Balatalarında Kullanılan Metal Tozlarının Aşınma ve Sürtünme Performanslarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (Basılmış).
- Gültekin D, 2007. Metal Matrisli Kompozit Fren Diski, Balatası Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya (Basılmış).
- Hee KW ve Filip P, 2005. Performance of Ceramic Enhanced Phenolic Matrix Brake Lining Materials for Automotive Brake Linings. *Wear*, 259: 1088-1096.
- Kahya K, 2017. Otomotiv Fren Balatalarında Farklı Bağlayıcı Malzeme Kullanımının Frenleme Performansına Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin (Basılmış).
- Karaoğlu, Y., (2006). Bir Aşınma Test Cihazının Tasarımı ve İmalatı. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kocabaş İ, 2012. Kompozit Malzemelerin Fren Balatalarında Kullanılabilirliğinin ve Frenleme Performansının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ (Basılmış).
- Kuş H, 2014. Bronz Esaslı Seramik Takviyeli Fren Balatalarının Performansının Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (Basılmış).
- İdris UD, Aigbodion VS, Abubakar IJ ve Nwoye CI, 2013. Eco-friendly Asbestos Free Brake-Pad: Using Banana Peels. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 27: 185-192.

- Singh T, Patnaik A ve Chauhan R, 2016. Optimized Selection of Cement Kiln Dust Filled Brake Pad Formulation for Best Tribo-Performance Properties Using Grey Relation Analysis Approach. *Materials and Design*, 89: 1335-1342.
- Sugözü İ, 2009. Bor Takviyeli Asbestsiz Otomotiv Fren Balatası Üretimi ve Frenleme Karakteristiğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ (Basılmış).
- Sugözü İ, Mutlu İ ve Öner C, 2011. Fren Balatası Üretiminde Sıcak Presleme Süresinin Frenleme Karakteristiğine Etkisinin Araştırılması. 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), Elazığ, Turkey.
- Sugözü, İ., Mutlu, İ., And Keskin, A., 2015. The effect of using heat treated ulexite and cashew in automotive friction materials. *Materials Testing* 57(9): 744-749.
- Öztürk B, Öztürk S ve Adıgüzel AA, 2013. Effect of Type and Relative Amount of Solid Lubricants and Abrasives on the Tribological Properties of Brake Friction Materials. *Tribology Transactions*, 56(3): 428-441.
- Yawas DS, Aku SY ve Amaren SG, 2016. Morphology and Properties of Periwinkle Shell Asbestos-Free Brake Pad. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 28: 103-109.
- Yüce S, 2013. Otomotiv Fren Balatası Sürtünme Test Cihazı Tasarımı ve İmalatı. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin (Basılmış)

## Design of Unmanned Helicopter Equipped with Turboshaft Engine for Agriculture Spraying Mission Based on Thermodynamic Analysis

Selcuk Ekici<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, the thermodynamic cycle of a turboshaft engine whose design parameters were determined in accordance with an agricultural spraying unmanned helicopter was performed. After the solid model of the unmanned helicopter was created, a tank was designed to carry additives and water. The design requirements of the turboshaft engine were determined by deciding the maximum power requirement of the unmanned helicopter in accordance with the design parameters of the tank. The performance parameters of each component of the turboshaft engine are presented through diagrams. In addition, entropy generation (exergy destruction) and loop diagrams are presented to the literature depending on performance parameters. This study provides evidence that the design parameters of a manned and/or unmanned helicopter should be considered depending on the environmental conditions. The effect of ambient temperature and pressure varying with altitude on all components of the engine appears as the rate of exergy destruction. Thereby, it is necessary to analyze the ambient temperature and pressure in determining the required design parameters. The relationship of temperature-pressure-entropy production according to the station numbers of the engine is presented through diagrams. It is clearly seen that entropy production increases with the increase in temperature in the components of the turboshaft. Since the aero-vehicle needs maximum power requirements during the take-off phase and its power is associated with temperature, pressure and many other parameters, the take-off phase is an important process in all flight stages.

**Keywords:** Unmanned helicopter, turboshaft, thermodynamic analysis, exergy

<sup>1</sup> Selcuk Ekici (Orcid ID: 0000-0002-7090-3243), Iğdır Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, Havacılık Bölümü, Iğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Selcuk Ekici, e-mail: selcukekici@gmail.com

Geliş tarihi / *Received:* 30-10-2019  
Kabul tarihi / *Accepted:* 23-01-2020

## INTRODUCTION

### Underlying Information

All energy conversion systems in the world are examined by scientists, legislators and researchers due to increasing environmental problems and the danger of decreasing the amounts of global fossil sources. Researchers and scientists have focused their attention on increasing the efficiency of the energy conversion systems by generating more output than the current output value to the fixed input value. Thus they support the reduction of negative factors such as air pollution and climate change by producing more outputs to the same input value. Sectors that have become aware of adverse environmental impacts together with researchers and scientists have examined their energy conversion systems. The aviation sector -*both military and commercial aviation*- has begun to use different analysis methods to determine the sustainability parameters of various engines equipped with all aircraft. The entire aviation sector has added thermodynamic analysis methods into aero-engine design parameters to develop propulsion systems aimed at decreasing the environmental impact by minimizing the energy consumption of the aircraft-engine pair.

Unmanned aerial vehicles –*single rotor, multirotor, fixed wing and hybrid*- are now being used in all sectors and thus deserve to be the subject of all researches. Unmanned aerial vehicles (UAVs) perform many different missions in various sectors. For this reason, various studies in the literature have described different missions to UAVs. Outstanding issues in the researches carried out in order to perform UAVs duties in the sector are as follows in the literature; to analyze urban traffic (Salvo et al., 2014), site detection and heritage management in archaeological survey projects (Stek, 2016), automated asphalt pavement inspection (Zakeri et al., 2016), forest monitoring (Zhang et al., 2016), to investigate patterns of tiger and prey poaching (Aziz et al., 2017), to image textile evidence at crime scenes (Bucknell and Bassindale, 2017), to monitor forest health during a simulated disease outbreak (Dash et al., 2017), for safety inspection on construction sites (De Melo et al., 2017), to monitor and to manage pedestrian traffic (Sutheerakul et al., 2017), to analyze vegetation (Senthilnath et al., 2017), suitable site selection of dam construction, to model farmland topography (Ajayi et al., 2018), inspection of mobile cranes (Belmonte, 2018), detection of buried archaeological remains (Calleja et al., 2018), reducing CO<sub>2</sub> emissions, delivery (Goodchild and Toy, 2018), mixing of biochemical samples (Katariya et al., 2018), monitoring of solar photovoltaic power plants (Kumar et al., 2018), photogrammetry (Langhammer et al., 2018), lake imaging and monitoring (Liardon et al., 2018), to estimate forest structural attributes (Liu, 2018), microwave tomography radar imaging (Ludeno et al., 2018), to monitor and detect for at-risk persons (Iuga et al., 2018), applications in the built environment, building inspection (Rakha and Gorodetsky, 2018), to determine Rapid melting dynamics of an alpine glacier (Rossini et al., 2018), to map river landscape (Rusnák et al., 2018), bridge inspection (Seo et al., 2018), trajectory tracking (Singha et al., 2018), to map an earthquake-induced landslide (Valkaniotis et al., 2018), crop growth information collection (Wang et al., 2018), building model reconstruction (Zheng et al., 2018), to monitor vegetated terrain (Akturk and Altunel, 2019), aerial imaging of vineyard crops (Andújar et al., 2019), volcano monitoring (De Beni et al., 2019), detecting ‘poachers’ with drones (Hambrecht et al., 2019), mapping for archaeology (Hill, 2019), to determine how conservation management programs and techniques have affected herbicide use and distribution (Malone and Foster, 2019), to transport medical equipment (McCall, 2019), soil salinity assessment of cropland (Ivushkin et al., 2019), the detection and monitoring of marine fauna (Verfuss et al., 2019), to control bird damage to wine grapes (Wang et al., 2019), monitoring vessels in emission control areas (Xia et al., 2019).

## Earlier Researches

In the open literature, the thermodynamic analysis is employed to provide a detailed map of the design, performance, optimization and environmental parameters of turbomachines due to the development of aerial vehicle and industry. The articles where performance parameters of turboshaft engines are reported using the thermodynamic analysis are listed as follow by year; Aydin et al. (2012), perform thermodynamic analysis through data obtained from an experimental turboshaft/turboprop engine at various power settings. They state that the aero engine, which is the subject of the study, is a turboprop engine and can also be used in helicopters as a turboshaft engine and present exergetic performance parameters of the engine to the literature by means of thermodynamic analysis. The results obtained from the study are important for understanding the operating conditions of propeller aircraft and helicopters under different loads. Turan and Aydın (2016), employ thermodynamic analysis to obtain detailed information about a turboshaft engine and its components used in helicopter applications. The study demonstrates a thermodynamic analysis on the basis of energy and exergy. They state that the turboshaft engine, which is the subject of the analysis, is used for both military and civilian purposes. They suggested that energy and exergy-based analysis of turboshaft engines would be useful in the design of future rotary-wing aircraft. Coban et al. (2017), investigate the performance parameters of a military helicopter engine via thermodynamic analysis and present the exergy destruction rates of the engine components to the literature by calculating the energy and exergy amounts of turboshaft engine under different loads. Components exergy destruction rates are determined under 284 Nm 436 Nm 547 Nm 579 Nm load values of the engine, respectively. Turboshaft engine data are obtained from the experiments carried out at the level where the test rig was set up. They also examined the turboshaft engine performance parameters in terms of the relative exergy destruction, the fuel depletion ratio, the efficiency lack, the improvement potential. Koruyucu (2019), investigates the electric hybridization of a turboshaft engine used as a power system in light helicopters. Koruyucu also developed a parallel hybrid system by incorporating an electric motor into a light-duty helicopter equipped with a turboshaft engine and examined the energy and exergy parameters of the helicopter under the maximum power setting. In addition, there are articles in the open literature where analyses of other aeronautics and astronautics engines, except turboshaft engines, are carried out (Şöhret, 2018a; Şöhret 2018b).

The motivation of this study is to apply the thermodynamic analysis to determine the design parameters of a turboshaft engine that can be equipped with an unmanned helicopter (UH) designed for use in agricultural spraying. The contributions of the study to the literature are as follows;

- (i) Demonstration of turboshaft engine selection according to the requirements (mission type, payload, volume, power setting, maximum take-off weight etc.) determined in the study.
- (ii) Presentation of a helicopter engine pair whose requirements are determined according to a specific mission.

## MATERIAL AND METHODS

### The First Law Equations

The thermodynamic analysis of turbomachinery is carried out assuming that it operates under steady-state steady-flow (SSSF) process. In the first law of thermodynamics defined as energy conservation, enthalpies of energy conversion system components expressed as the sum of internal energy, flow energy, kinetic and potential energy. Energies rate of change can be defined as (Arntz, 2014);



$$\nabla \cdot (\rho \delta h_i \mathbf{V}) = \nabla \cdot (\rho \delta e \mathbf{V}) + p_\infty \nabla \cdot \mathbf{V} + \nabla \cdot (p - p_\infty) \mathbf{V} + \nabla \cdot \left( \rho \frac{V^2}{2} \mathbf{V} \right) \quad (1)$$

Clearly writing the energy flow from the environment to the control volume and/or from the control volume to the environment for a steady-state steady-flow process is shown in Eq 2 (Dincer and Rosen, 2012);

$$\dot{Q}_{in} + W_{in} + \sum \dot{m}_{in} \left[ h_{in} + \frac{V_{in}^2}{2} + gz_{in} \right] = \dot{Q}_{out} + W_{out} + \sum \dot{m}_{out} \left[ h_{out} + \frac{V_{out}^2}{2} + gz_{out} \right] \quad (2)$$

## Entropy

Entropy presenting the difference between reversible and irreversibility is the concept proving that non-theoretical cycles of energy conversion systems will take place in one direction (Eq. 3).

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (3)$$

The entropy change obtained using the relationship between entropy, the specific heat at constant pressure and gas constant is shown in Eq. 4.

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (4)$$

## Isentropic Relations, Speed of Sound, Stagnation properties

The relationship between pressure and temperature at the inlet and outlet of the energy conversion system components can be defined as follows (Mattingly, 2006);

$$R \int_{P_{in}}^{P_{out}} \frac{dP}{P} = c_p \int_{T_{in}}^{T_{out}} \frac{dT}{T} \quad (5)$$

The speed of sound is expressed by the following Eq. 6;

$$a = -\rho \frac{da}{d\rho} \quad (6)$$

Speed of sound for perfect gas is expressed as follow;

$$a^2 = \frac{dP}{d\rho} = \frac{d(c\rho^\gamma)}{d\rho} \quad (7)$$

Eq. 8, 9, 10 are described the stagnation temperature, stagnation pressure and stagnation density relationship in terms of the Mach number, respectively (Mattingly, 2006).

$$\frac{T_t}{T} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \quad (8)$$

$$\frac{P_t}{P} = \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (9)$$

$$\frac{\rho_t}{\rho} = \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} \quad (10)$$

**Exergy Equations**

Based on the definition of Marmolejo-Correa and Gundersen (2012), the temperature-based (thermo) part of physical exergy is shown in Eq. 11 and the pressure-based (mechanical) part of physical exergy is shown in Eq. 12.

$$\dot{E}x_{ph}^T = \dot{m}[(h\langle T, p \rangle - h\langle T_0, p \rangle) - T_0(s\langle T, p \rangle - s\langle T_0, p \rangle)] \tag{11}$$

$$\dot{E}x_{ph}^p = \dot{m}[(h\langle T_0, p \rangle - h\langle T_0, p_0 \rangle) - T_0(s\langle T_0, p \rangle - s\langle T_0, p_0 \rangle)] \tag{12}$$

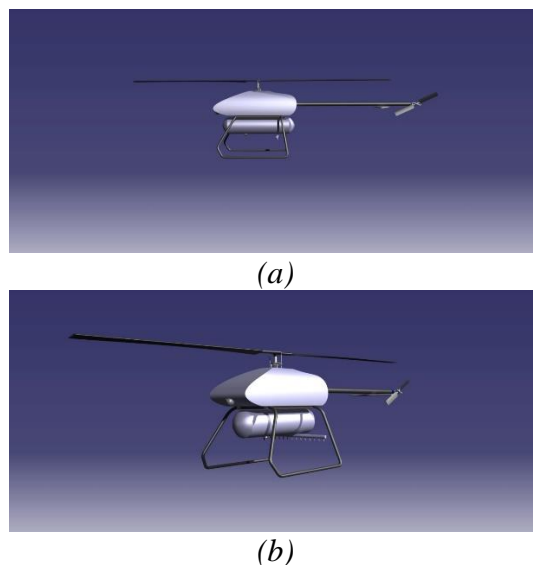
Chemical exergy of a gas mixture is described as follow;

$$\bar{e}x_{ch} = \sum_{i=1}^j y_i \bar{e}x_{ch,i} + \bar{R}_u T_0 \sum_{i=1}^j y_i \ln y_i \tag{13}$$

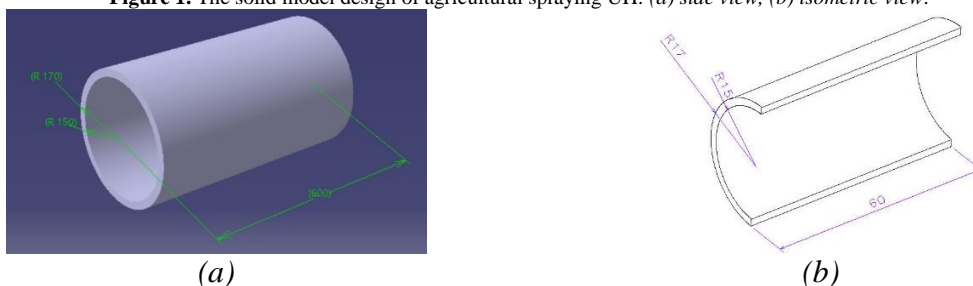
**FRAMEWORK**

**Unmanned Helicopter Design Parameters**

Unmanned aerial vehicles can fly unaccompanied by the onboard existence of pilot and are either ground-controlled or autonomously operated during the duty flight (Narayanan et al., 2015). Therefore, it is used in many applications today. The unmanned aerial vehicle that the subject of this study is an autonomous helicopter. The unmanned helicopter is designed for use in agriculture spraying. The solid model design of the unmanned helicopter is shown in Fig. 1a, 1b. Fig. 1a is shown a side view of UH and Fig. 1b is shown the isometric view of UH. The maximum take-off power of the unmanned helicopter designed for spraying agricultural is estimated at 1500 kW. The UH, which is equipped with a tank, is assumed to have a pesticide carrying capacity of 42 liters (Fig. 2). The radius and height of the 42 liters tank are 15 cm and 60 cm respectively. The wall thickness is 2 cm.



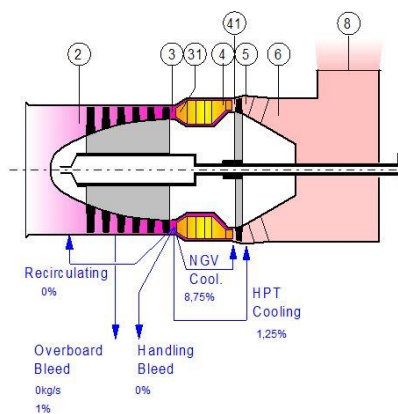
**Figure 1.** The solid model design of agricultural spraying UH: (a) side view, (b) isometric view.



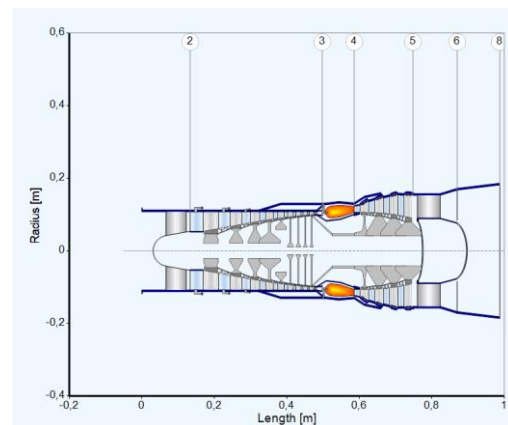
**Figure 2.** Dimensioning and schematic solid model of spraying tank (a) solid model, (b) section.

### Turboshaft Engine Design Requirements and Assumptions

The equipment of the unmanned helicopter equipped with a tank, which will be used for agricultural spraying, also includes a turboshaft engine. Cycle parameters of turboshaft engine, which was designed for UH and thermodynamically analyzed, were generated through GasTurb 12 software. Schematic illustration of the turboshaft engine of agricultural spraying UH is shown in Fig. 3. The illustrative representation of the turboshaft engine includes the station numbers of the engine. 2, 3, 31, 4, 41, 5, 6 and 8 describe air inlet, compressor exit, burner inlet, burner exit, stator outlet, turbine exit, exhaust path and exhaust, respectively. In the design of turboshaft engine, the cooling ratio of the nozzle guide vane component (NGV) that is located between the outlet of the combustion chamber and the inlet of the turbine in turboshaft engines is accepted as 8.75%. The task of NGV is to guide the combustion product flow out of the combustion chamber and ensure that it enters the turbine properly. Since NGV is exposed to very high temperatures, it must be cooled continuously. Therefore the cooling of the NVG component of the agriculture spraying UH's engine was considered 8.75%. In addition, the cooling ratio of high-pressure turbine (HPT) was designed as 1.25%.



**Figure 3.** Schematic representation of turboshaft engine designed for agricultural spraying UH.



**Figure 4.** Dimensioning the engine with design requirements.

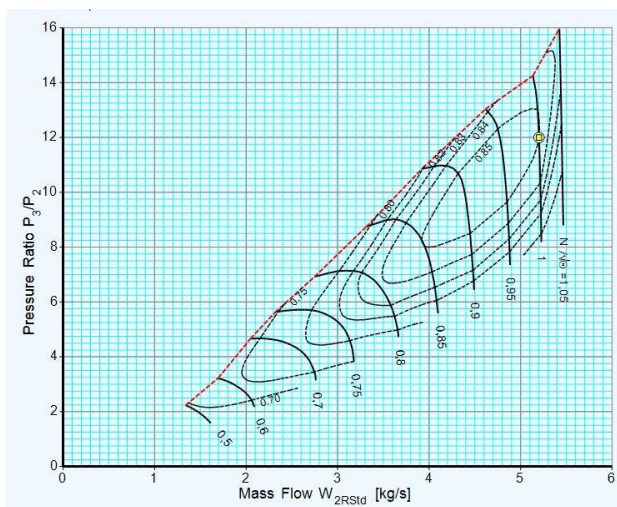
The design requirements and assumptions of the turboshaft engine are listed in Table 1. Thermodynamic performance parameters of the unmanned helicopter were calculated at maximum power requirement at sea level. Since the maximum power requirements of aircraft are under takeoff operation mode, the unmanned helicopter modelled at takeoff flight phase. The throttle level setting must be at the maximum for the turboshaft engine to reach maximum power. In addition, the airflow rate required for the combustion reaction, the fuel type and the fuel heating value are listed in Table 1. Since the modelling was carried out at sea level, the ambient temperature and pressure were determined as 288.15 K and 101.325 kPa, respectively. The characteristics of the overall turboshaft engine and the local characteristics of the engine components are listed in Table 1. Dimensioning the engine with design requirements is shown in Fig. 4. See also Fig. 4 is shown the length and radius within the station numbers of the engine.

**Table 1.** The design requirements and assumptions of the turboshaft engine.

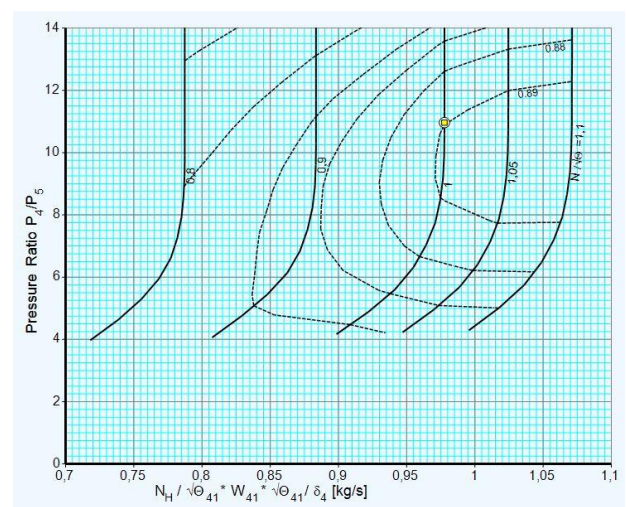
Altitude		at sea level
Flight phase		take-off (maximum power requirement)
Power setting		at maximum throttle
Mass flow corrected to standard day conditions	kg/s	5.2
Inlet pressure ratio		0.99
Pressure ratio		12
Burner exit temperature	K	1450
Burner design efficiency		0.99
Fuel heating value	MJ/kg	43.124
Fuel type		JP-8
Mechanical efficiency		0.99
Burner pressure ratio		0.97
Exhaust pressure ratio ( $P_8/P_{amb}$ )		1.03
Shaft power delivered	kW	1511.7
Ambient temperature	K	288.15
Ambient pressure	kPa	101.325
Compressor tip speed	m/s	330
Compressor inlet radius ratio		0.5
Compressor inlet Mach number		0.54
Number of stages for compressor		9
Number of stages for turbine		4

**RESULTS AND DISCUSSIONS**

In this study, the turboshaft engine was modelled based upon data obtained from the design requirements of software for an agriculture spraying duty flight. In this part of the research, the results of the design requirements and the thermodynamic analysis of the results are presented.



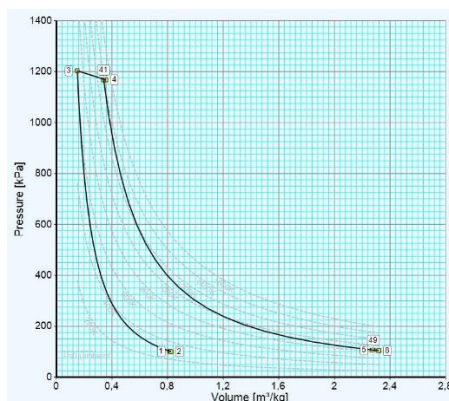
**Figure 5.** Axial compressor map generated by GasTurb 12 software.



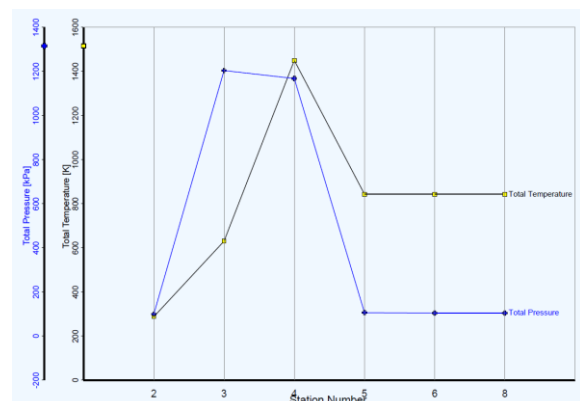
**Figure 6.** Turbine map generated by GasTurb 12 software.

The compressor pressure ratio-mass flow graph is given in Fig. 5. Axial compressors map is generated by the software. The yellow square shown in the circle is shown the requirements of the

designed turboshaft engine on the compressor map. In other words, the compressor map point which is suitable for turboshaft engine problem definition of the unmanned helicopter to be used for agricultural spraying is given in Fig. 5. See also Fig. 5 is given an idea of what the turbine design map should look like through the compressor map. Point of attention on the compressor map is the effect of the air mass flow on the compression ratio. The density of the air decreases as the air temperature increases due to the inverse ratio between air density and temperature. Due to the decrease in air density, it will cause a decrease in the air mass flow entering the compressor. The effect is manifested by slowing down the compressor and reducing the pressure ratio. Compressor achieves a lower pressure ratio by slowing down its velocity to compensate for the lower mass flow. Compressor efficiency is not greatly affected by the low-pressure ratio and velocity drop due to air temperature rise. Therefore, the compressor pressure ratio and air mass flow rate to be selected in the design stage are important location on the compressor map. The turbine map generated by the software is shown in Fig. 6. Although the graph of the turbine map is different from the compressor map, the behavior of the turbine is approximately similar. Increasing the inlet temperature of the turbine requires less mass flow to produce the same power rate of the turbine. Therefore, the turbine rotates at the same velocity as the compressor. Because it is connected to the compressor via a shaft. If a deceleration occurs in the compressor, it will be felt in the turbine. As a result, the turbine map of the agriculture spraying unmanned helicopter was obtained as shown in Fig. 6. The volume and pressure relationship of the mass flows through the components of the designed turboshaft engine is shown in Fig 7. The diagram also is shown the station numbers of the engine. The path from point 2 to point 3 defines the pressure-volume change of the airflow through the compressor. The path from point 3 to point 4 is shown for the combustion chamber and 4-5 describes the relationship between pressure-volume in the turbine. The total temperature and pressure values at the inlets and outlets of the components are shown graphically in Fig. 8. In the graph, the total temperature is expressed in yellow squares per station. The total pressure is indicated by a plus sign in blue. Considering the total pressure, the pressure loss in the combustion chamber is seen between stations 3 and 4. Many studies in the literature have addressed pressure loss in the combustion chamber (Roth and Mavris, 2000; Lefebvre and Ballal, 2010; Boyce, 2012; Şöhret et al., 2015; Coban et al., 2017). When the total temperature is taken into consideration, the temperature increase due to the compression between the compressor inlet and outlet can easily be read from the graph (Şöhret et al., 2015; Coban et al., 2017).

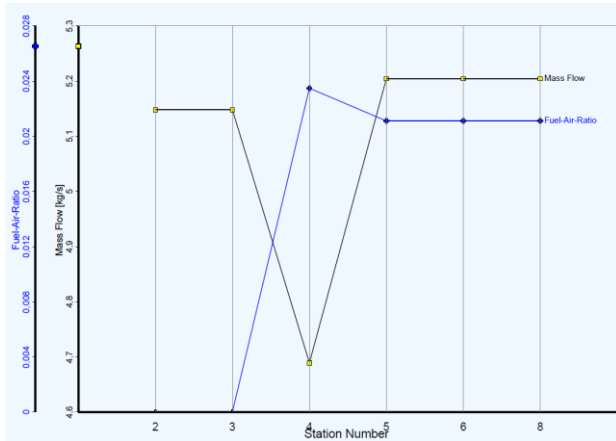


**Figure 7.** Pressure-volume diagram of turboshaft engine operating at maximum load.

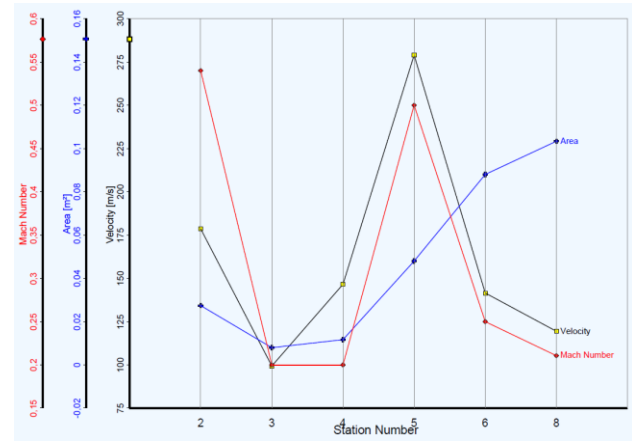


**Figure 8.** Total temperature and total pressure values according to the station numbers of the engine.





**Figure 9.** Fuel-air ratio and mass flow diagrams according to the station numbers of the engine.



**Figure 10.** Velocity, area and Mach number diagrams according to the station numbers of the engine.

Fuel-air ratio and mass flow diagrams according to the station numbers of the engine are shown in Fig. 9. In the diagram, the yellow squares show the mass flow rates passing through the stations, and the blue plus sign indicate the fuel-air ratio across the station. When mass flows are evaluated based on components, the following results are obtained. Airflow through the compressor is constant. Due to the separation of cooling air at the compressor outlet, Less air than the air entering the compressor at the inlet of the combustion chamber is available. Although the air in the combustion chamber is blending with fuel, a mass flow less than the mass flow at the compressor inlet progressively decreases along the combustion chamber. Decreasing progressively of the mass flow through the combustion chamber is an indication that the cooling air is being withdrawn from the component. At the exit of the combustion chamber, there is now the mass flow of the combustion products. The increase of the mass flow at the turbine inlet is due to the addition of cooling air. According to the law of conservation of mass, the flow of combustion products at the turbine outlet must be greater than the mass flow of air at the compressor inlet. This excess is clearly seen in the diagram. Throughout the remaining stations, the mass flow rates of combustion products are constant (Igwe, 2019; Kilani et al., 2019). When the fuel-air ratio is evaluated based on the components, the following results are obtained for Fig. 9. Since the fuel flow is not present at the compressor inlet and outlet, the fuel-air ratio is not available. An increase in the fuel-air ratio occurs due to fuel spraying throughout the combustion chamber. Both the increase in the fuel flow and the separation of some air from the airflow for cooling starting from the inlet of the combustion chamber increases the fuel-air ratio in the combustion chamber. The remarkable point occurs in the turbine. Fuel-air ratio decreases throughout the turbine. The increase in the fuel-air ratio in the turbine is due to the fact that the cooling air is included in the flow to increase the total airflow rate. The fuel-air ratio is constant in the remaining parts of the turboshaft engine (Krishnan, et al., 2018; Sanaye et al., 2018).

Velocity, area and Mach number diagrams according to the station numbers of the engine are shown in Fig. 10. In Fig. 10, the yellow, blue, and red marks show the speed, area, and Mach number, respectively. It is seen that the velocity along the compressor decreases considering the stations marked with yellow color in the diagram. It is seen that the velocity increases between 3-4 and 4-5. Looking at the curve drawn with blue color, it was observed that the area increased in all the remaining components starting from the turbine. When the Mach number is examined, it is observed that the Mach number decreases throughout the compressor. The reason for the decrease in the Mach number in the compressor is the increase in the static pressure by decreasing the dynamic pressure. In the turbine, the number of Mach increases along the turbine. The dynamic pressure of the combustion products increases and the

static pressure decreases in the turbine. At the same time, the change of the Mach number in both the compressor and the turbine is understood by the velocity curve drawn in yellow. The increase in the velocity causes to increase the dynamic pressure and the decrease in the velocity causes to decrease the static pressure (Kaya et al., 2016).

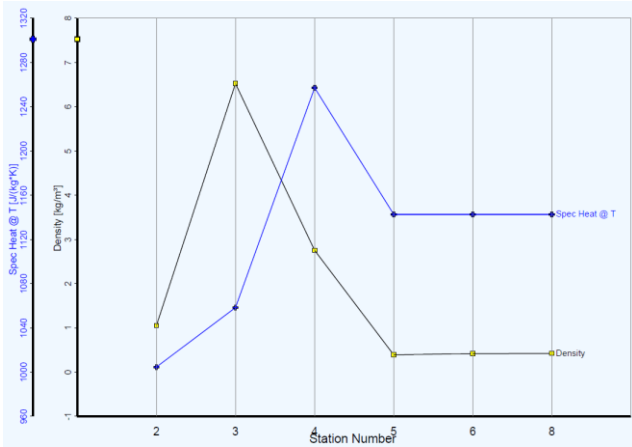


Figure 11. Specific heat capacity and density diagrams according to the station numbers of the engine.

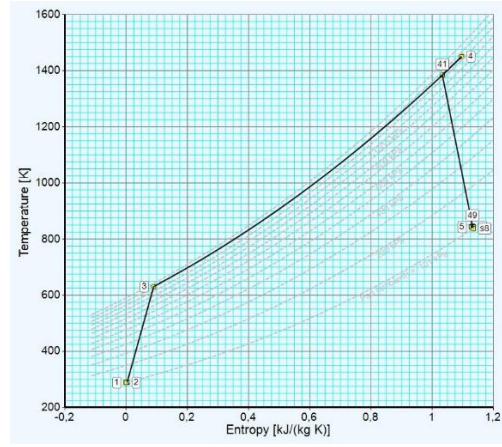


Figure 12. Diagram of temperature-entropy relationship according to the station numbers of the engine.

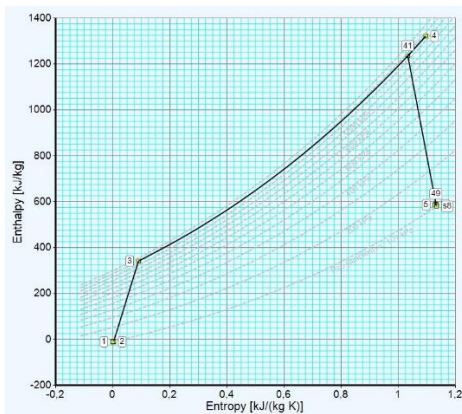


Figure 13. Diagram of enthalpy-entropy relationship according to the station numbers of the engine.

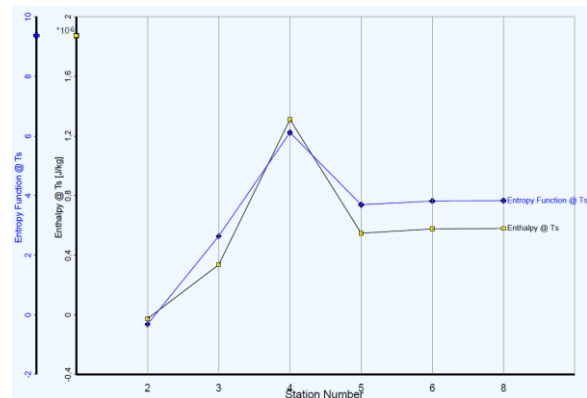


Figure 14. Enthalpy and entropy generation rates according to the station numbers of the engine.

Specific heat capacity and density diagrams according to the station numbers of the engine are shown in Fig. 11. The density diagram is highlighted in yellow and the specific heat capacity diagram is marked in blue. When the density curve is taken into consideration, the increase in the density of the air due to the compression in the compressor and the decrease in the density of the combustion products due to the expansion of the turbine can be seen from the graph. Changes in the specific heat capacity are a function of temperature, hence change rates increase with rising temperature. The specific heat capacity is highest at the turbine inlet or combustion chamber outlet. In addition, the highest density value occurs at the compressor outlet.

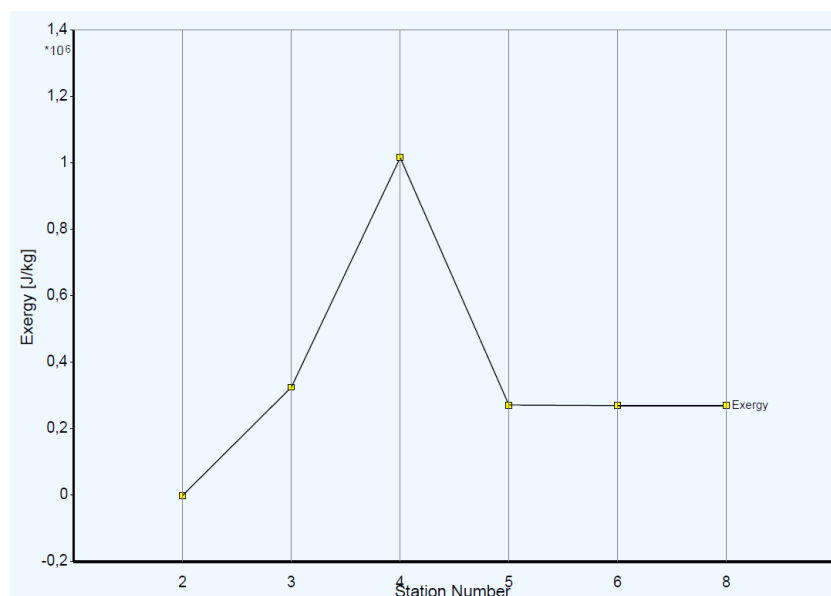
Diagram of temperature-entropy generation relationship according to the station numbers of the engine is shown in Fig. 12. It is clearly seen that entropy generation increases with the rising at the temperature in turboshaft's components. It is understood from the temperature-entropy loop that the component with the highest increase in entropy generation is the combustion chamber. The loop diagram also shows that the highest rate of exergy destruction (*known as exergy generation*) occurs in the

combustion chamber. One of the mistakes made when performing the thermodynamic analysis of turbomachinery is the reduction of entropy in the turbine. It is evident from Fig. 12 that the total entropy production will always be positive despite the decrease in temperature in the turbine (expansion process).

Diagram of enthalpy-entropy relationship and enthalpy and entropy generation rates according to the station numbers of the engine are shown in Fig. 13 and Fig. 14, respectively. The enthalpy-entropy relationship is presented as an engine-loop diagram. The grid of enthalpy in the loop presents the work produced in the turbine and the rate of work the compressor needs. Therefore, back work ratio of the turboshaft engine and the amount of power required for the cockpit (*lighting, ventilation, etc.*) are easily obtained from the graph. Enthalpy and entropy generation rates are indicated by yellow color and blue color respectively in Fig. 14.

Exergy rates according to the station numbers of the engine are indicated in Fig. 15. Exergy rate at the compressor input called the station 2 is zero as can be seen from the graph. Since the air enters the compressor at ambient temperature and ambient pressure, the exergy rate of station 2 is zero. In addition, the amount of chemical exergy (function of temperature and pressure) caused by different gases in the air is negligible. Exergy rate increases throughout the compressor. The increase in the temperature and pressure of the air caused by the compression process in the compressor has led to an increase in the compressor output exergy rate. The highest rate of exergy occurred in the combustion chamber. The reason for the highest amount of exergy in the combustion chamber is the fuel chemical exergy. The rate of exergy decreases due to decreasing temperature and pressure at the turbine outlet.

In this study where turboshaft engine selection is made for agricultural spraying, all thermodynamic performance parameters of the engine designed by the software are presented in Figure 5-15. In addition, the results of the engine design requirements are listed in Table 2. Temperature and pressure values at component inlet/outlet are shown divided into static and dynamic values in Table 2. Also, various efficiencies of components are seen in Table 2.



**Fig. 15.** Exergy rates according to the station numbers of the engine.

**Design of Unmanned Helicopter Equipped with Turboshaft Engine for Agriculture Spraying Mission Based on Thermodynamic Analysis**

**Table 2.** Results of engine design requirements.


Station	Flow rate	Temperature (K)	Pressure (kPa)	Corrected mass flow (kg/s)
Ambient	-	288.15	101.325	-
1	5.148	288.15	101.325	-
2	5.148	288.15	100.312	5.2
3	5.148	630.42	1203.741	0.641
31	4.582	630.42	1203.741	-
4	4.689	1450	1167.629	0.913
41	5.140	1384.39	1167.629	0.978
5	5.204	843.14	106.495	8.470
6	5.204	843.14	104.365	-
8	5.204	843.14	104.365	8.643
Bleed	0.051	630.42	1203.733	-
<b>Efficiencies</b>	<b>Isentropic</b>	<b>Polytropic</b>	<b>Power</b>	1511.7 kW
<b>Compressor</b>	0.85	0.89	<b>PSFC</b>	0.2562 kg/(kWh)
<b>Turbine</b>	0.89	0.85	<b>Thermal eff.</b>	0.3259
<b>Mechanical</b>	0.99	-	<b>Fuel flow</b>	0.10757 kg/s


  


	Units	St 2	St 3	St 4	St 5	St 6	St 8
<b>Static temperature</b>	K	272.25	625.78	1441.46	809.15	834.39	836.91
<b>Static pressure</b>	kPa	82.26	1171.27	1137.81	90.38	100.11	101.33
<b>Velocity</b>	m/s	178.63	99.32	146.54	278.91	141.49	119.37
<b>Mach number</b>		0.54	0.2	0.2	0.5	0.25	0.21
<b>Density</b>	kg/m <sup>3</sup>	1.053	6.520	2.750	0.390	0.418	0.421


## CONCLUSIONS

In this study, the thermodynamic cycle of a turboshaft engine whose design parameters were determined in accordance with an agricultural spraying unmanned helicopter was performed. In addition, the component-based performance parameters of the turboshaft engine required for the application of the spraying duty were determined based on the maximum power requirement at the sea level. The conclusions conducted from this study are as follows;

 Entropy generation reaches its highest value in the combustion chamber component of the turboshaft engine. In other words, the presence of the highest exergy destruction is found in the combustion chamber. An improvement in the combustion chamber of the turboshaft engine during the design phase may reduce the amount of exergy destruction. Information about entropy generation can be obtained by changing the design parameters without being involved in any production and motor testing process. But the irreversibility process belongs to the nature of the combustion reaction.

 This study provides evidence that the design parameters of a manned and/or unmanned helicopter should be considered depending on the environmental conditions. The effect of ambient temperature and pressure varying with altitude on all components of the engine appears as the rate of exergy destruction. Thereby, it is necessary to analyze the ambient temperature and pressure in determining the required design parameters. Since the aero-vehicle needs maximum power requirements during the take-off phase and its power is associated with temperature, pressure and many other parameters, the take-off phase is an important process in all flight stages.

 Particularly for designers, it would be beneficial to optimize the motor design requirements according to the thermodynamic analysis results. Optimizing by exergy can be performed by identifying the connections of each design requirement to other design requirements.

 Further studies can be compared with theoretical design data by testing with an engine to be designed by producing an unmanned helicopter prototype capable of performing the spraying task in case of support.

## REFERENCES

- Ajaji OG, Palmer M, Salubi AA, 2018. Modelling farmland topography for suitable site selection of dam construction using unmanned aerial vehicle (UAV) photogrammetry. *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, 11, 220-230.
- Akturk E, Altunel A.O, 2019. Accuracy assesment of a low-cost UAV derived digital elevation model (DEM) in a highly broken and vegetated terrain. *Measurement*, 136, 382-386.
- Andújar D, Moreno H, Bengochea-Guevara J., de Castro A, Ribeiro A, 2019. Aerial imagery or on-ground detection? An economic analysis for vineyard crops. *Computers and electronics in agriculture*, 157, 351-358.
- Arntz A, Atinault O, Merlen A, 2014. Exergy-based formulation for aircraft aeropropulsive performance assessment: theoretical development. *AIAA Journal*, 53(6), 1627-1639.
- Aydin H, Turan O, Karakoc TH, Midilli A, 2012. Component-based exergetic measures of an experimental turboprop/turboshaft engine for propeller aircrafts and helicopters. *International Journal of Exergy*, 11(3), 322-348.
- Aziz MA, Tollington S, Barlow A, Goodrich J, Shamsuddoha M, Islam MA, Groombridge JJ, 2017. Investigating patterns of tiger and prey poaching in the Bangladesh Sundarbans: Implications for improved management. *Global Ecology and Conservation*, 9, 70-81.
- Belmonte N, Staulo S, Fiorot S, Luetto C, Rizzi P, Baricco M, 2018. Fuel cell powered octocopter for inspection of mobile cranes: Design, cost analysis and environmental impacts. *Applied energy*, 215, 556-565.
- Boyce MP, 2012. *Gas Turbine Engineering Handbook*, 4nd ed., Elsevier.
- Bucknell A, Bassindale T, 2017. An investigation into the effect of surveillance drones on textile evidence at crime scenes. *Science & justice*, 57(5), 373-375.
- Calleja JF, Pagés OR, Díaz-Álvarez N, Peón J, Gutiérrez N, Martín-Hernández E, ... Álvarez, PF, 2018. Detection of buried archaeological remains with the combined use of satellite multispectral data and UAV data. *International journal of applied earth observation and geoinformation*, 73, 555-573.
- Coban K, Colpan CO, Karakoc TH, 2017. Application of thermodynamic laws on a military helicopter engine. *Energy*, 140, 1427-1436.
- Coban K, Şöhret Y, Colpan CO, Karakoç, TH, 2017. Exergetic and exergoeconomic assessment of a small-scale turbojet fuelled with biodiesel. *Energy*, 140, 1358-1367.
- Dash JP, Watt MS, Pearse GD, Heaphy M, Dungey HS, 2017. Assessing very high resolution UAV imagery for monitoring forest health during a simulated disease outbreak. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 131, 1-14.
- De Beni E, Cantarero M, Messina A, 2019. UAVs for volcano monitoring: A new approach applied on an active lava flow on Mt. Etna (Italy), during the 27 February–02 March 2017 eruption. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 369, 250-262.
- De Melo RRS, Costa DB, Álvares JS, Irizarry J, 2017. Applicability of unmanned aerial system (UAS) for safety inspection on construction sites. *Safety science*, 98, 174-185.
- Dincer I, Rosen MA, 2012. *Exergy: energy, environment and sustainable development*. Newnes.
- Goodchild A, Toy J, 2018. Delivery by drone: An evaluation of unmanned aerial vehicle technology in reducing CO2 emissions in the delivery service industry. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 61, 58-67.
- Hambrecht L, Brown RP, Piel AK, Wich SA, 2019. Detecting ‘poachers’ with drones: Factors influencing the probability of detection with TIR and RGB imaging in miombo woodlands, Tanzania. *Biological conservation*, 233, 109-117.
- Hill AC, 2019. Economical drone mapping for archaeology: Comparisons of efficiency and accuracy. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 24, 80-91.
- Igwe IS, 2019. Off-Design Performance Analysis of Gbaran-Ubie Gas Power Plant, Bayelsa State, Using Energy and Exergy Methods. *International Journal of Engineering Science*, 21956.



- Iuga C, Drăgan P, Buşoniu L, 2018. Fall monitoring and detection for at-risk persons using a UAV. *IFAC-PapersOnLine*, 51(10), 199-204.
- Ivushkin K, Bartholomeus H, Bregt AK, Pulatov A, Franceschini MH, Kramer H, ... Finkers R, 2019. UAV based soil salinity assessment of cropland. *Geoderma*, 338, 502-512.
- Katariya M, Chung DCK, Minife T, Gupta H, Zahidi AAA, Liew OW, Ng TW, 2018. Drone inflight mixing of biochemical samples. *Analytical biochemistry*, 545, 1-3.
- Kaya N, Turan Ö, Karakoç TH, Midilli A, 2016. Parametric study of exergetic sustainability performances of a high altitude long endurance unmanned air vehicle using hydrogen fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(19), 8323-8336.
- Kilani N, Khir T, Brahim AB, 2019. Energetic and Exergetic Optimization of a Combined Cycle Power Plant with Dual-Pressure HRSG, Compressed Air Cooling, Steam Injection and Vapor Extraction Systems. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Mechanical Engineering*, 43(1), 527-536.
- Koruyucu E, 2019. Energy and exergy analysis at different hybridization factors for hybrid electric propulsion light utility helicopter engine. *Energy*, 189, 116105.
- Krishnan EN, Balasundaran N, Thomas RJ, 2018. Thermodynamic analysis of an integrated gas turbine power plant utilizing cold exergy of LNG. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 12(3), 3961-3975.
- Kumar NM, Sudhakar K, Samykano M, Jayaseelan V, 2018. On the technologies empowering drones for intelligent monitoring of solar photovoltaic power plants. *Procedia computer science*, 133, 585-593.
- Langhammer J, Janský B, Kocum J, Minařík R, 2018. 3-D reconstruction of an abandoned montane reservoir using UAV photogrammetry, aerial LiDAR and field survey. *Applied geography*, 98, 9-21.
- Lefebvre AH, Ballal DR, 2010. *Gas Turbine Combustion: Alternative Fuels and Emissions*, 3rd ed., CRC Press, London.
- Liardon JL, Hostettler L, Zulliger L, Kangur K, Shaik NSG, Barry DA, 2018. Lake imaging and monitoring aerial drone. *HardwareX*, 3, 146-159.
- Liu K, Shen X, Cao L, Wang G, Cao F, 2018. Estimating forest structural attributes using UAV-LiDAR data in Ginkgo plantations. *ISPRS journal of photogrammetry and remote sensing*, 146, 465-482.
- Ludeno G, Catapano I, Renga A, Vetrella AR, Fasano G, Soldovieri F, 2018. Assessment of a micro-UAV system for microwave tomography radar imaging. *Remote Sensing of Environment*, 212, 90-102.
- Malone M, Foster E, 2019. A mixed-methods approach to determine how conservation management programs and techniques have affected herbicide use and distribution in the environment over time. *Science of The Total Environment*, 660, 145-157.
- Marmolejo-Correa D, Gundersen T, 2012. A new graphical representation of exergy applied to low temperature process design. In *Computer aided chemical engineering (Vol. 31, pp. 1180-1184)*. Elsevier.
- Mattingly JD, 2006. *Elements of propulsion: gas turbines and rockets*. American Institute of Aeronautics and Astronautics.
- McCall B, 2019. Sub-Saharan Africa leads the way in medical drones.
- Narayanan RGL, Ibe OC, 2015. Joint Network for Disaster Relief and Search and Rescue Network Operations. In *Wireless Public Safety Networks 1 (pp. 163-193)*. Elsevier.
- Rakha T, Gorodetsky A, 2018. Review of Unmanned Aerial System (UAS) applications in the built environment: Towards automated building inspection procedures using drones. *Automation in Construction*, 93, 252-264.
- Rossini M, Di Mauro B, Garzonio R, Baccolo G, Cavallini G, Mattavelli M, ... Colombo R, 2018. Rapid melting dynamics of an alpine glacier with repeated UAV photogrammetry. *Geomorphology*, 304, 159-172.
- Roth BA, Mavris DN, 2000. A comparison of thermodynamic loss models applied to the J-79 turbojet engine. *Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 36th, Huntsville, July, Alabama, USA, AIAA2000-3715.
- Rusnák M, Sládek J, Kidová A, Lehotský M, 2018. Template for high-resolution river landscape mapping using UAV technology. *Measurement*, 115, 139-151.

- Salvo G, Caruso L, Scordo A, 2014. Urban traffic analysis through an UAV. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 111, 1083-1091.
- Sanaye S, Amani M, Amani P, 2018. 4E modeling and multi-criteria optimization of CCHPW gas turbine plant with inlet air cooling and steam injection. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 29, 70-81.
- Senthilnath J, Kandukuri M, Dokania A, Ramesh KN, 2017. Application of UAV imaging platform for vegetation analysis based on spectral-spatial methods. *Computers and Electronics in Agriculture*, 140, 8-24.
- Seo J, Duque L, Wacker J, 2018. Drone-enabled bridge inspection methodology and application. *Automation in Construction*, 94, 112-126.
- Singha A, Ray AK, Samaddar AB, 2018. Trajectory tracking in the desired formation around a target by multiple uav systems. *Procedia Computer Science*, 133, 924-931.
- Stek TD, 2016. Drones over Mediterranean landscapes. The potential of small UAV's (drones) for site detection and heritage management in archaeological survey projects: A case study from Le Piane in the Tappino Valley, Molise (Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 22, 1066-1071.
- Sutheerakul C, Kronprasert N, Kaewmoracharoen M, Pichayapan P, 2017. Application of unmanned aerial vehicles to pedestrian traffic monitoring and management for shopping streets. *Transportation research procedia*, 25, 1717-1734.
- Şöhret Y, Dinç A, Karakoç TH, 2015. Exergy analysis of a turbofan engine for an unmanned aerial vehicle during a surveillance mission. *Energy*, 93, 716-729.
- Şöhret, Y. (2018a). Ecologic performance and sustainability evaluation of a turbojet engine under on-design conditions. *Aviation*, 22(4), 166-173.
- Şöhret, Y. (2018b). Exergo-sustainability analysis and ecological function of a simple gas turbine aero-engine. *Journal of Thermal Engineering (JTEN)*, 4(4), 2083-2095.
- Turan Ö, Aydın H, 2016. Numerical calculation of energy and exergy flows of a turboshaft engine for power generation and helicopter applications. *Energy*, 115, 914-923.
- Valkaniotis S, Papathanassiou G, Ganas A, 2018. Mapping an earthquake-induced landslide based on UAV imagery; case study of the 2015 Okeanos landslide, Lefkada, Greece. *Engineering geology*, 245, 141-152.
- Verfuss UK, Aniceto AS, Harris DV, Gillespie D, Fielding S, Jiménez G, ... Storvold R, 2019. A review of unmanned vehicles for the detection and monitoring of marine fauna. *Marine pollution bulletin*, 140, 17-29.
- Wang X, Sun H, Long Y, Zheng L, Liu H, Li M, 2018. Development of Visualization System for Agricultural UAV Crop Growth Information Collection. *IFAC-PapersOnLine*, 51(17), 631-636.
- Wang Z, Griffin AS, Lucas A, Wong KC, 2019. Psychological warfare in vineyard: Using drones and bird psychology to control bird damage to wine grapes. *Crop Protection*, 120, 163-170.
- Xia J, Wang K, Wang S, 2019. Drone scheduling to monitor vessels in emission control areas. *Transportation Research Part B: Methodological*, 119, 174-196.
- Zakeri H, Nejad FM, Fahimifar A, 2016. Rahbin: A quadcopter unmanned aerial vehicle based on a systematic image processing approach toward an automated asphalt pavement inspection. *Automation in Construction*, 72, 211-235.
- Zhang J, Hu J, Lian J, Fan Z, Ouyang X, Ye W, 2016. Seeing the forest from drones: Testing the potential of lightweight drones as a tool for long-term forest monitoring. *Biological Conservation*, 198, 60-69.
- Zheng X, Wang F, Li Z, 2018. A multi-UAV cooperative route planning methodology for 3D fine-resolution building model reconstruction. *ISPRS journal of photogrammetry and remote sensing*, 146, 483-494.

## Sözel Soruların Matematik Diline Dönüştürülmesi Becerisinde İki Öğrenci Grubunun Karşılaştırılması

Dinçer ATASOY<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada; Öğrencilerin sözel olarak verilen bir matematik problemini matematik diline dönüştürürken ne tür yöntemleri kullandığını ve bu yöntemleri doğru kullanıp kullanmadığı araştırılmıştır. Bu çalışmada ortaokul 6.sınıfta okuyan iki ayrı öğrenci grubunun karşılaştırılması yapılmıştır. Bu öğrenci grubu seçilirken İğdır ilindeki ortaokullardan iki tanesi seçilmiştir. Bu okullardan biri merkezde ve genelde kamu görevlisi orta-yüksek sosyo-ekonomik duruma sahip ebeveynlerin öğrencilerinden oluşmakta, diğeri ise biraz daha merkeze uzak olan ve genelde esnaf ve dar gelirli sosyo-ekonomik duruma sahip ebeveynlerin öğrencilerinden oluşmaktadır. Lee ve Chang (2012); Van Ameron, (2003); Akkan ve ark. (2012) tarafından kullanılan ve Bal ve Karacaoğlu (2017) tarafından geliştirilen veri toplama aracı olarak Öğrencilerin Cebirsel Sözel Problemleri Çözme Stratejilerini ve Hatalarını Belirleme Formu kullanılmıştır. Her iki okuldan da 30'ar öğrenciye 5 adet açık uçlu soru sorulmuş öğrencilerin verdikleri cevaplar SPSS paket programı vasıtasıyla Aritmetiksel Akıl Yürütme, Cebir Öncesi Akıl Yürütme ve Cebirsel Akıl Yürütme başlıklarında incelenmiştir. Araştırmanın sonucunda ortaokul altıncı sınıf öğrencilerinin cebirsel sözel problemler için sonucun doğruluğuna ve çözüm yoluna karar verme, çözüme ilişkin mantıklı tartışmalar yapma, sözel problemi çözme, genelleme yapma ile uygun muhakemeyi belirleme ve kullanma boyutlarındaki beceri düzeylerinin arzu edilen seviyede olmadığı belirlenmiştir. Ebeveynlerin öğrenim düzeyinin yüksek olması ve sosyo-ekonomik durumunun iyi olması, akademik olarak öğrencinin başarısına katkı sağladığı görülmüştür.

**Anahtar Sözcükler:** Sözel Sorular, Matematik Diline Dönüştürme Becerisi, Cebirsel Çözümler

### Comparison of Two Student Groups in The Skills of Transformation of the Verbal Questions to Mathematical Language

**ABSTRACT:** In this study; it was investigated that which methods were used and whether these methods were used correctly while transforming the verbally given mathematical problem into mathematics. In this research, the comparison of two groups of students in the 6<sup>th</sup> grade of secondary school was carried out. While selecting this group of students, two of the secondary schools in İğdır province were selected. One of these schools consists of students from parents who have middle-high socio-economic status in city center and generally public officials, while the other consists of students from parents who are away from center and generally have tradesmen and socio-economic status with low incomes. Algebraic Verbal Problems Solving Strategies and Determining Errors Form For Students was used as a data collection tool which was used by Lee and Chang (2012); Van Ameron (2003); Akkan et al., (2012) and developed by Bal and Karacaoğlu (2017). The answers of 30 students from both schools whom were asked 5 open-ended questions, were examined by means of SPSS package program, under Arithmetical Reasoning, Pre-Algebraic Reasoning and Algebraic Reasoning titles. At the end of the study, it was determined that the level of the sixth grade students' skills in algebraic verbal problems was not desirable in order to decide the correctness of the result and the solution, make logical discussions about the solution, solve the verbal problem, generalize, determine and use the appropriate reasoning. It was observed that parents' level of education and high socio-economic status contributed to the success of the students.

**Key Words:** Verbal Questions, Ability to Convert to Mathematical Language, Algebraic Solutions

<sup>1</sup> Dinçer ATASOY (Orcid ID: 0000-0003-0389-1059), İğdır Üniversitesi İğdır Meslek Yüksekokulu, İğdır, Türkiye

\* Sorumlu Yazar: Dinçer ATASOY, e-mail: dincer.atasoy@igdir.edu.tr

## GİRİŞ

Bu çalışmada Öğrencinin, Sözel olarak verilen bir duruma uygun cebirsel ifadeyi ve verilen bir cebirsel ifadeye uygun sözel bir durum yazması, Cebirsel ifadenin değerlerini değişkenin alacağı farklı doğal sayı değerleri için hesaplaması, basit cebirsel ifadelerin anlamını açıklaması araştırılmaktadır. Cebirsel ifadelerin değeri, değişkenin alacağı farklı doğal sayı değerleri için hesaplanabilir. (Çağlayan ve ark.,2018).

Müslüman matematikçiler, sayıları temsil etmek için değişkenler kullanmaya yüzlerce yıl önce başlamıştır. Bu bilim insanları, bilinmeyen sayıların yerine Arapça kökenli "şey" kelimesini kullanmayı tercih eder. İspanya'da kurulan Endülüs Devleti sayesinde Müslümanlar aracılığıyla "bilinmeyen sayıyı" karşılayan "şey" kelimesi ile birlikte pek çok bilimsel bilgi, Avrupa'ya ulaşır. Bu bilgiler İspanyolcaya çevrilirken "şey" kelimesi "xay" şeklinde yazılmıştır. Çünkü o zamanlar İspanyolcada x harfi "şe" sesine karşılık gelmektedir. (Bektaş ve ark., 2018).

En az bir değişken ve işlem içeren ifadelerden cebirsel ifade denir. Cebirsel ifadelerde bilinmeyen sayıyı temsil eden harf ya da sembole değişken adı verilir. Değişken olarak istenilen sembol ya da harf kullanılabilir fakat genellikle x, y, z, a, b, c, m, n, k gibi harfler tercih edilir. Bir cebirsel ifadeye aynı değişkeni bulandıran terimlerdeki değişkenlerin kuvvetleri de aynı ise bu terimlere benzer terimler denir. (Küçükkeleş ve Aktaş, 2018)

$6x^2 + 14x - 8y + 6x + 9y - 16$  cebirsel ifadesinde  $14x$  ile  $6x$  ve  $-8y$  ile  $9y$  terimleri benzer terimlerdir.  $6x^2$  ile  $14x$  aynı değişkene sahip olmasına rağmen değişkenlerin kuvvetleri aynı olmadığı için benzer terim değildir. (Anonim, 2018).

Yapılan çalışmalar okul matematiğinde başarılı olan öğrencilerin gerçek bir hayat durumu karşısında, aynı şekilde başarılı olmadıklarını göstermektedir. Aynı şekilde matematiği günlük yaşam içinde, sokakta, markette başarıyla kullanan insanlar, fikirlerini matematiksel olarak ifade etmeleri istendiğinde başarılı olamamıştır. (Sternberg'ten aktaran Umay ve Kaf, 2005).

Öğrencilerin problemleri çözerken kullandıkları gösterimler, nasıl düşündüklerini ve akıl yürüttüklerini anlamamızı sağlar. Bazı öğrenciler problemleri, sözel ifadelerle indirgerken, bazıları uzamsal şekiller kullanır. (Umay ve Kaf , 2005)

PISA matematik okuryazarlığı alanındaki ortalama puanlar yıllara göre incelendiğinde Türkiye'deki öğrencilerin PISA 2015 performansının PISA 2009'a ve PISA 2012'ye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Çünkü 2009 yılında Türkiye ortalaması 445, 2012 yılında ortalama 448 iken, 2015 yılındaki ortalama 420 olmuştur. (PISA 2015 Ulusal raporu) Matematik okuryazarlığı, farklı bağlamlarda öğrencilerin matematiği formüle etme, kullanma ve yorumlama kapasitesini ölçmeye odaklanmaktadır. PISA testinde başarılı olmak için öğrenciler matematiksel mantık kurabilmeli ve fenomenleri tanımlamak, açıklamak ve tahmin etmek için matematiksel kavramları, süreçleri, gerçekleri ve araçları kullanabilmelidir. Matematik yeterliliği, PISA'da tanımlandığı gibi bireylere matematiğin dünyada oynadığı rolü fark etmelerine ve bireylerin yapıcı, duyarlı ve yansıtıcı vatandaşlar olmaları için gerekli, sağlam dayanakları olan yargı ve kararları vermelerinde yardımcı olur (PISA, 2015).

PISA 2015 Ulusal Raporuna göre; OECD ülkelerinin ortalama puanları ile öğrenci başına yapılan harcama miktarı arasında pozitif bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu da eğitim kurumlarındaki harcama arttıkça ülkelerin ortalama puanlarının artacağı şeklinde yorumlanabilir. Öğrenci başına göreceli düşük harcama yapan ülkelerin puanları yorumlanırken bu husus göz önünde bulundurulmalıdır. Sosyo-ekonomik açıdan heterojen öğrenci kitlesi, öğretmenler ve eğitim sistemleri için başlıca sorunlardan biridir. Sosyo-ekonomik açıdan dezavantajlı öğrencileri okutan öğretmenlerin, daha avantajlı geçmişe

sahip öğrencileri okutan öğretmenlere göre daha büyük zorluklarla karşılaşması muhtemeldir. Benzer şekilde, dezavantajlı çocukların daha büyük oranlara sahip olduğu ülkeler, bu öğrencilerin daha küçük oranlara sahip olduğu ülkelerden daha büyük zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Bu araştırmada genel tarama modeli kullanılmıştır. 6. Sınıf öğrencilerinin sözel matematik sorularını cebirsel dönüşürürken nasıl bir strateji izledikleri incelenmiştir. İki ayrı okuldaki öğrencilerin sorulara verdikleri cevaplar ve izledikleri stratejiler karşılaştırılmıştır. Lee ve Chang (2012); Van Ameron, (2003); Akkan ve ark. (2012) tarafından kullanılan ve Bal ve Karacaoğlu (2017) tarafından geliştirilen veri toplama aracı olarak Öğrencilerin Cebirsel Sözel Problemleri Çözme Stratejilerini ve Hatalarını Belirleme Formu kullanılmıştır.

### Çalışma Grubu

Tarama modeline göre düzenlenmiş bu araştırmanın çalışma grubunu 2018-2019 eğitim-öğretim yılının ikinci döneminde İki ayrı okuldan altıncı sınıf düzeyinde seçilen toplam 60 öğrenci ile yürütülmüştür. Bu araştırmada ortaokul 6.sınıfta okuyan iki ayrı öğrenci grubunun karşılaştırılması yapılmıştır. Bu öğrenci grubu seçilirken Iğdır ilindeki ortaokullardan iki tanesi seçilmiştir. Bu okullardan biri merkezde ve genelde kamu görevlisi orta-yüksek sosyo-ekonomik duruma sahip ebeveynlerin öğrencilerinden oluşmakta, diğeri ise biraz daha merkeze uzak olan ve genelde esnaf ve dar gelirli sosyo-ekonomik duruma sahip ebeveynlerin öğrencilerinden oluşmaktadır. Her iki grupta bulunan 30'ar öğrenciye 5 adet açık uçlu soru sorulmuş öğrencilerin verdikleri cevaplar SPSS paket programı vasıtasıyla Aritmetiksel Akıl Yürütme, Cebir Öncesi Akıl Yürütme ve Cebirsel Akıl Yürütme başlıkları incelenmiştir.

Her iki okuldan da 15 kız ve 15 erkek öğrenci seçilmiştir. Yaş grupları arasında önemli bir farklılık gözükmemektedir. Çünkü A okulundaki öğrencilerden 10-11 yaş grubunda %30'u ve 12-13 yaş grubunda %70'i bulunurken, A okulundaki öğrencilerden 10-11 yaş grubunda %13,3'ü ve 12-13 yaş grubunda %86,7'si bulunmaktadır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Öğrencilerin cinsiyet ve yaş bilgileri

Cinsiyet A okulu					Cinsiyet B okulu						
	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent		Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent		
Valid	Erkek	15	50,0	50,0	50,0	Valid	Erkek	15	50,0	50,0	50,0
	Kadın	15	50,0	50,0	100,0		Kadın	15	50,0	50,0	100,0
	Total	30	100,0	100,0			Total	30	100,0	100,0	
Yaş A okulu					Yaş B okulu						
	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent		Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent		
Valid	10-11	9	30,0	30,0	30,0	Valid	10-11	4	13,3	13,3	13,3
	12-13	21	70,0	70,0	100,0		12-13	26	86,7	86,7	100,0
	Total	30	100,0	100,0			Total	30	100,0	100,0	

A okulundaki öğrencilerin ebeveynlerinden annenin eğitim durumu İlkokul %10, Ortaokul %10, Lise %46,7, Üniversite %26,7 ve Lisansüstü %6,7 iken B okulundaki öğrencilerin ebeveynlerinden annenin eğitim durumu İlkokul %80, Ortaokul %6,7, Lise %46,7, Üniversite %6,7 olarak tespit edilmiştir. Buradan da A okulundaki öğrencilerin Anneden alacağı akademik destek B okulundakilere göre daha yüksek olacaktır. Aynı şekilde Babanın eğitim durumuna bakıldığında da A okulundaki öğrencilerin babalarının B okulundakilere göre daha yüksek olması söz konusudur. Buradan da A okulundaki öğrencilerin Babadan alacağı akademik destek B okulundakilere göre daha yüksek olacaktır (Çizelge 2).



Çizelge 2. Öğrencilerin Anne ve Babalarının eğitim durumları

Annenin Eğitim Durumu A okulu					Annenin Eğitim Durumu B okulu						
	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent		Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent		
Valid	İlkokul	3	10,0	10,0	10,0	Valid	İlkokul	24	80,0	80,0	80,0
	Ortaokul	3	10,0	10,0	20,0		Ortaokul	2	6,7	6,7	86,7
	Lise	14	46,7	46,7	66,7		Lise	2	6,7	6,7	93,3
	Üniversite	8	26,7	26,7	93,3		Üniversite	2	6,7	6,7	100,0
	Lisansüstü	2	6,7	6,7	100,0		Total	30	100,0	100,0	
	Total	30	100,0	100,0							
Babanın Eğitim Durumu A okulu					Babanın Eğitim Durumu B okulu						
	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent		Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent		
Valid	İlkokul	1	3,3	3,3	3,3	Valid	İlkokul	19	63,3	63,3	63,3
	Ortaokul	5	16,7	16,7	20,0		Ortaokul	5	16,7	16,7	80,0
	Lise	11	36,7	36,7	56,7		Lise	3	10,0	10,0	90,0
	Üniversite	10	33,3	33,3	90,0		Üniversite	3	10,0	10,0	100,0
	Lisansüstü	3	10,0	10,0	100,0		Total	30	100,0	100,0	
	Total	30	100,0	100,0							

Çizelge 3 incelendiğinde A okulundaki öğrencilerin aile gelir durumu B okulundaki öğrencilerin aile gelir durumundan daha yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü A okulunda gelir durumu 5001-7000 Aralığında %36,7 ve 7000 lira üzerinde ise %10 olması yüksek sosyo-ekonomik ailelerin olduğunu göstermekte ve buradan da şu anlaşılmaktadır; A okulunda olan ailelerin çocukları okul dışı takviye kurs imkânına sahip olabildiklerini göstermektedir. B okulunda okuyan öğrencilerin Gelir durumu kısmında ise 0-1000 lira Aralığında %43,3 olması ve ayrıca 1001-3000 lira Aralığında %43,3 olması öğrencinin okul dışında takviye kurslarına gitmelerini zorlaştırmaktadır.

Çizelge 3. Öğrencilerin ailelerinin gelir durumu

Gelir Durumu A okulu					Gelir Durumu B okulu						
	Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent		Frequency	Percent	Valid Percent	Cumulative Percent		
Valid	0-1000	3	10,0	10,0	10,0	Valid	0-1000	13	43,3	43,3	43,3
	1001-3000	7	23,3	23,3	33,3		1001-3000	13	43,3	43,3	86,7
	3001-5000	6	20,0	20,0	53,3		3001-5000	2	6,7	6,7	93,3
	5001-7000	11	36,7	36,7	90,0		5001-7000	1	3,3	3,3	96,7
	7000 üzeri	3	10,0	10,0	100,0		7000 üzeri	1	3,3	3,3	100,0
	Total	30	100,0	100,0			Total	30	100,0	100,0	

## Veri Toplama Aracı

Araştırmada sorulan sorular 2018 yılı MEB Matematik 6 ders kitaplarından seçilmiştir. Kitapların 2 tanesi MEB yayını, diğeri ise özel bir yayınevine aittir. Iğdır İl Milli Eğitim Müdürlüğünden gerekli izinler alınarak, öğrencilere anket uygulanmış. Anket yapılırken matematik öğretmeninin gözetiminde ve okul idaresinin bilgisi dâhilinde öğrencilere sorular sorulmuştur. Ankette yer alan bilgilerin ve cevapların araştırma amaçlı kullanılacağı söylenmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırmada üç ayrı kategori kullanılmıştır. Kategori türlerine göre inceleyen karakter ve uygulanan stratejiler aşağıdaki gibi belirtilmiştir.

Çizelge 4. Sözel matematik soruları için uygulanan çözüm stratejileri

Akıl Yürütme Şekli	Karakter	Strateji
Aritmetik Akıl Yürütme	Sezgisel	Şekil çizerek sayma
	İşlemsel	Sistematiik dağıtma
		Bölme sonrası düzenleme
		Deneme- Yanılma
		Grafik ve Tablo yolu ile kontrol etme
Cebir öncesi akıl yürütme	Yapısal	Görselleştirme yolu ile yapıyı yakalama
		Yapısal işlem
		Ters İşlem
	analitik	Kural arama
		Orantısal akıl yürütme
		Sayısal akıl yürütme
	GeometrikseI	Uzunluk ve dikdörtgen boyutu çizme
Cebirsel akıl yürütme		Denklem kurma ve çözme
		Genel çözümü arama

Aritmetiksel akıl yürütme şeklinden sezgisel karakterini A okulundakiler %13,3, B okulu ise %26,7 tercih ederken; İşlemsel karakterini %86,7 ile tercih ederken, B okulundakiler %70 tercih etmişlerdir. Cebir Öncesi Akıl Yürütme şeklinden yapısal karakterini A okulundakiler %23,3 olarak tercih ederken B okulundakiler %10,3 Analitik karakterini A okulundakiler %30,0 ve B okulundakiler %6,7 ayrıca GeometrikseI kısmını A okulundakiler %46,7 ve B okulundakiler ise %80,0 olarak tercih etmişlerdir. Cebirsel Akıl Yürütme şeklinden Denklem kurma karakterini %56,7 ve Genel çözüm arama karakterini %43,3 ile A okulu tercih ederken, B okulunda okuyan öğrenciler ise Denklem kurma karakterini %43,3 ve Genel çözüm arama karakterini %46,7 ile tercih etmişlerdir.

### Öğrencilerin sorulara verdikleri cevaplar ve tercih ettikleri yöntemler

**Soru 1:** “Pelin’in oyuncaklarının sayısı Elif’in oyuncaklarının sayısının 7 eksiğinin yarısıdır. Elif’in oyuncaklarının sayısı 17 ise Pelin’in oyuncak sayısı kaçtır?” (Küçükkeleş ve Aktaş, 2018)

CEVAP1:

(a)  $17 - 7 = 10 : 2 = 5$

(b)  $\frac{17-7}{2} = \frac{10}{2} = 5$

Şekil 1. Öğrencilerin uyguladığı bölme sonrası düzenleme stratejisi, (a) A okulundaki (b) B okulundaki öğrencinin cevabı

Şekil 1’deki çözüm ele alındığında, birinci soru için her iki okuldaki öğrencilerde aritmetiksel akıl yürütme kategorisinden işlemsel karakterini ve bölme sonrası düzenleme stratejisini kullanarak doğru bir yol izlemişler.

CEVAP1:

(a)  $17 - 4 = 13$

(b)  $17 + 17 = 34$  (A-7 B-17) 3 Buruk

Şekil 2. Öğrencilerin uyguladığı mantık hatası, (a) A okulundaki (b) B okulundaki öğrencinin cevabı

Şekil 2'deki çözüm ele alındığında, birinci soru için her iki okuldaki öğrencilerde yukarıdaki çözümü yaparak aritmetiksel akıl yürütme kategorisinden işlemsel karakterini kullanmış daha sonra cebirsel işlem yapmayı denemiş ve mantık hatasıyla yanlış bir sonuç elde etmişler.

CEVAP1:

$$\begin{array}{r} 14 \\ - 7 \\ \hline 7 \end{array}$$

(a)

$$\begin{array}{r} 17 \\ - 7 \\ \hline 10 \end{array}$$

(b)

$E=7$

$$\begin{array}{r} 17 \\ - 7 \\ \hline 10 \end{array}$$

Şekil 3. Öğrencilerin uyguladığı eksik çözüm hatası, (a) A okulundaki (b) B okulundaki öğrencinin cevabı

Şekil 3'teki çözüm ele alındığında, birinci soru için her iki okuldaki öğrencilerde aynı soru için aritmetiksel akıl yürütme kategorisinden işlemsel karakterini kullanmış ancak devamını getirmeyerek çözümü eksik bırakmışlardır.

**Soru 2:** "Kısa kenarı 7 cm ve uzun kenarı a cm olan dikdörtgen 3 eşit parçaya ayrıldığında, oluşacak yeni dikdörtgenlerden birinin alanını veren cebirsel ifadeyi bulunuz." (Küçükkeleş ve Aktaş, 2018)

CEVAP2:

(a)

(b)

$2a + \frac{2}{3}$

Şekil 4. Öğrencilerin uyguladığı uzunluk ve dikdörtgen boyutu çizme stratejisi, (a) A okulundaki (b) B okulundaki öğrencinin cevabı

Şekil 4'teki çözüm ele alındığında, B okulundaki öğrenci ikinci soru için cebir öncesi akıl yürütme kategorisinde geometriksel karakterin uzunluk ve dikdörtgen boyutu çizme stratejisini kullanmak istemiştir. Ancak, kısa kenarı doğru seçmesine rağmen uzun kenar için mantık hatası yapmış ve çözümü yanlış yapmıştır. A okulundaki öğrenci ise şekli doğru çizmiş ancak kenarlarını yanlış seçerek mantık hatası ve de çözüm hatası yapmıştır.

CEVAP2:

(a)

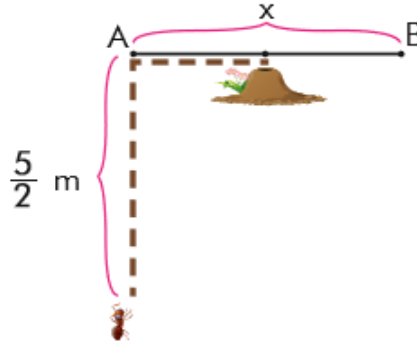
(b)

$\frac{a+4}{2}$

Şekil 5. Öğrencilerin uyguladığı uzunluk ve dikdörtgen boyutu çizme stratejisi, (a) A okulundaki (b) B okulundaki öğrencinin cevabı

Şekil 5'teki çözüm ele alındığında, B okulundaki öğrenci ikinci soru için dikdörtgen boyutu çizme stratejisini kullanmıştır ancak devamında mantık hatası yaparak grafik veya tablo yolu ile kontrol etme stratejisini de uygulamak istemiştir. Doğru sonuca ulaşamamıştır. A okulundaki öğrenci dikdörtgen boyutu çizme stratejisini kullanmıştır ve doğru çözüme ulaşmıştır.

**Soru 3:** "Aşağıdaki şekilde bir karınca A ve B noktalarının tam orta noktasında bulunan yuvasına kesik çizgileri takip ederek gidecektir. Buna göre karıncanın toplamda alacağı yolu cebirsel olarak ifade ediniz." (Çağlayan ve ark, 2018).



Şekil 6. Üçüncü soruya ait görsel

CEVAP3:

$$x \div 2 + \frac{5}{2}$$

(a)

CEVAP3:

$$A \frac{2}{5} x B \frac{3}{2} = \frac{4}{16} \cdot \frac{15}{26} \frac{66}{30}$$

(b)

$$\begin{array}{r} 66 \overline{) 10} \\ 60 \phantom{0} \\ \hline 6 \phantom{0} \\ \hline 0 \phantom{0} \\ \hline 0 \phantom{0} \end{array}$$

Şekil 7. Öğrencilerin uyguladığı deneme-yanılma stratejisi, (a) A okulundaki cevabı, (b) B okulundaki öğrencinin cevabı

Şekil 7'deki çözüm ele alındığında, B okulundaki öğrencinin üçüncü soru için aritmetiksel akıl yürütme kategorisinde işlemsel karakterinde bulunan deneme-yanılma stratejisini kullanmak istemiş, ancak hata yapmıştır. Burada cebirsel akıl yürütme kategorisinde denklem kurma ve çözme stratejisini uygulaması gerekirdi. A okulundaki öğrenci ise aynı soru için cebirsel akıl yürütme kategorisinde denklem kurma ve çözme stratejisini uygulayarak doğru sonuca ulaşmıştır.

**Soru 4:** “Bir sayının  $\frac{2}{5}$ 'sinin 11 fazlası durumuna uygun cebirsel ifadeyi yazınız.” ( Bektaş ve ark., 2018).

(a)

$$a \frac{2}{5} + 11 =$$

$$\frac{2}{5} + \frac{11}{1}$$

(b)

Şekil 8. Öğrencilerin uyguladığı denklem kurma ve çözme stratejisi, (a) A okulundaki cevabı, (b) B okulundaki öğrencinin cevabı

Şekil 8'deki çözüm ele alındığında, B okulundaki öğrenci dördüncü soru için cebirsel akıl yürütme kategorisinde denklem kurma ve çözme stratejisinde bilinmeyi kullanmayarak çözüm hatası yapmıştır. A okulundaki öğrenci ise cebirsel akıl yürütme kategorisinde denklem kurma ve çözme stratejisinde bilinmeyi kullanarak doğru bir strateji uygulamış ve soruyu da doğru çözmüştür.

**Soru 5:** “Erkan'ın boyunun uzunluğu Halime'nin boyunun uzunluğundan 15 cm eksiktir. Erkan'ın boyunun uzunluğunu veren cebirsel ifadeyi yazınız.” (Bektaş ve ark., 2018).

Şekil 9, iki öğrencinin matematik sorusuna verdiği cevabı göstermektedir. Her iki öğrenci de 'CEVAP 5:' yazmışlardır. Öğrenci (a) iki kesir yazmış ve bunları birleştirerek  $\frac{E}{D-15} = \frac{H}{D}$  şeklinde bir denklem kurmuş, bu denklemi  $\square - 15$  şeklinde bir kutu içine yazmıştır. Öğrenci (b) ise  $E - 15 = H$  şeklinde bir denklemi yazmış ve bunu bir elipsle çevrelemiştir.

Şekil 9. Öğrencilerin uyguladığı denklem kurma ve çözme stratejisi, (a) A okulundaki cevabı, (b) B okulundaki öğrencinin cevabı

Şekil 9'daki çözüm ele alındığında, B okulundaki öğrenci dördüncü soru için cebirsel akıl yürütme kategorisinde denklem kurma ve çözme stratejisini kullanarak doğru yapmıştır. Ancak nasıl çözdüğünü belirtmeyerek çözümü eksik bırakmıştır. A okulundaki öğrenci ise aynı soru için cebirsel akıl yürütme kategorisinde denklem kurma ve çözme stratejisini kullanarak doğru yapmıştır. Ayrıca her iki kişinin de boyunu belirterek soruyu doğru çözdüğünü ve nasıl çözdüğünü kâğıda dökerek bilinçli bir çözüm uyguladığını belirtmiştir.

### Öneriler

1. Ailelerin Ekonomik durumunun iyi olması öğrencinin takviye almasına sebep olduğu için başarısına pozitif yönde katkı sağlamaktadır.
2. Ebeveynlerin eğitim düzeylerinin yüksek olması, öğrenciyi akademik olarak desteklediği için öğrencinin başarısına katkı sağladığı görülmektedir.
3. Okulun başarısının öğrencinin başarılı olmasına sebep olduğu görülmektedir.
4. Matematik öğretmenlerinin, öğrencilerine sözel olarak verilen bir duruma uygun cebirsel ifadeyi yazmalarını ve verilen bir cebirsel ifadeye uygun sözel bir durum yazmalarını öğretmeleri gerekir. Cebirsel ifadenin nasıl bir değer alacağını ve değişkenin alacağı farklı doğal sayı değerleri için nasıl hesaplanacağı kavratılmalıdır. Basit cebirsel ifadelerin anlamının nasıl açıklanacağı öğrenciye anlatılmalıdır.(Atasoy, 2018)
5. Öğrencilere sorulan sorular açık uçlu sorular olduğundan, sonuca ulaşmada zorluk yaşadıkları gözlenmiştir. Test çözmeye alışan öğrencilerin, test olmayan soruyla karşılaştığında mantık hatası, çözüm hatası gibi hatalar ile karşılaştığını görmek mümkün olmaktadır. (Atasoy, 2018)
6. Bu araştırma 6. Sınıf öğrencilerinin problem çözme becerilerinin geliştirilmeye ihtiyacı olduğunu göstermektedir. (Memnun, 2014).
7. Ortaokul matematik dersi öğretmenlerinin öğrenci ilgi ve ihtiyaçlarına cevap verecek cebir öğrenme ortamlarının oluşturulması bilincine sahip olması son derece önemli olmaktadır. (Kaya, 2017). Cebir uygulamaları ile ilgili yöntemler araştırılmalıdır.
8. Aritmetiksel akıl yürütme, Cebir öncesi akıl yürütme ve Cebirsel akıl yürütme kategorileri açık uçlu sorularla öğrenciye kavratılmalıdır.
9. Matematik müfredatında problem çözme ve akıl yürütme daha fazla önemsenmelidir.
10. Uluslararası sınavlar yıldan yıla takip edilmeli ve müfredatlar burada gösterdiğimiz başarısızlıkları ortadan kaldıracak şekilde düzenlenmelidir. PISA raporları yeterince önemsenmelidir.
11. Matematik öğretiminde hedef kitlenin anlayacağı şekilde sorular ve müfredatlar düzenlenmelidir.
12. Öğrencilerin kişisel farklılıkları göz önünde bulundurulmalı ve öğrenme hızlarına göre planlama yapılmalıdır.
13. Matematik dersini sadece sınavı geçmek için değil bulmaca çözer gibi, oyun oynar gibi eğlenceli hale getirebilme durumu söz konusu olmalıdır.



**SONUÇ**

Ortaokul öğrencileri ilk olarak 6. Sınıfta cebirsel ifadelerle karşılaşmaktadır. Burada öğrencinin alacağı eğitim ve sözel soruları cebirsel dönüşümdeki becerisinin kazandırılması, 6. Sınıftan sonraki dönemde kolaylık sağlayacaktır. Matematik öğretmenlerinin, öğrencilerine sözel olarak verilen bir duruma uygun cebirsel ifadeyi yazmalarını ve verilen bir cebirsel ifadeye uygun sözel bir durum yazmalarını öğretmeleri gerekir. Cebirsel ifadenin nasıl bir değer alacağını ve değişkenin alacağı farklı doğal sayı değerleri için nasıl hesaplanacağı kavratılmalıdır. Basit cebirsel ifadelerin anlamının nasıl açıklanacağı öğrenciye anlatılmalıdır. PISA ve TIMSS gibi uluslararası sınavlardaki sorulara bakıldığında, öğrenciden okuduğunu anlama ve yorumlama istendiğini görülecektir. Ülkemizin bu sınavlardaki başarı durumunun istenilen düzeyde olmadığı açıkça görülmektedir. Son zamanlarda hem LGS hem de YKS sınavlarında, PISA ve TIMSS sınavlarında olduğu gibi yeni nesil soruların sorulması güzel bir gelişme olarak görülmektedir. Millî Eğitim Bakanlığının ders kitapları incelendiğinde okuduğunu anlamaya yönelik soruların oranının arttığını görmek mümkün olmaktadır.

**KAYNAKLAR**

- Akkan Y, Baki Ü, Çakıroğlu Ü, 2012. 5-8. Sınıf öğrencilerinin aritmetikten cebire geçiş problem çözme bağlamında incelenmesi. Hacettepe Eğitim Fakültesi Dergisi, 43: 1-13.
- Anderson J, 2009. Mathematics Curriculum Development and the Role of Problem Solving, The University of Sydney, ACSA Conference.
- Anonim., 2018 Cebir Biliminin Kurucusu El Harizmi, <http://www.altunkaynak.net/bilim-onculeri/cebiri-biliminin-kurucusu-el-harizmi-nin-hayati-eserlerli-arastirmalari-ve-dunyadaki-etkileri>. (20 Mayıs 2019).
- Atasoy D, 2018. Meslek yüksekokulu öğrencilerinin matematik fobisi üzerine Bir araştırma International Iğdır Congress On Multidisciplinary Studies November 6-8, 3: 2298-2316.
- Atasoy D, 2018. Üniversite öğrencilerinin verimli ders çalışmalarının motivasyonları üzerine etkisi International Iğdır Congress On Multidisciplinary Studies November 6-8, 3: 2282-2297.
- Bal A P, Karacaoğlu A, 2017. Cebirsel Sözel Problemlerde Uygulanan Çözüm Stratejilerinin ve Yapılan Hataların Analizi. Ç.Ü. Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, Cilt 26, 3: 313-327.
- Bektaş M, Kahraman S, Korkmaz Y T, 2018. Ortaokul Ve İmam Hatip Ortaokulu Matematik 6 Ders Kitabı Devlet Kitapları Birinci Baskı 210-222.
- Çağlayan N, Dağıstan A, Korkmaz B, 2018. Ortaokul Ve İmam Hatip Ortaokulu Matematik 6 Ders Kitabı Devlet Kitapları Birinci Baskı, 133-138.
- Kaya D, 2017. Yedinci Sınıf Öğrencilerinin Cebirsel Düşünme Düzeyleri İle Becerilerinin İncelenmesi Bartın Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi Cilt 6, 2: 657-675.
- Küçükkeleş A, Aktaş Ş, 2018. Ortaokul ve İmam Hatip Ortaokulu Matematik 6 Ders Kitabı, Devlet Kitapları, Berkayınları 194-202.
- Lee H, Chang K, 2012. Elementary student's algebraic reasoning abilities in mathematics problem solving, 12th International Congress on Mathematical Education, July 8-15, COEX, Seoul, Korea.
- Memnun D S, 2014. Beşinci ve Altıncı Sınıf Öğrencilerinin Sözel Problemleri Çözme Konusundaki Yetersizlikleri ve Problem Çözümlerindeki Hataları Turkish Journal of Computer and Mathematics Education Vol.5 No.2, 158-175.
- PISA, 2015. PISA 2015 Ulusal Raporu Uluslararası Öğrenci Değerlendirme Programı.
- Umay, A., Kaf, Y. (2005). Matematikte kusurlu akıl yürütme üzerine bir çalışma. Hacettepe Üniversitesi
- Uzun, N., Sağlam, N. (2005). Sosyo-Ekonomik Durumun Çevre Bilinci ve Çevre Akademik Başarısı Üzerindeki Etkisi. Hacettepe Üniversitesi.
- Van Amerom, B. (2002) Reinvention of early algebra: Developmental research on the transition from arithmetic to algebra. Unpublished doctoral dissertation, University of Utrecht, Netherlands, 2002.

## Kuantum Kodlar

Abdullah DERTLİ<sup>1\*</sup>, Yasemin ÇENGELLENMİŞ<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada,  $u^2 = 1, v^3 = v, uv = vu, q = p^m$  ve  $p$  tek asal sayı olmak üzere  $R = F_q + uF_q + vF_q + uvF_q + v^2F_q + uv^2F_q$  halkası üzerindeki devirli kodlar kullanılarak  $F_q$  üzerindeki kuantum kodlar elde edildi. Ayrıca  $F_q$  üzerindeki kuantum kodların parametreleri belirlendi. Bazı örnekler verildi.

**Anahtar kelimeler:** Kuantum kodlar, devirli kodlar, Gray dönüşümü.

## Quantum Codes

**ABSTRACT:** In the present paper, the quantum codes over  $F_q$  which are obtained from cyclic codes over the finite ring  $R = F_q + uF_q + vF_q + uvF_q + v^2F_q + uv^2F_q$  with  $u^2 = 1, v^3 = v, uv = vu$ , where  $q = p^m$  and  $p$  is an odd prime. Moreover the parameters of quantum codes over  $F_q$  are determined. Some examples are given.

**Keywords:** Quantum codes, cyclic codes, Gray map.

<sup>1</sup> Abdullah DERTLİ (Orcid ID: 0000-0001-8687-032X), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Samsun, Türkiye

<sup>2</sup> Yasemin ÇENGELLENMİŞ (Orcid ID: 0000-0002-8133-9836), Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, Edirne, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdullah DERTLİ, e-mail: abduallah.dertli@gmail.com

## GİRİŞ

Kuantum hesaplama ve kuantum iletişimde kullanılan kuantum kodlar, kuantum bilginin taşınması sırasında oluşabilecek hataların tespiti ve düzeltilmesi için kullanılır.

Kuantum hata düzeltici kodlar ilk olarak Shor ve Steane tarafından birbirinden bağımsız olarak elde edilmiştir (Shor, 1995; Steane, 1996).

Klasik kodlama teorisi, kuantum teorisinden farklı olmasına rağmen Calderbank ve ark. bu iki teori arasındaki geçişi bulmuşlardır (Calderbank ve ark., 1998). Bu makalede sonlu cisimler üzerindeki kodlardan kuantum kodlar elde edilmiştir.

J. Qian ve ark.  $F_2 + uF_2, u^2 = 0$  sonlu halkası üzerindeki devirli kodlardan kuantum hata düzeltici kodları elde etmişlerdir (Qian ve ark., 2009). X. Kai, S. Zhu,  $F_4 + uF_4, u^2 = 0$  halkası üzerinde (Kai ve Zhu, 2011), X. Yin ve W. Ma,  $F_2 + uF_2 + u^2F_2, u^3 = 0$  halkası üzerinde (Yin ve Ma, 2011), devirli kodları kullanarak kuantum kodların parametrelerini oluşturmuşlardır. J. Qian,  $F_2 + vF_2, v^2 = v$  halkası üzerinde keyfi uzunlukta devirli kodlardan kuantum kodları bulmuştur (Qian, 2013). (Ashraf ve Mohammed, 2014; Ashraf ve Mohammed, 2015; Ashraf ve Mohammed, 2016), M. Ashraf ve G. Mohammed  $F_3 + vF_3, v^2 = 1, F_p + vF_p, v^2 = v$  ve  $F_q + uF_q + vF_q + uvF_q, u^2 = u, v^2 = v, uv = vu$  halkaları üzerinde devirli kodlardan kuantum kodların parametrelerini elde etmişlerdir. A. Dertli ve ark. sonlu halkaları kullanarak kuantum kodların parametrelerini devirli kodlardan elde etmişlerdir (Dertli ve ark., 2015a; Dertli ve ark., 2015b; Dertli ve ark., 2015c; Dertli ve ark., 2016b). Ayrıca A. Dertli ve ark.  $R_3, R_p$  halkalarını kullanarak negacyclic kodlardan kuantum kodları oluşturmuşlardır (Dertli ve ark., 2015d; Dertli ve ark., 2016a).

Liu Yan ve ark.  $u^2 = 1, v^3 = v, uv = vu, q = p^m$ ,  $p$  tek asal sayı olmak üzere  $R = F_q + uF_q + vF_q + uvF_q + v^2F_q + uv^2F_q$  halkası üzerinde skew cyclic kodları çalışmışlardır (Liu ve ark., 2017). Biz ise bu çalışmada Liu Yan ve ark. makalesindeki  $R$  sonlu halkasını kullanarak devirli kodlardan kuantum kodlar elde ettik. Çalışmamızın 2. bölümünde halka ile ilgili temel bilgiler verildi. 3. bölümünde  $R$  halkası üzerindeki devirli kodların dualini içermesi için gerekli ve yeterli şart verildi. Son olarak bazı örnekler elde edildi.

## MATERYAL VE YÖNTEM

İlk olarak Liu Yan ve ark.

$$R = F_q + uF_q + vF_q + uvF_q + v^2F_q + uv^2F_q \\ = \{a_1 + ua_2 + va_3 + uva_4 + v^2a_5 + uv^2a_6 : a_j \in F_q, 1 \leq j \leq 6\}$$

sonlu halkasını incelediler. Ayrıca bu çalışmalarında  $R_1 = F_q + uF_q$ ,  $u^2 = 1$  halkasını kullanarak  $F_q[u, v] / \langle u^2 - 1, v^3 - v, uv - vu \rangle$  halkasını  $R = R_1 + vR_1 + v^2R_1$  olarak gösterdiler (Liu ve ark., 2017).

Liu Yan ve ark.  $a = a_1 + ua_2 + va_3 + uva_4 + v^2a_5 + uv^2a_6, a_j \in F_q, j = 1, 2, \dots, 6, a, b, c \in R_1, s, t \in F_q$  olmak üzere

$$\varphi: R \rightarrow R_1^3 \\ a + vb + v^2c \mapsto (a, a + b + c, a - b + c)$$

$$\phi_1 : R_1 \rightarrow F_q^2$$

$$s + ut \mapsto (s, t)$$

Gray dönüşümlerini kullanarak aşağıdaki  $\Phi$  Gray dönüşümünü tanımladılar.

$$\Phi : R \rightarrow F_q^6$$

$$a \mapsto (a_1, a_2, a_1 + a_3 + a_5, a_2 + a_4 + a_6, a_1 - a_3 + a_5, a_2 - a_4 + a_6)$$

$F_q$  üzerinde  $x$  ve  $y$  vektörlerinin  $d_H(x, y)$  Hamming uzaklığı  $x - y$  vektörünün Hamming ağırlığına eşittir.  $x = (x_0, \dots, x_{n-1}) \in R^n$  elemanının Lee ağırlığı  $w_L(x)$ ,  $w_L(x) = w_H(\Phi(x))$ , herhangi bir  $x, y \in R^n$  elemanlarının Lee uzaklığı  $d_L(x, y)$ ,  $d_L(x, y) = w_L(x - y)$  olarak tanımlanır.

**Teorem 1:** Gray dönüşümü  $\Phi$  uzaklık koruyan bir dönüşümdür ve  $F_q$ -lineerdir (Liu ve ark., 2017).

$R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip bir  $C$  lineer kodu  $R^n$  nin bir  $R$ -altmodülüdür.

**Lemma 2:**  $C, R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip, rankı  $k$  ve minimum Lee uzaklığı  $d$  olan bir lineer kod olsun. Bu durumda  $\Phi(C)$ ,  $F_q$  üzerinde bir  $[6n, k, d]$  lineer bir koddur (Liu ve ark., 2017).

Herhangi bir  $x = (x_0, \dots, x_{n-1}), y = (y_0, \dots, y_{n-1})$  elemanlarının iç çarpımı aşağıdaki gibi tanımlanır

$$xy = \sum_{i=0}^{n-1} x_i y_i$$

Eğer  $xy = 0$  ise  $x$  ve  $y$  elemanları ortogondur denir.  $C, R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip bir lineer kod olmak üzere  $C$  kodunun duali

$$C^\perp = \{x : \forall y \in C, xy = 0\}$$

şeklinindedir.  $C$  kodunun duali de  $R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip lineer bir koddur. Eğer  $C \subset C^\perp$  ise  $C$  koduna self ortogonal kod,  $C = C^\perp$  ise  $C$  koduna self dual kod denir.

**Teorem 3:**  $C, R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip lineer bir kod olsun. Bu durumda  $\Phi(C)^\perp = \Phi(C^\perp)$ . Ayrıca,  $C$  self dual kod ise  $\Phi(C)$  kodu da self dual koddur (Liu ve ark., 2017).

(Liu ve ark., 2017), Çin Kalan Teoremini kullanarak  $R$  halkasını aşağıdaki şekilde ifade etmiştir.

$$R = 2^{-1}(1+u)(1-v^2)F_q \oplus 2^{-1}(1-u)(1-v^2)F_q \oplus 4^{-1}(1+u)(v+v^2)F_q \\ \oplus 4^{-1}(1-u)(v+v^2)F_q \oplus 4^{-1}(1+u)(-v+v^2)F_q \oplus 4^{-1}(1-u)(-v+v^2)F_q$$

$$\eta_1 = 2^{-1}(1+u)(1-v^2), \eta_2 = 2^{-1}(1-u)(1-v^2)$$

$$\eta_3 = 4^{-1}(1+u)(v+v^2), \eta_4 = 4^{-1}(1-u)(v+v^2)$$

$$\eta_5 = 4^{-1}(1+u)(-v+v^2), \eta_6 = 4^{-1}(1-u)(-v+v^2)$$

olmak üzere  $R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip  $C$  lineer kodu

$$C = \sum_{j=1}^6 \eta_j C_j$$

şeklinde ifade edilir. Burada ki  $C_j = \{x_j \in F_q^n : \exists x_i \in F_q^n, i \in \{1, 2, \dots, 6\} \setminus \{j\}, \sum_{i=1}^6 \eta_i x_i \in C\}$  kodları  $F_q$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip lineer kodlardır (Liu ve ark., 2017).

$G_1, G_2, \dots, G_6$ , sırasıyla  $C_1, C_2, \dots, C_6$  kodlarının üreteç matrisleri ise  $C$  kodunun üreteç matrisi

$$G = \begin{bmatrix} \eta_1 G_1 \\ \eta_2 G_2 \\ \vdots \\ \eta_6 G_6 \end{bmatrix}$$

dir.  $d_L, C$  kodunun minimum Lee ağırlığı olsun.  $d_H(C_i)$ , sırasıyla  $C_1, C_2, \dots, C_6$  kodlarının minimum Hamming ağırlığı olmak üzere,

$$d_L = d_H(\Phi(C)) = \min\{d_H(C_1), d_H(C_2), \dots, d_H(C_6)\}$$

dir (Liu ve ark., 2017).

**Önerme 4:**  $i = 1, 2, \dots, 6$  için  $C_i$ ,  $F_q$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip lineer kodlar olmak üzere  $C = \eta_1 C_1 \oplus \eta_2 C_2 \oplus \eta_3 C_3 \oplus \eta_4 C_4 \oplus \eta_5 C_5 \oplus \eta_6 C_6$ ,  $R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip lineer bir kod olsun.  $C$  kodunun devirli bir kod olması için gerekli ve yeterli koşul  $i = 1, 2, \dots, 6$  için  $C_i$  kodlarının devirli kod olmasıdır.

**İspat:**  $C$  devirli bir kod,  $(a_0^1, a_1^1, \dots, a_{n-1}^1) \in C_1, (a_0^2, a_1^2, \dots, a_{n-1}^2) \in C_2, \dots, (a_0^6, a_1^6, \dots, a_{n-1}^6) \in C_6$  olmak üzere  $i = 0, 1, \dots, n-1$  için  $m_i = \eta_1 a_i^1 + \eta_2 a_i^2 + \dots + \eta_6 a_i^6$  olsun.  $C$  kodu devirli bir kod olduğundan  $(m_0, m_1, \dots, m_{n-1}) \in C$  için  $(m_{n-1}, m_0, \dots, m_{n-2}) \in C$  dir. Bu durumda,

$$(m_{n-1}, m_0, \dots, m_{n-2}) = \eta_1 (a_{n-1}^1, a_0^1, \dots, a_{n-2}^1) + \eta_2 (a_{n-1}^2, a_0^2, \dots, a_{n-2}^2) + \dots + \eta_6 (a_{n-1}^6, a_0^6, \dots, a_{n-2}^6)$$

eşitliği elde edilir. Böylece  $(a_{n-1}^1, a_0^1, \dots, a_{n-2}^1) \in C_1, \dots, (a_{n-1}^6, a_0^6, \dots, a_{n-2}^6) \in C_6$ . O halde  $C_1, C_2, \dots, C_6$  kodları devirli koddur.

Tersine,  $C_1, C_2, \dots, C_6$  kodları devirli kod olsun. Bu durumda  $i = 0, 1, \dots, n-1$  için  $m_i = \eta_1 a_i^1 + \eta_2 a_i^2 + \dots + \eta_6 a_i^6$  olmak üzere  $(m_0, m_1, \dots, m_{n-1}) \in C$  ve  $(a_0^1, a_1^1, \dots, a_{n-1}^1) \in C_1, \dots, (a_0^6, a_1^6, \dots, a_{n-1}^6) \in C_6$  olur. Buradan

$$(m_{n-1}, m_0, \dots, m_{n-2}) = \eta_1 (a_{n-1}^1, a_0^1, \dots, a_{n-2}^1) + \eta_2 (a_{n-1}^2, a_0^2, \dots, a_{n-2}^2) + \dots + \eta_6 (a_{n-1}^6, a_0^6, \dots, a_{n-2}^6) \in C$$

elde edilir. O halde  $C$  devirli bir koddur.

**Önerme 5:**  $C = \sum_{j=1}^6 \eta_j C_j$ ,  $R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip devirli bir kod olsun. O zaman  $f_1, f_2, \dots, f_6$  sırasıyla  $C_1, C_2, \dots, C_6$  kodlarının üreteç polinoları olmak üzere

$$C = \langle \eta_1 f_1, \eta_2 f_2, \dots, \eta_6 f_6 \rangle$$

dir.



**Lemma 6:**  $C = \sum_{j=1}^6 \eta_j C_j$ ,  $R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip devirli bir kod olsun. Bu durumda  $f_1, f_2, \dots, f_6$  sırasıyla  $C_1, C_2, \dots, C_6$  kodlarının üreteç polinoları ve

$$f(x) = \eta_1 f_1(x) + \eta_2 f_2(x) + \dots + \eta_6 f_6(x)$$

olmak üzere  $C = \langle f(x) \rangle$  olacak şekilde tek bir  $f(x)$  polinomu vardır ve  $f(x) | x^n - 1$ .

**Lemma 7:**  $C = \sum_{j=1}^6 \eta_j C_j$ ,  $R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip devirli bir kod olsun. Bu durumda  $i = 1, 2, \dots, 6$  için  $h_i^*(x) = x^{\deg h_i(x)} h_i(x^{-1})$ ,  $h_i(x) = (x^n - 1) / f_i(x)$ , reciprocal polinomları olmak üzere

$$C^\perp = \langle \eta_1 h_1^* + \eta_2 h_2^* + \dots + \eta_6 h_6^* \rangle$$

eşitliği elde edilir.

**Lemma 8:**  $f^*(x)$ ,  $f(x)$  polinomunun reciprocal polinomu olmak üzere  $f(x)$  polinomu ile üretilen devirli bir  $C$  kodunun dualini içermesi için gerekli ve yeterli koşul

$$x^n - 1 \equiv 0 \pmod{ff^*}$$

olmasıdır (Ashraf ve Mohammed, 2017).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

**Lemma 9:**  $C_1$  ve  $C_2$ ,  $F_q$  üzerinde tanımlı sırasıyla  $[n, k_1, d_1]_q$  ve  $[n, k_2, d_2]_q$  parametrelerine sahip lineer kod,  $C_2^\perp \subseteq C_1$ ,

$$d = \min\{w_i(v) : v \in (C_1 \setminus C_2^\perp) \cup (C_2 \setminus C_1^\perp)\} \geq \min\{d_1, d_2\}$$

olsun. Bu durumda  $[[n, k_1 + k_2 - n, d]]_q$  parametrelerine sahip bir  $C$  kuantum hata düzeltici kod vardır (Ashraf ve Mohammed, 2017).

**Teorem 10:**  $f(x) = \eta_1 f_1(x) + \eta_2 f_2(x) + \dots + \eta_6 f_6(x)$  olmak üzere  $C = \langle f(x) \rangle$ ,  $R$  üzerinde keyfi  $n$  uzunluğa sahip devirli bir kod olsun. Bu durumda  $C^\perp \subseteq C$  olması için gerekli ve yeterli koşul  $i = 1, \dots, 6$  için  $f^*(x)$ ,  $f(x)$  polinomunun reciprocal polinomu olmak üzere  $x^n - 1 \equiv 0 \pmod{f_i(x)f_i^*(x)}$  olmasıdır.

**İspat:**  $x^n - 1 \equiv 0 \pmod{f_i(x)f_i^*(x)}$  olsun. Lemma 8 den  $C_i^\perp \subseteq C_i$  dir. Buradan  $\eta_i C_i^\perp \subseteq \eta_i C_i$  ve  $\sum_{j=1}^6 \eta_j C_j^\perp \subseteq \sum_{j=1}^6 \eta_j C_j$  elde edilir. Böylece  $\langle \sum_{j=1}^6 \eta_j h_j^*(x) \rangle \subseteq \langle \sum_{j=1}^6 \eta_j f_j(x) \rangle$ . Yani,  $C^\perp \subseteq C$  dir.

Tersine,  $C^\perp \subseteq C$  olsun. Bu durumda  $\sum_{j=1}^6 \eta_j C_j^\perp \subseteq \sum_{j=1}^6 \eta_j C_j$ .  $C_i$  koları  $F_q$  üzerinde tanımlı olduğundan  $\eta_i C_i$ , modulo  $\eta_i$  ye göre  $C$  koduna denktir. O halde  $C_i^\perp \subseteq C_i$ . Böylece  $x^n - 1 \equiv 0 \pmod{f_i(x)f_i^*(x)}$  dir.

Lemma 9 ve Teorem 10 u kullanarak kuantum kodların parametrelerini aşağıdaki gibi elde ederiz.

**Teorem 11:**  $C = \sum_{j=1}^6 \eta_j C_j$ ,  $R$  üzerinde  $n$  uzunluğa sahip devirli bir kod olsun. Eğer  $i = 1, 2, \dots, 6$ , için  $C_i^\perp \subseteq C_i$  ise  $C^\perp \subseteq C$  dir ve  $d_L$ ,  $C$  kodunun minimum Lee ağırlığı,  $k$ ,  $\Phi(C)$  kodunun boyutu olmak üzere  $[[6n, 2k - 6n, d_L]]$  parametrelerine sahip bir kuantum hata düzeltici kod vardır.

**Örnek 1:**  $F_9 = \{x + ay : x, y \in F_3, a^2 + a + 2 = 0\}$  olmak üzere  $x^6 - 1 = (x+1)^3(x+2)^3 \in F_9[x]$

$$f_1(x) = f_2(x) = f_3(x) = f_4(x) = f_5(x) = f_6(x) = x + 1$$

olsun. Böylece  $C = \langle \eta_1 f_1, \eta_2 f_2, \dots, \eta_6 f_6 \rangle$ .  $C_i$  kodları 6 uzunluğunda  $[6, 5, 2]$ -koddur. Bu durumda  $\Phi(C)$ ,  $[36, 30, 2]$  parametreye sahip lineer bir koddur. Teorem 10 dan,  $C^\perp \subseteq C$ . Teorem 11 i kullanarak,  $[[36, 24, 2]]$  parametrelerine sahip kuantum kod elde ederiz.

**Örnek 2:**  $x^{10} - 1 = (x+1)^5(x+4)^5 \in F_5[x]$

$$f_1(x) = f_2(x) = (x+4)^2, f_3(x) = f_4(x) = f_5(x) = f_6(x) = (x+1)^2$$

olsun. Böylece  $C = \langle \eta_1 f_1, \eta_2 f_2, \dots, \eta_6 f_6 \rangle$ .  $C_i$  kodları 10 uzunluğunda  $[10, 8, 2]$ -koddur. Bu durumda  $\Phi(C)$ ,  $[60, 48, 2]$  parametreye sahip lineer bir koddur. Teorem 10 dan,  $C^\perp \subseteq C$ . Teorem 11 i kullanarak,  $[[60, 36, 2]]$  parametrelerine sahip kuantum kod elde ederiz.

**Çizelge 1.** Kuantum Kodlar

$n$	$q$	$C_1 = C_2 = C_3$	$C_4 = C_5 = C_6$	$\Phi(C)$	$[[N, K, D]]$
3	19	[3, 2, 2]	[3, 2, 2]	[18, 12, 2]	[[18, 6, 2]]
4	9	[4, 3, 2]	[4, 3, 2]	[24, 18, 2]	[[24, 12, 2]]
12	3	[12, 9, 2]	[12, 9, 2]	[72, 54, 2]	[[72, 36, 2]]
20	9	[20, 16, 4]	[20, 16, 4]	[120, 96, 4]	[[120, 72, 4]]
27	3	[27, 21, 2]	[27, 21, 2]	[162, 126, 2]	[[162, 90, 2]]
30	5	[30, 29, 2]	[30, 29, 2]	[180, 174, 2]	[[180, 168, 2]]
36	5	[36, 34, 2]	[36, 34, 2]	[216, 204, 2]	[[216, 192, 2]]

## SONUÇ

Bu çalışmada,  $u^2 = 1, v^3 = v, uv = vu, q = p^m$  ve  $p$  tek asal sayı olmak üzere  $R = F_q + uF_q + vF_q + uvF_q + v^2F_q + uv^2F_q$  halkası üzerindeki devirli kodlar kullanılarak  $F_q$  üzerindeki kuantum kodların parametreleri elde edilerek bazı sonlu cisimler üzerinde örnekler verildi. Yapılan bu çalışma farklı halkalara taşınarak yeni optimal kuantum kodlar elde edilebilir.

## KAYNAKLAR

- Ashraf M, Mohammad G, 2014. Quantum codes from cyclic codes over  $F_3 + vF_3$ . International Journal of Quantum Information, 12 (6):1450042.
- Ashraf M, Mohammad G, 2015. Construction of quantum codes from cyclic codes over  $F_p + vF_p$ . International Journal of Information and Coding Theory, 2 : 137-144.
- Ashraf M, Mohammad G, Quantum codes from cyclic codes over  $F_q + uF_q + vF_q + uvF_q$ . Quantum Information Processing, DOI:10.1007/s11128-016-1379-8.
- Calderbank A R, Rains E M, Shor P M, Sloane N J A, 1998. Quantum error correction via codes over GF(4). IEEE Transactions on Information Theory, 44:1369-1387.

- Dertli A, Cengellenmis Y, Eren S, 2015a. On quantum codes obtained from cyclic codes over  $A_2$ . International Journal of Quantum Information, 13: 1550031.
- Dertli A, Cengellenmis Y, Eren S, 2015b. Quantum Codes over the Ring  $F_2 + uF_2 + u^2F_2 + \dots + u^mF_2$ . International Journal of Algebra, 9: 115-121.
- Dertli A, Cengellenmis Y, Eren S, 2016a. On the linear codes over the ring  $R_p$ . Discrete Mathematics, Algorithms and Applications, 1650036.
- Dertli A, Cengellenmis Y, Eren S, 2015c. On the Codes over a Semilocal Finite Ring. Intern. J. of Adv. Computer Science & Application, DOI: 10.14569/IJACSA.2015.061038.
- Dertli A, Cengellenmis Y, Eren S, 2016b. Some results on the linear codes over the finite ring  $F_2 + v_1F_2 + \dots + v_rF_2$ . International Journal of Quantum Information, 1650012.
- Dertli A, Cengellenmis Y, Eren S, 2015d. Quantum Codes Over  $F_2 + uF_2 + vF_2$ . Palestine Journal of Mathematics, 4: 547-552.
- Kai X, Zhu S, 2011. Quaternary construction of quantum codes from cyclic codes over  $F_4 + uF_4$ . International Journal of Quantum Information, 9:689-700.
- Liu Y, Shi M, Lu Z, 2017. Skew cyclic codes over  $F_q[u, v] / \langle u^2 - 1, v^3 - v, uv - vu \rangle$ . IEICE Transactions Fundamentals, DOI:101587/transfun.E0.A.1.
- Qian J, 2013. Quantum codes from cyclic codes over  $F_2 + vF_2$ . Journal of Information & computational Science, 10:1715-1722.
- Qian J, Ma W, Gou W, 2009. Quantum codes from cyclic codes over finite ring. International Journal of Quantum Information, 7:1277-1283.
- Shor P W, 1995. Scheme for reducing decoherence in quantum memory. Phys. Rev. A, 52:2493-2496.
- Steane A M, 1996. Simple quantum error correcting codes. Phys. Rev. A, 54:4741-4751.
- Yin X, Ma W, 2011. Gray map and quantum codes over the ring  $F_2 + uF_2 + u^2F_2$ . In Trust, Security and Privacy in Computing and Communications (TrustCom). IEEE 10th International Conference on, p:897-899.

## A Hybrid Third-Order Iterative Process To Solve Nonlinear Equations

Kadri DOĞAN<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, by using the iterative method discussed in (Kang et al., 2013) and adopting a technique given in details (Biazar and Amirteimoori, 2006) introduced a new hybrid third-order iterative method to solve nonlinear equations derived from the Picard-Mann fixed-point iterative method. Some problems have been solved in order to demonstrate the performance of the established iterative method for the solution of the nonlinear equations.

**Keywords :** Fixed Point Method, Picard-Mann Iterative Method, Newton Iterative Method, Nonlinear Equations, Convergence Analysis.

<sup>1</sup> Kadri DOĞAN (Orcid ID: 0000-0002-6622-3122), Artvin Coruh University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, Artvin, Turkey

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Kadri DOĞAN, e-mail: dogankadri@hotmail.com

The article was presented orally at the "Artvin Coruh University International Artvin Symposium" held in Artvin on 18-20 October 2018.

Geliş tarihi / *Received:* 28-06-2019  
Kabul tarihi / *Accepted:* 23-10-2019

## INTRODUCTION

For the last many years, numerical techniques have been effectively applied to solve non-linear equations (see for details (Biazar and Amirteimoori, 2006 ; Babolian and Biazar, 2002) and references there in ). One of the basic algorithms for solving nonlinear equations is the fact that it is a fixed point iteration method. Fixed point theory becomes one of the most interesting branches in mathematics. Naturally, many mathematical and real world problems are known to be formulated as fixed point problems, that is, in the fixed point theory, for the solution of non-linear equation  $f(s) = 0$ , the equation is re-arranged as follows

$$Y(s) = s \quad (1.1)$$

where  $Y(s) \in C^1[a, b]$  for all  $s \in [a, b]$  and  $|Y'(s)| \leq L < 1$  for all  $s \in (a, b)$ .

A fixed point of the mapping  $Y$  satisfying the condition (1.1) is a point  $s$ . Moreover, fixed point theory has been effectively applied in various topics, including differential equation, integral equation, matrix equation, convex minimization and split feasibility, as well as for finding zeros of contractive mappings. Then, it is necessary to develop an iterative process which approximate the solution of these equations that has a good rate of convergence. Many studies in the field of fixed point theory concerning the existence and uniqueness of fixed points of single-valued contractions have been developed using basic iterative algorithms, such as : Picard iteration, Krasnoselksii, Mann and Ishikawa iterative processes. Over the years the interest regarding the speed of convergence of such iterations grew very fast. For example, many authors considered numerous iteration processes and studied their rate of convergence, see for details (Abbas and Nazir, 2014; Berinde, 2014; Fukhar-ud-din and Berinde, 2016; Chugh et al., 2015; Karakaya et al., 2013; Karakaya and Dogan, 2014; Dogan and Karakaya, 2018; Karakaya et al., 2017; Phuengrattana and Suantai, 2013). It is clear that the fixed point iteration methods have convergence from the first order.

## MATERIALS AND METHODS

The aim of this study is to introduce a new third-order iteration method, derived from the Picard-Mann fixed point iterative method, by adopting a technique given in details (Biazar and Amirteimoori, 2006) and suggesting this iteration method to solve non-linear equations. This study is supported by some numerical examples.

The Picard iteration process (Picard, 1890) is defined by

$$q_{n+1} = Yq_n \quad n \in \mathbb{N}, \quad (1.2)$$

where  $q_0$  is an initial point.

In 2013, Khan (Khan, 2013) introduced Picard-Mann Hybrid iterative process as follows:

$$\begin{cases} s_0 \in [a, b] \text{ is a initial point,} \\ s_{n+1} = Y(w_n) \\ w_n = (1 - \alpha_n)s_n + \alpha_n Y(s_n), (n \in \mathbb{N}), \end{cases} \quad (1.3)$$

where  $\{\alpha_n\}_{n=1}^{\infty}, \{\beta_n\}_{n=1}^{\infty} \in [0, 1]$ .

We establish a sequence  $\{s_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  for the solution of the nonlinear equation  $s^*$ . The iterative method will converge to the root  $s^*$ . It provides the following conditions

1)  $Y \in C^1[a, b]$ , 2)  $|Y'(s)| < 1$  for all  $s \in [a, b]$ , 3)  $Y(s) \in [a, b]$  for all  $s \in [a, b]$  (Isaacson and Keller, 1966).



**Definition 1** Let  $\{s_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  converge to  $s^*$ . If  $p \in \mathbb{Z}$ , and  $C \in \mathbb{R}^+$  such that  $\lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{s_{n+1} - s^*}{(s_n - s^*)^p} \right| = C$ . Then  $p$  and  $C$  are called order and the constant of convergence, respectively. By the Taylor expansion of the  $Y(s_n)$ , the order of convergence of the sequence  $\{s_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  is determined as follows:

$$Y(s_n) = Y(s) + \frac{Y'(s)}{1!}(s_n - s) + \frac{Y''(s)}{2!}(s_n - s)^2 + \dots + \frac{Y^{(k)}(s)}{k!}(s_n - s)^k + \dots$$

Taking into account (1.1) and (1.2) we obtain

$$s_{n+1} - s = \frac{Y'(s)}{1!}(s_n - s) + \frac{Y''(s)}{2!}(s_n - s)^2 + \dots + \frac{Y^{(k)}(s)}{k!}(s_n - s)^k + \dots$$

**Theorem 1** (Isaacson and Keller, 1966) Let  $Y(s) \in C^p[a, b]$ . We suppose that  $Y^{(k)}(s) = 0$  for  $k = 1, 2, 3, \dots, p - 1$  and  $Y^{(p)}(s) \neq 0$ , then the sequence  $\{s_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  has a order of convergence  $p$ .

### 2.1 Modified Third-Order Iterative Method

Consider the non-linear equation

$$f(s) = 0. \tag{1.4}$$

We suppose that  $s^*$  is a simple zero of (1.4) and  $s_0$  initial point sufficiently near to  $s^*$ . In the fixed point theory, for the solution of non-linear equation  $f(s) = 0$ , the equation is re-arranged as  $Y(s) = s$ .

Then

$$s^* = Y(s^* - s_0 + s_0).$$

Expansion of  $s_0$  by Taylor series, we have

$$s^* = Y(s_0) + (s^* - s_0)Y'(s_0) + \frac{(s^* - s_0)^2}{2!}Y''(s_0) + \dots$$

First order approximation is

$$s^* = Y(s_0) + (s^* - s_0)Y'(s_0) \tag{1.5}$$

which gives us Newton iteration method, that is,

$$s^* = \frac{Y(s_0) - s_0 Y'(s_0)}{1 - Y'(s_0)}.$$

**Algorithm 1.** (Kang et al., 2013)

$$\begin{cases} s_0 \text{ is a initial point,} \\ s_{n+1} = \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)}. \end{cases}$$

**Algorithm 2.** (Ashiq et al., 2015)

Second order approximation is

$$s^* = Y(s_0) + (s^* - s_0)Y'(s_0) + \frac{(s^* - s_0)^2}{2!}Y''(s_0)$$

by simplification

$$s^* = \frac{Y(s_0) - s_0 Y'(s_0)}{1 - Y'(s_0)} + \frac{(s^* - s_0)^2}{2(1 - Y'(s_0))} Y''(s_0). \tag{1.6}$$

By using the value of  $(s^* - s_0)$  in (1.5), we get

$$s^* = \frac{Y(s_0) - s_0 Y'(s_0)}{1 - Y'(s_0)} + \frac{(Y(s_0) - s_0)^2}{2(1 - Y'(s_0))^3} Y''(s_0).$$

Consequently, we obtain

$$\begin{cases} s_0 \text{ is a initial point,} \\ s_{n+1} = \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n), \quad Y'(s_n) \neq 0 \end{cases} \quad (1.7)$$

which has the convergence order at least 3. Inspired by the above iteration method, we have defined the following third-order hybrid iteration method and proved that the order is 3.

**Algorithm3.**

$$\begin{cases} s_0 \text{ initial point, } Y'(s_n) \neq 0 \\ s_{n+1} = \frac{Y(w_n) - w_n Y'(w_n)}{1 - Y'(w_n)} + \frac{(Y(w_n) - w_n)^2}{2(1 - Y'(w_n))^3} Y''(w_n) \\ w_n = (1 - a)s_n + a \left( \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n) \right). \end{cases} \quad (1.8)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

Now, let us prove the following theorem which constitutes the main results.

**Theorem 2** Let  $f: E \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  and consider the equation (1.4) having simple root  $s^* \in E$ , where  $T: E \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  sufficiently smooth in the neighborhood of  $s^*$ , then Algorithm 3 (1.8) is of the order of convergence which is at least 3.

**Proof.** The iterative method (1.8) is taken into consideration rewritten as follows:

$$s_{n+1} = \frac{Y \left( (1-a)s_n + a \left( \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n) \right) \right) - \left( (1-a)s_n + a \left( \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n) \right) \right) \times Y' \left( (1-a)s_n + a \left( \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n) \right) \right)}{1 - Y' \left( (1-a)s_n + a \left( \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n) \right) \right)}$$

Hence  $K(s)$  defined as follows:

$$\begin{aligned}
 & \left( Y \left( (1-a)s_n + a \left( \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n) \right) \right) \right)^2 \\
 & - \left( (1-a)s_n + a \left( \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n) \right) \right) \\
 & + \frac{\left( (1-a)s_n + a \left( \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n) \right) \right)^3}{2 \left( 1 - Y' \left( (1-a)s_n + a \left( \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n) \right) \right) \right)} \\
 & \times Y'' \left( (1-a)s_n + a \left( \frac{Y(s_n) - s_n Y'(s_n)}{1 - Y'(s_n)} + \frac{(Y(s_n) - s_n)^2}{2(1 - Y'(s_n))^3} Y''(s_n) \right) \right). \\
 \\
 & Y \left( (1-a)s + a \left( \frac{Y(s) - s Y'(s)}{1 - Y'(s)} + \frac{(Y(s) - s)^2}{2(1 - Y'(s))^3} Y''(s) \right) \right) - \left( (1-a)s + a \left( \frac{Y(s) - s Y'(s)}{1 - Y'(s)} + \frac{(Y(s) - s)^2}{2(1 - Y'(s))^3} Y''(s) \right) \right) \\
 & \times Y' \left( (1-a)s + a \left( \frac{Y(s) - s Y'(s)}{1 - Y'(s)} + \frac{(Y(s) - s)^2}{2(1 - Y'(s))^3} Y''(s) \right) \right) \\
 K(s) = & \frac{\hspace{10em}}{1 - Y' \left( (1-a)s + a \left( \frac{Y(s) - s Y'(s)}{1 - Y'(s)} + \frac{(Y(s) - s)^2}{2(1 - Y'(s))^3} Y''(s) \right) \right)} \\
 \\
 & \left( Y \left( (1-a)s + a \left( \frac{Y(s) - s Y'(s)}{1 - Y'(s)} + \frac{(Y(s) - s)^2}{2(1 - Y'(s))^3} Y''(s) \right) \right) - \left( (1-a)s + a \left( \frac{Y(s) - s Y'(s)}{1 - Y'(s)} + \frac{(Y(s) - s)^2}{2(1 - Y'(s))^3} Y''(s) \right) \right) \right)^2 \\
 & + \frac{\hspace{10em}}{2 \left( 1 - Y' \left( (1-a)s + a \left( \frac{Y(s) - s Y'(s)}{1 - Y'(s)} + \frac{(Y(s) - s)^2}{2(1 - Y'(s))^3} Y''(s) \right) \right) \right)^3} \\
 & \times Y'' \left( (1-a)s + a \left( \frac{Y(s) - s Y'(s)}{1 - Y'(s)} + \frac{(Y(s) - s)^2}{2(1 - Y'(s))^3} Y''(s) \right) \right).
 \end{aligned}$$

By using  $K(s^*) = s^*$ , we have  $K(s) = s$ .

If the first derivative of the  $K(s)$  nonlinear equation is taken and  $K(s^*) = s^*$  put in  $K'(s)$  we obtain

$$\begin{aligned}
 K'(x^*) &= \frac{-s^* Y''(s^*)(1-a)}{1 - Y'(s^*)} + \frac{(Y(s^*) - s^* Y'(s^*)) Y''(s^*)(1-a)}{(1 - Y'(s^*))^2} + 3 \frac{(-s^* + Y(s^*))^2 Y''(s^*)^2 (1-a)}{2(1 - Y'(s^*))^4} \\
 &+ \frac{(-s^* + Y(s^*)) Y''(s^*) (-1 + a + Y'(s^*)(1-a))}{(1 - Y'(s^*))^2} + \frac{(-s^* + Y(s^*))^2 (1-a) Y'''(s^*)}{2(1 - Y'(s^*))^3} \\
 &= \frac{-s^* Y''(s^*)(1-a)}{1 - Y'(s^*)} + \frac{s^* (1 - Y'(s^*)) Y''(s^*)(1-a)}{(1 - Y'(s^*))^2} = \frac{-s^* Y''(s^*)(1-a)}{1 - Y'(s^*)} + \frac{s^* Y''(s^*)(1-a)}{1 - Y'(s^*)} = 0
 \end{aligned}$$

If the second derivative of the  $K(s)$  equation is taken and  $K(s^*) = s^*$  put in the operator  $K''(s)$ , we have

$$\begin{aligned}
 K''(s^*) &= \frac{Y''(s^*)(1-a)^2}{1-Y'(s^*)} - 2 \frac{s^*Y''(s^*)^2(1-a)^2}{(1-Y'(s^*))^2} + 2 \frac{(Y(s^*)-s^*Y'(s^*))Y''(s^*)^2(1-a)}{(1-Y'(s^*))^3} \\
 &+ 6 \frac{(-s^*+Y(s^*))^2Y''(s^*)^3(1-a)}{(1-Y'(s^*))^5} + 6 \frac{(-s^*+Y(s^*))Y''(s^*)^2(1-a)(-1+a+Y'(s^*)(1-a))}{(1-Y'(s^*))^4} \\
 &+ \frac{Y''(s^*)(-1+a+Y'(s^*)(1-a))^2}{(1-Y'(s^*))^3} - \frac{s^*Y'''(s^*)(1-a)^2}{1-Y'(s^*)} + \frac{(Y(s^*)-s^*Y'(s^*))Y'''(s^*)(1-a)^2}{(1-Y'(s^*))^2} \\
 &+ 9 \frac{(-s^*+Y(s^*))^2Y''(s^*)(1-a)^2Y'''(s^*)}{2(1-Y'(s^*))^4} + \frac{(-s^*+Y(s^*))(1-a)Y'''(s^*)(-1+a+Y'(s^*)(1-a))}{(1-Y'(s^*))^3} \\
 &- a \frac{s^*Y''(s^*) \times 0}{1-Y'(s^*)} + a \frac{(Y(s^*)-s^*Y'(s^*))Y''(s^*) \times 0}{(1-Y'(s^*))^2} + 3a \frac{(-s^*+Y(s^*))^2Y''(s^*)^2 \times 0}{2(1-Y'(s^*))^4} + \frac{(-s^*+Y(s^*))^2Y'''(s^*) \times 0}{2(1-Y'(s^*))^3} + \\
 &\frac{(-s^*+Y(s^*))Y''(s^*)Y''(s^*)(1-a)^2}{(1-Y'(s^*))^3} + \frac{(-s^*+Y(s^*))^2Y^{(4)}(s^*)(1-a)^2}{2(1-Y'(s^*))^3} \\
 &= 0.
 \end{aligned}$$

If the third derivative of the  $K(s)$  equation is taken and  $K(s^*) = s^*$  put in  $K'''(s)$ , we obtain

$$\begin{aligned}
 K'''(s^*) &= -3 \frac{Y''(s^*)^2(1-a)^3}{(1-Y'(s^*))^2} - 6 \frac{s^*Y''(s^*)^3(1-a)^3}{(1-Y'(s^*))^3} + 6 \frac{(Y(s^*)-s^*Y'(s^*))Y''(s^*)^3(1-a)^3}{(1-Y'(s^*))^4} \\
 &+ 30 \frac{(-s^*+Y(s^*))^2Y''(s^*)^4(1-a)^3}{(1-Y'(s^*))^6} + 36 \frac{(-s^*+Y(s^*))Y''(s^*)^3(1-a)^2(-1+a+Y'(s^*)(1-a))}{(1-Y'(s^*))^5} \\
 &+ 9 \frac{Y''(s^*)^2(1-a)(-1+a+Y'(s^*)(1-a))^2}{(1-Y'(s^*))^5} - 2 \frac{Y'''(s^*)(1-a)^3}{1-Y'(s^*)} - 6 \frac{s^*Y''(s^*)(1-a)^3Y'''(s^*)}{(1-Y'(s^*))^2} \\
 &+ 6 \frac{(Y(s^*)-s^*Y'(s^*))Y''(s^*)(1-a)^3Y'''(s^*)}{(1-Y'(s^*))^3} + 36 \frac{(-s^*+Y(s^*))^2Y''(s^*)^2(1-a)^3Y'''(s^*)}{(1-Y'(s^*))^5} \\
 &+ 27 \frac{(-s^*+Y(s^*))Y''(s^*)(1-a)^2Y'''(s^*)(-1+a+Y'(s^*)(1-a))}{(1-Y'(s^*))^4} + 3 \frac{Y'''(s^*)(1-a)(-1+a+Y'(s^*)(1-a))^2}{(1-Y'(s^*))^3} + \\
 &9 \frac{(-s^*+Y(s^*))^2Y'''(s^*)^2(1-a)^3}{2(1-Y'(s^*))^4} \\
 &- 3a \frac{Y''(s^*)(1-a) \times 0}{1-Y'(s^*)} - 6a \frac{s^*Y''(s^*)^2(1-a) \times 0}{(1-Y'(s^*))^2} + 6a \frac{(Y(s^*)-s^*Y'(s^*))Y''(s^*)^2(1-a) \times 0}{(1-Y'(s^*))^3} \\
 &+ 18a \frac{(-s^*+Y(s^*))^2Y''(s^*)^3(1-a) \times 0}{(1-Y'(s^*))^5} + 9a \frac{(-s^*+Y(s^*))Y''(s^*)^3(-1+a+Y'(s^*)(1-a)) \times 0}{(1-Y'(s^*))^4} \\
 &- 3a \frac{s^*Y''(s^*)(1-a) \times 0}{1-Y'(s^*)} + 3a \frac{(Y(s^*)-s^*Y'(s^*))Y'''(s^*)(1-a) \times 0}{(1-Y'(s^*))^2} \\
 &+ 27a \frac{(-s^*+Y(s^*))^2Y'''(s^*)Y'''(s^*)(1-a) \times 0}{2(1-Y'(s^*))^4} - \frac{s^*(1-a)^3Y^{(4)}(s^*)}{1-Y'(s^*)} \\
 &+ 3a \frac{(-s^*+Y(s^*))Y'''(s^*)(-1+a+Y'(s^*)(1-a))(1-a) \times 0}{(1-Y'(s^*))^3} + 9 \frac{(-s^*+Y(s^*))Y''(s^*)^3(1-a)^3}{(1-Y'(s^*))^4}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ 3 \frac{Y''(s^*)^2(-1+a+Y'(s^*)(1-a))(1-a)^2}{(1-Y'(s^*))^3} + 3 \frac{(-s^*+Y(s^*))Y''(s^*)Y'''(s^*)(1-a)^3}{(1-Y'(s^*))^3} \\
 &+ \frac{(Y(s^*)-s^*Y'(s^*))(1-a)^3Y^{(4)}(s^*)}{(1-Y'(s^*))^2} + 6 \frac{(-s^*+Y(s^*))^2(1-a)^3Y''(s^*)Y^{(4)}(s^*)}{(1-Y'(s^*))^4} \\
 &+ 3 \frac{(-s^*+Y(s^*))(1-a)^2(-1+a+Y'(s^*)(1-a))Y^{(4)}(s^*)}{(1-Y'(s^*))^3} + 3a \frac{(-s^*+Y(s^*))^2(1-a)Y^{(4)}(s^*) \times 0}{2(1-Y'(s^*))^3} \\
 &- \frac{as^*Y''(s^*) \left( \frac{9Y''(s^*)^2}{(1-Y'(s^*))^2} + \frac{Y'''(s^*)}{1-Y'(s^*)} \right)}{1-Y'(s^*)} + \frac{a(Y(s^*)-s^*Y'(s^*))Y''(s^*) \left( \frac{9Y''(s^*)^2}{(1-Y'(s^*))^2} + \frac{Y'''(s^*)}{1-Y'(s^*)} \right)}{(1-Y'(s^*))^2} \\
 &+ 3 \frac{a(Y(s^*)-s^*)^2Y''(s^*)^2 \left( \frac{9Y''(s^*)^2}{(1-Y'(s^*))^2} + \frac{Y'''(s^*)}{1-Y'(s^*)} \right)}{2(1-Y'(s^*))^4} + \frac{a(Y(s^*)-s^*)^2Y'''(s^*) \left( \frac{9Y''(s^*)^2}{(1-Y'(s^*))^2} + \frac{Y'''(s^*)}{1-Y'(s^*)} \right)}{2(1-Y'(s^*))^3} \\
 &+ \frac{(Y(s^*)-s^*)Y''(s^*) \left[ \begin{aligned} &(1-a)^3Y'''(x^*)+3aY''(x^*)(1-a) \left( \frac{9Y''(x^*)^2}{(1-Y'(s^*))^2} + \frac{Y'''(x^*)}{1-Y'(s^*)} \right) \\ &-a \left( \frac{9Y''(s^*)^2}{(1-Y'(s^*))^2} + \frac{Y'''(s^*)}{1-Y'(s^*)} \right) + aY'(s^*) \left( \frac{9Y''(s^*)^2}{(1-Y'(s^*))^2} + \frac{Y'''(s^*)}{1-Y'(s^*)} \right) \end{aligned} \right]}{(1-Y'(s^*))^3} \\
 &+ \frac{(Y(s^*)-s^*)^2(1-a)^3Y^{(5)}(s^*)}{2(1-Y'(s^*))^3} = \left( \frac{(1-a)^3}{(1-Y'(s^*))^2} - a \right) \left( \frac{9Y''(s^*)^2}{(1-Y'(s^*))^2} + \frac{Y'''(s^*)}{1-Y'(s^*)} \right) \neq 0.
 \end{aligned}$$

Thus, we obtain  $K(s^*) = s^*$ ,  $K'(s^*) = 0$ ,  $K''(s^*) = 0$  and

$$K'''(s^*) = \left( \frac{(1-a)^3}{(1-Y'(s^*))^2} - a \right) \left( \frac{9Y''(s^*)^2}{(1-Y'(s^*))^2} + \frac{Y'''(s^*)}{1-Y'(s^*)} \right) \neq 0.$$

Hence, it is concluded that Algorithm 3 has third-order convergence for the non-linear equations.

Now, let's give some examples showing the advantages of Algorithm 3.

In the following examples, KNHM (Khan-Modified New Hybrid Method), MNIM (Modified New Iterative Method), NIM (New Iterative Method) and FPM (Fixed Point Method) iteration methods are compared.

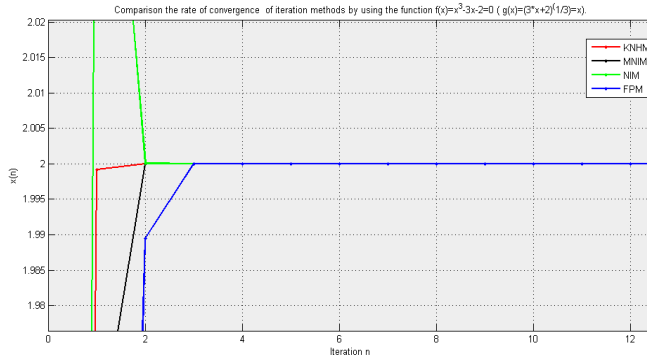
**Example 1** For initial guess  $s_0 = 1$ , we consider the equation  $f(s) = s^3 - 3s - 2 = 0$ . Then we have  $Y(s) = (3s + 2)^{1/3} = s$ ,  $Y'(s) = (3s + 2)^{-2/3}$  and  $Y''(s) = 2(3s + 2)^{-5/3}$ . The numerical solution of this equation is 2.000000 for six decimal. The following tables and graphs show the accuracy of the result.

**Table 1:** Comparison the rate of convergence

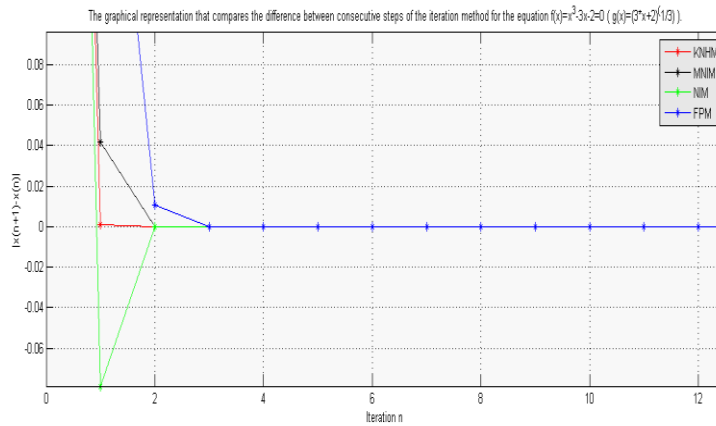
Iteration	KNHM	MNIM	NIM	FPM
$s_0$	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
$s_1$	1.999168	1.957965	2.078983	1.709976
$s_2$	2.000000	1.999999	2.000075	1.989436
$s_3$	2.000000	2.000000	2.000000	2.000000



The following figures are graphical presentations of the above results:



**Figure 1:** The convergence rate comparison among KNHM, MNIM, NIM and FPM for the equation  $f(s) = s^3 - 3s - 2 = 0$



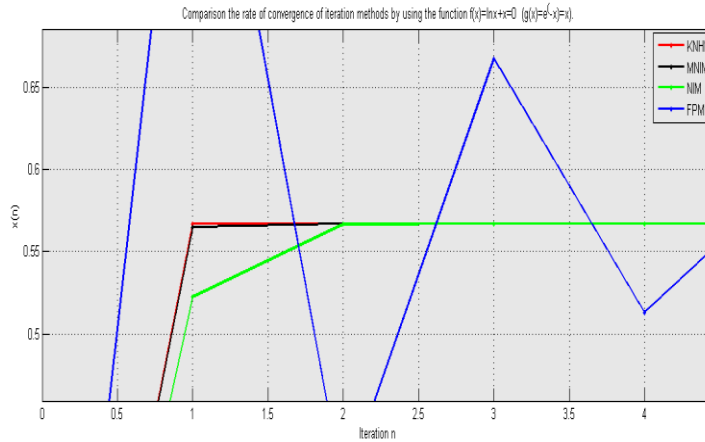
**Figure 2:** Differences among successive steps of KNHM, MNIM, NIM and FPM for the equation  $f(s) = s^3 - 3s - 2 = 0$

**Example 2** For initial guess  $s = 0.1$ , we consider the equation  $f(x) = \ln s + s$ . Then we have  $Y(s) = e^{-s} = s$ ,  $Y'(s) = -e^{-s}$  and  $Y''(s) = e^{-s}$ . The numerical solution of this equation is 0.567102 for 12 decimal. The following table and graphs show the accuracy of the result.

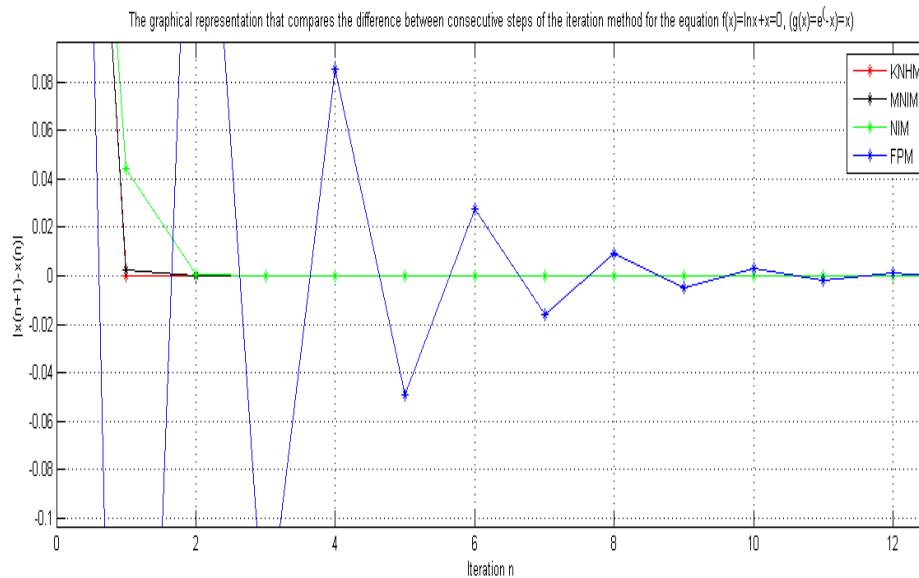
**Table 2:** Comparison the rate of convergence

Iteration	KNHM	MNIM	NIM	FPM
$s_0$	0.100000000000	0.100000000000	0.100000000000	0.100000000000
$s_1$	0.567102582345	0.564924580551	0.522522893773	0.904837418036
$s_2$	0.567143290410	0.567143290353	0.566778157786	0.404607661664
$s_3$	0.567143290410	0.567143290410	0.567143266283	0.667238542771
$s_4$	0.567143290410	0.567143290410	0.567143290410	0.513123591989
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
$s_{49}$	0.567143290410	0.567143290410	0.567143290410	0.567143290410

The following figures are graphical presentations of the above results:



**Figure 3:** The convergence rate comparison among KNHM, MNIM, NIM and FPM for the equation  $f(s) = lns + s = 0$



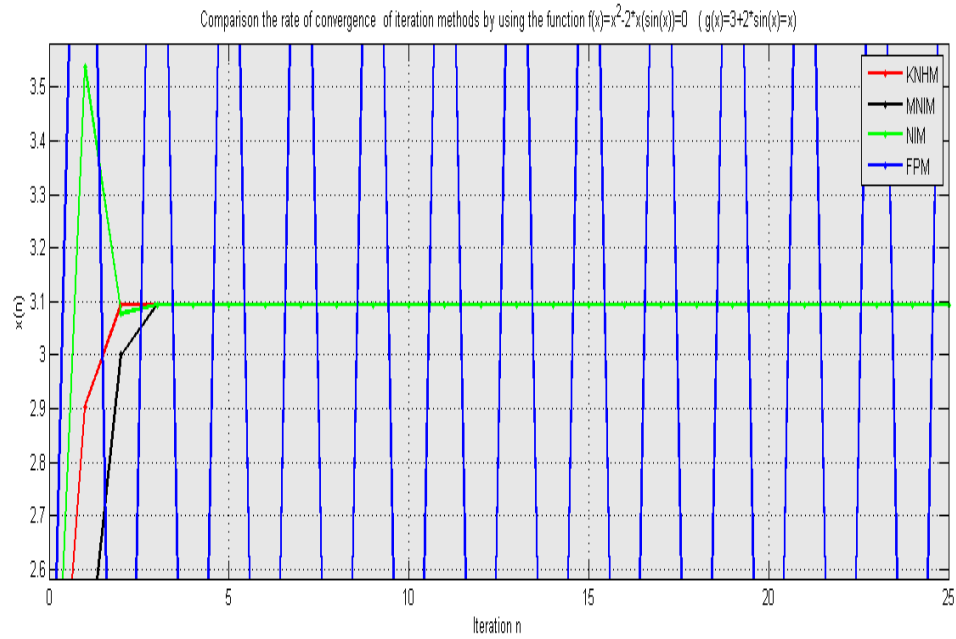
**Figure 4:** Differences among successive steps of KNHM, MNIM, NIM and FPM for the equation  $f(s) = lns + s = 0$

**Example 3** For initial guess  $s_0 = 2$ , we consider the equation  $f(s) = s^2 - 2s(1 + \sin(s)) = 0$ . Then we have  $Y(s) = 3 + 2\sin(s) = s$ ,  $Y'(s) = 2\cos(s)$  and  $Y''(s) = -2\sin(s)$ . The numerical solution of this equation is 3.094383 for six decimal. The following table and graphs show the accuracy of the result.

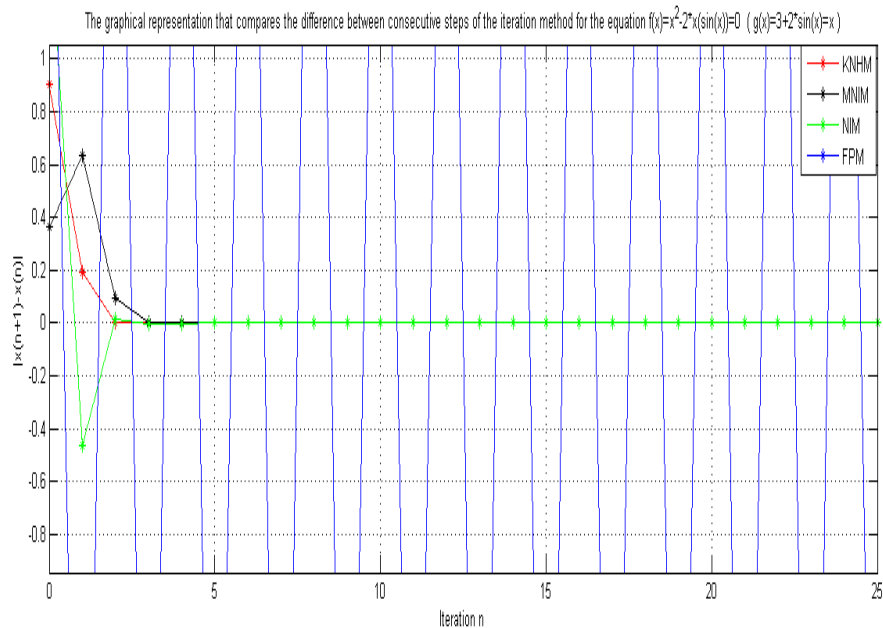
**Table 3:** Comparison the rate of convergence

Iteration	KNHM	MNIM	NIM	FPM
$s_0$	2.000000	2.000000	2.000000	2.000000
$s_1$	2.904072	2.363969	3.538288	4.818595
$s_2$	3.094371	3.000281	3.077417	1.011269
$s_3$	3.094383	3.094288	3.094389	4.695012
$s_4$	3.094383	3.094383	3.094383	1.000302

The following figures are graphical presentations of the above results:



**Figure 5:** The convergence rate comparison among KNHM, MNIM, NIM and FPM for the equation  $f(s) = s^2 - 2s(1 + \sin(s)) = 0$



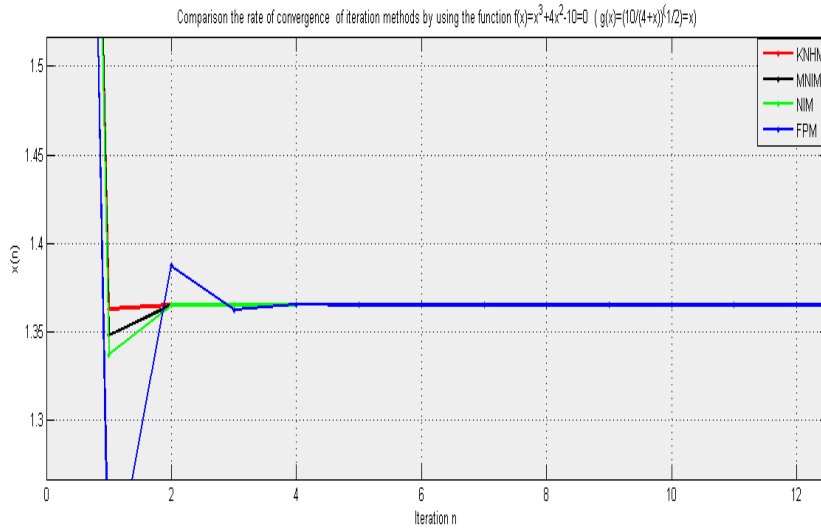
**Figure 6:** Differences among successive steps of KNHM, MNIM, NIM and FPM for the equation  $f(s) = s^2 - 2s(1 + \sin(s)) = 0$

**Example 4** For initial guess  $s_0 = 3$ , we consider the equation  $f(s) = s^3 + 4s^2 - 10 = 0$ . Then we have  $Y(s) = (10/(4 + s))^{(1/2)} = s$ ,  $Y'(s) = -(10/(4(4 + x)^3))^{(1/2)}$  and  $Y''(s) = (10/(8(4 + s)^5))^{(1/2)}$ . The numerical solution of this equation is 1.365230 for six decimal. The following table and graphs show the accuracy of the result.

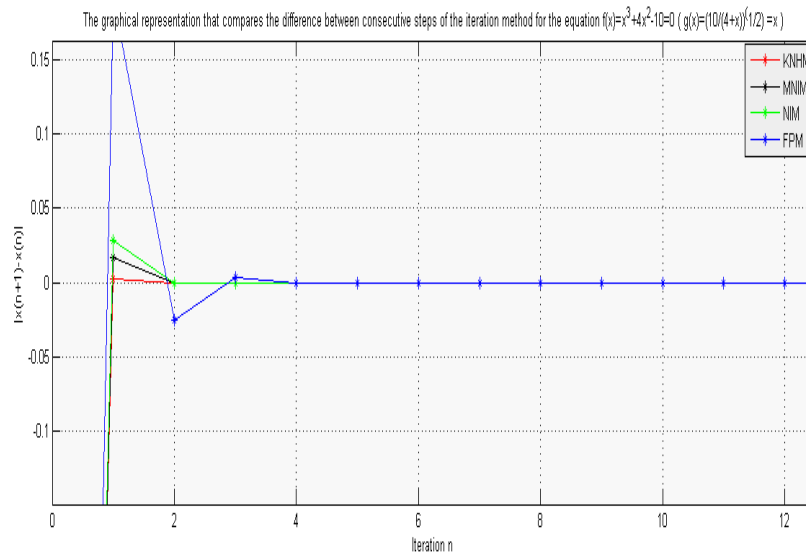
**Table 4:** Comparison the rate of convergence

Iteration	KNHM	MNIM	NIM	FPM
$s_0$	3.000000	3.000000	3.000000	3.000000
$s_1$	1.363059	1.348173	1.337189	1.195229
$s_2$	1.365230	1.365228	1.365218	1.387387
$s_3$	1.365230	1.365230	1.365230	1.362420
$s_4$	1.365230	1.365230	1.365230	1.365588
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
$s_8$	1.365230	1.365230	1.365230	1.365230

The following figures are graphical presentations of the above results:



**Figure 7:** The convergence rate comparison among KNHM, MNIM, NIM and FPM for the equation  $f(s) = s^3 + 4s^2 - 10 = 0$



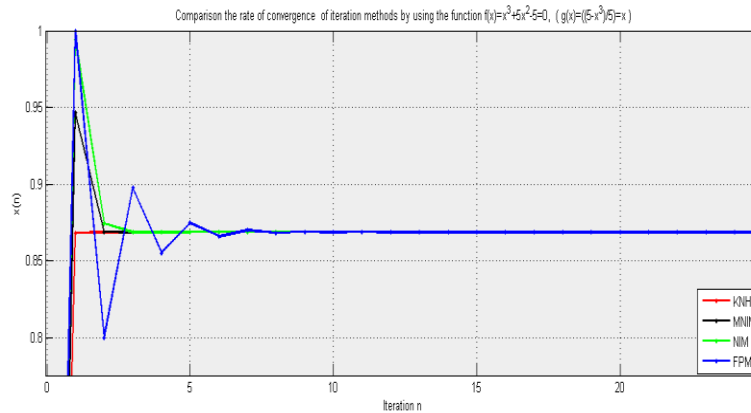
**Figure 8:** Differences among successive steps of KNHM, MNIM, NIM and FPM for the equation  $f(s) = s^3 + 4s^2 - 10 = 0$

**Example 5** For initial guess  $s_0 = 0.1$ , we consider the equation  $f(s) = s^3 + 5s - 5 = 0$ . Then we have  $Y(s) = ((5 - s^3)/5) = s$ ,  $Y'(s) = (-3s^2)/5$  and  $Y''(s) = (-6s)/5$ . The numerical solution of this equation is 0.86883002 for six decimal. The following table and graphs show the accuracy of the result.

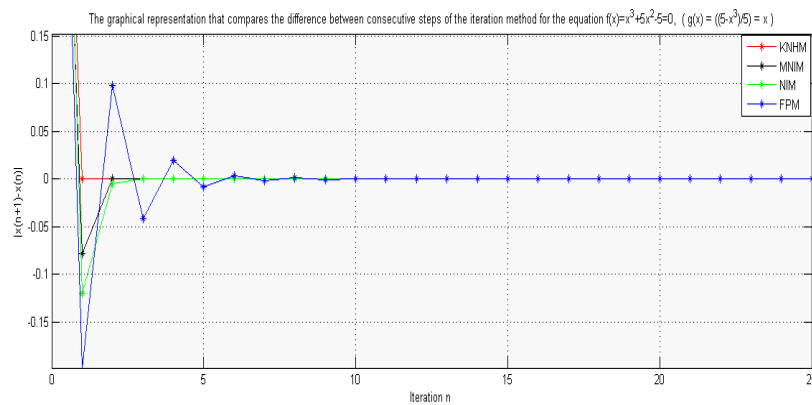
**Table 5:** Comparison rate of convergence

Iteration	KNHM	MNIM	NIM	FPM
$s_0$	0.100000	0.100000	0.100000	0.100000
$s_1$	0.868244	0.946719	0.994433	0.999800
$s_2$	0.868830	0.868892	0.874489	0.800119
$s_3$	0.868830	0.868830	0.868842	0.897554
$s_4$	0.868830	0.868830	0.868830	0.855386
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
$s_{17}$	0.868830	0.868830	0.868830	0.868830

The following figures are graphical presentations of the above results:



**Figure 9:** The convergence rate comparison among KNHM, MNIM, NIM and FPM for the equation  $f(s) = s^3 + 5s - 5 = 0$



**Figure 10:** Differences among successive steps of KNHM, MNIM, NIM and FPM for the equation  $f(s) = s^3 + 5s - 5 = 0$



## CONCLUSION

In this study, a new hybrid iterative method derived from the Picard-Mann fixed point iteration method and the modified Newton method with the 3rd order convergence ratio were obtained. It was later shown that this iteration method was faster than other iteration methods and had a convergence ratio of at least 3rd order. Our results were supported by 5 examples. The results of these examples are given by the tables, the rate convergence graphs and the derivative graphs showing the difference between consecutive terms. Therefore, our results have improved the results for Algorithm 1 (Kang et al., 2013) and Algorithm 2 (Ashiq et al., 2015).

## REFERENCES

- Abbas M, Nazir T, 2014. A new faster iteration process applied to constrained minimization and feasibility problems, *Matematički Vesnik* 66(2): 223-234.
- Ashiq A, Qaisar M, Tanveer M, Aslam A, Nazeer W, 2015. Modified new third-order iterative method for non-linear equations, *Sci.Int.(Lahore)*, 27(3), 1741-1744, 2015.
- Babolian E, Biazar J, 2002. Solution of nonlinear equations by modified Adomian decomposition method, *Appl. Math. Comput.* 132 (1): 167–172.
- Berinde V, 2014. Picard iteration converges faster than Mann iteration for a class of quasi-contractive operators, *Fixed Point Theory Appl.* 2014 (2004):1.
- Biazar J, Amirteimoori A, 2006. An improvement to the fixed point iterative method, *Appl. Math. Comput.* 182 (1): 567–571.
- Chugh R, Malik P, Kumar V, 2015. On a new faster implicit fixed point iterative scheme in convex metric spaces, *J. Function Spaces* (2015), Article ID 905834.
- Dogan K, Karakaya V, 2018. A study in the fixed point theory for a new iterative scheme and a class of generalized mappings, *Creat. Math. Inform.* 27(2018), No. 2, 151-160.
- Fukhar-ud-din H, Berinde V, 2016. Iterative methods for the class of quasi-contractive type operators and comparison of their rate of convergence in convex metric spaces, *Filomat* 30 (2016) 223-230.
- Isaacson E, Keller HB, 1966. *Analysis of Numerical Methods*, John Wiley & Sons, Inc., No:1, 106-108 New York, USA.
- Khan SH, 2013. A Picard-Mann hybrid iterative process. *Fixed Point Theory Appl.* (2013). doi:10.1186/1687-1812-2013-69.
- Kang SM, Rafiq A, and Kwun Y C, 2013. A New Second-Order Iteration Method for Solving Nonlinear Equations, *Abstract and Applied Analysis*. Volume 2013, Article ID 487062, 4 pages.
- Karakaya V, Dogan K, GURSOY F, ERTURK M, 2013. Fixed point of a new three-step iteration algorithm under contractive-like operators over normed spaces, *Abstract and Applied Analysis*, 2013(2013), 9 pages.
- Karakaya V, Dogan K, 2014. On the convergence and stability results for a new general iterative process, *The Scientific World Journal*, 2014(2014), 8 pages.
- Karakaya V, Atalan Y, Dogan K, Bouzara N. El Houda, 2017. Some fixed point results for a new three steps iteration process in Banach spaces, *Fixed Point Theory*, 18(2017), No. 2, 625-640.
- Picard E, 1890. Memoire sur la theorie des equations aux derivees partielles et la methode des approximations successives, *J. Math. Pures Appl.*, 6(1890), 145-210.
- Phuengrattana W, Suantai S, 2013. Comparison of the rate of convergence of various iterative methods for the class of weak contractions in Banach Spaces, *Thai J. Math.* 11 (2013) 217-226.

## On a Fuzzy Problem with Variable Coefficient by Fuzzy Laplace Transform

Hülya GÜLTEKİN ÇİTİL<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** This study is on solutions of a fuzzy problem with variable coefficient. Solutions are found by fuzzy Laplace transform. Generalized differentiability is used. It is searched whether the solutions are valid  $\alpha$ -level sets or not. Examples are solved on studied problem. Conclusions are given.

**Keywords:** Fuzzy initial value problem, fuzzy Laplace transform, generalized differentiability, triangular fuzzy number

<sup>1</sup> Hülya GÜLTEKİN ÇİTİL (Orcid ID: 0000-0002-3543-033X), Department of Mathematics, Faculty of Arts and Sciences, Giresun University, Giresun, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hülya GÜLTEKİN ÇİTİL, e-mail: hulya.citil@giresun.edu.tr

Geliş tarihi / *Received:* 31-07-2019  
Kabul tarihi / *Accepted:* 04-11-2019

## INTRODUCTION

The theory of fuzzy differential equation is very important topic. Therefore, it is studied by many researchers. For example, in population models (Buckley et al., 2002) and growth model (Mondal et al., 2013).

Zadeh first introduced fuzzy number and fuzzy arithmetic (Zadeh, 1965). There are different approaches to solve the fuzzy differential equation. The first approach is Hukuhara derivative (Puri and Ralescu, 1983; Gültekin and Altınışik, 2014) or generalized Hukuhara derivative (Stefanini and Bede 2008; Ceylan and Altınışik, 2018; Gültekin Çitil, 2018). But in Hukuhara derivative, the solution becomes uncertain as time goes on. Thus, generalized Hukuhara derivative was introduced (Bede et al., 2007). The second approach is extension principle (Zadeh, 1975). The third approach is differential inclusion (Hüllermeier, 1997).

Fuzzy Laplace transform is important topic to solve fuzzy differential equation. Also, it gives solution satisfying the initial values of fuzzy differential equation directly. Firstly, it was introduced by Allahviranloo and Barchordary Ahmadi (2010). They solved first order fuzzy initial value problem by fuzzy Laplace transform. In many areas, many researchers used fuzzy Laplace transform (Ramazannia Tolouti and Barchordary Ahmadi, 2010; Ahmad et al., 2012; Mondal and Roy, 2015).

In this paper, a fuzzy problem with variable coefficient is investigated by fuzzy Laplace transform. The concept of generalized differentiability, the properties of fuzzy Laplace transform, fuzzy arithmetic, Hukuhara difference are used. It is searched whether the solutions are valid fuzzy functions or not. Examples are solved.

In section 2, it is given definitions and theorems that we will use in our study. In section 3, the considered problem is introduced and the problem is solved by fuzzy Laplace transform, several theorems are given and examples are solved. In section 4, conclusion is given.

## MATERIALS AND METHODS

**Definition 1.** A fuzzy number is a mapping  $u: \mathbb{R} \rightarrow [0,1]$  where,

$\overline{\{x \in \mathbb{R} | u(x) > 0\}}$  is compact,  $u$  is convex fuzzy set, normal, upper semi-continuous on  $\mathbb{R}$  (Liu, 2011).

Let's show the set of all fuzzy numbers with  $\mathbb{R}_F$ .

**Definition 2.**  $u \in \mathbb{R}_F$ ,  $[u]^\alpha = \{x \in \mathbb{R} | u(x) \geq \alpha\} = [\underline{u}_\alpha, \bar{u}_\alpha]$ ,  $0 < \alpha \leq 1$  is the  $\alpha$ -level set of  $u$ .

If  $\alpha = 0$ ,  $[u]^0 = \overline{\{supp u\}} = \overline{\{x \in \mathbb{R} | u(x) > 0\}}$  (Khastan and Nieto, 2010).

**Definition 3.** The parametric form  $[\underline{u}_\alpha, \bar{u}_\alpha]$  of A fuzzy number satisfy the following requirements:

The lower part  $\underline{u}_\alpha$  is left-continuous bounded non-decreasing on  $(0,1]$ , also it is right-continuous for  $\alpha = 0$ ,

The upper part  $\bar{u}_\alpha$  is left-continuous bounded non-increasing on  $(0,1]$ , also it is right-continuous for  $\alpha = 0$ ,

$\underline{u}_\alpha \leq \bar{u}_\alpha$ ,  $0 \leq \alpha \leq 1$  (Salahshour and Allahviranloo, 2013).

**Definition 4.**  $[B]^\alpha = \left[ \underline{b} + \left(\frac{\bar{b}-\underline{b}}{2}\right)\alpha, \bar{b} - \left(\frac{\bar{b}-\underline{b}}{2}\right)\alpha \right]$  is the  $\alpha$ -level set of  $B$ , which is a symmetric triangular fuzzy number with support  $[\underline{b}, \bar{b}]$  (Liu, 2011).

**Definition 5.** The metric is defined by

$$D(u, v) = \sup_{0 \leq \alpha \leq 1} d([u]^\alpha, [v]^\alpha),$$

$$d([u]^\alpha, [v]^\alpha) = \max\{|\underline{u}_\alpha - \underline{v}_\alpha|, |\bar{u}_\alpha - \bar{v}_\alpha|\}$$

on  $\mathbb{R}_F$  (Fatullayev et al., 2013).

**Definition 6.** Let  $u, v \in \mathbb{R}_F$ . If there exists  $w \in \mathbb{R}_F$  such that  $u = v + w$ ,  $w$  is Hukuhara difference of  $u$  and  $v$ ,  $w = u \ominus v$  (Puri and Ralescu, 1983).

**Definition 7.** Let  $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}_F$  and  $x_0 \in [a, b]$ . If there exists  $f'(x_0) \in \mathbb{R}_F$  such that for all  $h > 0$  sufficiently small,  $\exists f(x_0 + h) \ominus f(x_0), f(x_0) \ominus f(x_0 - h)$  and the limits hold

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + h) \ominus f(x_0)}{h} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0) \ominus f(x_0 - h)}{h} = f'(x_0),$$

$f$  is Hukuhara differentiable at  $x_0$  (Bede, 2008).

**Definition 8.** Let  $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}_F$  and  $x_0 \in [a, b]$ . If there exists  $f'(x_0) \in \mathbb{R}_F$  such that for all  $h > 0$  sufficiently small,  $\exists f(x_0 + h) \ominus f(x_0), f(x_0) \ominus f(x_0 - h)$  and the limits hold

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + h) \ominus f(x_0)}{h} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0) \ominus f(x_0 - h)}{h} = f'(x_0),$$

$f$  is (1)-differentiable at  $x_0$ . If there exists  $f'(x_0) \in \mathbb{R}_F$  such that for all  $h > 0$  sufficiently small,  $\exists f(x_0) \ominus f(x_0 + h), f(x_0 - h) \ominus f(x_0)$  and the limits hold

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0) \ominus f(x_0 + h)}{-h} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0 - h) \ominus f(x_0)}{-h} = f'(x_0),$$

$f$  is (2)-differentiable at  $x_0$ . (Khastan and Nieto, 2010).

**Theorem 1.** Let  $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}_F$  be a function and denote  $[f(t)]^\alpha = [\underline{f}_\alpha(t), \bar{f}_\alpha(t)]$  for each  $\alpha \in [0, 1]$ .

1. If the function  $f$  is (1)-differentiable, the lower function  $\underline{f}_\alpha(t)$  and the upper function  $\bar{f}_\alpha(t)$  are differentiable,

$$[f'(t)]^\alpha = [\underline{f}'_\alpha(t), \bar{f}'_\alpha(t)].$$

2. If the function  $f$  is (2)-differentiable, the lower function  $\underline{f}_\alpha(t)$  and the upper function  $\bar{f}_\alpha(t)$  are differentiable,

$$[f'(t)]^\alpha = [\bar{f}'_\alpha(t), \underline{f}'_\alpha(t)] \quad (\text{Khastan et al., 2009}).$$

**Definition 9.** Let  $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}_F$  be a fuzzy function. The fuzzy Laplace transform of  $f$  is

$$F(s) = L(f(t)) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt = \left[ \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_0^\rho e^{-st} \underline{f}(t) dt, \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_0^\rho e^{-st} \bar{f}(t) dt \right].$$

$$F(s, \alpha) = L([f(t)]^\alpha) = \left[ L(\underline{f}_\alpha(t)), L(\bar{f}_\alpha(t)) \right],$$

$$L(\underline{f}_\alpha(t)) = \int_0^\infty e^{-st} \underline{f}_\alpha(t) dt = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_0^\rho e^{-st} \underline{f}_\alpha(t) dt,$$

$$L(\bar{f}_\alpha(t)) = \int_0^\infty e^{-st} \bar{f}_\alpha(t) dt = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_0^\rho e^{-st} \bar{f}_\alpha(t) dt \quad (\text{Patel and Desai, 2017}).$$

**Theorem 2.** Let  $f'(t)$  be an integrable fuzzy function,  $f(t)$  is primitive of  $f'(t)$  on  $(0, \infty]$ . If  $f$  is (1)-differentiable,

$$L(f'(t)) = sL(f(t)) \ominus f(0),$$

if  $f$  is (2)-differentiable,

$$L(f'(t)) = (-f(0)) \ominus (-sL(f(t))) \quad (\text{Allahviranloo and Barchordari Ahmadi, 2010}).$$

**Theorem 3.** Let be  $f(x)$ ,  $g(x)$  continuous fuzzy functions and  $c_1, c_2$  constants, then

$$L((c_1 \odot f(x)) \oplus (c_2 \odot g(x))) = (c_1 \odot L(f(x))) \oplus (c_2 \odot L(g(x))) \quad (\text{Allahviranloo and Barchordari Ahmadi, 2010}).$$

**Theorem 4.** Let  $f''(t)$  be an integrable fuzzy function and  $f(t)$ ,  $f'(t)$  are primitive of  $f'(t)$ ,  $f''(t)$  on  $(0, \infty]$ . Then, if  $f$  and  $f'$  are (1)-differentiable,

$$L(f''(t)) = s^2 L(f(t)) \ominus sf(0) \ominus f'(0),$$

if  $f$  and  $f'$  are (2)-differentiable,

$$L(f''(t)) = s^2 L(f(t)) \ominus sf(0) - f'(0),$$

if  $f$  is (1)-differentiable and  $f'$  is (2)-differentiable,

$$L(f''(t)) = \ominus (-s^2)L(f(t)) - sf(0) - f'(0)$$

if  $f$  is (2)-differentiable and  $f'$  is (1)-differentiable,

$$L(f''(t)) = \ominus (-s^2)L(f(t)) - sf(0) \ominus f'(0) \quad (\text{Patel and Desai, 2017}).$$

**Theorem 5.** Let  $f(t)$  satisfies the condition of existence theorem of Laplace transform and

$$L(f(t)) = F(s),$$

then

$$L(tf(t)) = -F'(s).$$

If  $f'(t)$  satisfies the condition of existence theorem of Laplace transform, then

$$L(tf'(t)) = -sF'(s) - F(s),$$

similarly for  $f''(t)$

$$L(tf''(t)) = -s^2F'(s) - 2sF(s) + f(0) \quad (\text{Patel and Desai, 2017}).$$



## RESULTS AND DISCUSSION

Consider fuzzy problem with variable coefficient

$$ty'' + \lambda y' = [A]^\alpha, \quad y(0) = [B]^\alpha, \quad t > 0 \quad (1)$$

by fuzzy Laplace transform, where  $\lambda < 0$ ,

$$[A]^\alpha = [\underline{A}_\alpha, \bar{A}_\alpha] = \left[ \underline{a} + \left( \frac{\bar{a} - \underline{a}}{2} \right) \alpha, \bar{a} - \left( \frac{\bar{a} - \underline{a}}{2} \right) \alpha \right],$$

$$[B]^\alpha = [\underline{B}_\alpha, \bar{B}_\alpha] = \left[ \underline{b} + \left( \frac{\bar{b} - \underline{b}}{2} \right) \alpha, \bar{b} - \left( \frac{\bar{b} - \underline{b}}{2} \right) \alpha \right]$$

are symmetric triangular fuzzy numbers with the supports  $[\underline{a}, \bar{a}]$ ,  $[\underline{b}, \bar{b}]$ , respectively.

Firstly, taking the Laplace transform of fuzzy differential equation (1), we have

$$L(ty'' + \lambda y') = L([A]^\alpha). \quad (2)$$

Using the properties of fuzzy Laplace transform,

$$L(ty'') + \lambda L(y') = L([A]^\alpha). \quad (3)$$

Using the Theorem 4 and Theorem 5, we obtain

$$-s^2 Y'(s, \alpha) - 2sY(s, \alpha) - (\ominus y(0, \alpha)) + \lambda(sY(s, \alpha) \ominus y(0, \alpha)) = L([A]^\alpha). \quad (4)$$

Using the Hukuhara difference, fuzzy arithmetic and the properties of fuzzy Laplace transform, the equations

$$-s^2 \underline{Y}'(s, \alpha) - 2s\underline{Y}(s, \alpha) + \underline{y}(0, \alpha) + \lambda s\underline{Y}(s, \alpha) - \lambda \underline{y}(0, \alpha) = \frac{\bar{A}_\alpha}{s}, \quad (5)$$

$$-s^2 \bar{Y}'(s, \alpha) - 2s\bar{Y}(s, \alpha) + \bar{y}(0, \alpha) + \lambda s\bar{Y}(s, \alpha) - \lambda \bar{y}(0, \alpha) = \frac{A_\alpha}{s} \quad (6)$$

are obtained. The equation (5) gives the equation

$$\underline{Y}'(s, \alpha) + \frac{2-\lambda}{s} \underline{Y}(s, \alpha) = -\frac{\bar{A}_\alpha}{s^3} + \frac{(1-\lambda)\underline{B}_\alpha}{s^2}. \quad (7)$$

Using the integral multiplier

$$\mu(s) = e^{\int \frac{2-\lambda}{s} ds} = s^{2-\lambda}, \quad (8)$$

$$s^{2-\lambda} \underline{Y}(s, \alpha) = \int \left( -\frac{\bar{A}_\alpha}{s^{1+\lambda}} + \frac{(1-\lambda)\underline{B}_\alpha}{s^\lambda} \right) ds \quad (9)$$

is obtained. From this, we have

$$\underline{Y}(s, \alpha) = \frac{\bar{A}_\alpha}{\lambda} \frac{1}{s^2} + \underline{B}_\alpha \frac{1}{s} + C \frac{1}{s^{2-\lambda}}. \quad (10)$$

Taking the inverse Laplace transform of (10), the lower solution of the problem (1) is obtained as

$$\underline{y}(t, \alpha) = \frac{\bar{A}_\alpha}{\lambda} t + \underline{B}_\alpha + C_* t^{1-\lambda}. \quad (11)$$

Similarly, the upper solution of the problem (1) is obtained as

$$\bar{y}(t, \alpha) = \frac{A_\alpha}{\lambda} t + \bar{B}_\alpha + C_* t^{1-\lambda}. \quad (12)$$

Consequently, the solution of the problem (1) is

$$[y(t)]^\alpha = [\underline{y}(t, \alpha), \bar{y}(t, \alpha)] \quad (13)$$

by fuzzy Laplace transform.

Now let's investigate whether the solution is a valid fuzzy function or not.

**Theorem 1.** The solution  $[y(t)]^\alpha = [\underline{y}(t, \alpha), \bar{y}(t, \alpha)]$  of the problem (1) is a valid  $\alpha$ -level set.

**Proof.** As

$$\frac{\partial y(t, \alpha)}{\partial \alpha} > 0, \quad \frac{\partial \bar{y}(t, \alpha)}{\partial \alpha} < 0, \quad \underline{y}(t, \alpha) < \bar{y}(t, \alpha),$$

the solution of the problem (1) is a valid  $\alpha$ -level set. According to this, it must be

$$-\frac{t}{\lambda} \left( \frac{\bar{a}-a}{2} \right) + \left( \frac{\bar{b}-b}{2} \right) > 0.$$

That is,

$$t > \frac{\lambda(\bar{b}-b)}{(\bar{a}-a)}.$$

Since  $\bar{b} - b > 0$ ,  $\bar{a} - a > 0$  and  $\lambda < 0$ , this equality is provided. The proof is completed.

**Theorem 2.** The solution  $[y(t)]^\alpha = [\underline{y}(t, \alpha), \bar{y}(t, \alpha)]$  of the problem (1) is symmetric triangular fuzzy number for any  $t > 0$  time.

**Proof.** Since

$$\underline{y}(t, 1) = \frac{t}{\lambda} \left( \frac{\bar{a}+a}{2} \right) + \left( \frac{\bar{b}+b}{2} \right) + C_* t^{1-\lambda} = \bar{y}(t, 1)$$

and

$$\underline{y}(t, 1) - \underline{y}(t, \alpha) = (1 - \alpha) \left( \left( \frac{\bar{b}-b}{2} \right) - \frac{t}{\lambda} \left( \frac{\bar{a}-a}{2} \right) \right) = \bar{y}(t, \alpha) - \bar{y}(t, 1),$$

the solution of the problem (1) is symmetric triangular fuzzy number for any  $t > 0$  time .

**Example 1.** We consider the fuzzy problem

$$ty'' - y' = [0]^\alpha, \quad y(0) = [1]^\alpha \quad (14)$$

by the fuzzy Laplace transform, where  $[0]^\alpha = [-1 + \alpha, 1 - \alpha]$ ,  $[1]^\alpha = [\alpha, 2 - \alpha]$ .

Solving the fuzzy problem (14), the solution is obtained as

$$\underline{y}(t, \alpha) = \alpha + (\alpha - 1)t + C_* t^2, \quad (15)$$

$$\bar{y}(t, \alpha) = (2 - \alpha) + (1 - \alpha)t + C_* t^2, \quad (16)$$

$$[y(t)]^\alpha = [\underline{y}(t, \alpha), \bar{y}(t, \alpha)]. \quad (17)$$

The solution (15)-(17) of the problem (14) is a valid  $\alpha$ -level set since  $t > -1$  and the solution is symmetric triangular fuzzy number for any  $t > 0$  time.

**Example 2.** Consider the problem

$$ty'' - 2y' = [1]^\alpha, y(0) = [2]^\alpha \quad (18)$$

where  $[1]^\alpha = [\alpha, 2 - \alpha]$ ,  $[2]^\alpha = [1 + \alpha, 3 - \alpha]$ .

Solving the problem (18) by fuzzy Laplace transform, we obtain

$$\underline{y}(t, \alpha) = (1 + \alpha) + \left(\frac{\alpha}{2} - 1\right)t + C_* t^2, \quad (19)$$

$$\bar{y}(t, \alpha) = (3 - \alpha) - \frac{\alpha}{2}t + C_* t^2, \quad (20)$$

$$[y(t)]^\alpha = \left[ \underline{y}(t, \alpha), \bar{y}(t, \alpha) \right]. \quad (21)$$

The solution (19)-(21) of the problem (18) is a valid  $\alpha$ -level set since  $t > -2$  and the solution is symmetric triangular fuzzy number for any  $t > 0$  time.

## CONCLUSION

In this paper, a fuzzy problem with variable coefficient and symmetric triangular fuzzy number initial value is searched by fuzzy Laplace transform. It is used the concept of generalized differentiability. It is found that the solution is a valid  $\alpha$ -level set. Also, it is found that the solution is symmetric triangular fuzzy number for any  $t > 0$  time. Different problems can be investigated and different conclusions can be found. This topic is important and it will be useful for other mathematicians.

## REFERENCES

- Ahmad N, Mamat M, Kavikumar J, Amir Hamzah NS, 2012. Solving fuzzy duffing's equation by the fuzzy Laplace transform decomposition. *Applied Mathematical Sciences*, 6(59):2935-2944.
- Allahviranloo T, Barkhordari Ahmadi M, 2010. Fuzzy Laplace transforms, *Soft Computing*, 14(3):235-243.
- Bede B, 2008. Note on "Numerical solutions of fuzzy differential equations by predictor-corrector method". *Information Sciences*, 178(7):1917-1922.
- Bede B, Rudas IJ, Bencsik AL, 2007. First order linear fuzzy differential equations under generalized differentiability. *Information Sciences*, 177(7):1648-1662.
- Buckley JJ, Feuring T, Hayashi Y, 2002. Linear systems of first order ordinary differential equations: Fuzzy initial conditions. *Soft Computing*, 6(6):415-421.
- Ceylan T, Altınışık N, 2018. Fuzzy eigenvalue problem with eigenvalue parameter contained in the boundary condition. *Journal of Science and Arts*, 3(44):589-602.
- Fatullayev AG, Can E, Koroğlu C, 2013. Numerical solution of a boundary value problem for a second order fuzzy differential equation, *TWMS Journal of Pure and Applied Mathematics*, 4(2):169-176.
- Gültekin H, Altınışık N, 2014. On solution of two-point fuzzy boundary value problems. *The Bulletin of Society for Mathematical Services and Standards*, 11:31-39.
- Gültekin Çitil H, 2018. The relationship between the solutions according to the noniterative method and the generalized differentiability of the fuzzy boundary value problem. *Malaya Journal of Matematik*, 6(4):781-787.

- Hüllermeier E, 1997. An approach to modelling and simulation of uncertain dynamical systems. *International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge-Based Systems*, 5(2):117-137.
- Khastan A, Bahrami F, Ivaz K, 2009. New results on multiple solutions for nth-order fuzzy differential equations under generalized differentiability. *Boundary Value Problems*, doi:10.1155/2009/395714, 1-13.
- Khastan A, Nieto JJ, 2010. A boundary value problem for second order fuzzy differential equations. *Nonlinear Analysis*, 72(9-10):3583-3593.
- Liu H-K, 2011. Comparison results of two-point fuzzy boundary value problems. *International Journal of Computational and Mathematical Sciences*, 5(1):1-7.
- Mondal SP, Banerjee S, Roy TK, 2013. First order linear homogeneous ordinary differential equation in fuzzy environment. *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*, 14(1):16-26.
- Mondal SP, Roy TK, 2015. Generalized intuitionistic fuzzy Laplace transform and its application in electrical circuit. *TWMS Journal of Applied and Engineering Mathematics*, 5(1):30-45.
- Patel KR, Desai NB, 2017. Solution of variable coefficient fuzzy differential equations by fuzzy Laplace transform. *International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication*, 5(6):927-942.
- Puri ML, Ralescu DA, 1983. Differentials of fuzzy functions. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 91(2):552-558.
- Ramazannia Tolouti SJ, Barkhordary Ahmadi M, 2010. Fuzzy Laplace transform on two order derivative and solving fuzzy two order differential equations. *International Journal of Industrial Mathematics*, 4(2):279-293.
- Salahshour S, Allahviranloo T, 2013. Applications of fuzzy Laplace transforms. *Soft Computing*, 17(1):145-158.
- Stefanini L, Bede B, 2008. Generalized Hukuhara differentiability of interval-valued functions and interval differential equations. *Nonlinear Analysis*, 71(3-4):1311-1328.
- Zadeh LA, 1965. Fuzzy sets. *Information and Control*, 8(3):338-353.
- Zadeh LA, 1975. The concept of a linguistic variable and its application to approximate reasoning-I. *Information Sciences*, 8(3):199-249.

## Bulanık Parametrelili İkinci Mertebeden Bulanık Sınır Değer Problemi

Nihat ALTINISIK<sup>1</sup> Tahir CEYLAN<sup>2\*</sup>

**ÖZET:** Bu makalede iki nokta sınır değer problemi genelleştirilmiş Hukuhara türevi (gh-türev) ile incelenmiştir. Bu yöntemin dört farklı çözümü vardır. Bu çözümler ayrı ayrı incelenerek elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Yöntemin uygulanabilirliği bir örnekle gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Genelleştirilmiş Hukuhara türevi, bulanık sınır değer problemi, genelleştirilmiş çözüm

## Second Order Fuzzy Boundary Value Problem with Fuzzy Parameter

**ABSTRACT:** In this article two point fuzzy boundary value problem is examined under the approach generalized Hukuhara differentiability (gH-differentiability). There are four different solutions for the problem by using a generalized differentiability. These solutions are analyzed separately and the results are presented. The method's applicability is illustrated with an example.

**Keywords:** Generalized Hukuhara differentiability, fuzzy boundary value problem, generalized solution

<sup>1</sup> Nihat ALTINISIK (Orcid ID: 0000-0002-8914-4240), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Samsun, Türkiye

<sup>2</sup> Tahir CEYLAN (Orcid ID: 0000-0002-3187-2800), Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Sinop, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tahir CEYLAN, e-mail: tceylan@sinop.edu.tr



## GİRİŞ

Diferansiyel denklemler pek çok gerçek dünya problemlerinin modellenmesinde önemli rol oynamaktadır. Fakat modelleme yapılırken çok fazla parametreyle karşılaşmaktadır. Bu parametreler klasik yerine bulanık olarak değerlendirildiğinde ortaya daha gerçekçi sonuçlar çıktığı görülmüştür. Bu sebeple gerçek dünya problemlerinin çözümünde bulanık diferansiyel denklemleri kullanmak daha uygun ve daha güvenilir olacaktır.

Bulanık diferansiyel denklemlerin temeli bulanık küme ve bulanık türev kavramlarına dayanmaktadır. Bulanık küme kavramı Zadeh (1965), tarafından ilk kez ortaya atılmıştır. Zadeh bu kavramı gerçek hayatta belirsizlik içeren durumların modellenmesi için kurmuştur. Küme değerli fonksiyonlar için türev ve fark kavramlarının ilk tanımlarından biri Hukuhara (1967) tarafından verilmiştir. Bu kavramlar Puri ve Ralescu (1983) tarafından bulanık durumu için geliştirilmiş ve birçok araştırmacı tarafından bulanık diferansiyel denklemlere uygulanmıştır (Goetschel ve Voxman, 1986; Kaleva, 1987; Dubois ve Prade, 1980; Gomes ve ark., 2010; Khastan ve Nieto, 2010; Gültekin ve Altınışık, 2014). Bu tip problemlerin çözümleri için farklı çözüm yöntemleri uygulanarak ortaya çıkan sonuçlar değerlendirilmiştir (Gültekin Çiçil, 2018). Bulanık diferansiyel denklemlerin Hukuhara türevi ile elde edilen herhangi bir çözümünün artan destek bölgesi genişliğine sahip olması gibi bir dezavantaja sahiptir. Bu durum belirsizliği arttırmaktadır. Bu türev yaklaşımının dezavantajının giderilmesi için Bede ve Gal (2005) tarafından bulanık değerli fonksiyonlar için kuvvetli genelleştirilmiş türev tanımı verilmiştir. Bu durumda bulanık diferansiyel denklemin çözümü azalan destek bölgesi genişliğine sahip olmuştur. İki fuzzy sayısı arasındaki Hukuhara farkı (H-fark) çok kısıtlayıcı koşullar altında vardır (Kaleva, 1984). Bu sebeple problemin çözümü için daha az kısıtlayıcı koşullar olduğu genelleştirilmiş Hukuhara farkı (gH-fark) ve genelleştirilmiş Hukuhara türevi (gH türev) kavramları kullanılacaktır (Bede ve Stefanini, 2012).

Bu çalışmada iki nokta bulanık sınır değer problemi

$$L = -\frac{d^2}{dt^2}$$

olmak üzere

$$L\hat{u} = \hat{\lambda}\hat{u}, t \in [0, m] \quad (1)$$

$$\hat{u}(0) = \hat{A} \quad (2)$$

$$\hat{u}'(m) = \hat{B} \quad (3)$$

ile verilmiştir. Burada  $\hat{A}$  ve  $\hat{B}$  simetrik üçgensel bulanık sayıları,  $\hat{\lambda}$  ise pozitif simetrik üçgensel bulanık sayı ve  $\hat{u}(t)$  negatif olmayan çözüm fonksiyonudur.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde makale boyunca kullanılacak olan temel gösterimlerin yanı sıra bazı kavramlar ve sonuçları verilecektir.

$\hat{u}$ ,  $\mathbb{R}$ ' de bir bulanık altküme olsun, yani her bir  $t$  reel sayısına onun  $\hat{u}(t)$  üyelik derecesini karşılık getiren bir  $\hat{u}: \mathbb{R} \rightarrow [0,1]$  dönüşümüdür.

**Tanım 2.1:** Bir  $\hat{u}$  bulanık kümesinin  $\alpha$  –kesim kümesi, bulanık kümedeki elemanlardan üyelik derecesi  $\alpha$ ' dan küçük olmayan elemanların kümesidir ve  $[\hat{u}]^\alpha$  ile gösterilir. Yani  $\alpha \in [0,1]$  için,  $[\hat{u}]^\alpha = \{x \in X: \mu_{\hat{u}}(x) \geq \alpha\}$  dir (Klir ve Yuan, 1995).  $\hat{u}$  bulanık sayısının  $\alpha$  –kesim kümesi  $[\hat{u}]^\alpha = [u_\alpha^-, u_\alpha^+]$  ile

gösterilir. Burada  $\alpha = 1$  için  $\alpha$  – kesim kümesinden bulanık kümenin çekirdeği ve  $\alpha = 0$  için  $\hat{u}^\alpha$  kümesinden bulanık kümenin desteği bulunabilir.

**Tanım 2.2:** Bir  $\hat{u}$  bulanık kümesini belirleyen  $\mu: \mathbb{R} \rightarrow [0,1]$  dönüşümü ile tanımlı  $\mu$  üyelik fonksiyonu aşağıdaki şartları sağlıyorsa  $\hat{u}$  ya,  $\mathbb{R}$  üzerinde bulanık sayı denir (Kaleva, 1987):

$\hat{u}$  normal, konveks,  $\mathbb{R}$  de üst yarı sürekli bulanık küme ve  $[\hat{u}]^0 = \overline{\text{dest}(\hat{u})} = \overline{\{x \in \mathbb{R} | \mu_{\hat{u}}(x) > 0\}}$  kompakttır.

**Tanım 2.3:**  $\hat{u}$  bulanık sayısının  $\alpha$  –kesim kümesi  $\alpha = 0$  için  $[\hat{u}]^0 = [u_0^-, u_0^+]$  olsun. Eğer  $u_0^- > 0$  ise  $\hat{u}$  bulanık sayısı pozitifdir denir (Nasseri, 2008).

Tüm bulanık reel sayılarının kümesi  $\mathbb{F}(\mathbb{R})$  ile negatif olmayan bulanık reel sayılarının kümesi  $\mathbb{F}^+(\mathbb{R})$  gösterilsin.

**Tanım 2.4:** Keyfi bir  $\hat{u}$  bulanık reel sayısı için  $\alpha$ - kesim kümesi  $[\hat{u}]^\alpha = [u_\alpha^-, u_\alpha^+]$  olmak üzere aşağıdaki koşullar sağlanır:

1.  $u_\alpha^-$ ,  $(0,1]$  aralığı üzerinde  $\alpha$  nn sınırlı sol sürekli monoton artan fonksiyonudur ve  $\alpha = 0$  için sağ süreklidir.
2.  $u_\alpha^+$ ,  $(0,1]$  aralığı üzerinde  $\alpha$  nn sınırlı sol sürekli monoton azalan fonksiyonudur ve  $\alpha = 0$  için sağ süreklidir.
3.  $u_\alpha^- \leq u_\alpha^+$ ,  $0 \leq \alpha \leq 1$  (Diamond ve Kloeden, 1994).

**Tanım 2.5:**  $\hat{u}$  bulanık sayısı  $\hat{u} = (\underline{u}, u, \bar{u})$  ile gösterilsin  $[\underline{u}, \bar{u}]$  desteği ile simetrik üçgensel bir bulanık sayı ise,  $\hat{u}$  sayısının  $\alpha$ - kesim kümesi  $[\hat{u}]^\alpha = \left[ \underline{u} + \left( \frac{\bar{u}-\underline{u}}{2} \right) \alpha, \bar{u} - \left( \frac{\bar{u}-\underline{u}}{2} \right) \alpha \right]$  olur (Gültekin ve Altınışık, 2014).

**Tanım 2.6:** Her  $\hat{u}, \hat{v} \in \mathbb{F}(\mathbb{R})$  ve  $\lambda \in \mathbb{R}$  için  $\hat{u} \oplus \hat{v}$  toplamı  $[\hat{u} \oplus \hat{v}]^\alpha = [\hat{u}]^\alpha + [\hat{v}]^\alpha$  ile ve  $\lambda \odot \hat{u}$  çarpımı da  $[\lambda \odot \hat{u}]^\alpha = \lambda [\hat{u}]^\alpha$  ile tanımlanır. Aynı zamanda  $\hat{u} \oplus \hat{v} = \hat{v} \oplus \hat{u}$ ,  $\lambda \odot \hat{u} = \hat{u} \odot \lambda$  eşitlikleri sağlanır (Bede ve Gal, 2005).

$\hat{u}, \hat{v} \in \mathbb{F}(\mathbb{R})$  için  $[\hat{u}]^\alpha = [u_\alpha^-, u_\alpha^+]$  ve  $[\hat{v}]^\alpha = [v_\alpha^-, v_\alpha^+]$  olsun.

$$d: \mathbb{F}(\mathbb{R}) \times \mathbb{F}(\mathbb{R}) \rightarrow \mathbb{R}_+ \cup \{0\}$$

olmak üzere, iki bulanık sayı arasındaki Hausdorff uzaklığı

$$d(\hat{u}, \hat{v}) = \sup_{\alpha \in [0,1]} \max\{|u_\alpha^- - v_\alpha^-|, |u_\alpha^+ - v_\alpha^+|\}$$

olarak tanımlanır.  $d$ ,  $\mathbb{F}(\mathbb{R})$  üzerinde bir metriktir.  $(d, \mathbb{F}(\mathbb{R}))$  tam metrik uzaydır (Puri ve Ralescu, 1983).

**Tanım 2.7:**  $\hat{u}, \hat{v} \in \mathbb{F}(\mathbb{R})$  olsun. Eğer  $\hat{u} = \hat{v} \oplus \hat{w}$  olacak şekilde bir  $\hat{w} \in \mathbb{F}(\mathbb{R})$  sayısı varsa bu  $\hat{w}$  fonksiyonuna  $\hat{u}$  ve  $\hat{v}$  bulanık sayılarının Hukuhara farkı (H- fark) denir ve  $\hat{u} \ominus_H \hat{v}$  şeklinde gösterilir. Ayrıca  $\alpha$  – kesim kümesi ile her  $\alpha \in [0,1]$  için

$$[\hat{u} \ominus_H \hat{v}]^\alpha = [u_\alpha^- - v_\alpha^-, u_\alpha^+ - v_\alpha^+]$$

şeklinde gösterilir. H- farkı  $\hat{u} \in \mathbb{F}(\mathbb{R})$  için  $\hat{u} \ominus_H \hat{u} = \{0\}$  özelliğine sahiptir (Puri ve Ralescu, 1983).

**Tanım 2.8:**  $\hat{f}: [a, b] \rightarrow \mathbb{F}(\mathbb{R})$  ve  $t_0 \in (a, b)$  olsun. Eğer her  $h > 0$  için  $\hat{f}(t_0 + h) \ominus_H \hat{f}(t_0)$  ve  $\hat{f}(t_0) \ominus_H \hat{f}(t_0 - h)$  H- farkları var ve

$$\lim_{h \rightarrow 0^+} \frac{\hat{f}(t_0 + h) \ominus_H \hat{f}(t_0)}{h} = \lim_{h \rightarrow 0^+} \frac{\hat{f}(t_0) \ominus_H \hat{f}(t_0 - h)}{h} = \hat{f}'(t_0)$$

ise  $\hat{f}, t_0$ ' da Hukuhara türevlidir denir (Puri ve Ralescu, 1983). Burada limit  $(\mathbb{F}(\mathbb{R}), d)$  metrik uzayında alınmıştır.

**Tanım 2.9:**  $\hat{u}, \hat{v} \in \mathbb{F}(\mathbb{R})$  bulanık sayılarının genelleştirilmiş Hukuhara farkı

$$[\hat{u} \ominus_{gH} \hat{v}] = \hat{w} \Leftrightarrow \begin{cases} (i) \hat{u} = \hat{v} \oplus \hat{w} \\ \text{or} (ii) \hat{v} = \hat{u} \oplus (-1)\hat{w} \end{cases}$$

ile tanımlanır.  $\alpha$  – kesimleri ile düşünüldüğünde

$$[\hat{u} \ominus_{gH} \hat{v}]^\alpha = [\min\{u_\alpha^- - v_\alpha^-, u_\alpha^+ - v_\alpha^+\}, \max\{u_\alpha^- - v_\alpha^-, u_\alpha^+ - v_\alpha^+\}]$$

olur ve eğer H- farkı varsa  $\hat{u} \ominus_H \hat{v} = \hat{u} \ominus_{gH} \hat{v}$  eşitliği sağlanır.  $\hat{w} = \hat{u} \ominus_{gH} \hat{v} \in \mathbb{F}(\mathbb{R})$  eşitliğinin var olması için gerekli koşullar her  $\alpha \in [0,1]$  için

$$\begin{aligned} \text{durum (i)} & \begin{cases} w_\alpha^- \text{ artan, } w_\alpha^+ \text{ azalan, } w_\alpha^- \leq w_\alpha^+ \text{ olmak üzere,} \\ w_\alpha^- = u_\alpha^- - v_\alpha^- \text{ and } w_\alpha^+ = u_\alpha^+ - v_\alpha^+, \end{cases} \\ \text{durum (ii)} & \begin{cases} w_\alpha^- \text{ artan, } w_\alpha^+ \text{ azalan, } w_\alpha^- \leq w_\alpha^+ \text{ olmak üzere,} \\ w_\alpha^- = u_\alpha^+ - v_\alpha^+ \text{ and } w_\alpha^+ = u_\alpha^- - v_\alpha^-, \end{cases} \end{aligned}$$

olmasıdır. (i) ve (ii) koşullarının her ikisinin de geçerli olabilmesi için gerekli ve yeterli koşul  $\hat{w}$  bulanık sayısının klasik sayı olmasıdır (Bede ve Stefanini, 2012).

Bu çalışmada  $\hat{u} \ominus_{gH} \hat{v} \in \mathbb{F}(\mathbb{R})$  olarak kabul edilir ve  $\hat{f}: [a, b] \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{F}(\mathbb{R})$  bulanık fonksiyonunun  $\alpha$  – kesim gösterimi,  $t \in [a, b]$  ve her bir  $\alpha \in [0,1]$  için  $[\hat{f}(t)]^\alpha = [f_\alpha^-(t), f_\alpha^+(t)]$  olarak ifade edilir.

**Tanım 2.10:**  $\hat{f}: [a, b] \rightarrow \mathbb{F}(\mathbb{R})$  bulanık fonksiyonunun  $t_0 \in (a, b)$  noktasında genelleştirilmiş Hukuhara türevi

$$\hat{f}'_{gH}(t_0) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\hat{f}(t_0 + h) \ominus_{gH} \hat{f}(t_0)}{h}$$

olarak tanımlansın. Eğer  $\hat{f}'_{gH}(t_0) \in \mathbb{F}(\mathbb{R})$  ise,  $\hat{f}, t_0$  noktasında genelleştirilmiş Hukuhara türevlenebilirdir denir ve kısaca gH- türev ile gösterilir (Bede ve Stefanini, 2012).

**Tanım 2.11:**  $\hat{f}: [a, b] \rightarrow \mathbb{F}(\mathbb{R})$  ve  $t_0 \in (a, b)$  olsun.  $f_\alpha^-(t)$  and  $f_\alpha^+(t)$  her ikisinde  $t_0$  noktasında türevlenebilir olmak üzere her  $\alpha \in [0,1]$  için eğer

$$[\hat{f}'_{gH}(t)]^\alpha = [\{(f_\alpha^-)'(t), (f_\alpha^+)'(t)\}]$$

oluyorsa  $\hat{f}, t_0$  noktasında [(i) – gH]-türevlenebilirdir ve

$$[\hat{f}'_{gH}(t)]^\alpha = [\{(f_\alpha^+)'(t), (f_\alpha^-)'(t)\}]$$

oluyorsa  $\hat{f}, t_0$  noktasında [(ii) – gH]-türevlenebilirdir (Bede ve Stefanini, 2012).

**Tanım 2.12:**  $\hat{f}: [a, b] \rightarrow \mathbb{F}(\mathbb{R})$  bulanık fonksiyonunun  $t_0 \in (a, b)$  noktasında ikinci mertebeden genelleştirilmiş Hukuhara türevi

$$\hat{f}''_{gH}(t_0) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\hat{f}'(t_0 + h) \ominus_{gH} \hat{f}'(t_0)}{h}$$

olarak tanımlansın. Eğer  $\hat{f}''_{gH}(t_0) \in \mathbb{F}(\mathbb{R})$  ise,  $\hat{f}', t_0$  noktasında genelleştirilmiş Hukuhara türevlenebilirdir denir (Armand ve Gouyandeh, 2013).

**BULGULAR VE TARTIŞMA**

$\hat{A} = (\underline{a}, a, \bar{a})$  ve  $\hat{B} = (\underline{b}, b, \bar{b})$  simetrik üçgensel bulanık sayıları,  $\hat{\lambda} = (\underline{\lambda}, \lambda, \bar{\lambda})$  parametresi ise pozitif simetrik üçgensel bulanık sayı ve  $\hat{u}(t)$  negatif olmayan çözüm fonksiyonu olmak üzere

$$-(\hat{u})''(t) = \hat{\lambda}\hat{u}(t), (\hat{u})(0) = \hat{A}, (\hat{u})'(m) = \hat{B} \quad (4)$$

bulanık sınır değer problemi göz önüne alınsın.  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  ve  $\hat{\lambda}$  bulanık sayılarının  $\alpha$  – kesim kümeleri sırasıyla  $[\hat{A}]^\alpha = [\underline{a} + (\frac{\bar{a}-a}{2})\alpha, \bar{a} - (\frac{\bar{a}-a}{2})\alpha]$ ,  $[\hat{B}]^\alpha = [\underline{b} + (\frac{\bar{b}-b}{2})\alpha, \bar{b} - (\frac{\bar{b}-b}{2})\alpha]$  ve  $[\hat{\lambda}]^\alpha = [\underline{\lambda} + (\frac{\bar{\lambda}-\lambda}{2})\alpha, \bar{\lambda} - (\frac{\bar{\lambda}-\lambda}{2})\alpha]$  dır. Denklemlerde  $\lambda_\alpha^- = \underline{\lambda} + (\frac{\bar{\lambda}-\lambda}{2})\alpha$  ve  $\lambda_\alpha^+ = \bar{\lambda} - (\frac{\bar{\lambda}-\lambda}{2})\alpha$  olarak alınmıştır.

Bu çalışmada  $i, j = 1, 2$  için  $(i, j)$  – sistemi ile  $\hat{u}(t)$  ve  $\hat{u}'(t)$  fonksiyonlarının  $[(i) - gH]$  –türevlenebilirliği veya  $[(ii) - gH]$  – türevlenebilirliği kullanılarak elde edilen adi diferansiyel denklem sistemleri anlaşılacaktır.  $[\hat{u}(t)]^\alpha = [u_\alpha^-(t), u_\alpha^+(t)]$  olmak üzere (1,1) sisteminin çözümü için Eşitlik 4. Tanım 2.11 ve Tanım 2.12 kullanılarak  $\alpha$  –kesim kümeleri yardımıyla

$$\begin{cases} -(u_\alpha^+)''(t) = \lambda_\alpha^- u_\alpha^-(t), u_\alpha^-(0) = a_\alpha^- + \left(\frac{a_\alpha^+ - a_\alpha^-}{2}\right)\alpha, (u_\alpha^-)'(m) = b_\alpha^- + \left(\frac{b_\alpha^+ - b_\alpha^-}{2}\right)\alpha \\ -(u_\alpha^-)''(t) = \lambda_\alpha^+ u_\alpha^+(t), u_\alpha^+(0) = a_\alpha^+ - \left(\frac{a_\alpha^+ - a_\alpha^-}{2}\right)\alpha, (u_\alpha^+)'(m) = b_\alpha^+ - \left(\frac{b_\alpha^+ - b_\alpha^-}{2}\right)\alpha \end{cases}$$

olacak şekilde adi diferansiyel denklemlerin bir lineer sistemine dönüşür. Bu sistem çözüldüğünde

$$\begin{aligned} u_\alpha^-(t) &= -c_{11}(\alpha)e^{t(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}} - c_{12}(\alpha)e^{-t(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}} \\ &\quad + c_{13}(\alpha)\sin\left(t(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}\right) + c_{14}(\alpha)\cos\left(t(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}\right) \\ u_\alpha^+(t) &= c_{11}(\alpha)e^{t(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}} + c_{12}(\alpha)e^{-t(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}} \\ &\quad + c_{13}(\alpha)\sin\left(t(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}\right) + c_{14}(\alpha)\cos\left(t(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}\right) \end{aligned}$$

elde edilir. Sınır koşulları kullanılarak,  $c_{11}(\alpha)$ ,  $c_{12}(\alpha)$ ,  $c_{13}(\alpha)$ ve  $c_{14}(\alpha)$  katsayıları

$$\begin{aligned} c_{11}(\alpha) &= \left(\frac{1-\alpha}{2}\right) \left( (\bar{a} - \underline{a}) - \left( \frac{(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}} e^{m(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}} (\bar{a} - \underline{a}) - (\bar{b} - \underline{b})}{(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}} (e^{m(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}} + e^{-m(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}})} \right) \right) \\ c_{12}(\alpha) &= \left(\frac{1-\alpha}{2}\right) \left( \left( \frac{(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}} e^{m(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}} (\bar{a} - \underline{a}) - (\bar{b} - \underline{b})}{(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}} (e^{m(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}} + e^{-m(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}})} \right) \right) \\ c_{13}(\alpha) &= \frac{\left( (\bar{b} + \underline{b}) + (\bar{a} + \underline{a})(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}} \sin\left(m(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}\right) \right)}{2(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}} \cos\left(m(\lambda_\alpha^- \lambda_\alpha^+)^{\frac{1}{4}}\right)} \\ c_{14}(\alpha) &= \frac{(\bar{a} + \underline{a})}{2} \end{aligned}$$

olarak bulunur.

Şimdi (1,1)- sisteminin çözümünün problemin çözümü olması koşullarını inceleyelim.  $u_{\alpha}^{-}(t)$  ve  $u_{\alpha}^{+}(t)$  çözümleri göz önüne alındığında Tanım 2. 4' den ilk olarak  $u_{\alpha}^{+}(t) - u_{\alpha}^{-}(t) > 0$  olduğu gösterilsin. Bunun için

$$\begin{aligned} u_{\alpha}^{+}(t) - u_{\alpha}^{-}(t) &= 2 \left( c_{11}(\alpha) e^{t(\lambda_{\alpha}^{-} \lambda_{\alpha}^{+})^{\frac{1}{4}}} + c_{12}(\alpha) e^{-t(\lambda_{\alpha}^{-} \lambda_{\alpha}^{+})^{\frac{1}{4}}} \right) \\ &= 2 e^{-t(\lambda_{\alpha}^{-} \lambda_{\alpha}^{+})^{\frac{1}{4}}} \left( c_{11}(\alpha) e^{2t(\lambda_{\alpha}^{-} \lambda_{\alpha}^{+})^{\frac{1}{4}}} + c_{12}(\alpha) \right) \end{aligned}$$

olacak şekilde  $f(t) = c_{11}(\alpha) e^{2t(\lambda_{\alpha}^{-} \lambda_{\alpha}^{+})^{\frac{1}{4}}} + c_{12}(\alpha)$  alınsın.  $f(0) = (\bar{a} - \underline{a}) \left( \frac{1-\alpha}{2} \right) > 0$  ve  $c_{11}(\alpha) > 0$  olduğunda  $f'(t) = 2(\lambda_{\alpha}^{-} \lambda_{\alpha}^{+})^{\frac{1}{4}} c_{11}(\alpha) e^{2t(\lambda_{\alpha}^{-} \lambda_{\alpha}^{+})^{\frac{1}{4}}} > 0$  olur. Yani  $f$  fonksiyonu pozitif ve artan olduğundan  $u_{\alpha}^{+}(t) - u_{\alpha}^{-}(t) > 0$  olur.  $u_{\alpha}^{-}(t)$  artanlığı ve  $u_{\alpha}^{+}(t)$  azalanlığı için  $\frac{\partial u_{\alpha}^{-}(t)}{\partial \alpha} > 0$  ve  $\frac{\partial u_{\alpha}^{+}(t)}{\partial \alpha} < 0$  olduğu basitçe görülür.

(1,2)-sisteminin çözümü için Tanım 2.11 ve Tanım 2.12 kullanılarak  $\alpha$ -kesim kümeleri yardımıyla (4) problemi

$$\begin{cases} -(u_{\alpha}^{-})''(t) = \lambda_{\alpha}^{-} u_{\alpha}^{-}(t), u_{\alpha}^{-}(0) = \bar{a} + \left( \frac{a_{\alpha}^{+} - a_{\alpha}^{-}}{2} \right) \alpha, (u_{\alpha}^{-})'(m) = \bar{b} + \left( \frac{b_{\alpha}^{+} - b_{\alpha}^{-}}{2} \right) \alpha \\ -(u_{\alpha}^{+})''(t) = \lambda_{\alpha}^{+} u_{\alpha}^{+}(t), u_{\alpha}^{+}(0) = \underline{a} - \left( \frac{a_{\alpha}^{+} - a_{\alpha}^{-}}{2} \right) \alpha, (u_{\alpha}^{+})'(m) = \underline{b} - \left( \frac{b_{\alpha}^{+} - b_{\alpha}^{-}}{2} \right) \alpha \end{cases}$$

olacak şekilde adi diferansiyel denklemlerin bir lineer sistemine dönüşür. Bu sistem çözüldüğünde

$$\begin{aligned} u_{\alpha}^{-}(t) &= c_{21}(\alpha) \cos(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{-}} t) + c_{22}(\alpha) \sin(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{-}} t) \\ u_{\alpha}^{+}(t) &= c_{23}(\alpha) \cos(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{+}} t) + c_{24}(\alpha) \sin(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{+}} t) \end{aligned}$$

elde edilir. Sınır koşulları kullanılarak,  $c_{21}(\alpha), c_{22}(\alpha), c_{23}(\alpha)$  ve  $c_{24}(\alpha)$  katsayıları

$$\begin{aligned} c_{21}(\alpha) &= \underline{a} + \left( \frac{\bar{a} - \underline{a}}{2} \right) \alpha, \quad c_{22}(\alpha) = \frac{\left( \underline{b} + \left( \frac{\bar{b} - \underline{b}}{2} \right) \alpha \right) + \left( \underline{a} + \left( \frac{\bar{a} - \underline{a}}{2} \right) \alpha \right) \sqrt{\lambda_{\alpha}^{-}} \sin(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{-}} m)}{\sqrt{\lambda_{\alpha}^{-}} \cos(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{-}} m)} \\ c_{23}(\alpha) &= \bar{a} - \left( \frac{\bar{a} - \underline{a}}{2} \right) \alpha, \quad c_{24}(\alpha) = \frac{\left( \bar{b} - \left( \frac{\bar{b} - \underline{b}}{2} \right) \alpha \right) + \left( \bar{a} - \left( \frac{\bar{a} - \underline{a}}{2} \right) \alpha \right) \sqrt{\lambda_{\alpha}^{+}} \sin(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{+}} m)}{\sqrt{\lambda_{\alpha}^{+}} \cos(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{+}} m)} \end{aligned}$$

olur.

Şimdi (1,2)- sisteminin çözümünün problemin çözümü olması koşullarını inceleyelim.  $u_{\alpha}^{-}(t)$  ve  $u_{\alpha}^{+}(t)$  çözümleri göz önüne alındığında Tanım 2. 4' den ilk olarak  $u_{\alpha}^{+}(t) - u_{\alpha}^{-}(t) > 0$  olduğu gösterilsin. Bunun için

$$\begin{aligned} u_{\alpha}^{+}(t) - u_{\alpha}^{-}(t) &= c_{23}(\alpha) \cos(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{+}} t) + c_{24}(\alpha) \sin(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{+}} t) \\ &\quad - c_{21}(\alpha) \cos(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{-}} t) + c_{22}(\alpha) \sin(\sqrt{\lambda_{\alpha}^{-}} t) \end{aligned}$$



eşitliği incelendiğinde analitik olarak çözüm elde etmek zor olduğundan nümerik hesaplamalar yapmak gerekmektedir. Bu durumda bulunan nümerik sonuçlara göre çözümün bulanık olup olmadığı konusunda bir fikir edinilebilir.

Benzer şekilde (2,2)-sisteminin çözümü için

$$\begin{cases} -(u_{\alpha}^{-})''(t) = \lambda_{\alpha}^{+} u_{\alpha}^{+}(t), u_{\alpha}^{-}(0) = \underline{a} + \left(\frac{\bar{a} - \underline{a}}{2}\right) \alpha, (u_{\alpha}^{-})'(m) = \underline{b} - \left(\frac{\bar{b} - \underline{b}}{2}\right) \alpha \\ -(u_{\alpha}^{+})''(t) = \lambda_{\alpha}^{-} u_{\alpha}^{-}(t), u_{\alpha}^{+}(0) = \bar{a} - \left(\frac{\bar{a} - \underline{a}}{2}\right) \alpha, (u_{\alpha}^{+})'(m) = \bar{b} + \left(\frac{\bar{b} - \underline{b}}{2}\right) \alpha \end{cases}$$

lineer denklem sistemi ve (2,1)-sisteminin çözümü için

$$\begin{cases} -(u_{\alpha}^{-})''(t) = \lambda_{\alpha}^{-} u_{\alpha}^{-}(t), u_{\alpha}^{-}(0) = \underline{a} + \left(\frac{\bar{a} - \underline{a}}{2}\right) \alpha, (u_{\alpha}^{-})'(m) = \underline{b} - \left(\frac{\bar{b} - \underline{b}}{2}\right) \alpha \\ -(u_{\alpha}^{+})''(t) = \lambda_{\alpha}^{+} u_{\alpha}^{+}(t), u_{\alpha}^{+}(0) = \bar{a} - \left(\frac{\bar{a} - \underline{a}}{2}\right) \alpha, (u_{\alpha}^{+})'(m) = \bar{b} + \left(\frac{\bar{b} - \underline{b}}{2}\right) \alpha \end{cases}$$

lineer denklem sistemi ve çözümleri elde edilebilir ve bunların bulanık çözüm olma durumları incelenebilir.

### Örnek 3.1:

$$\begin{cases} -(\hat{u})''(t) = \hat{3}\hat{u}(t) \\ (\hat{u})(0) = \hat{1}, (\hat{u})(1) = \hat{2} \end{cases}$$

bulanık sınır değer problemi göz önüne alınsın. Burada  $[\hat{3}]^{\alpha} = [\alpha + 2, 4 - \alpha]$ ,  $[\hat{1}]^{\alpha} = [\alpha, 2 - \alpha]$  ve  $[\hat{2}]^{\alpha} = [\alpha + 1, 3 - \alpha]$  olsun. (1,1)- sistemi için  $u_{\alpha}^{-}(t)$  ve  $u_{\alpha}^{+}(t)$  çözümleri

$$\begin{aligned} u_{\alpha}^{-}(t) &= \left(\frac{\alpha - 1}{2}\right) \left( 2 - \left( \frac{2((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}} e^{((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}}} - 2}{((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}} \left( e^{((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}}} + e^{-((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}}} \right)} \right) \right) e^{t((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}}} \\ &+ \left(\frac{\alpha - 1}{2}\right) \left( \frac{2((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}} e^{((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}}} - 2}{((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}} \left( e^{((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}}} + e^{-((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}}} \right)} \right) e^{-t((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}}} \\ &+ \frac{\left( 4 + 2((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}} \sin \left( ((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}} \right) \right)}{2((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}} \cos \left( ((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}} \right)} \sin \left( t((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}} \right) \\ &+ \cos \left( t((\alpha + 2)(4 - \alpha))^{\frac{1}{4}} \right) \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned}
u_{\alpha}^{+}(t) &= \left(\frac{1-\alpha}{2}\right) \left( 2 - \left( \frac{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} - 2}{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \left( e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + e^{-((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \right)} \right) \right) e^{t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \\
&+ \left(\frac{1-\alpha}{2}\right) \left( \frac{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} - 2}{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \left( e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + e^{-((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \right)} \right) e^{-t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \\
&+ \frac{\left( 4 + 2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \sin \left( ((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right) \right)}{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \cos \left( ((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right)} \sin \left( t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right) \\
&+ \cos \left( t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right)
\end{aligned}$$

olarak elde edilebilir.

(1,2)- sistemi için  $u_{\alpha}^{-}(t)$  ve  $u_{\alpha}^{+}(t)$  çözümleri

$$\begin{aligned}
u_{\alpha}^{-}(t) &= \alpha \cos(\sqrt{(\alpha+2)t}) + \frac{(1+\alpha) + \alpha\sqrt{(\alpha+2)} \sin(\sqrt{(\alpha+2)})}{\sqrt{(\alpha+2)} \cos(\sqrt{(\alpha+2)})} \sin(\sqrt{(\alpha+2)t}) \\
u_{\alpha}^{+}(t) &= (2-\alpha) \cos(\sqrt{(4-\alpha)t}) + \frac{(3-\alpha) + (2-\alpha)\sqrt{(4-\alpha)} \sin(\sqrt{(4-\alpha)})}{\sqrt{(4-\alpha)} \cos(\sqrt{(4-\alpha)})} \sin(\sqrt{(4-\alpha)t})
\end{aligned}$$

olur.

(2,2)- sistemi için  $u_{\alpha}^{-}(t)$  ve  $u_{\alpha}^{+}(t)$  çözümleri

$$\begin{aligned}
u_{\alpha}^{-}(t) &= \left(\frac{\alpha-1}{2}\right) \left( 2 - \left( \frac{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + 2}{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \left( e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + e^{-((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \right)} \right) \right) e^{t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \\
&+ \left(\frac{\alpha-1}{2}\right) \left( \frac{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + 2}{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \left( e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + e^{-((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \right)} \right) e^{-t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \\
&+ \frac{\left( 4 + 2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \sin \left( ((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right) \right)}{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \cos \left( ((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right)} \sin \left( t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right) \\
&+ \cos \left( t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right)
\end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned}
 u_{\alpha}^{+}(t) &= \left(\frac{1-\alpha}{2}\right) \left( 2 - \left( \frac{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} - 2}{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \left( e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + e^{-((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \right)} \right) \right) e^{t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \\
 &+ \left(\frac{1-\alpha}{2}\right) \left( \frac{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} - 2}{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \left( e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + e^{-((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \right)} \right) e^{-t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \\
 &+ \frac{\left( 4 + 2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \sin \left( ((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right) \right)}{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \cos \left( ((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right)} \sin \left( t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right) \\
 &+ \cos \left( t((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \right)
 \end{aligned}$$

olur.

(2,1)- sistemi için  $u_{\alpha}^{-}(t)$  ve  $u_{\alpha}^{+}(t)$  çözümleri

$$\begin{aligned}
 u_{\alpha}^{-}(t) &= \alpha \cos \left( \sqrt{(\alpha+2)} t \right) + \frac{(3-\alpha) + \alpha \sqrt{(\alpha+2)} \sin \left( \sqrt{(\alpha+2)} \right)}{\sqrt{(\alpha+2)} \cos \left( \sqrt{(\alpha+2)} \right)} \sin \left( \sqrt{(\alpha+2)} t \right) \\
 u_{\alpha}^{+}(t) &= (2-\alpha) \cos \left( \sqrt{(4-\alpha)} t \right) + \frac{(1+\alpha) + (2-\alpha) \sqrt{(4-\alpha)} \sin \left( \sqrt{(4-\alpha)} \right)}{\sqrt{(4-\alpha)} \cos \left( \sqrt{(4-\alpha)} \right)} \sin \left( \sqrt{(4-\alpha)} t \right)
 \end{aligned}$$

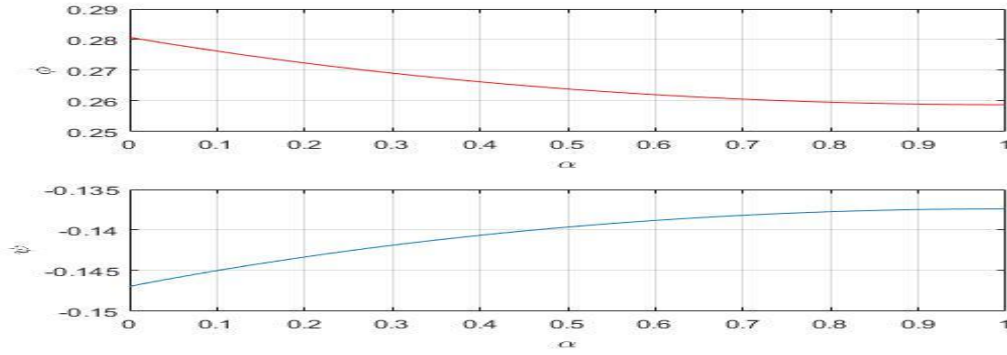
olur.

Şimdi bu çözümlerin bulanık koşullarını sağlayıp sağlamadığı Tanım 2.4 kullanılarak incelensin.

Bunun için yukarıdaki çözümlerden  $\phi(\alpha) = 2 - \left( \frac{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} - 2}{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \left( e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + e^{-((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \right)} \right)$  ve

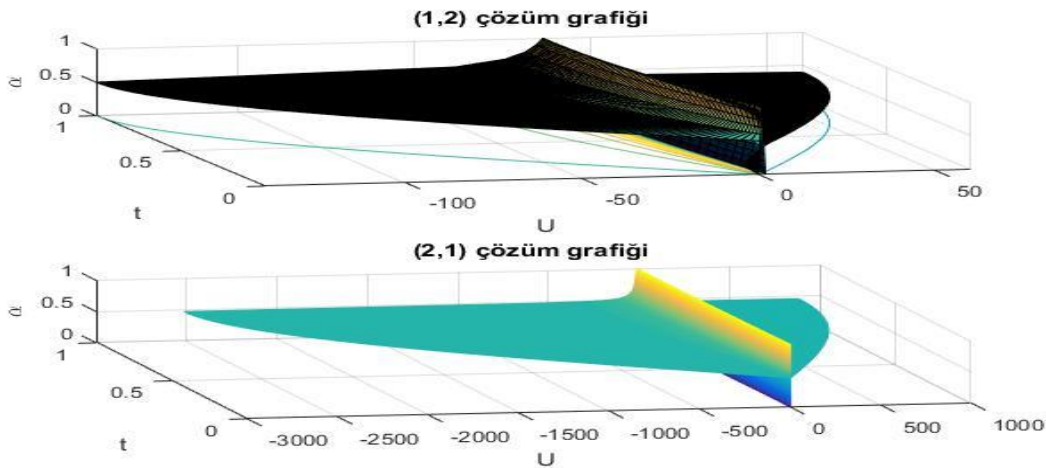
$$\phi(\alpha) = 2 - \left( \frac{2((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + 2}{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}} \left( e^{((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} + e^{-((\alpha+2)(4-\alpha))^{\frac{1}{4}}} \right)} \right)$$

fonksiyonları alınsın. Her  $\alpha \in [0,1]$  ve her  $t \in [0,1]$  için Şekil 1' den (1,1)- çözümü  $\phi > 0$  olduğundan verilen aralıkta geçerli bir bulanık çözüm fonksiyonu ve (2,2)- çözümü  $\phi < 0$  olduğundan verilen aralıkta geçerli bir bulanık çözüm fonksiyonu olur.



Şekil 1.  $\phi$  ve  $\varphi$  fonksiyonlarının grafiği

(1,2)- ve (2,1) çözümleri, matlab (MATLAB, 2016) programında hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuca göre Şekil 2'den de görüldüğü gibi Tanım 2.4 koşullarını sağlamazlar. Bu durumda geçerli bir bulanık çözüm fonksiyonu değildir.



Şekil 2.  $\hat{u}$  bulanık fonksiyonunun çözümler

## SONUÇ

Bu çalışmada bulanık parametrelili bir sınır değer probleminin genelleştirilmiş Hukuhara türevi ile elde edilen çözümleri incelenmiştir. Bu problem tipinde  $\hat{\lambda}$  parametresi bulanık olarak ele alınarak farklı bir yaklaşım ortaya konulmuştur. Aynı zamanda bu parametreye bağlı olarak ortaya çıkan sonuçlarda farklılık göstermiştir.

Bulanık problemlerin çözümlerinde genellikle Hukuhara türevi kullanılmış ve ortaya sonuçlar pek tatmin edici olmamıştır. Bu sebeple bu çalışmada daha genel olan ve kısıtlayıcı şartları en aza indirgeyen genelleştirilmiş Hukuhara türevi ile çözümler bulunmaya çalışılmıştır. Problem bu çözüm yöntemiyle incelendiğinde ortaya dört farklı çözüm çıkmıştır. Bu çözümlerden iki tanesi bulanık olma koşullarını sağlamış fakat diğer ikisi bu koşulları sağlamamıştır. Bu farklı çözümler çalışılan problem için en uygun olan çözümün seçilmesine olanak sağlamıştır. Bu durum da bulanık mantığın zenginliğini ortaya koymuştur.

## KAYNAKLAR

Armand A, Gouyandeh Z, 2013. Solving two-point fuzzy boundary problem using iteration method. Communications on Advanced Computational Science with Applications, 1-10.

- Bede B, Gal SG, 2005. Generalizations of the differentiability of fuzzy number valued functions with applications to fuzzy differential equation. *Fuzzy Sets and Systems*, 151: 581–599.
- Bede B, Stefanini L, 2012. Generalized differentiability of fuzzy-valued functions. *Fuzzy Sets and Systems*. 230: 119-141.
- Diamond P, Kloeden P, 1994. *Metric Spaces of Fuzzy Sets: Theory and Applications*. World Scientific, Singapore.
- Dubois D, Prade H, 1980. *Fuzzy Sets and Systems. Theory and Applications*, Academic Press, New York.
- Goetschel J, Voxman W, 1986. Elementary fuzzy calculus. *Fuzzy Sets and Systems*, 18(1): 31-43.
- Gomes LT, Barros LC, Bede B, 2010. *Fuzzy Differential Equations in Various Approaches*. pp.120, London.
- Gültekin H, Altınışık N, 2014. On boundary value problems for second-order fuzzy linear differential equations with constant coefficients. *Journal of Advances in Mathematics*, 8(3): 1614-1631.
- Gültekin H, Altınışık N, 2014. On solution of two-point fuzzy boundary value problems. *Bulletin of Society for Mathematical Services & Standards*, 11: 31-39.
- Gültekin Çitil H, 2018. Comparison results of linear differential equations with fuzzy boundary values. *Journal of Science and Arts*, 1(42): 33-48.
- Hukuhara M, 1967. Integration des applications mesurables dont la valeur est un compact convexe. *Funkcialaj Ekvacioj*, 10: 205–229.
- Kaleva O, 1987. Fuzzy differential equations. *Fuzzy Sets and Systems*, 24: 301-317.
- Kaleva O, Seikkala S, 1984. On fuzzy metric spaces. *Fuzzy Sets and Systems*, 12: 215-229.
- Khastan A, Nieto JJ, 2010. A boundary value problem for second order differential equations. *Nonlinear Analysis*, 72: 43-54.
- Klir GJ, Yuan B, 1995. *Fuzzy Sets and Fuzzy Logic: Theory and Applications*. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey.
- MATLAB, 2016. *Fuzzy Logic Toolbox Version. R2016a*.
- Nasseri H, 2008. Fuzzy Numbers: Positive and Nonnegative. *International Mathematical Forum*, 3: 1777-1780.
- Puri. M, Ralescu D, 1983. Differential and fuzzy functions. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 91: 552–558.
- Zadeh LA, 1965. Fuzzy sets. *Information and Control*, 8(3): 338–353.



## Geodesics and Torsion Tensor according to g-lift of Riemannian Connection on Cotangent Bundle

Rabia CAKAN AKPINAR<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, the geodesics and torsion tensor according to g-lift of Riemannian connection  $\nabla$  on cotangent bundle  $T^*M$  are investigated. Firstly, using the components of g-lift of Riemannian connection  $\nabla$  on cotangent bundle  $T^*M$  the components of torsion tensor according to g-lift of Riemannian connection  $\nabla$  are obtained. So the torsion tensor according to g-lift of Riemannian connection  $\nabla$  are determined. Finally, geodesics on cotangent bundle  $T^*M$  according to g-lift of Riemannian connection  $\nabla$  are studied.

**Keywords:** Cotangent Bundle, Connection, Torsion Tensor, Geodesic, g-lift.

### Kotanjant Demette Riemann Konneksiyonun g-liftine göre Burulma Tensörü ve Geodezikler

**ÖZET:** Bu çalışmada,  $T^*M$  kotanjant demette Riemann konneksiyonun g-liftine göre burulma tensörü ve geodezikler incelenir. İlk olarak,  $T^*M$  kotanjant demet üzerindeki Riemann konneksiyonun g-liftinin bileşenleri kullanılarak  $\nabla$  Riemann konneksiyonun g-liftine göre burulma tensor bileşenleri elde edilir. Böylece  $\nabla$  Riemann konneksiyonun g-liftine göre burulma tensörü belirlenir. Son olarak,  $\nabla$  Riemann konneksiyonun g-liftine göre  $T^*M$  kotanjant demet üzerindeki geodezikler çalışılır.

**Anahtar Kelimeler:** Kotanjant Demet, Konneksiyon, Burulma Tensörü, Jeodezik, g-lift.

<sup>1</sup> Rabia CAKAN AKPINAR (Orcid ID: 0000-0001-9885-6373), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Kars, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Rabia CAKAN AKPINAR, e-mail: rabiacakan@kafkas.edu.tr

**INTRODUCTION**

Let  $M$  be a smooth manifold and  $T^*M$  be its cotangent bundle. The various problems of the cotangent bundle are studied by many authors (Mok, 1977; Druta Romaniuc, 2012; Kurek and Mikulski, 2013; Çayır 2019a; Çayır 2019b;). One of basic differential geometric structures on a smooth manifold is geodesic. A geodesic is a curve representing the shortest path between two points in a surface, or more generally in a manifold. The shortest path between two given points in a smooth manifold can be defined by using the equation for the length of a curve and then minimizing this length between the points using the calculus variations. The problems of geodesics are studied on the different type tensor bundle of a manifold by some authors. The geodesics in tensor bundle of type  $(1, q)$  have been investigated according to the Levi-Civita connection of diagonal lift of  $g$  metric (Cengiz and Salimov, 2002). The geodesics in tensor bundle of type  $(p, q)$ ,  $p + q > 0$ , have been investigated according to complete lifts of affine connections (Mağden and Salimov, 2004).

On a smooth manifold endowed with an affine connection, torsion and curvature compose the two basic invariants of the connection. In differential geometry, the notion of torsion is a manner of characterizing a twist or screw of a moving frame around a curve. Torsion can be described concretely as a tensor, or as a vector valued two form on the manifold. If  $\nabla$  is an affine connection on a smooth manifold, then the torsion tensor is defined

$$T(X, Y) = \nabla_X Y - \nabla_Y X - [X, Y]$$

where  $X, Y$  are vector field and  $[X, Y]$  is the Lie bracket of vector fields. The torsion tensors are studied on cotangent bundle of a manifold by many authors (Yano and Patterson, 1967; Mok, 1977).

**MATERIALS AND METHODS**

Let  $M$  be  $n$  – dimensional differentiable manifold. Let  $TM$  be the tangent bundle of  $M$ . The local coordinates on  $TM$  are  $(x^i, x^{\bar{i}}) = (x^i, y^i)$  where  $(x^i)$  are local coordinates on  $M$  and  $(y^i)$  are vector space coordinates according to the basis  $\partial/\partial x^i$ . Let  $T^*M$  be the cotangent bundle of  $M$ . The local coordinates on  $T^*M$  are  $(x^i, x^{\bar{i}}) = (x^i, p_i)$  where  $(x^i)$  are local coordinates on  $M$  and  $(p_i)$  are vector space coordinates according to the basis  $dx^i$ . In this paper manifolds, mappings and connection are assumed to be differentiable of class  $C^\infty$ . The indices  $i, j, k, \dots$  have range in  $\{1, \dots, n\}$  and indices  $\bar{i}, \bar{j}, \bar{k}, \dots$  have a range in  $\{n+1, \dots, 2n\}$ .

Let  $g$  be a pseudo Riemannian metric.  $g^\# : T^*M \rightarrow TM$  is the musical isomorphism associated with  $g$  pseudo Riemannian metric with inverse given by  $g^b : TM \rightarrow T^*M$ . Then the musical isomorphisms  $g^\#$  and  $g^b$  are given by

$$g^\# : x^M = (x^m, x^{\bar{m}}) = (x^m, p_m) \rightarrow x^J = (x^j, x^{\bar{j}}) = (\delta_m^j x^m, y^j = g^{jm} p_m) \tag{1.1}$$

and

$$g^b = x^J = (x^j, x^{\bar{j}}) = (x^j, y^j) \rightarrow x^M = (x^m, x^{\bar{m}}) = (\delta_j^m x^j, p_m = g_{mj} y^j) \tag{1.2}$$

where  $g^{ik} g_{kj} = \delta_j^i$  is the Kronecker symbol. The Jacobian matrices of  $g^b$  and  $g^\#$  are given, respectively, by (Cakan et. al., 2016)

$$(g_*^b) = A = (A_J^M) = \begin{pmatrix} A_j^m & A_{\bar{j}}^m \\ A_j^{\bar{m}} & A_{\bar{j}}^{\bar{m}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x^M}{\partial x^J} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_j^m & 0 \\ y^s \partial_j g_{ms} & g_{mj} \end{pmatrix} \tag{1.3}$$

and

$$(g_*^\#) = A = (A_M^J) = \begin{pmatrix} A_m^j & A_{\bar{m}}^j \\ A_m^{\bar{j}} & A_{\bar{m}}^{\bar{j}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x^J}{\partial x^M} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_m^j & 0 \\ p_s \partial_m g^{js} & g^{jm} \end{pmatrix}. \tag{1.4}$$

The complete lift on cotangent bundle has been defined and applied to connection in manifold (Yano and Patterson, 1967). The  $g$  – lifts of some tensor fields on the cotangent bundle have been defined via musical isomorphism and the  $g$  – lifts have been applied to problems of some tensor fields (Salimov and Cakan, 2017). The  $g$  – lifts of affine connection and curvature tensor on cotangent bundle have been studied (Cakan and Kemer, 2019). In this paper, we investigate the geodesics and torsion tensor according to the  $g$  – lift of the Riemannian connection on cotangent bundle  $T^*M$ .

**RESULTS AND DISCUSSION**

Let  $M$  be an differentiable manifold and  $\nabla$  be symmetric affine connection on  $M$ . Let  ${}^c \nabla$  be complete lift of symmetric affine connection on cotangent bundle  $T^*M$ . The non-zero components  ${}^c \Gamma_{IJ}^K$  of  ${}^c \nabla$  is given

$$\begin{aligned} {}^c \Gamma_{ij}^k &= \Gamma_{ij}^k, & {}^c \Gamma_{i\bar{j}}^{\bar{k}} &= -\Gamma_{ik}^j, & {}^c \Gamma_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{k}} &= -\Gamma_{kj}^i \\ {}^c \Gamma_{ij}^{\bar{k}} &= p_s (\partial_k \Gamma_{ij}^s - \partial_i \Gamma_{jk}^s - \partial_j \Gamma_{ik}^s + 2\Gamma_{kt}^s \Gamma_{ij}^t) \end{aligned} \tag{1.5}$$

according to where  $I, J, \dots = 1, \dots, 2n$  (Yano and Ishihara, 1973).

**Theorem 1** Let  $M$  be a  $n$  – dimensional pseudo Riemannian manifold with pseudo Riemannian metric  $g$ . Let  ${}^c \nabla$  and  ${}^c \bar{\nabla}$  be complete lifts of  $\nabla$  affine connection to  $TM$  and  $T^*M$ , respectively. Then the differential of  ${}^c \nabla$  by  $g^b$ , i.e. a  $g$  – lift  ${}^G \nabla$  in the cotangent bundle  $T^*M$ , coincides with the complete lift  ${}^c \bar{\nabla}$  in the cotangent bundle  $T^*M$  if  $\nabla$  is a Riemannian connection which is a metric connection with vanishing torsion. And the  $g$  – lift  ${}^G \nabla$  has components (Cakan and Kemer, 2019)

$$\begin{aligned} {}^G \Gamma_{ab}^c &= \Gamma_{ab}^c, & {}^G \Gamma_{a\bar{b}}^c &= 0, & {}^G \Gamma_{\bar{a}\bar{b}}^c &= 0, & {}^G \Gamma_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{c}} &= 0 \\ {}^G \Gamma_{ab}^{\bar{c}} &= p_t (\partial_c \Gamma_{ab}^t - \partial_a \Gamma_{bc}^t - \partial_b \Gamma_{ac}^t + 2\Gamma_{cr}^t \Gamma_{ab}^r) \\ {}^G \Gamma_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{c}} &= -\Gamma_{ac}^b, & {}^G \Gamma_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{c}} &= -\Gamma_{cb}^a, & {}^G \Gamma_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{\bar{c}}} &= 0. \end{aligned} \tag{1.6}$$

Let  $\nabla$  be a Riemannian connection and  $T$  be torsion tensor of Riemannian connection  $\nabla$  on  $M$ . Let  $\bar{T}$  be torsion tensor of the  $g$  – lift  ${}^G \nabla$  on cotangent bundle  $T^*M$ . Using the components  ${}^G \Gamma_{AB}^C$  of  ${}^G \nabla$  in (1.6) the components  $\bar{T}_{AB}^C$  of  $\bar{T}$  are obtained with the equation

$$\bar{T}_{AB}^C = {}^G \Gamma_{AB}^C - {}^G \Gamma_{BA}^C \tag{1.7}$$

according to the induced coordinates  $(x^h, p_h)$ . So we obtain

$$\bar{T}_{ab}^c = G\Gamma_{ab}^c - G\Gamma_{ba}^c = \Gamma_{ab}^c - \Gamma_{ba}^c = \Gamma_{ab}^c - \Gamma_{ab}^c = 0$$

$$\bar{T}_{ab}^{\bar{c}} = G\Gamma_{ab}^{\bar{c}} - G\Gamma_{ba}^{\bar{c}} = 0$$

$$\bar{T}_{a\bar{b}}^c = G\Gamma_{a\bar{b}}^c - G\Gamma_{\bar{b}a}^c = 0$$

$$\bar{T}_{ab}^{\bar{c}} = G\Gamma_{ab}^{\bar{c}} - G\Gamma_{ba}^{\bar{c}} = -\Gamma_{cb}^a - (-\Gamma_{bc}^a) = -\Gamma_{cb}^a + \Gamma_{bc}^a = -\Gamma_{bc}^a + \Gamma_{bc}^a = 0$$

$$\bar{T}_{ab}^{\bar{c}} = G\Gamma_{ab}^{\bar{c}} - G\Gamma_{ba}^{\bar{c}} = -\Gamma_{ac}^b - (-\Gamma_{ca}^b) = -\Gamma_{ac}^b + \Gamma_{ca}^b = -\Gamma_{ca}^b + \Gamma_{ca}^b = 0$$

$$\bar{T}_{ab}^{\bar{c}} = G\Gamma_{ab}^{\bar{c}} - G\Gamma_{ba}^{\bar{c}} = 0$$

$$\bar{T}_{ab}^{\bar{c}} = G\Gamma_{ab}^{\bar{c}} - G\Gamma_{ba}^{\bar{c}} = 0$$

$$\begin{aligned} \bar{T}_{ab}^{\bar{c}} &= G\Gamma_{ab}^{\bar{c}} - G\Gamma_{ba}^{\bar{c}} \\ &= p_s \left( \partial_c \Gamma_{ab}^s - \partial_a \Gamma_{bc}^s - \partial_b \Gamma_{ac}^s + 2\Gamma_{ct}^s \Gamma_{ab}^t \right) - p_s \left( \partial_c \Gamma_{ba}^s - \partial_b \Gamma_{ac}^s - \partial_a \Gamma_{bc}^s + 2\Gamma_{ct}^s \Gamma_{ba}^t \right) \\ &= p_s \partial_c \Gamma_{ab}^s - p_s \partial_a \Gamma_{bc}^s - p_s \partial_b \Gamma_{ac}^s + p_s 2\Gamma_{ct}^s \Gamma_{ab}^t - p_s \partial_c \Gamma_{ba}^s + p_s \partial_b \Gamma_{ac}^s + p_s \partial_a \Gamma_{bc}^s - p_s 2\Gamma_{ct}^s \Gamma_{ba}^t \\ &= p_s \partial_c \Gamma_{ab}^s - p_s \partial_c \Gamma_{ba}^s + p_s 2\Gamma_{ct}^s \Gamma_{ab}^t - p_s 2\Gamma_{ct}^s \Gamma_{ba}^t \\ &= p_s \partial_c \Gamma_{ab}^s - p_s \partial_c \Gamma_{ab}^s + 2p_s \Gamma_{ct}^s \Gamma_{ab}^t - 2p_s \Gamma_{ct}^s \Gamma_{ab}^t = 0 \end{aligned}$$

**Corollary 1** The torsion tensor according to  $g$ -lift  $G\nabla^*$  of Riemannian connection  $\nabla$  is equal to zero. Let  $C : [0,1] \rightarrow T^*M$  be a curve on cotangent bundle  $T^*M$ . And we suppose that  $C$  is expressed locally by  $x^C = x^C(t)$ , i.e.,  $x^c = x^c(t)$ ,  $x^{\bar{c}} = x^{\bar{c}}(t) = p_c(t)$  according to induced coordinates  $(x^i, p_i)$  on cotangent bundle  $T^*M$ .  $t$  is a parameter.

A curve  $C$  on cotangent bundle  $T^*M$  is a geodesic according to  $g$ -lift  $G\nabla^*$  of a Riemannian connection  $\nabla$ , when it satisfies the differential equation

$$\frac{d^2 x^C}{dt^2} + G\Gamma_{AB}^C \frac{dx^A}{dt} \frac{dx^B}{dt} = 0 \tag{1.8}$$

according to the induced coordinates  $(x^c, x^{\bar{c}}) = (x^c, p_c)$ .

Using the components of  $g$ -lift  $G\nabla^*$  we obtain following equations from (1.8):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x^c}{dt^2} + G\Gamma_{ab}^c \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} + G\Gamma_{ab}^{\bar{c}} \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} + G\Gamma_{ab}^c \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^{\bar{b}}}{dt} + G\Gamma_{ab}^{\bar{c}} \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^{\bar{b}}}{dt} &= 0 \\ \frac{d^2 x^c}{dt^2} + \Gamma_{ab}^c \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} &= 0 \end{aligned} \tag{1.9}$$

and

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 x^c}{dt^2} + {}^G \Gamma_{ab}^c \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} + {}^G \Gamma_{ab}^c \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} + {}^G \Gamma_{ab}^c \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} + {}^G \Gamma_{ab}^c \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} = 0 \\ & \frac{d^2 p_c}{dt^2} + p_s \left( \partial_c \Gamma_{ab}^s - \partial_a \Gamma_{bc}^s - \partial_b \Gamma_{ac}^s + 2\Gamma_{ct}^s \Gamma_{ab}^t \right) \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} - \Gamma_{cb}^a \frac{dp_a}{dt} \frac{dx^b}{dt} \\ & \quad - \Gamma_{ac}^b \frac{dx^a}{dt} \frac{dp_b}{dt} = 0 \\ & \frac{d^2 p_c}{dt^2} + p_s \partial_c \Gamma_{ab}^s \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} - p_s \partial_a \Gamma_{bc}^s \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} - p_s \partial_b \Gamma_{ac}^s \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} \\ & \quad + 2\Gamma_{ct}^s \Gamma_{ab}^t \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} - \Gamma_{cb}^a \frac{dp_a}{dt} \frac{dx^b}{dt} - \Gamma_{ac}^b \frac{dx^a}{dt} \frac{dp_b}{dt} = 0 \\ & \frac{d^2 p_c}{dt^2} - \frac{d}{dt} \left( \Gamma_{ac}^s p_s \frac{dx^a}{dt} \right) - \Gamma_{ac}^s \frac{dp_s}{dt} \frac{dx^a}{dt} + \Gamma_{ac}^s \Gamma_{bs}^m p_m \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} \\ & \quad + p_s \partial_c \Gamma_{ab}^s \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} - p_s \partial_a \Gamma_{cb}^s \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} + p_s \Gamma_{cm}^s \Gamma_{ab}^m \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} \\ & \quad - p_s \Gamma_{am}^s \Gamma_{cb}^m \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} = 0 \\ & \frac{d}{dt} \left( \frac{dp_c}{dt} - \Gamma_{ac}^s p_s \frac{dx^a}{dt} \right) - \Gamma_{ac}^s \left( \frac{dp_s}{dt} - \Gamma_{bs}^m p_m \frac{dx^b}{dt} \right) \frac{dx^a}{dt} \\ & \quad + p_s R_{cab}^s \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} = 0 \\ & \frac{d}{dt} \left( \frac{\delta p_c}{dt} \right) - \Gamma_{ac}^s \frac{\delta p_s}{dt} \frac{dx^a}{dt} + p_s R_{cab}^s \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} = 0 \end{aligned} \tag{1.10}$$

$$\frac{\delta^2 p_c}{dt^2} + p_s R_{cab}^s \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} = 0$$

where  $\delta p_c = dp_c - \Gamma_{ac}^s p_s dx^a$ . After expressions (1.9) and (1.10) we have

**Theorem 2** Let  $C$  be a geodesic on cotangent bundle  $T^*M$  according to the  $g$ -lift  ${}^G \nabla^*$  of Riemannian connection  $\nabla$  on  $M$ . The geodesic  $C$  has equations

$$\frac{d^2 x^c}{dt^2} + \Gamma_{ab}^c \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} = 0,$$

$$\frac{\delta^2 p_c}{dt^2} + p_s R_{cab}^s \frac{dx^a}{dt} \frac{dx^b}{dt} = 0$$

according to the induced coordinates  $(x^c, p_c)$  on cotangent bundle  $T^*M$ .

### CONCLUSION

In this paper, The torsion tensor and geodesic are studied according to  $g$ -lift of Riemannian connection to the cotangent bundle  $T^*M$ . The torsion tensor components and geodesic equations are

obtained by using components of  $g$  – lift of Riemannian connection  $\nabla$  . So the torsion tensor and geodesic according to  $g$  – lift of Riemannian connection  $\nabla$  are determined on cotangent bundle  $T^*M$

## REFERENCES

- Cakan R, Akbulut K, Salimov A, 2016. Musical Isomorphisms and Problems of Lifts. Chinese Annals of Mathematics Series B, 37(3): 323-330.
- Cakan R, Kemer E, 2019. The  $g$ -lift of Affine Connection in the Cotangent Bundle. Punjab University Journal of Mathematics, 51(11): 53-62.
- Cengiz N, Salimov AA, 2002. Geodesics in the Tensor Bundle of Diagonal Lifts. Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics, 31: 1-11.
- Çayır H, 2019a. On Integrability Conditions, Operators and the Purity Conditions of the Sasakian Metric with respect to lifts of  $F_\lambda(7,1)$ –structure on the cotangent bundle. Turkish Journal of Mathematics, 43(1): 186-198.
- Çayır H, 2019b. Derivatives of Sasakian metric  $^s g$  on Cotangent Bundle. Communications Faculty Sciences University of Ankara Series A1-Mathematics and Statistics, 68(1): 751-761.
- Druta Romaniuc SL, 2012. Natural Diagonal Riemannian Almost Product and Para-Hermitian Cotangent Bundles. Czechoslovak Mathematical Journal, 62(4): 937-949.
- Kurek J, Mikulski WM, 2013. The Natural Operators Lifting Connections to Tensor Powers of the Cotangent Bundle. Miskolc Mathematical Notes, 14: 517-524.
- Mağden A, Salimov AA, 2004. Geodesics for Complete Lifts of Affine Connections in Tensor Bundles. Applied Mathematics and Computation, 151: 863-868.
- Salimov AA, Cakan R, 2017. Problems of  $g$  – lifts. Proceeding of the Institute of Mathematics and Mechanics, 43(1): 161-170.
- Mok KP, 1977. Metrics and Connections on the Cotangent Bundles. Kodai Mathematical Seminar Reports, 28: 226-238.
- Yano K, Ishihara S, 1973. Tangent and Cotangent Bundles. Marcel Dekker, New York.
- Yano K, Patterson EM, 1967. Vertical and Complete Lifts from a manifold to its Cotangent Bundle. Journal of the Mathematical Society of Japan, 19: 91-113.



## Complex-Clifford Tori and Special Complex Unitary Matrices

Hasan ES<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this paper, parallels of latitude and meridians of longitude in  $S_{\mathbb{C}}^3$  are identified via the special complex unitary matrices  $SU_{\mathbb{C}}(2)$ . It is also obtained that the third homology group of complex 2-sphere  $S_{\mathbb{C}}^2$  is equal to zero.

**Keywords:** Real quaternion algebra; complexified quaternion algebra; complex-clifford tori.

<sup>1</sup> Hasan ES (Orcid ID: 0000-0002-7732-8173), Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fenbilimleri Eğitimi Bölümü, Ankara, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hasan Es, e-mail: hasanes@gazi.edu.tr

Geliş tarihi / *Received:* 04-12-2019  
Kabul tarihi / *Accepted:* 18-01-2020

## INTRODUCTION

Unit real quaternions groups of  $S^3$  and unitary matrices  $SU(2)$  are isomorphic (Chevalley, 1946). Therefore, parallels of latitude and meridians of longitude in  $S^3$  can be given by the elements of  $SU(2)$ . Moreover, special orthogonal matrices  $SO(IR^3)$  correspond to  $S^3$ . Also,  $SO(IR^3)$  is isomorphic to 3-dimensional Euclidean projective space  $IR P^3$ . Third homology group of  $S^2$  equals to zero based on Hopf fibration (Toth, 1998).

In this paper, unit complexified quaternions  $S^3_{\mathbb{C}}$  are constructed by bicomplex numbers  $\mathbb{C}_2$ . Additionally, parallels of latitude and meridians of longitude in  $S^3_{\mathbb{C}}$  are determined based on special complex unitary matrices  $SU_{\mathbb{C}}(2)$ . Also, it is shown that special complex orthogonal matrices  $SO(\mathbb{C}^3)$  are isomorphic to 3-dimensional complex projective space  $\mathbb{C} P^3$  using Hopf fibration, it is revealed that third homology group of complex 2-sphere  $S^2_{\mathbb{C}}$  is zero.

In particular, some known relations about the concepts, which are mentioned above, for the real quaternions are found by assuming quaternion imaginary components of complexified quaternions' equal to zero.

## MATERIALS AND METHODS

### Real Quaternion Algebra

Real quaternion algebra  $\mathcal{H}$  is an associative, non-commutative division ring with basis elements  $1, i, j, k$  obeying the following multiplication rules (Hamilton, 1844):

$$i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1 \text{ and } ij = -ji = k, jk = -kj = i, ki = -ik = j.$$

Real quaternions are classically shown in the hypercomplex number forms with three imaginary components. This is  $q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k$  for a real quaternion  $q$  in Cartesian form, where  $q_0, q_1, q_2, q_3$  are real numbers. If  $q_0 = 0$  then  $q$  is regarded as pure real quaternion. Pure real quaternions form the 3-dimensional linear subspace  $\text{Im}\mathcal{H} = \{q_1i + q_2j + q_3k, q_1, q_2, q_3 \in IR\}$  of  $\mathcal{H}$ . The conjugate of  $q$  is  $\bar{q} = q_0 - q_1i - q_2j - q_3k$ . For  $q \in \text{Im}\mathcal{H}$ ,  $\bar{q}$  is equal to  $q$ .

A real quaternion  $q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k$  can be given in different forms. Three of them are shown below:

- 1)  $q = S(q) + V(q)$  where  $S(q) = q_0$  is the scalar part and  $V(q) = q_1i + q_2j + q_3k$  is the vector part of  $q$ . In this form  $\bar{q} = S(q) - V(q)$ .
- 2)  $q = a + \mu b$  where  $a = q_0, \mu = \frac{q_1i + q_2j + q_3k}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}}, b = \sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}$ . Thus form is called the complex form of  $q$ , and  $\bar{q} = a - \mu b$ .
- 3)  $q = \sqrt{N_q}(\cos\varphi + \hat{q}\sin\varphi)$ , where  $N_q = \|q\|^2 = q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2, \cos\varphi = q_0/\sqrt{N_q}, \sin\varphi = \sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}/\sqrt{N_q}, \hat{q} = (q_1i + q_2j + q_3k)/\sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}$ . The form is called the polar form, and  $\bar{q} = \sqrt{N_q}(\cos\varphi - \hat{q}\sin\varphi)$ .

Summation of the real quaternions  $q$  and  $p$  is  $q + p = (S(q) + S(p)) + (V(q) + V(p))$ . Multiplication a real quaternion  $q$  with a scalar  $\lambda$  is  $\lambda q = \lambda S(q) + \lambda V(q)$ . Multiplication of real quaternions  $q$  and  $p$  is

$$qp = S(q)S(p) - \langle V(q), V(p) \rangle + S(q)V(p) + S(p)V(q) + V(q) \wedge V(p),$$

where

$$\langle V(q), V(p) \rangle = q_1p_1 + q_2p_2 + q_3p_3,$$

and

$$V(q) \wedge V(p) = (q_2p_3 - q_3p_2)i + (q_1p_3 - q_3p_1)j + (q_1p_2 - q_2p_1)k.$$

Norm of  $q$  is  $N_q = \|q\| = q\bar{q} = \bar{q}q = q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2$ . If  $\|q\| = 1$ ,  $q$  is called unit. Modulus of  $q$  is  $|q| = \sqrt{\|q\|}$ . Multiplicative inverse of non-zero real quaternion is  $q^{-1} = \bar{q} / \|q\|$ .

Unit real 3-dimensional sphere  $S^3 = \{q \in \mathcal{H} : |q| = 1\} \subset \mathcal{H}$  constitutes a group under quaternion multiplication.

### Complexified Quaternion Algebra

A complexified quaternion is in the form  $Q = Q_0 + Q_1i + Q_2j + Q_3k$ , where  $i, j, k$  are exactly the same as in real quaternions' obeying multiplication rules ( $i, j, k$  are mutually vertical unit vectors obeying the rules of multiplication  $i^2 = j^2 = k^2 = -1$  and  $ij = -ji = k, jk = -kj = i, ki = -ik = j$ ) and  $Q_0, Q_1, Q_2, Q_3$  are complex numbers (Hamilton, 1853).  $Q_0, Q_1, Q_2$  and  $Q_3$  are in the form  $Q_0 = R(Q_0) + I i(Q_0), Q_1 = R(Q_1) + I i(Q_1), Q_2 = R(Q_2) + I i(Q_2), Q_3 = R(Q_3) + I i(Q_3)$ , where  $I$  is the complex imaginary operator distinct from  $i$ ,  $R(\cdot)$  is the real part and  $i(\cdot)$  is the imaginary part of complex number. Pure complexified quaternions form the 3-dimensional linear subspace  $\text{Im}\mathcal{H}_\mathbb{C} = \{Q_1i + Q_2j + Q_3k, Q_1, Q_2, Q_3 \in \mathbb{C}\}$  of  $\mathcal{H}_\mathbb{C}$  spanned by  $\{i, j, k\}$ . Conjugate of  $Q = Q_0 + Q_1i + Q_2j + Q_3k$  is  $\bar{Q} = Q_0 - Q_1i - Q_2j - Q_3k$ . If  $Q \in \text{Im}\mathcal{H}_\mathbb{C}$ ,  $\bar{Q}$  is equal to  $-Q$ .

Different forms can be used in order to represent a complexified quaternion (Tait, 1890; Bekar&Yaylı, 2013). Four forms are given below:

1)  $Q = R(Q) + I i(Q) = (a + \mu b) + (c + \nu d)I$ , where  $R(Q) = a + \mu b$  and  $i(Q) = c + \nu d$  are real quaternions;  $\mu, \nu$  are unit pure real quaternions,  $\mu^2 = \nu^2 = I^2 = -1$  and  $a, b, c, d \in IR$ . Conjugate of  $Q$  is  $\bar{Q} = \overline{R(Q)} + I\overline{i(Q)}$ .

2)  $Q = A + \delta B$ , where  $A = Q_0, \delta = \frac{Q_1i+Q_2j+Q_3k}{\sqrt{Q_1^2+Q_2^2+Q_3^2}}, B = \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2}$ . This form is called the complex form, and  $\bar{Q} = A - \delta B$ .

3)  $Q = S(Q) + V(Q)$ , where  $S(Q) = Q_0$  is the scalar part and  $V(Q) = Q_1i + Q_2j + Q_3k$  is vector part, and  $\bar{Q} = S(Q) - V(Q)$ .

4)  $Q = \sqrt{N_Q}(\cos\varphi + \hat{Q}\sin\varphi)$ , where  $N_Q = \|Q\| = Q_0^2 + Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2, \varphi \in \mathbb{C}, \cos\varphi = Q_0/\sqrt{N_Q}, \sin\varphi = \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2}/\sqrt{N_Q}$  and  $\hat{Q} = (Q_1i + Q_2j + Q_3k)/\sqrt{Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2}$ .

This form is called the polar form, and  $\bar{Q} = \sqrt{N_Q}(\cos\varphi - \hat{Q}\sin\varphi)$

$$S(Q) = a + cI = A = Q_0 = \sqrt{N_Q} \cos\varphi,$$

$$V(Q) = \mu b + \nu dI = \delta B = \hat{Q}B = \sqrt{N_Q} \hat{Q} \sin\varphi,$$

where  $B = \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2} = \sqrt{N_Q} \sin\varphi, \delta = \hat{Q} = \frac{Q_1i+Q_2j+Q_3k}{B}$  for  $B \neq 0$ .

Summation of the complexified quaternions  $Q$  and  $P$  is  $Q + P = (S(Q) + S(P)) + (V(Q) + V(P))$ . Multiplication a complexified quaternion  $Q$  with a scalar  $\lambda$  is  $\lambda Q = \lambda S(Q) + \lambda V(Q)$ . Multiplication of complexified quaternion  $Q$  and  $P$  is

$$QP = S(Q)S(P) - \langle V(Q), V(P) \rangle + S(Q)V(P) + S(P)V(Q) + V(Q)\wedge V(P),$$

Where  $\langle V(Q), V(P) \rangle = Q_1P_1 + Q_2P_2 + Q_3P_3, V(Q)\wedge V(P) = (Q_2P_3 - Q_3P_2)i - (Q_1P_3 - Q_3P_1)j + (Q_1P_2 - Q_2P_1)k$ .

The norm of a complexified quaternion  $Q = Q_0 + Q_1\mathbf{i} + Q_2\mathbf{j} + Q_3\mathbf{k}$  is  $N_Q = \|Q\| = Q\bar{Q} = \bar{Q}Q = Q_0^2 + Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2 \in \mathbb{C}$ . If  $\|Q\| = 1$ ,  $Q$  is a unit.  $|Q| = \sqrt{\|Q\|} = \sqrt{N_Q}$ . Multiplicative inverse of  $Q$  is  $Q^{-1} = \bar{Q} / \|Q\|$ .

The inverse of a non-zero complexified quaternion  $Q = R(Q) + I\mathfrak{i}(Q)$  is defined only when  $\|R(Q)\| \neq \|\mathfrak{i}(Q)\|$  (i.e.  $R(Q)\overline{R(Q)} \neq \mathfrak{i}(Q)\overline{\mathfrak{i}(Q)}$  and  $R(Q)\overline{\mathfrak{i}(Q)} \neq \mathfrak{i}(Q)\overline{R(Q)}$ ). Since each non-zero complexified quaternion has an inverse, it significantly differs from real quaternions, Unit complex 3-dimensional sphere  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3 = \{Q \in \text{Im}\mathcal{H}_{\mathbb{C}} : |Q| = 1\} \subset \text{Im}\mathcal{H}_{\mathbb{C}}$  constitutes a group under quaternion multiplication.

Any complexified quaternion  $Q = Q_0 + Q_1\mathbf{i} + Q_2\mathbf{j} + Q_3\mathbf{k}$  can be written as  $Q = (Q_0 + Q_1\mathbf{i}) + (Q_2 + Q_3\mathbf{i})\mathbf{j} = T + S\mathbf{j}$ . Thus, the vector space  $\mathcal{H}_{\mathbb{C}}$  onto  $\mathbb{C}_2$  is 2-dimensional, where  $T = Q_0 + Q_1\mathbf{i}$ ,  $S = Q_2 + Q_3\mathbf{i}$  satisfying  $Li = iL$ .

Right multiplication by  $Q = T + S\mathbf{j}$  is equal to left multiplication by the matrix

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} T & -\bar{S} \\ S & \bar{T} \end{bmatrix}$$

If we take  $Q$  as unit (i.e. restricting complexified quaternion to unit complex 3-sphere  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$ ) we get  $\|Q\| = \|S\| + \|T\| = 1$ , that means  $\mathbf{A}$  is a unique complex unitary matrix. These matrices are composed of the group of unique complex unitary  $2 \times 2$  matrices  $\mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)$ .

$\psi: \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3 \rightarrow \mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)$  is one-to-one and onto not quite an isomorphism. However, it satisfies

$$\psi(QP) = \psi(P)\psi(Q) \text{ for } P \in \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$$

## RESULTS AND DISCUSSION

### Parallels of Latitude and Meridians of Longitude on $\mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)$

Corresponding  $\mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)$  to  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$  helps us to utilize spherical concepts on  $\mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)$ . Let  $Q = Q_0 + Q_1\mathbf{i} + Q_2\mathbf{j} + Q_3\mathbf{k} = (Q_0 + Q_1\mathbf{i}) + (Q_2 + Q_3\mathbf{i})\mathbf{j} = T + S\mathbf{j}$  be a complexified quaternion, then

$$\mathbf{A}(T, S) = \begin{bmatrix} T & -\bar{S} \\ S & \bar{T} \end{bmatrix}, |T|^2 + |S|^2 = 1,$$

The characteristic polynomial for  $\mathbf{A}(T, S)$  is

$$\begin{aligned} |\mathbf{A}(T, S) - tI| &= (T - t)(\bar{T} - t) + S\bar{S} \\ &= t^2 - (T + \bar{T})t + 1 \\ &= t^2 - 2R(T)t + 1. \end{aligned}$$

As for fixed  $Q_0 \in [-1, +1]$ , the  $R(T) = Q_0 \in \mathbb{C}$  ranges from  $-1$  to  $+1$ , we accept  $\{\mathbf{A}(T, S) : R(T) = Q_0, Q_0 \in \mathbb{C}\}$  the parallel of latitude at  $Q_0$ . It is seen that when their characteristic polynomials are the same, two unique complex unitary matrices take place on the identical parallel of latitude. The latitude parallels that correspond to  $Q_0 = 1$  and  $Q_0 = -1$  are the sole-point sets  $\{I\}$  and  $\{-I\}$ , corresponding, respectively, to north and south poles. For  $-1 < Q_0 < 1$ , the parallel of latitude at  $Q_0$  is topologically a 2-complex sphere that sits in  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$ . This is obvious by calculating

$$|T|^2 + |S|^2 = 1, \text{ and } R(T) = Q_0$$

in complex coordinates and geometrically as well, because the parallel of latitude at  $Q_0$  is equivalent to the slice cut out from  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$  by the 3-dimensional complex space defined by  $R(T) = Q_0$  in  $\mathbb{C}_2^2$ . Because  $R(T) = \frac{1}{2} \text{trace } \mathbf{A}(T, S)$ , the equator  $Q_0 = 0$  represent to traceless matrices. The longitude meridians are gigantic circles which go throughout the poles. One significant longitude meridian is given by the diagonal matrices in  $\mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)$ . For a diagonal  $\mathbf{A}(T, S)$  we have  $Q_0 = 0$ , thus  $|T|^2 = 1$ . Letting  $T = e^{i\varphi}$ ,

where  $i$  is the complex imaginary operator of bicomplex number  $T$ , a diagonal matrix can be shown as follows:

$$\begin{bmatrix} e^{i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi} \end{bmatrix} \in \mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2), \quad \varphi \in \mathbb{C}$$

These longitude meridians cut the equator at

$$\begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix}$$

and its negative.

**Remark.** The conjugacy element of  $\mathbf{A} \in \mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)$  is the set  $\{\mathbf{CAC}^{-1} : \mathbf{C} \in \mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)\}$ .

Because  $Tr(\mathbf{CAC}^{-1}) = Tr\mathbf{A}$ , a parallel of latitude contains conjugacy component. It is easy to show that the opposite is sound as well, hence the parallels of latitude are absolutely the conjugacy elements of matrices in  $\mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)$ .

The depiction of  $\mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2) = \mathbf{S}_{\mathbb{C}}^3$  according to the parallels of latitude does not offer new things concerning the geometry of  $\mathbf{S}_{\mathbb{C}}^3$ . Therefore, the identical geometric picture is also sound in the which has lower number of dimension of  $\mathbf{S}_{\mathbb{C}}^2$ .

### Complex-Clifford Tori

The unit complex 3-sphere  $\mathbf{S}_{\mathbb{C}}^3$  can be parameterize by two bicomplex variables  $(T, S)$  which satisfy  $|T|^2 + |S|^2 = 1$ . It should be noted that  $T$  runs on the first factor and  $S$  on the second one of  $\mathbb{C}_2^2 = \mathbb{C}_2 \times \mathbb{C}_2$ . Let us take the function

$$h: \mathbf{S}_{\mathbb{C}}^3 \rightarrow \mathbb{C}, \quad h(T, S) = |T|^2 - |S|^2, (T, S) \in \mathbf{S}_{\mathbb{C}}^3.$$

Since  $|T|^2 + |S|^2 = 1$ , we have  $-1 \leq h \leq 1$ . We aim to envision the level sets

$$C_{Q_0} = \{(T, S) \in \mathbf{S}_{\mathbb{C}}^3 : h(T, S) = Q_0\}, \quad -1 < Q_0 < 1.$$

We have  $(T, S) \in C_{Q_0}$  if  $|T|^2 - |S|^2 = Q_0$ , and since  $|T|^2 + |S|^2 = 1$ , we get and, since  $|T|^2 + |S|^2 = 1$ , adding and subtracting yields

$$|T|^2 = \frac{1 + Q_0}{2}, \quad |S|^2 = \frac{1 - Q_0}{2}.$$

For  $Q_0 = 1$ . It is obtained  $|T| = 1, S = 0$ .  $C_1$  is the unit circle taking place in the first factor of  $\mathbb{C}_2^2 = \mathbb{C}_2 \times \mathbb{C}_2$ . Similar to this,  $C_{-1}$  is the unit circle taking place in the second factor of  $\mathbb{C}_2^2 = \mathbb{C}_2 \times \mathbb{C}_2$ . Especially,  $C_1$  and  $C_{-1}$  are vertical. When we assume  $-1 < Q_0 < 1$ , we understand that the right-hand parts of the equations above are positive. Those parts are uncoupled, which means that the first refers to a circle about the origin with radius  $\sqrt{(1 + Q_0)/2}$  in the first factor of  $\mathbb{C}_2^2$  and the second refers to a resembling circle with  $\sqrt{(1 - Q_0)/2}$  radius in the second factor of  $\mathbb{C}_2^2$ . Consequently,

$$C_{Q_0} = \left\{ (T, S) \in \mathbf{S}_{\mathbb{C}}^2 : |T|^2 = \frac{1+Q_0}{2}, \quad |S|^2 = \frac{1-Q_0}{2} \right\}$$

is the the complexified quaternion obtained the Cartesian product of two complex circles - a complex torus. Apart from  $C_{\mp 1}$ , the  $C_{Q_0}, -1 < Q_0 < 1$  decompose  $\mathbf{S}_{\mathbb{C}}^3$ . Visually it can be interpreted as: Imagine ourselves in  $\mathbf{S}_{\mathbb{C}}^3$  motion along the gigantic circle  $C_{-1} = \{(0, e^{i\varphi}) : \varphi \in \mathbb{C}\}$ . The direction that we are moving is seen at each point. We realize that we are surrounded by a 3-dimensional complex space as we are in  $\mathbf{S}_{\mathbb{C}}^3$ . When we go around  $C_{-1}$  and drag the complex circle along, in addition to keeping it vertical to our path, it will sweep a complex-Clifford torus. If we increase the radius of the circle which we transport, we take fatter tori. At the other marginal value, which is  $Q_0 = 1$ , the tori decrease to  $C_1$ .

If the quaternion imaginary parts (i.e.  $i(Q)$  for  $Q = R(Q) + I i(Q) \in \mathcal{H}_{\mathbb{C}}$ ) of unit complexified quaternions and unit complex numbers are assumed to be zero, we get  $\mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2) = \mathbf{S}^3$ . So,  $C_{Q_0}$  is a torus

obtained by the the cartesian product of two circles. In this declaration, tori  $C_{Q_0}$  are called Clifford tori, where  $Q_0 \in [-1, 1]$  (Ata&Yaylı, 2009). In the example given below, Flat torus in  $\mathcal{S}^3$ , will be given which is one of the most amazing surfaces in 4-dimensional space (Fig. 1).

**Example.** The flat torus is formed by

$$(a, b) \rightarrow (\cos(a + b), \sin(a + b), \cos(a - b), \sin(a - b)),$$

where  $0 \leq a \leq 2\pi, 0 \leq b \leq 2\pi$ . Summing these four coordinates' squares equals to 1, thus that the flat torus is entirely comprised in  $\mathcal{S}^3$ . This torus is overlaid by circles, and projecting stereographically from the pole  $(0, 0, 0, 1)$  on the 3-sphere  $\mathcal{S}^3$  shows that the image in  $\mathcal{S}^3$  is a flat torus of revolution overlaid by circles and every circle goes around the torus once in each direction. Any two circles among them are linked in that a disc limited by any of them is cut precisely once by another one (Hamilton, 1853).

If we remove the middle complex flat torus  $C_0$  from  $\mathcal{S}^3_{\mathbb{C}}$ , it is seen that  $\mathcal{S}^3_{\mathbb{C}}$  is divided into the discrete union of two solid tori. Therefore, it is possible to note that the  $\mathcal{S}^3_{\mathbb{C}}$  is got from two solid tori by pasting them together with their boundaries.

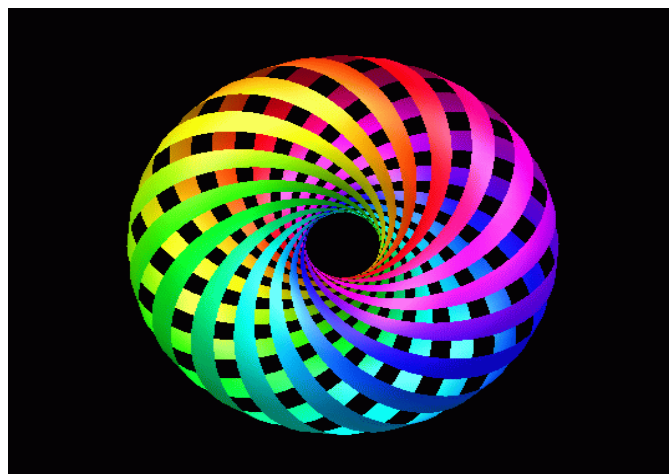
Imagine  $\mathcal{S}^1_{\mathbb{C}} = \{e^{i\varphi} : \varphi \in \mathbb{C}\} \subset \mathbb{C}_2$  acting on  $\mathcal{S}^3_{\mathbb{C}}$  by the 4-complex dimensional complex rotation  $e^{i\varphi}(T, S) \rightarrow (e^{i\varphi}T, e^{i\varphi}S)$  (this refers to left complex quaternionic multiplication of unit complexified quaternion by  $e^{i\varphi} \in \mathcal{S}^1_{\mathbb{C}}$ ). Each orbit represents a gigantic complex circle and each one is comprised in a Complex-Clifford tori. Actually, the orbit

$$\mathcal{S}^1_{\mathbb{C}}(T_0, S_0) = \{(e^{i\varphi}T_0, e^{i\varphi}S_0) : \varphi \in \mathbb{C}\}$$

is the intersection of  $\mathcal{S}^3_{\mathbb{C}}$  with the 2-complex dimensional linear subspaces in  $\mathbb{C}^2_2$  satisfying  $TS_0 - ST_0 = 0$ . As

$$\begin{aligned} h(e^{i\varphi}T, e^{i\varphi}S) &= |e^{i\varphi}T|^2 - |e^{i\varphi}S|^2 \\ &= |T|^2 - |S|^2 \\ &= h(T, S), \end{aligned}$$

the second statement also follows.



**Figure.1.** Flat torus



**Theorem.** The groups  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3/\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^1$  and  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$  are homeomorphic.

**Proof.** The way to associate an orbit  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^1(T_0, S_0) = \{(e^{i\varphi}T_0, e^{i\varphi}S_0) : \varphi \in \mathbb{C}\}$ , a unique point on  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^2$  is to identify the projection mapping  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3 \rightarrow \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3/\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^1$ , where  $|T_0|^2 + |S_0|^2 = 1$ . Hopf fibration is a mapping

$$F: \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3 \rightarrow \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^2$$

defined by

$$F(T, S) = (|T|^2 - |S|^2, 2T\bar{S}) \in \mathbb{C} \times \mathbb{C}_2 = \mathbb{C}^3.$$

Since

$$|F(T, S)|^2 = (|T|^2 - |S|^2)^2 + 4|T|^2|S|^2 = (|T|^2 + |S|^2)^2 = 1$$

if  $(T, S) \in \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$ . Secondly,  $F$  is constant under the action of  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^1$ , because

$$\begin{aligned} F(e^{i\varphi}T, e^{i\varphi}S) &= (|e^{i\varphi}T|^2 - |e^{i\varphi}S|^2, 2e^{i\varphi}S) \\ &= (|T|^2 - |S|^2, 2T\bar{S}) \\ &= F(T, S). \end{aligned}$$

Therefore,  $F$  maps every orbit of  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^1$  in  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$  into a sole complex point. In order to reveal that  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3/\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^1 = \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$ , it is necessary to demonstrate the fact that the orbits represent the inverse images of complex points of  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^2$ . That means, we need to whenever  $F(T_1, S_1) = F(T_2, S_2)$ , the points  $(T_1, S_1)$  and  $(T_2, S_2)$ , are in the same orbit under  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^1$ . Since Hopf fibration images which is translated into

$$|T_1|^2 - |S_1|^2 = |T_2|^2 - |S_2|^2 \quad \text{and} \quad T_1\bar{S}_1 = T_2\bar{S}_2,$$

the first equality shows that  $(T_1, S_1)$  and  $(T_2, S_2)$  are on the identical Complex-Clifford torus  $\mathcal{C}_{Q_0}$ . Therefore we get

$$|T_1|^2 = |T|^2 = \frac{1 + Q_0}{2}, \quad |S_1|^2 = |S_2|^2 = \frac{1 - Q_0}{2}.$$

Taking  $T_2 = e^{i\varphi}T_1$  and  $S_2 = e^{i\beta}S_1$ , we get

$$T_1\bar{S}_1 = e^{i(\varphi-\beta)}T_1\bar{S}_1,$$

Thus (excluding the trivial cases when  $T_1 = 0$  or  $S_1 = 0$ , which might be handled separately)

$$e^{i(\varphi-\beta)} = 1$$

follows. Based on the periodicity feature of the complex exponential function,  $\varphi, \beta$  are the same. Thus,  $S_2 = e^{i\beta}S_1$ .  $\square$

Looking at two orbits of the action of  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^1$  on  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$  (on the identical complex-Clifford torus), reveals that they are “joined” in  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$ . This shows that the Hopf fibration  $F: \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3 \rightarrow \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^2$  can not be distorted constantly throughout maps into a ceaseless map  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3 \rightarrow \mathcal{S}_{\mathbb{C}}^2$  which transmit  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$  to a sole complex point. That means that  $F$  is homotopically nontrivial.

### CONCLUSION

Spherical concepts like parallels of latitude and meridians of longitude on  $\mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)$  are pointed out by utilizing the one-to-one comparable segment of  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$  and  $\mathbf{SU}_{\mathbb{C}}(2)$ . Homology group of complex 2-sphere  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^2$  is zero with respect to Hopf fibration, it is revealed that the third homology group  $\mathcal{S}_{\mathbb{C}}^3$  also becomes zero when we use Hopf fibration. Flat torus in  $\mathcal{S}^3$  is given as an example for Complex-Clifford tori. To do this, quaternion imaginary parts taken of unit complexified quaternion and unit complex numbers are accepted as zero.

**ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors would like to thank referees for their careful reading and their valuable suggestions and comments that helped us to improve the presentation of this paper.

**REFERENCES**

- Ata E, Yayli Y, 2009. Dual quaternions and dual projective spaces. *Chaos, Solitons & Fractals*, 40(3), 1255-1263.
- Bekar M, Yayli Y, 2013. Involutions of complexified quaternions and split quaternions. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 23(2), 283-299.
- Chevalley C, 1946. *Theory of Lie groups* Princeton Univ. Press, Princeton, NJ-USA.
- Hamilton W R, 1844. On a new species of imaginary quantities connected with a theory of quaternions. In *Proceedings of the Royal Irish Academy* (Vol. 2, No. 424-434, pp. 4-1).
- Hamilton W R, 1853. Chapter VI in: *Lectures on Quaternions*. Hodges and Smith, Dublin, Available online at Cornell University Library: <http://historical.library.cornell.edu/math/>. (Date of access: 16 June 2019).
- Tait P G, 1890. *An elementary treatise on quaternions*. University Press, Michigan-USA.
- Toth G, 1998. *Glimpses of algebra and geometry*. Springer Science & Business Media, NY-USA.

## Bazı Meyve Ağaçlarının Diri ve Öz Odunlarının Çürüklük Mantarlarına Karşı Anti-fungal Dayanımlarının Belirlenmesi

Elif TOPALOĞLU<sup>1\*</sup>, Derya USTAÖMER<sup>2</sup>, Sibel YILDIZ<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada hırnık (*Diospyros lotus* L.), yenidünya (*Eriobotrya japonica* Lindl.) ve zeytin (*Olea europaea* L.) ağaçlarının diri ve öz odunlarının anti-fungal dayanım özellikleri belirlenmiştir. Anti-fungal test, EN 113 test standardında belirtildiği üzere esmer çürüklük mantarı *Coniophora puteana* ve beyaz çürüklük mantarı *Trametes versicolor* kullanılarak yapılmıştır. En yüksek ağırlık kaybı *Coniophora puteana* mantarı ile muamele edilen hırnık diri odunu örneklerinde gözlenmiştir (%12.04). Her iki mantar türü denemesinde de en dayanıksız tür hırnık olmuştur. *C. puteana* mantarına karşı en dayanıklı ağaç odunu yenidünya öz odunu, *T. versicolor* mantarına karşı ise zeytin diri odunu olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonunda meyve ağacı odunlarının test edilen mantarlara karşı doğal dayanımları hakkında bilgiler edinilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Anti-fungal, *Diospyros lotus*, *Eriobotrya japonica*, *Olea europaea*, öz odun

## Determination of Anti-fungal Resistance of Sapwood and Heartwood of Some Fruit Wood Species Against Rot Fungi

**ABSTRACT:** In this study, the anti-fungal resistance properties of sapwood and heartwood of *Diospyros lotus* L., *Eriobotrya japonica* Lindl. and *Olea europaea* L. wood were determined. As described in the EN 113 test standard, the anti-fungal test was carried out using and brown rot fungus; *Coniophora puteana* and white rot fungus; *Trametes versicolor*. The highest weight loss was observed in the sapwood samples of *Diospyros lotus* treated with *Coniophora puteana* fungus (12.04%). In both types of fungus species, the most unresistance wood species was *Diospyros lotus*. The most resistant tree wood against *C. puteana* fungus was determined as *Eriobotrya japonica* heartwood and *T. versicolor* fungus as *Olea .europaea* sapwood. At the end of the study, the knowledge about the natural resistance of the fruit wood against the tested mushrooms has been obtained.

**Keywords:** Anti-fungal, *Diospyros lotus*, *Eriobotrya japonica*, *Olea europaea*, heartwood

<sup>1</sup> Elif TOPALOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-4736-8702), Giresun Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, Giresun, Türkiye

<sup>2</sup> Derya USTAÖMER (Orcid ID: 0000-0003-0102-818X), Sibel YILDIZ (Orcid ID: 0000-0001-8448-4628), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Elif TOPALOĞLU, e-mail: elif.topaloglu@giresun.edu.tr

## GİRİŞ

Çeşitli ağaç odunları, var oluştan bu yana insan hayatının her evresinde birçok amaç için kullanılmıştır. Estetik görünüşü ve sıcak bir malzeme olmasının yanı sıra düşük özgül ağırlığına oranla yüksek mekanik özellikler göstermesi, vida-çivi tutması dolayısıyla rahat şekil verilebilmesi odunun avantajlarından sadece bazılarıdır. Sahip olduğu bu üstün nitelikler sayesinde ahşap malzemenin binlerce kullanım alanı bulunmaktadır (Bozkurt ve Göker, 1996). Yenilenebilen tek kaynak olan ağaçlar karbon salınımının azaltılmasında da önemli rol oynamaktadır. Bundan dolayı beton ve çelik gibi üretimleri esnasında karbon salınımını artıran malzemeler karşısında avantajlı duruma gelmektedir (Townsend ve Wagner, 2002; Koca ve ark., 2014). Tüm bu avantajlarının yanı sıra ahşap malzeme biyotik ve abiyotik faktörlerden etkilenebilen bir malzemedir (Yalınkılıç, 1992). Dolayısıyla bulunduğu ortamdaki kullanım yeri koşullarına dayanıklı olması beklenmektedir. Bunun için eskiden beri doğal dayanımı yüksek iroko ve green wood gibi tropikal sert ağaç odunlarının kullanıldığı fakat ekvatorial yağmur ormanlarının giderek azalmasıyla bu ağaç türlerinin de azalış gösterdiği bildirilmiştir (Suttie ve Thompson, 2001; Tomak ve Yıldız, 2010). Bu nedenle doğal dayanımı yüksek ağaç türlerinin belirlenmesi ve bunların sürdürülebilir hale getirilmesi hayli önem taşımaktadır.

Dünya nüfusu hızla çoğalmaktadır ve gelişen teknoloji ile birlikte ahşabın kullanım alanları da farklılaşmakta, oduna olan talep giderek artmaktadır. İnsanların sınırsız olan ihtiyaçlarını kıt kaynaklar ile karşılama zorunluluğu ağaç/odun hammaddesini daha iyi tanımayı ve daha verimli kullanmayı zorunlu hale getirmektedir (Budakçı ve Karal, 2017; Sevindik ve ark., 2017; Mohammed ve ark., 2019). Dolayısıyla meyve ağaçları da dâhil olmak üzere ülkemizde yetişen tüm ağaçların fiziksel, mekanik ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi onlara uygun kullanım yeri kazandırmak bakımından önem kazanmaktadır.

Türkiye’de 12.000 civarında bitki taksonu (tür, alt tür ve varyete) bulunduğu belirtilmiştir (Günel, 2013). Türkiye’deki meyvelerin sıcaklık isteklerine göre yapılan sınıflandırmada Trabzon hurması, yenidoğru ve zeytinin subtropikal iklim meyveleri olduğu belirtilmiştir (Durmuş ve Yiğit, 2003). *D. lotus* türü, *Ebenaceae* familyası içerisinde yer almaktadır. Kışın yaprağını döken ve 10-15 m’ye kadar boy yapabilen bir ağaçtır (Merev, 2003; Mamıkoğlu, 2017). Bu tür, bazı kaynaklarda “küçük meyveli Trabzon hurması” ve “kara hurma” olarak isimlendirilmiş olmasına rağmen Türkiye bitkileri listesinde *D. lotus* türünün Türkçe karşılığı “hırnık” olarak belirtilmiştir. Bu tür, Türkiye’de Güney Marmara bölümü, Karadeniz Bölgesi, Yukarı Fırat bölümü ve Adana bölümünde yayılış göstermektedir (Güner ve ark., 2012). *O. europaea* türü, *Oleaceae* familyası içerisinde yer almaktadır. Türkiye’de Güney Marmara bölümü kıyılarında, Ege bölgesi kıyılarındaki vadi ve ovalarda ve Akdeniz kıyı şeridindeki alanlarda en geniş yayılış alanına sahiptir. Ayrıca bu tür, Güneydoğu Anadolu Bölgesinin güney kesimlerinde, Karadeniz kıyıları ile Yusufeli’de de yetiştirilmektedir (Durmuş ve Yiğit, 2003). *E. japonica* türü, *Rosaceae* familyası içerisinde yer almaktadır. Türkiye’de Akdeniz kıyı şeridinde meyve üretimi için yetiştirilmektedir (Mamıkoğlu, 2017).

Türkiye İstatistik Kurumu’nun 2018 yılı verilerine göre Türkiye’deki toplam meyve veren zeytin ağacı sayısı 151.069.000 adet, toplam meyve veren yenidoğru ağacı sayısı ise 263 bin adettir (Anonim, 2019). Meyve üretimi açısından değerli olan bu ağaç türlerinin özellikle hizmet ömrünü tamamladıktan sonra başka hangi alanlarda kullanılabileceklerinin bilinmesi önemlidir. Nitekim Topaloğlu ve ark. (2019) zeytin, yenidoğru ve hırnık meyve ağaçları gövde odunlarının anatomik ve lif özelliklerini belirleyerek zeytin ağacı gövde odununun morfolojik özellikleri bakımından kâğıt üretimi için değerlendirilebileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Bu çalışmada hırnik, yenedünya ve zeytin ağaçlarının öz ve diri odunlarının biyolojik dayanımları ele alınmış ve bunun için söz konusu ağaçların mantar çürüklük performansları ilgili standart gereğince araştırılmıştır. Böylece doğada bulunan bazı agresif mantarlara karşı her üç meyve ağacı odunlarının doğal dayanımları hakkında fikir sahibi olunmuştur.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Örnek Temini ve Hazırlığı

Bu çalışma için seçilen meyve ağaçları; hırnik (*D. lotus*), yenedünya (*E. japonica.*) ve zeytin (*O. europaea*) ağaçlarıdır. Hırnik ve zeytin ağaçları Artvin ili Yusufeli ilçesinden, yenedünya ağacı Trabzon ili Arsin ilçesinden temin edilmiştir. Deney numunesi olarak hastalık içermeyen ve normal dallanma gösteren düzgün gövdeli ağaçlar seçilmiştir. Ağaçlar kesildikten sonra tomruklar bir süre doğal ortamda kurutulmuştur. Daha sonra her bir tomruk, öz odun ve diri odunu ayrı olacak şekilde biçilerek keresteler elde edilmiştir. Elde edilen kerestelerden mantar çürüklük testi için kullanılan 1×1×1 cm boyutlarında odun örnekleri kesilmiştir. Bu odun örnekleri, %12 nem içeriğine ulaşmıca kadar 20°C sıcaklık ve %65 bağıl nemde iklimlendirme odasında bekletilmiştir.

### Anti-fungal Test

Anti-fungal test, EN 113 (2006) çürüklük testi modifiye edilerek K.T.Ü. Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mikoloji laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bunun için test edilen ağaçların odunları öz odun ve diri odun olarak ayrılmış ve her örnek 1×1×1 cm<sup>3</sup>'lük küp boyutuna getirilmiştir. Anti-fungal test için esmer çürüklük mantarı *Coniophora puteana* (Schumach.) P. Karst. ve beyaz çürüklük mantarı *Trametes versicolor* (L.) Lloyd kullanılmıştır. Deney öncesi örnekler 103±2°C'de değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiş ve tam kuru ağırlıkları ( $D_0$ ) belirlenmiştir. Çürüklük testi her örnek için 20 tekrarlı olmak üzere agar ortamında uygulanmıştır. 1 lt saf suya 48 g malt ekstrakt-agar konularak hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcıda 5 dakika karıştırılmıştır. Sterilizasyon için ağızları alüminyum folyo ile kapatılmış 1'er litrelik erlenmayerler 121°C'deki bir otoklavda 30 dakika bekletilmiş ve süre sonunda otoklavdan çıkarılarak UV ışığı altındaki steril kabinde soğumaya bırakılmıştır. Agar çözeltisinin dökme kıvamına gelmesiyle her bir steril plastik petri kabına bir miktar agar çözeltisi aktarılmış ve donmaları sağlanmıştır. Daha sonra petrilere ilgili mantar miselleri aşılanmıştır. Misellerin ortamı iyice sarması için, petri kapları 20°C sıcaklık ve %65 bağıl nem koşullarındaki iklimlendirme dolabında bir hafta süreyle bekletilmiştir. Daha sonra sterilize edilen odun örnekleri her bir petriye aynı örnekten 4 tane olacak şekilde steril maşa yardımıyla yerleştirilmiştir. Örnekler, 16 hafta boyunca 20°C sıcaklık ve %65 bağıl nem ortamının sağlandığı klima dolabında mantar saldırısına maruz bırakılmıştır. Süre sonunda örneklerin, deney sonrasındaki tam kuru ağırlıkları ( $D_s$ ) belirlenerek ağırlık kayıpları (%) aşağıdaki Eşitlik 1. yardımıyla hesaplanmış ve biyolojik dayanım özellikleri değerlendirilmiştir.

$$\text{Ağırlık Kaybı (\%)} = \frac{D_0 - D_s}{D_0} \times 100 \quad (1)$$

$D_0$  : Deney öncesi ağırlık (gr)

$D_s$ : Deney sonrası ağırlık (gr)

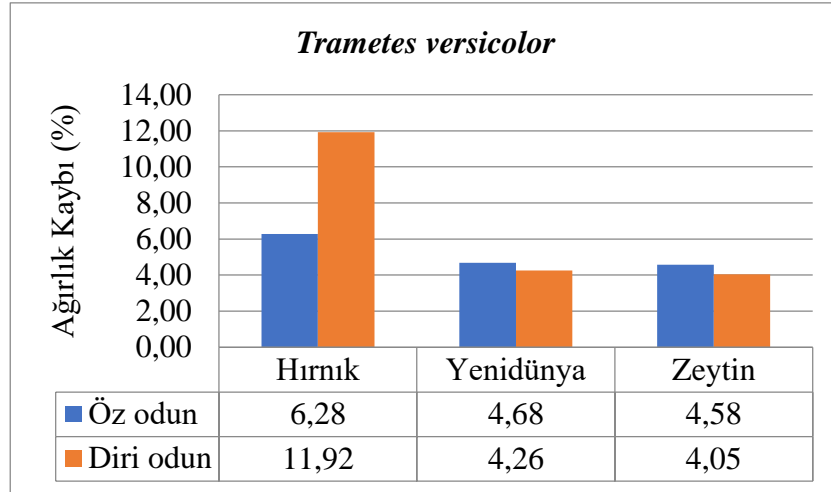
### İstatistiksel Hesaplamalar

Anti-fungal test, öz odun ve diri odun için ayrı ayrı olmak üzere 20 tekrarlı yapılmıştır. Tüm deney sonucunda her bir örnek için ortalama değer ve standart sapma hesaplanmıştır. Analiz sonuçları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı basit varyans analizi ile belirlenmiştir. Analiz

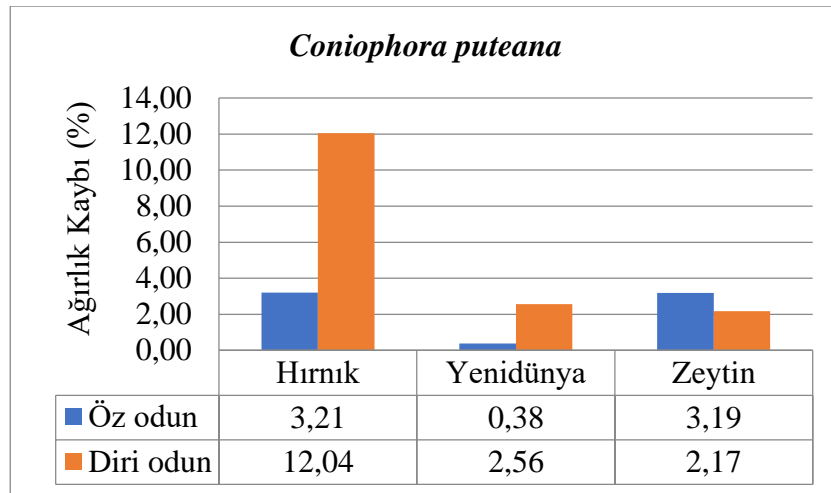
sonuçlarının ortalama değerleri “Duncan” homojenlik grupları ile karşılaştırılmıştır. Bütün istatistiksel hesaplamalar SPSS 23.0 programı kullanılarak yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Test edilen ağaçların öz ve diri odunlarının *T. versicolor* ve *C. puteana* mantarlarına maruz bırakıldıktan sonraki ağırlık kayıpları (%) sırasıyla Şekil 1 ve 2’de verilmiştir.



Şekil 1. *Trametes versicolor* mantarının çalışılan ağaçların diri ve öz odunlarında yaptığı ağırlık kaybı



Şekil 2. *Coniophora puteana* mantarının çalışılan ağaçların diri ve öz odunlarında yaptığı ağırlık kaybı

Beyaz çürüklük mantarı *T. versicolor* mantar maruziyeti sonrası örneklerde oluşan ağırlık kayıplarına bakıldığı zaman (Şekil 1), en fazla ağırlık kaybının % 11.92 ile hırnık diri odununda olduğu görülmektedir. Hırnık öz odunundaki ağırlık kaybının ise diri oduna kıyasla neredeyse yarısı kadar (% 6.28) olduğu tespit edilmiştir. Yenidünya ve zeytin ağaçlarının öz ve diri odunlarının ağırlık kayıpları birbirine yakın bulunmakla birlikte bu iki ağaç türünün *T. versicolor* mantarına karşı en dayanıklı ağaçlar olduğu söylenebilir. Yenidünya ve zeytin ağacı odun örneklerinde, hırnıkta olduğu gibi belirgin bir öz odunu dayanım farkı gözlenmemiş hatta öz odun örneklerindeki ağırlık kaybı, diri odun örneklerinden az da olsa yüksek bulunmuştur. Bu sonuç, meyve ağaçlarının öz odunlarındaki fenolik yapının diğer ağaç türü odunlarından daha farklı bir kompozisyona sahip olduğunu düşündürmektedir. Yapılacak birtakım kimyasal analizlerden sonra konuyu açıklığa kavuşturmak mümkün olabilir. Nitekim Taylor ve ark. (2002), öz odundaki toksik ekstraktif bileşiklerin odunun doğal dayanımını belirleyen en önemli



faktör olarak kabul edildiğini belirtmektedirler. Ayrıca, Schultz ve ark. (1995), *Maclura pomifera* B.L.Rob. (Yalancı portakal) öz odunu örneklerinin beyaz ve esmer çürüklük mantarlarına karşı gösterdiği yüksek dayanımın bu ağaç türünün öz odunundaki yüksek miktardaki “oxyresveratrol ve dihydromorin”den kaynaklanıyor olabileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Esmer çürüklük mantarı olan *C. puteana* mantarına karşı test edilen öz ve diri odun örnekleri için ağırlık kayıplarına bakıldığı zaman (Şekil 2) bu mantar türüne karşı dayanımı en düşük ağaç türünün de *T. versicolor* mantarında elde edilen sonuca benzer şekilde hırnık ağacı odunu olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, genel olarak *C. puteana* mantar türüne maruz bırakılan üç ağaç türü öz ve diri odun örneklerinin ağırlık kayıplarının; hırnık diri odun örnekleri hariç *T. versicolor* mantar türüne maruz bırakılan tüm ağaç türlerinin diri ve öz odun örneklerinin değerlerine göre daha düşük olduğu ve bu mantar türü ile daha olumlu sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Nitekim, *T. versicolor* mantar türü ile elde edilen yüksek ağırlık kayıplarının beyaz çürüklük mantarlarının odunun ekstraktif bileşenlerinin bozunmasında etkili olması (Dorado ve ark., 2001; Tomak ve Gonultas, 2018) sebebi ile olduğu düşünülmektedir. En fazla ağırlık kaybı (% 12.04) hırnık ağacının diri odununda, en düşük ağırlık kaybı (% 0.38) ise yenedünya ağacının öz odununda bulunmuştur. Bu mantar türü bazında değerlendirildiğinde yenedünya ağacının öz odun örnekleri, zeytin ve hırnık ağaçlarının öz odunu örneklerine göre daha dayanıklı çıkmıştır. Zeytin ve hırnık ağacı öz odunları için birbirine oldukça yakın ağırlık kaybı değerleri elde edilmiştir. Bu çalışmada çürüklük testine tabi tutulan ağaçların öz ve diri odunlarının test sonrası elde edilen ağırlık kayıplarına göre homojenlik grupları Çizelge 1’de belirtilmiştir.

**Çizelge 1.** Test sonuçlarının homojenlik grupları

Test edilen örnek	Test edilen mantar		
	<i>T. versicolor</i>	<i>C. puteana</i>	
Hırnık	Öz odun	6.28 <sup>b</sup> (1.15) <sup>*</sup>	3.21 <sup>b</sup> (1.59)
	Diri odun	11.92 <sup>c</sup> (2.31)	12.04 <sup>c</sup> (3.08)
Yenedünya	Öz odun	4.68 <sup>a</sup> (2.75)	0.38 <sup>a</sup> (0.22)
	Diri odun	4.26 <sup>a</sup> (1.02)	2.56 <sup>b</sup> (0.69)
Zeytin	Öz odun	4.58 <sup>a</sup> (1.19)	3.19 <sup>b</sup> (0.67)
	Diri odun	4.05 <sup>a</sup> (1.26)	2.97 <sup>b</sup> (0.98)

\*Parantez içerisindeki değer, standart sapmayı belirtmektedir. Aynı sütundaki farklı üstel harfler istatistiksel farklılığı ( $P<0.05$ ) göstermektedir

Çizelge 1’de görüldüğü üzere her iki çürüklük mantarına maruz bırakılmış hırnık ağacının ağırlık kayıpları bakımından öz ve diri odunlarının arasında ve bu ağaç türü ile çalışılan diğer ağaç odunları arasında istatistiksel olarak farklılık olduğu ( $P<0.05$ ) belirlenmiştir. *T. versicolor* mantarına maruz bırakılmış yenedünya ve zeytin odunlarının ağırlık kayıpları arasında istatistiksel olarak farklılık olmadığı ( $P>0.05$ ), *C. puteana* mantarına maruz bırakılmış yenedünya öz odunu ve zeytin odununun ağırlık kayıpları arasında istatistiksel olarak farklılık olduğu ( $P<0.05$ ) belirlenmiştir. Genel olarak bir ağaç malzemenin biyolojik canlılara karşı (mantarlara, böceklere, deniz zararlılarına) dayanıklılığı bulunduğu yerin iklimik faktörleri ile birlikte ağaç malzemenin yoğunluğu ve sahip olduğu ekstraktif maddelere bağlıdır (Bozkurt ve ark., 1993). Öz odunda bulunan ekstraktif maddeler, bazı yapraklı ağaçlarda öz odununun permeabilitesini azaltmaktadır. Permeabilitedeki azalış, mantarların gelişimi için gerekli olan hava ve su miktarındaki azalışa neden olduğu için öz odununun dayanımının artmasında önemli bir faktördür (Panshin ve de Zeeuw, 1970). Ateş ve ark. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada zeytin ve ardıç ağaç türlerinin diri ve öz odun ekstraktlarının *Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm.

mantarına karşı dayanımı incelenmiş ve çalışma sonucunda öz odun ekstraktlarının içerdikleri zengin fenolik bileşikler nedeniyle diri odundan daha fazla antifungal özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir. Çetin ve ark. (2010), sarıçam ve ladin ağaçlarının öz ve diri odunlarının *C. puteana* ve *T. versicolor* mantarlarına dayanımını araştırdıkları çalışmalarının sonucunda her iki ağaç türünde de *C. puteana* mantarının daha fazla ağırlık kaybına neden olduğunu ve diri odun örneklerinin öz odun örneklerine göre daha fazla ağırlık kayıpları gösterdiğini belirlemişlerdir.

## SONUÇ

Bu çalışma, üç farklı meyve ağacının öz ve diri odunlarının mantar çürüklük testine tabi tutularak doğal dayanımlarının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Çalışmada beyaz çürüklük mantarı *T. versicolor* ve esmer çürüklük mantarı *C. puteana* olmak üzere iki farklı çürüklük mantarı kullanılmıştır. On altı hafta mantar maruziyetine bırakılan örneklerin sonuçları değerlendirildiğinde şu önemli çıktılar elde edilmiştir:

- En yüksek ağırlık kaybı *C. puteana* mantarı ile muamele edilen hırnik diri odunu örneklerinde gözlemlenmiştir (% 12.04). İki mantar türü için de en dayanıksız tür *D. lotus* (hırnik) olmuştur.
- *T. versicolor* mantarına karşı en dayanıklı ağaç odunu zeytin diri odunu iken *C. puteana* mantarına karşı ise yenidünya öz odunu olmuştur.
- Genel olarak her üç ağaç türünün diri ve öz odunu ağırlık kayıpları bakımından *C. puteana* mantarına maruz bırakılmış odun örneklerinde *T. versicolor* mantarına kıyasla çok daha düşük değerler elde edilmiştir.

Tüm bu çıktılar doğrultusunda meyve ağaçlarının yapısal özellikleri itibari ile biyolojik zararlılara karşı iyi bir dayanım gösterebileceği sonucuna varılmış olup bu doğrultuda yapılacak çalışmalarla farklı meyve ağacı türlerinin de farklı mantar türlerine karşı dayanım performansı araştırılarak literatür çalışmalarına katkıda bulunulabilir.

## KAYNAKLAR

- Anonim, 2019. Türkiye İstatistik Kurumu, İstatistiksel Tablolar ve Dinamik Sorgulama. Erişim: [http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt\\_id=1001](http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001)
- Ateş S, Gür M, Akça M, Özkan OE, 2014. Zeytin (*Olea europaea* var. *sylvestris*) ve Ardiç (*Juniperus foetidissima*) Odunlarının Fenolik Bileşenlerinin ve Mantara Karşı Olan Etkisinin Tespiti. III. Uluslararası Odun Dışı Orman Ürünleri Sempozyumu, 8-10 Mayıs, Kahramanmaraş.
- Bozkurt AY, Göker Y, Erdin N, 1993. Emprenye Tekniği. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No:3779, O.F. Yayın No:425, İstanbul.
- Bozkurt AY, Göker Y, 1996. Fiziksel ve Mekanik Ağaç Teknolojisi. İ.Ü. Basımevi, İstanbul, Türkiye.
- Budakçı M, Karal İ, 2017. Ağaç Malzemedeki Renk Açma İşleminin Antifungal Etkisi. İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi, 6 (3): 369-382.
- Çetin NS, Birinci E, Özmen N, 2010. Doğu ladini (*Picea orientalis*) ve Sarıçam (*Pinus sylvestris*) Öz ve Diri Odunlarının Kahverengi (*Coniophora puteana*) ve Beyaz (*Trametes versicolor*) Çürüklük Mantarlarına Karşı Dayanımının Araştırılması. III. Ulusal Karadeniz Ormanlık Kongresi, 20-22 Mayıs, Artvin.
- Dorado J, Van Beek TA, Claassen FW, Sierra-Alvarez R, 2001. Degradation of lipophilic wood extractive constituents in *Pinus sylvestris* by the white-rot fungi *Bjerkandera sp.* and *Trametes versicolor*. Wood Science and Technology, 35, 117-125.
- Durmuş E, Yiğit A, 2003. Türkiye'nin meyve üretim yöreleri. Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 13 (2): 23-54.

- European Committee for Standardization EN 113, 2006. Wood preservatives. Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes - Determination of the toxic values. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
- Günel N, 2013. Türkiye’de iklimin doğal bitki örtüsü üzerindeki etkileri. Acta Turcica Çevrimiçi Tematik Türkoloji Dergisi, Online Thematic Journal of Turkic Studies, 1: 1-22.
- Güner A, Aslan S, Ekim T, Vural M, Babaç MT, 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler), İstanbul, Türkiye: Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını.
- Koca G, As N, Arıoğlu N, 2014. Ahşap Dış Cephe Kaplama Elemanları. 7. Ulusal Çatı & Cephe Sempozyumu, 3-4 Nisan, İstanbul.
- Merev N, 2003. Odun Anatomisi ve Odun Tanıtımı. Karadeniz Teknik Üniversitesi Matbaası, Trabzon, Türkiye.
- Mamikoğlu NG, 2017. Türkiye’nin Ağaçları ve Çalıları. 7. Basım, Kırmızı Kedi Yayınevi, İstanbul, Türkiye.
- Mohammed FS, Sevindik M, Bal C, Akgül H, Selamoğlu Z, 2019. Biological Activities of *Adiantum capillus-veneris* Collected from Duhok Province (Iraq). Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series C Biology, 28(2): 128-142.
- Panshin AJ, de Zeeuw C, 1970. Textbook of Wood Technology. Third Edition, Volume 1, McGraw-Hill Book Company.
- Schultz TP, Harms WB, Fisher TH, McMurtrey KD, Minn J, Nicholas DD, 1995. Durability of angiosperm heartwood: the importance of extractives. Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 49 (1): 29-34.
- Sevindik M, Akgül H, Pehlivan M, Selamoğlu Z, 2017. Determination of therapeutic potential of *Mentha longifolia* ssp. *longifolia*. Fresen Environ Bull, 26(7): 4757-4763.
- Suttie E, Thompson JHR, 2001. Opportunites for UK Grown Timber: Wood Modification State of the Art Review. DTI Contruction Industry Directorate Forestry Commission, Project Report Number 203-343.
- Taylor AM, Gartner BL, Morrell JJ, 2002. Heartwood formation and natural durability-a review. Wood and Fiber Science, 34 (4): 587-611.
- Tomak ED, Yıldız ÜC, 2010. Odunun Kimyasal Modifikasyonu. III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 20-22 Mayıs 2010, Artvin.
- Tomak ED, Gonultas O, 2018. The wood preservative potentials of valonia, chestnut, tara and sulphited oak tannins. Journal of Wood Chemistry and Technology, 38 (3): 183-197.
- Topaloğlu E, Öztürk M, Ustaömer D, Serdar B, 2019. Doğu Karadeniz Bölgesi’ndeki bazı meyve ağaçlarının odun anatomisi özellikleri ve kâğıt üretimi açısından değerlendirilmesi. Ormancılık Araştırma Dergisi, 6 (2): 142-151.
- Townsend P, Wagner C, 2002. Timber as a Building Material-An environmental comparison against synthetic building materials. National Association of Forest Industries Ltd., <https://www.paradise-timbers.com.au/pdf/timberlca.pdf>.
- Yalınkılıç MK, 1992. Odun Zararlıları Ders Notu. KTÜ, Orman Fakültesi, Trabzon, ss. 258.

## Length-Length and Length-Weight Relationships of Lessepsian *Saurida undosquamis* from the İskenderun Bay (Eastern Mediterranean, Turkey)

Serdar YEDİER<sup>1</sup>, Seda KONTAŞ<sup>2</sup>, Derya BOSTANCI<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this study, the length-length and length-weight relationships were investigated for *Saurida undosquamis* from the Eastern Mediterranean Sea (Turkey). All fish sample lengths and weights were recorded to the nearest 0.01 g and to 0.01 cm, respectively. According to t-test results, there were statistically significant differences between sexes in terms of length and weight ( $P<0.05$ ) for *S. undosquamis*; therefore, female and male samples were separately evaluated in the current study. The length-weight relationship equations of *S. undosquamis* were calculated as  $W=0.0023TL^{3.330}$ ;  $W=0.0014TL^{3.487}$  and  $W=0.0020TL^{3.366}$  for females, males, and all individuals, respectively. It was found that the “b” value in the length-weight relationship equation was statistically different from 3 ( $P<0.05$ ). As a result of the analysis, it was determined that *S. undosquamis* showed positive allometric growth in this habitat. When the length-length relationships of *S. undosquamis* were examined, they were found that the coefficients of determination ranged from 0.98 to 0.99 and they were also highly significant ( $P<0.001$ ). This study can help provide the necessary information to ensure the sustainability of fish stocks.

**Keywords:** Lessepsian species, *Saurida undosquamis*, length-length relationship, length-weight relationship

## İskenderun Körfezi’nde (Doğu Akdeniz, Türkiye) Yayılım Gösteren Lessepsiyen *Saurida undosquamis* Türünün Boy-Boy ve Boy-Ağırlık İlişkileri

**ÖZET:** Bu çalışmada, Doğu Akdeniz (Türkiye)’de yayılım gösteren *Saurida undosquamis* türünün boy-boy ve boy-ağırlık ilişkileri incelenmiştir. Balık örneklerinin boyları ve ağırlıkları sırasıyla 0.01 gr ve 0.01 cm hassasiyetle kayıt altına alınmıştır. Çalışmamızda *S. undosquamis* türünün boy ve ağırlık değerleri bakımından t-testi sonuçlarına göre cinsiyetler arasında istatistiksel manada bir farklılık olduğu ( $P<0.05$ ) için dişi ve erkek bireyler ayrı ayrı değerlendirilmiştir. *S. undosquamis* türünün dişi, erkekler ve tüm bireyler için boy-ağırlık ilişkisi denklemleri sırasıyla  $W=0.0023TL^{3.330}$ ;  $W=0.0014TL^{3.487}$  ve  $W=0.0020TL^{3.366}$  olarak hesaplanmıştır. Boy-ağırlık ilişki denklemindeki “b” değerinin 3’ten istatistiksel olarak farklı olduğu belirlenmiştir ( $P<0.05$ ). Yapılan analiz sonucunda, *S. undosquamis* bu habitatta pozitif allometrik bir büyüme gösterdiği belirlenmiştir. *S. undosquamis*’in boy-boy ilişkileri incelendiğinde belirleme katsayılarının 0.98 ile 0.99 arasında değiştiği ve istatistiksel olarak anlamlı oldukları belirlenmiştir ( $P<0.001$ ). Bu çalışma balık stoklarının sürdürülebilirliğini sağlamak için gerekli bilginin sağlanmasında yardımcı olabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Lessepsiyen türler, *Saurida undosquamis*, boy-boy ilişkisi, boy-ağırlık ilişkisi

<sup>1</sup> Serdar YEDİER (Orcid ID: 0000-0003-0017-3502), Derya BOSTANCI (Orcid ID: 0000-0003-3052-9805), Ordu Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Ordu, Türkiye

<sup>2</sup> Seda KONTAŞ (Orcid ID: 0000-0002-6582-6722), Ordu Üniversitesi, Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Bölümü, Ordu, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Derya BOSTANCI, e-mail: deryabostanci@gmail.com

## INTRODUCTION

Turkey has very rich marine and freshwater fish fauna because of having different seas such as the Mediterranean Sea, the Black Sea, the Sea of Marmara and the Aegean Sea and also having different inland water habitats. The Mediterranean Sea is one of the marine ecosystems with an exceptionally high rate of fish species and has more than 1000 alien species (Bilecenoglu et al., 2013). In addition, many fish species migrated from the Red Sea and the Indian Ocean to the Mediterranean Sea through the Suez Canal, which was opened in 1869. These species are named as the lessepsian species. One of these lessepsian species is Brushtooth lizardfish, *Saurida undosquamis* (Richardson, 1848) (Synodontidae). *S. undosquamis* is distributed in the northern Java, Red Sea, eastern Indian Ocean, southern Philippines, Malay Peninsula, Arafura Sea, northern half and southwestern Australia and Louisiade Archipelago (Froese and Pauly, 2019). *S. undosquamis* is among the lessepsian species that scattered over the Eastern Mediterranean coast through the Suez Channel from the Red Sea (Golani, 1998). Brushtooth lizardfish is a demersal fish species and found on the sublittoral zone above 100 m over mud bottoms or sand of coastal waters. They feed on crustaceans, fishes (red mullet and anchovy), and other invertebrates (Sulak, 1986). The conservation status of *S. undosquamis* is "LC" according to the IUCN Red List. This fish species is economically important and there are several studies such as biology and population dynamics (Rajkumar et al., 2003), feeding and reproductive biology (Kadharsha et al., 2013), growth and mortality (Kalhor et al., 2014).

The length-weight relationship (LWRs) is very important for fish biology. The length-weight relationship parameters ( $a$  and  $b$ ) allow to estimate the fish weight from the length, calculate the condition index, compare the morphology and the course of life in different habitats (Petrakis and Stergiou, 1995). Ricker (1975) also stated that length-weight relationships and whether fish growth is allometric or isometric in fisheries studies. There are three different growth types were reported. The growth types are; positive allometric ( $b > 3$ ), isometric ( $b = 3$ ) and negative allometric ( $b < 3$ ).

Some deformations may occur in the caudal fins of the fish species due to several reasons in the own habitat. This makes it difficult to make total length measurements of fish and can cause errors in fishing biology. It can determine the total length of fish by using the relationships between the standard length and total length or fork length and total length. Besides, the comparison of the relationships between different length types (LLRs) in fisheries also plays an important role in growth studies (Froese and Pauly, 1998).

There are many studies conducted about length-length and length-weight relationships in Turkey with both freshwater and marine species. For instance, *Cyprinus carpio* and *Tinca tinca* in Hirfanlı Dam Lake (Yılmaz et al., 2010), *Blicca bjoerkna* in Lake Ladik (Yılmaz et al., 2012), *Carassius gibelio* in Lake Ladik (Yazicioğlu et al., 2013), *Squalius cephalus* in inland waters of the Middle Black Sea region (Özpiçak et al., 2018), *Rhodeus amarus* in Samsun inland waters (Saygın et al., 2018), 13 fish species in the Black Sea (Türker and Bal, 2018), *Pagellus acarne* in the Sea of Marmara (Yedier et al., 2019) and nine Chondrichthyes fish species in Edremit Bay (Türker et al., 2019).

The aim of the present study was to determine the length-length and length-weight relationships for lessepsian *Saurida undosquamis* from the İskenderun Bay (Eastern Mediterranean, Turkey).

## MATERIALS AND METHODS

*S. undosquamis* samples were obtained as a result of a coordinated study with local fishermen in April 2009. In the current study, İskenderun Bay (36° 36' 0" N, 36° 10' 59" E) was determined as the



**Length-Length and Length-Weight Relationships of Lessepsian *Saurida undosquamis* from the İskenderun Bay (Eastern Mediterranean, Turkey)**

sampling area (Fig. 1). After the fish samples were caught, they were moved to the Hydrobiology laboratory at Ordu University and were saved there until the analysis.

In the analysis process, each fish sample was cleaned, and then their body weight (nearest the 0.01 g) and total length (TL), standard length (SL) and fork length (FL) (nearest the 0.01 cm) were recorded. *S. undosquamis* samples sexes were determined by macroscopic examination of the gonads.



**Figure 1.** Sampling area.

The length-length relationships (TL-FL, TL-SL, and FL-SL) were determined by using the linear regression model with the equation  $y=a+bx$ . Length-weight relations were calculated using the equation  $W=aL^b$ , where  $L$  is the total length (cm),  $W$  is the total weight of the fish (g),  $a$  and  $b$  are the parameters of the equation (Bagenal and Tesch, 1978). The t-test was used to test the slopes ( $b$ ) were significantly different or not. Analysis of variance (ANOVA) was employed to test differences length-weight relationship  $b$  values between sexes.

Three different types of length-length relationships were computed using linear regression analysis for the species. TL&FL, TL&SL, and FL&SL relationships were estimated separately for each species. All statistical analyses were tested at the 0.05 significance level using the SPSS 22 program. In the present study, all graphics were created with the Excel software.

## RESULTS AND DISCUSSION

In the current study, a total of 110 brushtooth lizardfish were examined in the Eastern Mediterranean. According to the t-test, there was a statistically important difference between females and males as regards mean length and weight values ( $P<0.05$ ); therefore, the calculations were performed separately for females, males, and all individuals. The descriptive statistics of brushtooth lizardfish samples were presented in Table 1.

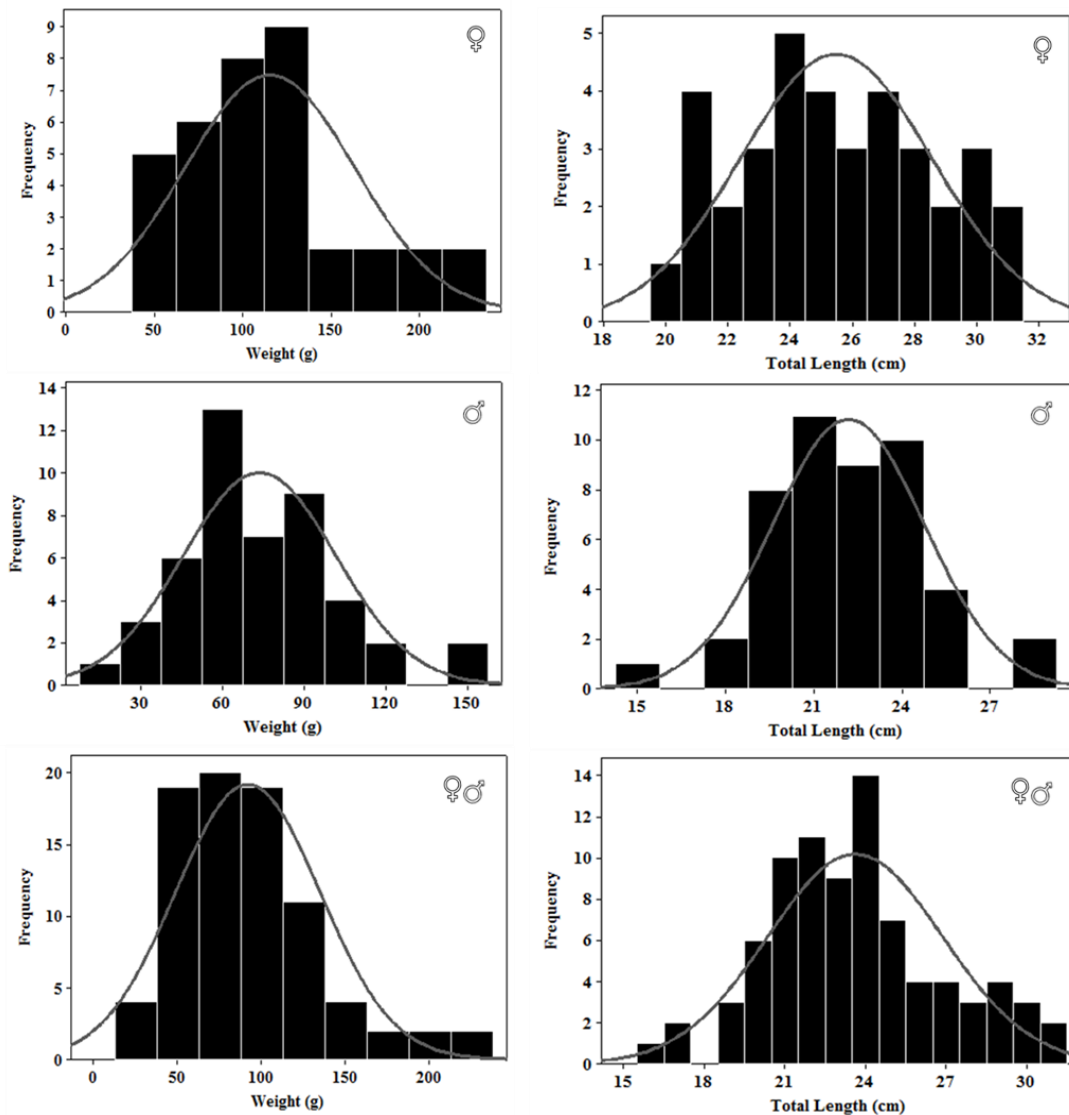


**Length-Length and Length-Weight Relationships of Lessepsian *Saurida undosquamis* from the İskenderun Bay (Eastern Mediterranean, Turkey)**

**Table 1.** Descriptive statistics of *S. undosquamis* from İskenderun Bay

	Total Length (cm)			Weight (g)		
	♀	♂	♀♂	♀	♂	♀♂
<b>Mean±S.E.</b>	25.49±0.517	22.18±0.378	23.6±0.358	115.42±8.01	73.62±4.11	91.75±4.74
<b>Min.</b>	19.6	15.5	15.5	46.94	17.64	17.64
<b>Max.</b>	31.2	29.0	31.2	229.87	154.92	229.87
	<b>P&lt;0.05</b>			<b>P&lt;0.05</b>		

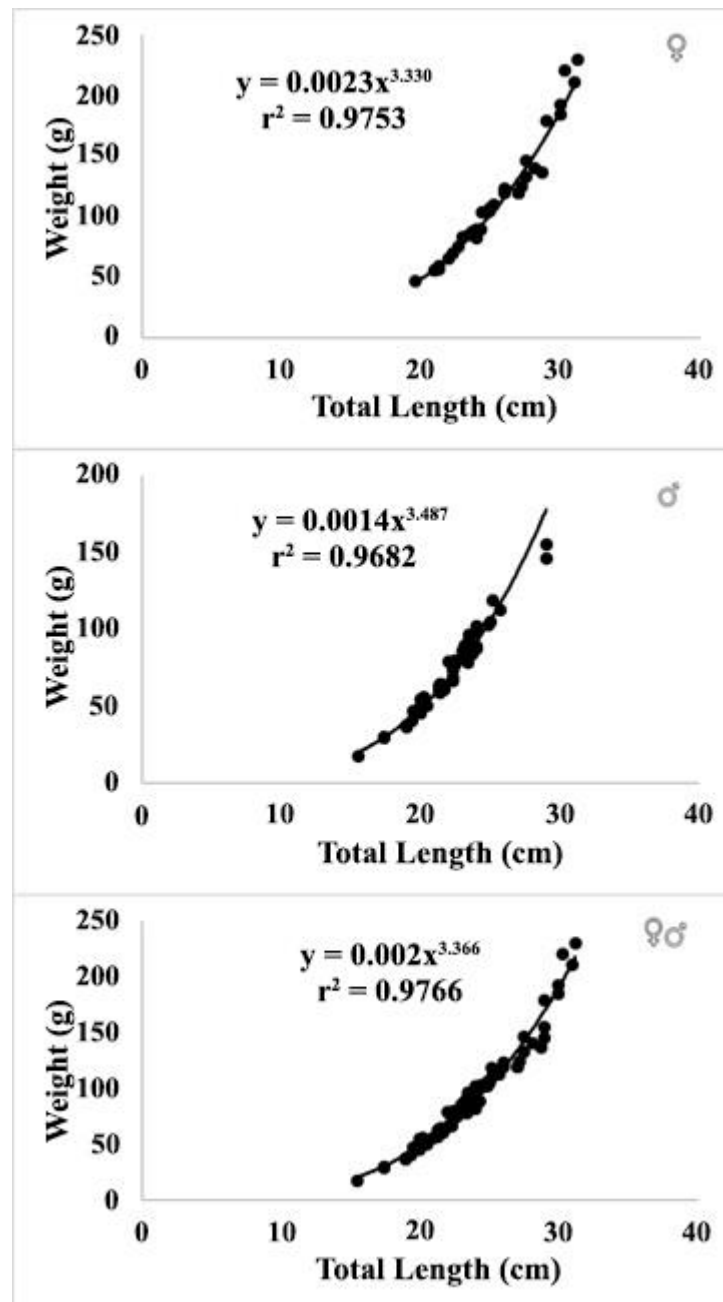
The length-frequency distributions of the females, males, and all individuals were determined (Fig. 2). The mean value of total length and weight were 25.49±0.517 cm and 115.42±8.01 g for females, 22.18±0.378 cm and 73.62±4.11 g for males, 23.6±0.358 cm and 91.75±4.74 g for all individuals, respectively. The weight distributions were 46.94-229.87 g for females, 17.64-154.92 g for males and 17.64-229.87 g for all individuals (Fig. 2). The length distributions were 19.60-31.20 cm for females, 15.50-29.00 cm for males and 15.50-31.20 cm for all individuals.

**Figure. 2.** The weight-frequency and length-frequency distribution graphs for females, males, and individuals of *S. undosquamis* from İskenderun Bay

Length-Length and Length-Weight Relationships of Lessepsian *Saurida undosquamis* from the İskenderun Bay (Eastern Mediterranean, Turkey)

In the present study, the length-weight relationship was estimated separately for males, females and all individuals. The “*b*” values were 3.3309, 3.4874 and 3.3667 for female, male and pooled sexes, respectively (Fig. 3). The value was found within the expected range of 2.5-3.5 which was described by Froese (2006) and in all the cases the LWRs were significantly important ( $P < 0.001$ ,  $r^2 > 0.990$ , Table 2).

The brushtooth lizardfish LWR “*b*” value was found to be significantly different ( $P < 0.05$ ) and the growth type was positive allometric for female, male and all individuals (Table 2).



**Figure. 3.** The length-weight relationship for females, males and all individuals of *S. undosquamis* from İskenderun Bay

**Length-Length and Length-Weight Relationships of Lessepsian *Saurida undosquamis* from the İskenderun Bay (Eastern Mediterranean, Turkey)**

**Table 2.** LWR parameters and growth types for *S. undosquamis* from İskenderun Bay

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> <sup>2</sup>	95% Confidence Interval	Growth Type
♀	0.0023	3.330	0.975	3.146-3.515	Allometry +
♂	0.0014	3.487	0.968	3.297-3.677	Allometry +
♀♂	0.0020	3.366	0.976	3.251-3.481	Allometry +

*S. undosquamis* length-length relationship equations and their coefficient of determinations were presented for the female, male and all individuals in Table 3. When the literature examined many studies found about LWR of the *S. undosquamis* (Table 4).

**Table 3.** Length-length relationships equations with coefficients for *S. undosquamis* from İskenderun Bay

	Equations
♀	TL = 1.0830FL + 0.0686 ( <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.98) TL = 1.1414SL + 0.2565 ( <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.98) FL = 1.0491SL + 0.281 ( <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.99)
♂	TL = 1.0467FL + 0.8137 ( <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.99) TL = 1.1264SL + 0.5801 ( <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.98) FL = 1.0757SL - 0.2065 ( <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.99)
♀♂	TL = 1.0614FL + 0.5151 ( <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.99) TL = 1.1220SL + 0.6361 ( <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.98) FL = 1.0548SL + 0.1635 ( <i>r</i> <sup>2</sup> = 0.99)

As a result, the number of factors that affect the differences in the *b* value is quite high. The feeding and the habitat types of the fishes are adjustable factors (Bostanci et al., 2017). Along with this, differences between geographic regions, sample size, and similar factors may also cause this value to change (Bagenal and Tesch, 1978). Indeed, the difference shown in Table 4 makes the effect of geographic region difference on the *b* parameter clear. In fact, the *b* value differences of the species in Table 4 clearly shows the effect of geographic region differences on the *b* parameter.

**Table 4.** Comparison of length-weight relationships of *S. undosquamis* with previous studies

References	Locality	n	Relationship equations	<i>r</i> <sup>2</sup>
Rao, 1983	India	312	W = 0.005811 L <sup>3.0308</sup>	*
Can et al., 2002	İskenderun Bay, South coast	100	W = 0.0117 L <sup>2.7971</sup>	0.900
Abdallah, 2002	Alexandria, Egypt	465	W = 0.003 L <sup>3.30</sup>	0.953
Rajkumar et al., 2003	Visakhapatnam, India	466	W = 0.000003 L <sup>3.102</sup>	*
Çiçek et al., 2006	Babadillimani Bight N-E Mediterranean Turkish coast	1801	W = 0.039 L <sup>3.165</sup>	0.968
Sangun et al., 2007	North-Eastern Mediterranean, Turkey	416	W = 0.0039 L <sup>3.159</sup>	0.960
Ceyhan et al., 2009	Gökova Bay, (Aegean Sea) Turkey	80	W = 0.0046 L <sup>3.109</sup>	0.951
Gökçe et al., 2010	İskenderun Bay, Turkey	79	W = 0.0105 L <sup>2.80</sup>	0.940
Wang et al., 2012	Northern South, China Sea	7442	W = 0.956 L <sup>3.043</sup>	0.999
Kalhor et al., 2014	Pakistan	870	W = 0.008 L <sup>3.000</sup>	0.965
Chhandaprajnadarsini et al., 2018	Mumbai, India	280	W = 0.006 L <sup>2.99</sup>	0.904
This study	İskenderun Bay, Turkey	110	W = 0.002 L <sup>3.366</sup>	0.976

\*unspecified data

When the *b* values of *S. undosquamis* inhabited in different habitats are compared, it is seen that *b* value is between 2.797 and 3.366. The *b* value was calculated as a 2.797 for the same species in December 2000 in the İskenderun Bay (Can et al., 2002). However, in the current study, the *b* value was calculated as 3.366 for *S. undosquamis* from İskenderun Bay in April 2009. Although there were

examined the same habitat and the same species, two different  $b$  values were determined. The main reasons can be differences in the sample sizes and sampling periods. Because the study was conducted by Can et al. (2002) in December 2000 and their sample size distribution is 17.40-33.10 cm, and we sampled the fish in April 2009 and the sample size distribution is 15.50-32.20 cm.

## CONCLUSION

Stock assessments provide the important scientific information necessary for the management and conservation of fish stocks. Therefore, it is necessary to continuously monitor the natural stocks by ensuring the sustainability of fish stocks. The length-weight, length-length relationships and condition factor in fish are not constant but may vary depending on several factors such as nutritional adequacy, gonad development, nutrition rate and reproductive periods. The parameters also may vary among species and population depending on many factors, such as genetic structure, body shape, and condition factor. In addition, the number of samples, length-weight distributions, sampling periods and the ecological conditions of the habitats may have caused these differences. Therefore, in future studies, it is also important to examine the same species in different habitats or in individuals of different length-weight distributions. Continuous monitoring of natural stocks for sustainable ecosystem management is also extremely important in terms of fishing biology and management. The present study has provided baseline information on LLRs and LWRs which could be useful for subsequent bioecological and population-based studies on *S. undosquamis*.

## REFERENCES

- Abdallah M, 2002. Length-weight relationship of fishes caught by trawl off Alexandria, Egypt. Naga. The Iclarm Q, 25: 19-20.
- Bagenal TB, Tesch FW, 1978. Age and Growth. In T. Bagenal (Ed), Methods for assessment of fish production in fresh waters, 3rd ed: IBP Handbook No.3, Blackwell Science Publications, Oxford.
- Bilecenoğlu M, Alfaya J, Azzurro E, Baldaconi R, Boyacı Y, Circosta V, Compagno L, Coppola F, Deidun A, Durgham H, Durucan F, Ergüden D, Fernández-Álvarez F, Gianguzza P, Giglio G, Gökoğlu M, Gürlek M, İkhtiyar S, Kabasakal H, Karachle P, Katsanevakis S, Koutsogiannopoulos D, Lanfranco E, Micarelli P, Özvarol Y, Pena-Rivas L, Poursanidis D, Saliba J, Sperone E, Tibullo D, Tiralongo F, Tripepi S, Turan C, Vella P, Yokeş M, Zava B, 2013. New Mediterranean Marine biodiversity records (December, 2013). Mediterranean Marine Science, 14(2): 463-480.
- Bostancı D, Yedier S, Konaş S, Kurucu G, Polat N, 2017. Length-weight, length-length relationships and condition factors of some fish species in Yalıköy Stream (Ordu-Turkey). Aquaculture Studies, 17: 375-383.
- Can F, Başusta N, Çekiç M, 2002. Weight length relationship for selected fish species of the small scale fisheries off the South coast of İskenderun Bay. Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences, 26: 1181-1183.
- Ceyhan T, Akyol O, Erdem M, 2009. Length weight relationship of fishes from Gökova Bay, Turkey (Aegean Sea). Turkish Journal of Zoology, 33: 69-72.
- Chhandaprajnadarsini EM, Roul SK, Swain S, Jaiswar AK, Shenoy L, Chakraborty SK, 2018. Biometric analysis of brushtooth lizard fish *Saurida undosquamis* (Richardson, 1848) from Mumbai waters. Journal of Entomology and Zoology Studies, 6 (2): 1165-1171.
- Çicek E, Avşar D, Yeldan H, Özütok M, 2006. Length-weight relationships for 31 teleost fishes caught by bottom trawl net in the Babadillimani Bight (Northeastern Mediterranean). Journal of Applied Ichthyology, 22(4): 290-292.
- Froese R, 2006. Cube law, condition factor and weight-length relationships: History, meta-analysis and recommendations. Journal of Applied Ichthyology, 22: 241-253.
- Froese R, Pauly D, 1998. Fishbase 1998: concepts, design and data sources. ICLARM, Manila.

**Length-Length and Length-Weight Relationships of Lessepsian *Saurida undosquamis* from the İskenderun Bay (Eastern Mediterranean, Turkey)**

- Froese R, Pauly D, 2019. Fishbase. World Wide Web Electronic Publication, www.fishbase.org. Accessed 12 February 2019.
- Gökçe G, Çekiçi M, Filiz H, 2010. Length weight relationship of marine fishes off Yumurtalik coast (İskenderun Bay), Turkey. Turkish Journal of Zoology, 34: 101-104.
- Golani D, 1998. Distribution of Lessepsian migrant fish in the Mediterranean. Italian Journal of Zoology, 65: 95-99.
- Kadharsha K, Mohanchander P, Lyla PS, Khan SA, 2013. Feeding and Reproductive Biology of *Saurida undosquamis* (Richardson, 1848) from Parangipettai Coast, Southeast Coast of India. Pakistan Journal of Biological Science, 16: 1479-1487.
- Kalhor MA, Liu Q, Waryani B, Panhwar SK, Memon KH, 2014. Growth and mortality of brushtooth lizardfish, *Saurida undosquamis*, from Pakistani Waters. Pakistan Journal of Zoology, 46(1): 139-151.
- Özpiçak M, Saygın S, Hançer E, Aydın A, Yılmaz S, Polat N, 2018. Length-weight and length-length relationships of chub (*Squalius cephalus*, L., 1758) inhabiting a few inland waters of the Middle Black Sea Region. Ege Journal Fisheries and Aquatic Sciences, 35(2): 175-179.
- Petrakis G, Stergiou K, 1995. Weight-length relationships for 33 fish species in Greek waters. Fisheries Research, 21(3): 465-469.
- Rajkumar U, Sivakami S, Rao KN, Kingsly HJ, 2003. Lizardfish fishery, biology and population dynamics of *Saurida undosquamis* (Richardson) off Visakhapatnam. Indian Journal of Fisheries, 50: 149-156.
- Rao KVS, 1983. Length-weight relationship in *Saurida tumbil* and *S. undosquamis* and relative condition in *S. tumbil*. Indian Journal of Fisheries, 30(2): 296-305.
- Ricker WE, 1975. Computation and interpretation of biological statistics of fish populations. Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada 191, 382 p, Ottawa, Canada.
- Sangun L, Akamca E, Akar M, 2007. Weight length relationship for 39 fish species from North-Eastern Mediterranean Coast of Turkey. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 7: 37-40.
- Saygın S, Özpiçak M, Aydın A, Hançer E, Yılmaz S, Polat N, 2018. Length-weight and length-length relationships of the European bitterling, *Rhodeus amarus* (Bloch, 1782) inhabiting inland waters of Samsun Province. BAUN Fen Bilimleri Enstitü Dergisi, 20(2): 201-210.
- Sulak KJ, 1986. Synodontidae. In: P.J.P. Whitehead, M.L. Bauchot, J.C. Hureau, J. Nielsen and E. Tortonese (eds.): Fishes of the North-eastern Atlantic and the Mediterranean, Vol. I, 405-411 pp. UNESCO, Paris.
- Türker D, Bal H, 2018. Length-weight relationships of 13 fish species from the western Black Sea (Zonguldak-Amasra), Turkey. J. Black Sea/Mediterranean Environment, 24(2):115-127.
- Türker D, Zengin K, Tünay ÖK, 2019. Length-weight relationships for nine chondrichthyes fish species from Edremit Bay (North Aegean Sea). Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 19(1):71-79.
- Wang X, Qiu Y, Du F, Lin Z, Sun D, 2012. Population parameters and dynamic pool models of commercial fishes in the Beibu Gulf, northern South China Sea. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 30: 105-117.
- Yazıcıoğlu O, Yılmaz S, Yazıcı R, Polat N, 2013. Condition factor, length-weight and length-length relationships of Prussian carp, *Carassius gibelio* (Bloch, 1782) inhabiting Lake Ladik, Samsun, Turkey. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 3: 72-80.
- Yedier S, Kontaş, S, Bostancı D, 2019. Marmara denizi'nde yaşayan *Pagellus acarne* (Risso, 1827)'nin kondisyon faktörü, boy-boy ve boy-ağırlık ilişkileri. Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences, 4: 82-88.
- Yılmaz S, Yazıcıoğlu O, Yılmaz M, Polat N, 2010. Hirfanlı Baraj Gölü'nde yaşayan *Cyprinus carpio* L., 1758 ve *Tinca tinca* (L., 1758)'nin boy-ağırlık ve boy-boy ilişkileri ile mevsimsel kondisyon faktörleri. SDU Journal of Science (E-Journal), 5: 154-162.
- Yılmaz S, Yazıcıoğlu O, Erbaşaran M, Esen S, Zengin M, Polat N, 2012. Length-weight relationship and relative condition factor of white bream, *Blicca bjoerkna* (L., 1758), from Lake Ladik, Turkey. Journal of Black Sea/Mediterranean Environment, 18: 380-387.

## Ordu İli (Türkiye) Ascidiacea (Tunicata, Chordata) Faunası Üzerine Bir Araştırma

Ali MİROĞLU<sup>1\*</sup>, Mehmet YALÇIN<sup>1</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, 2014 yılı Mayıs-Ekim ayları arasında Ordu (Türkiye) ili sahil şeridi boyunca toplam 28 örnekleme istasyonundan Ascidiacea bireyleri toplanmıştır. Teşhis işlemi sonucunda 4 aileye ait 5 tür (*Ascidiella aspersa*, *Ciona intestinalis*, *Molgula manhattensis*, *Botryllus schlosseri* ve *Botryllus sp.*) tespit edilmiştir. Tespit edilen bu türlerin tamamı Orta Karadeniz Bölgesi için ilk kayıttır.

**Anahtar Kelimeler:** Tunicata, Ascidiacea, Ordu, Karadeniz, Türkiye.

### A Study on Ascidiacea (Tunicata, Chordata) Fauna of Ordu Province (Turkey)

**ABSTRACT:** In this study, Ascidiacea specimens were collected from total 28 sampling station between May- October 2014 throughout coastline of Ordu province. 5 species (*Ascidiella aspersa*, *Ciona intestinalis*, *Molgula manhattensis*, *Botryllus schlosseri*, *Botryllus sp.*) belonging to 4 families were identified. All these species are the first records for Middle Black Sea Region (Turkey).

**Keywords:** Tunicata, Ascidiacea, Ordu, Black Sea, Turkey.

<sup>1</sup> Ali MİROĞLU (Orcid ID: 0000-0001-8990-0766), Mehmet YALÇIN (Orcid ID: 0000-0002-6571-7139), Ordu Üniversitesi, Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Bölümü, Ordu, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ali MİROĞLU, e-mail: alimiroglu@gmail.com

\* Bu çalışma Mehmet YALÇIN'nın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Makale 20-22 Eylül 2018 tarihlerinde Nevşehir'de düzenlenen "II. Uluslar arası İpekyolu Akademik Çalışmalar Sempozyumu'nda" sözlü olarak sunulmuştur.



## GİRİŞ

Ascidianlar denizel ve acısu ortamlarında yaşayan bir canlı grubudur. Bunlar, gemi gövdesi, taş ve iskele direkleri üzerinde ve borular içerisinde fouling (kirlilik) oluşturan organizmalar olarak veya çamurlu veya kum zeminde serbest olarak bulunurlar (Uysal, 1976; Aslan, 2006). Limanlarda, gemi gövdelerinde ve midye çiftliklerinde tunikat türlerinin yoğunluğu önemli ekonomik problemler yaratır. Aynı zamanda yabancı tunikat türleri gelgit alanlarında bulunan yerel türlerin yaşam alanlarını işgal ederek ekosistemde önemli değişikliklere yol açarlar (Briggs, 1974).

Ascidian türleri deniz suyunu filtre ederek hem beslenme ihtiyaçlarını karşılar hem de çeşitli çevre kirliliğine neden olan toksik maddeleri bünyelerinde biriktirirler (Berrill, 1931). Bu özellikleri ile bir filtre sistemi gibi doğal su dengesini düzenlerler ve ekosistemin korunmasında rol alırlar (Berrill, 1931). Ayrıca medikal sektörde kullanılabilecek potansiyelde kimyasal bileşikler ihtiva ederler. Bu bileşiklerden özellikle kanser ilacı üretiminde faydalanılır (Popov ve ark., 2002). Aynı zamanda tıpta kullanılan bazı ilaçların ham maddeleri olmaları ve bir çok kimyasal madde için kaynak teşkil etmelerinden dolayı ekonomik önemleri gün geçtikçe artmaktadır (Uysal, 1976; Lindquist ve ark., 1992; Pisut ve Pavlik, 2002; Aslan, 2006).

Ascidian türlerinin en önemli ortak özelliği içinde tunisin adında bir madde bulunduran yumuşak veya deriye benzer bir tuluma sahip olmalarıdır. Yaşam şekillerine göre iki gruba ayrılırlar; tek bireylerden oluşan soliter türler, yan yana yaşayan küçük boydaki zooidlerden oluşmuş, matriks içerisine gömülü olan kolonial türler (Uysal, 1976; Aslan, 2006).

Ülkemiz denizlerinde dağılımları hakkında çok az bilgiye sahip olduğumuz Ascidianlar ile ilgili yapılmış olan sistematik çalışmalar Demir (1952, 1954), Geldiay ve Kocataş (1972), Kiseleva (1961), Uysal (1976), Mavili (1987), Koukouras ve ark., (1995), Dinçaslan ve Öber (2004, 2005), Aslan (2006), Dinçaslan ve ark. (2007), Çınar (2014, 2016), Aydın-Onen (2018) tarafından yapılmıştır. Karadeniz Ascidian faunası ile ilgili bilinen ilk çalışmalar ise Borcea (1928-29), Caspers (1957) ve Bacescu ve ark. (1971) tarafından yapılanlar ile sınırlıdır. Karadeniz Bölgesi Ascidiacea (Tunicata) ile ilgili yapılan çalışmaların, Akdeniz, Marmara, Ege Denizi'nde yapılmış çalışmalarla karşılaştırıldığında çok yetersiz olduğu görülmektedir.

Orta Karadeniz Bölgesi Ordu İli sahil şeridi boyunca yaptığımız bu çalışmanın amacı; bölgede yaşayan Ascidiacea (Tunicata) faunasını tespit ederek türlerin faunistik ve taksonomik özellikleri hakkındaki çalışmalara katkı sağlamak ve bölgenin biyoçeşitliliğine katkıda bulunarak gelecekte yapılacak çalışmalara yardımcı olmaktır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırma Ordu ili sahil şeridinde gerçekleştirilmiştir. Ascidiacea bireyleri 2014 yılı Mayıs-Ekim ayları boyunca 28 örnekleme istasyonundan toplanmıştır (Şekil 1 ve Çizelge 1). Toplanan örnekler taksonomik karakterlerine göre değerlendirilmiştir.



**Şekil 1.** Ascidiacea bireylerinin toplandığı örnekleme istasyonları, Orta Karadeniz Bölgesi (Ordu/Türkiye)

**Çizelge 1.** Ordu Bölgesi'nde araştırılan örnekleme istasyonları, derinlik, örneklerin toplandığı alan ve koordinatları

Örnekleme İstasyonu No	Örnekleme İstasyonu	Derinlik (m.)	Örneklerin Toplandığı Alan	Koordinatlar
1	Ünye-Çamlık	1-25	Midye, Kum, Taş	41° 9' K - 37°12' D
2				41° 9' K - 37°14' D
3				41° 9' K - 37°16' D
4				41° 8' K - 37°18' D
5-6	Ünye-Merkez	1-13	İskele direği, çamurlu zemin	41° 7' K - 37°18' D
7	Ünye-Liman	1-3	Gemi gövdesi, şamandıra, beton duvar	41° 7' K - 37°20' D
8				41° 7' K - 37°21' D
9-10	Fatsa-Liman	1-3	Gemi gövdesi	41° 2' K - 37°29' D
11-12	Fatsa-Merkez	1-19	Kum, taş	41° 2' K - 37°30' D
13	Fatsa-Dolunay	1-15	Çamurlu zemin, taş	41° 4' K - 37°30' D
14				41° 3' K - 37°28' D
15	Fatsa-Bolaman	1-12	Midye, taş	41° 2' K - 37°34' D
16				41° 3' K - 37°36' D
17	Perşembe-Aziziye	1-9	İskele direği, Şamandıra	41° 7' K - 37°42' D
18				41° 7' K - 37°43' D
19-20	Perşembe-Merkez	1-4	Balık kafesi, midye	41° 4' K - 37°46' D
21	Perşembe-Mersin	1-4	Taş, midye	41° 6' K - 37°47' D
22-23	Ordu-Liman	1-12	Gemi gövdesi, iskele direği, midye	41° 1' K - 37°51' D
24				41° 1' K - 37°53' D
25	Ordu-Merkez	1-25	Kum, taş, iskele direği	40°59' K - 37°56' D
26				41° 0' K - 37°54' D
27				41°01' K - 37°55' D
28				40°59' K - 37°54' D

Örnekler özellikle iskele direklerinden, gemi gövdelerinden veya deniz dibinde kumlu ya da sert zeminden doğrudan alınma, serbest ya da aletli dalış yapılarak veya balıkçılar ile denize açılarak ağ çekimleri aracılığıyla toplanmıştır. Toplanan örnekler hemen deniz suyu ile temizlenmiş ve örnek saklama kaplarına konulmuştur. Daha sonra laboratuvara getirilen örnekler saf su ile yıkanıp ilk teşhisleri için stereo mikroskopla incelenip resimleri çekildikten sonra %70'lik alkol içine alınarak oda sıcaklığında saklanmıştır.

Teşhis işlemi için öncelikle kolonial ve soliter örnekler ayrılmıştır. Türlerin teşhis işlemleri Van Name (1945), Monniot ve Monniot (1972), Kott (1985, 1989, 1990, 1992, 2001), Monniot ve ark. (1991), Dinçaslan ve Öber (2004, 2005), Dinçaslan ve ark. (2007) ve Turon (2016)'a göre yapılmıştır. Teşhis işlemi yapılan örnekler Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi Deniz Ekolojisi Anabilim Dalı Laboratuvarında saklanmaktadır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada araştırma alanı olarak seçilen Orta Karadeniz Bölgesi'nde Ordu Sahil Şeridinde 2014 yılı Mayıs-Ekim ayları arasında Ascidiacea (Tunicata, Chordata) sınıfına ait 29'u kolonial ve 49'u soliter olmak üzere toplam 78 birey incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda 4 familyaya giren 5 tür tespit edilmiştir. Tespit edilen türler ve taksonomik durumları da Çizelge 2'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.** Türlerin taksonomik durumları

Phylum	Chordata
Subphylum	Tunicata
Class	Ascidiacea
Ordo	<b>Phlebobranchia, Lahille 1886</b>
Family	<b>Ascidiidae</b>
Species	<i>Ascidiella aspersa</i> (Müller, 1776)
Family	<b>Cionidae</b>
Species	<i>Ciona intestinalis</i> (Linnaeus, 1767)
Ordo	<b>Stolidobranchia Lahille 1886</b>
Family	<b>Molgulidae</b>
Species	<i>Molgula manhattensis</i> (De Kay, 1843)
Family	<b>Styelidae</b>
Species	<i>Botryllus schlosseri</i> (Pallas, 1766)
Species	<i>Botryllus</i> sp.

## Tespit Edilen Türler ve Morfolojik Özellikleri

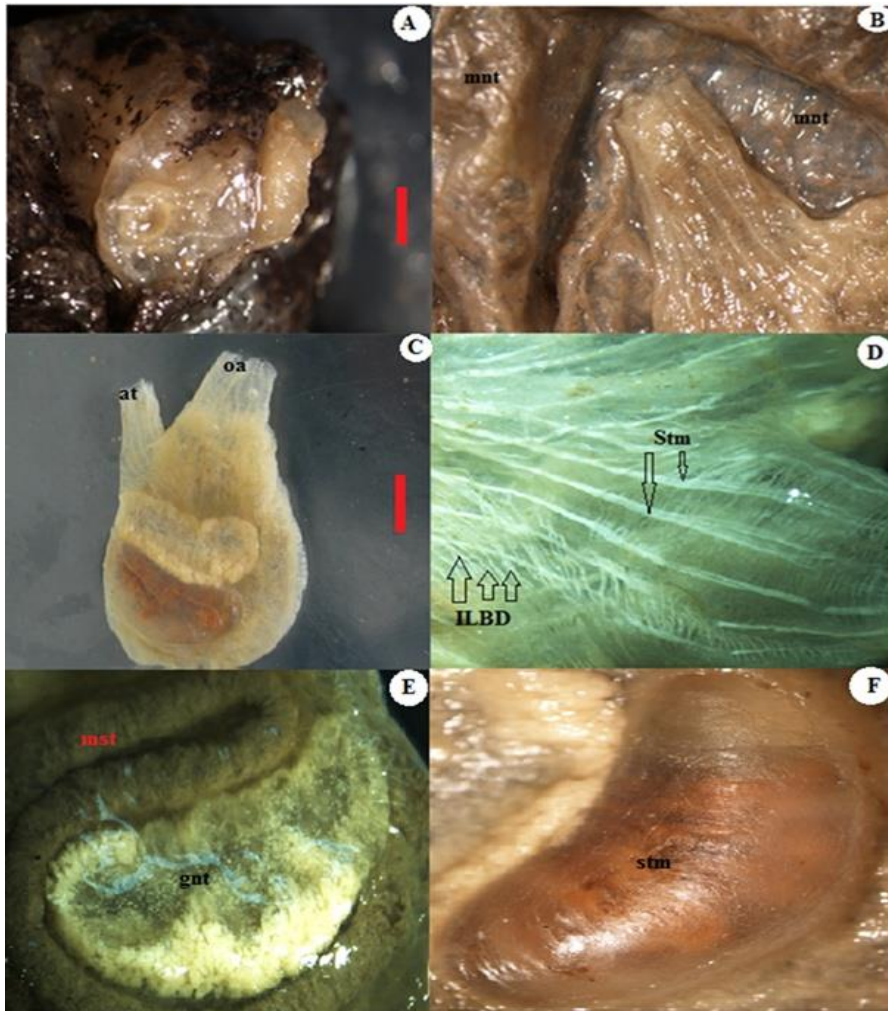
**Tür:** *Ascidiella aspersa* (Müller, 1776)

**Tespit Edilen Örnekleme İstasyonları:** 1, 2, 3, 4, 9, 10, 13, 14, 17, 18 (15 birey).

*Ascidiella aspersa* soliter bir türdür fakat sıklıkla birbiri ile kaynaşmamış kapalı koloni halinde de bulunabilmektedir (Şekil 2). Vücudu torba şeklinde ve vücudun dış kısmı esas olarak tunisinden yapılmış bir tulumla örtülü olduğunda kalın ve saydam bir yapıdadır (Şekil 3a). Sifonlar dışarıdan görülebilmektedir (Şekil 3c). Brankial sifon vücudun 1/3' ü kadardır. Manto kıkırdağımsı, grimsi-kahverengi bir yapıdadır (Şekil 3b). Bağırsak ve gonatların ikisi de vücudun sol yanındaki vücut duvarına gömülüdür (Şekil 3e). Farinks üzerinde şekil, boyut, sayı ve düzenlenişleri farklı olan ve sistematik yer belirlemede önemli olan stigmatalar vardır (Şekil 3d). Midede boyuna paralel katlanmalar bulunmaktadır (Şekil 3f).



Şekil 2. *Ascidiella aspersa*'nın genel görünümü (Doğal ortamında canlı görüntüsü)



Şekil 3. *Ascidiella aspersa*'nin vücut yapıları. A, vücutu tunic ile kaplı iken genel bir görüntüsü, B, tüm vücudu kaplayan manto (mnt), C, vücut tunic olmadan genel görüntüsü (at= Atrial sifon, oa =Oral sifon), D, Kirli zon örneklerinde farinks yapısı: stigma(stm), İnternal longitudinal branchial damarlar (ilbd), E, bağırsak (inst), gonad (gnt), F, mide (stm). Ölçek: 0,5cm

Türün karakteristik sınıflandırma özellikleri arasında, boyuna katlanmalar gösterebilen farinks üzerinde bulunan yapılar ve iç organların konumu türün sistematik konumunu belirlemede yardımcı olmuştur. Kott (1990, 1992) ve Uysal (1976) yaptığı çalışmalarda örnekler ile toplanan örnekler

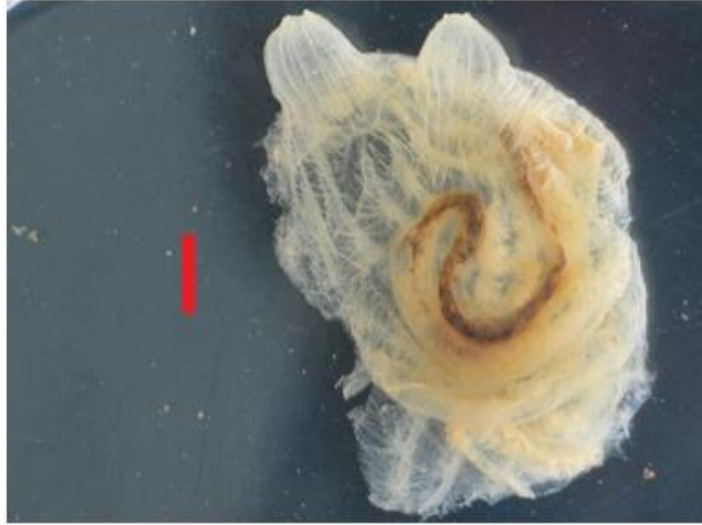


karşılaştırılınca örneklerimizin boyca küçük (30-35 mm) olduğu tespit edilmiştir. Uysal (1976) mantonun sarımsı gri-kahverengi olduğunu belirtmiştir. Ancak incelenen örneklerde sarımsı rengin çok belirgin olmadığı mantonun daha çok grimsi-kahverengi olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda Dinçaslan ve ark. (2007)'da mantonun sarımsı kahverengi olduğunu belirtmişlerdir.

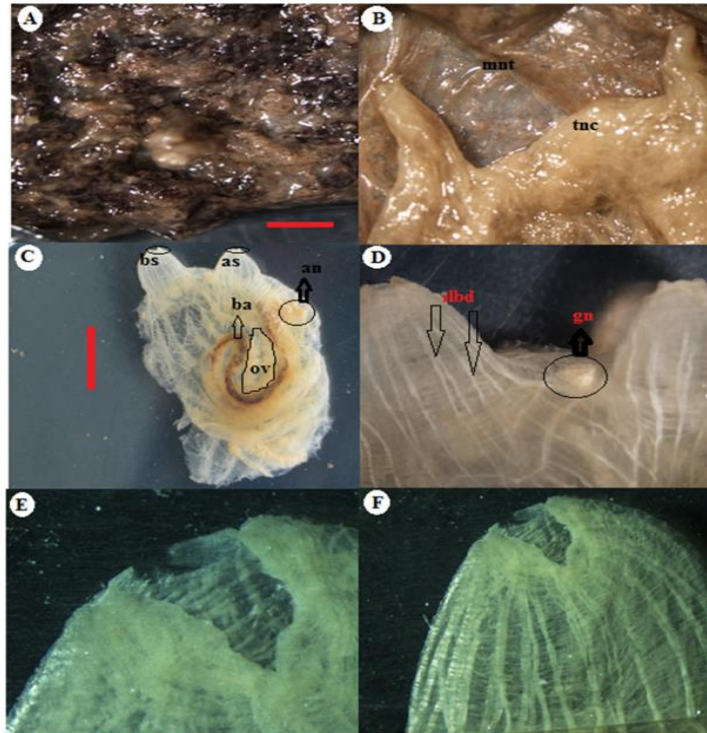
**Tür:** *Molgula manhattensis* ( De Kay, 1843)

**Tespit Edilen Örneklem İstasyonları:** 1, 2, 3, 4, 7, 8, 15, 16, 19, 20, 21, 25, 26, 27, 28 (20 birey).

Soliter bir türdür. İlk görünüşte tüm vücut yüzeyi ve sifonları kum veya bazı parçacıklarla kaplı olduğundan belirgin olarak görünmezler (Şekil 5a). Genellikle vücudu küre biçiminde olup şeffaflığa yakın bir yapıdadır (Şekil 4).



Şekil 4. *Molgula manhattensis* 'in genel görünümü. Ölçek: 0,5 cm



Şekil 5. *Molgula manhattensis*'in vücut yapıları. A) genel görünüm (tunik ile kaplı). B) Tunik olmadan ilk görüntüsü (tnc), Manto (mnt), C) Brankial sifon (bs), Atrial sifon (as), Bağırsak (ba), Ovaryum (ov), Anus (an), D) İnternal longitudinal brankial damarlar (ilbd), Nöral kompleks (gn), E) Brankial sifon yapısı, F) Atrial sifon yapısı. Ölçek: 0,5 cm

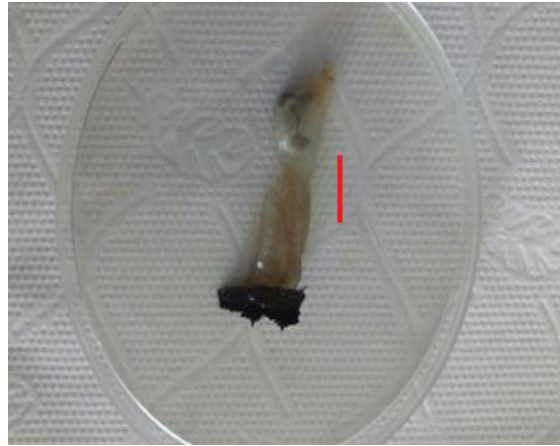
Dış yüzeyi yoğun bir tunik ile kaplıdır (Şekil 5b). Farinkste boyuna katlanmalar mevcut değildir. Oral sifon 6 loblu, atrial sifon 4 lobludur. Sifonlar açılıp kapanır ama genellikle ikisi de kapalı olmaktadır (Şekil 5e-f). İnternal longitudinal brankial damarlar papillasızdır. Nöral kompleks vücudun dorsalinde atrial ve bazal sifon arasında bulunur (Şekil 5d). Mide dar ve küçüktür. Bağırsaklar brankial kesenin sol kısmındadır. Her iki tarafta atrial sifona doğru dönük, birer gonad bulunur. Mantonun şeffaf olmasından dolayı bağırsağın meydana getirdiği kıvrımlarından gonad görülebilmektedir (Şekil 5c).

Kott (1992) ve Koukouras ve ark. (1995) göre Türkiye denizlerinde dağılım göstermektedir. Kott (2007) ve Monniot ve Monniot (1972)'e göre bu türün teşhisi için verilen tanımlamalarla incelen örnekler uygunluk göstermektedir.

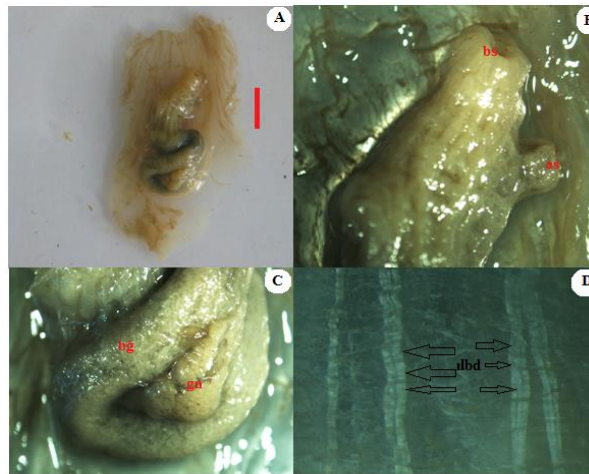
**Tür:** *Ciona intestinalis* ( Linnaeus, 1767 )

**Tespit Edilen Örneklem İstasyonları:** 1, 2, 3, 4, 5, 6, 13, 14, 19, 20, 21 (14 birey).

Soliter bir türdür. Vücut silindirik ya da vazo şeklindedir (Şekil 6). Sifonlar kısa ve ileri doğru yönelmiş olup bazal sifon, atrial sifondan daha uzundur. İki sifonun kenar renkleri ise genellikle soluk sarı ya da turuncu renktedir (Şekil 7a,b). Gonadlar, bağırsak lobları ile tamamen yapışıktır (Şekil 7c). İnternal longitudinal brankial damarlar düzdür ve üzerinde uzun papiller yoktur (Şekil 7d). Bazı örneklerde internal longitudinal brankial damarlarda enine katlanmalar bulunmaktadır.



Şekil 6. *Ciona intestinalis* 'in genel görünümü. Ölçek: 0,5 cm



Şekil 7. *Ciona intestinalis* 'in vücut ekstremite A) genel görünüm (manto olmadan görüntüsü). B) Sifon (bs), Atrial sifon (as), C) Bağırsak (ba), Gonad (gd), D) İnternal longitudinal brankial damarlar (ilbd). Ölçek: 0,5 cm



Koukouras ve ark., (1995) ve Uysal (1976)'e göre bütün Türkiye sahil şeridi boyunca 100 m derinliğe kadar dağılım göstermektedir. Koukouras ve ark.,(1995)'na göre türün teşhisinde internal longitudinal brankial damarların düz olduğunu ve üzerinde uzun papillerin bulunduğu bahsetmiştir. Çalışmamızda incelenen türe ait örneklerde ise internal longitudinal brankial damarlarda papiller bulunmamakta ve bazı örneklerde ise ince de olsa enine katlanmalar söz konusudur. Bu özellikler bakımından incelediğimiz örnekler orijinal tanımdan farklılık göstermektedir. Bu farklılıkların türün farklı bir takson mu yoksa türe ait varyasyondan mı kaynaklandığının ortaya konması için tür hakkında daha detaylı bir çalışmanın (daha fazla örnekleme istasyonundan birey toplanarak) yapılması gerekmektedir.

Brunetti ve ark. (2015) *C. intestinalis*'in moleküler tanımlanmasında tip A ve tip B olarak belirlenen grupların iki farklı türe işaret ettiğini morfolojik olarak göstermişlerdir. Tip A'nın *C. robusta*, tip B'nin ise orijinal tanımdaki *C.intestinalis*'e karşılık geldiğini ortaya koydukları çalışmada, bu iki türün ayırımında en önemli morfolojik özelliğin ise tunikte bulunan tüberküler çıkıntılarının varlığı olduğunu ortaya koymuşlardır. *C.robusta* türünde bu çıkıntılar mevcut iken *C.intestinalis*'te çıkıntı bulunmamaktadır. Çalışmamızda incelediğimiz örneklerde de tunikte tüberküler çıkıntılar bulunmamaktadır. Bu özelliği ile Brunetti ve ark. (2015)'nin verdiği tanımlamalarla uygunluk göstermektedir.

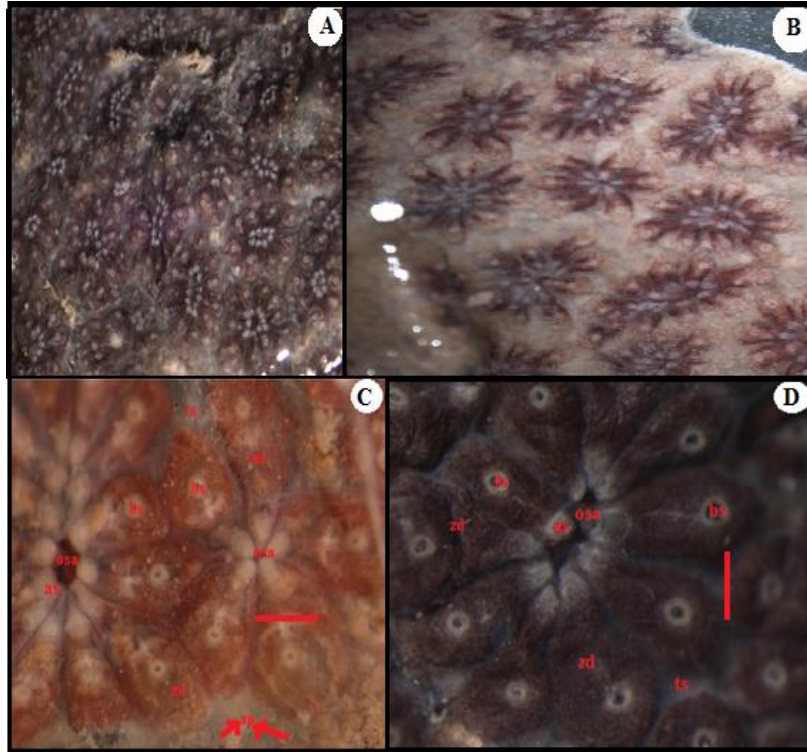
**Tür: *Botryllus schlosseri* ( Pallas, 1766 )**

**Tespit Edilen Örnekleme İstasyonları:** 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 20 (27 birey).

Kolonial bir türdür (Şekil 8). Vücut yüzeyinde yoğun kümeler şeklinde zooidler bulunmaktadır. Zooidler kendine özgü yıldız veya çiçek kümelerine benzer bir yapıdadır. Her bir zooid kümesi yaklaşık olarak 20 oval şekilli zooidden oluşmakta ve çok geniş bir renk aralığına sahiptirler (Şekil 9a-b). Koloninin tüm zooidleri aynı renkte olup çoğunlukla turuncu, sarı, siyah, kırmızı, gri-yeşil veya beyaz olup etli bir matrikse gömülüdürler. Zooidlerin kendisine ait bazal ve atrial sifonları vardır. Zooidlerin ortasında ise ortak sifon açıklığı bulunur (Şekil 9c-d).



**Şekil 8.** *Botryllus schlosseri* 'nin genel görünümü



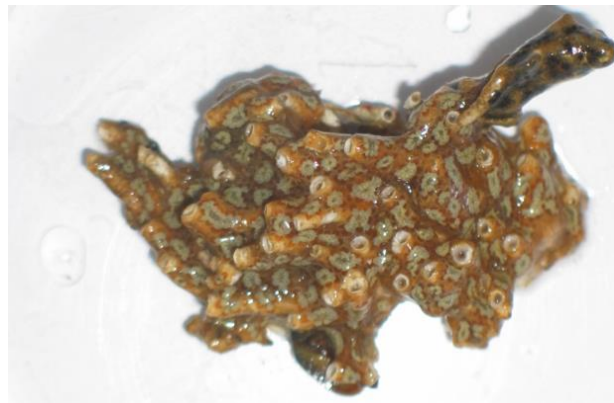
**Şekil 9.** *Botryllus schlosseri*'nin vücut ekstremitelemi A) Zooidlerin yıldız kümeleri şeklinde görünümü, B) Zooidlerin çiçek kümeleri şeklinde görünümü, *Botryllus schlosseri*'nin kaynaşmış farklı iki renkteki zooidlerin ekstremitelemi C, D) Ortak sifon açıklığı (osa), atrial sifon (as), bazal sifon (bs), Tunis (ts), Zooid (zd), ampuller (ap). Ölçek:0,5cm

Çalışma alanında toplam 28 örnekleme istasyonunda en fazla tespit edilen tür *Botryllus schlosseri* olmuştur. Avrupa'da yerli olan bu türün Van Name (1945) ve Kott (1985) tarafından Antarktika kıtası dışında bütün kıtalarda dağılım gösterdiği rapor edilmiştir. Millar (1966) ve Kott (1992)'e göre bu koloni tür yaygın olarak bütün subtidal zonda taş, gemi gövdesi, iskele direkleri ve bazı deniz kabuklarına yapışık olarak bulunur. Millar (1971) ve Goodbody (1974)'a göre her bir zooid kümesi yaklaşık olarak 20 oval şeklinde zooidden oluşmaktadır. Yaptığımız laboratuvar incelemelerinde ise bazı zooid kümelerinin 9-20 oval şekilde zooidden oluştuğu tespit edilmiştir.

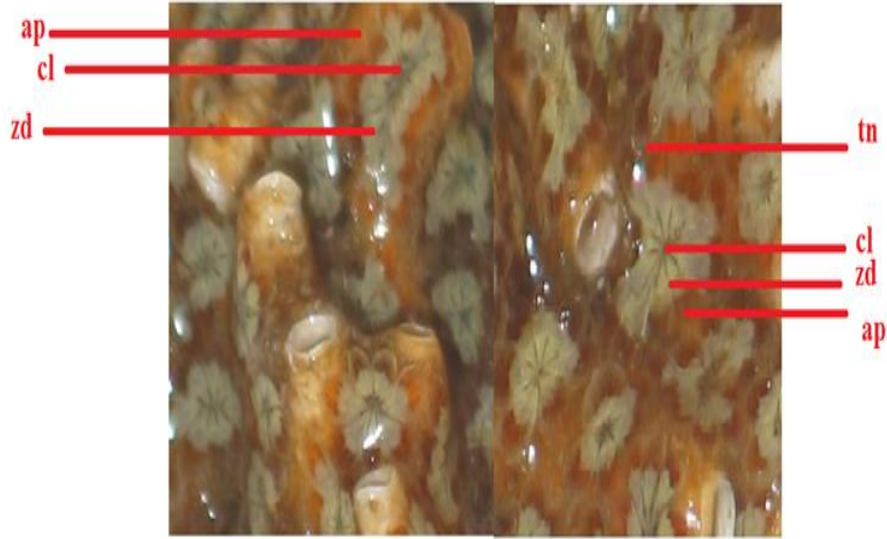
**Tür:** *Botryllus* sp.

**Tespit Edilen Lokaliteler:** 17, 18 (2 birey).

Kolonial bir türdür (Şekil 10). Zooidler tümü ile tunik içine gömülü olup kloak açıklığı etrafında dizilmiştir. Zooidler dairesel veya eliptik şekildedir. Bir zooid kümesi genellikle 8-20 çiçek şeklinde zooidden oluşmuştur (Şekil 11).



**Şekil 10.** *Botryllus* sp.'nin genel görünümü



Şekil 11. *Botryllus* sp. 'nin vücut ekstremiteleri; tunis (tn), ortak sifon açıklığı (cl), zooid (zd), ampuller (ap)

*Botryllus schlosseri* türü ile birlikte tespit edilen bir diğer örnek ise *Botryllus* sp. türüdür. Diğer *Botryllus* türlerin aksine zooidleri beyaz renkte olup zooidlerin kendine ait atrial ve bazal sifonları tam olarak belli değildir. Ayrıca zooidler *B.schlosseri*'den farklı bir dizilime sahiptirler. Bir diğer önemli özellik ise zooid kümelerinin birbirinden oldukça uzak mesafede olduğudur. Anlatılan bu özellikler bakımından Ülkemiz denizlerinde dağılımı gösteren *B.schlosseri* ve cinse ait diğer türlerden farklılık göstermektedir. Ancak tam olarak tür teşhisi yapılamamıştır. Bunun nedeni elde edilen örnek sayısının az olması ve tür teşhisinin ileriki aşamalarında sitolojik çalışmalarında eklenmesi gerektiğinden tespit edilen örneğin *Botryllus* sp. olarak verilmesinin daha uygun olacağı düşünülmüştür.

## SONUÇ

Bu çalışmada, 2014 yılı Mayıs-Ekim ayları arasında Ordu (Türkiye) ili sahil şeridi boyunca 28 örnekleme istasyonundan Ascidiacea bireyleri toplanmıştır. Teşhis işlemi sonucunda 4 aileye ait 5 tür (*Asciella aspersa*, *Ciona intestinalis*, *Molgula manhattensis*, *Botryllus schlosseri*, *Botryllus* sp.) tespit edilmiştir. Tespit edilen bu türlerin tamamı Orta Karadeniz bölgesi için ilk kayıttır.

Ülkemiz denizlerinde Ascidian faunasıyla ilgili yapılan çalışmalar oldukça azdır. Özellikle Karadeniz'de Ascidian faunasını belirlemek amacıyla yapılan çalışmalara bakıldığında (Borcea, 1928-29; Casper, 1957; Bacescu ve ark., 1971; Koukouras ve ark., 1995) hem az hem de oldukça eski oldukları görülmektedir. Bu çalışmalardan en kapsamlı olanı Karadeniz'de Koukouras ve ark. (1995) tarafından yapılmıştır. Ancak bu çalışmada da daha önceki çalışmalar derlenerek tür kayıtları verilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmalarda tüm Karadeniz çalışılmış, herhangi bir ülke ismi verilmemiştir. Bu yüzden yapmış olduğumuz çalışma ülkemiz Karadeniz Bölgesi için bir ilk olma özelliğini taşımaktadır.

## TEŞEKKÜR

Tür teşhislerindeki katkılarından dolayı Universitat de Barcelona Marine Ecology'den Sayın Profesör Xavier TURON ve University Road at Marine Biology'den Profesör Billie J. Swalla'ye teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR**

- Aslan H, 2006. Ascidianlar ve Akdeniz Havzasındaki dağılımları. Ege University Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 23(1/1): 29-31.
- Aydin-Onen S, 2018. Distribution of Ascidians with a New Record of the Non-Indigenous Species *Polyclinum constellatum* Savigny, 1816 from the Aegean Coast of Turkey. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 18: 1077-1089.
- Bacescu M, Müller G, Gomoiu HT, 1971. Ecologie Marina Vol. IV. Cercetari de ecologie bentala in Marea Neagra (Analiza cantitativa, calitativa si comparata a fannei bentale pontice). 357 p., Bucuresti, ARSR.
- Berrill NJ, 1931. Studies in Tunicata Development. Part 2. Abbreviation of development in the Molgulidae. Philosophical Transactions of Royal Society of London (B), 219: 281-346.
- Borcea I, 1928-29. Nouvelles observations sur la fauna cotiere du littoral roumain de la Mer Noire. Annual Scientifiques University Jassy, 15: 286-289.
- Briggs JC, 1974. Marine Zoogeography. McGraw-Hill, pp. 1-475, New York.
- Brunetti R, Gissi C, Pennati R, Caicci F, Gasparini F, Manni L, 2015. Morphological evidence that the molecularly determined *Ciona intestinalis* type A and type B are different species: *Ciona robusta* and *Ciona intestinalis*. Journal of Zoological Systematics and Evolutionary Research, 53 (3): 186-193.
- Caspers H, 1957. Black Sea and Sea of Azov: Treatise on Marine Ecology and Paleoecology. Geological society of America Memoir, 67(1): 801-890.
- Çınar ME, 2014. Checklist of the phyla Platyhelminthes, Xenacoelomorpha, Nematoda, Acanthocephala, Myxozoa, Tardigrada, Cephalorhyncha, Nemertea, Echiura, Brachiopoda, Phoronida, Chaetognatha, and Chordata (Tunicata, Cephalochordata, and Hemichordata) from the coasts of Turkey. Turkish Journal of Zoology, 38: 698-722.
- Çınar ME, 2016. The alien ascidian *Styela clava* now invading the Sea of Marmara (Tunicata: Ascidiacea). ZooKeys, 563: 1-10.
- Demir M, 1952. Boğazlar ve adalar sahillerinin omurgasız dip hayvanları. İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Hidrobioloji Araştırma Enstitüsü Yayını, 3: 1-615.
- Demir M, 1954. Report on the plankton of the south eastern coast of the Black Sea. İstanbul Üniversitesi Hidrobioloji Enstitüsü Yayını, 1: 284-286.
- Diñçaslan EY, Öber A, 2004. İzmir Körfezinde Yaşayan Bazı Ascidiacea (Tunicata) Üyelerinin Dorsal Tüberkül Yapısı. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 21(1-2): 119-121.
- Diñçaslan EY, Öber A, 2005. Ascidiacea (Tunicata) Sistematiginde Ayırt Edici Özellikler. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 22 (3-4): 457-461.
- Diñçaslan EY, Öber A, Çamdal E, Sağıt M, 2007. İzmir Körfezi'ndeki *Asciadiella aspersa* (Müller, 1776) (Ascidiacea:Tunicata)'nın Farinks Yapısının Morfolojik İncelenmesi. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 24 (3-4): 279-282.
- Geldiay R, Kocataş A, 1972. Note préliminaire sur les peuplements benthiques du golfe d'Izmir. Scientific Monographs Faculty of Science, Ege University, 12: 3-33.
- Goodbody I, 1974. The physiology of ascidians: Advances in Marine Biology, Editors: Yonge, C. M., Academic Press, pp. 1-149, London and New York.
- Kiseleva MI, 1961. Qualitative and quantitative aspects of benthos in the Aegean coast of the Dardanel. USRR Science Academy Study, Sevastopol Biological Station, 14: 135-146.
- Kott P, 1985. The Australian Ascidiacea Part I: Phlebobranchia and Stalidobranchia, Memoirs of Queensland Museum, 23: 1-440.
- Kott P, 1989. Form and function in the Ascidiacea. Bulletin of Marine Science, 45: 253-276.
- Kott P, 1990. The Australian Ascidiacea Part 2, Aplousobranchia (1). Memoirs of Queensland Museum, 29 (1): 1-266
- Kott P, 1992 The Australian Ascidiacea Part 3, Aplousobranchia (2). Memoirs of the Queensland Museum, 32(2): 375-620.



- Kott P, 2001. The Australian Ascidiacea Part 4, Aplousobranchia (3), Didemnidae. *Memoirs of Queensland Museum*, 47(1): 1–407.
- Kott P, 2007. Taxonomic affinities of three stalked colonial species of the Ascidiacea (Tunicata) from the central coast of New South Wales and indications of a trans-Tasman connection. *Journal of Natural History*, 41: 633–645.
- Koukouras A, Koukouras E, Kevrekidis T, Vafidis D, 1995. Ascidian Fauna of the Aegean Sea with a check list of the Eastern Mediterranean and Black Sea Species. *Annales de l'Institut Oceanographique*, 71(1): 10-34.
- Lane NJ, 1972. Neurosecretory cells in the cerebral ganglion of adult Tunicates: Fine structure and distribution of phosphatases. *Journal of Ultrastructure Research*, 40: 480-497.
- Lindquist N, Hay ME., Fenical W, 1992. Defense of ascidians and their conspicuous larvae: adult vs. larval chemical defenses. *Ecological Monographs*, 62: 547 – 568.
- Mavili S, 1987. Türkiye'nin Ege Denizi kıyıları yüzey sularında bulunan Appendicularia (Tunicata) türleri. *Doğa Türk Zooloji Dergisi*, 11: 128-135.
- Millar RH, 1966. Tunicata, Ascidiacea. *Marine Invertebrates of Scandinavia University*, No: 1, pp. 1 -123, Oslo.
- Millar RH, 1971. The Biology of Ascidians. *Advances in Marine Biology*, 9: 1-100.
- Monniot C, Monniot F, 1972. Cle mondiale des genres d' Ascidies. *Archives de zoologie experimentale et generale*, 113: 311-367.
- Monniot C, Monniot F, Laboute P, 1991. Coral Reef Ascidians of New Caledonia. Paris: Orstom. 247.
- Pisut DP, Pawlik JR, 2002. Anti-predatory chemical defenses of ascidians: secondary metabolites or inorganic acids. *Journal Experimental Marine Biology Ecology*, 270: 203–214.
- Popov AM, Novikov VL, Radchenko OS, Elyakov GB, 2002. The Cytotoxic and Antitumor Activities of the Imidazole Alkaloid Polycarpin from the Ascidian Polycarpa aurata and Its Synthetic Analogues. *Doklady Biochemistry and Biophysics*, 385(1-6): 213-218.
- Turon X, Cañete JI, Sellanes J, Rocha EM, López-Legentil S, 2016. Ascidian fauna (Tunicata, Ascidiacea) of subantarctic and temperate regions of Chile. *Zootaxa*, 4093(2):151-180.
- Uysal A, 1976. Türkiye suları Ascidia'ları. *İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Hidrobioloji Araştırma Enstitüsü Yayını*, 15: 1–29.
- Van Name WG, 1945. The North and South American ascidians. *Bulletin of the American Museum of Natural History*, 84: 1–476.

## Restructuring Efforts in the Turkish Agriculture, Availability of Resources and Developments in Rural: An Overall Analysis from 2001 to 2016

Nizamettin ERBAŞ<sup>1\*</sup>

**ABSTRACT:** In this research, since transition to its restructuring, developments in agricultural sector were analysed with outlines. Because of the fact that this transition was in 2001, 2001 year was regarded as year of start. The reasons for the transition have been to increase the farmer registration system, subsidize the agricultural sector, and sustain the importance of the agriculture for economy. In the study, 2001-2016 period were examined, and it was observed that there were important developments in rural in 16 years. These were decrease of the agricultural areas, decline of the field farming, too much migration mobility from rural towards urban, and significantly diminishing of the rural population and the number of agricultural enterprises. Because agricultural lands were not sufficiently utilized, some crops' production potential dropped off. Even if animal products' production increased, that was not enough to satisfy the domestic demand and to export. Thus, it was determined that most of agricultural products was imported. By regression analysis, agricultural area size was estimated and it was seen that decrease of the agricultural areas could continue in the following years. In the study, some constructive proposals were also brought forward regarding improvement the agriculture and the rurals.

**Keywords:** Agricultural lands' usage, availability of resources, regression analysis, restructuring in agricultural sector, rural sector

### Türk Tarımında Yeniden Yapılanma Çalışmaları, Kaynakların Kullanılabilirliği ve Kırsal Kesimdeki Gelişmeler: 2001'den 2016'ya Kadar Kapsamlı Bir Analiz

**ÖZET:** Bu çalışmada, tarımda yeniden yapılanma sürecinde tarım kesiminde görülen tüm gelişmeler ana hatlarıyla ele alınmıştır. Yeniden yapılanmaya geçiş nedeniyle, 2001 yılı çalışmada baz olarak alınmıştır. Geçişin nedenleri, çiftçi kayıt sisteminin oluşturulması, tarımın sübvansede edilmesi ve tarımın ekonomideki ağırlığının korunmasıdır. Çalışmada, 2001-2016 dönemi incelenmiş ve 16 yılda kırsal kesimde önemli gelişmelerin olduğu görülmüştür. Tarım yapılabilir alanlar azalmış, tarla tarımı gerilemiş, kırsal kesimden kentlere göç hareketliliği hızlanmış ve kırsal nüfus ile tarımsal işletme sayısında önemli ölçüde düşüş yaşanmıştır. Tarım arazileri yeterince kullanılmadığından, bazı bitkisel ürünlerin üretim potansiyeli azalmıştır. Hayvansal üretimde artış görülse de, bu artış iç talebi karşılamak ve dışsatım yapmak için yeterli olmamıştır. Böylece, pek çok tarım ürününün ithal edildiği belirlenmiştir. Regresyon analizi ile gelecekte tarım alanı miktarı tahmin edilmiş ve tarım alanlarındaki düşüşün önümüzdeki yıllarda da devam edeceği görülmüştür. Çalışmada, ayrıca, tarım ve kırsal alanların iyileştirilmesine ilişkin bazı yapıcı öneriler de sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Tarım arazilerinin kullanımı, kaynakların kullanılabilirliği, regresyon analizi, tarımda yeniden yapılanma, kırsal kesim

<sup>1</sup> Nizamettin ERBAŞ (Orcid ID: 0000-0002-6379-3023), Yozgat Bozok Üniversitesi, Sosyal Bilimler MYO, Yönetim ve Organizasyon Bölümü, Yozgat, Türkiye

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: e-mail: nizamettin.eras@bozok.edu.tr



## INTRODUCTION

The history of agriculture dates back 10 000 years. Human being who was sustaining his life with hunting at that time has discovered the agriculture after a certain period. Later, they have formed societies thanks to agriculture, and founded states. Thus, agriculture has developed as an important process in the socioeconomic and cultural development in addition to people' nourishment, too. In this context, the agricultural sector should be seen as one of the fundamental sectors in the economic and social development of the countries (Doğan et al., 2015; Anonymous, 2018r).

Therefore, it is not possible for another sector to take the place of the agricultural sector. The agriculture constitutes the main field of employment of the majority of poor people in the entire world (Meijerink and Roza, 2007). In this context, as agriculture has an enormous influence on the whole society, it continues to be regarded as a vital component (Vasile et al., 2017).

The agriculture is also necessary for industrialization. It is sole way for the industrialization. For, most of the industries provide the raw material from agriculture. But, role of the agricultural sector in nations industrialized is slightly different from developing nations (Timmer, 1988). The important of the manufacturing industry for industrialized countries is a bit more than other countries.

Importance of the agriculture is indisputable for Turkey. Natural conditions, geographic and land structure of Turkey are very convenient for the agriculture. It is farmed in at least half of surface area. It has a significant share in general employment. According to data 2016, 19.5% of total employment was in the agricultural sector. Its share in total foreign trade was 8.3% and in gross domestic product was 7.4% (Anonymous, 2018a). Turkey has wide and fertile agricultural and pasture lands. That's why, it isn't possible for the agriculture to be abandoned or be neglected. Geopolitical and economic structure of Turkey gains an important advantage to agriculture.

A communique about the agricultural sector was issued by the Ministry of Agriculture and Forest on 21 June 2001 (Anonymous, 2018f). In this communique, it was aimed to constitute the farmer registration system in the rural and to subsidize directly the farmers who make agricultural production. 2 588 666 farmers were registered in 2002 following publishing of the communique. But, the number of registered farmers decreased in following years and happened 2 267 176 in 2016 (Anonymous, 2018s).

Since restructuring of the agriculture, there have happened significant developments in sector. In order to be able to see whether these developments in the agricultural sector have reached their goal, the data in this period should be known and followed (Yılmaz et al., 2006). In this study, developments for period 2001-2016 were analysed.

This study, which is original, is important in terms of shedding light on future studies and making a decision for agricultural investments.

## MATERIALS AND METHODS

In this study, secondary data were used. Those were data of the government agencies (the Turkish Statistical Institute, the Ministry of Agriculture and Forest, and Food and Agriculture Organization-FAO).

In the study, the data for period 2001-2016 were examined with a view to determine availability of resources, and developments in agricultural sector. In the same period, total agricultural area and its usage, the number of rural population and agricultural enterprise, agriculture's share in total employment, agriculture's share in total gross domestic product, agriculture's share in total foreign trade, developments in vegetal product' production and animal products' production were revealed.

The change of the production amount was examined, and its effect on foreign trade was discussed. In consequence of these developments, it was suggested what to do. In the study, also some agricultural data of Turkey and the Netherland were examined, and compared.

For analysis of data, it was benefited from Microsoft Excel Program. The data were arranged in accordance with the purpose, and tables and figures were consisted, and commented. They were compared by using descriptive statistics. Total agricultural area of following years was calculated and estimated by regression model. Regression model was given in Equality 1, 2, 3 (Gürsakal, 2000; Şimşek, 2002):

$$Y = a + bX \quad (1)$$

$$\sum Y = n \cdot a + b \cdot \sum X \quad (2)$$

$$\sum XY = a \cdot \sum X + b \cdot \sum X^2 \quad (3)$$

In regression model, a and b shows the regression coefficient, X the independent variable (year) and Y the dependent variable (total agricultural area).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Developments in Agricultural Area

Agricultural land is one of the five basic agricultural production factors, and is the environments which production is made on itself (Açıl ve Demirci, 1984). Since it is the fundamental factor in the supply of nutrient requirement, it has to be protected.

According to data 2001, total agricultural area of Turkey was 40 967 475 hectare, and 23 740 022 hectare of it was cultivated (Anonymous, 2018b). 22 830 717 hectare of the area cultivated was the field land. In the last 15 years, total agricultural area was decreased by 6.31%, total cultivated land by 13.90% and total field land by 14.04% (Table 1). In examined period, it is seen there was increase in area that was cultivated fruit only. The area that was cultivated fruit increased by 38.78%. Whereas, total field land decreased by 14.04%, and the area that was grown vegetable by 11.03%. These ratios show that there was a turning towards fruit agriculture from field agriculture.

**Table 1.** Agricultural land and its usage

	2001	2016	Index
Agricultural area	(hectare)	(hectare)	(2001=100)
Sowed	17 917 083	15 574 372	86.92
Fallow	4 913 634	4 049 998	82.42
Total field	22.830 717	19.624 370	85.96
Vegetable	909 305	808 986	88.97
Cultivated	23 740.022	20 433 356	86.07
Fruit	2 085 453	2 894 216	138.78
Vineyard	525 000	435 000	82.85
Total fruit and vineyard	2 610 453	3 329 216	127.53
Cultivat.+( fruit and vineyard)	26 350 475	23 762 572	90.18
Meadow and pasture	14 617 000	14 617 000	100.00
Total agricultural area	40 967 475	38 379 572	93.68
Total surface area		78 356 200	

Source: TUIK

In Table 2, total agricultural area of Turkey for period 2001-2016 was given (Anonymous, 2018c). When Table 2 examined, it is seen that total agricultural area decreased by 6.31%\* in the last 15 years. According to the regression analysis, it is expected that decline of agricultural areas can continue in the following years. The consequences of this decline for Turkey will not be good:

**Restructuring Efforts in the Turkish Agriculture, Availability of Resources and Developments in Rural: An Overall Analysis from 2001 to 2016**

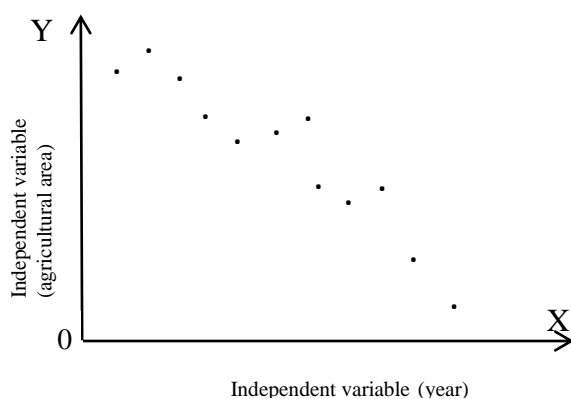
Agricultural production will have reduced, and Turkey will have been a dependent country on foreign countries in terms of agricultural products. Employment will have decreased, unemployment will have increased, and migration from rural to urban will have been accelerated. In short, the impacts of this decline on Turkey's economy will have been negative.

**Table 2.** Agricultural area of Turkey for period 2001-2016

n (year)	x		y (1000 hectare)	
2001	0	0	40 967	0
2002	1	1	41 196	41 196
2003	2	4	40 644	81 288
2004	3	9	41 210	123 630
2005	4	16	41 223	164 892
2006	5	25	40 493	202 465
2007	6	36	39 504	237 024
2008	7	49	39 122	273 854
2009	8	64	38 912	311 296
2010	9	81	39 011	351 099
2011	10	100	38 231	382 310
2012	11	121	38 399	422 389
2013	12	144	38 423	461 076
2014	13	169	38 558	501 254
2015	14	196	38 551	539 714
2016	15	225	38 380	575 700
Total	120	1.240	632 824	4 669 187

$$*(\%) = \frac{(\text{Last numeral} - \text{initial numeral})}{\text{Initial numeral}} \times 100 = (-) 6.31\%$$

In the research, total agricultural area of Turkey in the following years was estimated by regression model (by using the data in Table 2). In the analysis, it was accepted that other conditions remained stable in other words, there was no change in existing agricultural policies and agricultural conditions. (X) was independent variable (year) and (Y) also dependent variable (agricultural area). Decrease in the agricultural area from year to year showed that there was a nonlinear relationship between variables (Figure 1).



**Figure 1.** Relationship' case between variables

According to this, when taken into consideration ( $Y = a + bX$ ) function, 15 years later, in other words, in 2031, it was guessed that the total agricultural area of Turkey will have been 34 467 thousand hectare.

For 2031 year;

$$Y = a + b X$$

$$Y = 41.247 + (-226 \cdot 30)$$

$$= 41.247 - 6.780$$

$$= 34\ 467 \text{ thousand hectare.}$$

### Developments in the Number of Rural Population and Agricultural Enterprises

Since the creator of economic life is human, the relationship between population and economy is quite high (Açıl ve Demirci, 1984). On the one hand while the population creates demand for goods and services, on the other hand it provides labor supply, which is one of the main production factors (Rehber and Çetin, 1998). In this context, the population is an important dynamic in terms of economic development.

In Table 3, rural and urban population ratios were given for period 2000-2016. In the study, since the data of 2001 year couldn't be accessed to, year of start was based on 2000 year. When table examined, in the 16-year period, rural population seems to have decreased significantly. Because, while rural population decreased by 74.19%, urban population increased by 67.41% (Anonymous, 2018d). Of course, on this decrease, it can be stated there was also effective that "the administrative fields of metropolitan municipalities with the law no. 6360 adopted in 2012 were considered as urban areas completely" (Anonymous, 2018e).

Rapid decrease of the rural population is closely associated with rural migrations. Low income in the rural and educational opportunities in cities speed the migrations towards urban from rural up (Yılmaz, 2015). Basically, rural migration is an economic decision (Cengiz and Baydur, 2010). Rural migrations lead to loss of qualified labor force in rural, and surplus of labor force and an unplanned urbanization in cities, too.

**Table 3.** Urban and rural population

Population	2000	2016	Index (2000=100)
	(person)	(person)	
Rural	23 797 653	6 143 123	25.81
Urban	44 006 274	73 671 748	167.41
Total	67 803 927	79 814 871	117.71

Source: TUIK

In Table 4, the number of agricultural enterprises was given in Turkey, In the study, since the data of 2001 year couldn't be accessed to, year of start was based on 2002 year. Thus, while the number of total agricultural enterprise of Turkey was 2 588 666 in 2002, in the last 14 years, it decreased by 12.42%, and it happened 2 267 176 (Table 4). In the same period, rural population decreased by 74.19% (Anonymous, 2018g). This was also a self-evident indication of transformation towards urban population of the rural population. In study, average enterprise size of Turkey was determined as 86 decaire.

**Table 4.** The number of agricultural enterprises

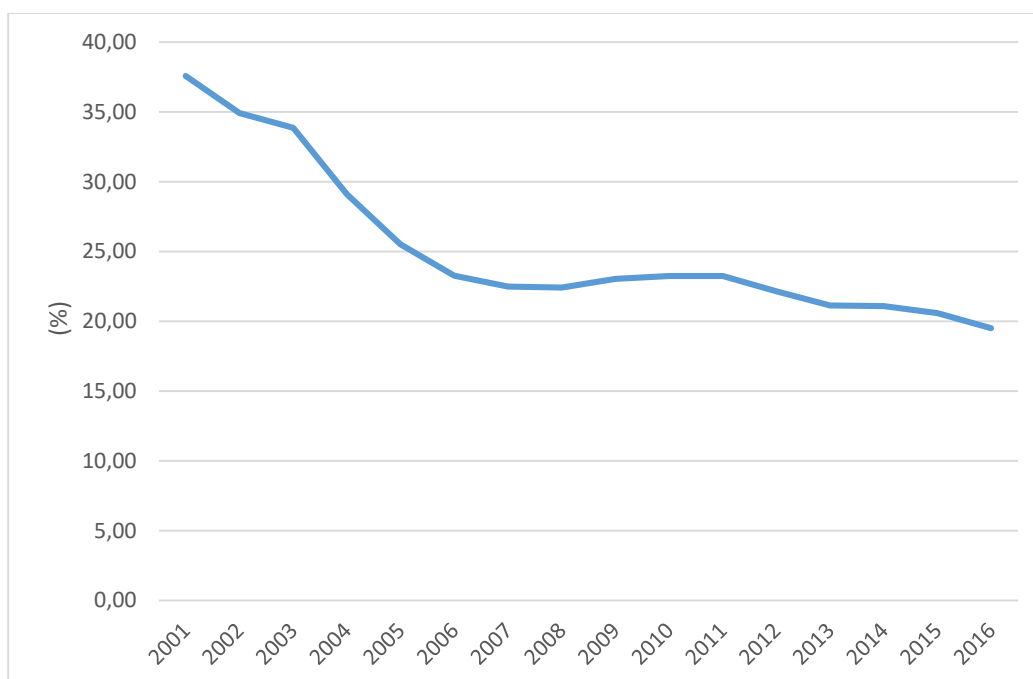
2002	2016	Index (2002=100)
(number)	(number)	
2 588 666	2 267 176	87.58

Source: The Ministry of Agriculture and Forestry

### Agriculture's Share in Total Employment

Employment is working of all production factors in an economy, and especially the labor force in working age (Çelik, 2015; Ünlüönen and Tayfun, 2005). In Turkey, the agricultural sector has an important share in total employment.

In Figure 2, agriculture's share in total employment was given. When Figure 2 was examined, it is seen that share of the agriculture in total employment decreased gradually. For instance, while share of the agriculture in total employment was 37.58% in 2001, it was 19.50% in 2016 (Anonymous, 2018h). Share of the agriculture in total employment decreased by 34.42% in the last 15 years.

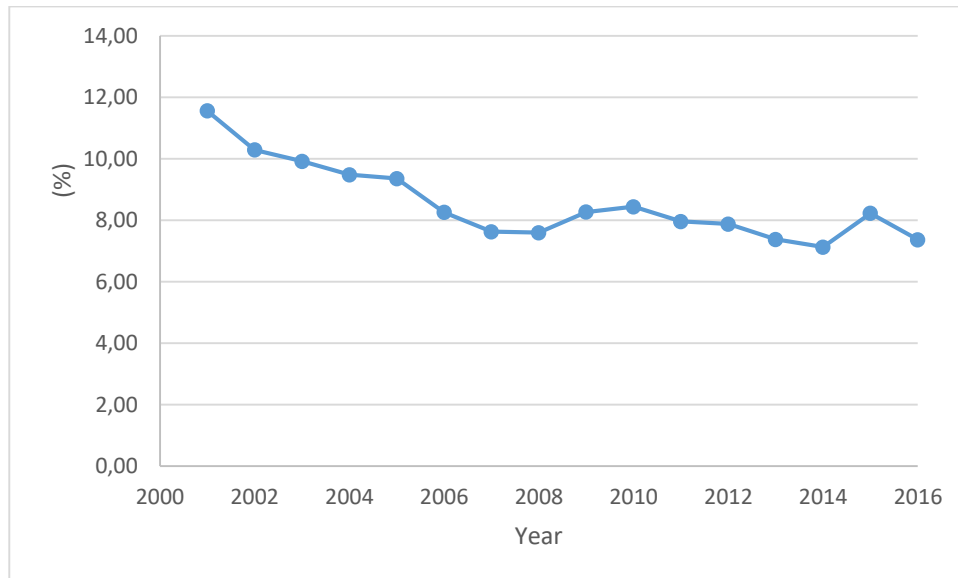


**Figure 2.** Agriculture's share in total employment

### Agriculture's Share in Total Gross Domestic Product

Gross domestic product is sum value of final goods and services produced in a country in a year. Gross domestic product is fundamental criter to assess the performance of economy regarding goods and service production (Açıl, 1984; Ünlüönen and Tayfun, 2005).

Agriculture's share in total gross domestic product was given in Figure 3 with respect to years. When examined figure, it is seen even if income obtained from agricultural sector increased in the last 15 years, its share in total gross domestic product decreased. While income obtained from agricultural sector was 22 736 million USD in 2001, it was 53 276 million USD in 2016. But, while its share in total gross domestic product was 11.56% in 2001, it was 7.37% in 2016 (Anonymous, 2018i). In other words, in the last 15 years, the share that the agriculture received in total gross domestic product was balanced between 11.56% and 7.37%. Without forgetting Turkey is an agricultural country, it should be given consequence to the agricultural sector, and the share of agriculture in total gross domestic product should be increased.

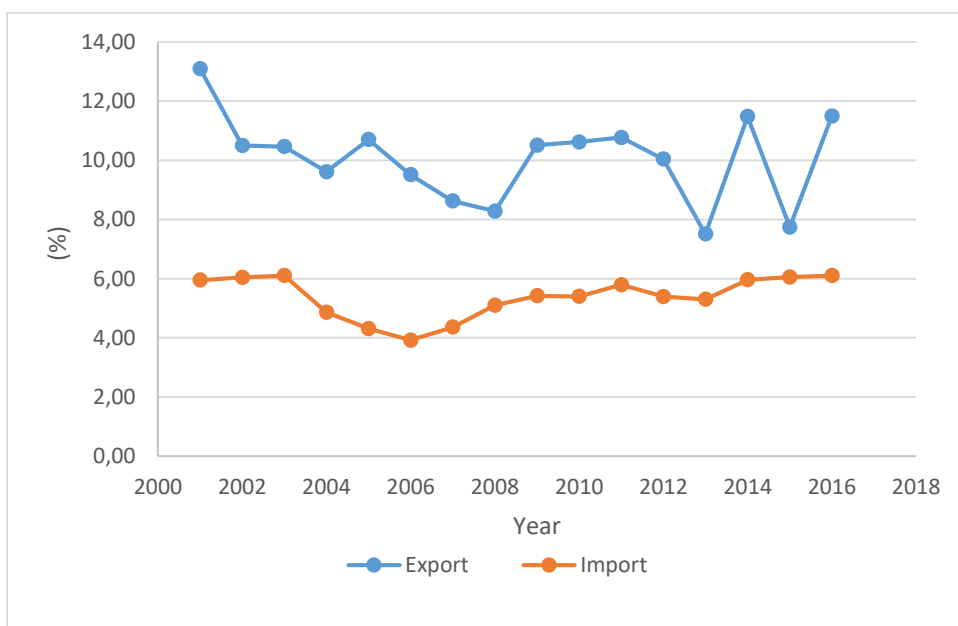


**Figure 3.** Agriculture's share in total gross domestic product

### Agriculture's Share in Total Foreign Trade

Foreign trade is the goods, service and capital trade of a country with other countries (Arıkan, 1999). Foreign trade value consists of the sum of the export and import values of a country in a given period.

In Turkey, in the last 15 years, while agriculture's share in total export decreased, its share in total import increased (Figure 4). For instance, in 2001, share of the agricultural sector in total import was 5.95% and its share in total export was 13.09%. In 2016, they were 6.1% and 11.49%. While agricultural import was 2 464 million USD in 2001, it was 12 111 million USD in 2016 (Anonymous, 2018öj). In order to increase share of the agriculture in export, agricultural production should be increased, and new foreign markets created.



**Figure 4.** Agriculture's share in total foreign trade



**Restructuring Efforts in the Turkish Agriculture, Availability of Resources and Developments in Rural: An Overall Analysis from 2001 to 2016**

### Developments in Vegetal Product' Production

In Table 5, production of some field crops and sowed land were given (Anonymous, 2018k). When the table was examined, in the last 15 years, it was seen that sowed field land and amount of production (especially legume plants) decreased. There was increase in forage plants' production. Naturally, this was a demonstration of turning towards animal husbandry from field farming. As long as there is no change in the agricultural policies, this turning towards is expected to continue in the future.

**Table 5.** Developments in production of some field crops

Field crops	2001		2016		Index (2001=100)	
	Sowed (decare)	Production (tons)	Sowed (decare)	Production (tons)	Sowed	Production
<b>CEREAL</b>						
Wheat	93 500 000	19 000 000	76 719 448	20 600 000	82.05	108.42
Barley	36 400 000	7 500.000	27 400 521	6 700 000	75.28	89.33
Rye	1 405 000	220 000	1 146 493	300 000	81.60	136.36
Oat	1 500 000	265 000	994 379	225 000	66.29	84.91
Millet	35 000	6 700	23 869	5 327	68.20	79.51
Meslin	82 000	11 650	4 100	615	5.00	5.28
Corn (grain)	5 500 000	2 200 000	6 800 192	6 400 000	123.64	290.91
Paddy	590 000	360 000	1 160 563	920 000	196.70	255.55
<b>TOBACCO</b>						
Raw tobacco	1.957.700	144.786	922.374	70.000	47.17	48.35
<b>LEGUMES</b>						
Chickpea	6 450 000	535 000	3 595 289	455 000	55.74	85.05
Beans (dry)	1 750 000	225 000	898 197	235 000	51.32	104.44
Lentil (green)	700 000	60 000	167 617	20 000	23.94	33.33
Lentil (red)	4 000 000	460 000	2 354 743	345 000	58.87	75.00
Kidney bean	29 000	2 000	18 079	1 860	62.34	93.00
Vetch (grain)	29 000	3 000	35 921	3 996	123.86	133.20
Broad bean	190 000	35000	27 512	6 280	14.48	17.94
Green pea	12 500	2 700	10 882	2 919	87.06	108.11
<b>INDUSTRY PLANTS</b>						
Sugar beet	3 587 630	12 632 522	3 224 477	19 465 542	89.88	154.09
Potato	2 000 000	5 000 000	1 448 572	4 750 000	72.43	95.00
<b>OIL PLANTS</b>						
Sunflower (oil)	5 100 000	650 000	6 167 800	1 500 000	120.94	230.77
Cotton seed	6 846 650	1 353 888	4 160 098	1 260 000	60.76	93.06
<b>FORAGE PLANTS</b>						
Clover(green)	2 490 000	1 830 000	6 501 107	15 714 381	261.09	858.71
Trefoil (green)	1 055 000	203 000	1 936 940	1 982 047	183.60	976.38
Vetch (grain)	2 400 000	127 000	526 762	66 987	21.95	414.53
Mangel	31 500	150 000	23 408	111 974	74.31	74.65
<b>MEDICINEAND TEXTİLE</b>						
Hash (capsule)	458 360	21 436	299 217	16 550	65.28	72.21
Cotton (massive)	6 846 650	2 357 892	4 160 098	2 100 000	60.76	89.06
Cotton (fiber)	6 846 650	914 404	4 160 098	756 000	60.76	82.68

Source: TUIK and FAO

Although Turkey is world's cereal central, it imports cereal from some countries. These countries which Turkey imported cereal in 2016 were Russia, USA, Netherlands, Germany, France, Bulgaria, Portugal, Spain, Mexico, Kazakhstan, and Ukraine (Table 6), (Anonymous, 2018l).

### Developments in Animal and Animal Products' Production

Due to large pasture areas (14 617 thousand hectares), and mountainous and rugged structure (especially east and southeast regions), Turkey is a suitable country for animal husbandry. According to the data of 2016, Turkey's total animal presence was 41 329 232 (Table 7). But, because the number

**Restructuring Efforts in the Turkish Agriculture, Availability of Resources and Developments in Rural: An Overall Analysis from 2001 to 2016**

of animals wasn't at a sufficient level, Turkey had to import the farm animals (Anonymous, 2108m). For instance, in 2016, 494 301 bovine animal were imported, and it was paid 587 422 897 USD for import (Anonymous, 2018ö). This matter reveals that animal husbandry investments should be increased.

**Table 6.** Cereal import (2016)

Crops	(1000 tons)	(1000 \$)
Wheat	4 226	892 409
Barley	40	9 807
Corn	535	128 639
Paddy	202	73 731
Lentil	289	242
Cotton	793	1 192
Oil seed	2 654	1 270
Soybean	1 936	788
Sunflower oil (raw)	620	863
Pulp	1 386	384

Source: TUIK and The Ministry of Agriculture and Forestry

**Table 7.** The number of animals

Genus	2001	2016	Index (2001=100)
	(head)	(head)	
Cattle (native)	4 074 000	1 733 292	42.54
Cattle (culture)	1 854 000	6 588 527	355.37
Cattle (hybrid)	4 620 000	5 758 336	124.64
Mandate	138 000	142 073	102.95
Total bovine animal	10 686 000	14 222 228	133.09
Sheep (merino)	759 000	2 151 264	283.43
Sheep (native)	26 213 000	28 832 669	109.99
Goat (hairy)	6 676 000	10 137 534	151.85
Goat (mohair)	346 000	207 765	60.05
Total ovine	33 994 000	41 329 232	121.58

Source: TUIK

In Table 8, developments in animal products' production were given (Anonymous, 2018n). In 2001, while red meat production was 435 778 tons, in 2016, it was 1 173 042 tons. But, because red meat production wasn't enough to satisfy interior consumption, production deficiency was satisfied by imports. For example, in 2016, 4 066 tons of red meat was imported, and 29 464 983 USD was paid for import (Anonymous, 2018ö). These figures reveals that animal products' production was insufficient, and its production should be increased.

**Table 8.** Animal products' production

Livestock products	2001	2016	Index (2001=100)
	(tons)	(tons)	
Red meat	435 778	1 173 042	269
Milk	9 495 550	18 489 161	195
Chicken meat	614 745	1 879 018	306
Chicken egg (number)	10 575 046 000	18 097 605 000	171
Honey	60 190	105 727	176

Source: TUIK

For period 2001-2016, the agricultural area of Turkey decreased by 6.32%. The size of the surface area of Yalova is 850 km<sup>2</sup>. In other words, in the last 15 years, the agriculture land as much as 30 times of the size of the surface area of Yalova province was pulled out of the agriculture. This shows that urgent measures should be taken to protect the agricultural lands.

Turkey is ranked 30<sup>th</sup> in the entire world with a total of 38 379 572 hectares of the agricultural land that it has. Total surface area of the Netherlands that is a country of European Union is 41 526 sq. km. Its surface area is a one-nineteenth of total agricultural land of Turkey. Its total agricultural land is 18.391 sq. km and one-twentieth that of Turkey's. However, value of its agricultural export was 55 billion USD and was 3.5 times more than Turkey's (Anonymous, 2018o). Its total agricultural foreign trade was also much more than that of Turkey. According to the data of 2014, while the Netherlands' total agricultural foreign trade was 176 billion USD that of Turkey was 34.3 billion USD (Erol, 2014). In the same year, while the Netherlands' agricultural export value was 90 billion USD, that of Turkey was 18 billion USD (Anonymous, 2018r). According to the data of 2012, wheat yield of the Netherlands was 858 kg decare<sup>-1</sup>, and that of Turkey was 267 kg decare<sup>-1</sup> (Anonymous, 2012).

Advanced technologies used in agriculture made the Netherlands as second country exporting the most important agricultural product of Europe. When Turkey's and the Netherlands' agriculture were compared with each other, the importance of the science and the technology has shown up once again. When examined in this respect, there is a need for permanent and supportive arguments so that Turkey can use its agricultural power in real meaning. Therefore, without spending any time, science and technology in the agriculture must be transported to extreme points farmed.

In the same way, though rural population of the Netherlands have declined, its amount of the agricultural land has remained the same. Both rural population and amount of the agricultural land of Turkey decreased (Anonymous, 2018p).

## CONCLUSION

Agricultural sector is one of necessary sectors for socio-economic development of Turkey. Since establishment of the Republic of Turkey, the agricultural sector has taken on important tasks both in economic and social life. Therefore, In Turkey, it isn't possible to neglect the agricultural sector. Therefore, it is useful to take into consideration the following points for agricultural sector.

Irregular rural migrations should be prevented and particularly young population should be brought in the agriculture. Therefore, rural areas should be encouraged in suitable methods and the agricultural sector should be worked up into an attractive and respectable sector.

In the period examined, it was seen there was a significant decrease in amount of the agricultural lands. "Law on Soil Protection and Agricultural Lands' Usage", which was put into force in 2005, should be in full implemented.

In the study, it was determined that total fallow area was too much. When based on 2016, 20.6% of total field land was fallowed. Thanks to suitable alternation system, both fallowed lands will be used and share of the agriculture in economy will increase.

Effective constructive policies about the agriculture should be developed. Among these policies, it is that all inputs including pesticides, veterinary medicines and its services and animal husbandry should be included in the scope of subsidy.

Agricultural price support policies should be product, production and farmer-focused for ensuring revenue stability.

Training and broadcast studies in rural should be conducted and farmers should be informed on advanced agricultural technology.

The share of the agricultural sector in total employment, gross domestic product and export should be increased. Therefore, high-class and new product varieties should be selected in accordance with demands of foreign market.

Encouragements and credits for the developing of animal husbandry should be made attractive, meadow and pasture lands should be used the best and sowing areas of forage plants should be expanded.

## REFERENCES

- Açıl AF, 1984. Economy I (Genel Economy). Department of Agricultural Economics Ankara University Faculty of Agriculture No.: 898, p352, Ankara.
- Açıl AF, Demirci R, 1984. Agricultural Economics Courses. Department of Agricultural Economics Ankara University Faculty of Agriculture No.: 880, p372, Ankara.
- Anonymous, 2012. <https://www.tzob.org.tr/basin-odasi/haberler/bugdayda-verim-dunya-ortalamasinin-altinda> (Date of access: 15.09.2019).
- Anonymous, 2018a,b,c,d,h,i,k,j,m,n,o,s. <http://www.tuik.gov.tr/Start.do> (Date of access: 08.03.2018).
- Anonymous, 2018e. <http://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.6360.pdf> (Date of access: 12.07.2018).
- Anonymous, 2018f. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2001/06/20010621.htm#23> (Date of access: 13.03.2018).
- Anonymous, 2018g. <http://www.tarim.gov.tr/> (Date of access: 23.06.2018).
- Anonymous, 2018k,j. <http://www.fao.org/> (Date of access: 12.03.2018).
- Anonymous, 2018l. <http://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/hububat/hububatraporu2016.pdf> (Date of access: 13.07.2018).
- Anonymous, 2018ö. Red Meat Sector 2018 Evaluation Report. <http://www.etb.org.tr/media/raporlar/K%C4%B1rm%C4%B1z%C4%B1%20Et%20Sekt%C3%B6r%C3%BC%202018%20Y%C4%B1l%C4%B1%20De%C4%9Ferlendirme%20Raporu%20-18.%2012.2018.pdf> (Date of access:13.09.2019).
- Anonymous, 2018p. <https://www.ekonomi.gov.tr/portal/faces/home/disliiskiler/ulkeler/ulke-detay/Hollanda/html-viewer-ulkeler?> (Date of access: 26.08.2018).
- Anonymous, 2018r. <https://www.ankaratb.org.tr/anasayfa.php> (Date of access: 26.08.2018).
- Arıkan R, 1999. Economy. Saray Publishing, p251, Ankara.
- Cengiz S, Baydur CM, 2010. Migration towards Urban from Rural and Agricultural Productivity: Case of Turkey. Ç.Ü. Journal of Institute of Social Sciences, 19(2): 85-98, Adana.
- Çelik K, 2015. Introduction to Macroeconomics. 6<sup>th</sup> Edition, Celepler Publishing, p282, Trabzon.
- Doğan Z, Arslan S, Ayberk NB, 2015. Development and Problems of Agricultural Sector in Turkey: A Historical Outlook. Niğde University Academic Review of Economics and Administrative Sciences, 8(1): 29-41, Niğde.
- Erol E, 2014. Structural Analysis of Agricultural Trade of Turkey and Effects of the EU Process. <http://www.tarim.gov.tr/ABDGM/Belgeler/%C4%B0DAR%C4%B0%20%C4%B0C5%9ELER/Uzmanlik%20Tez%20may%C4%B1s%202015/Erdal%20Erol.pdf> (Date of access: 05.03.2018).
- Gürsakal N, 2000. ABC of the Statistics. Marmara Issues, p: 187, Bursa.
- Meijerink G, Roza P, 2007. The role of agriculture in economic development. <http://www.boci.wur.nl/UK/Publications/> (Date of access:16.12.2018).
- Rehber E, Çetin B, 1998. Agricultural Economics, Uludag University Empowerment Foundation, No.: 134, Vipasa, Bursa.

- Şimşek Ş, 2002. Introduction to Business Administrations. Renewed 9<sup>th</sup> Printing, Günay Ofset, Konya.
- Timmer P, 1988. The Agricultural Transformation. <https://www.dl.icdst.org/pdfs/files/42113e9198211f481089e7bef9849bc7.pdf> (Date of access: 14.12.2018).
- Uzun AM, 2009. Agricultural Productivity and Situation in Turkey: An Study on Measures for Increasing of Agricultural Productivity. [http://sbad.gop.edu.tr/Makaleler/1975179771\\_2.pdf](http://sbad.gop.edu.tr/Makaleler/1975179771_2.pdf) (Date of access: 15.03.2018).
- Ünlüönen K, Tayfun A, 2005. Economy. Nobel Publishing, p295, Ankara.
- Vasile AJ, Mihai M, Mirela P, 2017. Transformations of the Romanian agricultural paradigm under domestic economic policy reforms: An analysis during 1960–2011. [https://ac.els-cdn.com/S0264837717304155/1-s2.0-S0264837717304155-main.pdf?\\_tid=ab63d6a0-b3e1-11e7-8dee-00000aab0f27&acdnat=1508316929\\_3134c921462ed0103bdf783a2fb8319f](https://ac.els-cdn.com/S0264837717304155/1-s2.0-S0264837717304155-main.pdf?_tid=ab63d6a0-b3e1-11e7-8dee-00000aab0f27&acdnat=1508316929_3134c921462ed0103bdf783a2fb8319f) (Date of access: 11.02.2018).
- Yılmaz M, 2015. Change of Rural Population and Its Strata According to Provinces in Turkey (1980-2012). <http://dergipark.gov.tr/download/article-file/27061> (Date of access: 13.05.2018).
- Yılmaz H, Demircan V, Dernek Z, 2006. Agricultural Structure, Production and Development Potential of Isparta Province. Journal of The Faculty of Agriculture Süleyman Demirel University, 1(2):1-16, Isparta.

## Endemik *Haplophyllum* A. Juss. Türlerinin Antioksidan Aktivitesi Üzerine Lokasyon ve Tür Farkının Etkisi

Cennet YAMAN<sup>1\*</sup>, Osman TUGAY<sup>2</sup>, Deniz ULUKUŞ<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmanın amacı Türkiye'nin farklı lokasyonlarından toplanmış bazı endemik *Haplophyllum* A. Juss. (*H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme* ve *H. sahinii*) türlerinin toplam fenolik, toplam flavonoid ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesidir. Örneklerin toplam fenolik miktarı 31.8 ila 49.8 mg GAE g<sup>-1</sup> ekstrakt arasında değişmiştir. *H. vulcanicum* ve *H. sahinii* diğer türlere göre daha yüksek toplam fenolik içeriğine sahip olmuştur. En yüksek toplam flavonoid miktarı *H. myrtifolium* türünün her iki lokasyonundaki örneklerinde (62.0 ve 63.0 mg KE g<sup>-1</sup> ekstrakt), en düşük ise *H. pumiliforme* türünün her iki lokasyonundaki örneklerinde (36.2 ve 31.7 mg KE g<sup>-1</sup> ekstrakt) tespit edilmiştir. Antioksidan aktivitesi olarak DPPH ve ABTS radikal kovucu aktiviteleri incelenmiştir. *H. myrtifolium* türünün lokasyon1 örnekleri ile *H. pumiliforme* türünün lokasyon2 örnekleri en yüksek ABTS radikal kovucu aktivitesi sergilemiştir (sırasıyla %78.6 ve %79.0). *H. vulcanicum* türünün iki lokasyonundaki örnekleri ise iki aktivite içinde en düşük değer göstermiştir. Sonuç olarak, *H. pumiliforme* türünün düşük fitokimyasal içerdiğine sahip olduğu, fakat yüksek oranda antioksidan aktivite sergilediği tespit edilmiştir. *H. vulcanicum*, *H. sahini* ve *H. pumiliforme* hakkındaki toplam biyoaktif madde içeriği ve antioksidan aktivitesi ilk kez tarafımızdan bildirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme*, *H. sahinii*, antioksidan.

### The Effect of Location And Species Differences on Antioxidant Activities of Endemic *Haplophyllum* A. Juss.

**ABSTRACT:** The aim of current study was to determinate antioxidant activities, the total flavonoid and phenolic contents of aerial parts of some endemic *Haplophyllum* A. Juss. (*H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme* and *H. sahinii*) collected from different locations of Turkey. The total phenolic content of the samples ranged from 31.8 to 49.8 mg GAEg<sup>-1</sup> extract. *H. vulcanicum* and *H. sahinii* had higher total phenolic content than other species. The highest total flavonoid amount was detected in the samples of both locations of *H. myrtifolium* (62.0 and 63.0 mg KE g<sup>-1</sup> extract) whereas the lowest was reported in the samples of both locations of *H. pumiliforme* (36.2 and 31.7 mg KE g<sup>-1</sup> extract). Antioxidant activities were measured by radical scavenging activities such as the 2, 2'-azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Location1 samples of *H. myrtifolium* and location2 samples of *H. pumiliforme* showed the strongest ABTS radical scavenging activity (78.6% and 79.0%, respectively). The samples in two locations of *H. vulcanicum* had the lowest value for two activities. As a result, *H. pumiliforme* was found to have low phytochemical content but exhibited high antioxidant activity. The results of antioxidant activities and total bioactive contents about *H. vulcanicum*, *H. sahini* and *H. pumiliforme* is reported by us for the first time.

**Keywords:** *H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme*, *H. sahinii*, antioxidant activity

<sup>1</sup>Cennet YAMAN (Orcid ID: 0000-0002-2364-8171), Bozok Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Yozgat, Türkiye

<sup>2</sup>Osman TUGAY (Orcid ID: 0000-0003-3980-7648), Selçuk Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, Konya, Türkiye

<sup>3</sup>Deniz ULUKUŞ (Orcid ID: 0000-0002-9627-5492), Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Cennet YAMAN, e-mail: cennet.yaman@bozok.edu.tr



## GİRİŞ

*Haplophyllum* cinsi Rutaceae familyasına ait çok yıllık ve kokulu bitkilerdir. Akdeniz bölgesinden Doğu Sibirya'ya kadar geniş bir coğrafi dağılımı olan *Haplophyllum* cinsi, dünyada yaklaşık 70 tür ile temsil edilmektedir (Townsend, 1986; Tugay ve Ulukuş, 2017; Ulukuş ve Tugay, 2018). Türkiye *Haplophyllum* cinsi için %58 endemizm oranı (11'i endemik 19 takson) ile önemli bir gen merkezine sahiptir (Ulukuş ve Tugay, 2018).

Bitkinin herba ve özellikle yaprak kısımları geleneksel tıpta sıtma, romatoid artrit, jinekolojik hastalıkları, kabızlık, ishal ve cilt hastalıkları gibi pek çok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır (Kuete ve ark., 2013; Raissi ve ark., 2016). Ayrıca, bu cinsin üyeleri antioksidan (Hamdi ve ark., 2018), anti mikrobiyal ve anti inflamatuvar (Sabry ve ark., 2016b), kardiovasküler etki (Mohamed ve ark., 2008), sıtma (Ulubelen ve Öztürk, 2008), anti ülser (Awaad ve Alothman, 2018) dahil olmak üzere önemli biyolojik aktiviteler göstermektedir. Ayrıca zirai mücadele amaçlı insektisel aktivite sergilediği bilinmektedir (Al-Rehaily ve ark., 2014). Bu aktivitelerin potansiyeli bitki bünyesinde bulunan fotokimyasallardan kaynaklanmaktadır. Önceki literatürlerde, *Haplophyllum* türlerinin alkaloid, ligan, kumarin, flavonoid, esansiyel ve uçucu yağ içerdiği bildirilmiştir (Ulubelen ve Öztürk, 2008; Sabry ve ark., 2016a). Son zamanlarda yapılan bir çalışmada *H. sahinii* ve *H. vulcanicum* köklerinde  $\gamma$ -fagarin alkaloidi tespit edilmiş, ayrıca her iki türün kolinesteraz ve trizonaz inhibitör etkileri ortaya çıkarılmıştır (Karahisar ve ark., 2019).

Gıda, tıp, farmakoloji ve kozmetik gibi endüstrilerde koruyucu ve katkı maddesi amaçlı antioksidan özelliğine sahip birçok bileşik sınıfları veya bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşikler çoğunlukla ucuz ve çabuk ulaşılabilirliğinden dolayı sentetik ürünlerdir. Yapılan araştırmalar neticesinde sentetik bileşiklerin toksik ve kanserojen etkilerinin bulunduğu ortaya çıkarılmış, bunların yerine yüksek antioksidan aktivitesine sahip doğal ürünler/preparatlar tercih edilmeye başlamıştır (Pasqualon ve ark., 2015; Narayanasamy ve ark., 2018). Bitkisel kökenli doğal ekstraktlar, sentetik antioksidanlara alternatifler sağlamaktadır. Bu yüzden aromatik bitkilerden, baharatlardan ve meyve tozundan doğal antioksidan amaçlı ekstraktlar geliştirilmiş, geliştirmeye de devam edilmektedir (Bajaj ve ark., 2006, Shah ve ark., 2014).

Endüstri alanlarında kullanılabilecek bileşikler (ör:şikonin, hiperisin, kateşin vb.) kendi aralarında antioksidan aktivite seviyelerinde farklılık gösterirken, bitkilerde (cins, familya, tür vb.) bulunmalarına göre de farklılık göstermektedir (Skrzypczak ve ark., 2015; Napoli ve ark., 2018; Orhan ve ark., 2019). Bu bileşiklerin bitkilerde biyosentezi, biriktirilmesi ve biyolojik aktiviteleri çevresel gibi dış faktörler ile bitkinin fizyolojik ve genetik yönleri gibi iç faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Ashraf ve ark., 2018; Deng ve ark., 2019). Bu yüzden, ticari amaç için kullanılabilecek preparatın/ekstraktın yada spesifik bir bileşiğin doğadan tespit edilmesi önemli ilk adımdır.

*Haplophyllum* cinsinin fenolik bileşikleri ve antioksidan aktiviteleri hakkında şimdiye kadar çok az türünde araştırma yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı farklı habitatlardan toplanan Türkiye endemiği *Haplophyllum* türlerinin antioksidan aktivitesi ile birlikte fenolik içeriği incelemektir. Bu çalışmanın sonuçları *Haplophyllum* türlerinin gıda ve farmasötik ürünlerde potansiyel bir doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabilirliği açısından önemlidir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Materyal olarak Türkiye endemiği olan *Haplophyllum myrtifolium* Boiss., *Haplophyllum vulcanicum* Boiss. & Heldr., *Haplophyllum pumiliforme* Hub.-Mor. & Reese ve *Haplophyllum sahinii* Tugay & Ulukuş türlerinin toprak üstü kısımları kullanılmıştır. Türlerin örnekleri doğadan çiçeklenme

döneminde, tamamen rastgele, her tür için toplamda 40 sürgün olacak şekilde toplanmıştır. Her bir türe ait lokasyon ve herbaryum numarası çizelge 1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.** *H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme* ve *H. sahinii* türlerinin habitatları ve herbaryum numaraları

Lokasyon	Bitki İsmi	Tehlike Kategorisi <sup>1</sup>	Rakım (m)	Toplama Zamanı	Toplama Yeri <sup>2</sup>	Toplayıcı Numarası
Lokasyon1	<i>Haplophyllum vulcanicum</i>	VU	1000	10.06.2012	C4 <sup>3</sup> Konya; Karapınar,	OT-7466-DU
Lokasyon 2			1200	15.07.2014	C4 Karaman; Karadağ	OT-9614-DU
Lokasyon1	<i>Haplophyllum pumiliforme</i>	VU	1450	12.06.2012	C3 Konya; Derebucak, Soğukoluk yolu	OT-7495-DU
Lokasyon 2			1470	12.06.2012	C3 Konya; Derebucak	OT-7481-DU
Lokasyon1	<i>Haplophyllum myrtifolium</i>	EN	1070	01.07.2012	C4 Konya; Çumra, Apasaraycık Köyü	OT-7392-DU
Lokasyon 2			1090	18.05.2014	C4 Konya; Çumra, Apasaraycık Köyü, batı yamaçlar	OT-9264-DU
Lokasyon1	<i>Haplophyllum sahinii</i>	EN	1090	18.06.2014	C4 Konya; Çumra, Apasaraycık-Apa köyü	OT-7410-DU

<sup>1</sup>VU, zarar görebilir; EN, tehlikede (IUCN 2014)

<sup>2</sup>Türkiye

<sup>3</sup>Türkiye haritasının kareleme sistemi

### Ekstraksiyon

*Haplophyllum*'ın toprak üstü kısımları kurutuldu ve blender yardımı ile öğütülmüştür. Numuneler yaklaşık 4 g ağırlığında tartılmış, 24 saat boyunca 40 °C'de (1/10) etanol içerisinde bekletilmiştir. Elde edilen çözeltiler Whatman kâğıdı ile filtrelendi ve çözücüler evaporatör yardımı ile uzaklaştırılmıştır. Ekstraktların verimleri hesaplandıktan sonra ekstraktlar etanolde tekrar çözülmüştür (Şekil 2). Her bir deneme 3 tekerrürlü yapılmış olup, örnekler analiz sonuna kadar +4 °C'de ağız parafinli şekilde bekletilmiştir.

### Toplam fenolik içerik

Örneklerin toplam fenolik içeriği Folin-Ciocalteu reaktif metoduna göre modifiye edilerek belirlenmiştir (Singleton ve ark., 1999). Her örnek (200 µL) distile su (9 mL) ile seyreltikten sonra Folin-Ciocalteu reaktifi (200 µL) ile karıştırıldı ve 3 dakika boyunca kuvvetlice çalkalandı. En son Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (% 20) çözeltisi (600 µL) eklenmiştir. Daha sonra numuneler karanlıkta 2 saat oda sıcaklığında inkübe edildi ve absorbans ölçümleri 760 nm'de okutulmuştur. Her bir deneme 4 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Örneklerin toplam fenolik içerikleri, standart gallik asit grafiğinden elde edilen denkleme ( $y = 0,0089x - 0,0003$ ;  $R^2 = 0,999$ ) göre mg gallik asit eşdeğeri (GAE) g<sup>-1</sup> ekstrakt olarak ifade edilmiştir.

### Toplam flavonoid içerik

Örneklerin toplam flavonoid içerikleri Arvouet-Grand ve ark. (1994) göre modifiye edilerek yapılmıştır. Kısaca, her örnek (200 µL) ayrı tüplerde 100 µL alüminyum nitrat (% 10) ve 100 µL potasyum asetat (1 M) ile karıştırılmıştır. Toplam çözelti hacmi etanol ile 4 mL'ye ayarlanmıştır.. Daha

sonra, numuneler oda sıcaklığında 40 dakika karanlıkta inkübe edildi ve absorbans ölçümleri 417 nm'de okundu. Her bir deneme 4 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Örneklerin toplam flavonoid içerikleri standart kuersetin grafiğinden elde edilen denkleme ( $y = 0,0122x + 0,065$ ;  $R^2 = 0,9997$ ) göre mg kuersetin eşdeğeri (KE)  $g^{-1}$  ekstrakt olarak ifade edilmiştir.

### DPPH Radikal Kovucu Aktivite

Örneklerin 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikal kovucu aktiviteleri Gezer ve ark. (2006) göre analiz edilmiştir. Her numuneden iki yüz mikrolitre ( $500 \mu g mL^{-1}$ ) alınmış ve 3.2 mL DPPH çözeltisine (% 0.004 metanol) ilave edilmiştir. Kontrol numunelerin hazırlanmasında örnek yerine örnek çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra, numuneler oda sıcaklığında 30 dakika karanlıkta inkübe edildi ve absorbans ölçümleri 517 nm'de okutulmuştur. Her bir deneme 2 tekrarlı 3 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Radikal süpürme aktivitesinin sonuçları, DPPH radikalının % inhibisyonu olarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ inhibisyon} = [(Ab_{\text{kontrol}} - Ab_{\text{örnek}}) / Ab_{\text{kontrol}}] \times 100$$

### ABTS Radikal Kovucu Aktivite

Örneklerin 2,2'-azinobis (3-etil-bezotiazolin 6 sulfonat) (ABTS) radikal kovucu aktiviteleri Re ve ark. (1999) göre modifiye edilerek analiz edilmiştir. ABTS çözeltisi 7.8 mL distile saf su içerisinde 6.6 mg potasyum persülfat ile 30 mg ABTS reaksiyonu ile elde edildi ve karışım oda sıcaklığında karanlıkta 12-16 saat bekletilmiştir. Daha sonra ABTS çözeltisi metanol ile 734 nm'de  $0.700 \pm 0.020$  absorbansa ayarlandı. Her bir örnekten 100  $\mu L$  ( $200 \mu g mL^{-1}$ ) ABTS çözeltisine (2.9 mL) eklenmiş ve karıştırılmıştır. Kontrol numunelerin hazırlanmasında örnek yerine örnek çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra numuneler oda sıcaklığında 30 dakika karanlıkta inkübe edildi ve absorbans ölçümleri 734 nm'de okutulmuştur. Radikal süpürme aktivite sonuçları ABTS radikalının % inhibisyonu aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ inhibisyon} = [(Ab_{\text{kontrol}} - Ab_{\text{örnek}}) / Ab_{\text{kontrol}}] \times 100$$

### İstatistiksel Analizler

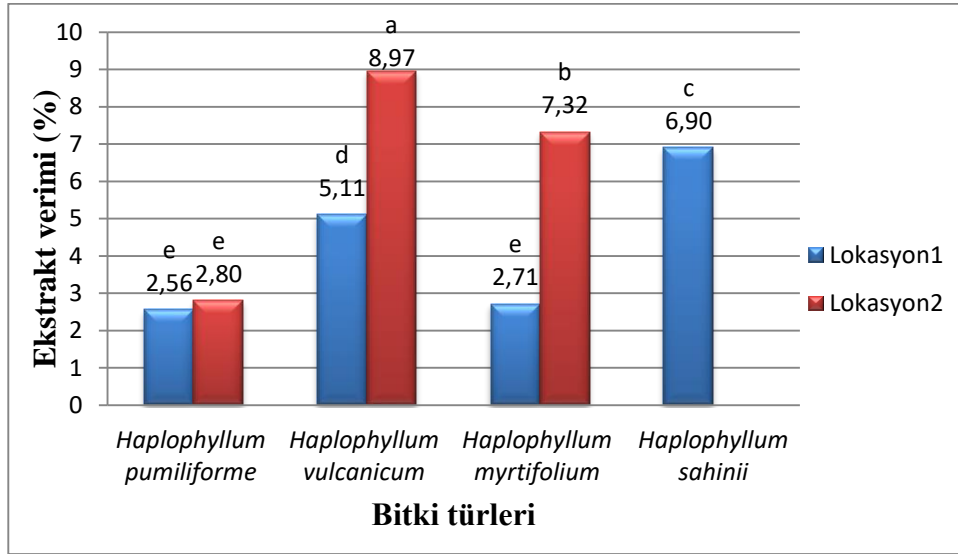
Her türün ekstrakt verimleri, toplam fenolik ve flavonoid içeriği ile DPPH ve ABTS radikal kovucu aktivitelerinin verileri Düzgüneş vd. (1983) tarafından bildirildiği şekilde varyans analizi ve Duncan testi uygulanmıştır. Yüzde değerler istatistiki analizden önce açı değerlerine dönüştürülmüştür (Snedecor ve Cochran, 1967). Sonuçlar, tekerrürlerin ortalaması olarak verilmiştir.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, iki farklı lokasyondan toplanmış *Haplophyllum* türlerine ait etanol ekstraktların toplam fenolik ve flavonoid içerikleri ile antioksidan aktiviteleri incelenmiştir. Her bir lokasyon'a ait *Haplophyllum* türlerinin ekstrakt verimleri Şekil 1'de verilmiştir.

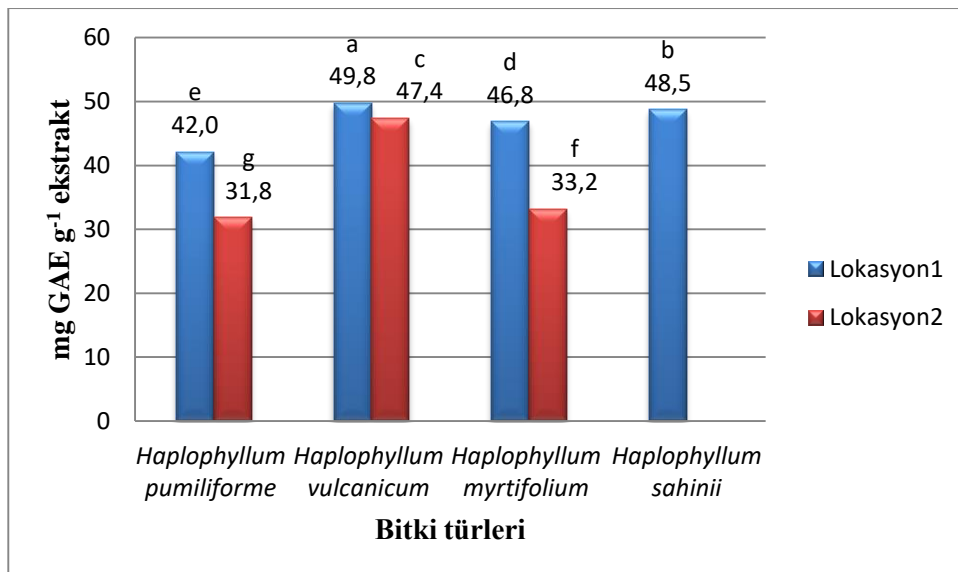
*Haplophyllum* türlerinin farklı lokasyonlarına ait ekstrakt verimleri %2.56 ile %8.97 arasında değişmiştir. En yüksek ekstrakt verimi %8.97 ile *H. vulcanicum* türünün lokasyon2'deki örneklerinde gözlenmiştir. En düşük ise *H. pumiliforme* türünün her iki lokasyon'unda (%2.56 ve %2.80) ve *H. myrtifolium* türünün lokasyon1 (%2.71) örneklerinde saptanmış ve istatistiki olarak aralarında fark olmadığı tespit edilmiştir. Debouba ve ark. (2014) *Haplophyllum tuberculatum* türünün hekzan, kloroform ve metanol çözücülerindeki ekstrakt verimini sırasıyla %0.70, %0.58 ve %1.94 olarak bulmuşlardır. Bu çalışmadaki türlerin *Haplophyllum tuberculatum* türünden daha fazla ekstrakt verimine sahip olduğu gözlenmiştir.

Her türün lokasyon 2'deki örnekleri lokasyon1'deki örneklerinden daha yüksek rakımda yer almaktadır. Şekil 2 incelendiğinde, her bir *Haplophyllum* türünün yüksek rakımda bulunan bitki örnekleri düşük rakımda bulunan örneklerden daha yüksek ekstrakt verimine sahip olduğu gözlenmiştir. *Haplophyllum* türleri için rakım'ın ekstrakt verimi üzerine etkili olabileceği tespit edilmiştir. *H. pumiliforme* türü diğer türlerin lokasyonlarından çok daha fazla yüksek rakıma sahip olmasına rağmen her iki lokasyon'da da en düşük ekstrakt verime sahip olmuştur. Ekstrakt verimindeki bu farklılıklar tür ve lokasyon farkından kaynaklanabileceği gibi toprak, bitki popülasyonu ve iklim özelliklerinden de kaynaklanabilir.



Şekil 1. Farklı lokasyondaki *H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme* ve *H. sahinii* türlerinin ekstrakt verimi.

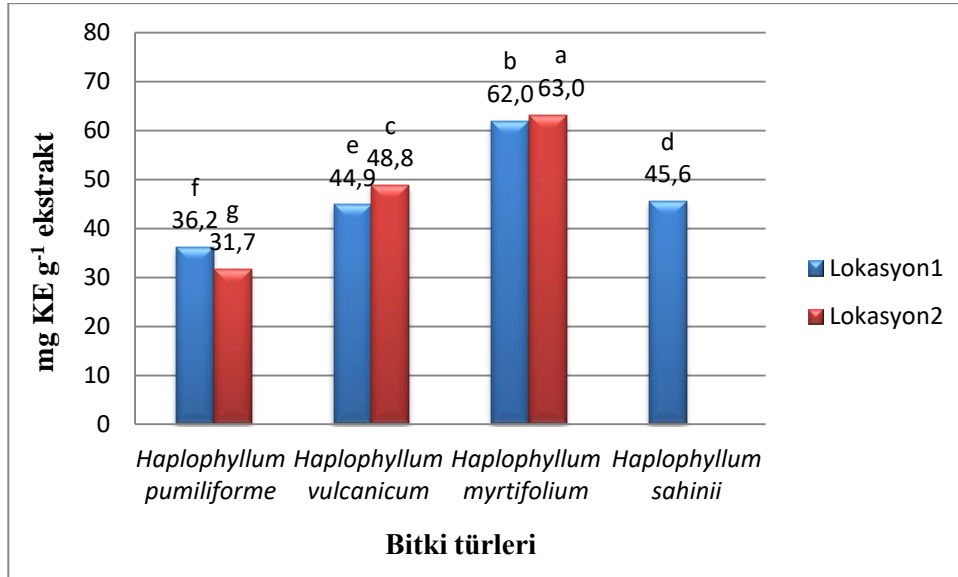
*Haplophyllum* türlerinin toplam fenolik ve toplam flavonoid içerikleri sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'de sunulmuştur. Ekstraktlar tür ve lokasyon farkına bağlı olarak toplam biyoaktif miktarlarında varyasyon göstermiştir.



Şekil 2. Farklı lokasyondaki *H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme* ve *H. sahinii* türlerin toplam fenolik içerikleri (Duncan çoklu karşılaştırma testi,  $p < 0.05$ ).

Örneklerin toplam fenolik içerikleri 49.8 ila 31.8 mg GAE g<sup>-1</sup> ekstrakt arasında değiştiği kaydedilmiştir. *H. vulcanicum* ve *H. sahinii* türlerinin lokasyon1 örnekleri en yüksek toplam fenolik bileşik değerleri sergilemiştir (sırasıyla 49.8 ve 48.5 mg GAE g<sup>-1</sup> ekstrakt). Bu değerler *H. myrtifolium* (46.8 ve 33.2 mg GAE g<sup>-1</sup> ekstrakt) ve *H. pumiliforme* (42.0 ve 31 mg GAE g<sup>-1</sup> ekstrakt) türlerinin her iki lokasyondaki örneklerinde saptanan değerlerden anlamlı derecede daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her bir lokasyon ayrı ayrı dikkate alındığında, en yüksekten en aza doğru tür sıralamasının *H. vulcanicum*, *H. sahinii*, *H. myrtifolium* ve *H. pumiliforme* olarak gözlenmiştir. Yüksek rakımlardaki bitki örneklerinin toplam fenolik içeriklerinin daha düşük olduğu rapor edilmiştir.

Şekil 3. incelendiğinde, toplam flavonoid miktarların 63.0 ila 31.7 mg KE g<sup>-1</sup> ekstrakt arasında değiştiği gözlenmiştir. En yüksek toplam flavonoid miktarı *H. myrtifolium* türünün her iki lokasyonundaki örneklerinde (62.0 ve 63.0 mg KE g<sup>-1</sup> ekstrakt), en düşük ise *H. pumiliforme* türünün her iki lokasyonundaki örneklerinde (36.2 ve 31.7 mg KE g<sup>-1</sup> ekstrakt) tespit edilmiştir. Toplam flavonoid içerik yönünden türler arasında sıralı azalma (sırasıyla *H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme*) olduğu, lokasyon farkının bu sıralamayı etkilemediği gözlenmiştir. Fakat türlerin farklı lokasyonlarındaki örneklerde toplam flavonoid miktarının varyasyon gösterdiği saptanmıştır.



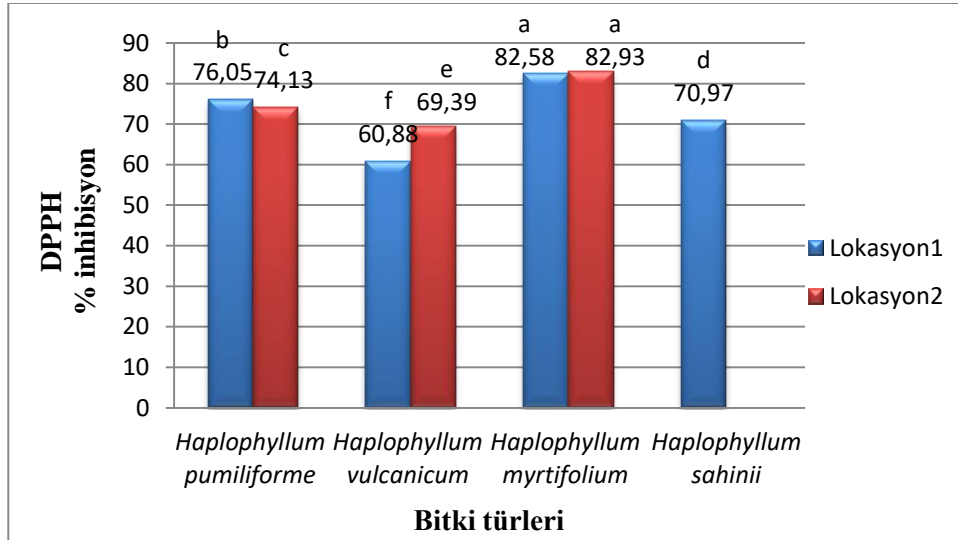
Şekil 3. Farklı lokasyondaki *H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme* ve *H. sahinii* türlerin toplam flavonoid içerikleri (Duncan çoklu karşılaştırma testi,  $p < 0.05$ ).

Toplam fenolik ve toplam flavonoid bileşiklerin bireysel içerikleri için tür ve lokasyonlar arasındaki farklar istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (Duncan çoklu karşılaştırma testi,  $p < 0.05$ ). *H. myrtifolium* her iki lokasyonundan ekstre edilen toplam flavonoid miktarı diğer tür ve lokasyonlarından önemli ölçüde daha yüksek kaydedilmiştir.

Bu çalışmadaki türlerin çoğu ilk kez analiz edilmiş olup, toplam biyoaktif miktarları hakkında ilk veriler rapor edilmiştir. Bu yüzden önceki çalışmalarda yer alan *Haplophyllum* cinsinin farklı türleri ile kıyaslanmıştır. Hamdi ve ark. (2018) *H. tuberculatum* yaprak kısmının etanol ekstraktları diğer çözücülerden daha yüksek toplam fenolik ve flavonoid miktarlarına sahip olduğunu bildirmiştir (sırasıyla 262 mg GAE g<sup>-1</sup> ekstrakt ve 99.1 mg KE g<sup>-1</sup> ekstrakt). Eissa ve ark. (2014) *H. tuberculatum* toprak üstü kısmının etanol ekstraktlarındaki polifenol miktarının 46.2 mg GAE g<sup>-1</sup> olduğu ve sonuçlarımıza göre bu çalışmadaki türler ile benzer aralıklarda bulunduğu gözlenmiştir. Gholivand ve ark. (2012) *H. robustum* toprak üstü kısımlarının farklı çözücülerdeki toplam fenolik miktarının 32.1 ila



58.7 mg GAE g<sup>-1</sup> arasında değiştiğini ve etanol ekstraktlarında ise 35.1 mg GAE g<sup>-1</sup> olduğunu ifade etmiştir. Ayrıca önceki çalışmalarda lokasyonun toplam biyoaktif miktar üzerine istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir (Tlili ve ark., 2015). Sonuç olarak, toplam biyoaktif madde içeriği üzerine bitki türü etkili olduğu kadar lokasyon, ekstraksiyon çözücüsü ve ekstraksiyon işlemi gibi faktörleri sıralayabiliriz.



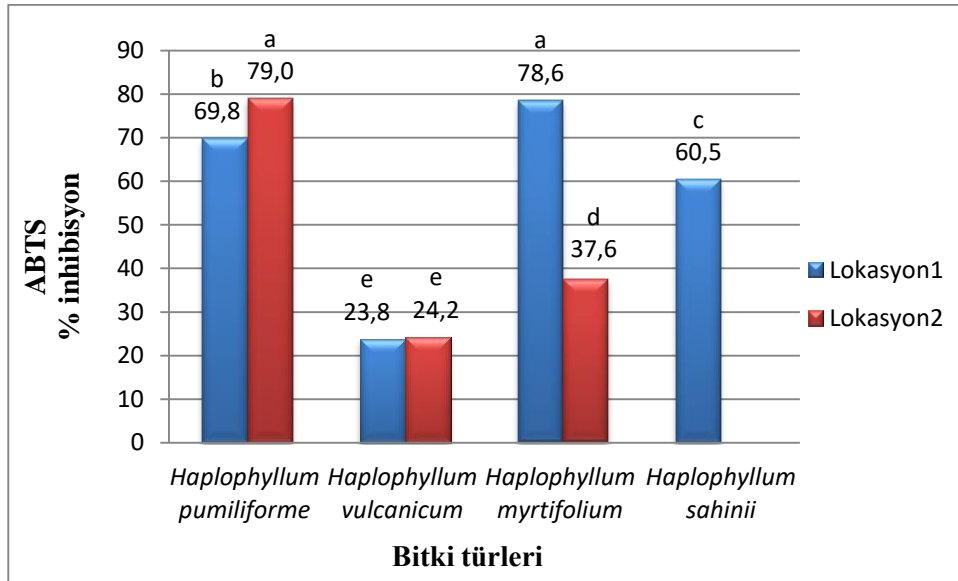
Şekil 4. Farklı lokasyondaki *H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme* ve *H. sahinii* türlerinin DPPH radikal kovucu aktiviteleri (Duncan çoklu karşılaştırma testi,  $p < 0.05$ ).

*Haplophyllum* türlerinin antioksidan aktiviteleri DPPH ve ABTS radikalleri tarafından belirlenmiştir. DPPH analizi, örneklerin nötr DPPH oluşturmak için hidrojen vererek DPPH radikalının indirgenmesine dayanan ve yaygın bir şekilde kullanılan bir yöntemdir (Noipa ve ark., 2011). Bu çalışmada da *Haplophyllum* L. türlerinin yüksek oranda DPPH radikal kovucu aktivite sergilediği tespit edilmiştir. *H. myrtifolium* her iki lokasyonundaki örnekler en yüksek (%82.58 ve %82.93), *H. vulcanicum* türlerin her iki lokasyonundaki örnekler ise en düşük (%60.88 ve %69.39) aktivite sergilemiştir. Şekil 4 incelendiği zaman, türlerin DPPH aktivitelerini en yüksekten az doğru *H. myrtifolium*, *H. pumiliforme*, *H. sahinii* ve *H. vulcanicum* olarak sıralanmaktadır. Türlerin lokasyonları arasında fark olduğu fakat bu sıralamayı değiştirmedeği gözlenmiştir.

ABTS testi, esasen polifenoller olan antioksidanlarla azaltılabilen spesifik bir ABTS • + (mavi-yeşil) renginin üretilmesiyle karakterize edilir. Şekil 5 incelendiğinde, *Haplophyllum* A. Juss. türlerinin yüksek oranda ABTS radikal kovucu aktivite sergilediği tespit edilmiştir. *H. myrtifolium* türünün lokasyon1 örnekleri ile *H. pumiliforme* türünün lokasyon2 örnekleri en yüksek antioksidan aktivite sergilemiş (sırasıyla %78.6 ve %79.0) ve istatistiksel olarak aynı grupta yer almıştır ( $p < 0.05$ ). DPPH aktivitesi ile benzer olarak *H. vulcanicum* türünün her iki lokasyonunda en düşük ABTS aktivite kaydedilmiş ve istatistiksel olarak aynı grupta yer almıştır (%23.8 ve %24.2).

Türlerin lokasyonları arasındaki fark, ABTS aktivitesi üzerine tür etkisini kıyaslamada karmaşa oluşturduğu tespit edilmiştir. Birçok araştırmacıda, ABTS radikali ve fenolik bileşikler arasındaki reaksiyon kinetiğinin göreceli olarak karmaşık olduğunu bildirmiştir (Henriquez ve ark., 2004). Ayrıca çeşitli bitki örneklerinin antioksidan aktivitelerinde gözlemlenen farklılıklar, esas olarak toplandıkları bölgeye bağlı olarak farklılık gösteren fenolik bileşiklerin varlığına bağlanabilir (Ben Farhat ve ark., 2013; Tlili ve ark., 2014). Dahası, kullanılan testler arasındaki değişken sonuçlar muhtemelen karışımdaki antioksidan molekülleri arasındaki sinerjik etki ve etkileşimden kaynaklandığı söylenebilir (Tlili ve ark., 2013).





Şekil 5. Farklı lokasyondaki *H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme* ve *H. sahinii* türlerinin ABTS radikal kovucu aktiviteleri (Duncan çoklu karşılaştırma testi,  $p < 0.05$ ).

## SONUÇ

*H. myrtifolium*, *H. vulcanicum*, *H. pumiliforme* ve *H. sahinii* türlerinin iki lokasyonuna ait bitki örneklerinin toplam fenolik ve toplam flavonoid miktarları incelenmiştir. Bazı türlerin ekstraktları fenolik bileşikler bakımından zengin bulunmuştur. Fakat ilaç, besin ve kozmetik gibi endüstrilerde kullanılacak antioksidanın düşük miktarda yüksek aktivite göstermesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada türler arasında *H. pumiliforme* düşük miktarda yüksek antioksidan aktivite sergilediği tespit edilmiştir. Türkiye endemiği olan *H. pumiliforme* türünün ekonomiye kazandırılması için bilinmeyen bileşiklerinin tanımlanması, *in vivo* antioksidan potansiyellerinin doğrulanması, aktif bileşenlerinin ekstraktlardan izole edilmesi ve antioksidan etkisinin tam mekanizmasının açıklaması için ileri çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bu proje çalışması, Selçuk Üniversitesinin Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (Proje no: 13201023) tarafından desteklenen proje ile toplanmış bitkiler üzerinde yapılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Al-Rehaily AJ, Alqasoumi SI, Yusufoglu HS, Al-Yahya MA, Demirci B, Tabanca N, Wedge DE, Demirci F, Bernier UR, Becnel JJ, Temel HE, Can Baser KH, 2014. Chemical composition and biological activity of *Haplophyllum tuberculatum* Juss essential oil. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 17(3): 452-459.
- Arvouet-Grand A, Vennat B, Pourrat A, Legret P, 1994. Standardization of a propolis extract and identification of the main constituents. *Journal de pharmacie de Belgique*, 49: 462-468.
- Ashraf MA, Iqbal M, Rasheed R, Hussain I, Riaz M, Arif MS, 2018. Chapter 8 - Environmental Stress and Secondary Metabolites in Plants: An Overview. *Plant Metabolites and Regulation Under Environmental Stress*, 153-167.
- Awaad AS, Alothman, EAA, 2018. Antiulcer and Anti-ulcerative Colitis Activities of *Haplophyllum tuberculatum* (Forsskal). *International Journal of Pharmacology*, 14(1): 31-38.
- Bajaj S, Urooj A, Prabhasankar P, 2006. Effect of incorporation of mint on texture, colour and sensory parameters of biscuits. *International Journal of Food Properties*, 9: 691-700.

- Ben Farhat M, Landoulsi A, Chaouch-Hamada R, Sotomayor JA, Jordanc MJ, 2013. Characterization and quantification of phenolic compounds and antioxidant properties of *Salvia* species growing in different habitats. *Industrial Crops and Products*, 49: 904–914.
- Deng B, Fang S, Shang X, Fu X, Yang W, 2019. Influence of genotypes and environmental factors on leaf triterpenoid content and growth of *Cyclocarya paliurus*. *Journal of Forestry Research*, 30(3): 789–798.
- Debouba M, Khemakhem B, Zouari S, Meskine A, Gouia H, 2014. Chemical and Biological Activities of *Haplophyllum tuberculatum* Organic Extracts and Essential Oil. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 17(5): 787-796.
- Düzgüneş O, Kesici T, Gürbüz F, 1983. İstatistik Metotları 1. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yay. No: 862, Ankara.
- Eissa T, González-Burgos E, Carretero M, Gómez-Serranillos M, 2014. Biological activity of HPLC-characterized ethanol extract from the aerial parts of *Haplophyllum tuberculatum*, *Pharmaceutical Biology*, 52(2): 151–156.
- Gezer K, Duru ME, Kivrak I, Turkoglu A, Mercan N, Turkoglu H, Gülcan S, 2006. Free-radical scavenging capacity and antimicrobial activity of wild edible mushroom from Turkey. *African Journal of Biotechnology*, 5(20): 1924-1928.
- Gholivand MB, Rahimi-Nasrabadi M, Batooli H, Samimi H, 2012. Chemical composition and antioxidant activity of the essential oil and various extracts of *Haplophyllum robustum* Bge, *Natural Product Research*, 26(10): 883-891.
- Hamdia A, Vianea J, Mahjoub MA, Majouli K, Gad MHH, Kharbach M, Demeyer K, Marzouk Z, Heyden YV, 2018. Polyphenolic contents, antioxidant activities and UPLC–ESI–MS analysis of *Haplophyllum tuberculatum* A. Juss leaves extracts. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106: 1071–1079.
- Henriquez C, Aliaga C, Lissi E, 2004. Kinetics profiles in the reaction of ABTS derived radicals with simple phenols and polyphenols. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 49: 65–67.
- Karahisar E, Tugay O, Erdoğan Orhan İ, Şenol Deniz FS, Luca SV, Skalicka-Wozniak K, Sahin M, 2019. Metabolite Profiling by Hyphenated Liquid Chromatographic Mass Spectrometric Technique (HPLC-DAD-ESI-Q-TOF-MS/MS) and Neurobiological Potential of *Haplophyllum sahinii* and *H. vulcanicum* Extracts. *Chemistry & Biodiversity*, 16(9): 1-14.
- Kuete V, Wiench B, Alsaid MS, Alyahya MA, Fankam AG, Shahat AA, Efferth T, 2013. Cytotoxicity, mode of action and antibacterial activities of selected Saudi Arabian medicinal plants. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 13(1): 354..
- Mohamed AH, Ali MB, Bashir Ak and Salih AM, 2008. Influence of *Haplophyllum tuberculatum* on the cardiovascular system. *Pharmaceutical Biology*, 34(3): 213-217.
- Napoli E, Siracusa L, Ruberto G, Lazzara ACS, Speciale A, Cimino F, Saija A, Cristani M, 2018. Phytochemical profiles, phototoxic and antioxidant properties of eleven *Hypericum* species – A comparative study. *Phytochemistry*, 152: 162-173.
- Narayanasamy B, Jeyakumar N, Manoharan DK, 2018. Effect of natural antioxidants on the oxidation stability of methyl ester of rubber seed oil. *Journal Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(6): 680-687.
- Noipa T, Srijaranai S, Tuntulani T, Ngeontae W, 2011. New approach for evaluation of the antioxidant capacity based on scavenging DPPH free radical in micellesystems. *Food Research International*, 44: 798–806.
- Orhan IE, Küpeli Akkol E, Suntar I, Yesilada E, 2019. Assessment of anticholinesterase and antioxidant properties of the extracts and (+)-catechin obtained from *Arceuthobium oxycedri* (D.C.) M. Bieb (dwarf mistletoe). *South African Journal of Botany*, 120: 309-312.
- Pasqualone A, Bianco AM, Paradiso VM, Summo C, Gambacorta G, Caponio F, Blanco A, 2015. Production and characterization of functional biscuits obtained from purple wheat. *Food Chemistry*, 180: 64-70.
- Raissi A, Arbabi M, Roustakhiz J, Hosseini M, 2016. *Haplophyllum tuberculatum*: An overview. *J. HerbMed Pharmacol*, 5(4): 125-130.

- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C, 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 26:1231–1237.
- Sabry OMM, El Sayed AM, Sleem A, 2016b. Potential anti-microbial, anti-inflammatory and anti-oxidant activities of *Haplophyllum tuberculatum* growing in Libya. *Journal of Pharmacognosy and Natural Products*, 2:1.
- Sabry OMM, El Sayed AM, Alshalmani SK, 2016a. GC/MS analysis and potential cytotoxic activity of *Haplophyllum tuberculatum* essential oils against lung and liver cancer cells. *Pharmacognosy Journal*, 8(1): 66-69.
- Shah MA, Don Bosco SJ, Mir SA, 2014. Plant extracts as natural antioxidants in meat and meat products. *Meat Science*, 98: 21-33.
- Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventós RM, 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*. Academic Press, p. 152–178.
- Skrzypczak A, Przystupa N, Zgadzaj A, Parzonko A, Sykłowska-Baranek K, Paradowska K, Nałęcz-Jaweck G, 2015. Antigenotoxic, anti-photogenotoxic and antioxidant activities of natural naphthoquinone shikonin and acetylshikonin and *Arnebia euchroma* callus extracts evaluated by the umu-test and EPR method. *Toxicology in Vitro*, 30(1): 364-372.
- Snedecor GW, Cochran WG, 1967. *Statistical Methods*. The Iowa State University.
- Tlili N, Elfalleh W, Hannachi H, Yahia Y, Khaldi A, Ferchichi A, Nasri N, 2013. Screening of natural antioxidants from selected medicinal plants. *International Journal of Food Properties*, 16: 1117–1126.
- Tlili N, Mejri H, Anouer F, Saadaouie E, Khaldie A, Nasri N, 2015. Phenolic profile and antioxidant activity of *Capparis spinosa* seeds harvested from different wild habitats. *Industrial Crops and Products*, 76: 930–935.
- Tlili N, Mejri H, Yahia Y, Saadaoui E, Rejeb S, Khaldi A, Nasri N, 2014. Phyto-chemicals and antioxidant activities of *Rhus tripartitum* (Ucria) fruits depending on locality and different stages of maturity. *Food Chemistry*, 160: 98–103.
- Townsend CC, 1986. Taxonomic revision of the genus *Haplophyllum* (Rutaceae). In: *Hooker's icones plantarum* vol 40 parts 1, Bentham-Moxon Trustees Royal Botanical Gardens, Kew.
- Tugay O, Ulukuş D, 2017. *Haplophyllum sahinii* (Rutaceae), a new species from Central Anatolia (Turkey). *Phytotaxa*, 297: 265–272.
- Ulubelen A, Öztürk M, 2008. Alkaloids, coumarins and lignans from *Haplophyllum* species. *Records of Natural Products*, 2(3): 54-69.
- Ulukuş D, Tugay O, 2018. *Haplophyllum ermenekense* (Rutaceae), a new species from Turkey. *Phytokeys*, 8(111): 119–131.

## Dallıdarı (*Panicum virgatum*)’da Farklı Biçim Sıklıklarının Yem Verimi ve Bazı Silaj Kalite Özelliklerine Etkisi

Zübeyde KESEN<sup>1</sup>, Hakan GEREN<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Bu çalışma, farklı biçim sıklıklarının dallıdarı (*Panicum virgatum*) bitkisinde ot verimi ve bazı silaj yem kalite özelliklerine etkisini saptamak amacıyla yürütülmüştür. Çalışma 2017 yılında, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü’nün Bornova deneme tarlalarında gerçekleştirilmiştir. Üç tekerrürlü olarak düzenlenen tarla denemesinde, 5 yaşındaki ‘Cloud Nine’ isimli dallıdarı genotipi kullanılmıştır. Denemede, bitkiler üzerinde altı farklı biçim sıklığı (30, 60, 90, 120, 150, 180 günde bir) test edilmiştir. Çalışmada, yaş ot verimi, bitki boyu, kuru madde oranı, silaj pH’sı, ham protein oranı, metabolik enerji (ME) ve nispi yem değeri gibi özellikler ölçülmüştür. Sonuçlar, biçim sıklıklarının dallı darının yaş ot verimi ve bazı silaj yem kalite özellikleri üzerinde önemli etkilerinin olduğunu, biçim sıklığı azaldıkça ME ve nispi yem değerlerinin (NYD) azaldığını göstermiştir. Akdeniz ikliminin sulu koşullarında yetiştirilen dallı darı bitkisinde 60 günde bir yapılan biçimlerin yaş ot verimi göz önüne alındığında en başarılı biçim sıklığı olduğu belirlenmiştir. ME ve NYD yönünden ise en yüksek değerler 30 günde bir biçim yapılan uygulamalardan elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** *Panicum virgatum*, dallı darı, biçim sıklığı, ot verimi, silaj kalitesi.

## Effect of Different Cutting Frequencies on the Forage Yield and Some Silage Quality Characteristics of Switch grass (*Panicum virgatum*)

**ABSTRACT:** This study was conducted to determine the effect of different cutting frequencies on the forage yield and some silage forage quality properties of switch grass (*Panicum virgatum*). The experiment was carried out at Bornova experimental fields of Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, and Ege University in 2017. The experimental design was in complete randomized blocks, with three replications. 5 years old, ‘Cloud Nine’ genotype of switch grass was used as crop material. In the experiment, six different cutting frequencies (30, 60, 90, 120, 150, 180 days) were tested on the crops. Some characteristics were measured such as fresh forage yield, crude protein concentration and metabolisable energy (ME). Results indicated that there were significant effects of cutting frequencies on the fresh forage yield and some silage quality characteristics of switch grass. ME and relative forage values (RFV) decreased as cutting frequency decreased. It was recommended that the production of switch grass using 60-day intervals were the most successful cutting frequency regarding the forage yield to the regions with Mediterranean-type climates under irrigation. The highest ME and RFV were obtained from the applications which were made every 30 days.

**Keywords:** *Panicum virgatum*, switch grass, cutting frequency, forage yield, silage quality.

<sup>1</sup> Zübeyde KESEN (Orcid ID: 0000-0002-9270-4157), Hakan GEREN (Orcid ID: 0000-0003-0426-1120), Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, İzmir, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hakan GEREN, e-mail: hakan.geren@ege.edu.tr

Bu çalışma Zübeyde KESEN’in Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

## GİRİŞ

Gen merkezini Kuzey Amerika’dan alan dallıdırı (*Panicum virgatum*), çok yıllık bir sıcak iklim (C4) buğdaygildir. Kanada’nın güney kısımlarından Meksika’nın iç bölgelerindeki bozkır otlaklarına kadar geniş bir bölgede yayılış göstermektedir. Dünyada iyi bir yem ve enerji bitkisi kaynağı olarak bilinen dallıdırının ova ve yayla olmak üzere iki ekotipinin bulunduğu belirtilmiştir (Ekin ve Zorer Çelebi, 2011; Soylu ve ark., 2011). Ova türlerinin genellikle düzlüklerde bulunan, uzun boylu ve iri çeşitler, yayla türlerinin ise ince yapraklı ve ova türlerine göre daha yavaş büyüme gösteren çeşitler olduğu ifade edilmiştir (Soylu, 2012; Geren ve ark., 2016). Tohumlarının çok küçük olması ve çıkış sonrası yavaş büyümesi nedeniyle tesis yılında yabancı ot saldırısına çok açık bir konumda bulunan dallıdırı, ikinci yıldan itibaren çok sayıda kardeş oluşturarak yabancı otları baskı altına almaktadır.

Dallıdırının çok yıllık olması üretim ekonomisi açısından bir avantaj sağlamasının yanında, yaş otundan yüksek kalitede silo yemi üretilebileceği ve saplarının, mısır veya sorgum gibi kalın olmaması nedeniyle hayvan besleme açısından kaliteli kuru ot eldesine de olanak tanıdığı pek çok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (Sharma ve ark., 2003; Mitchell ve Schmer, 2012). Ancak gerek kuru ot gerekse silaj üretimi amacıyla yetiştirilecek dallıdırı bitkisinin yem verimi ve kalitesine etki eden faktörleri ortaya koyacak çalışmalar bu açıdan ayrı bir öncelik taşımaktadır. Zira kaba yemlerde bitkinin yaşlanmasına bağlı olarak yem kalitesinde azalmalar oluşmaktadır (Tekce ve Gül, 2014; Baytekin ve Gül, 2009). Dallıdırı üzerinde yapılan araştırmalar, bitkinin verimi ve faydalanma süresi üzerinde biçim sıklıklarının çok önemli etkisinin bulunduğunu göstermiştir. Çok yıllık yem bitkilerinde biçim sıklığı, bitkinin yeniden büyümesini doğrudan etkilemekte, ondan alınabilecek biçim sayısını dolayısıyla toplam ot verimini değiştirebilmektedir (Cahill ve ark., 2014; Nazli ve ark., 2018). Bu çalışmanın amacı, tipik Akdeniz iklim koşullarının egemen olduğu Bornova-İzmir koşullarında dallıdırı (*Panicum virgatum*) bitkisinde farklı biçim sıklıklarının yaş ot verimi ve bazı silaj yem kalite özelliklerine etkisini ortaya çıkarmaktır.

## MATERYAL ve YÖNTEM

Araştırma, 2017 yılında, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü’nün Bornova deneme tarlalarında yürütülmüştür. Araştırma yerine ait aylık ortalama hava sıcaklığı ve oransal nem ile aylık toplam yağış değerleri Çizelge 1’de, deneme alanı toprak özellikleri ise Çizelge 2’de gösterilmiştir. Araştırma yerinin iklim ve toprak özellikleri açısından, çalışmamızın konusu olan dallıdırı bitkisi yetiştiriciliğini kısıtlayıcı bir unsur bulunmamış, yapılan sulama sayesinde bitkiler başarıyla üretilmiştir.

Çalışmamızda, 5 yaşındaki “Cloud Nine” isimli dallıdırı (*Panicum virgatum*) genotipi bitkisel materyal olarak kullanılmıştır. Araştırma mevcut olan (çakılı) deneme üzerinde yürütüldüğünden, tesis yılıyla ilgili bir zaman kaybı yaşanmamış, tarımsal işlemlere hemen başlanmıştır. Bu amaca yönelik tarla parselleri 2012 yılında ve üç tekerrürlü olarak oluşturulmuştur. Parsel boyutları 2.8 m x 5 m’dir. Her bir parselde 70 cm’lik sıra arası ve 50 cm sıra üzeri uzaklığa sahip 4 sıra bitki bulunmaktadır. Blok aralarında 2 m yol bırakılmıştır. Tarla parselleri ve blok araları 2017 yılı Mart ayı başında yabancı otlardan mekanik olarak temizlenmiş ve ardından gübre tankı içeren damla sulama sistemi döşenmiştir.

Toprak analiz sonuçlarına göre dallı darı bitkilerine 10 kg da<sup>-1</sup> N uygulanmıştır. Buna ek olarak 8 kg da<sup>-1</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (triple süper fosfat) ve 8 kg da<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>O (potasyum sülfat) gübresi de verilmiştir (Sharma ve ark., 2003). Söz konusu N dozunun 1/3’lük kısmı (üre) ile P ve K dozlarının tamamı 15 Nisan 2017’de, kalan N dozunun yarısı (amonyum sülfat) 30 Haziran ve diğer yarısı da 30 Ağustos 2017 tarihinde uygulanmıştır. İlk biçim (30 Mayıs) yapılıncaya kadar tarla denemesinin sulanmasına gerek kalmamış (yağışlar nedeniyle), ilk biçimden sonra sulama işlemine başlanmıştır. Taşınabilir nemölçer ile belirlenen topraktaki su miktarı, tarla kapasitesinin yarısına düştüğünde deneme sulanmış (~8-12 günde bir), Ekim ayının ortasında etkili yağışlar başladığı için sulama durdurulmuştur.



**Çizelge 1.** Araştırma yerine ait bazı iklim özellikleri

	----- 2017 -----			----- Uzun Yıl Ortalaması -----		
	Sıcaklık (°C)	Yağış (mm)	Nem (%)	Sıcaklık (°C)	Yağış (mm)	Nem (%)
Ocak	6.3	237.6	73.9	9.0	112.2	70.1
Şubat	10.4	55.6	69.0	9.2	99.7	68.1
Mart	13.3	72.2	71.0	11.8	82.9	66.1
Nisan	16.6	15.7	59.3	16.1	46.4	62.9
Mayıs	21.7	27.0	57.7	21.0	25.4	59.6
Haziran	26.5	1.8	56.2	26.0	7.5	52.9
Temmuz	29.8	1.4	46.5	28.3	2.1	51.2
Ağustos	29.4	0.3	49.4	27.9	1.7	53.9
Eylül	24.6	0.9	56.8	23.9	19.9	58.0
Ekim	18.8	45.7	60.7	19.1	43.2	64.0
Kasım	13.3	62.1	72.4	13.8	109.7	68.9
Aralık	11.8	73.9	76.4	10.5	137.9	71.7
<b>X- Σ</b>	<b>18.5</b>	<b>594.2</b>	<b>62.4</b>	<b>18.1</b>	<b>688.6</b>	<b>62.3</b>

X: ortalama, Σ: toplam

**Çizelge 2.** Araştırma yeri toprağının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	0-30 cm		Özellikler	0-30 cm	
Kum (%)	24.72	-	Eriyebilir toplam tuz (%)	0.0172	hafif tuzlu
Kil (%)	32.56	-	Organik madde (%)	1.24	fakir
Mil (%)	42.72	-	Toplam N (%)	0.11	orta
Bünye	Tın	-	Faydalı P (ppm)	2.43	orta
pH	7.84	hafif alkali	Faydalı K (ppm)	284	orta
Kireç (%)	9.91	orta kireçli	Faydalı Ca (ppm)	2100	normal

Yöre koşullarında yetiştirilen dallıdırı bitkisi Mart ayı sonundan itibaren büyümeye başladığından, ilk hasat, bitkilere yaklaşık olarak 60 günlük bir büyüme süresi tanındıktan sonra, bir başka ifadeyle 30 Mayıs 2017 tarihinde yapılmıştır. Bu tarihten sonra yöntem gereği, bitkilere 30 (6 hasat: 30 Mayıs, 30 Haziran, 30 Temmuz, 30 Ağustos, 30 Eylül, 30 Ekim), 60 (3 hasat: 30 Haziran, 30 Ağustos, 30 Ekim), 90 (2 hasat: 30 Temmuz, 30 Ekim), 120 (2 hasat: 30 Ağustos + 60 günlük gelişme), 150 (2 hasat: 30 Eylül + 30 günlük gelişme) ve 180 (1 hasat: 30 Ekim) günlük büyüme süresi tanındıktan sonra biçim uygulamaları yapılmış ve biçimler 30 Ekim 2017 tarihinde (kış mevsimine girmeden önce bitkilerin besin depolarını doldurup, kış mevsimini ölmeden geçirebilmesi için) sonlandırılmıştır.

Hasat esnasında, dört sıra bitki içeren parselin başı ve sonundaki sıralar kenar tesir olarak çıkarıldıktan ve ortadaki iki sıranın başı ve sonundan 50'şer cm ayrıldıktan sonra kalan kısmı (5.6 m<sup>2</sup>), toprak seviyesinden 5 cm anız yüksekliği bırakılarak el veya motorlu el tırpanıyla biçilmiştir. Hasat edilen dallıdırı bitkileri, silaj parçalama makinesiyle 1-2 cm'lik boyutlarda kıyılmış, içlerine koruyucu amaçlı %0.5 oranında sofr tuzu (NaCl) serpilerek karıştırılmış ve 'Grab Testi'ne göre bir süre soldurulduktan (İptaş ve ark., 2009) sonra (nem %70-75) 0.5 mm kalınlığında şeffaf naylon torbalara konulup (500 g) vakum makinesi yardımıyla havası alınarak silolanmış ve 45 gün süreyle karanlık ortamda mayalanmaya bırakılmıştır.

Araştırma kapsamında şu özellikler incelenmiştir: Bitki boyu (cm): Parsellerde her hasattan önce 10 bitkinin, toprak yüzeyinden en ucuna kadar olan uzunluk cetvelle ölçülmüştür. Yaş ot verimi (kg da<sup>-1</sup>) ve



kuru madde (KM) oranı (%): Hasat alanından biçilen bitkilerin yaş ağırlığı tartılmış ve sonuç dekara çevrilmiştir. Yaş ot örneklerinin 105°C’de 24 saat süreyle vantilasyonlu etüvde kurutulmasından (Bulgurlu ve Ergül, 1978) sonra da KM oranları hesaplanmıştır. Silaj pH’sı: 25 g silaj örneği üzerine 250 ml saf su konularak 10 dakika çalkalanmış, daha sonra filtre kâğıdından süzülerek cam bardaklara alınan yaklaşık 200 ml’lik süzükteki pH, bir pH-metre yardımıyla tespit edilmiştir (Alçıçek ve Özkan, 1996). Metabolik Enerji (ME, kcal kg<sup>-1</sup>): Çalışmadan elde edilen silo yemleri 50°C’de kurutulmuş ve örnekler öğütülüp 1 mm’lik elekten geçirildikten sonra kuru madde (KM), ham kül (HK), ham protein (HP), ham yağ (HY) ve ham selüloz (HS) içerikleri Weende analiz yöntemine göre saptanmıştır (Naumann ve Bassler, 1993). Organik madde (OM) içeriği (%) KM–HK farkından hesaplanmıştır. Bu işlemlerden sonra yemlerinin in vitro metabolik enerji değerinin ham besin maddelerinden yararlanılarak hesaplanmasında TSE (2004)’nin geliştirdiği “ME=3260+(0.455 x HP)+(3.517 x HY)–(4.037 x HS)” regresyon eşitliği kullanılmıştır. Nispi Yem Değeri (NYD): Söz konusu kuru otların hücre çeperi fraksiyonları nötr deterjan lif (NDF, %) ve asit deterjan lif (ADF, %) oranları Goering ve VanSoest (1970) tarafından geliştirilen deterjan analiz yöntemine göre saptandıktan sonra NYD=(SKM%)x(KMT%)/1.29 formülü yardımıyla hesaplanmıştır (Ball ve ark., 1996). Bu formüldeki SKM ve KMT ise şu eşitliklerle hesaplanmıştır: Sindirilebilir Kuru Madde (SKM)=88.9–(0.779 x ADF) ve Kuru Madde Tüketimi (KMT)=120/NDF (Yavuz ve ark., 2009).

Çalışmamızdan elde edilen verilere tek faktörlü tesadüf blokları deneme desenine uygun olarak varyans analizi yapılmıştır (Yurtsever, 1984). Bu değerlendirme esnasında; yaş ot veriminin biçim toplamı, diğer karakterlerin ise biçim ortalamaları kullanılmış olup söz konusu biçim sıklıklarının oluşturduğu biçim sayıları, anlaşılabilirliği kolaylaştırması için ilgili çizelgede belirtilmiştir. Ortaya çıkan farklılıklar LSD testi (%5) ile gruplara ayrılarak değerlendirilmiştir.

## BULGULAR ve TARTIŞMA

### Yaş Ot Verimi (YOV)

İstatistiki analizler, dallı darıda toplam YOV üzerine biçim sıklıklarının önemli etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Çalışma süresince en yüksek toplam YOV 17921 kg da<sup>-1</sup> ile 60 günde bir biçilen bitkilerde kaydedilmiştir (Çizelge 3).

**Çizelge 3.** Farklı biçim sıklıklarının dallıdarıda yaş ot verimine etkisi

Biçim sıklığı (BS) Gün	Biçim sayıları						Toplam
	1.Biçim	2.Biçim	3.Biçim	4.Biçim	5.Biçim	6.Biçim	
	<b>Yaş ot verimi (kg da<sup>-1</sup>)</b>						
30	4445	2130	1739	1558	1592	1612	13076 cd
60	6082	5807	6032	-	-	-	17921 a
90	7567	7317	-	-	-	-	14884 b
120	8597	5855	-	-	-	-	14452 bc
150	10619	1704	-	-	-	-	12323 d
180	7263	-	-	-	-	-	7263 e
LSD <sub>(0.05)</sub>	BS: 1381						

En düşük toplam YOV de 7263 kg da<sup>-1</sup> ile 180 günde bir yapılan biçim uygulamasından elde edilmiştir. Toplam YOV’ne ilişkin bulgularımız genel olarak değerlendirildiğinde, 30 günde bir biçimden 60 günde bir biçime doğru gidildiğinde ot veriminin yükseldiği, ancak bu noktadan itibaren sürekli bir düşüş yaşandığı belirlenmiştir. Söz konusu biçim sıklıklarının ilk biçimlerden elde edilen YOV incelendiğinde (Çizelge 3), biçim sıklığı azaldıkça yaş ot verimlerinin kademeli olarak yükseldiği saptanmış, ancak 180inci gün biçiminde ise düştüğü göze çarpmıştır. Bu düşüşün temel nedeni, söz konusu biçimi oluşturan otların kuruması, yani otun bünyesindeki suyun nispeten azalmasıdır (Pilat ve ark., 2007). Büyüme mevsimi

boyunca 90 günde bir yapılan biçim uygulamasında 2 defa yaş ot biçimi yapılmış ve bu iki biçimdeki yaş ot miktarları birbirine yakın değerlerde elde edilmiştir. 150nci gün biçim uygulamasının birinci biçimi en yüksek YOY’ni sağlmasına karşılık, ikinci biçiminden oldukça sınırlı bir verim elde edilmiştir. Bu nedenle bu büyümenin biçim olarak değil hayvanlar tarafından otlatılarak faydalanılması daha akılcı bir çözüm olacağı düşünülmektedir. Yöre koşullarında dallı darı bitkisinin sezonda bir kez biçilmesinin (180 gün, Ekim ayı sonu) yaş ot verimini düşürdüğü belirlenen çalışmamızda, en yüksek toplam YOY’nin 60 günde bir yapılan biçim uygulamasından sağlandığı açıkça görülmektedir. Trócsányi ve ark. (2009) “Pathfinder” isimli dallıdırı genotipinde üç farklı biçim zamanını (10 Haziran, 21 Haziran ve 3 Temmuz) incelemişler ve hasat zamanının gecikmesiyle biyokütle verimlerinin yükseldiğini belirtmişlerdir. Osman (1979) dallı darı bitkisinin 2, 3 ve 4 haftalık aralıklarla biçilmesi durumunda ot verimlerinin yükseldiğini bildirmiştir. Fakat Pritchard (1971) ele aldığı çok yıllık buğdaygil yem bitkilerinde 12 haftada bir yapılan biçimin, 15 veya 10 haftada bir yapılan biçim uygulamalarına göre daha yüksek ot verimi sağladığını, 8 haftada bir yapılan biçimin ise en düşük ot verimi verdiğini ifade etmiştir. Bulgularımız yukarıdaki araştırmacıların sonuçlarıyla uyumlu bulunmaktadır.

### Bitki Boyu (BB)

Dallıdırının BB üzerine biçim sıklıklarının önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4). En yüksek ortalama BB 230 cm ile 180 günde bir, en düşük BB da (53.5 cm) 30 günde bir biçilen bitkilerde kaydedilmiştir. BB’na ilişkin bulgularımız genel olarak değerlendirildiğinde, biçim sıklığı azaldıkça yani 30 günde bir biçimden 120 günde bir biçime doğru gidildikçe veya bir başka ifadeyle bitkiye tanınan yaşam süresi arttıkça BB’nun arttığı belirlenmiştir. Ancak 120 günde bir yapılan biçimle 90 günde bir yapılan biçim uygulamaları arasında istatistiki bir fark bulunmamıştır. 120. günden 150. güne gidildiğinde BB’nun kısaldığı, fakat 180 günde bir yapılan biçimlerde yine yükselerek en üst seviyeye ulaştığı da saptanmıştır. 120 ve 150 günde bir yapılan biçim uygulamasında BB kısalmasının temel nedeni her iki biçim sıklığından sonra sırasıyla 60 ve 30 günlük büyümelerde kaydedilen BB’larının ortalamayı düşürmesidir. Nitekim Çizelge 4’ün tüm biçim sıklıklarına ait birinci biçim değerleri incelendiğinde; biçim sıklıkları azaldıkça, bir başka ifadeyle 30 günde bir biçimden 120 günde bir biçime doğru gidildikçe BB’larının kademeli olarak yükseldiği görülmüş olup, 150 günde bir yapılan biçimde, bir önceki biçime göre yaklaşık 24 cm düştüğü fakat sonra (180 günde bir biçim) tekrar yükseldiği saptanmıştır. Bu dalgalanmanın nedenini eldeki verilerle açıklamak mümkün olmadığı için deneme hatası olarak değerlendirilmiştir. Ancak 120. gün ve 150. gün biçim sıklıklarının ikinci büyümelerine ait bitki boyları düşük değerler barındırması, ortalamalarının da düşük çıkmasına neden olmuştur. Pek çok araştırmacı (Kavut ve ark., 2014, Kavut ve Geren, 2017) buğdaygil yem bitkilerinde uzun boyluluğun ot verimini yükselttiğini bildirmesine karşılık, uzun boy özelliğinin yatmaya neden olduğu ve dolayısıyla verim kaybına yol açabileceğini de ifade etmişlerdir. Çalışmamızda da, 90 günde bir yapılan biçim uygulamalarıyla birlikte bitkilerde yatma olayı gözlenmiş olup, geniş üretim alanlarında bir takım hasat sorunlarına da yol açabileceğinin sinyalleri alınmıştır. Zira 60 günde bir yapılan biçim uygulamasından sonra bitkilerde başaklanmanın kuvvetli bir şekilde meydana geldiği saptanmış olup, başak ağırlığına bağlı olarak yatmanın tetiklendiği de gözlenmiştir. Çalışmamızda yatma ile ilgili bir skor veya puanlama yapılmamıştır. 30 günde bir yapılan biçim uygulamasının birinci biçimden sonra oluşan yeni büyümelerdeki bitki boylarının kısa değerler barındırması ve ayrıca 150 günde bir yapılan biçim uygulamasından sonraki yeniden gelişen bitkilerin nispeten kısa olması söz konusu bu uygulamaların, makinalı hasat (biçim) işlemlerini de zorlaştıracığı (biçilen ürünün yerde kurutulması, döndürülmesi, toplanması, vb.) kaçınılmaz bir gerçek olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak böyle bir durumda, yeniden büyümelerin biçilmesi yerine hayvan otlatılmasının daha pratik olduğu da akla gelmektedir.

**Çizelge 4.** Farklı biçim sıklıklarının dallıdırıda bitki boyu ve KM oranına etkisi

Biçim sıklığı (BS) Gün	Biçim sayıları						Ortalama
	1.Biçim	2.Biçim	3.Biçim	4.Biçim	5.Biçim	6.Biçim	
	<b>Bitki boyu (cm)</b>						
30	136.7	47.0	33.3	37.0	29.0	38.0	53.5 e
60	194.1	152.0	153.3	-	-	-	166.5 c
90	203.3	176.0	-	-	-	-	189.6 b
120	237.7	141.7	-	-	-	-	189.7 b
150	213.7	35.7	-	-	-	-	124.7 d
180	230.0	-	-	-	-	-	230.0 a
LSD <sub>(0.05)</sub>	BS: 7.3						
	<b>Kuru madde oranı (%)</b>						
30	19.2	18.5	18.9	18.8	18.4	17.2	18.5 e
60	31.9	27.1	26.8	-	-	-	28.6 d
90	44.2	42.5	-	-	-	-	43.4 b
120	68.0	26.8	-	-	-	-	47.4 a
150	52.5	17.7	-	-	-	-	35.1 c
180	42.0	-	-	-	-	-	42.0 b
LSD <sub>(0.05)</sub>	1.7						

**KM Oranı**

KM oranı üzerine biçim sıklıklarının önemli etkisinin olduğu saptanmıştır. En yüksek ortalama KM oranı %47.4 ile 120 günde bir, en düşük KM oranı ise %18.5 ile 30 günde bir yapılan biçim uygulamalarından elde edilmiştir (Çizelge 4). KM oranına ait bulgularımız genel olarak değerlendirildiğinde, bitkiler yaşlandıkça KM oranları 120nci güne kadar yükselmiş, 150nci günde düşmüş fakat 180nci günde tekrar yükselmiştir. Bu dalgalanmanın temel nedeni 120 ve 150nci gün biçimlerinden sonra meydana gelen bitki büyüme ve gelişmeleridir. Zira 120 günden sonra 60 gün, 150 günden sonra 30 olarak karşımıza çıkan bu büyüme sürecindeki bitkilerin nispeten düşük KM oranları, ortalamayı da düşürmüştür. Hâlbuki söz konusu biçim sıklıklarının ilk biçim değerleri incelendiğinde (Çizelge 4, birinci biçim sütunu), bitkiler yaşlandıkça KM oranlarının da yükseldiği göze çarpmaktadır. Özellikle 60nci günden sonra bitkinin başaklanması, sap oranının yükselmesi, ilerleyen zamanda tane olgunluk dönemine girmesi bitkinin KM içeriğini yükseltmiştir. Ancak 150nci günden sonra KM oranlarının biraz düştüğü de belirlenmiştir. Bu azalmanın temel nedeni ise 120nci günden sonra bitki öbeğinin dip kısmından meydana gelen genç ve körpe sürgünlerin varlığıdır. Zira hasat esnasında suca zengin bu kısımlar da biçildiğinden, analiz edilen örneğin genel KM oranını düşürmüşlerdir. 120nci gün yapılan biçim uygulamasının ilk biçiminde kaydedilen %68'lik KM oranı çok yüksek bir rakamı simgelemektedir. Zira bu dönemde başaklardaki taneler kurumaya başladığı için su oranı çok azalmış ve KM oranı yüksek bulunmuştur.

Çalışmamızda her ay biçilen (30 günde bir) parsellerden oldukça düşük KM oranı barındıran ot elde edilmiştir. Daha önce de değinildiği gibi, söz konusu biçim sıklığında kaydedilen bitki boylarının da sınırlı düzeyde olması, düşük KM içeriğiyle birlikte göz önüne alındığında, biçim uygulamasından ziyade, dallı darı bitkisinin otlatılarak değerlendirilebileceğini akla getirmektedir. Ancak çalışmamızda otlatma değerlendirmesi (hayvan cinsi, toprağı ve bitkiyi ezme, vb.) yapılmadığı için kesin bir yargıya varılamamaktadır. Ancak pek çok araştırmacı (Sharma ve ark., 2003; Mitchell ve Schmer, 2012; Geren ve ark., 2016), bitkinin otlatılarak da değerlendirildiğini bildirmesi, bu yöndeki kanaati güçlendirmektedir. Çalışmamızda ele alınan 60 günde bir biçim uygulamasıyla birlikte KM oranlarının hızlı bir şekilde yükseldiği görülmüştür. Bilindiği gibi, bitkilerdeki KM içeriğinin yükselmesi olgunlaşmanın bir yansımasıdır. Olgunlaşma ilerledikçe bitki bünyesindeki selüloz ve hemiselüloz içerikleri de yükselmekte, sonuçta yem kalitesi olumsuz etkilenmektedir (Pilat ve ark., 2007; Tekce ve Gül, 2014).

## Silaj pH

Çizelge 5 incelendiğinde, yapılan istatistik analizler, dallı darı bitkisinden yapılan silajların pH değeri üzerine biçim sıklıklarının önemli etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. En düşük ortalama silaj pH değeri 3.71 ile 180 günde bir yapılan biçim sıklığından elde edilirken, en yüksek pH değeri de 4.38 ile 30 günde bir yapılan biçim uygulamalarında kaydedilmiştir. Bulgularımız genel olarak değerlendirildiğinde, 30 günde bir yapılan biçimden 90 günde bir yapılan biçime doğru gidildiğinde pH değerlerinin düştüğü görülmüştür. Ancak bu düşüş, silo yeminde daha çok asit varlığının göstergesi olduğundan olumlu bir gelişmeyi simgelemektedir. 90 günde bir yapılan biçimden 120 ve 150 günde bir yapılan biçime doğru kayıldığında pH değerlerinin yükseldiği, bir başka ifadeyle ortamın asitlik derecesinin azaldığı saptanmıştır. 180 günde bir yapılan biçimlerden elde edilen silaj pH'ı ise yine azalmış ve çalışmamızdaki rakamsal olarak en düşük değeri simgelemiştir. Rakamsal olarak oluşan bu düşüş, ortamdaki asit varlığının arttığını ve sorunsuz bir mayalanma olduğunun bir göstergesi olarak yorumlanmıştır.

**Çizelge 5.** Farklı biçim sıklıklarının dallı darı silajlarının pH ve HP oranına etkisi

Biçim sıklığı (BS)	Biçim sayıları						Ortalama
	1.Biçim	2.Biçim	3.Biçim	4.Biçim	5.Biçim	6.Biçim	
<b>Silaj pH</b>							
30	4.33	4.32	4.31	4.33	4.48	4.49	4.38 a
60	4.10	3.99	4.17	-	-	-	4.09 b
90	3.80	3.82	-	-	-	-	3.81 d
120	3.76	4.18	-	-	-	-	3.97 c
150	3.75	4.44	-	-	-	-	4.09 b
180	3.71	-	-	-	-	-	3.71 e
LSD <sub>(0.05)</sub> BS: 0.06							
<b>Ham protein oranı (%)</b>							
30	12.4	13.0	12.2	11.8	10.2	11.0	11.8 a
60	10.2	9.3	8.1	-	-	-	9.2 b
90	6.0	6.7	-	-	-	-	6.3 e
120	5.7	8.9	-	-	-	-	7.3 d
150	5.0	11.8	-	-	-	-	8.4 c
180	5.3	-	-	-	-	-	5.3 f
LSD <sub>(0.05)</sub> BS: 0.4							

Bilindiği gibi, silajlık bitkisel materyalin bünyesindeki HP oranının düşük ve suda çözünebilir şeker oranının yüksek olması silodaki fermentasyon olayı seyrini olumlu bir şekilde etkilemekte ve ortam asitlik derecesi kısa sürede düşerek, silo yeminin bozulmasını engellemektedir. Ancak, silaj fermentasyonunun iyi düzeyde olması yem kalitesinin de her zaman iyi olacağı anlamına gelmektedir (İptaş ve ark., 2009). Çalışmamızdaki tüm biçim sıklığı uygulamalarından elde edilen ürünlerin silolanmasıyla kaydedilen pH değerleri, başarılı bir mayalanma sürecinin tamamlandığını temsil etse de, 30 günde bir yapılan biçim uygulaması ile 120 ve 150 gün biçimlerinin ikinci büyümelerinde kaydedilen değerlerin, kabul edilebilir üst sınıra yakın olduğu belirlenmiştir. Zira pek çok araştırmacı (Woolford, 1984; İptaş ve ark., 2009) 3.5-4.5 aralığındaki silaj pH değerlerinin kabul edilebilir sınırlar olduğunu bildirmişlerdir.

Diğer taraftan, 120 ve 150 günde bir yapılan biçimlerden elde edilen silo yemlerinde kaydedilen pH değerlerinin yüksek olmasının nedeni, söz konusu biçim sıklıklarının ikinci büyümelerinden kaynaklanmaktadır. Söz konusu ikinci büyümelerden elde edilen ot her ne kadar soldurulsa da, bünyelerindeki HP içeriklerinin yüksek olması, silo fermentasyonunu olumsuz etkileyerek pH'ların yükselmesine ve sonuç olarak ortalamanın da yükselmesine neden olmuştur. Örneğin Pılat ve ark. (2007) üç farklı dönemde (vegetatif, başaklanma başlangıcı ve çiçeklenme başlangıcı) biçtiği dallı darı çeşitlerinden yaptığı silajlarda, silaj pH'sı bakımından biçim dönemleri arasında önemli bir fark olmadığını, ortalama silaj

pH’sının 4.54 olduğunu belirtmiştir. Bélanger ve ark. (2012) ise dallı darı bitkisini dört farklı zamanda (Temmuz sonu, Eylül başı, Ekim başı-tek biçim, Ekim başı-yeniden büyüme) biçerek, silaj pH değerinin ise sırasıyla 4.3, 4.0, 4.0 ve 4.1 olduğunu ifade etmiştir.

### Ham Protein Oranı

Silajların HP oranı üzerine biçim sıklıklarının önemli etkisi bulunmuştur (Çizelge 5). En yüksek ortalama HP oranı %11.8 ile 30 günde bir biçilen bitkilerden yapılan silajlardan elde edilirken, en düşük ortalama HP oranı da %5.3 ile 180 günde bir biçilen bitkilerden yapılan silajlarda belirlenmiştir. Çalışmamızda biçim sıklıklarının birinci biçimlerine ait sütunlarına bakıldığında, biçim aralığı uzadıkça, bir başka deyişle, bitkiler yaşlandıkça bünyesindeki HP oranlarının da azaldığı belirlenmiştir. Tersine bir ifadeyle, her ay veya iki ayda bir biçilen dallı darı bünyesinde diğer biçimlerden daha yüksek HP içeriği saptanmıştır.

Vejetasyon süresinin sonunda ve bir kez (180 gün biçim sıklığı) biçilen dallı darılarda çok düşük (tahıl samanından bir miktar yüksek) oranda ölçülen HP içeriğinin, biçim sıklığı arttırıldıkça, örneğin 30 günde bir biçildiğinde %11’i aştığı saptanmıştır. Çalışmamızda, 120 ve 150nci günlerde biçilen bitkilerdeki HP içeriğinin 90 veya 180 günde bir biçilenlerden daha yüksek olmasının nedeni, daha önce de belirtildiği gibi, söz konusu (120 ve 150) biçimlerin ikinci büyümelerine ait HP oranlarının yüksek değer içermesinden ve doğal olarak ortalama yükseltmesinden kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak, vejetasyon süresinin sonunda ve yılda bir kez biçimi simgeleyen 180 günde bir biçim uygulamasında saptanan HP içeriğinin, 150 günde bir ilk biçim uygulamasına göre %0.35 kadar yükseldiği kaydedilmiştir. Bunun nedeni, vejetasyon sonunda bile ilgili parseldeki bitki öbeğinin dibinden yeniden sürmeye başlayan sürgünlerdir. Bu genç filizlerin bünyelerindeki HP oranları nispeten yüksek olduğundan ortalama HP içeriğini biraz yükseltmişlerdir. Temu ve ark. (2014) değişik buğdaygil bitkileriyle yürüttüğü 5 farklı biçim sıklığı (30, 40, 60, 90 ve 120 günde bir) çalışması sonucunda 30 günde bir yapılan hasatlarda ortalama %7.4 olan HP oranının, 120 günde bir yapılan hasatlarda %4.2’ye düştüğünü belirtmektedir. Osman (1979) ise dallı darı bitkisinin 3 farklı biçim aralığında (2, 3 ve 4 haftada bir biçim) hasat edilmesiyle oteki HP oranlarının biçim sırasıyla %18, %9.3 ve %7.8 olarak değiştiğini ifade etmektedir.

### Metabolik Enerji

Silaj ME değeri üzerine biçim sıklıklarının önemli etkisinin olduğu saptanmıştır. En yüksek ortalama ME değeri 2285 kcal kg<sup>-1</sup> ile 30 günde bir biçilen, en düşük ortalama ME değeri de 1316 kcal kg<sup>-1</sup> ile 180 günde bir biçilen bitkilerden yapılan silajlarda belirlenmiştir (Çizelge 6). Bornova ekolojik koşullarında yetiştirilen dallı darının farklı sıklıklarda biçilmesiyle yapılan silo yemlerinde biçim sıklıkları ayda birden, üç ayda bir biçime kaydırıldığında otun ME değerinin düştüğü, ancak 120 ve 150 gün biçim uygulamasında ise yükseldiği, ancak 180 günlük biçim sıklığında ise tekrar azalarak en düşük seviyeye ulaştığı belirlenmiştir. Daha önce de değinildiği gibi, 120 ve 150 gün biçim sıklığı uygulamasının ikinci biçiminden elde edilen otun ME değerinin yükselmesi ve ilk biçimle oluşturduğu ortalama değerin yüksekliği nedeniyle söz konusu biçim sıklığının ME değerini de arttırmıştır.

Bilindiği üzere, yemlerin ME içeriklerinin saptanmasında, yemlere ait ham besin madde analiz sonuçları veya sindirilebilir besin madde analiz sonuçları kullanılmaktadır (Ergül, 1988; Bakker ve Elbersen, 2005). Bu nedenle, araştırmamızda elde edilen dallı darı bitkisi bünyesindeki HP, HY ve HS oranlarıyla hesaplanan (Çizelge 6’da görülmektedir) ME değerlerinin de biçim sıklıklarından etkilendiği izlenmiştir. Örneğin verim özellikleri devre dışı bırakıldığında, en sık biçilen (30 günde bir) parsellerdeki bitkilerde HP ve HY oranlarının yüksek, HS oranının düşük olması ME değerini yükseltmiştir. Buna karşılık, sadece mevsim boyunca bir kez (180 günde bir) biçilen parsellerdeki bitkilerde ölçülen HP ve HY oranlarının düşük, HS oranlarının ise yüksek olması çalışmamızdaki en düşük ME değerlerinin oluşmasına neden olmuştur.



**Çizelge 6.** Farklı biçim sıklıklarının dallıdırı silajlarının metabolik enerji ve nispi yem değerine etkisi

Biçim sıklığı (BS)	Biçim sayıları						Ortalama
	1.Biçim	2.Biçim	3.Biçim	4.Biçim	5.Biçim	6.Biçim	
<b>Metabolik enerji (kcal kg<sup>-1</sup>)</b>							
30	2448	2408	2235	2113	2170	2335	2285 a
60	2087	1817	1738	-	-	-	1881 b
90	1682	1387	-	-	-	-	1535 d
120	1374	1779	-	-	-	-	1576 d
150	1228	2246	-	-	-	-	1737 c
180	1316	-	-	-	-	-	1316 e
LSD <sub>(0.05)</sub>	BS: 78						
<b>Nispi yem değeri</b>							
30	127	127	128	130	140	130	130 a
60	102	99	105	-	-	-	102 b
90	89	85	-	-	-	-	87 d
120	75	95	-	-	-	-	85 e
150	67	131	-	-	-	-	99 c
180	63	-	-	-	-	-	63 f
LSD <sub>(0.05)</sub>	BS: 1						

Görüldüğü gibi, HS oranı ME'nin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır. HS oranı da bitki yaşından oldukça etkilendiğinden, yem bitkilerinde biçim sıklığının önemi bir kez daha ortaya çıkmaktadır. Çalışmamızda her ay (30 günde bir) biçilen dallı darı bitkilerinin en yüksek ME değeri sağlamasına karşılık, en kısa boy ve en düşük KM verimi vermeleri bu biçim sıklığının tavsiye edilmesini güçleştirmektedir. Bu nedenle, yüksek yaş ot verimi, mekanik hasada uygun boy ve yüksek ME değeri sağlayan iki ayda bir (60 gün) biçimin üstünlüğü ortaya çıkmaktadır. Biçim maliyetinin azaltılması adına dallıdırı bitkisinin üç ayda (90 gün) bir biçimiyle kuru ot elde etmek kaliteyi çok düşürdüğünden önerilmesi doğru bulunmamıştır. Zira bitki yöre koşullarında hızlı bir şekilde generatif döneme girmekte ve kalite kaybı yaşanmaktadır. Geren ve ark. (2017) dev kralotu bitkisinde 6 farklı biçim sıklığında (30, 60, 90, 120, 150 ve 180 günlük aralıklar) yaptığı çalışma sonucunda biçim aralığı arttıkça (30 günde bir biçimden 180 günde bir biçime kayıldıkça) metabolik enerjinin azaldığını belirtmektedir.

### Nispi Yem Değeri

İstatistiki analizler silajların NYD değeri üzerine biçim sıklıklarının önemli etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. En yüksek ortalama NYD 130 ile 30 günde bir, en düşük ortalama NYD ise 63 ile 180 günde bir biçilen bitkilerden yapılan silajlarda belirlenmiştir. (Çizelge 6). Çalışmamızda biçim sıklıkları ayda bir biçimden, üç ayda bir biçime kaydırıldığında silo yemi NYD'nin düştüğü, 150 gün biçim uygulamasında ise yükseldiği, ancak 180 günlük biçim sıklığında ise tekrar azalarak en düşük seviyeye ulaştığı belirlenmiştir. Daha önce de değinildiği gibi, 120 ve 150 gün biçim sıklığı uygulamasının ikinci biçiminden elde edilen otun NYD'nin yükselmesi ve ilk biçimle oluşturduğu ortalama değerin yüksekliği nedeniyle söz konusu biçim sıklığının NYD'ni de arttırmıştır.

Bilindiği gibi nispi yem değeri, yemin NDF ve ADF değerleri kullanılarak hesaplanan ve yemin kalitesini rakamsal olarak gösteren bir ölçü olup, sadece araştırmacılar tarafından değil, yem tüccarları tarafından da yem kalitesinin değerlendirilmesinde dikkate alınmaktadır. Yemin NYD'si 151'den büyükse "en kaliteli", 151-125 arasında ise "1.sınıf", 124-103 arasında ise "2.sınıf", 102-87 arasında ise "3.sınıf", 86-75 arasında ise "4.sınıf" ve 75'den küçükse "5.sınıf" kalite grubunda olduğu bildirilmiştir (Trotter ve Johnson, 1992; Ball ve ark., 1996). Çalışmamızda silo yemi için hesaplanan NYD ortalamalarının yukarıdaki skala üzerinden değerlendirildiğinde, her ay biçilip (30 günde bir) silolanan dallı darıdan "1. sınıf", iki ayda bir (60 gün) biçilip silolanan dallı darıdan "2. sınıf" kalitede yem elde edilmiştir. 90 ve 150 günde bir biçilip



silolanan dallı darıdan “3. sınıf”, 120 günde bir “4.sınıf” ve 180 günde bir biçilip silajı yapılan dallı darının ise “5. Sınıf” kalitede yem grubuna girdiği saptanmıştır.

Bornova ekolojik koşullarında yetiştirilen dallı darı bitkisinde yürütülen çalışmamızda, düşük yaş ot verimi açısından tavsiye edilmeyen 30 günde bir biçim uygulamasına ek olarak, nispeten düşük ME ile düşük NYD içeren; 90, 120, 150 ve 180 günde bir biçim sıklığı uygulamaları ayrı tutulduğunda, 60 günde bir yapılan biçim uygulamasının üstünlüğü ortaya çıkmaktadır. Geren ve ark. (2017) dev kralotu ile yürüttüğü çalışmada, 6 farklı biçim sıklığının (30, 60, 90, 120, 150 ve 180 günlük aralıklar) dev kralotunun verim ve bazı yem kalitesi özellikleri üzerinde önemli etkilerinin olduğunu belirtmekte, biçim sıklığı azaldıkça (30 günde bir biçimden 180 günde bir biçime kayıldıkça) NYD’nin düştüğünü ifade etmektedir.

## SONUÇ

Yukarıda özetlenen bulgularımıza dayanarak, tipik Akdeniz iklimi etkisi altındaki Bornova ekolojik koşullarında yetiştirilen dallı darı (*Panicum virgatum*) bitkisinden silo yem bitkisi olarak yararlanılması durumunda, birim alandan yüksek verim ve kabul edilebilir kalitede silaj yem sağlaması nedeniyle bitkinin verjetasyon mevsimi boyunca 60 gün aralıklarla 3 kez biçilmesi önerilmiştir.

Dallı darı bitkisi ulaştığı lezzetli ve yüksek ot verimi nedeniyle hayvancılık açısından yeni ve ümitvar bir yem kaynağı oluşturmakta, yonca (*Medicago sativa*) gibi çok yıllık olduğu için toprak işleme, tohumluk, ekim, işçilik, vb. masraflar içermediğinden, üretim ekonomisi de avantajlı görülmektedir. Bu bitkiyle ilgili tarımsal çalışmaların ülkemizin tüm ekolojik bölgelerinde devam ettirilmesi, çalışmalara ışık tutması adına, yeni dallı darı çeşitlerinin devreye sokularak; 30, 45, 60 ve 75 günde bir biçim sıklığı uygulamalarının denenmesi, diğer kullanım pratiklerinin de daha kapsamlı ve detaylı çalışmalarla (rumende hazmolunabilirlik özellikleri, ekonomik analiz, vb.) araştırılması gerektiği kanaatine varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Alçiçek A, Özkan K. 1996. Silo yemlerinde destilasyon yöntemi ile süt asiti, asetik asit ve bütirik asit tayini, Ege Üniv. Ziraat Fak. Dergisi, 33(2-3):191-198.
- Bakker RR, Elbersen HW. 2005. Managing ash content and–quality in herbaceous biomass: an analysis from plant to product, 14th European Biomass Conference, 17-21 October 2005, Paris, France, 210-213pp.
- Ball DM, Hovelend CS, Lacefield GD. 1996. Forage quality in Southern Forages, Potash & Phosphate Institute, Norcross, Georgia, 124-132pp.
- Baytekin H, Gül İ. 2009. Yembitkileri, ‘Genel Bölüm’, Bölüm 4.1, Yembitkilerinde Hasat, Kuru Ot Üretimi ve Depolama, TC Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, TÜGEM, Cilt:1, 121-141s.
- Bélanger G, Savoie P, Parent G, Claessens A, Bertrand A, Tremblay GF, Massé D, Gilbert Y, Babineau D. 2012. Switchgrass silage for methane production as affected by date of harvest, Canadian J. Plant Sci., 92:1187-1197.
- Bulgurlu Ş, Ergül M. 1978. Yemlerin Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Analiz Metodları, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:127, Ege Üniversitesi Matbaası, Bornova-İzmir, 58-76s.
- Cahill N, Popp M, West C, Rocateli A, Ashworth A, Farris R, Dixon B. 2014. Switchgrass harvest time effects on nutrient use and yield: an economic analysis, Journal of Agricultural and Applied Economics, 46(4):487–507.
- Ekin Z, Zorer Çelebi Ş. 2011. Dallı darı (*Panicum virgatum* L.)’nın Ortadoğu Anadolu (TRB2) Bölgesinde biyoyakıt olarak üretim potansiyeli ve kullanım olanaklarının araştırılması, Uluslararası Katılımlı 1. Ali Numan Kıraç Tarım Kongresi ve Fuarı, 27-30 Nisan 2011, Eskişehir, Cilt:2:997-1005.
- Ergül M. 1988. Yemler Bilgisi ve Teknolojisi, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:487, İzmir, 318s.
- Geren H, Kavut YT, Demiroğlu Topçu G. 2016. Bornova ekolojik koşullarında yetiştirilen farklı dallı darı (*Panicum virgatum* L.) genotiplerinin biyokütle verimi ve bazı tarımsal özellikleri üzerine bir ön araştırma, 2.Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu, 27-30 Eylül 2016, Samsun, 285-292s.
- Geren H, Kavut YT, Ünlü HB. 2017. Farklı biçim sıklıklarının dev kralotu (*Pennisetum hybridum*)’nda ot verimi ve bazı kalite özelliklerine etkisi, TÜBİTAK 115O083 nolu proje, 59s.

- Goering HK, VanSoest PJ. 1970. Forage Fiber Analysis (apparatus, reagents, procedures and some applications). USDA Agricultural Handbook No. 379.
- İptaş S, Geren H, Yavuz M. 2009. Yem bitkileri, 'Genel Bölüm', Bölüm 4.2, Silaj Yapım Tekniği, TC Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, TÜGEM, Cilt:1, 142-162s.
- Kavut YT, Geren H, Soya H, Avcioğlu R, Kır B. 2014. Karışım oranı ve hasat zamanlarının bazı yıllık baklagil yembitkileri ile İtalyan çimi karışımlarının kışlık ara ürün performansına etkileri, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 51(3):279-288.
- Kavut YT, Geren H. 2017. Farklı hasat zamanlarının ve karışım oranlarının İtalyan çimi (*Lolium multiflorum*) + baklagil yembitkisi karışımlarının verim ve bazı silaj kalite özelliklerine etkisi, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 54(2):115-124.
- Mitchell R, Schmer M. 2012. Switchgrass, Harvest and Storage, Green Energy and Technology, 113-127.
- Naumann C, Bassler R. 1993. Die Chemische Untersuchung Von Futtermitteln. Methodenbuch, Band III. Vdlufa-Verlag, Darmstadt.
- Nazlı RI, Tansı V, Öztürk HH, Kusvuran A. 2018. Miscanthus, switchgrass, giant reed, and bulbous canary grass as potential bioenergy crops in a semi-arid Mediterranean environment. Industrial Crops & Products 125:9-23.
- Osman AE. 1979. Productivity of irrigated tropical grasses under different clipping frequencies in the semidesert region of the Sudan, Journal of Range Management 32(3):182-185.
- Piłat J, Majtkowski W, Majtkowska G, Żurek G, Mikołajczak J. 2007. The feeding value assessment of forage from some C-4 grass species in different phases of vegetation, Part III. *Panicum virgatum* L. Plant Breeding And Seed Science, 55:65-73.
- Pritchard AJ. 1971. The hybrid between *Pennisetum typhoides* and *P.purpureum* as a potential forage crop in South-eastern Queensland, Tropical Grasslands, 5(1):35-39.
- Sharma N, Piscioneri I, Pignatelli V. 2003. An evaluation of biomass yield stability of switch grass (*Panicum virgatum* L.) cultivars, Energy Conversion and Manag., 44:2953-2958.
- Soylu S, Sade B, Şeflek A. 2011. Dallıdırının (*Panicum virgatum* L.) Tohum Üretim Kapasitesinin Araştırılması, Türkiye 4.Tohumculuk Kongresi, 14-17 Haziran 2011, Samsun, Cilt:2:138-143
- Soylu S. 2012. Alternatif bir biyoyakıt bitkisi olarak dallı darının (*Panicum virgatum*) Türkiye'de yetiştirme teknikleri, Tarım Makinaları Bilimi Dergisi, 8(3):257-263.
- Tekce E, Gül M. 2014. Ruminant Beslemede NDF ve ADF'nin Önemi, Atatürk Üniv. Vet. Bil. Derg. 9(1): 63-73.
- Temu VW, Rude BJ, Baldwin BS. 2014. Nutritive value response of native warm-season forage grasses to harvest intervals and durations in mixed stands, Plants, 3:266-283.
- Trócsányi ZK, Fieldsend AF, Wolf DD. 2009. Yield and canopy characteristics of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) as influenced by cutting management, Biomass and Bioenergy, 33:442-448.
- Trotter DJ, Johnson K.D. 1992. Forage-testing: why, how, and where, Purdue Univ. Cooperative Extension Service 337p.
- TSE. 2004. Hayvan yemleri metabolik (çevrilebilir) enerji tayini (kimyasal metot), Türk Standartları Enstitüsü, Standart No:9610, Ankara.
- Woolford MK. 1984. The Silage Ferment, Grassland Research Institute, Hurley, England, 350p.
- Yavuz M, İptaş S, Ayhan V, Karadağ Y. 2009. Yem bitkilerinde Kalite ve Yembitkilerinden Kaynaklanan Beslenme Bozuklukları, Bölüm 5.1 Yembitkilerinde Kalite Tayini ve Kullanım Alanları, Yembitkileri Genel Bölüm, Cilt:1, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, 63-172s.
- Yurtsever N. 1984. Deneysel İstatistik Metotlar, Toprak ve Gübre Araş. Enstitüsü Yayınları No: 121, Ankara.

## Yemlik Börülce (*Vigna Unguiculata L. Walp*)' de Tuzluluk Stresinin Çimlenme ve Fide Gelişimine Etkisi

Melih OKCU<sup>1\*</sup>

**ÖZET:** Tarımsal üretimde verimi etkileyen en önemli hususlardan biri stres faktörleridir. Bu faktörlerden özellikle tuz stresi; yağışsız ve yarı yağışlı yerlerde verimi oldukça sınırlamaktadır. Baklagil bitkisi olan börülce, insan beslenmesi yanında hayvan yemi olarak da kullanıldığı için önemlidir. Bu çalışmada yemlik olarak kullanılan Ülkem yem börülcesi çeşidine farklı NaCl konsantrasyonları uygulanmış ve deneme Tesadüf Parselleri Deneme planına göre 10 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Sonuçta farklı parametreler bakımından değerlendirilerek tuzluluğa toleransı belirlenmeye çalışılmış ve tuz stresinin çimlenme ve fide gelişimini azalttığı ve 90 mM'ın üzerindeki tuzun bitki üzerinde olumsuz etki gösterdiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Tuz stresi, Yem börülcesi, Çimlenme, Fide gelişimi

### Impact of Salinity Stress on Germination and Seedling Development in Feeding Cowpea (*Vigna Unguiculata L. Walp*)

**ABSTRACT:** One of the most important issues affecting the efficiency of agricultural production are stress factors. Among these factors, especially salt stress; rainfall and semi-rainy places are quite limited. Cowpea, which is a legume plant, is important because it is used as animal feed as well as human nutrition. In this study, different NaCl concentrations were applied to Ulkem forage cowpea cultivar which was used as a feeder and the experiment was carried out with 10 replications according to the randomized plot design. After that, it was evaluated for different parameters and salinity tolerance was determined and salt stress decreased germination and seedling growth and over 90 mM salt had negative effect on plant.

**Keywords:** Salt Stress, Forage cowpea, Germination, Seedling Development

<sup>1</sup> Melih OKCU (Orcid ID: 0000-0001-5213-2169), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Melih OKCU, e-mail: melihokcu@atauni.edu.tr

## GİRİŞ

Tuzluluk stresi özellikle kurak ve yarı kurak alanlarda tarımsal üretimde önemli kayıplara yol açan en yaygın abiotik stres faktörlerinden biridir. FAO'ya göre bütün dünyada tuzluluktan etkilenen alan yaklaşık 800 milyon hektardır. Bu yüzden tuzluluk stresine en iyi cevap veren bitki türlerini tespit etmek için tuzluluk toleransının bilinmesi önemlidir (Hernandez, 2019).

Tuzluluk, çoğu kültür bitkisinin gelişimi ve verimini önemli derecede azaltır (Abdi ve ark., 2016; Askari-Khorasgani ve ark., 2017; Shabala ve ark., 2012) ve kök bölgesinde birikerek (Parihar ve ark., 2015), çimlenme, büyüme, fotosentetik pigmentlere zararlı etkilere neden olur (Hassen ve ark., 2014; Shrivastava ve ark., 2015; Forni ve ark., 2017). Bitkisel üretimin yapıldığı alanlarda verimliliği olumsuz yönde etkileyen en önemli problemlerdendir (Tiryaki,2018).

Bitkilerde birçok etkiye neden olan tuz, bitkide anatomik, biyokimyasal ve moleküler düzeyde birçok farklılığın oluşmasına neden olmakla beraber (Pastori ve Foyer, 2002; Bartels ve Sunkar,2005), bu farklılıklar sadece farklı türler için geçerli olmayıp, aynı türün çeşitleri için de geçerli olmaktadır (Munns, 2002, Turhan ve Şeniz, 2010; Önal Aşçı, 2011). Bitkilerin tuza karşı gösterdiği reaksiyon, tuzdan etkilenme durumu, uygulanan tuz çeşidi ve miktarı (Dajic, 2006), çevre şartları, bitki türü ile bitki çeşidine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Yılmaz ve ark.,2011).

Tuzluluğa dayanıklı bitkilerin bu alanların ıslahında değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır. Zira tuzluluğun yoğun olduğu toprakların ıslahı zor ve masraf gerektiren bir uygulamadır (Turhan ve Şeniz,2010;Önal Aşçı,2011). Dolayısıyla bu alanlarda tuza toleransı yüksek bitkilerin yetiştirilmesi (özellikle yem bitkileri) suretiyle hem topraktaki organik madde miktarının artırılması hem de buharlaşma ile su kaybının azaltılması sağlanır (Anonim,2005). Bu sebeple son yıllarda tuzluluğa dayanım üzerine farklı bitki türleri üzerinde çalışmalar yürütülmektedir.

Ülkemizde var olan kaliteli kaba yem eksikliğini gidermek için, yem bitkileri ekim alanları mutlak suretle artırılmalıdır. Ülkem yemlik börülcesi yazlık tek yıllık baklagil yem bitkisi çeşididir. Bu çeşit biçimden sonra rejenere kabiliyeti yüksek olabilen, hayvan beslemesinde silaj, kuru ot, yeşil ot ve kuru taneleri de değerlendirilebilen bir bitkidir.

Tuzluluk ile ilgili şimdye kadar birçok çalışma yapılmış ve sonucunda tuzluluğun çimlenmeyi azaltıp, engellediği tespit edilmiştir. Bu etkinin uygulanan bitki türü, çeşidi ve tuz miktarına göre değişkenlik gösterebileceği ifade edilmiştir (Shavrukov,2013;Arslan,2018;Tiryaki,2018). Araştırmanın amacı Ülkem yemlik börülcesinde tuz stresinin çimlenme ve bitki gelişimine tesirlerinin tespit edilmesidir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Araştırma, Ülkem yemlik börülce çeşidi üzerinde farklı tuz seviyelerinin fide ve çimlenmesindeki etkisinin belirlenmesine yönelik olarak 2019 yılında Atatürk Üniversitesi'nde Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü'nde yapılmıştır. Araştırmada Ondokuzmayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi tarafından tescil ettirilen Ülkem yemlik börülce çeşidi kullanılmıştır.

### Yöntem

Uygulama 10 tekrarlı tesadüf parselleri deneme planına göre tesis edilmiştir. Çalışma NaCl'ün 11 değişik 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 mM konsantrasyonları sahip solüsyonları petri kutularına ilave edilerek yürütülmüştür. Farklı seviyelerde NaCl'ün 10 ml'lik solüsyonu ilave edilmiştir. (Prado ve ark., 2000). % 10'luk sodyum hipoklorit ile muamale edilen tohumlar, peşine % 80'lik etil alkol ile yüzey sterilizasyonu yapılmıştır. 7 gün boyunca tamamen karanlık ortamda 20±1°C'de petri kutuları iklim dolabında çimlenmeye tabi tutulmuştur. Deneme süresince petri kutuları her altı saatte bir kontrol edilmiştir. Daha sonra 2 mm kökçük boyuna ulaşan bitkinin tohumları çimlenmiş olarak değerlendirilmiş, ortandan alınmıştır (Prado ve ark., 2000).

Araştırmada, radikula ve plumula uzunlukları (cm), çimlenme süresi (gün), çimlenme oranı (%),radikula, plumula kuru ve yaş ağırlıkları (gr) tespit edilmiştir.

Çimlenme Oranı (%)=(Çimlenen tohum sayısı/toplam tohum sayısı)×100

Ortalama Çimlenme süresi= $\Sigma(fx)/\Sigma f$  (Matthews ve Khajeh-Hosseini, 2007).

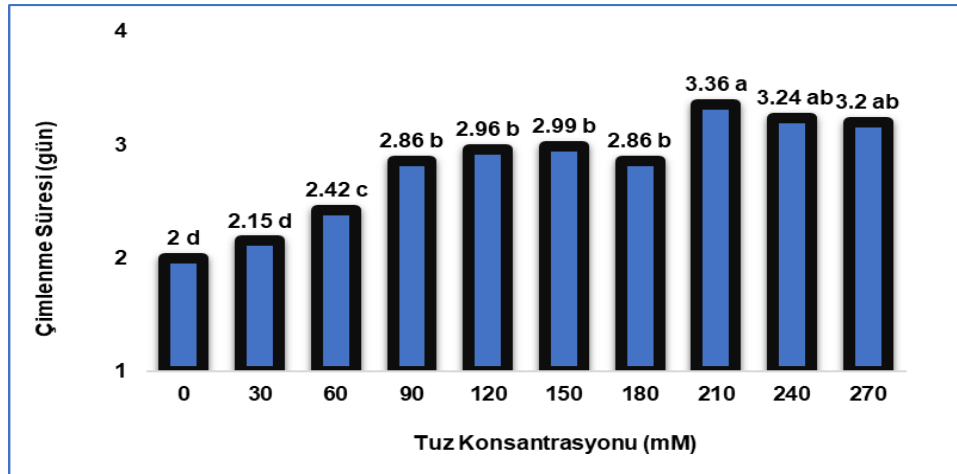
### İstatistiksel Analiz

Elde edilen değerler Tesadüf Parselleri Deneme Planına göre analize tabi tutulmuştur. Ortalamalar arasındaki fark Tukey Karşılaştırma testi ile belirlenmiştir.

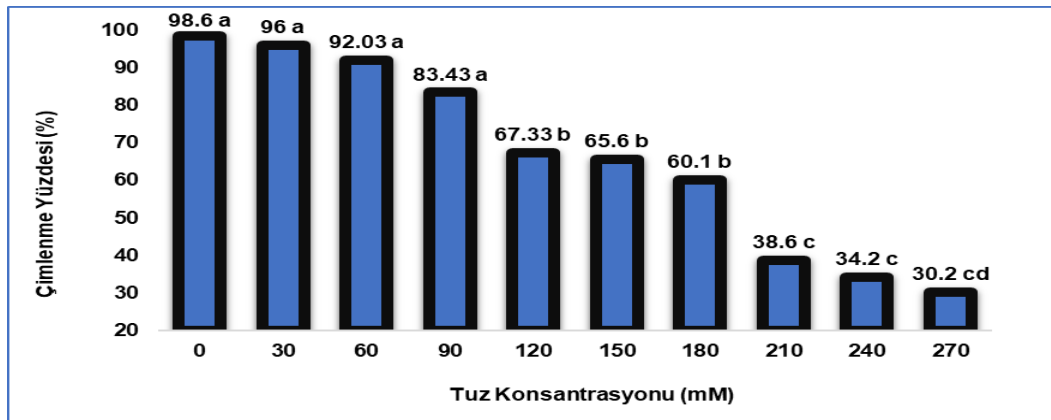
### BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırma neticesinde tüm parametreler açısından tuz seviyeleri arasında istatistiki bakımdan önemli farklılıklar tespit edilmiştir ( $p<0.001$ ). 300 mM tuz seviyesinde Ülkem yemlik börülce çeşidi tohumları çimlenme göstermemiştir. Yemlik börülce tohumlarında çimlenme yüzdeleri % 98.6 ile % 30.20 arasında bulunmuş en yüksek değer 30 mM seviyesinde, en düşük değer ise % 30.20 ile 270 mM seviyesinden elde edilmiştir. Çimlenme süresi değerlendirilip, kontrol ile mukayese edildiğinde ilk artış 60 mM seviyesinde meydana gelmiştir (Şekil 1).

30 mM tuz uygulaması kontrol ile mukayese edildiğinde çimlenme süresini düşürdüğü belirlenmiştir. 90 mM seviyesi çimlenme süresi bakımından yükselişin olduğu seviye olarak tespit edilmiştir (Şekil 1). Çimlenme oranı değerlendirildiğinde ilk stres 120 mM seviyesinde kendini göstermiştir (Şekil 2). Çimlenme oranı bakımından, diğer tuz seviyelerinden 30,60 ve 90 mM seviyeleri kontrolün de içinde bulunduğu seviyeler arasında istatistiki olarak herhangi bir fark bulunamamıştır. Çimlenme yüzdesi bakımından ise; kontrol ile 90 mM'a kadar olan değerler istatistik bakımından aynı grupta yer almıştır.



Şekil 1. Yemlik Börülcede Farklı Tuz Dozlarının Çimlenmeye Etkisi (gün)

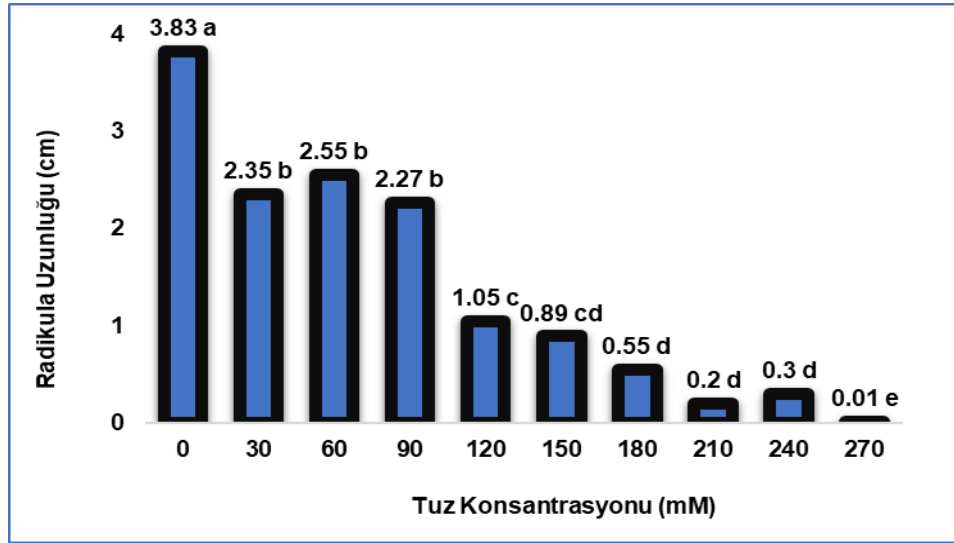


Şekil 2. Yemlik Börülcede Farklı Tuz Dozlarının Çimlenme Yüzdesine Etkisi (%)

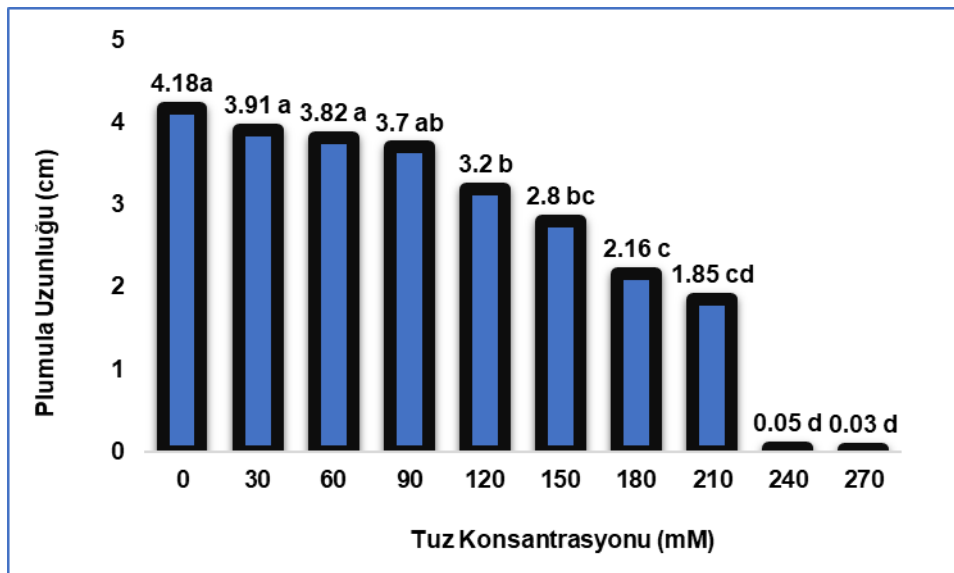
Uygulanan tuz dozlarının kontrol ile mukayesesi değerlendirildiğinde, radikula ve plumula uzunluğu verilerinde ilk stresin 120 mM seviyesinde başladığı ve tuz seviyesi arttıkça stresin daha da etkili olduğu belirlenmiştir. (Şekil 3,4.). Tuz seviyesinin plumula ve radikula uzunluğuna tesiri

incelendiğinde; 30 mM plumula uzunluğunu, 60 mM radikula uzunluğunu önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir. Bu dozlardan sonra uzunlukların azaldığı tespit edilmiştir. Tuz seviyelerinin radikula, plumula yaş ve kuru ağırlığı değerlerinde kontrole göre ilk stres 90 mM'da başlamıştır. Bu seviyeden sonra stres hızlı bir şekilde etkisini göstermiştir.

Radikula uzunluğu verileri değerlendirildiğinde tuz seviyelerinde, kontrol ile mukayesesinde 120 mM seviyesinde ilk stresin başladığı, plumula uzunluğunda da bu seviyenin 150 mM olduğu belirlenmiştir. 210, 240 ve 270 mM tuz seviyeleri bu parametreye olumsuz etki yapan seviyeler olarak belirlenmiştir. Plumula gelişimi incelendiğinde, 30 mM tuz seviyesi plumula uzunluğunu kayda değer anlamda artırmış ve bu seviyenin akabinde azalmanın olduğu belirlenmiştir. Radikula, plumula yaş ve kuru ağırlığı üzerine farklı seviyelerin tesirleri kontrol ile kıyaslandığında tüm parametrelerde ilk stresin 90 mM seviyesinde başladığı belirlenmiştir. Ortamda bulunan tuz seviyesine bağlı olarak incelenen parametrelerde artışlar ve azalışlar söz konusu olmuştur.



Şekil 3. Radikula Uzunluğuna Farklı Tuz Dozlarının Etkisi (cm)



Şekil 4. Plumula Uzunluğuna Farklı Tuz Dozlarının Etkisi (cm)

Radikula yaş ağırlığı 0.437gr ile 270 mM'da en az bulunurken, 0.704 gr ile 90 mM'da ise en fazla bulunmuştur. Plumula yaş ağırlıkları ise 2.282 ile 0.301 gr arasında olurken, plumula yaş ağırlığında kontrol grubu 2.282 ile en yüksek, 270 mM seviyesinde ise 0.301 ile en düşük değeri vermiştir.

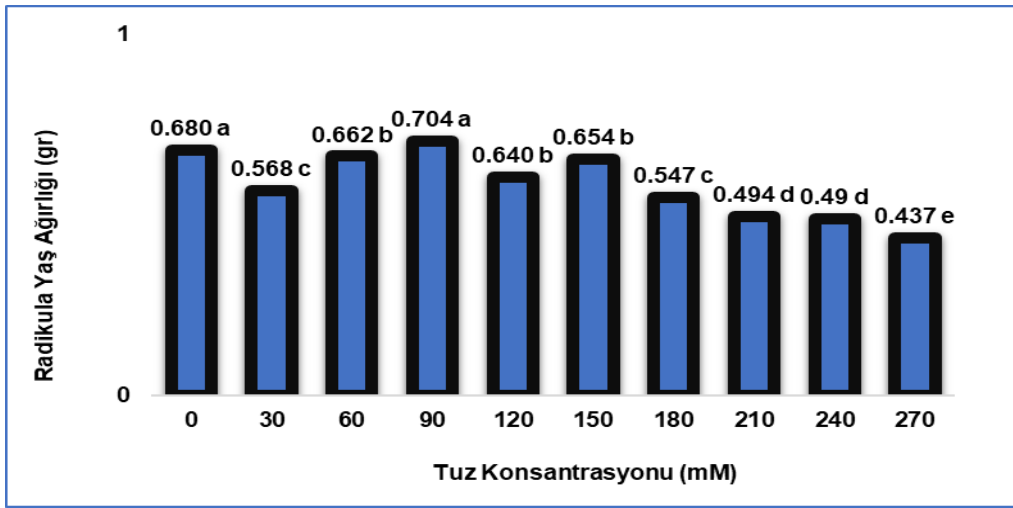


Tuz seviyelerinin radikula yaş ağırlığı değerleri üzerine en olumsuz etkisi 180,210,240 ve 270 mM düzeylerinde meydana gelmiştir. Plumula yaş ağırlığı değerlerine bakıldığında, en olumsuz etki 210,240 ve 270 mM'da gerçekleşmiştir. 210,240 ve 270 mM tuz seviyeleri radikula ve plumula kuru ağırlıkları üzerine en olumsuz etki yapan seviyeler olarak belirlenmiştir (Şekil 5-8).

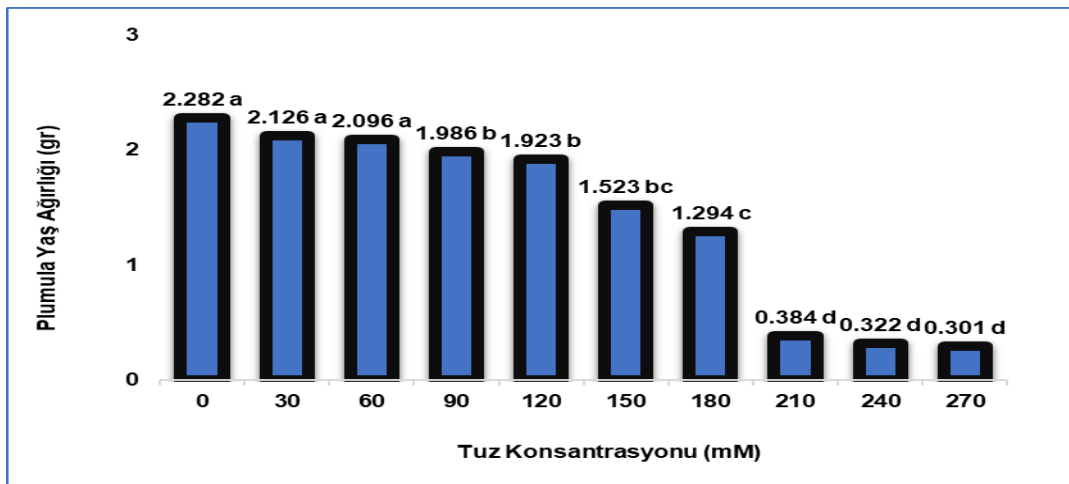
Bitkilerin besin elementlerinden olan Na<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonlarının düşük dozlardaki miktarı, bitki gelişimini teşvik etmektedir. Bitkiler kuraklık stresini tuz stresine maruz kaldıklarında yaşarlar. Sonra bitkide absisik asit sentezi artar ve absisik asitteki bu artış sürgün büyümesini önler (Taiz ve Zeiger,2002).

Absisik asit, etilen ve brassinostreid gibi bileşikler strese giren bitkilerde sentezlenir ve bu bileşiklerin kök gelişiminde düşük dozlarda kök uzamasını, yüksek dozlarda ise kök gelişimini azaltarak etki yaptığı bildirilmiştir (Julkowska ve ark.,2014). Bu sebeple araştırmada tuz dozlarının artmasıyla kök ve gövde gelişiminde olumsuz etkiler ortaya çıkmıştır. Bu durum yem börülcesinin kök gelişiminin gövde gelişimine göre tuzluluğa daha hassas olduğunu göstermektedir.

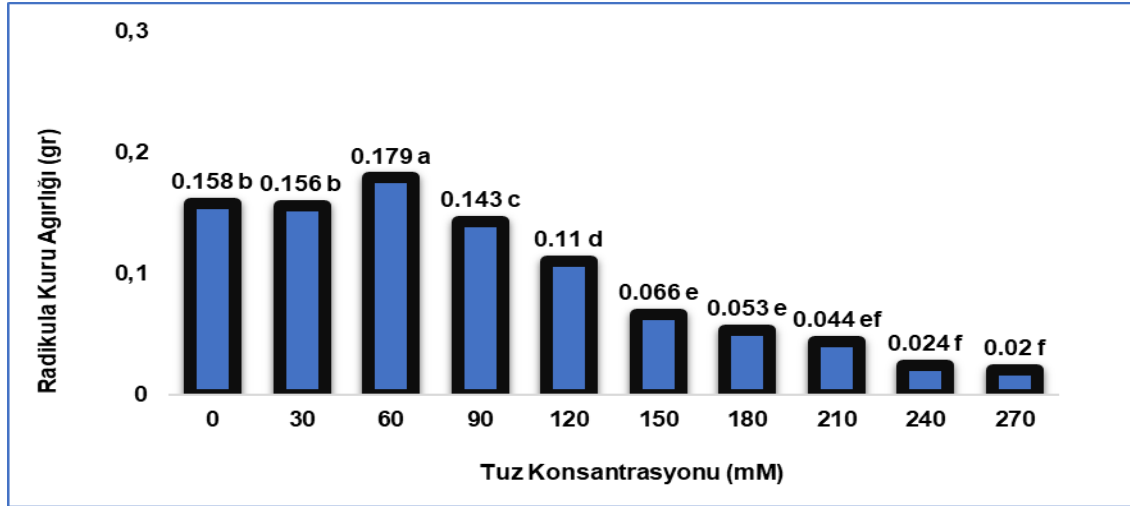
Nitekim tuz dozlarının artmasıyla börülce (Özkorkmaz ve Yılmaz,2017) ve başka bir çalışmada bezelyede kökün daha çok etkilendiği bildirilmiştir (Okçu ve ark.,2005; Aydın ve Atıcı,2015).



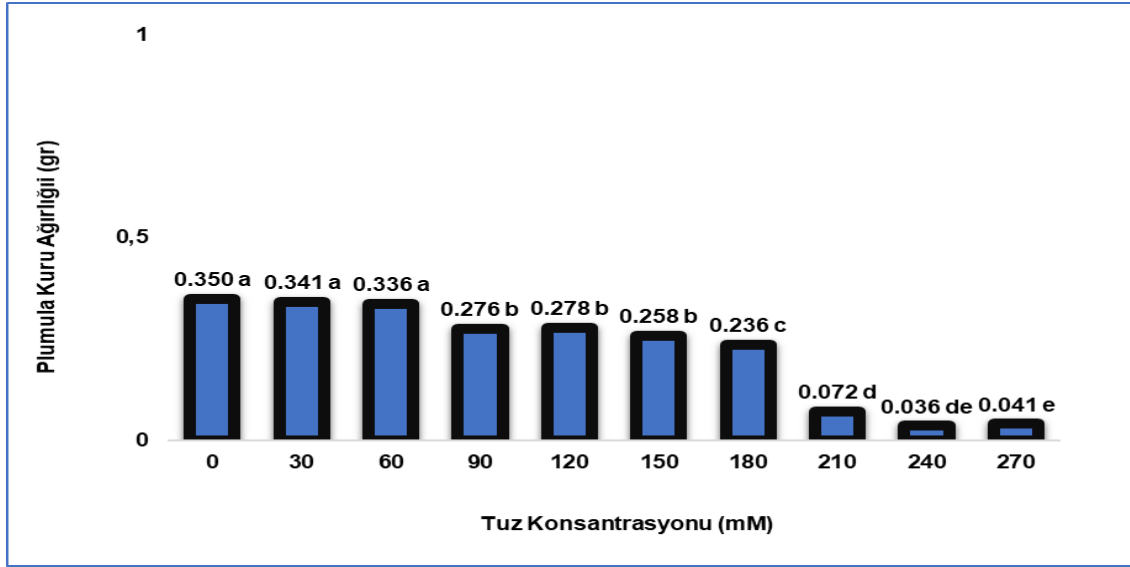
Şekil 5. Radikula Yaş Ağırlığına Farklı Tuz Dozlarının Etkisi (gr)



Şekil 6. Plumula Yaş Ağırlığına Farklı Tuz Dozlarının Etkisi (gr)



Şekil 7. Radikula Kuru Ağırlığına Farklı Tuz Dozlarının Etkisi (gr)



Şekil 8. Plumula Kuru Ağırlığına Farklı Tuz Dozlarının Etkisi (gr)

Tuzluluk bitkilerin su alma kabiliyetini azaltır, su stresinden kaynaklanan metabolik değişikliklerin yanısıra büyüme azalmasına yol açar (Bybordi ve ark., 2010). Aynı zamanda suyu ve bitkinin besin dengesini bozarak ürün verimini azaltabilir. (Khan ve ark., 2007). Su alamayan bitkilerin sonuçta radikula ve plumula kuru ağırlıklarında azalmalar ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada da tuz seviyeleri yükseldikçe kullanılan çeşidin kuru ağırlıkları azalmıştır.

Tuz stresinin bitkilerde tohumun çimlenmesi (Çavuşoğlu ve Kabar,2010) ve fide gelişmesini (Ashraf ve ark., 2002), engelleyerek bütün büyüme safhalarını olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Çalışmamızda tuz seviyesi arttıkça bitkinin kök ve gövde gelişiminin olumsuz etkilendiği, aynı zamanda ağırlık miktarında da azalma olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda artan tuz seviyelerinin kökü daha çok etkilediği bildirilmiştir (Akçay ve Tan,2019). Bu zamana kadar yapılan çalışmalarda farklı bitkilerin tuzluluğa karşı dayanıklılığı araştırılmış ve neticede artan tuz seviyelerinin bitkilerde olumsuz etki yaptığı belirlenmiştir.

## SONUÇ

Yeryüzünde birçok alan ve tarım arazisinin; ana kayaların ayrışması, aşırı otlatma, iklim şartları, drenaj problemi ve bilinçsiz sulama gibi faktörlerin etkisi ile yapıları değişmekte ve sonuçta bu alanlardaki Na<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonları birikip tuz stresini oluşturmaktadır. Gittikçe artan nüfusun besin

ihtiyaçlarını karşılamak için gerekli olan tarım arazilerinde tuzdan etkilenme oldukça çok olmakla birlikte maalesef bu miktar her geçen gün daha da artmaktadır. Bu yüzden artık tuza dayanıklı bitkileri geliştirme ihtiyacı doğmuştur. Yaptığımız çalışmada Ülkem yem börülcesinin tuza dayanıklılık seviyesi belirlenmeye çalışılmış ve sonuçta 90mM'ın üzerindeki tuz miktarının çimlenme ve fide gelişimini olumsuz etkilediği belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Abdi N, Wasti S, Slama A, Ben Salem M, El Faleh M, Mallek-Maalej E, 2016. Comparative study of salinity effect on some Tunisian barley cultivars at germination and early seedling growth stages. *J Plant Physiol Pathol.* 4:1–9.
- Akçay E, Tan M.,2019. Farklı Tuzluluk Seviyelerinin Bazı Kinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Çeşitlerinde Kök ve Sürgün Gelişmesine Etkileri. *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 50 (3): 292-298.
- Anonim 2005. Çölleşme ile mücadele Türkiye Ulusal Eylem Programı. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı yayınları No: 250, Ankara, ISBN 975-7347-51-5.
- Ashraf M.Y, Sarwar G, Ashraf M, Afaf R, Satar A, 2002. Salinity Induced Changes in  $\alpha$ -Amylase Activity during Germination and Early Cotton Seedling Growth. *Biologia Plantarum*, 45, 589-591.
- Askari-Khorasgani O, Emadi S, Mortazaienezhad F, Pessarakli M, 2017. Differential responses of three chamomile genotypes to salinity stress with respect to physiological, morphological, and phytochemical characteristics. *J Plant Nutr.* 40:2619–2630.
- Arslan M, Aydınoğlu B, 2018. Tuzluluk (NaCl) stresinin mürdümükde (*Lathyrus sativus* L.) çimlenme ve erken fide gelişme özelliklerine etkisi. *Akademik Ziraat Dergisi* 7(1):49-54
- Aydın, İ., Atıcı, Ö., 2015. Tuz Stresinin Bazı Kültür Bitkilerinde Çimlenme ve Fide Gelişimi Üzerine Etkileri. *Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*,3 (2):1-15.
- Bartels D, Sunkar R, 2005. Drought and Salt Tolerance in Plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 24: 23-58.
- Bybordi A, Tabatabaei S. J, Ahmadev A, 2010. Effects of salinity on fatty acid composition of canola (*Brassica napus* L.). *J. Food Agric. and Environ.* 8(1):113-115.
- Çavuşoğlu K, Kabar, K, 2010. Effects of Hydrogen Peroxide on the Germination and Early Seedling Growth of Barley under NaCl and High Temperature Stresses. *EurAsian Journal of BioSciences*, 4, 70-79.
- Dajic Z, 2006. Salt Stress, Physiology and Molecular Biology of Stress Tolerance in Plants, ISBN-13 978-14020-4224-9, Dordrecht, The Netherlands, 345p.
- Forni C, Duca D, Glick B.R, 2017.Mechanisms of plant response to salt and drought stress and their alteration by rhizobacteria. *Plant Soil*, 410, 335–356.
- Hassen A, Maher S, Cherif H, 2014.Effect of salt stress (NaCl) on germination and early seedling parameters of three pepper cultivars (*Capsicum annum* L.). *Journal of Stress Physiology & Biochemistry.*;10(1).
- Hernandez A.J, 2019.Salinity Tolerance in Plants: Trends and Perspectives. *International Journal of Molecular Science.* 1-8.
- Julkowska, M.M,Hoefsloot,H.C.J., Mol, S., Feron, R., Boer, G-J de, Haring, M.A., Testerink, C.,2014. Capturing Arabidopsis Root Architecture Dynamics With ROOT-FIT Reveals Diversity in Responses to Salinity. *Plant Physiology*,114(1):1-39.
- Khan M. A, Qayyum A, Noor E, 2007. Assessment of wheat genotypes for salinity tolerance. *Proceeding of 8th African Crop Science Conference*, El-Minia, Egypt.
- Matthews S, Khajeh-Hosseini M, 2007. Length of The Lag Period of Germination and Metabolic Repair Explain Vigour Differences In Seed Lots of Maize (*Zea mays* ). *Seed Science and Technology*, 35(1): 200-212.

- Munns, R., 2002. Salinity, Growth and Phytohormones, Salinity: Environment-Plants-Molecules, Published by Kluwer Academic Publishers, ISBN 1-4020-0492-3, Dordrecht, The Netherlands, 522p
- Okçu, G., Kaya, M.D., Atak, M., 2005. Effect of Salt and Drought Stresses on Germination and Seedling Growth of Pea (*Pisum sativum* L.). Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 29(4):237-242
- Önal Aşçı Ö 2011. Salt Tolerance in Red Clover (*Trifolium pratense* L.) seedlings. African Journal of Biotechnology, 10(44): 8774-8781.
- Özkorkmaz, F., Yılmaz, N., 2017. Farklı Tuz Konsantrasyonlarının Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) ve Börülcede (*Vigna unguiculata* L.) Çimlenme Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*. 7(2):196-200.
- Parihar P, Singh S, Singh R, Singh VP, Prasad S.M, 2015. Effect of salinity stress on plants and its tolerance strategies: A review. Environmental Science and Pollution Research.;22(6):4056-4075.
- Pastori GM, Foyer CH 2002. Common components, networks, and pathways of cross-tolerance to stress. The central role of "redox" and abscisic acid-mediated controls. Plant Physiology, 129: 460-468.
- Prado F.E, Boero C, Gallardo M, Gonzalez J.A, 2000. Effect of NaCl on germination, growth, and soluble sugar content in *Chenopodium quinoa* (Willd.) seeds. Bot Bull Acad Sin, 41: 27-34.
- Shabala S, Munns R, 2012. Salinity stress: Physiological constraints and adaptive mechanisms. In S. Shabala, N. Farrar, G. Spearing, A. Lainsbury, & F. Chippendale (Eds.). Plant Stress Physiology. CAB International.;59-93.
- Shavrukov Y, 2013. Salt stress or salt shock: which genes are we studying? Journal of Experimental Botany, 64(1): 119-27.
- Shrivastava P. Kumar, R, 2015. Soil salinity: A serious environmental issue and plant growth promoting bacteria as one of the tools for its alleviation. Saudi J. Biol. Sci., 22, 123-131.
- Taiz, L., Zeiger, E., 2002. Plant Physiology. 3rd edition, Sinauer Associates Inc. Publishers, Sunderland, Massachusetts, USA, 690p.
- Tiryaki İ, 2018. Bazı Tarla Bitkilerinin Tuz Stresine Gösterdikleri Adaptasyon Mekanizmaları. KSÜ Tarım ve Doğa Derg 21(5):800-808.
- Turhan A, Şeniz V 2010. Salt Tolerance of Some Tomato Genotypes Grown in Turkey. Journal of Food, Agriculture and Environment, 8(3-4): 332-33.
- Yılmaz E, Tuna A.L, Bürün B, 2011. Bitkilerin Tuz Stresi Etkilerine Karşı Geliştirdikleri Tolerans Stratejileri, C.B.U Fen Bilimleri Dergisi, 7(1),47-66.

## Yumurta Tavuğu Rasyonlarına Vitamin E ve Organik İlavelerinin Serumda Bazı Hormonlar Üzerine Etkisi

Şeyda KURT<sup>1</sup>, Necati UTLU<sup>2\*</sup>

**ÖZET:** Çalışmada, yumurta tavuğu rasyonlarına vitamin E ve organik selenyumun tek başına ve kombine olarak ilavesinin serumdaki bazı hormonlar; Triiyodotironin (T<sub>3</sub>), Tiroksin (T<sub>4</sub>), Tiroit Uyarıcı Hormon (TSH), Folikül Uyarıcı Hormon (FSH) ve Luteinleştirici Hormon (LH) düzeyleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada, 24 haftalık yaşta 96 adet beyaz Lohman yumurta tavuğu, her biri altı alt gruptan olmak üzere eşit sayıda 4 gruba ayrıldı. Gruplar sırasıyla bazal yem (Kontrol), bazal yem + 250 mg/kg Vit-E (D-I), bazal yem + 0.9 mg/ kg organik selenyum (D-II) ve bazal yem + 250 mg/kg Vit-E+ 0.9 mg/ kg organik selenyum (D-III) içeren rasyonlarla 12 hafta beslendi. Yem ve su ad-libitum olarak sağlanmıştır. Araştırma sonunda, her gruptan alınan kan numunelerinin serumları ayrılarak, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, TSH, FSH ve LH düzeylerinin analizleri Radio Immuno Assay (RIA) ile yapılmıştır. Serum T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, TSH ve FSH düzeyleri kontrol grubuna göre önemli derecede artarken (p<0.05), LH düzeylerinin ise etkilenmediği bulunmuştur. Sonuç olarak, yumurta tavuğu rasyonlarına organik Se ve Vit-E' nin tek başına ve kombine olarak ilavesinin incelenen parametreler üzerine benzer şekilde etki ettiği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Hormon, selenyum, serum, vitamin E, yumurtacı tavuk

### The Effect of Vitamin E and Organic Selenium Supplementation into Diet of Laying Hens on Some Hormones in Serum

**ABSTRACT:** In the study, the effects of the addition of vitamin E and organic selenium alone and in combination to some of the serum hormones; triiodothyronine (T<sub>3</sub>), thyroxine (T<sub>4</sub>), thyroid stimulating hormone (TSH), follicle stimulating hormone (FSH) and luteinizing hormone (LH) levels were investigated. In this study, 96 white Lohman hens aged 24 weeks were divided into 4 equal groups of six subgroups each. Groups were given basal feed (Control), basal feed + 250 mg / kg Vit-E (DI), basal feed + 0.9 mg / kg organic selenium (D-II) and basal feed + 250 mg / kg Vit-E + 0.9 mg / kg organic selenium (D-III) containing diets were fed for 12 weeks. Feed and water were provided as ad-libitum. At the end of the study, serum samples of each group were separated and T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, TSH, FSH and LH levels were analyzed by Radio Immuno Assay (RIA). Serum T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, TSH and FSH levels increased significantly compared to the control group (p <0.05), but LH levels were not affected. As a result, it was concluded that the addition of organic Se and Vit-E alone and in combination to the hen rations had a similar effect on the investigated parameters.

**Key Words:** Laying hens, hormone, selenium, serum, vitamin E

<sup>1</sup> Şeyda KURT (Orcid ID: 0000-0002-1636-5472), Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup> Necati UTLU (Orcid ID: 0000-0001-6354-6922), Atatürk Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Necati UTLU, e-mail: nutlu@atauni.edu.tr

\* Bu çalışma Şeyda KURT'un Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Makale 6-7 Kasım 2018 tarihinde İğdır'da düzenlenen 1. International İğdır Congress on Multidisciplinary Studies Kongresinde sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

**ETİK KURUL ONAYI / ETHICS COMMITTEE APPROVAL:** Bu makale yer alan hayvan deneyi için "Atatürk Üniversitesi Rektörlüğü Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu'nun Tarih: 25.01.2018 Toplantı No 2018-01 ve Karar No: 2018-08 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı almıştır.

Geliş tarihi / Received: 01-04-2019

Kabul tarihi / Accepted: 19-09-2019

## GİRİŞ

Selenyum (Se), çok sayıda selenoprotein ve enzimin yapısal ve fonksiyonel bileşenleri olarak çeşitli canlı organizmaların biyolojik fonksiyonlarında rol oynamaktadır. Selenyum, hücreleri serbest radikaller ve oksidatif zararlardan koruyan, glutatyon peroksidazı (GSH-Px) aktive eden, lipitlerin sindirim ve absorpsiyonunu sağlayan, bağışıklık sistemini güçlendiren bir antioksidandır (Ayaşan 2007, Kasnak ve Palamutoğlu 2015, Soydan ve Utlu 2018). Canlılarda selenyumun önemi, tiroit hormonların metabolizmasında görev alan, selenoenzimlerden iyodotironin deiyodinazların (tip 1, tip 2 ve tip 3) keşfedilmesi ile daha da artmıştır. Ayrıca tiroit hormonu sentezinde, tiroit bezi hidrojen peroksite ( $H_2O_2$ ) karşı glutatyon peroksidazlar tarafından korunmaktadır. Son yıllarda, tiroit hormon sisteminin regülasyonunda iyot ile birlikte selenyumunda esansiyel rolünün olduğu ve özellikle iyot eksikliğinin yaygın olduğu ülkemizde Se'un kritik bir önem taşıdığı belirtilmektedir (Hawkes ve Keim 2003, Moncayo ve ark. 2008, Kılınç 2013, Bal ve ark. 2015). Vitamin E, biyolojik zararların devamlılığını sağlayan, prostaglandin E sentezini arttıran, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarına etki eden, lipid peroksidasyonu, vitamin A ve karotenin oksidasyonunu azaltarak, vücuttaki biyolojik sistemleri koruyan ve oksitleyici ajanların neden olduğu kemikteki Ca kaybını önleyen bir antioksidandır (Lin ve ark. 2005, Al-Attar 2011). Tiroit hormonlarının kanatlılarda üreme, büyüme, termoregülasyon, hücre içindeki nükleus reseptörlerine bağlanarak protein yapımı, ayrıca mitokondrilerde yükseltgenme olaylarını hızlandırma, membran yapısında yer alan enzimlerin aktivitesini kontrol etmek gibi birçok fonksiyonları vardır (McNabb 2006, Altan ve ark. 2017). Kanatlılarda yumurta üretimi hipofiz bezinin kontrolü altında olup, gözlerdeki sinir uçlarının etkisi ile hipotalamus etkilenecek, hipofiz ön lobundan yumurtlama ile doğrudan ilgili olan folikülleri uyaran hormon (FSH) ile korpus luteumun gelişmesini uyaran luteinizan hormon (LH) salgılanır ve yumurtlama fonksiyonu tamamlanır (Ekinci 2010, Leska ve ark. 2012, Dawson 2015). Selenyum doğal olarak organik ve inorganik olmak üzere başlıca iki formda bulunur. Organik selenyum; selenometiyonin, selenosistein ve selenyumca zenginleştirilen mayalar şeklinde bulunmaktadır (Deivendran ve Yeong 2015, Abd El-Hack ve ark. 2017). Bitkilerden ve selenyumca zenginleştirilmiş mayalardan temin edilmesi, antioksidan özellikleri, yüksek biyoyoumluluk, bağırsak zarından aktif olarak taşınma, karaciğer ve kas dokusunda aktif olarak birikme ve düşük toksik gibi özelliklerinden dolayı, canlılarda organik selenyumun, inorganik selenyumdan daha avantajlı olduğu belirtilmiştir (Jokić ve ark. 2009, Wang 2009, Zhou ve Wang 2011).

Bu çalışmanın amacı, gerek kanatlı ürünlerin kalitesi ve raf ömrünü artırmak gerekse değişik stres durumlarının engellenmesi için kullanılan antioksidanlardan vitamin E ve organik selenyumun, yumurta tavuğu rasyonlarına tek başına ve kombine olarak ilavesinin serum  $T_3$ ,  $T_4$ , TSH, FSH ve LH düzeyleri üzerine etkilerini değerlendirmektir. Bu antioksidanların etkileri, özellikle etlik piliç (ürünler) ve Japon bıldırcınları (üreme) üzerinde yoğunlaştığı belirlendi. Yumurta tavuğu ile ilgili çalışmaların sınırlı olduğu ve bu boşluğu doldurmak için bu çalışmanın yapılması planlanmıştır.

## MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmanın hayvan materyalini, Atatürk Üniversitesi Rektörlüğü Hayvan Deneyleleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığı'nın 10.01.2018 tarih ve 54826478-000-E.1800010427 sayılı yazısı gereği, Atatürk Üniversitesi Gıda ve Hayvancılık Uygulama ve Araştırma Merkezinde mevcut 24 haftalık yaşta 96 adet beyaz Lohman ırkı yumurta tavuğu oluşturmuştur. Hayvanlar tam şansa bağlı deneme planına göre, her grup 6 tekerrürlü ve her tekerrürde de 4 hayvan bulunan 4 gruba ayrılmıştır. Hayvanlar gruplara rastgele dağıtılarak, üç katlı batarya tipi kafeslere yerleştirilmiştir. Araştırmada, besin madde kompozisyonları ve bileşimleri Çizelge 1.'de verilen, %17 ham protein ve  $2770 \text{ Kkal kg}^{-1}$  metabolik enerji (ME) ihtiva eden rasyonlar kullanılmıştır. Araştırmada sırasıyla bazal yem (Kontrol, D-I), bazal yem +  $250 \text{ mg kg}^{-1}$



Vitamin E (Vit-E,  $\alpha$ -tokoferol asetat, Deneme-II, D-II), bazal yem + 0.9 mg kg<sup>-1</sup> selenyum (Se, selenometiyonin), Deneme-III, D-III) ve bazal yem + 250 mg kg<sup>-1</sup> Vit-E + 0,9 mg kg<sup>-1</sup> Se (Deneme-IV, D-IV) içeren rasyonlarla 12 hafta boyunca beslenmiştir. Yem ve su ile adli-bitum olarak sunulmuştur. Araştırmanın sonunda her gruptan rastgele seçilen 12 hayvanın kanat altı venasından (vena cutanea ulnaris) vakumlu tüplere kan alınarak, 3000 x g' de 5 dakika süreyle santrifüj edilerek, serumları ayrılmış ve analiz edilinceye kadar -20°C'de muhafaza edilmiştir. Serum numunelerinde T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, TSH, FSH ve LH düzeyleri, ticari kitler (Hormon Cihazı Advia Centaur Ve Advia Centaur Xp Immuno Assay Systems IRL95670924) kullanılarak Radyoimmünassay (RIA) cihazı ile analiz edilmiştir (Wang ve ark. 2016, Abd El-Hack ve ark. 2017).

Araştırmada elde edilen verilerin istatistik analizi IBM SPSS (17.0) paket programı kullanılarak yapılmıştır. Bütün ölçümlerde istatistiksel değişiklikler ve anlam düzeyleri "One-way Analysis of Variance (ANOVA)" testi ile açıklanmış ve p<0.05 düzeyindeki sonuçlar önemli olarak kabul edilmiştir. Çoklu karşılaştırmalarda Duncan testi uygulanmıştır.

**Çizelge 1.** Araştırmada kullanılan rasyonların besin madde bileşimleri ve kimyasal kompozisyonları

Yem hammaddeleri	Vit- E ve selenyumun rasyondaki oranları (mg/kg)			
	D-I (n=24)	D-II (n=24)	D-III (n=24)	D-IV (n=24)
Vitamin E ( $\alpha$ -tokoferol asetat)	-----	250	-----	250
Selenyum (selenometiyonin)	-----	-----	0,9	0,9
Buğday kepeği	8.00	8.00	8.00	8.00
Mısır	51.81	51.81	51.81	51.81
Soya fasulyesi küspesi	17.13	17.13	17.13	17.13
Tam yağlı soya	1.65	1.65	1.65	1.65
Ayçiçeği tohumu küspesi	7.50	7.50	7.50	7.50
Mısır gluteni	2.04	2.04	2.04	2.04
Soya yağı	1.60	1.60	1.60	1.60
Mermer tozu	6.82	6.82	6.82	6.82
Tuz	0.30	0.30	0.30	0.30
Dikalsiyum fosfat	2.65	2.65	2.65	2.65
Metiyonin	0.15	0.15	0.15	0.15
Lizin	0.10	0.10	0.10	0.10
Vitamin+mineral karışımı*	0.25	0.25	0.25	0.25
Hesaplanmış besin madde kompozisyonları				
Metabolik enerji (Kkal/kg)	2770	2770	2770	2770
Ham protein	17.00	17.00	17.00	17.00

\*: Vitamin+mineral karışımı: vitamin A, 5,500 IU; vitamin D<sub>3</sub>, 1,100 IU; vitamin E, 10 IU; riboflavin, 4.4 mg; vitamin B<sub>12</sub>, 12 mg; nikotik asit, 44 mg; menadione, 1.1 mg; biotin, 0.11 mg; tiyamin, 2.2 mg; ve ethoxyquin, 125 mg, mangan, 120 mg; çinko, 100 mg; demir, 60 mg; bakır, 10 mg; selenyum, 0.17 mg; iyot, 0.46 mg; ve kalsiyum, 150-180 mg.

## BULGULAR ve TARTIŞMA

Deneme gruplarına ait serum T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, TSH, FSH ve LH düzeyleri Çizelge 2.'de verilmiştir. Organik Se ve Vit-E gruplarından serum T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, TSH ve FSH düzeylerinin, kontrol grubu ile karşılaştırıldığında önemli bir artışın (p<0.05) olduğu bulunmuştur. Serum LH düzeyleri bakımından deneme grupları arasında anlamlı bir farklılığın olmadığı saptanmıştır. Serum T<sub>3</sub> hormonundaki artışının en fazla D-III grubunda, serum T<sub>4</sub>, TSH ve FSH hormonlarındaki artışın ise en fazla D-I grubunda olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 2. Deneme gruplarının serum hormon düzeylerine ait ortalama değerler (n=10) ve standart sapmalar (X±SS).

Parametreler Gruplar	T <sub>3</sub> (ng ml <sup>-1</sup> )	T <sub>4</sub> (ng ml <sup>-1</sup> )	TSH (mIU L <sup>-1</sup> )	LH (mIU ml <sup>-1</sup> )	FSH (mIU ml <sup>-1</sup> )
K	2,91±0.09 <sup>d</sup>	8,34±0.34 <sup>d</sup>	2,45±0.24 <sup>b</sup>	7,21±0.47 <sup>b</sup>	5,87±0.25 <sup>b</sup>
D-I	3,72±0.23 <sup>b</sup>	9,94±0.28 <sup>a</sup>	3,52±0.21 <sup>a</sup>	7,00±0.29 <sup>b</sup>	6,97±0.28 <sup>a</sup>
D-II	3,48±0.22 <sup>c</sup>	9,67±0.23 <sup>b</sup>	3,48±0.12 <sup>a</sup>	6,95±0.42 <sup>b</sup>	6,73±0.28 <sup>a</sup>
D-III	4,06±0.28 <sup>a</sup>	8,64±0.35 <sup>c</sup>	3,44±0.18 <sup>a</sup>	7,02±0.16 <sup>b</sup>	6,82±0.22 <sup>a</sup>

<sup>a, b, c, d</sup> Aynı satırda farklı harf taşıyan ortalamalar arası farklılık önemlidir (P<0.05).

K (Kontrol): Bazal Yem D-I: Bazal Yem + 250 mg kg<sup>-1</sup> Vit E D-II: Bazal Yem + 0,9 mg kg<sup>-1</sup> OSe D-III: Bazal Yem + 250 mg kg<sup>-1</sup> Vit E+ 0,9 mg kg<sup>-1</sup> OSe

Selenyumun biyokimyasal işlevi sadece antioksidatif etkisi değil, tiroid hormonları metabolizmasında da görev almaktadır. Tiroid hormonlarından, T<sub>4</sub>'ün biyolojik olarak daha aktif olan T<sub>3</sub>'e dönüştüren iyodotironin deiyodinazların (ID) sentezi ve aktivitesi içinde gerekmektedir (Choupani ve ark. 2014). Se eksikliğinde tiroit hormonlarının sentezinin bozulduğu bildirilmiştir (Wang 2009). Se-bağımlı enzimlerin aktivitesinin, Se'nin uygun ve yeterli beslenmesine bağlı olduğu iyi bilinmektedir. Tavuklarda, büyüme performans parametreleri ile tiroid hormonları arasında güçlü bir korelasyonun olduğu bildirilmektedir (Valcic' ve ark. 2011; Choupani ve ark. 2014). Tiroid hormonlarının serum düzeyi yaş, açlık, sıcaklık, cinsiyet, beslenme, stres ve patofizyoloji ile değiştiği belirtilmektedir. Bununla birlikte, enerji metabolizmasını düzenleyen, bazal ve oksidatif metabolizma hızını artıran, solunum hızını, mitokondriyal kitleyi ve hücrenin mitokondriyal sitokrom içeriğini arttırdığı ve değişik stres durumlarını düşürdüğü belirtilmektedir (Chen ve ark. 2015; Deivendran ve Yeong 2015; Wang ve ark. 2016; Abd El-Hack ve ark. 2017). Denemede elde edilen serum T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, TSH ve FSH düzeyleri ilgili sonuçların değişik türlerde kanatlılar üzerinde yapılan çalışmaların bazıları ile uyumlu bazılarından ise farklı olduğu belirlenmiştir. Chang ve ark. (2005) selenyumdan eksik rasyonlar ile beslenen tavukların, plazma T<sub>4</sub> düzeylerinde önemli derecede artış olurken, T<sub>3</sub> düzeylerinde ise azalmanın olduğunu belirtmişlerdir. Abd El-Hack ve ark. (2017) yumurta tavuğu rasyonlarına değişik oranlarda selenyum ilavesinin kontrol grubuna göre serum T<sub>3</sub> düzeylerinde etkilenme olmadığını, T<sub>4</sub> düzeylerinde ise anlamlı derece artışın meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Khaliq ve ark. (2016) yumurta tavuğu rasyonlarına vitamin E ilavesinin, kontrol grubuna göre deneme gruplarında serum T<sub>4</sub> düzeylerinin anlamlı derecede arttığını, T<sub>3</sub> düzeylerinin etkilenmediğini, TSH düzeylerinin ise önemli derecede azaldığını saptamışlardır. Deivendran ve Yeong (2015), E vitamini ve organik selenyum karışımının, Japon bildircinleri'nde serum FSH ve LH düzeyleri üzerinde olumlu etkileri olduğu sonucuna varmışlardır. Şahin ve ark. (2002a) Japon bildircini rasyonlarına Vit-E ilavesinin serum T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> ve TSH düzeylerinin anlamlı derecede arttığını rapor etmişlerdir. Gürsu ve ark. (2003), Japon bildircinleri rasyonlarına farklı seviyelerde vitamin E ve selenyum ilave ederek yaptıkları araştırmada, serum T<sub>4</sub>, T<sub>3</sub> ve TSH düzeylerinde önemli bir artışın olduğunu, fakat deneme gruplarının arasında istatistiki değerlendirmede herhangi bir etkileşimin olmadığını bildirmişlerdir. Khan ve ark. (2014), broiler rasyonlarına E vitamini ilavesinin T<sub>3</sub> ve T<sub>4</sub> düzeylerinde anlamlı bir artışa neden olduğunu ve kortikosteron düzeylerinde ise önemli derecede azalmanın meydana geldiğini tesbit etmişlerdir. Şahin ve ark. (2006), ısı stresinde yetiştirilen erkek Cobb piliçlerde α-tokoferol (62.5, 125, 250 ve 500 mg / kg diyet) takviyesinin serum T<sub>3</sub> ve T<sub>4</sub> düzeylerinin kademeli olarak arttığını bulmuşlardır. Öztapak ve Özpınar (2005), E vitamini takviyesinin kanatlılarda kan kortikosteron seviyesinde önemli bir düşüşe neden olduğunu ifade etmişlerdir. Şahin ve ark.(2002b) farklı seviyelerde broiler rasyonlarına vit- E ilavesine paralel olarak serum T<sub>3</sub> ve T<sub>4</sub> düzeylerinde lineer bir artışlar olduğunu saptamışlardır. Chadio ve ark. (2015) broiler rasyonlarına değişik oranlarda selenyum ilavesinin serum T<sub>4</sub> ve T<sub>3</sub> düzeylerinde herhangi bir etkilenmenin olmadığını rapor etmişlerdir. Özkan ve ark. (2007) broiler rasyonlarına vitamin E ve selenyumunu kombine ilave ederek yaptıkları araştırmada; serum T<sub>3</sub> ve T<sub>4</sub> düzeylerinin

etkilenmediğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca, Wang ve ark. (2016), broiler rasyonlarına selenyum ekleyerek yaptıkları araştırmada, serum T<sub>3</sub> düzeylerinde önemli artış olurken, T<sub>4</sub> düzeylerinde ise düşüşün olduğunu bildirmişlerdir. Bunlara ilaveten Jianhua ve ark. (2000) broiler rasyonlarına selenyum ilavesinin serum T<sub>3</sub> düzeylerinde önemli artışa sebep olduğunu, T<sub>4</sub> düzeylerinde ise anlamlı bir azalma meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Choupani ve ark. (2014) etlik piliç rasyonlarına selenyum takviyesinin, tiroksinin triiyodotronine dönüşmesini sağlayarak plazma T<sub>3</sub> düzeylerini önemli derecede arttırdığını, tiroksinin düzeyinin etkilenmediğini saptamışlardır. Hezarjaribi ve ark. (2016) etlik piliç rasyonlarına selenyum ve vitamin E karışımı ilave ederek yaptıkları çalışmada, deneme gruplarında serum T<sub>4</sub> düzeylerinin arttığını, T<sub>3</sub> düzeylerinin ise azaldığını fakat bu değişimlerin istatistiki olarak bir değerinin olmadığını belirtmişlerdir. Chen ve ark. (2015) yumurta ördeklerinin rasyonlarına selenyum ilave ederek yaptıkları araştırmada; kontrol grubu ile deneme gruplarını karşılaştırdıklarında plazma FSH, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> değerlerinde artış, ancak plazma LH değerlerinde ise düşüş olduğunu bildirmişlerdir. Abdel-Fattah ve ark. (2013) yumurta ördeklerinin rasyonlarına ilave edilen selenyum ve vitamin E karışımının, kontrol grubuna göre deneme gruplarında serum T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, FSH ve LH düzeylerini önemli derecede yükselttiğini tespit etmişlerdir.

## SONUÇ

Sonuç olarak, rasyonlara organik Se ve Vit-E' nin tek başına verilmesi ile kombine olarak verilmesinin sonuçlar üzerine aynı şekilde etki yaptığı, yumurtlama siklusu üzerine olumlu etkilerinin olacağı, organik selenyum ve vitamin E'nin bu hormonlar ile olan etkileri özellikle etlik piliç (ürünler) ve Japon bildircinleri (üreme) üzerinde yoğunlaştığı, yumurta tavuğu ile ilgili çalışmaların sınırlı olduğu ve bu boşluğu doldurmaya katkı sağlayacağı ve daha ileri çalışmalara yön vereceği düşünülmektedir. Bunlara ilaveten her iki katkı maddesi eklendiğinde parametrelerde oluşturacakları etkilerin (antagonist ve sinerjik) dikkate alınması gerektiği kanaatine varılmıştır

## KAYNAKLAR

- Abdel-Fattah SA, F Badri FBA, El-Wardany I, 2013. Effect of Supplemental Antioxidant Vitamins on Semen Quality and Some Physiochemical Traits in Muscovy Drakes. *Egyptian Journal of Nutrition and Feeds*, 16 (3): 217-220
- Abd El-Hack Mohamed EA, Mahrose K, Askar AA, Alagawany M, Arif M, Saeed M, Abbasi F, Soomro RN, Siyal FA, Chaudhry MT, 2017. Single and Combined Impacts of Vitamin A and Selenium in Diet on Productive Performance, Egg Quality, and Some Blood Parameters of Laying Hens During Hot Season, *Biological Trace Element Research*, 177:169–179.
- Al-Attar AM, 2011. Antioxidant Effect of Vitamin E Treatment on Some Heavy Metals-Induced Renal and Testicular Injuries in Male Mice. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 18: 63–72.
- Altan Ö, Açıkgöz Z, Bayraktar ÖH, Aydın Köse F, Karaduman E, 2017. İn Ovo T3 Hormonu Enjeksiyonunun Soğuk Stresine Maruz Kalan Etlik Piliçlerde Performans, Bazı Kan Parametreleri Ve Oksidatif Stabilité Üzerine Etkileri. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi. Dergisi*, 54 (4): 489-496.
- Ayaşan T, 2007. Hayvan Beslemede Organik İz Mineraller. *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (1):21–28.
- Bal C, Büyükşekerci M, Ercan M, Hocaoglu A, Çelik HT, Abuşoğlu S, Tutkun E, Yılmaz ÖH, 2015. Farklı Selenyum Seviyelerinin Tiroid Hormon Sentezi Üzerine Etkisi. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 72(4): 311- 316.
- Chadio SE, Pappas AC, Papanastatos A, Pantelia D, Dardamani A, Fegeros K, Zervas G, 2015. Effects of High Selenium and Fat Supplementation on Growth Performance and Thyroid Hormones Concentration of Broilers. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 29:202–207.

- Chang WP, Combs Jr GF, Scanes CG, Marsh JA, 2005. The Effects of Dietary Vitamin E and Selenium Deficiencies on Plasma Thyroid and Thymic Hormone Concentrations in The Chicken. *Developmental & Comparative Immunology*, 29 (3):265-273.
- Chen W, Zhang HX, Wang S, Ruan D, Xie XZ, Yu DQ, Lin YC, 2015. Estimation of Dietary Selenium Requirement for Chinese Egg-Laying Ducks. *Animal Production Science*, 55(8), 1056–1063.
- Choupani M, Moghadam PZ, Kelidari HR, Ghazi S, 2014. Influence of Dietary Selenium Sources on Thyroid Hormone Activation, Tissue Selenium Distribution and Antioxidant Enzymes Status in Broiler Chickens. *An International Peer-Reviewed Journal*, 2319–4731; 2319–5037.
- Dawson A, 2015. Annual Gonadal Cycles in Birds: Modeling The Effects of Photoperiod on Seasonal Changes in GnRH-1 Secretion. *Frontiers in Neuroendocrinology*, 37: 52-64.
- Deivendran R, Yeong H, 2015. Effects of Dietary Vitamin E on Fertility Functions in Poultry Species. *International Journal of Molecular Sciences* 16: 9910-9921.
- Ekinci M 2010. Yumurtlama Periyodunun Sonunda Olan ve Yumurtadan Kesilmiş Yumurta Tavuklarında L-Dopa Kullanımının Yumurtlama Süresi, Yumurta Verimi ve Yumurta Kalitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Anabilim Dalı. Doktora Tezi, Adana (Basılmış)
- Hawkes WC, Keim NL, 2003. Dietary Selenium Intake Modulates Thyroid Hormone and Energy Metabolism in Men. *Journal of Nutrition*, 133(11): 3443-8.
- Hezarjaribi A, Rezaei-pour V, Abdollahpour R, 2016. Effects of Intramuscular Injections of Vitamin E-Selenium and A Gonadotropin Releasing Hormone Analogue (Gnrha) on Reproductive Performance and Blood Metabolites of Post-Molt Male Broiler Breeders. *Asian Pacific Journal of Reproduction*, 5(2): 156–160.
- Gürsu MF, Şahin N, Küçük O, 2003. Effects of Vitamin E and Selenium on Thyroid Status, Adrenocorticotropin Hormone and Blood Serum Metabolite and Mineral Concentrations of Japanese Quails Reared Under Heat Stress (34 C°). *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, 16: 95- 104.
- Jianhua H, Ohtsuka A, Hayashi K, 2000. Selenium Influences Growth Via Thyroid Hormone Status in Broiler Chickens. *British Journal of Nutrition*, 84, 727±732.
- Jokić T, Pavlovski Z, Mitrović S, Đermanović V, 2009. The Effect of Different Levels of Organic Selenium on Broiler Slaughter Traits. *Biotechnology Animal Husband*, 25:23-34.
- Khaliq T, Iftikhar A, Zia-ur-Rahman HA, Khan JA, Hasan IJ, Mahmood A, Muzaffar H, Ali MA, 2011. Effect of Vitamins, Probiotics and Low Protein Diet on Lipid Profile, Hormonal Status and Serum Proteins Level of Molted White Leghorn Male Layer Breeders. *Pakistan Journal of Life & Social Sciences*, 14(1):18-23.
- Khan RU, Rahman ZU, Javed I, Muhammad F, 2014. Serum Antioxidants and Trace Minerals as Influenced by Vitamines, Probiotics and Proteins in Broiler Breeders. *Journal of Applied Animal Research*, 42: 1-7.
- Kasnak C, Palamutoğlu R, 2015. Doğal Antioksidanların Sınıflandırılması ve İnsan Sağlığına Etkileri. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 3(5): 226-234.
- Kılınç ÖO, 2013. İlave Organik ve İnorganik Selenyum Preparatlarının ve İlave Vitamin E' nin Yumurta Tavuklarında Verim ve Bazı Kan Parametrelerine, Yumurta Selenyum İçeriğine ve Plazma Glutasyon Peroksidaz Enzim Aktivitesine Etkisinin Belirlenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya (Basılmış).
- Leska A, Kiezun J, Kaminska B, Dusza L, 2012. Seasonal Changes in The Expression of The Androgen Receptor in The Testes of The Domestic Goose (*Anser anser f. domestica*). *General and Comparative Endocrinology*, 179: 63-70.
- Lin YF, Tsai HL, Lee YC, Chang SJ, 2005. Maternal Vitamin E Supplementation Affects The Antioxidant Capability and Oxidative Status of Hatching Chicks. *The Journal of Nutrition*, 135(10): 2457-2461.
- Mahmoud UT, Abdel-Rahman MAM, Darwish MHA, 2014. Effects of Propolis, Ascorbic Acid and Vitamin E on Thyroid and Corticosterone Hormones in Heat Stressed Broilers. *Journal of Advanced Veterinary Research*, 4(1):18-27.
- McNabb FM, 2006. Reprint of "Avian Thyroid Development and Adaptive Plasticity" [Gen. Comp. Endocrinol. 147. 93-101]. *General and Comparative Endocrinology*, 148: 290-298.

- Moncayo R, Kroiss A, Oberwinkler M, Karakolcu F, Starzinger M, Kapelari K 2008. The Role of Selenium, Vitamin C, and Zinc in Benign Thyroid Diseases and of Selenium in Malignant Thyroid Diseases: Low Selenium Levels are Found in Subacute and Silent Thyroiditis and in Papillary and Follicular Carcinoma. *BMC Endocrine Disorders*, 25:8: 2.
- Özkan S, Malayoglu HB, Yalcin S, Karadas F, Koçturk S, Cabuk M, Oktay G, Ozdemir E, Ergul M, 2007. Dietary Vitamin E (A-Tocopherol Acetate) and Selenium Supplementation from Different Sources: Performance, Ascites-Related Variables and Antioxidant Status in Broilers Reared at Low and Optimum Temperatures. *British Poultry Science*, 48:580–593.
- Öztabak K, Özpinar A. Yeni Doğan Kuzuların Kolostrum ve İnek Sütüyle Beslenmesinin Serum Bakır ve Çinko Düzeylerine Etkisi. *İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 2005, 31(1):75-81.
- Soydan M, Utlu N, 2018. Effect of Addition of Organic Selenium and Vitamin E on Some Bioelement Levels in Blood and Egg Samples of Laying Hens. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 13(2): 174-181.
- Şahin K, Küçük O, Şahin N, Gürsu MF, 2002a. Optimal Dietary Concentration of Vitamin E for Alleviating The Effects of Heat Stress on Performance, Thyroid Status, ACTH and Some Serum Metabolite and Mineral Concentrations in Broilers. *Veterinary Medicine-Czech*, 4: 110-116.
- Şahin K, Küçük O, Şahin N, Sarı M, 2006. Effects of Vitamin C and Vitamin E on Lipid Peroxidation Status, Some Serum Hormone, Metabolite, and Mineral Concentrations of Japanese Quails Reared Under Heat Stress (34 C°). *International Journal for Vitamin and Nutrition Research*, 24: 27-31.
- Şahin K, Özbey O, Cıkim G, Aysondu MH, 2002b. Chromium Supplementation Can Alleviate Negative Effects of Heat Stress on Egg Production, Egg Quality and Some Serum Metabolites of Laying Japanese Quail. *Journal of Nutrition*, 132(6): 1265-1268.
- Wang Y, Wang H, Zhan X, 2016. Effects of Different DL-Selenomethionine and Sodium Selenite Levels on Growth Performance, Immune Functions and Serum Thyroid Hormones Concentrations in Broilers. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 100: 431–439.
- Wang YB, 2009. Differential Effects of Sodium Selenite and Nano-Se on Growth Performance, Tissue Se Distribution, and Glutathione Peroxidase Activity of Avian Broiler. *Biological Trace Element Research*, 128:184–190.
- Valčić O, Jovanović IB, Milanović S, 2011. selenite Selenium, Thiobarbituric Acid Reactive Substances, and Thyroid Hormone Activation in Broilers Supplemented with Selenium as Selenized Yeast or Sodium. *Japanese Journal of Veterinary Research*, 59:69-77.
- Zhou X, Wang Y, 2011. Influence of Dietary Nano Elemental Selenium on Growth Performance, Tissue Selenium Distribution, Meat Quality, and Glutathione Peroxidase Activity in Guangxi Yellow Chicken. *Poultry Science*, 90:680–686.



## Iğdır İli Büyükbaş Hayvan Yetiştiriciliğinin Yapısal Analizi

İsa YILMAZ<sup>1\*</sup>, Volkan KAYLAN<sup>2</sup>, Mete YANAR<sup>3</sup>

**ÖZET:** Bu araştırma Iğdır ilinde sığır yetiştiriciliği yapan işletmelerinin yapısını ve mevcut durumunu incelemek amacıyla yapılmıştır. Araştırmada 162 işletme sahibiyle soru ve cevap şeklinde anket yapılmıştır. Veriler  $\chi^2$  (ki-kare) testi ile analiz edilerek, yüzdelik değerler şeklinde verilmiştir. İşletmecilerin ortalama yaşları  $44.9 \pm 1.0$  olarak, işletmelerde ortalama  $86.5 \pm 5.7$  dekar arazi olduğu, bu arazilerin  $74.8 \pm 4.1$  dekarı sulu,  $11.7 \pm 3.8$  kuru tarım arazilerinde olduğu tespit edilmiştir. İşletme başına düşen ortalama sığır  $20.9 \pm 1.3$  baş olarak belirlenmiştir. Yetiştiricilerin %84.0 oranında ahırları geleneksel ve %16.0'sı modern olarak yapıldığı, işletmelerin sahip oldukları ahırların %88.3'ünün kapalı-bağlı, diğerlerinin ise açık-serbest ve yarı açık sırasıyla %3.7 ve %8.0 oranlarında ahır tiplerine sahip oldukları belirlenmiştir. Yetiştiricilerin bölgede barınak yapımında %53.7 oranında betonarme (tuğla vs.), %31.5'inin taş + kerpiç, %12.4'ünün taş ve %2.4'ünün ise sadece kerpiç kullandıkları belirlenmiştir. Yetiştiricilerin %74.1'inin kayıt tuttuğu ve %25.9'unun ise tutmadığı belirlenmiştir. Yetiştiricilerin %82.1'i bir hayvancılık organizasyonuna kayıtlı olduğu belirlenmiştir. İşletmelerde sağımın %54.3'ü seyyar sağım makinesiyle, %38.3 elle, %1.9'u sağım ünitesiyle ve %5.6'sı elle+seyyar makine ile yapıldığı belirlenmiştir. İşletmelerde %80.8 oranında meme temizliği yapıldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, yetiştiricilerin hayvan bakım ve beslenmesi konusunda yeterli bilgi ve araziye sahip oldukları belirlenmiştir. Bu nedenle yetiştiricilerin modern sığır çiftlikleri kurmaları teşvik edilmelidir.

**Anahtar Kelimeler:** Büyükbaş, hayvan yetiştirme, yapısal analiz, Iğdır

### Structural Analysis of Cattle Breeding in Iğdir Province

**ABSTRACT:** This research is conducted to determine general structural characteristics and current situation of cattle breeding enterprises in Iğdir province a questionnaire is applied to 162 enterprise owners in the research. Obtained data are subjected to  $\chi^2$  (chi-square) analyses and presented in percentages. The mean age of the owners is found as  $44.9 \pm 1.0$ . The mean land property of the enterprises is  $86.5 \pm 5.7$  decares,  $74.8 \pm 4.1$  decares of which consist of irrigated lands while  $11.7 \pm 3.8$  decares are dry agricultural lands. Numbers of cattle per enterprise are determined as  $20.9 \pm 1.3$  head. 84% of the producers have traditional barns while the remaining 16% have modern barns. 88.3% of the barns are closed-system barns while 3.7% and 8.0% have corral-type-and shed barns. Concrete (bricks, etc.) is used in the construction of 53.7% of the barns in the region while stone + mud bricks are used in 31.5%. Only stone is used in the construction of 12.4% and only mud bricks used in 2.4%. 74.1% of the breeders keep records while the remaining 25.9% do not keep records. 82.1% of the breeders are registered with a breeders' organization. Milking is made by mobile milking machines in 54.3% of the enterprises. Milking is made by hand in 38.3% of the enterprises, while it is made by milking unit in 1.9% and by hand + mobile milking machine in 5.6%. 80.8% of the enterprises carry out udder cleaning. As a result, it is determined that the breeders have sufficient knowledge on animal care and nutrition and adequate land for breeding. Thus, the breeders should be encouraged for establishment of modern enterprises.

**Key words:** Cattle, animal breeding, structural analysis, Iğdir province

<sup>1</sup> İsa YILMAZ (Orcid ID: 0000-0001-6796-577X), Muş Alparslan Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Hayvansal Üretim ve Teknolojileri Bölümü, Muş, Türkiye

<sup>2</sup> Volkan KAYLAN (Orcid ID: 0000-0002-9115-4501), Yüksek Lisans Öğrencisi, Iğdır Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zootekni Anabilim Dalı, Iğdır, Türkiye

<sup>3</sup> Mete YANAR (Orcid ID: 0000-0002-5311-5675), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar: İsa YILMAZ, e-mail: isa.yilmaz@alparslan.edu.tr

\* Bu çalışma Volkan KAYLAN'nın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.



## GİRİŞ

Hayvansal ürünler sürekli bir talebin olduğu üretim şeklidir. Bu üretim şeklinin buna bağlı olarak sürdürülebilir olması gerekmektedir. Bu amaçla sürekli olan bu talebi karşılamak için sığır yetiştiriciliğinin bölgede öncelikle mevcut durumun ortaya konulması ve yol haritasının belirlenmesi gereklidir. Bu bağlamda, sığırcılık işletmelerindeki verimliliği, yapısal durumunu, problemler ve yetiştirici isteklerinin dikkate alınması gerekmektedir. Türkiye'nin çok farklı yörelerindeki sığır işletmeleri hakkında çok sayıda çalışma yapılmış ve Türkiye sığır yetiştiriciliğine katkı sağlamıştır (Yılmaz, 2005; Demir ve Aral, 2009; Şeker ve ark., 2012; Boz, 2013; Tilki ve ark., 2013; Koçyiğit ve ark., 2018; Mundan ve ark., 2018; Yılmaz ve Karadaş, 2018).

Büyükbaş hayvancılıkta başarılı ve karlı bir üretim için; yetiştiricilerin yeterli araziye sahip olması ve yem bitkisi üretmesi, yüksek verimli hayvan ırklarının kullanılması, girdi fiyatlarının makul düzeylere çekilmesi, üreticilerin örgütlenmesi, araçların elimine edilmesi ve süt tüketiminin özendirilmesi gerekmektedir (Boz, 2013).

Hayvan yetiştirme ve besleme konusunda çiftçilerin eğitimi, elde edilen süt ve etin işlenmesi, paketlenmesi, pazarlanması konusunda projeler üretilmesi, damızlık hayvan temini ve satışı amaçlı yetiştiricilik yapılması, hayvan sağlığı ve refahı konularındaki standartlara uyumun sağlanması, eski ve kullanışsız olan ahırların daha basit, maliyeti düşük ve kullanışlı barınaklara dönüştürülmesi gerekir (Koçyiğit ve ark., 2015).

İnsan gelişimi için çok önemli olan süt ve süt ürünlerinin normal şartlarda talebinin fiyat esnekliği tüm tarım ürünlerinde olduğu gibi az olması beklenirken, tam aksine diğer tarım ürünlerinden yüksektir. Bunun en önemli nedenleri; süt ve sağlık ilişkisinin tüketicilerce yeterince bilinmemesinin yanında, süt ve süt ürünlerinin çabuk bozulabilir özellikte bulunması, hane halkında sağlık ve hijyen konularına duyarlılığın fazla olması, ayrıca süt ve süt ürünlerinin lüks mallar gibi algılanmasıdır (Yeteroğlu, 2010). Bununla birlikte hayvancılık sektöründeki yapısal problemler, örgütlenme problemi ve pazarlama konusundaki yetersizlikler, hayvansal ürünlerin nihai fiyatlarının artmasına ve üreticinin mağdur olmasına neden olmaktadır (Demir ve ark., 2014).

Bu çalışma ile; sığırcılık işletmelerinin ve işletme sahiplerinin tanımlamasını yapmak, hayvanların buldukları işletmelerdeki bazı verim ve üretim düzeylerini belirlemek amaçlanmıştır. Iğdır ilinde sığır yetiştiren işletmelerin durumu hakkında bilgi verilerek, yetiştiricilerin bazı problemleri belirlenmiş ve sığır yetiştiriciliğine yön vermek ve sığırcılık faaliyetlerinin geliştirilmesi için öneriler getirilmeye çalışılmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmanın materyalini 2017 yılında, ön çalışma ile Iğdır Tarım ve Orman İl ve İlçe Müdürlükleri dokümanları değerlendirilerek, Iğdır Merkez, Aralık, Karakoyunlu ve Tuzluca ilçelerinde faaliyet gösteren sığırcılık işletmelerinden Basit Tesadüfi Örnekleme Yöntemine göre belirlenen 162 yetiştirici ile anket çalışması oluşturmaktadır.

Belirlenen sayının ilçelere dağılımı ise, rastgele işletmeler içerisinden seçilmiştir. Bu amaçla Merkez ilçede 42 diğer ilçelerde ise (Karakoyunlu, Aralık ve Tuzluca) 40'ar yetiştirici çalışmaya dahil edilmiştir. Anket formu tamamlandıktan sonra bilgiler, çiftçilerin beklentilerini karşılayıp karşılamadığı, işletme sahiplerinin yetiştiriciliği uygun yapıp yapmadığı, mevcut hayvanların damızlık üretiminde etkili olarak kullanılıp kullanılmadığı sorularına cevap aramaya olanak verecek biçimde değerlendirilmiştir.

Araştırmada kullanılan anket sayısının tespitinde; Iğdır ilindeki toplam işletme sayısını gösteren N bilinmesine karşın, bölgede daha önce yeterli çalışma yapılmadığından standart sapma ve varyans

değerleri bilinmediğinden, bu gibi durumlarda anket uygulanacak işletme sayısını belirlemek için kullanılan ve Basit Tesadüfi Örnekleme içerisinde yer alan ve ayrıntıları Yamane (2010) tarafından açıklanan aşağıdaki “Eşitlik 1” kullanılmıştır.

$$n = \frac{N.t^2.p.q}{(N-1)D^2 + t^2.pq} \quad (1)$$

$n$ = örnek sayısı

$N$ =Küme büyüklüğü

$D$ = Kabul edilen veya arzu edilen örnekleme hatası

$t$ = Tablo değeri

$p$ = Hesaplanması istenen oran

$q = 1-p$

$$n = \frac{8887.(1.96)^2.(0.1).(0.9)}{(8887-1).(0.05)^2 + (1.96)^2.(0.1).(0.9)} = 162 \text{ örnek sayısı belirlenmiştir.}$$

İstatistiksel değerlendirmelerde; elde edilen bilgiler excel hesap tablosu programı yardımıyla düzenlenerek analize hazır hale getirilmişlerdir. Sayı olarak iki boyutlu tablolarda özetlenebilen özellikler için bulgular sayı ve yüzdelik olarak ifade edilmiş ve analitik değerlendirmede  $\chi^2$  testi kullanılmıştır (Yıldız ve ark., 2006). İstatistik değerlendirmeler SPSS paket programında yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Tarımsal üretimin gereği olarak hayvancılıktan yüksek gelir elde etmenin yolu hayvanların bakım, besleme, barınak durumu, elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi ve pazarlanması, kalifiye işgücüne ve düzenli kayıt tutulmasına bağlıdır.

Hayvancılıkta üretimin karlı ve sürdürülebilir olması içinde işletmelerin arazi varlıkları önemlidir. Iğdır ilinde işletmelerin sahip oldukları arazi ve hayvan varlıkları Çizelge 1’de özetlenmiştir.

**Çizelge 1.** Yetiştirici ve işletmelere ait bazı bilgiler

Yetiştirici ve İşletme Bilgileri	İstatistiksel Sonuçlar				
	N	$\bar{x}$	$s_{\bar{x}}$	Minimum	Maksimum
İşletmeci yaşı (yıl)	162	44.9	1.0	21	81
Toplam arazi (dekar)	162	86.5	5.7	20	420
Sulu arazi (dekar)	162	74.8	4.1	0	400
Kuru arazi (dekar)	162	11.7	3.8	0	319
Toplam sığır (baş)	162	20.9	1.3	4	135

Çizelge 1 incelendiğinde, işletmecilerin ortalama yaşları  $44.9 \pm 1.0$  olarak belirlenmiştir. İşletmelere ait ortalama arazi varlıkları; toplam arazi miktarı  $86.5 \pm 5.7$  dekar iken, sulu arazi  $74.8 \pm 4.1$  dekar ve kuru arazi miktarı ise  $11.7 \pm 3.8$  dekadır. İşletme başına düşen ortalama sığır sayısı  $20.9 \pm 1.3$  baş olduğu tespit edilmiştir.

Yetiştiricilerin hayvan barınaklarını projeli yapıp yapılmadıkları, ahır tipleri, buzağı barındırılma şekilleri ve barınak yapımında kullandıkları yapı malzeme bilgisi beyanları doğrultusunda değerlendirilerek Çizelge 2, 3 ve 4'te verilmiştir.

İşletmelerde yetiştiricilerin sahip oldukları barınakların yapımı, projersiz modern ve geleneksel olarak yapıma durumları incelenmiştir (Çizelge 2).

**Çizelge 2.** Yetiştiricilerin sahip oldukları barınakların yapım bilgileri

İlçeler		Barınak yapımı		Toplam
		Projersiz modern	Geleneksel	
Merkez	n	15	27	42
	%	35.7	64.3	100.0
Karakoyunlu	n	7	33	40
	%	17.5	82.5	100.0
Aralık	n	0	40	40
	%	0.0	100.0	100.0
Tuzluca	n	4	36	40
	%	10.0	90.0	100.0
Genel	N	26	136	162
	%	16.0	84.0	100.0

Bu bilgilere göre yetiştiricilerin %84.0'inin ahırlarını geleneksel olarak yaptıkları, %16.0'inin projersiz fakat modern ahıra sahip oldukları belirlenmiştir (Çizelge 2). Çalışmada yetiştirici bilgilerine göre bölgede yetiştiricilerin ahırlarını daha çok geleneksel yönetime göre yaptıkları belirlenmiştir.

Mundan ve ark. (2018), Şanlıurfa ilinde faaliyette bulunan 41 adet süt sığırı işletmelerinde yetiştiricilerin %22'sinin uzman teknik elemanlar tarafından çizilen projeye göre işletmelerini kurduklarını tespit etmişlerdir.

Hayvancılıkta yüksek ve sürdürülebilir bir verim elde etmek için hayvanların barındırıldıkları barınakların tipi önemlidir. Çünkü barınaklar ve barınak içi çevre koşulları hayvanlar için yaşam ortamlarıdır. Bu ortamların hayvan yetiştirilme tipi ve şekline uygun olması gereklidir. Bu kapsamda işletmelerde ahır tipleri; Açık-serbest, Yarı açık ve Kapalı bağlı şeklinde yetiştirici bilgilerine göre gruplandırılmıştır (Çizelge 3).

**Çizelge 3.** Yetiştiricilerin sahip oldukları ahır tipleri

İlçeler		Kullanılan ahır tipleri			Toplam
		Açık-serbest	Yarı açık	Kapalı bağlı	
Merkez	n	3	5	34	42
	%	7.1	11.9	81.0	100.0
Karakoyunlu	n	1	5	34	40
	%	2.5	12.5	85.0	100.0
Aralık	n	1	0	39	40
	%	2.5	0.0	97.5	100.0
Tuzluca	n	1	3	36	40
	%	2.5	7.5	90.0	100.0
Genel	n	6	13	143	162
	%	3.7	8.0	88.3	100.0

İğdır ilinde işletmelerin sahip oldukları ahırların %88.3'ünün kapalı-bağlı, diğerlerinin ise açık-serbest ve yarı açık sırasıyla %3.7 ve %8.0 oranlarında ahır tiplerine sahip oldukları belirlenmiştir (Çizelge 3).

Mundan ve ark. (2018), Şanlıurfa'da süt sığırı işletmelerinde yaptıkları çalışmada, yetiştiricilerin %82.5'inin yarı açık barınaklarda hayvancılık yaptıklarını ve tümünde serbest duraklı ahır sistemi kullandıklarını, %38.2'si barınak girişini güney yönünde planladıklarını bildirmişlerdir.

Uşak ilinde Köse (2006), tarafından yapılan araştırmada, işletmelerin barınak tiplerinin %76'sının bağlı-duraklı olduğunu tespit etmişlerdir.

İğdır ilinde yarı-açık barınak varlığı (%8.0) Urfa ilindekinden çok düşüktür. Mikro klima özelliği olan ve sıcaklık olarak Urfa iline yakın özellik gösteren İğdır ilinde bu oran çok düşük kalmaktadır. Kapalı-bağlı durak için Uşak ilinde tespit edilen (%76) oran, İğdır ilinde daha yüksektir (%88.3).

İşletmelerde bölge geleneklerine göre, mevcut yapı malzemeleri kullanılması doğaldır. Bu malzemeler yörede daha ucuz ve kullanımı bilinen ve bol bulunan malzemelerdir. Bu kapsamda işletmelerde kullanılan yöresel malzemeler sorgulanmış ve Çizelge 4'te verilmiştir.

**Çizelge 4.** İşletmelerde barınak yapımında kullanılan duvar yapı malzemeleri

İlçeler		Barınakların duvar yapı malzemeleri				Toplam
		Betonarme	Kerpiç	Taş	Taş + Kerpiç	
Merkez	n	24	0	3	15	42
	%	57.1	0.0	7.1	35.7	100.0
Karakoyunlu	n	27	3	1	9	40
	%	67.5	7.5	2.5	22.5	100.0
Aralık	n	15	1	11	13	40
	%	37.5	2.5	27.5	32.5	100.0
Tuzluca	n	21	0	5	14	40
	%	52.5	0.0	12.5	35.0	100.0
Genel	N	87	4	20	51	162
	%	53.7	2.4	12.4	31.5	100.0

Buna göre yetiştiricilerin bölgede barınak yapımında %53.7 oranında betonarme (tuğla vs.), %31.5'inin taş + kerpiç, %12.4'ünün taş ve %2.4'ünün ise sadece kerpiç kullandıkları belirlenmiştir. Bu bilgilere göre yörede yapı malzemesi olarak kullanılan materyallerin uygun olduğu ve yetiştiricilerin bilinçli olduğu söylenebilir.

Şanlıurfa ilinde faaliyette bulunan süt sığırı işletmelerinde (Mundan ve ark. 2018) yetiştiricilerin %85.2'sinin barınak zemini olarak beton yapıyı tercih ettiklerini, %69.7'sinin duvar yapı malzemesi olarak briket kullandıklarını ve %81.8'inin de durak altlık materyali olarak kauçuk paspas kullandıkları belirlemiştir.

Giresun yöresinde yapılan bir çalışmada (Tugay ve Bakır, 2006), süt sığırcılığı işletmelerinin barınaklarının %35.7'sinin evlerden bağımsız ve %62.2'sinin ev altında olduklarını, barınak malzemesi olarak ise işletmelerin %62.3'ü taş, %27.9'u briket, %8.6'sı ahşap ve %1.1'i kerpiç kullandığı belirlenmiştir.

Kahramanmaraş yöresindeki süt sığırcılığı işletmelerinin genel yapısının değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir araştırmada ise 830 işletme incelenmiş ve barınakların %63'ünün evlerden bağımsız olduğu belirlenmiştir. Aynı çalışmada, işletmelerdeki barınaklarda duvar malzemesinin %33'ünün taş, %40'ının briket, %26'sının kerpiç ve %1'inin ise ahşap malzeme olduğu tespit edilmiştir.

(Kaygısız ve Tümer 2009). Bu çalışmada ise, betonarme (tuğla ve briket), taş ve kerpiç malzeme olarak değerlendirilen barınakların yapı malzemesi Şanlıurfa, Giresun ve Kahramanmaraş illerdekilere benzerlik gösterdiği söylenebilir.

Yine tarımsal üretimin gereği olarak hayvancılıktan elde edilen verimlerin yüksek ve sürdürülebilir olması, gelecek generasyon hayvanların seçimi, işletmedeki mevcut işgücünün tam değerlendirilmesi, hayvanlara ait hastalık, süt ve döl verim kayıtlarının tutulması ile sağlanır. İşletmelerde kayıt durumları Çizelge 5 ve 6'da verilmiştir.

**Çizelge 5.** İşletmelerde kayıt tutulma durumu

İlçeler		Kayıt tutulma durumu		Toplam
		Hayır	Evet	
Merkez	n	17	25	42
	%	40.5	59.5	100.0
Karakoyunlu	n	2	38	40
	%	5.0	95.0	100.0
Aralık	n	13	27	40
	%	32.5	67.5	100.0
Tuzluca	n	10	30	40
	%	25.0	75.0	100.0
Genel	N	42	120	162
	%	25.9	74.1	100.0

Bu durum genel olarak değerlendirildiğinde; yetiştiricilerin büyük çoğunluğunun kayıt tutmanın önemini kavradıkları şeklinde yorumlanabilir. Ancak, kayıt tutma konusunda daha fazla bilinçlendirilmeleri gereklidir. Diler ve ark. (2017), Narman ilçesinde 208 işletmede yapılan çalışmada, yetiştiricilerin sadece %13.5'inin düzenli kayıt tuttuğunu bildirmişlerdir. Iğdır ilinde ise yetiştiricilerin %74.1 oranında herhangi bir hayvancılıkla ilgili kayıt tuttukları belirlenmiştir. Bu genellikle aşım ile ilgili kayıtlardır.

Yetiştiricilerin hayvancılık kuruluşuna üye olup olmadıkları, üye iseler hangi kuruluşlara oldukları belirlenmiştir (Çizelge 6). Buna göre yetiştiricilerin %82.1 oranında bir hayvancılık kuruluşuna üye oldukları, %17.9'unun ise olmadıkları belirlenmiştir.

Bir hayvancılık organizasyonuna üye olan işletmelerin %60.5'inin TKK, %9.3'ünün TKK+DSYB ve %12.3'ünün DSYB + KKYB'ye üye oldukları belirlenmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde yetiştiricilerin yüksek oranda bir hayvancılık organizasyonuna üye oldukları belirlenmiştir.

Kahramanmaraş ili Göksun ilçesinde sığır besiciliği yapan işletmelerin yapısı ve sorunları isimli araştırmasında, işletme sahiplerinin kooperatiflere üye olma eğiliminin çok düşük olduğunu bildirmiştir (Eren, 2006). Bu çalışmada kooperatife üye olan yetiştiricilerin oranını %60.5 olup, oldukça yüksektir.

Yetiştirici beyanlarına göre, işletmelerde üretilen sütlerin eldesinde sağım şekli, meme temizliği, süt satışı ve sütün nasıl pazarlandığına dair sonuçlar Çizelge 7, 8 ve 9'da sunulmuştur.

Çalışmada işletme sahiplerinin büyük çoğunluğunun sütün sağımında sağım makinesi kullandıklarını bildirmişlerdir. Sağım şeklinin yapıma yönteminin ilçeler arasında farklılık gösterdiği ve önemli olduğu belirlenmiştir ( $P < 0.05$ ).

**Çizelge 6.** İşletme sahiplerinin kayıtlı olukları hayvancılık organizasyonları

İlçeler		Üyelik			Var ise hangisi			Toplam
		Yok	Var	(TKK <sup>1</sup> )	(TKK+DSYB <sup>2</sup> )	(DSYB+KKYB <sup>3</sup> )		
Merkez	n	14	28	23	3	2	(28) 42	
	%	33.3	66.7	54.8	7.1	4.8	100.0	
Karakoyunlu	n	2	38	35	0	3	(38) 40	
	%	5.0	95.0	87.5	0.0	7.5	100.0	
Aralık	n	6	33	14	8	12	(33) 40	
	%	15.0	82.5	35.0	20.0	30.0	100.0	
Tuzluca	n	7	33	26	4	3	(33) 40	
	%	17.5	82.5	65.0	10.0	7.5	100.0	
Genel	N	29	132	98	15	20	(132)162	
	%	17.9	82.1	60.5	9.3	12.3	100.0	

1-TKK: Tarımsal Kalkınma Kooperatifi; 2-DSYB: Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliği; 3-KKYB: Koyun-Keçi Yetiştiricileri Birliği

**Çizelge 7.** İşletmelerde yapılan sağım şekilleri

İlçeler		Sağım şekli				Toplam
		Elle	Seyyar makine	Sağım ünitesi	Elle+seyyar makine	
Merkez	n	17	23	1	1	42
	%	40.5	54.8	2.4	2.4	100.0
Karakoyunlu	n	6	32	1	1	40
	%	15.0	80.0	2.5	2.5	100.0
Aralık	n	22	13	0	5	40
	%	55.0	32.5	0.0	12.5	100.0
Tuzluca	n	17	20	1	2	40
	%	42.5	50.0	2.5	5.0	100.0
Genel	N	62	88	3	9	162
	%	38.3	54.3	1.9	5.6	100.0

$\chi^2=26.260$ ;  $P<0.05$

Çizelge 7 incelendiğinde işletmelerde sağımın %54.3 oranında seyyar sağım makinesiyle, %38.3 oranında elle, %1.9 oranında sağım ünitesiyle ve %5.6 oranında elle+seyyar makine ile yapıldığı belirlenmiştir. Bu durum göstermektedir ki yetiştiriciler sağım konusunda makineli sağımı tercih etmektedirler.

Yaylak ve ark. (2015), Ödemiş'te bulunan İzmir Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliği (DSYB) üyesi işletmelerin hepsinde ineklerin sağım makinaları ile sağılmakta olduklarını belirtilerek, en yaygın seyyar kovalı (%47.8) sistemin olduğunu, bunu vakum hatlı sistem (%37) ve sağımhane (%15.2) sisteminin takip ettiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada ise, Ödemiş'te elde edilen değerlerle kıyaslandığında seyyar kovalı (%54.3) sistemin benzer olduğu, vakum hatlı sistemin (%1.9) çok düşük kaldığı tespit edilmiştir.

Süt elde edilirken yetiştiricilerin sütün işlenmesinde, raf ömrünün uzamasında ve kalitesinin artmasında önemli olan ve meme temizliği yapılma durumu ile bağlantılı olan süt somatik hücre sayısını büyük oranda etkilemektedir. Çünkü meme temizliği yapılan hayvanlardan elde edilen sütlerin somatik hücre sayısı daha az olmaktadır. Çizelge 8 incelendiğinde yetiştiricilerin %80.8 oranında



meme temizliğine dikkat ettikleri, %19.2 oranında ise yetiştiricilerin meme temizliğine dikkat etmedikleri anlaşılmıştır.

**Çizelge 8.** İşletmelerde meme temizliği yapılma durumu

İlçeler		Meme temizliği		Toplam
		Var	Yok	
Merkez	n	28	14	42
	%	66.7	33.3	100.0
Karakoyunlu	n	35	5	40
	%	87.5	12.5	100.0
Aralık	n	29	11	40
	%	72.5	27.5	100.0
Tuzluca	n	39	1	40
	%	97.5	2.5	100.0
Genel	N	131	31	162
	%	80.8	19.2	100.0

$\chi^2=18.253$ ;  $P<0.01$

Süt sığırcılığında, sığırların veriminin yüksek olmasının arzu edilmesinin yanında, bu yüksek verimlerinin devamlılığı da önem taşır. Verimde devamlılık ise, laktasyon boyunca yüksek günlük süt veriminin devam ettirilmesine bağlıdır. Bu durum yılın her döneminde süt satışına imkân sağlamasıyla, işletmelerin karlı çalışmasına ve daha yüksek gelir elde etmesine yardımcı olacaktır. İşletmelerde elde edilen sütün değerlendirilme şekli ve satış yeri konusunda elde edilen bilgiler Çizelge 9'da özetlenmiştir.

**Çizelge 9.** İşletmelerde üretilen sütün değerlendirilme ve satış şekli

İlçeler		Süt satışı		Süt satışı var ise yapıldığı yer ve şekli			Toplam
		Yok	Var	Toplayıcı	Mandıra	İşleyerek	
Merkez	n	1	41	31	10	0	(41) 42
	%	2.4	98	73.8	23.8	0.0	100.0
Karakoyunlu	n	0	40	29	0	11	(40) 40
	%	0.0	100.0	72.5	0.0	27.5	100.0
Aralık	n	0	40	33	1	6	(40) 40
	%	0.0	100.0	82.5	2.5	15.0	100.0
Tuzluca	n	1	39	37	1	1	(39) 40
	%	2.5	98	92.5	2.5	2.5	100.0
Genel	N	2	160	130	12	18	(160) 162
	%	1.2	98.8	81.3	7.5	11.2	100.0

Çizelge 9 incelendiğinde işletmelerin %98.8'inin süt sattıkları belirlenmiştir. Satılan sütlerin %11.2'inin mamule işlenerek satıldığı, diğer kısımlarının ise çiğ süt şeklinde satıldıkları belirlenmiştir. Çiğ süt olarak satılan yerlerin toplayıcı ve mandıra olarak sırasıyla oranları %81.3 ve %7.5 olarak tespit edilmiştir.

## SONUÇ

İğdır ilinde büyükbaş hayvan yetiştiriciliği yapan işletme sahipleri ile yapılan anket sonucu edinilen bilgiler genel olarak değerlendirildiğinde; İşletmelere ait ortalama arazi varlıkları hayvancılık yapmak için genel olarak yeterli olabilir. Ancak yem bitkileri ekilişlerinin hayvan sayısına göre artırılması gereklidir. İğdır ilinde sığır yetiştiriciliği işletmelerinde hayvanların barındırıldıkları ahırların büyük çoğunluğunun geleneksel olduğu belirlenmiştir. Ahır yapımı konusunda yetiştiricilerin bilinçlendirilmesi gereklidir. İğdır ilinde işletmelerin sahip oldukları ahırların kapalı-bağlı olması bir dezavantajdır. Çünkü böyle sıcak bir iklime sahip olan ilde daha çok barınakların açık ve yarı açık serbest dolaşımli olması hayvan refahı açısından daha uygundur. Sürdürülebilir bir sığırcılık için bölgedeki yetiştiricilerin barınak, hayvan bakım-besleme, sağlık ve hijyen gibi konularda eğitim verilmesinin yararlı olacağı sonucuna varılmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, birinci yazarın “İğdır İlinde Büyükbaş Hayvan Yetiştiriciliğinin Yapısal Özellikleri” başlıklı Yüksek Lisans tezinin bir bölümünden özetlenerek hazırlanmıştır. Anket sorularına cevap veren yetiştiricilere ve emeği geçen kişilere teşekkürü bir borç biliriz.

## KAYNAKLAR

- Boz İ, 2013. Doğu Akdeniz Bölgesi'nde Süt Sığırcılığı Yapan İşletmelerin Yapısı, Sorunları ve Çözüm Önerileri. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Doğa Bilimleri Dergisi 16 (1): 24-32.
- Demir P, Aral S, 2009. Kars İlinde Faaliyet Gösteren Süt Sığırcılık İşletmelerinin Karşılaştıkları Sorunlar ve Çözüm Önerileri. Veteriner Hekimler Derneği Dergisi, 80 (3): 17-22.
- Demir P, Aral Y, Sarıözkan S, 2014. Kars İli Süt Sığırcılık İşletmelerinin Sosyo-Ekonomik Yapısı ve Üretim Maliyetleri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Veteriner Fakültesi Dergisi, 25 (1): 1-6.
- Diler A, Güler O, Aydın R, Yanar M, Koçyiğit R, 2017. Erzurum İli Narman İlçesi Sığırcılık İşletmelerinde Çiftlik Yönetimi ve Buzağı Yetiştirme Uygulamaları. Alinteri Zirai Bilimler Dergisi, 32 (1): 39-45.
- Eren E, 2006. Kahramanmaraş İli Göksun İlçesinde Sığır Besiciliği Yapan İşletmelerin Yapısı ve Sorunları. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Han Y, 2008. Diyarbakır İli Ergani İlçesinde Besi Sığırcılığı Yapan İşletmelerin Genel Değerlendirilmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Kaygısız T, Tömer R, 2009. Kahramanmaraş İli Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısal Özellikleri. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi 12 (1): 48-52.
- Koçyiğit R, Aydın R, Diler A, 2015. Erzurum İli Büyükbaş Hayvancılığının Durumu ve Gelişmesine Yönelik Öneriler. Alinteri Zirai Bilimler Dergisi, 29 (2): 34-46.
- Koçyiğit R, Yanar M, Aydın R, Diler A, Güler O, 2018. Sığırcılık İşletmelerinde Hayvan Sağlığı, Veteriner Sağlık Hizmetleri ve Yetiştirici Memnuniyeti ve Beklentileri: Erzurum İli Narman İlçesi Örneği. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Doğa Bilimleri Dergisi, 21 (2): 203-208.
- Köse K, 2006. Uşak İli Damızlık Sığır Yetiştiriciler Birliğine Kayıtlı İşletmelerin Genel Yapısı. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Mundan D, Atalar B, Meral BA, Yakışan MM, 2018. Modern Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısal ve Teknik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine bir Araştırma. Atatürk Üniversitesi, Veteriner Bilimleri Dergisi, 13 (2): 201-210.
- Şeker İ, Tasalı H, Güler H, 2012. Muş İlinde Sığır Yetiştiriciliği Yapılan İşletmelerin Yapısal Özellikleri. Fırat Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Veteriner Dergisi, 26 (1): 09-16.
- Tilki M, Sarı M, Aydın E, Işık S, Aksoy AR, 2013. Kars ili sığır işletmelerinde barınakların mevcut durumu ve yetiştirici talepleri: I. Mevcut durum. Kafkas Üniversitesi, Veteriner Fakültesi dergisi, 19 (1): 109-116.

- Tugay A, Bakır G, 2006. Giresun Yöresindeki Özel Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Irk Tercihleri ve Barınakların Yapısal Durumu. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi, 37 (1): 39-47.
- Yamane T, 2010. Temel Örneklem Yöntemleri. Literatür Yayıncılık, ISBN: 978-975-8431-34-2, İstanbul-Türkiye.
- Yaylak E, Konca Y, Koyubenbe N, 2015. İzmir İli Ödemiş İlçesinde Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliği Üyesi İşletmelerde Sığırların Barındırılması. Türk Tarım Gıda Bilimleri ve Tekniği Dergisi, 3 (5): 316-324.
- Yeteroğlu K, 2010. Tokat İli Niksar İlçesi Süt Sığırcılığı Yapan Tarım İşletmelerinin Ekonomik Analizi ve Pazarlama Sorunları. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Osman Paşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Yıldız N, Akbulut Ö, Bircan H, 2006. İstatistiğe Giriş: Uygulamalı Temel Bilgiler. Aktif Yayınevi, Erzurum-Türkiye.
- Yılmaz İ, 2005. Erzurum İlinde Farklı Kaynaklardan Getirilen Kültür Irkı Sığırlarla Yapılan Yetiştiriciliğin Analizi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Yılmaz İ, Karadaş K, 2018. İğdır İli Hayvancılık Potansiyeli ve İl Ekonomisine Katkısı. Ahtamara I. Uluslararası multidisipliner çalışmalar kongresi, tam metin kitabı 25-26 Ağustos 2018, Van.

## Influence of Vitamin E and Organic Selenium Supplementation on Antioxidant Enzymes Activities in Blood and Egg Samples of Laying Hens

Cihangir TİMUR<sup>1</sup>, Necati UTLU<sup>2\*</sup>

**ABSTRACT:** This experiment was conducted to evaluate the effects of dietary vitamin E ( $\alpha$ -tocopherol acetate) and selenium (selenomethionine) and a combination of the two, on the activities of glutathione peroxidase (GSH-Px), superoxide dismutase (SOD) and catalase (CAT) and malondialdehyde (MDA) levels in serum, egg yolk and egg white of laying hens. Ninety-six white Lohman laying hens aged of 24 weeks were randomly divided into 4 groups. The groups were fed with the diets that consisted of basal diet (2770 kcal/kg metabolic energy and 17 % crude protein) (Control), basal diet + 250 mg / kg Vit-E (Trial-1), basal diet + 0.9 mg/ kg Se (Trial-2) and basal diet + 250 mg / kg Vit-E + 0.9 mg/ kg Se (Trial-3) respectively for 12 weeks. It was found out that when the treatment and control groups were compared in terms of enzymes in serum and egg samples while SOD, CAT and GSH-Px activities increased ( $p < 0.05$ ) and the levels of MDA decreased in the samples of treatment groups ( $p < 0.05$ ). The results of the present study, is recommended that organic selenium and vitamin E supplemental of laying hen diets, alone or together, increased activities of antioxidant enzymes and decreased MDA concentrations in serum and egg.

**Key words:** Selenium, laying hens, antioxidant enzymes activities, serum, egg

<sup>1</sup> Cihangir TİMUR (Orcid ID: 0000-0002-0606-9362), Erzurum Sağlık İl Müdürlüğü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup> Necati UTLU (Orcid ID: 0000-0001-6354-6922), Atatürk Üniversitesi. Sağlık Hizmetleri MYO, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Necati UTLU, e-mail: nutlu@atauni.edu.tr

This study was produced from the Master's Thesis completed by Cihangir TIMUR

It was presented as an oral paper at the II. International Iğdır Symposium October-2017, Iğdır.

**ETHICS COMMITTEE APPROVAL:** This article has been approved by the Ethics Committee with the decision of Etik Atatürk University Rectorate Animal Experiments Local Ethics Committee, Date: 23.01.2015, Meeting No 2015-01 and Decision No: 2015-21

Geliş tarihi / *Received:* 26-03-2019  
Kabul tarihi / *Accepted:* 23-10-2019

## INTRODUCTION

Bioelements are requires in little quantities for growth, development and physiology of the organism (Pappas et al., 2008). Selenium (Se), is of fundamental importance to animals and human health (Rayman 2004). Selenium is a component of several important selenoproteins and enzymes required for functions including antioxidant defence, reduction of inflammation, thyroid hormone production, DNA synthesis, fertility and reproduction (Soydan and Utlu 2018; Surai et al., 2016, Zduńczyk et al., 2013). It is found in nature in two forms, inorganic (selenite, selenate and selenide) and organic (selenomethionine, selenomethionine). Selenium is recognized as an essential element that plays an important role in antioxidant system as a component of glutathione peroxidase. Additionally, it is together with SOD and CAT protects cells against damage caused by free radicals and lipoperoxides (Harsini et al., 2012, Sayiner and Karagul, 2017). Moreover, Selenium plays an important role in the regulation of various metabolic processes in the body, being an integral part of at least 25 selenoproteins, enhances the actions of vitamin E in reducing peroxy radicals in chickens (Pappas et al., 2008). Absorption of vitamin E is impaired by Se deficiency and Se alleviates such deficiency by promoting higher levels of vitamin E to be absorbed (Harsini et al., 2012). The antioxidant effect of vitamin E has been reported in many studies related to poultry nutrition (Harsini et al., 2012; Kaya et al., 2013). Vitamin E is one of the biological antioxidants widely used in poultry diets and has been proposed as a major antioxidant in plasma membranes of all cells, functioning as a chain-breaker and free radical scavenger (Rengaraj and Hong, 2015), reproductive power, increasing resistance to infectious mechanisms, resistance to infectious and metabolic diseases, increased meat quality, meat colour effect and shelf life (Leeson et al., 2008). The aim of this study was to investigate the effects of dietary vitamin E and organic Selenium individually and in their combination into laying hens diet on the MDA concentrations, and the activities of antioxidant enzymes in some tissues of hens.

## MATERIALS AND METHODS

The Research Animal Ethic Committee of Atatürk University approved all procedures under this experimental protocol (dated 26.01.2015 and numbered 36643897-23). A total of 96 White Lohman hens aged 24 weeks were randomly assigned to one of the four experimental diets for a periods of 12 weeks. Within a given group, 6 subgroups of 4 hens each were constituted and hens were housed in 50x46x46 cm<sup>3</sup> cage. The chickens were fed for 12 weeks with the rations given on the Table 1. Diet and water were provided as ad libitum. Blood samples were collected from the vena jugularis of 12 animals from each group, were centrifuged, serum samples was separated and stored at -30°C until analyses. Egg samples were collected 12 piece from each group. The white and yolk parts of the eggs were separated and stored at -30°C until analyses. Malondialdehyde levels (Ohkawa et al., 1979) and catalase (Goth, 1991), superoxide dismutase (Sun et al., 1988) and glutathione peroxidase (Beutler, 1975) activities in samples were analyzed by spectrophotometrically. Statistical analysis of the data obtained in the experiment was made using the SPSS Statistics 17.0 program. Statistical significance and significance levels were determined by the "One-way analysis of variance (ANOVA)" test, and  $p < 0.05$  was considered significant. Duncan test was applied for multiple comparisons.

**Influence of Vitamin E and Organic Selenium Supplementation on Antioxidant Enzymes Activities in Blood and Egg Samples of Laying Hens**

**Table 1.** Ingredients and nutrient levels of the rations used in the experiment

Feedstuffs	Composition of diets (mg/kg)			
	Control	Trial-1	Trial-2	Trial-3
Vitamin E ( $\alpha$ -tocopherol acetate) (mg/kg)	-----	250	-----	250
Selenium (mg/kg) (selenomethionine)	-----	-----	0,9	0,9
Wheat bran	8.00	8.00	8.00	8.00
Corn	51.81	51.81	51.81	51.81
Soybean meal	17.13	17.13	17.13	17.13
Full fat soybean	1.65	1.65	1.65	1.65
Sunflower seed meal	7.50	7.50	7.50	7.50
Corn gluten	2.04	2.04	2.04	2.04
Soybean oil	1.60	1.60	1.60	1.60
Limestone	6.82	6.82	6.82	6.82
Salt	0.30	0.30	0.30	0.30
Dicalcium phosphate	2.65	2.65	2.65	2.65
Methionine	0.15	0.15	0.15	0.15
Lisin	0.10	0.10	0.10	0.10
Vitamin-Mineral mixture	0.25	0.25	0.25	0.25
<b>Calculated nutrient composition</b>				
Metabolic energy(Kcal/kg)	2770	2770	770	2770
Crude protein (%)	17.00	17.00	17.00	17.00

Mineral–vitamin premix provided the following per kilogram of diet: vitamin A, 5,500 IU; vitamin D3, 1,100 IU; vitamin E, 10 IU; riboflavin, 4.4 mg; vitamin B<sub>12</sub>, 12 mg; nicotinic acid, 44 mg; menadione, 1.1 mg; biotin, 0.11 mg; thiamine, 2.2 mg; and ethoxyquin, 125 mg, Mn, 120 mg; Zn, 100 mg; Fe, 60 mg; Cu, 10 mg; Se, 0.17 mg; I, 0.46 mg; and Ca, 150-180 mg

## RESULTS AND DISCUSSION

In this study, organic Se and Vit E supplemented groups significantly increased the activities of antioxidant enzymes (GSH-Px, SOD, CAT) in serum, egg white and egg yolk of the laying hens ( $p < 0.05$ ) compared with the control group. Additionally, organic Se and Vit E supplemented groups significantly decreased the level of MDA in serum, egg white and egg yolk of the laying hens ( $p < 0.05$ ) compared with the control group. When antioxidant enzyme activities and MDA levels were compared in all samples, it was determined that although there were different results between the experimental groups, it was not significant (Table 2, Table 3 and Table 4).

**Table 2.** Effect of vitamin E and organic selenium supplementation on CAT, SOD and GSH-PX activities and MDA levels of serum of laying hens.

Groups	CO	T-1	T-2	T-3	SEM	P
SOD (mmol/dakika/ml)	1,35 <sup>b</sup>	1,71 <sup>a</sup>	1,70 <sup>a</sup>	1,72 <sup>a</sup>	0.24	*
CAT(mmol/dakika/ml)	0,11 <sup>b</sup>	0,15 <sup>a</sup>	0,14 <sup>a</sup>	0,15 <sup>a</sup>	0.01	*
MDA (nmol/ml)	11,20 <sup>a</sup>	9,18 <sup>b</sup>	9,49 <sup>b</sup>	9,67 <sup>b</sup>	0.46	*
GSH-Px(mmol/dakika/ml)	0,33 <sup>b</sup>	0,37 <sup>a</sup>	0,37 <sup>a</sup>	0,38 <sup>a</sup>	0.03	*

CO (control): Basal diet, T-1 (Trial-1): Basal diet + 250 mg / kg Vit-E, T-2 (Trial-2): Basal diet + 0.9 mg/ kg Se, T-3 (Trial-3): Basal diet + 250 mg / kg Vit-E + 0.9 mg/ kg Se

<sup>a, b, c</sup>: Different superscripts in each row shows the significant difference between the groups

\* $P < 0.05$ , SEM: Standart error of the mean.



**Influence of Vitamin E and Organic Selenium Supplementation on Antioxidant Enzymes Activities in Blood and Egg Samples of Laying Hens**

**Table 3.** Effect of vitamin E and organic selenium supplementation on CAT, SOD and GSH-Px activities and MDA levels of egg white of laying hens.

Groups	CO	T-1	T-2	T-3	SEM	P
SOD (mmol/dakika/mg)	1,47 <sup>b</sup>	1,63 <sup>a</sup>	1,64 <sup>a</sup>	1,65 <sup>a</sup>	0.07	*
CAT(mmol/dakika/mg)	0,074 <sup>b</sup>	0,078 <sup>a</sup>	0,077± <sup>a</sup>	0,079 <sup>a</sup>	2x10 <sup>-4</sup>	*
MDA (nmol/mg)	10,29 <sup>a</sup>	9,01 <sup>b</sup>	9,02 <sup>b</sup>	8,64 <sup>b</sup>	0.52	*
GSH-Px (mmol/dakika/mg)	0,42 <sup>b</sup>	0,48 <sup>a</sup>	0,49 <sup>a</sup>	0,47 <sup>a</sup>	0.02	*

CO (control): Basal diet, T-1 (Trial-1): Basal diet + 250 mg/kg Vit-E, T-2 (Trial-2): Basal diet + 0.9 mg/kg Se, T-3 (Trial-3): Basal diet + 250 mg/kg Vit-E+0.9 mg/kg Se

<sup>a, b, c</sup>: Different superscripts in each row shows the significant difference between the groups

\*P<0.05, SEM: Standart error of the mean.

**Table 4.** Effect of vitamin E and organic selenium supplementation on CAT, SOD and GSH-Px activities and MDA levels of egg yolk of laying hens.

Groups	CO	T-1	T-2	T-3	SEM	P
SOD (mmol/dakika/mg)	0,48 <sup>b</sup>	0,75 <sup>a</sup>	0,76 <sup>a</sup>	0,78 <sup>a</sup>	0.11	*
CAT (mmol/dakika/mg)	0,40 <sup>b</sup>	0,56 <sup>a</sup>	0,58 <sup>a</sup>	0,59 <sup>a</sup>	0.06	*
MDA (nmol/mg)	22,48 <sup>a</sup>	16,16 <sup>bc</sup>	17,28 <sup>b</sup>	15,79 <sup>c</sup>	0.9	*
GSH-Px (mmol/dakika/mg)	0,71 <sup>b</sup>	0,82 <sup>a</sup>	0,79 <sup>a</sup>	0,82 <sup>a</sup>	0.04	*

CO (control): Basal diet, T-1 (Trial-1): Basal diet + 250 mg/kg Vit-E, T-2 (Trial-2): Basal diet + 0.9 mg/kg Se, T-3 (Trial-3): Basal diet + 250 mg/kg Vit-E+0.9 mg/kgSe

<sup>a, b, c</sup>: Different superscripts in each row shows the significant difference between the groups

\*P<0.05, SEM: Standart error of the mean.

GSH-Px, a selenoprotein, play a critical role in antioxidative defense in poultry. They are widely distributed in the body to protect the structure and function of cell membranes by catalyzing toxic peroxides into non-toxic hydroxyl compounds (Leeson et al., 2008; Czech et al., 2012; Ahmad et al., 2012). The activity center of GSH-Px is selenocysteine, it is generally believed that GSH-Px activity can reflect the selenium levels in the body. The most important metabolic function of Se is shown through activity of GSH-Px enzymes and other reductases in cell protection from peroxidation by means of which free radicals manifest their damaging activity. Se level in blood is an important regulator of GSH-Px activity. Significantly higher GSH-Px activity was observed in blood of hens that consumed more organic Se and as GSH-Px activity is taken as an indicator of Se absorption efficiency, obtained results were as expected. (Ahmad et al., 2012; Dalia et al., 2017). SOD and CAT are the first oxidative barrier against free radicals in the body and are of vital importance for removal of free radicals and maintaining cell energy metabolism. Changes in antioxidative enzyme activity are related to tissue type, animal age, stress and animal status referring to the amount of Se in its organism (Surai 2000a). Animal antioxidant system is greatly influenced by animal nutrition, and dietary Se supplementation is necessary to up-regulate its Se-containing antioxidant enzymes (Jiang et al., 2009). Another important factor affecting blood antioxidant status is the activity of antioxidant enzymes (Ting et al., 2011). Accordingly, dietary organic Se can improve antioxidant system and increase GSH-Px activity in all tissues of broiler chicken (Zhang et al., 2014; Yasin et al., 2012; Khan 2011).

Petrovič et al. (2006) and Placha et al (2014) reported that dietary Se supplementation could significantly increase GSH-Px activity in serum of poultry. Pan et al (2008) reported that supplemented Se for laying hens can significantly improve the SOD activity in plasma. Li et al. (2018) reported that

while the addition of organic Se significantly increased GSH-Px activities in the sera of chickens, there was no change in SOD and CAT activities and MDA levels. Leng et al. (2003) pointed out a positive correlation between the amount of Se in a diet and GSH-Px activity in broiler blood. Besides blood, GSH-Px is also an important indicator of Se absorption in eggs. Wakebe (1999) and Surai (2000b) stated that hens which consumed diets with organic Se had increased GSH-Px activity in eggs, which positively affected the preservation of egg freshness. In the previous studies reported GSH-Px activity significantly higher in blood of hens fed on diet supplemented organic Se (Zhang et al., 2008; Mohapatra et al., 2014; Nadia et al., 2015). Wang et al. (2010) reported that adding 0.3 ppm Se from Se yeast to the hens diet significantly increased GSH-Px activity and reduced the MDA level in yolk compared with the control group. Increasing supplement of Se up to 0.4 ppm from Se yeast to laying hens diets resulted in production of eggs enriched with Se and a prolonged period of egg freshness (Gajcevic et al., 2009; Wang et al., 2010). Dalia et al. (2017) reported Se supplementation in contrast to control diet induced a notable elevation in serum GSH-Px and CAT activity, while substantial decreased in MDA concentration. Additionally, Se-enriched yeast as organic source enhanced antioxidative status of broilers by increasing antioxidant enzyme levels compared to control group (Jiang et al., 2009). Besides that, a study by Chen et al. (2014) showed that organic Se supplementation in broiler chicken increased the activity of serum GSH-Px and SOD. According to Boostani et al. (2015) Se supplementation raised GSH-Px activity and lowered MDA in comparison with the control group. On the contrary, Payne and Southern (2005) reported that GSH-Px activity was unaffected by organic of Se. Zduńczyk et al. (2013) found increased dietary vitamin E levels from 30 to 60 mg/kg contributed to a significant increase in serum SOD activity of blood plasma. Additionally, increased dietary Se levels from 0.15 to 0.30 mg/kg led to an increase in the serum activity of catalase and SOD of hens. In some researches were reported that GSH-Px activity significantly higher, in addition to free radical inhibition and lower MDA content in blood of hens receiving 0.3 ppm Se of organic Se compared with the control group. (Zhou and Wang 2011, Cai et al., 2012; Dalia et al., 2017). Lipid peroxidation is the most important oxidative stress caused by oxygen free radicals. MDA, an important indicator of lipid peroxidation, is one of the final products of cell polyunsaturated fatty acid peroxidation (Gaweł et al., 2004). Nadia et al. (2015) reported that Se supplementation at 0.25 ppm in the diet significantly decreased the MDA level in yolk of the fresh and storage eggs compared with the control group. Thus less the rate of lipid oxidation and improved oxidative stability in the eggs. A decrease of the MDA level in yolk is related to increase Se content in egg, may be due to the enhancement of GSH-Px activity resulting from increasing supplemental dietary Se. A reduction of MDA level in yolk can be explained by Huang et al. (2003) who indicated that small size Nano-Se with the large surface area had greater ability to transfer electrons to radicals, with a high efficacy for scavenging various free radical. Dalia et al. (2017) reported that supplementation of organic Se also caused a significant decrease in serum MDA level compared to dietary control group. MDA, considered a marker of oxidative stress, is one of the final products of cell polyunsaturated fatty acid peroxidation and considered a marker of oxidative stress, is one of the final products of cell polyunsaturated fatty acid peroxidation (Gaweł et al., 2004). Therefore, the decreasing of MDA by organic Se is due to the presence of Se-Met and Se-Cys which are more bioavailable and can raise the levels of antioxidants and decrease the production of lipid peroxidation products.

## CONCLUSION

The results of the present study, is recommended that organic selenium and vitamin E supplemental of laying hen diets, alone or together, increased activities of antioxidant enzymes and decreased MDA concentrations in serum and egg.

## ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by Ataturk University, Scientific Research Projects Coordination Unit (BAP), Project No: 2015/84. It was presented as an oral presentation at the II. International Iğdır Symposium October-2017, Iğdır.

## REFERENCES

- Ahmad H, Tian J, Wang J, Khan M A, Wang Y, Zhang L, Wang T. 2012. Effects of Dietary Sodium Selenite and Selenium Yeast on Antioxidant Enzyme Activities and Oxidative Stability of Chicken Breast Meat. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 60: 7111–7120.
- Beutler E. 1975. Red Cell Metabolism. in a *Manual of Biochemical Methods*. Grune Stroutan, New York 67-69.
- Boostani A, Sadeghi A, Mousavi S, Chamani M, Kashan N. 2015. Effects of Organic, Inorganic, and Nano-Se on Growth Performance, Antioxidant Capacity, Cellular and Humoral Immune Responses In Broiler Chickens Exposed To Oxidative Stress. *Livestock Science*, 178:330–333
- Chen G, Wu J, Li C. 2014. Effect of Different Selenium Sources on Production Performance and Biochemical Parameters of Broilers. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 2014;98(4):747–54.
- Czech A, Ognik K, Grela E R. 2012. Efficacy of a Mixture of Synthetic Antioxidant and Protein-Xanthophyll Alfalfa Concentrate In Turkey Hens Feeding. *Archiv fur Geflugelkunde* 76: 105-112.
- Dalia AM, Loh TC, Sazili, AQ, Jahromi MF, Samsudin AA. 2017. The Effect of Dietary Bacterial Organic Selenium on Growth Performance, Antioxidant Capacity, and Selenoproteins Gene Expression In Broiler Chickens. *Dalia et al. BMC Veterinary Research*. 13:254-265
- Gajcevic Z, Kralik G, Has-Schon E, Pavic V. 2009. Effects of Organic Selenium Supplemented to Layer Diet on Table Egg Freshness and Selenium Content. *Italian Journal of Animal Science*, 8: 189-199.
- Gawel S, Wardas M, Niedworok E, Wardas P. 2004. Malondialdehyde (MDA) As a Lipid Peroxidation Marker. *Wiadomosci lekarskie (Warsaw, Poland: 1960)*. 2004;57(9–10):453–5.
- Goth L A. 1991. Simple Method for Determination of Serum Catalase Activity and Revision of Reference Range. *Clinica Chimica Acta* 196: 143-152.
- Harsini HG, Habiviyon M, Moeini, MM, Abdolmohammad AR. 2012. Effects of Dietary Selenium, Vitamin E, and Their Combination on Growth, Serum Metabolites, and Antioxidant Defense System in Skeletal Muscle of Broilers Under Heat Stress. *Trace Elements Research*, 148: 322-330.
- Huang B, Zhang J, Hou J, Chen C. 2003. Free Radical Scavenging Efficiency of Nano-Se in Vitro. *Free Radical Biology and Medicine*, 35: 805-813.
- Jiang Z, Lin Y, Zhou G, Luo L, Jiang S, Chen F. 2009. Effects of Dietary Selenomethionine Supplementation on Growth Performance, Meat Quality and Antioxidant Property in Yellow Broilers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(20):9769–72.
- Kaya H, Kaya A, Çelebi Ş, Macit M. 2013. Effects of Dietary Supplementation of Essential Oils and Vitamin E on Performance, Egg Quality and Escherichia Coli Count in Excreta. *Indian Journal Of Animal Research*, 47: 515-520
- Khan RU. 2011. Antioxidants and Poultry Semen Quality. *Worlds Poultry Science Journal* 67: 297-308.
- Leeson S, Namkung H, Caston L, Durosoy S, Schlegel P. 2008. Comparison of Selenium Levels and Sources and Dietary Fat Quality in Diets for Broiler Breeders and Layer Hens. *Poultry Science* 87: 2605-2612.

- Leng LJ, Bobcek R, Kuricova S, Boldizarova K, Grešakova L, Ševickova Z, Revajova V, Levkutova M, Levkut M. 2003. Comparative Metabolic and Immune Response of Chickens Diets Containing Inorganic Selenium and Sel- Plextm Organic Selenium. In: T.P. Nottingham University Press, Nottingham, UK, pp 131-145pp. 131-145
- Li KX, Wang JS, Yuan D, Zhao RX, Wang YX, Zhan XA. 2018. Effects of Different Selenium Sources and Levels on Antioxidant Status in Broiler Breeders. *Asian Australasian Journal of Animal Sciences* 31: 1939-1945
- Mohapatra P, Swain RK, Mishra SK, Behera T, Swain P, Mishra SS, Behura NC, Sabat SC, Sethy K, Dhama K, Jayasankar P. 2014. Effects of Dietary Nano-Selenium on Tissue Selenium Deposition, Antioxidant Status and Immune Functions in Layer Chicks. *International Journal of Pharmacology*, 10: 160-167
- Nadia L, Radwan TA, Salah Eldin AA. EL-Zaiat and Mona AS, Mostafa A. 2015. Effect of Dietary Nano-Selenium Supplementation on Selenium Content and Oxidative Stability in Table Eggs and Productive Performance of Laying Hens. *International Journal of Poultry Science*, 14 (3): 161-176.
- Ohkawa H, Ohishi N, Yagi K. 1979. Assay for Lipid Peroxides in Animal Tissues by Thiobarbituric Acid Reaction. *Analytical Biochemistry*, 95: 351-358.
- Pan CL, Huang KH, Zhao YC, et al. 2008. Effects of Different Selenium Sources on Serum Selenium Content and Antioxidant Capacity of Laying Hens. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 31:91-6.
- Pappas AC, Zoidis E, Surai PF, Zervas G. 2008. Selenoproteins and Maternal Nutrition. *Comparative Biochemistry and Physiology B-Biochemistry & Molecular Biology*. 151: 361- 372.
- Payne R, Southern L. 2005. Comparison of Inorganic and Organic Selenium Sources for Broilers. *Poultry Science*, 84(6):898–902.
- Placha I, Takacova J, Ryzner M, et a 2014. Effect of Thyme Essential Oil and Selenium on Intestine Integrity and Antioxidant Status of Broilers. *British Poultry Science*, (55):105-14
- Petrovič V, Boldižárová K, Faix, Š.2006. Antioxidant and Selenium Status of Laying Hens Fed with Diets Supplemented with Selenite or Se-Yeast. *Journal of Animal and Feed Sciences*, 15:435-44.
- Rayman MP. 2004. The use of High-Selenium Yeast to Raise Selenium Status: How does it Measure up? *British Journal of Nutrition*, 92: 557-573.
- Rengaraj D, Hong Y. 2015. Effects of Dietary Vitamin E on Fertility Functions in Poultry Species. *International Journal of Molecular Sciences*,16: 9910–9921.
- Sayiner S, Karagul H. 2017. Blood Selenium and Vitamin E Levels in Heifers: Regional and Seasonal Differences in Northern Cyprus. *Pakistan Journal of Zoology*, 49: 669-676.
- Soydan M, Utlu N. 2018. Effect of Addition of Organic Selenium and Vitamin E on Some Bioelement Levels in Blood and Egg Samples of Laying Hens. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 13(2): 174-181.
- Surai PF. 2000a. Organic Selenium: Benefits to Animals and Humans, a Biochemist's View. In: T.P. Lyons And K.A Jacques *Biotechnology In The Feed Industry*. Nottingham University Press, Nottingham, UK, pp 205-260.
- Surai PF. 2000b. Selenium in Poultry Nutrition. 2. Reproduction, Egg and Meat Quality and Practical Applications. *World's Poultry Science Journal*, 58:431-450.
- Surai PF, Fisinin VI, Karadas F. 2016. Antioxidant Systems in Chick Embryo Development. Part 1. Vitamin E, Carotenoids and Selenium. *Animal Nutrition* 2: 1-11.
- Ting S, Yeh HS, Lien TF. 2011. Effect of Supplemental Levels of Hesperetin and Naringenin on Egg Quality, Serum Traits and Antioxidant Activity of Laying Hens. *Animal Feed Science and Technology*,163: 59-66.
- Wakebe M. 1999. Organic Selenium and Egg Freshness. Japanese Patent Office, Application Heisei 8-179629. Poster Presentation 15th Annual Symp. on Biotechnology in the Feed Industry, Lexington, KI, USA.
- Wang, Z.G., X.J. Pan, W.Q. Zhang, Z.Q. Peng, R.Q. Zhao and G.H. Zhou, 2010. Methionine and Selenium Yeast Supplementation of the Maternal Diets Affects Antioxidant Activity of Breeding Eggs. *Poultry Science*, 89:31-937.

- Yasin M, Asghar A, Anjum FM, Butt MS, Khan MI, Arshad MS, Shahid M, El-Ghorab AH, Shibamoto T. 2012. Oxidative Stability Enhancement of Broiler Bird Meats With A-Lipoic Acid and A-Tocopherol Acetate Supplemented Feed. *Food Chemistry*, 131: 768–773.
- Zhang JS, Wang XF, Xu TW. 2008. Elemental Selenium at Nano Size (Nano-Se) As a Potential Chemopreventive Agent with Reduced Risk of Selenium Toxicity: Comparison with Semethylselenocysteine in Mice. *Toxicological Sciences* , 101:22-31.
- Zhang L, Wang Y, Zhou Y, Zheng L, Zhan X, Pu Q. 2014. Different Sources of Maternal Selenium Affect Selenium Retention, Antioxidant Status, and Meat Quality of 56-Day-Old Offspring of Broiler Breeders. *Poultry Science*, 93(9):2210–9.
- Zduńczyk Z, Drażbo A, Jankowski J, Juśkiewicz J, Czech A, Antoszkiewicz Z. 2013. The Effect of Different Dietary Levels of Vitamin E and Selenium on Antioxidant Status and Immunological Markers in Serum of Laying Hens. *Polish Journal of Veterinary Sciences*, 2: 333–339.
- Zhou X, Wang Y. 2011. Influence of Dietary Nano Elemental Selenium on Growth Performance, Tissue Selenium Distribution, Meat Quality and Glutathione Peroxidase Activity in Guangxi Yellow Chicken. *Poultry Science*, 90: 680-686.