

e- ISSN:2458-7575

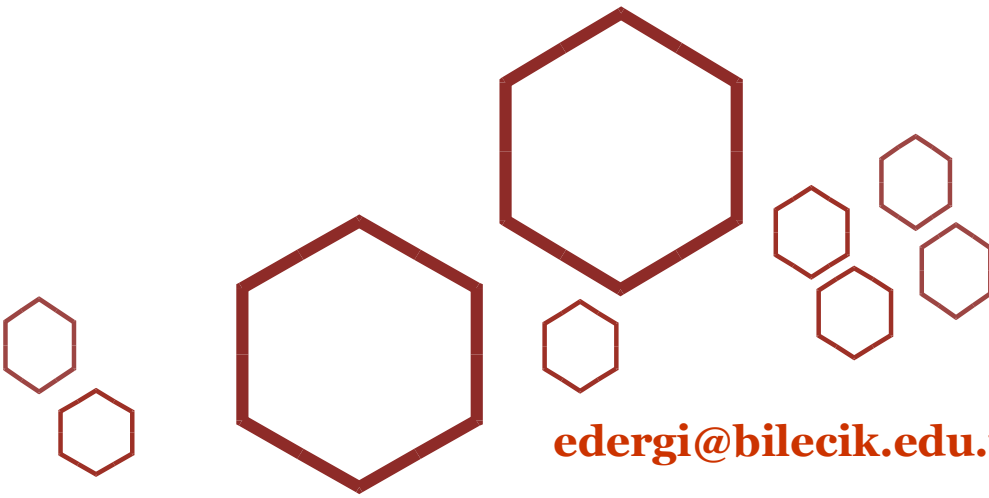
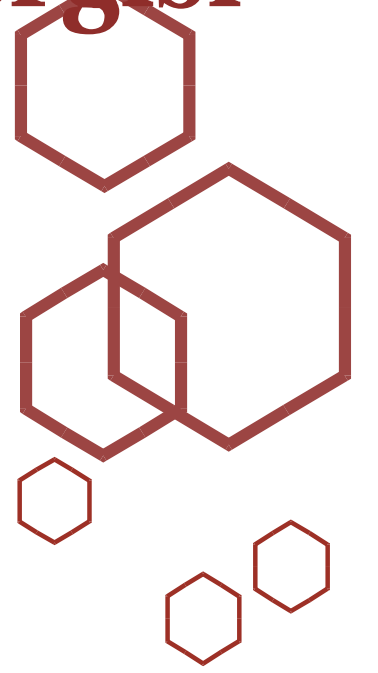
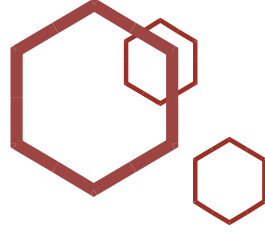


Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Fen Bilimleri Dergisi

Bilecik Şeyh Edebali University

Journal of Science



edergi@bilecik.edu.tr

Sahibi / Publisher

Prof. Dr. İbrahim TAŞ (Rektör / Rector)

Editör / Editor

Prof. Dr. Oğuz ARSLAN (Enstitü Müdürü / Institute Director)

Yardımcı Editörler/ Associate Editors

Dr. Öğr. Üyesi Merve ŞENTÜRK ACAR

Dr. Öğr. Üyesi Sema LEBLEBİCİ

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Office Director

Mustafa BEKTAŞ

Redaksiyon / Proofreading

Araş. Gör. İlhan ASLAN

Alan Editörleri / Field Editors

Prof. Dr. Cihan DARCAN

Prof. Dr. Mehmet KURBAN

Prof. Dr. Oğuz ARSLAN

Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK

Prof. Dr. Sıddıka ÖZKALDI KARAKUŞ

Doç. Dr. Arslan ÜNAL

Doç. Dr. Cenk KARAKURT

Doç. Dr. Nazile URAL

Doç. Dr. Süheyla YEREL KANDEMİR

Doç. Dr. Tolga YÜKSEL

Doç. Dr. Uğur YÜZGEÇ

Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH

Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin Tefvik GÜLTAŞ

Dr. Öğr. Üyesi Merve ŞENTÜRK ACAR

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan DEMİR

Dr. Öğr. Üyesi Onur EROĞLU

Dr. Öğr. Üyesi Önder Gökmen YILDIZ

Dr. Öğr. Üyesi Rafiq GURBANOV

Dr. Öğr. Üyesi Sema LEBLEBİCİ

Dr. Öğr. Üyesi Sinem ÖZTÜRK ERDEM



Sahibi / Publisher

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi adına Rektör Prof. Dr. İbrahim TAŞ
Prof. Dr. İbrahim TAŞ (Rector) on behalf of Bilecik Şeyh Edebali University

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

Prof. Dr. / Prof. Dr. Oğuz ARSLAN

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 11210 Bilecik, Türkiye
Bilecik Şeyh Edebali University, Graduate School of Sciences, 11210 Bilecik, Turkey

Telefon/Phone: +90228 2141130 **Faks /Fax:** +90228 2141132

E-posta/E-mail: oguz.arslan@bilecik.edu.tr

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Office Director

Mustafa BEKTAŞ

İletişim Bilgileri / Contact Informations

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , 11210 Bilecik, Türkiye

Bilecik Şeyh Edebali University, Graduate School of Sciences, 11210 Bilecik, Turkey

Hakemli bir dergi olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi yılda iki kez yayımlanır ve yayımlanan tüm eserlerin yayın hakkı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'ne aittir.

A refereed journal "Bilecik Şeyh Edebali University Journal of Science" is published twice a year and Bilecik Şeyh Edebali University holds the copyright of all published material that appear in this journal.

İletişim Bilgileri/Contact Information: Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 11210 Bilecik/Türkiye / Bilecik Şeyh Edebali University, Graduate School of Science, 11210 Bilecik, Turkey e-posta/e-mail: <http://fbe.bilecik.edu.tr/>

6. Cilt - Prof. Dr. Fuat
SEZGİN Bilim Yılı Özel
Sayısı, 2019
Volume 6 - Special Issue
of Prof. Dr. Fuat SEZGİN
Science Year, 2019

e-ISSN 2458-7575

Hakem Listesi / Reviewer Board

- Prof. Dr. Adnan Ayhancı, Biyoloji Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Prof. Dr. Ali İhsan Göker, Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi, BİLECİK
- Prof. Dr. Ayhan Erol, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Afyon Kocatepe Üniversitesi, AFYONKARAHİSAR
- Prof. Dr. Cihan Karakuzu, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi, BİLECİK
- Prof. Dr. Ecir Uğur Küçükşille, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, ISPARTA
- Prof. Dr. Ersan Kabalcı, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, NEVŞEHİR
- Prof. Dr. Eyüp Debik, Çevre Mühendisliği Bölümü, İnşaat Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İSTANBUL
- Prof. Dr. Halit Yazıcı, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İZMİR
- Prof. Dr. Hanife Mut, Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi, BİLECİK
- Prof. Dr. Hasan Erdem Çamurlu, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Akdeniz Üniversitesi, ANTALYA
- Prof. Dr. Hatice Bozoğlu, Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, SAMSUN
- Prof. Dr. Hatice Mehtap Kutlu, Biyoloji Bölümü, Fen Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Prof. Dr. Hüseyin Ankara, Maden Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Prof. Dr. İbrahim Etem Saklakoğlu, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ege Üniversitesi, İZMİR
- Prof. Dr. İbrahim Hakkı Cigerci, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, AFYONKARAHİSAR
- Prof. Dr. Murat Baydoğan, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Bölümü Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL
- Prof. Dr. Murat Yücel, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Gazi Üniversitesi, ANKARA
- Prof. Dr. Mustafa Anık, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Prof. Dr. Mustafa Serdar Genç, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, KAYSERİ
- Prof. Dr. Nadir Demirel, Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, KIRŞEHİR
- Prof. Dr. Nurcan Karacan, Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Gazi Üniversitesi, ANKARA
- Prof. Dr. Özlem Önal Aşçı, Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Ordu Üniversitesi, ORDU
- Prof. Dr. Şükrü Dursun, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Konya Teknik Üniversitesi, KONYA
- Prof. Dr. Uğur Başaran, Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Yozgat Bozok Üniversitesi, YOZGAT
- Prof. Dr. Ünsal Açıkkel, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, SİVAS
- Prof. Dr. Yusuf Atalay, Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, SAKARYA
- Prof. Dr. Zafer Üstündağ, Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, KÜTAHYA
- Prof. Dr. Zeki Acar, Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, SAMSUN
- Doç. Dr. Abdullah Akbulut, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, KÜTAHYA
- Doç. Dr. Adem Yağcı, Bahçe Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, TOKAT
- Doç. Dr. Ahmet Zengin, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Bilgisayar ve Bilişim Bilimleri Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, SAKARYA
- Doç. Dr. Aşkın Özocak, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, SAKARYA
- Doç. Dr. Atilla Evcin, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, AFYONKARAHİSAR
- Doç. Dr. Aysel Kantürk Figen, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya-Metalurji Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İSTANBUL
- Doç. Dr. Bilge Eren, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi, BİLECİK
- Doç. Dr. Cenk Karakurt, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi, BİLECİK
- Doç. Dr. Emin Açıkkalp, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi, BİLECİK
- Doç. Dr. Gökçe Çiçek İnce, İnşaat Bölümü, Yatağan Meslek Yüksekokulu, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, MUĞLA
- Doç. Dr. Gökhan Kuş, Sağlık Programları Bölümü, Açıköğretim Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Doç. Dr. Hamit Alyar, Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, ÇANKIRI

Hakem Listesi / Reviewer Board

- Doç. Dr. Kerem Küçük, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, KOCAELİ
- Doç. Dr. Mehmet Karaköse, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ
- Doç. Dr. Mehmet Uğur Toprak, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, KÜTAHYA
- Doç. Dr. Miraç Alaf, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Doç. Dr. Murat Mayda, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, KARAMAN
- Doç. Dr. Murat Örnek, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İskenderun Teknik Üniversitesi, HATAY
- Doç. Dr. Necmi Altın, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Gazi Üniversitesi, ANKARA
- Doç. Dr. Nurhan Keskin, Bahçe Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, VAN
- Doç. Dr. Pakize Erdoğan, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Düzce Üniversitesi, DÜZCE
- Doç. Dr. Recep Liman, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Uşak Üniversitesi, UŞAK
- Doç. Dr. Semih Ergin, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Doç. Dr. Süheyla Yerel Kandemir, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Doç. Dr. Tamer Yavuz, Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, KIRŞEHİR
- Doç. Dr. Yağmur Uysal, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, MERSİN
- Doç. Dr. Yelda Yalçın Gürkan, Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, TEKİRDAĞ
- Dr. Öğr. Üyesi Abtullah Tuğcu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Tavşanlı Meslek Yüksekokulu, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, KÜTAHYA
- Dr. Öğr. Üyesi Adem Sarihan, Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü, Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Küçüker, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, SAKARYA
- Dr. Öğr. Üyesi Alev Akpınar Borazan, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Ali Çelik, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Ali Kalyon İmalat Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Karabük Üniversitesi, KARABÜK
- Dr. Öğr. Üyesi Atilla Dönük, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, AYDIN
- Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Kocalmış Bilhan, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, NEVŞEHİR
- Dr. Öğr. Üyesi Bahadır Doğan, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Dr. Öğr. Üyesi Bedri Baksan, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Dr. Öğr. Üyesi Burak Görgün, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Burçin Atılğan Türkmen, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Ceyda Nur Öztürk, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bursa Uludağ Üniversitesi, BURSA
- Dr. Öğr. Üyesi Emrah Dokur, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Emre Dandıl, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Emre Güngör, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Alanya Hamdullah Emin Paşa Üniversitesi, ALANYA
- Dr. Öğr. Üyesi Erdem Gülümser, Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Ergin Yalçın, Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İskenderun Teknik Üniversitesi, HATAY
- Dr. Öğr. Üyesi Etem Köse, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Manisa Meslek Yüksekokulu, Manisa Celâl Bayar Üniversitesi, MANİSA
- Dr. Öğr. Üyesi Ferda Mindivan, Biyomühendislik Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Gürsel Şefkat, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bursa Uludağ Üniversitesi, BURSA
- Dr. Öğr. Üyesi Hacımurat Demir, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Aksaray Üniversitesi, AKSARAY
- Dr. Öğr. Üyesi Hakan Burak Karadağ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, KONYA

Hakem Listesi / Reviewer Board

- Dr. Öğr. Üyesi Halil Hakan Açikel, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, KAYSERİ
- Dr. Öğr. Üyesi Hasan Donat Yıldızay, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, KÜTAHYA
- Dr. Öğr. Üyesi Hasan Erdiç Koçer, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Selçuk Üniversitesi, KONYA
- Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Çelikyürek, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Dr. Öğr. Üyesi İdil Işıklı Esener, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Canbaz, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Kaya, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Adıyaman Üniversitesi, ADIYAMAN
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Kayakuş, İşletme Enformatiği Bölümü, Manavgat Sosyal ve Beşeri Bilimler Fakültesi, Akdeniz Üniversitesi, ANTALYA
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Koç, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Uysal, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, SAKARYA
- Dr. Öğr. Üyesi Merve Şentürk Acar, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Meryem Göktaş, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Murat Tuna, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Sakarya Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Sakarya Üniversitesi, SAKARYA
- Dr. Öğr. Üyesi Musa Özkan, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Tinkir, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, KONYA
- Dr. Öğr. Üyesi Nazım İmal, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Nihan Kazak, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Nihat Adar, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Dr. Öğr. Üyesi Osman Bayrak, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bursa Teknik Üniversitesi, BURSA
- Dr. Öğr. Üyesi Seda Sucu, Bahçe Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, TOKAT
- Dr. Öğr. Üyesi Sibel Çetinel, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Programları Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Sabancı Üniversitesi, İSTANBUL
- Dr. Öğr. Üyesi Sibel Ünaldu, Kontrol ve Otomasyon Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Sinan Başaran, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Sinem Tunçer Gurbanov, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Sultan Erkan, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Yıldızeli Meslek Yüksekokulu, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, SİVAS
- Dr. Öğr. Üyesi Sunay Beyhan, Maden Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, KÜTAHYA
- Dr. Öğr. Üyesi Şehmus Baday, Makine ve İmalat Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Batman Üniversitesi, BATMAN
- Dr. Öğr. Üyesi Veli Şimşek, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Dr. Öğr. Üyesi Volkan Eskizeybek, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, ÇANAKKALE
- Dr. Öğr. Üyesi Zekiye Budak, Başçıftçı Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR
- Öğr. Gör. Silver Güneş, Eczacılık Meslek Bilimleri Bölümü, Eczacılık Fakültesi, Gazi Üniversitesi, ANKARA
- Öğr. Gör. Vedat Marttin, Bilgisayar Teknolojileri Bölümü, Söğüt Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Araş. Gör. Kübra Altuntaş, Çevre Mühendisliği Bölümü, İnşaat Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İSTANBUL
- Araş. Gör. Alper Yargıç, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, BİLECİK
- Araş. Gör. Sümeyya İlkin, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, KOCAELİ

İÇİNDEKİLER

Araştırma Makaleleri / Research Articles

Ni-Ti Akıllı Alaşım İnce Filmin Sıcaklığa Bağlı X-Ray Kırınımı ile Karakterizasyonu ve Faz Dönüşümü Tespiti <i>Mehmet Mete Öztürk, Bahadır Doğan</i>	1-11
Ti(II) Oksit Nanoparçacık Yüklenmiş GMA-co-EGDMA Mikroküreler: Tekstil Boyalarının Sulu Ortamdan Fotokatalitik Giderimi <i>Mustafa Oğuzhan Çağlayan</i>	12-20
Manyetize Edilmiş Suyun, Reaktif Pudra Betonların Eğilme ve Basınç Dayanımı Üzerindeki Etkisi <i>Mehrzad Mohabbı, Sadık Varolgüneş</i>	21-29
Aktif Karbon Destekli Nano Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir ile Sulu Ortamlardan Fosfat Giderimi: Cevap Yüzey Yöntemi ile İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu <i>Müslün Sara Tunç</i>	30-41
Doğal Atık Malzemelerle Yeni NBR Bazlı Bileşiklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu <i>Şaban Bülbül</i>	42-49
AQDD Özelliklerine BBA Yöntemleri Uygulanarak Parkinson Hastalığının Otomatik Teşhisi <i>Cüneyt Yücelbaş, Şule Yücelbaş</i>	50-58
Kablosuz Algılayıcı Ağlarda En Az Sayıda Düğüm Kullanımı için Maliyet Etkin Algılayıcı Düğüm Yerleştirme Yaklaşımı <i>Muhammed Enes Bayraktar</i>	59-73
Investigations of Structural Properties, Spectroscopic Aspects, Electronic and Thermodynamic Properties of 3-Benzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-one with DFT/HF Basis Sets <i>Hilal Medetalibeyoğlu, Haydar Yüksek</i>	74-98
Improvement of Surface Properties via an Electroless Ni-B Coating for Commercial Purity Titanium <i>Ferda Mindivan, Harun Mindivan</i>	99-105
Ceviz Kabuğunun Karbonizasyonu ile Elde Edilen Katı Ürününün Toprak Düzenleyicisi Olarak Kullanılması <i>Elif Yaman, Esin Apaydın Varol, Hüseyin Tevfik Gültaş, Nurgül Özbay</i>	106-116
Bakır(II) Komplekslerinin Glutasyon Redüktaz İnhibitor Çalışması <i>Turgay Tunç</i>	117-122
Size Effect of Graphene Nanoparticles on the Thermal Properties of the Doped Phase Change Materials <i>Ümit Nazlı Temel, Eyüp Erdiş</i>	123-134
Atık Yumurta Kabuğu Katkısının Polyester Kompozit Malzeme Üretimine Etkisi <i>Alev Akpınar Borazan, Duygu Kuru, Süleyman Sert</i>	135-145

Lineer ve Lineer Olmayan Flor Katkılanmış Lityum Topaklarının Optik Özelliklerinin İncelenmesi <i>Arslan Ünal, Selçuk Güvenir</i>	146-152
NACA 0015 Kanat Profilinin Etrafındaki Akışın Firar Kenarından Akış Emme ile Kontrol Edilmesi <i>Tahir Durhasan</i>	153-160
Melas veya Arpa Kırmısı İlavasının Börülce ve Soya Silajlarının Kalitesi Üzerine Etkisi <i>Erdem Gülümser, Hanife Mut, Uğur Başaran, Medine Çopur Doğrusöz</i>	161-167
The Role of Polyvinylpyrrolidone as a Pore Former on Microstructure and Performance of Polysulfone Membranes <i>Bilge Eren, Murat Güney</i>	168-176
Daha Hızlı Bölgesel-Evrişimsel Sinir Ağları ile Sığır Yüzlerinin Tanınması <i>Emre Dandıl, Musa Turkan, Mustafa Boğa, Kerim Kürşat Çevik</i>	177-189
Şırnak İli İdil İlçesinde Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinin Bazı Ampelografik Özelliklerinin Tespiti <i>Mehmet Settar Ünal, Murat Yıldırım</i>	190-203
Investigation of D-e-MAPP-derived Cytotoxicity on Human Prostate Cancer Cells <i>Hüseyin İzgördü, Canan Veyselova Sezer, Emre Çömlekçi, Hatice Mehtap Kutlu</i>	204-212
Impact of the Ceramide Metabolism on Primary Cilia Length and Tumor Metastasis in HNSCC Cells <i>Salih Gencer</i>	213-221
o-Tipi Orc-Binary Jeotermal Güç Santrali Optimizasyonu: EATWOS Analizi <i>Ash Ergenekon Arslan, Merve Şentürk Acar, Oğuz Arslan</i>	222-236
Reactive RED 120 Boyarmaddesinin Silika Esaslı Gözenekli Malzeme Üzerine Absorpsiyon Koşullarının İncelenmesi <i>Veli Şimşek, Zerrin Pat, Kırali Murtezaoğlu</i>	237-246
Yeşil Mercimek (<i>Lens culinaris</i> Medik.) Çeşitlerinde Farklı Priming Uygulamalarının Çimlenme ve Fide Gelişimi Üzerine Etkileri <i>Özge Doğanay Erbaş Köse, Yusuf Murat Kardeş, Murat Karaer, Zeki Mut</i>	247-255

Araştırma Makalesi / Research Article

Ni-Ti Akıllı Alaşım İnce Filmin Sıcaklığa Bağlı X-Ray Kırınımı ile Karakterizasyonu ve Faz Dönüşümü Tespiti

Characterization of NiTi SMA Thin Film by Temperature Dependent X-Ray Diffraction and Identification of Phases

Mehmet Mete Öztürk^{1*}, Bahadır Doğan²

Geliş / Received: 05/04/2019

Revize / Revised: 18/06/2019

Kabul / Accepted: 30/07/2019

Özet- Günümüzün popüler konularından olan ince film akıllı alaşımlar, her geçen yıl ihtiyaç ölçüsünde daha da küçülen mikro elektromekanik sistemlerdir. Bu alaşımlardan NiTi ince film, sahip olduğu termoelastik özellikler sayesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Depolanan bu filmlerin fiziksel özelliklerinin anlaşılabilmesi için birçok karakterizasyon yöntemi mevcuttur. Bu çalışmada silikon altlık üzerine depolanmış Nikel-Titanyum ince filmin faz dönüşümü sıcaklığa bağlı X-Ray kırınımı ile incelenmiştir. İncelenen sıcaklık aralığı -125°C ile 125°C olarak alınmıştır. Stokiyometrik olarak birbirinden farklı iki NiTi örneği (oda sıcaklığında biri austenit diğeri martensit oranları daha yüksek olan) incelenmiş ve her bir filmin faz dönüşüm sıcaklıkları (austenit başlangıç ve bitiş, martensit başlangıç ve bitiş) tespit edilmiştir. Direkt karşılaştırma yöntemi kullanılarak işlem esnasındaki martensit hacim oranı sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Şekil Hafızalı Alaşım, NiTi İnce Film, X-Işınımı Kırınımı

Abstract- Thin film shape memory alloy which is strongly relevant with the fabrication of the micro electro mechanical systems is one of the hot research topic in last decades. Among the investigated shape memory alloys, NiTi is stepping forward by the thermos-elastic features it has. In order to understand their physical properties, several characterization methods have been used by the researchers. In this study, a NiTi thin film that is deposited on a Si substrate is characterized by an X-Ray Diffraction under gradually evolving testing temperatures. The examination is performed between -125°C and 125°C. Two stoichiometrically different samples (at room temperature, one of them is martensite rich and the other is austenite rich) are tested and the phase transformation temperatures are determined (martensite and austenite start and finish temperatures) during the experiments. Furthermore, by using the direct comparison method, the martensite volume fraction is determined with regard to temperature.

Keywords- Shape Memory Alloy, NiTi Thin Film, X-Ray Diffraction

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: ozturkmmete@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-4743-5549>)
Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Ulaştırma Meslek Yüksekokulu, Eskişehir Teknik Üniversitesi, ESKİŞEHİR.

²İletişim: bdogan@ogu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-4648-1375>)
Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR.

I.GİRİŞ

Günümüzde, akıllı alaşımlar (şekil hafızalı alaşımlar) sahip olduğu termoelastik özellik sayesinde sensör ve aktivatör yapımında tercih edilen malzemelerin başında gelmektedir. Bakır, alüminyum, nikel ve titanyum gibi farklı metallere farklı oranlarda alaşımlanması neticesinde elde edilen bu malzemeler ihtiyaç duyulan özelliğe bağlı olarak üretilmektedir. Şekil hafızalı alaşımlarda bahsedilen özellik, şekil hafıza etkisine dayanmakta ve bu da 'termoelastik martensitik transformasyon ile deforme olmuş şeklin düzelmesi' olarak bilinmektedir [1]. Temel olarak katı-katı faz dönüşümüne dayalı olan bu etki beraberinde sıcaklığa bağlı bir dizi metalik özellik (termal iletkenlik, elektrik direnci ve ısı kapasitesi vb.) değişimini de getirmektedir. Yüksek sıcaklık fazı 'austenit' ve düşük sıcaklık fazı 'martensit' arasındaki bu dönüşüm esnasında alaşımların; termal iletkenlikleri, elektrik dirençleri ve ısı kapasitesi değişirken, yerine getirilmesi hedeflenen fonksiyona bağlı olarak bu metalik özellik değişimlerinden yararlanır [2]. Bu benzersiz özelliğe sahip alaşımlar mikro elektromekanik sistemlerde (MEMS) sensör ve aktivatör uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedirler. Bu alaşım tipleri arasında en yaygın olarak tercih edileni Nikel-Titanyum'dur (NiTi) [3]. Bu alaşım tipi, yüksek sıcaklıktaki kübik austenit faz ile düşük sıcaklıktaki monoklinik martensit fazları arasında malzeme özelliklerinde değişim gösterirler. Üretilen NiTi ince filmlerin karakterizasyonu, bu filmlerin termomekanik özelliklerinin tespit edilebilmesi açısından son derece önemlidir [4-6]

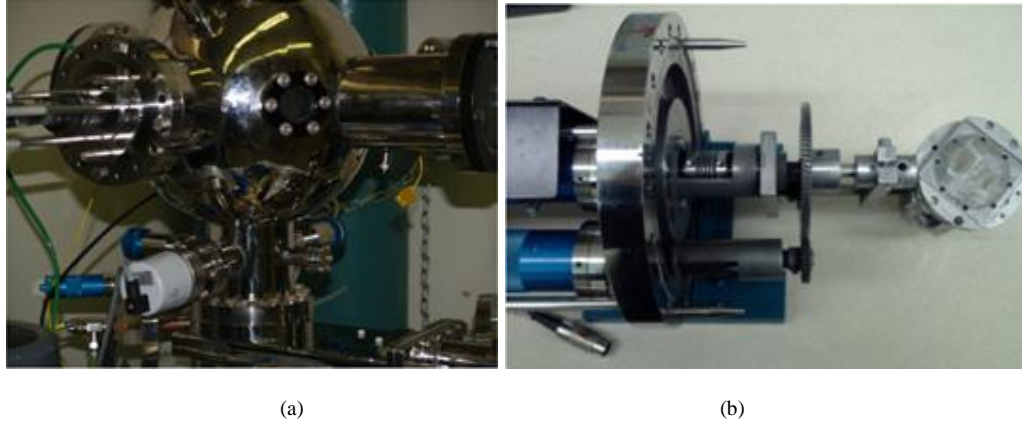
X-Ray kırınımı (XRD), kristalin atomik ve moleküler yapısını ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinmek için kullanılan karakterizasyon yöntemlerinden birisidir. Bu teknik sadece ince filmlerde değil, toz ve geniş ölçekli numuneler içinde kullanılan bir yöntemdir. Teknik esas itibari ile numune üzerine gönderilen X ışını demetinin, numunenin atomik yapısına bağlı olarak farklı açılarda saçılması ve bu kırılmanın gözlenmesi temeline dayanmaktadır. X ışınımı tüpünden gönderilen ışınlar detektör tarafından tespit edilir ve ışınların kırınım deseni oluşturulur. Literatürde, NiTi ince filmlerin yapısal karakterizasyonu bu alaşımı kaplayan araştırmacılar tarafından yaygın olarak incelenmiştir. Fu vd. [7], çalışmalarında farklı depolama koşullarında üretilmiş filmlere X ışınlarının gönderiliş açısını değiştirerek oda sıcaklığında atomik yapıları incelemiştir. Başka bir çalışmada ise ikili depolama tekniği ile depolanan farklı kalınlıklardaki filmler XRD ile analiz edilmiş ve oda sıcaklığında yapılan analizlerde 36° ve 42° aralığında martensit pikleri tespit edilmiştir [8]. Bir diğer çalışmada, farklı sıcaklıklarda tavlama titanyumca zengin NiTi ince filmler oda sıcaklığında X-ışınımı ile karakterize edilmiş, oda sıcaklığında yapılan analizlerde numunelerden birinin austenit diğerinin ise martensit olduğu gözlenmiştir [9]. Amorf yapının aksine depolama sonrası kristal yapının son derece önemli olduğu bu alaşımlarda farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama işleminin etkileri de araştırmacılar tarafından XRD ile incelenmiş, tabakalı olarak depolanan ince filmlerde tavlama işlemi etkisi kristal yapısını XRD ile incelenerek incelenmiştir [10, 11]. Sanjabi vd. [12] ise NiTi ince film depolanması esnasında farklı depolama basınçlarında numuneler üretilmiş ve bu numunelerin tavlama öncesi ve sonrası kristal yapılarını XRD ile incelemiştir. Çalışmada tavlama öncesi filmlerin kristal yapılarının amorf olduğu görülürken, tavlama sonrası oda sıcaklığında yapılan analizlerde 42° ve 62° aralığında pikleri tespit edilmiştir. Submikrometre kalınlıklardaki NiTi ince filmler üzerine yürütülen çalışma da ise, bu dar kalınlık aralığındaki kristal yapı aynı yöntem ile incelenmiş, artık gerilme ve kristal yapı arasındaki ilişki gözlenmiştir. XRD'de tespit edilen fazların, gerilme diyagramında gözlenen faz değişimiyle olan örtüşmesi, çalışma da rapor edilmiştir [13]. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu testler sonucunda elde edilen kırınım profillerine göre depolanan NiTi akıllı alaşımlarının austenit-martensit fazlarından hangisinde olduğu ya da kristal yapısının nasıl olduğu tespit edilebilmiştir. Oda sıcaklığı haricinde X ışınımı testi Makino [14] tarafından mikro aktivatörlerin üretilmesinde kullanılan NiTi filmler için kullanılmış ve çalışmalarında, oda sıcaklığı haricinde 100°C'de testler gerçekleştirmişlerdir. Bu sayede sadece martensit değil austenit fazına dair yapıyı da inceleme fırsatı bulmuşlardır. Çalışmalarında depolanan Nikelce zengin ince filmin oda sıcaklığında martensit fazında iken yüksek sıcaklıkta austenit fazında olduğunu analizde elde edilen pikler yardımıyla tespit etmişlerdir. Daha geniş sıcaklık aralıklarında yapılan XRD analizlerinde ise ağırlıklı olarak bir fazdan diğer faza dönüşüm incelenmiştir. Bu kapsamda ilk rapor edilen çalışmalarda [7], mikro kısaç olarak kullanılan bir MEMS cihazının analizini yapılırken, termal çevrimle faz dönüşüm sıcaklıklarındaki değişimi inceleyen çalışmada [15], bu çevrimlerden bir bölümdeki ısıtma süreci kristalografik olarak not edilmiştir. Koker vd. [12] çalışmalarında, ince filmi kademeli olarak yükseltilmiş analiz sıcaklıklarında incelemiş ve yapısal dönüşümü ısıtma sürecinde rapor etmişlerdir. Oda sıcaklığının dışında farklı sıcaklıklarda kendinden ısıtma ve soğutma platformu olan XRD cihazları ile yapılan az sayıda çalışma literatürde raporlanmış olmakla birlikte, faz dönüşümünü de kapsayacak tam bir ısıtma soğutma çevrimli kristalografik bir analiz bilginiz ölçüsünde literatürde yer almamaktadır.

Bu çalışmada iki farklı numune (biri oda sıcaklığında austenit açısından zengin, diğeri oda sıcaklığında martensit açısından zengin), -125°C ve 125°C sıcaklıkları arasında faz dönüşümlerinin tespiti amacıyla kademeli olarak ısıtılarak ve soğutulularak test edilmiş ve kristal yapılarındaki değişim incelenmiştir. Daha önce konu üzerinde yapılan çalışmalardan farklı olarak, XRD analizinden sadece belli bir durum ya da sıcaklıktaki yapının

incelenmesi amacıyla değil, aynı zamanda faz dönüşümünün gerçekleştiği dönüm sıcaklıklarının tespiti amacıyla da yararlanılmıştır. Bunun neticesinde de faz dönüşüm sıcaklıkları (austenit başlangıç ve bitiş, martensit başlangıç ve bitiş) kristal yapısındaki değişime bağlı olarak tespit edilmiş ve çalışmada rapor edilmiştir. Bunlara ilave olarak direk karşılaştırma yöntemi ile XRD analizi ile elde edilen 2θ piklerinin altında kalan alanlarının karşılaştırılması sonucunda da martensit hacimsel oranının sıcaklığa bağlı değişimi incelenerek, her iki numenin faz dönüşümü detaylı olarak profillenmiştir. Bu çalışmanın amacı, depolanan numunelerin yalnızca kristalografik yapı faz dönüşüm sıcaklıklarını tespit etmek değil, ilave olarak, akıllı alaşımların üretiminde ve sahip oldukları termoelastik özelliklerin değişiminde önemli bir yere sahip olan atomik yüzdelerin sıcaklıklara ve faz oranına etkisini de gözlemleyebilmektir.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmada kullanılan numuneler, ultra yüksek vakumlu DC magnetron saçtırma tekniği ile 200 nm Nitrit kaplanmış silikon alt taşlar üzerinde ikili depolama ile üretilmişlerdir. Kullanılan depolama sistemi örneği Şekil 1 ile gösterilmiştir. Depolama atmosferi olarak Argon gazı kullanılmış ve depolama öncesi vakum için 4×10^{-6} Torr basınca kadar inilmiştir (Tablo 1). Depolama esnasında ise Argon gazı ilavesi ile oluşturulan atmosferin, depolama basıncı 2.4 mTorr olarak tercih edilmiştir. Depolama için NiTi ve Ti hedeflerinden sırasıyla 300 W ve 125 W olmak üzere aynı anda saçtırma yapılmıştır. Depolama sonunda 1 µm mertebesi kalınlığındaki amorf NiTi ince filmler elde edilmiş ve bu amorf filmler kristalleşme için 450°C’de 30 dakika tavlantı yapılmıştır.



Şekil 1. (a) Saçtırma depolama sistemi ve (b) altlık tutucusu

Tablo 1. İnce film depolama parametreleri

<i>SAÇTIRMA</i>		
Hedef	Ti	NiTi
Hedef Kompozisyon (%)	99.97	50/50
Güç (W)	125	300
Basınç (mbar)	4×10^{-6} Torr	
Argon basıncı (mbar)	2.4 mTorr	
<i>TAVLAMA</i>		
Tavlama sıcaklığı (°C)	450	
Süre (h)	0,5	
Atmosfer	Argon	
Basınç	$< 5.0 \times 10^{-5}$ mbar	
Soğutma	Depolama	

Çalışmada belirlenen sıcaklık aralığında gerçekleştirilen X-Ray Kırınım analizi ile sadece yapısal dönüşüm ve buna bağlı faz dönüşümünün eşik sıcaklıkları tespit edilmekle kalmamış, bu analiz esnasında toplanan verilerden, akıllı alaşımların diğer bir önemli parametresi olan hacim oran değişiminin belirlenmesinde de yararlanılmıştır. III-B bölümünde sonuçları detaylı olarak paylaşılan bu analizde direkt karşılaştırma

yönteminden yararlanılmıştır [16]. Kırınım yoğunluklarının oranlanmasına bağlı olarak yapılan kıyaslamada R faktörü ve hacim konsantrasyon c parametrelerine bağlı olan eşitlikler aşağıda sunulmuştur.

$$\frac{I_A}{I_M} = \frac{R_A c_A}{R_M c_M}$$

A alt indisi, 'Austenit' fazını temsil ederken M alt indisi 'Martensit' fazını göstermektedirler.

$$R = \left(\frac{1}{v^2}\right) |F^2| p L_p e^{-2M}$$

Burada,

I : Kırınım yoğunluğu

v : Birim hücrenin hacmi,

F : Yapısal faktör

p : Çarpım faktörü

L_p : Lorentz faktörü $\left(\frac{1+\cos^2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\right)$

e^{-2M} : Sıcaklık faktörü

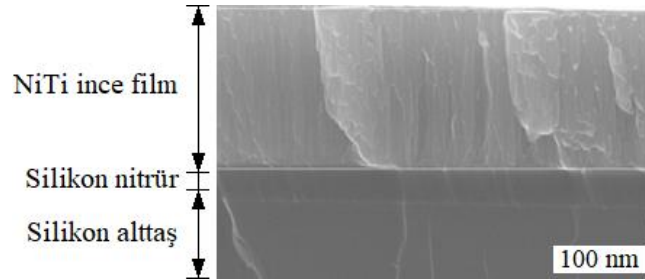
Faz yoğunluklarının toplamı '1' olacağından, ilgili bölümde gösterilen grafiklerde bu iki yoğunluk arası değişim '0' ve '1' arasında gerçekleşmektedir.

$$c_A + c_M = 1$$

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Malzemelerin Mikro-yapısal Özellikleri

Elde edilen ince filmlerin kesitleri ve bileşim oranları sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopla (EDS) incelenmiştir. Kesit incelemesi sonucunda ince filmin kalınlığı Silikon Nitrür kaplama da dâhil olmak üzere tespit edilmiş ve Şekil 2 ve Şekil 3'te gösterilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda Numune-1 ve Numune-2'nin kalınlıkları sırasıyla 0.909 μm ve 0.891 μm olarak ölçülmüş, bunların yanında Silikon Nitrür tabakalarının kalınlıkları 0.2 μm olarak belirlenmiştir. Numunelerin bileşimleri ise EDS ile incelenmiş ve 200 s sayım gibi makul bir ölçüm istatistiği ile tespit edilmiştir. Tablo 2 ve Tablo 3'te özetlendiği gibi, NiTi ince film numunelerinin bileşenleri sırasıyla, Ti: 51.02 at%, Ni: 48.98 at% ve Ti: 51.28 at%, Ni: 48.72 at% olarak bulunmuştur.

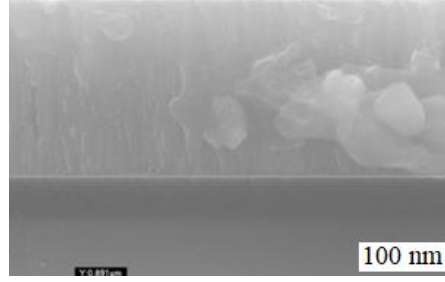


Şekil 2. Oda sıcaklığında Numune-1'in kesit görüntüsü

Tablo 2. Numune-1'in oda sıcaklığında EDAX analiz sonucu

Element	C	N	O	Al	Si	Ti	Ni
At %	8.11	0.95	4.73	1.9	1.07	42.46	40.77

Atomik Yüzde: Ti %51.02, Ni %48.98



Şekil 3. Oda sıcaklığında Numune-2'nin kesit görüntüsü

Tablo 3. Numune-2'nin oda sıcaklığında EDAX analiz sonucu

Element	C	N	O	Al	Si	Ti	Ni
At %	13.5	0.78	4.11	0.63	0.34	41.35	39.29

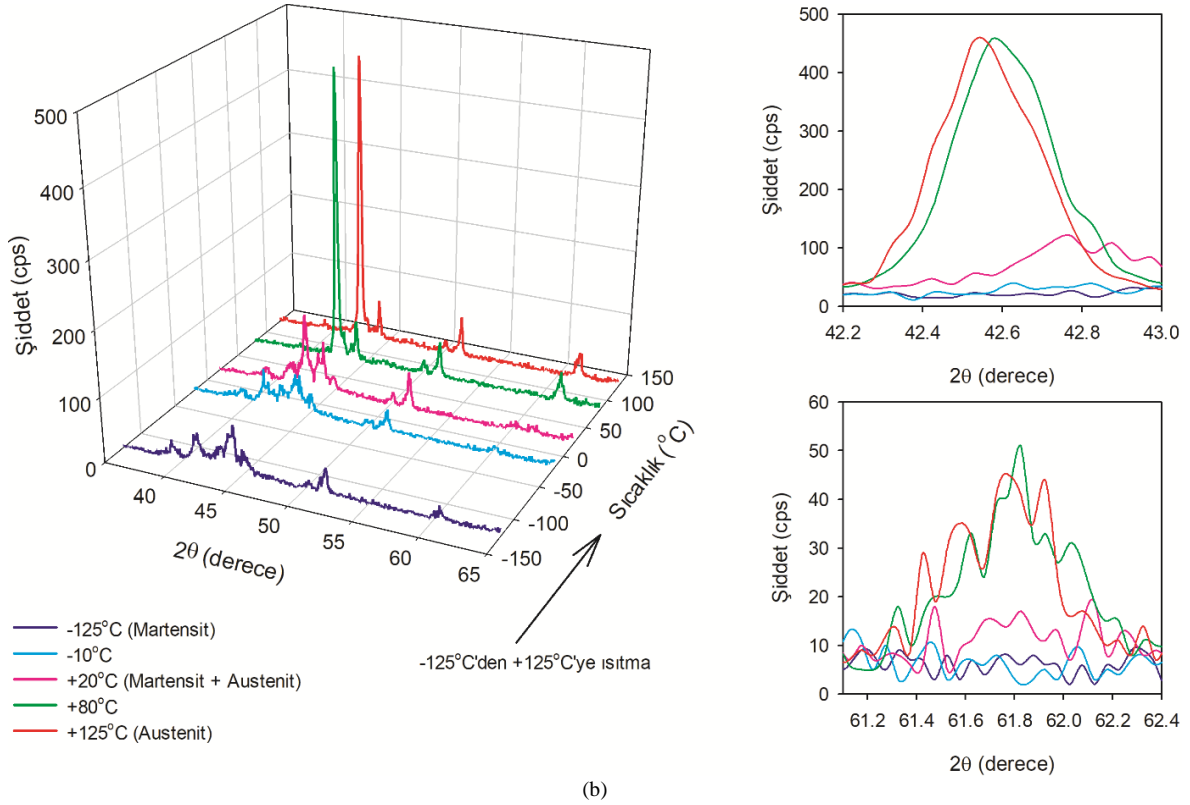
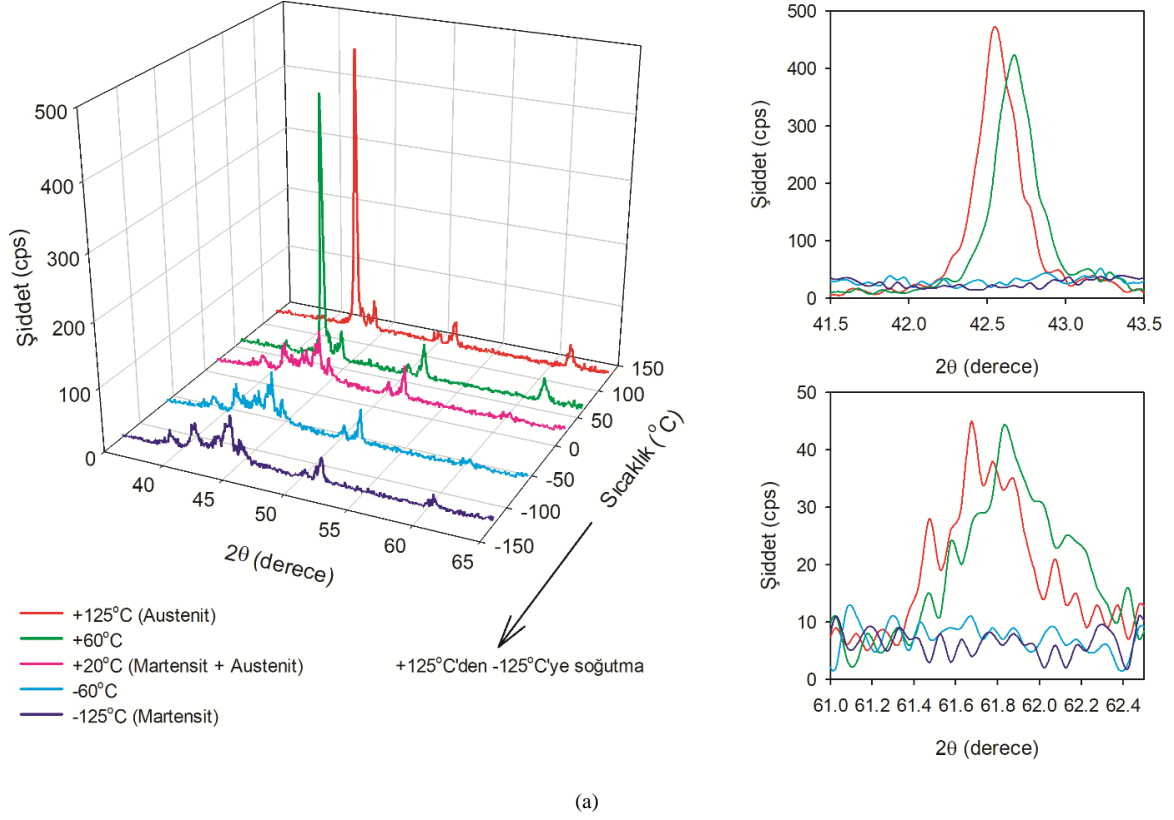
Atomik Yüzde: Ti %51.28, Ni %48.72

Kristal yapısını ve faz dönüşümünü tespit edebilmek için farklı sıcaklıklarda bir dizi X Işını Kırınım testi yapılmıştır. Bunlar Philips PW1830 Multi-Purpose Diffractometer (Panalytical, Almelo, The Netherlands) Test cihazı ile Bragg-Bretano geometrisinde 0.5° 'lik diverjansla ve kırınım açıklığı ve 0.2 mm 'lik ışınım toplama açıklığından $0.025^\circ/\text{sec}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Veri toplama esnasında, arka plan gürültüleri ışın kırınım monokromatörü ile azaltılmıştır. Anton-Parr TTK-450 sıcak/soğuk tablası (Anton Parr GmbH, Graz, Austria) kullanılarak, numuneler $-125 \pm 2.5^\circ\text{C}$ ve $125 \pm 2.5^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında test ünitesinde analiz edilmiştir. Numuneler sıcak tabla üzerine jelatinimsi grafit ile sabitlenmiştir. Verilerin toplanması esnasında yükseklik ayarlanması ve pik noktaların sıcaklık ölçümlerine olan bağlılığı dikkate alınmıştır. Bileşimin tespiti esnasında pik noktaların belirlenmesi için arka planda yapılan işlem, pikin düşük açılı tarafından lineer bir ekstrapolasyon kullanılarak ve emme katsayılarının kompozisyon ile lineer olarak değiştiği kabul edilerek tespit edilmiştir.

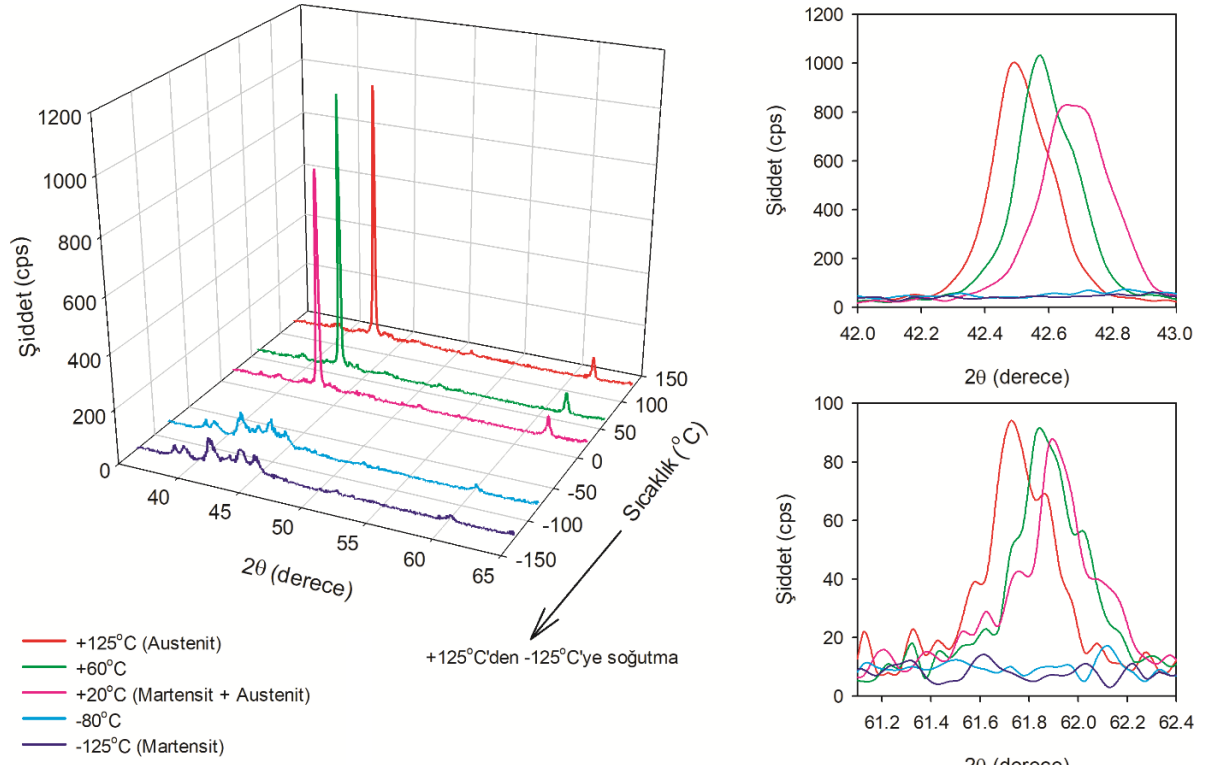
B. X Işını Kırınımı Analizi

Bu çalışmada faz dönüşümünün tespiti, temel olarak literatürde XRD analizlerinde yer alan akıllı alaşım ince filmler için rapor edilmiş olan pik açıların takibinden ve bu verilerin analizinden oluşmaktadır. Çalışmalarda yer alan XRD analizlerinde, belirtilen faz açıları martensit için 39.1° , 41.3° , 44.05° ve 60.2° iken austenit faz için, 42.7° ve 60° 'lerdir [12]. Çalışma kapsamında dönüşüm sıcaklıklarının tespiti, bu açıların hassas biçimde incelenmesi ile belirlenmiştir. İlk olarak, ortam sıcaklığında austenit oranı fazla olan numune 125°C sıcaklıktan başlayarak kademeli olarak soğutulmuş ve belirtilen açıları incelenmeye alınmıştır (Şekil 4.a). Belirtilen başlangıç sıcaklığında austenit faza ait 42.7° ve 62° de pikler grafikte açıkça görülmektedir. Bu bağlamda soğutma süreci ile birlikte öncelikle belirtilen noktadaki piklerin şiddeti azalmaya akabinde martensit fazına ait pikler belirginleşmeye başlamıştır. Bu faza ait ilk veriler, 60°C sıcaklıkta görülmüştür. Bu sıcaklıkta 39.1° de martensit fazına ait pik ortaya çıkmış ve bu sıcaklık martensit başlangıç sıcaklığı olarak not edilmiştir ($M_s=60^\circ\text{C}$). Soğutmanın devamında ortam sıcaklığına gelindiğinde bu pik daha belirgin olmakla beraber diğer açılardaki pikler (41.3° ve 44.05°) taramada hem görünmeye hem de belirginleşmeye başlamaktadır. Bu esnada austenit fazına ait pikler belirgin şekilde sönümlenmekte ve soğutma işleminin devamında ya da diğer bir ifade ile düşük sıcaklıklarda tamamen kaybolmaktadır. Bu trendin sonunda -60°C 'de austenit fazı piklerinin (42.7° ve 62°) tamamen yok olduğu martensit fazına ait son pik açısının da (60.2°) belirginleştiği sıcaklık olarak tespit edilmiş ve numunenin martensit bitiş sıcaklığı ($M_f=-60^\circ\text{C}$) olarak kaydedilmiştir. Benzer bir analiz Şekil 4.b'de austenit fazının dönüşümünü incelemek üzere gerçekleştirilmiştir. Bu sefer, -125°C den başlayarak ısıtılan 1 numaralı numunenin sıcaklığa bağlı dönüşümü detaylı olarak XRD yardımıyla gözlenmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere ısıtma esnasında martensit fazına ait pikler (39.1° , 41.3° , 44.05° ve 60.2°) artan sıcaklıkla birlikte sönümlenmeye başlamaktadır. Soğutma işleminde en son ortaya çıkan 60.2° 'deki pik, -10°C ye gelindiğinde ilk kaybolan pik olarak tespit ediliyor, yine bu sıcaklıkta 42.7° de austenit fazına ait pikin ortaya çıkışı da bu fazın başlangıç sıcaklığı olarak kaydedilmiştir ($A_s=-10^\circ\text{C}$). Isıtma işleminin devamı ile birlikte, martensit fazına ait kalan pikler de (39.1° , 41.3° ve 44.05°) sönümlenirken, sıcaklığın 80°C olduğu testte, bu piklerin tümünün kaybolduğu ve analizde sadece austenit faz piklerinin olduğu tespit edilmiştir. Yine bu faza ait olan 62° 'deki pik de bu sıcaklıktaki testte ortaya çıkmış ve bu nedenlerle, test sıcaklığı 1. numunenin austenit bitiş sıcaklığı olarak kaydedilmiştir ($A_f=80^\circ\text{C}$).

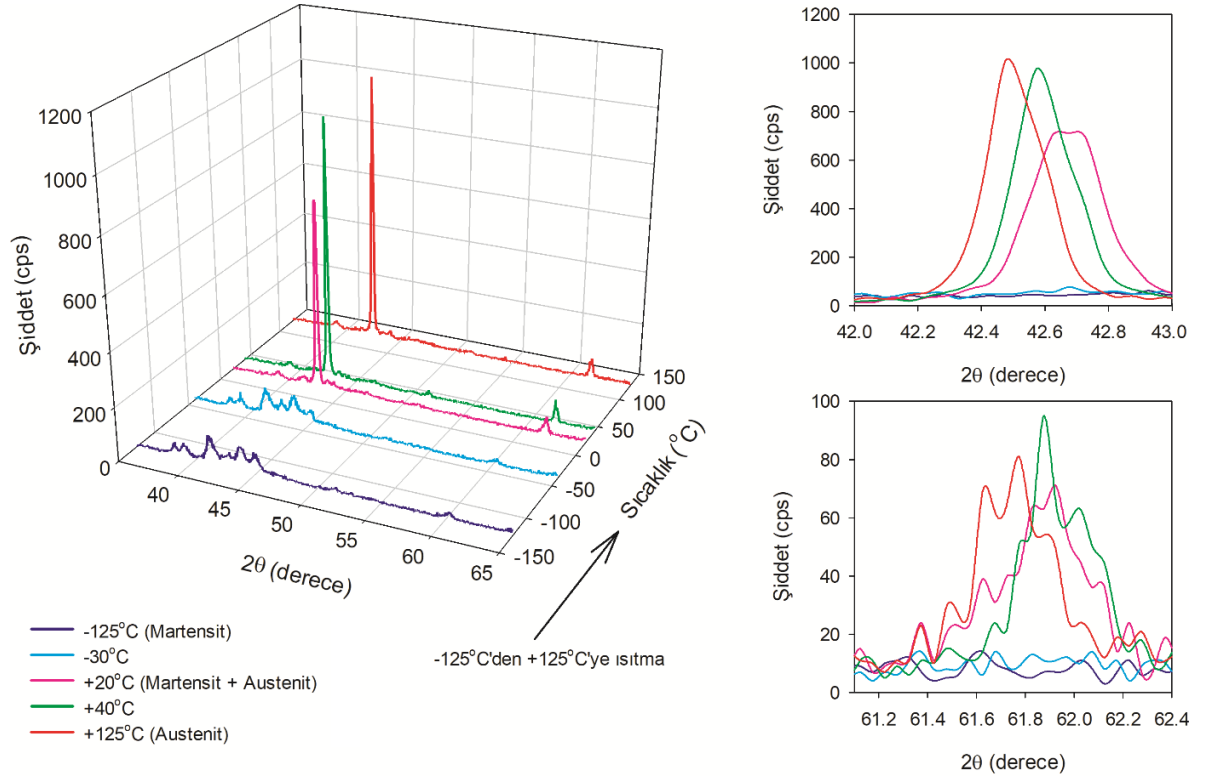
Çalışmada incelenen 2. numune de -125°C ve 125°C sıcaklıkları arasında ısıtma-soğutma çevriminde XRD analizi ile kristalografik olarak incelenmiştir (Şekil 5). Numune ilk olarak 125°C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve kademeli olarak soğutulmuş olarak faz dönüşümü kaydedilmiştir (Şekil 5a). Tamamen austenit fazındaki numunede test sıcaklığının düşürülmesi ile birlikte martensit fazı oluşumu gözlenmeye başlanmıştır. Bir önceki numuneye kıyasla daha geç gözlenmeye başlayan bu dönüşüm, oda sıcaklığında (20°C) ilk faz piklerini ortaya çıkarmıştır. Martensit fazı piklerinden 39.1° 'nin gözlemlendiği bu sıcaklık martensit başlangıç sıcaklığı ($M_s=20^{\circ}\text{C}$) olarak tespit edilmiştir. Soğutma işleminin devamında martensit fazına ait pikler, daha düşük test sıcaklıklarında belirginleşmeye başlarken, tersi yönde, austenit fazına ait pikler özellikle de 42.7° 'deki pik sıcaklık düşüşü ile birlikte önce şiddetini yitirmekte sonra da tamamen kaybolmaktadır. Martensit fazına ait tüm piklerin görüldüğü ve bunun yanında austenit fazı piklerinin tamamen ortadan kalktığı sıcaklık -80°C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta martensit bitiş sıcaklığı ($M_f = -80^{\circ}\text{C}$) olarak kaydedilmiştir. Daha da düşen test sıcaklıklarında bu faza ait piklerin şiddeti artmış ve -125°C 'de soğutmaya ait olan test sonlandırılmıştır. -125°C 'ye ulaşıldıktan sonra diğer faz dönüşümüne ait sıcaklıklar ve kristal yapı dönüşümü test sıcaklığının kademeli olarak yükseltilmesi ile analiz edilmiştir (Şekil 5b). Artan XRD test sıcaklığı ile birlikte martensit faz piklerinin önce şiddeti azalmış sonrasında ise yavaş yavaş sönümlenmeye başlamışlardır. Artan sıcaklıklarda yapılan testlerde austenit fazına ait ilk pik -30°C 'de 42.7° 'lik açıda gözlenmiştir ki bu sıcaklık austenit başlangıç sıcaklığı ($A_s = -30^{\circ}\text{C}$) olarak kaydedilmiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte bu açıdaki pikin şiddeti artmaya devam ederken martensit fazının göstergesi durumundaki piklerin şiddetinde azalma hatta sönümlenme gözlenmeye başlanmıştır. Bu dönüşüm 40°C sıcaklıktaki testlerde tamamlanmış ve bu sıcaklıkta yapılan testlerde tüm martensit faz pikleri (39.1° , 41.3° , 44.05° ve 60.2°) kaybolurken, austenit fazına ait 62° 'deki pik de belirginleşmiştir. Bu nedenle, bu sıcaklık bu numune için austenit bitiş sıcaklığı ($A_f = 40^{\circ}\text{C}$) olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda yapılan XRD testlerinde belirtilen piklerin şiddetleri artarken austenit fazı daha belirgin hale gelmiş ve test 125°C sıcaklığa ulaşılması ile sonlandırılmıştır.



Şekil 4. Numune-1 için ışın şiddet profili (a) soğutma ve (b) ısıtma



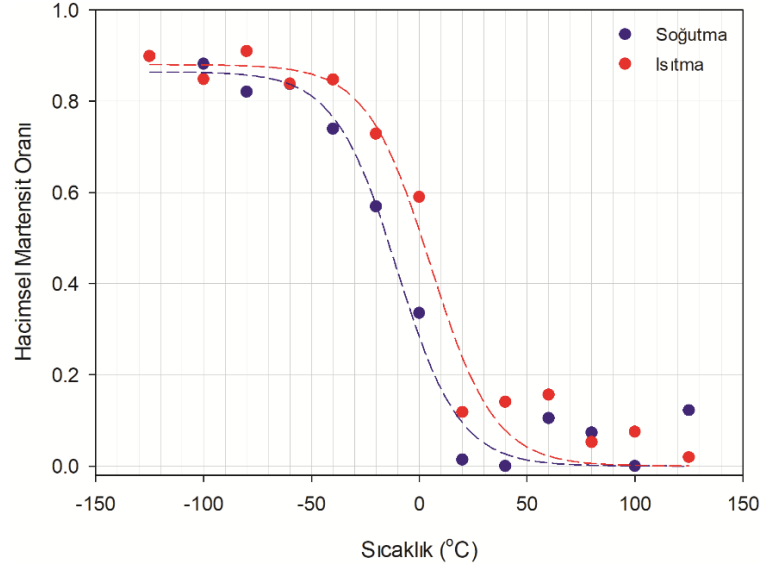
(a)



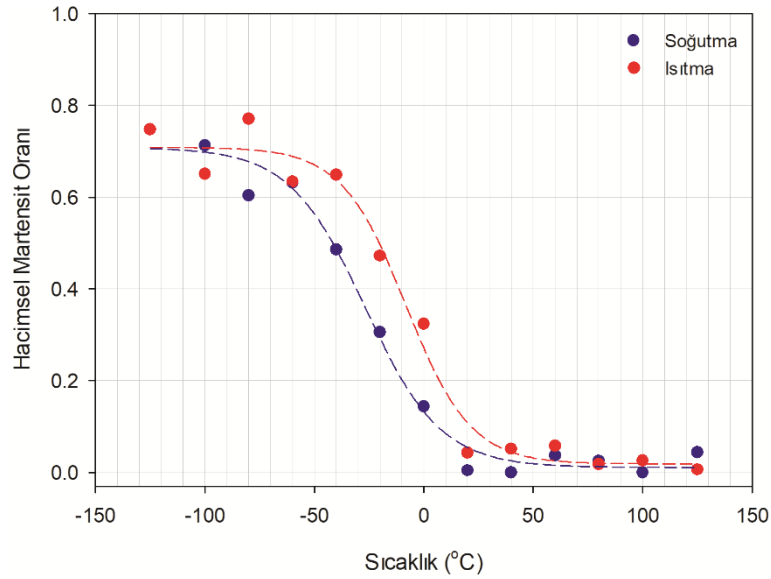
(b)

Şekil 5. Numune-2 için ışın şiddet profili (a) soğutma ve (b) ısıtma

Kendinden ısıtma ve soğutma platformu olan XRD ile yapılan testler neticesinde numunelerin austenit ve martensit faz dönüşüm sıcaklıkları tespit edilmiştir. Bunun yanında XRD analizlerinden elde edilen veriler ışığında, numunelerin martensit hacim oranları da tespit edilebilmiştir. Şekil 6 ve Şekil 7’de, numunelerin martensit hacim oranının değişimi sıcaklığa bağlı olarak gösterilmektedir. Bu karşılaştırma ya da oranlama yapılırken, literatürde sıklıkla faydalanılan üç yöntemden birisi olan ve saf örneğe ihtiyaç duymayan ‘direkt karşılaştırma yöntemi’ uygulanmış ve her iki fazın birer açısındaki pik verileri dikkate alınarak (incelenen numunelerde farklı fazlara ait iki ayrı pik şiddetindeki değişim) analiz gerçekleştirilmiştir [16].



Şekil 6. Numune-1 için martensit hacim oranı değişimi



Şekil 7. Numune-2 için martensit hacim oranı değişimi

Yapılan analizler, aynı koşullarda aynı cihazla ve aynı gürültü düzeyinde incelendiğinden, düz zeminde bulunan 60° ve 62° deki pikler (iki ayrı faza ait iki ayrı pik) doğrudan karşılaştırma metoduna en uygun şiddet değerlerine sahiptirler. Testlerin gerçekleştirildiği sıcaklıkların bütününde bu piklerin değişimi takip edilerek hacimsel faz oranı çıkarılmış ve beklenen değişime yakın değişim eğrilerinin elde edildiği tespit edilmiştir. Analizler sonucunda martensit değişimini gözlemlemek esas olduğundan, diyagramlarda martensit oranı 1, austenit oranı 0 olarak gösterilmiştir. Her iki numunede de ısıtma-soğutma çevrimlerinin, ısıtma ayağında sıcaklık arttıkça martensit oranının azalarak 0’a yaklaştığını gözlenirken, soğutma ayağında sıcaklığın düşüştükçe bu oranın

1'e yaklaştığı gözlenmiştir. Sigmoid olarak gözlenen ve çizilen değişimi (Şekil 6 ve Şekil 7), ısıtma ve soğutma çevriminin bütünü dikkate alınarak aktarılmış ve her iki durumdaki faz dönüşümleri de üzerine işaretlenmiştir.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, iki NiTi ince film örneğinin (biris oda sıcaklığında austenit oranı yüksek diğeri ise martensit oranı yüksek) faz dönüşümünün kristalografileri temel alınarak sıcaklığa bağlı analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için kendinden ısıtma ve soğutma ünitesine sahip olan bir XRD test cihazı kullanılmış ve sonuçlar raporlanmıştır. Numuneler, XRD ünitesinde, -125°C ve 125°C sıcaklıkları arasında incelenmiş, bu aralıktaki dönüşümler dikkatle gözlenerek (fazlara ait olan pik açılardaki değişim incelenmek suretiyle) faz başlangıç ve bitiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Buna göre incelenen ilk numunenin faz dönüşüm sıcaklıkları: $A_s = -10^\circ\text{C}$, $A_f = 80^\circ\text{C}$, $M_s = 60^\circ\text{C}$, $M_f = -60^\circ\text{C}$. Öte yandan, ikinci numunenin faz dönüşüm sıcaklıkları: $A_s = -30^\circ\text{C}$, $A_f = 40^\circ\text{C}$, $M_s = 20^\circ\text{C}$, $M_f = -80^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan ince film numunelerin atomik yüzdeleri sırasıyla, 1. Numune: Ti: 51.02 at%, Ni: 48.98 at% ve 2. Numune: Ti: 51.28 at%, Ni: 48.72 at% olarak tespit edilmiştir. İncelenen numunelerdeki, Nikel ve Titanyumun atomik yüzdeleri arasındaki değişim, %2 bile olmamasına rağmen bu ufak mertebedeki değişimin filmlerin faz dönüşümünü ve bunun için gerekli sıcaklıkları ne kadar etkilediği yapılan analizlerde kristalografik olarak belirlenebilmiştir. İncelenen numunelerden titanyumca zengin olan numunenin, düşük sıcaklık fazı martensite geçişi 40°C daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebilirken, yine aynı fazın kristal yapısının tamamlanması diğer numuneye göre 20 °C daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Benzer biçimde nikelce zengin numunenin yüksek sıcaklık fazına geçişi de diğer numuneye göre yaklaşık 20 °C daha yüksek bir sıcaklıkta başlarken, austenit fazın tamamlanması da 40°C daha yüksek bir sıcaklıkta olabilmektedir. İlave olarak faz oranının ölçümü martensit hacim oranı yardımı ile de incelenmiştir. Her iki numunede de sigmoid bir dönüşüm gösteren bu oran esas ölçümlenmek istenen martensit hacmi 1 ile austenit hacim 0 arasında sıcaklık değişimine bağlı olarak çizilmiştir. Her iki numune içinde martensit oranı ısıtma soğutma çevriminin ısıtma tarafında artan sıcaklıkla azalır ve beklendiği gibi 0'a yaklaşırken, soğutma tarafında azalan sıcaklık değerleri ile 1'e doğru yaklaşmaktadır. Çalışma sonunda, tipik olarak belirli sıcaklıklardaki kristalografik yapının tespitinde yararlanılan bir karakterizasyon yöntemi, mevcut çalışmalardan daha farklı olarak, yalnızca malzemenin atomik diziliminin tespitinde değil aynı zamanda bu dizilimin hangi sıcaklıklarda nasıl değiştiğini detaylı olarak inceleme ve tespit edebilme olanağı sunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Miyazaki, S. & A. Ishida. (1999). Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films. *Materials Science and Engineering: A*, 273-275, 106-133.
- [2] Fu, Y., H. Du, W. Huang, S. Zhang & M. Hu. (2004). TiNi-based thin films in MEMS applications: a review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 112(2-3), 395-408.
- [3] Kahn, H., M.A. Huff & A.H. Heuer. (1998). The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 8(3), 213-221.
- [4] Çakmak, Ö. & M. Kaya. (2017). Akıllı Malzeme Şekil Hafızalı Alaşımların Termodinamiği. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(2), 541-555.
- [5] Kaya, M. (2008). *Toz metalurjisi ile üretilen NiTi şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [6] Kaya, M., Ö. Çakmak, T.Y. Saygılı & K.C. Atlı. (2016). Şekil hafızalı alaşımlarda martensitik faz dönüşümü ve şekil hafıza mekanizması. *Selçuk Teknik Dergisi*, 15(3).
- [7] Fu, Y., W. Huang, H. Du, X. Huang, J. Tan & X. Gao. (2001). Characterization of TiNi shape-memory alloy thin films for MEMS applications. *Surface and Coatings Technology*, 145(1-3), 107-112.
- [8] Shih, C.L., B.K. Lai, H. Kahn, S.M. Phillips & A.H. Heuer. (2001). A robust co-sputtering fabrication procedure for TiNi shape memory alloys for MEMS. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 10(1), 69-79.
- [9] Liu, Y.S., D. Xu, B.H. Jiang, Z.Y. Yuan & P.V. Houtte. (2005). The effect of crystallizing procedure on microstructure and characteristics of sputter-deposited TiNi shape memory thin films. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(3), 575-579.

- [10] Mohri, M., M. Nili-Ahmadabadi & V.S.K. Chakravadhanula. (2015). Crystallization study of amorphous sputtered NiTi bi-layer thin film. *Materials Characterization*, 103, 75-80.
- [11] Tillmann, W. & S. Momeni. (2015). In-situ annealing of NiTi thin films at different temperatures. *Sensors and Actuators A: Physical*, 221, 9-14.
- [12] Sanjabi, S., M. Naderi, H.Z. Bidaki & S.K. Sadrnezhad. (2009). Characterization of Sputtered NiTi Shape Memory Alloy Thin Films. *Scientia Iranica - International Journal of Science and Technology*, 16(3), 248-252.
- [13] Hou, H., R.F. Hamilton & M.W. Horn. (2016). Narrow thermal hysteresis of NiTi shape memory alloy thin films with submicrometer thickness. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 34(5).
- [14] Makino, E., M. Uenoyama & T. Shibata. (1998). Flash evaporation of TiNi shape memory thin film for microactuators. *Sensors and Actuators A: Physical*, 71(3), 187-192.
- [15] Koker, M.K.A., J. Schaab, N. Zotov & E.J. Mittemeijer. (2013). X-ray diffraction study of the reverse martensitic transformation in NiTi shape memory thin films. *Thin Solid Films*, 545, 71-80.
- [16] Cullity, B.D. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction, Second ed.* Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, MA, 102.

Araştırma Makalesi / Research Article

Ti(II) Oksit Nanoparçacık Yüklenmiş GMA-co-EGDMA Mikroküreler: Tekstil Boyalarının Sulu Ortamdan Fotokatalitik Giderimi

Ti (II) Oxide Nanoparticle Loaded GMA-co-EGDMA Microspheres: Photocatalytic Removal of Textile Dyes from Aqueous Medium

Mustafa Oğuzhan Çağlayan ^{1*}

Geliş / Received: 01/05/2019

Revize / Revised: 27/08/2019

Kabul / Accepted: 29/08/2019

Öz- Atık suların arıtılmasında, özellikle tekstil boyalarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında, fotokatalitik teknikler birçok avantaja sahiptir. Bu çalışmada, fotokatalitik aktiviteyi en yüksek seviyeye çıkarmak için, nanoparçacık Ti (II) oksit (~10 nm) ve hidrojel polimer esaslı heterojen katalizörler üretilmiştir. Elde edilen foto-katalitik malzemenin performansı, sulu ortamlardan reaktif tekstil boyalarının giderilmesi işleminde değerlendirilmiştir. Düşük miktarlarda bile çevre ve insan sağlığına etkisi olan reaktif tekstil boyaları arasından model olarak seçilen alizarin kırmızısı S, Kongo kırmızısı, metilen turuncusu ve asit mavisi için Ti(II) oksit nanoparçacıklar doğrudan kullanıldığında (20 ppm boya, 10 ppm katalizör, 60 dakika ve 25°C'ta) %92.5'a varan bozunma elde edilirken, mikrokürelere yüklenmiş nanoparçacıklar ile %71.2 bozunma elde edilmiştir. Ancak, katalizörün ortamdan alınması dikkate alındığında, belirtilen performans azalması önemli değildir. Reaksiyon ortamının ölçeklendirilmesi ile yüksek giderim performansı elde edilebilir.

Anahtar Kelimeler- Heterojen Fotokatalizörler, Polimer Esaslı Taşıyıcı, Nanoparçacık, İmmobilizasyon, Tekstil Boyası Artıma

Abstract- It is known that photocatalytic techniques have advantages over other conventional treatment techniques. In this study, nanoparticle Ti (II) oxide (~ 10 nm) and hydrogel polymer based heterogeneous catalysts were produced to maximize photo-catalytic activity. The performance of the obtained photocatalytic material was evaluated in the process of removing reactive textile dyes from aqueous media. When the Ti (II) oxide nanoparticles were used directly for representative reactive textile dyes, alizarin red S, Congo red, methylene orange and acid blue (20 ppm dye, 10 ppm catalyst, 60 minutes and 25 ° C) which are extremely hazardous for human and environmental health even at low concentrations, up to 92.5% decomposition was achieved, while 71.2% decomposition was obtained with Ti (II) oxide nanoparticle embedded microparticles. However, given the advantages of removing the catalyst, the indicated performance reduction is not critical. By scaling the reaction conditions, high removal performance can be achieved.

Keywords- Heterogeneous Photocatalyst, Polymer Based Carriers, Nanoparticle, Immobilization, Textile Dye Treatment

^{1*} Sorumlu yazar iletişim: oguzhan.caglayan@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-7265-1094>)
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Bilecik

I. GİRİŞ

Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan sıvı atıklar alıcı ortamlarda ani ve ciddi zararlara neden olmaktadır [1]. Boya içeren deşarjlar ise mikroorganizmalar, hayvanlar ve insanlar açısından zararlıdır [2]. Dünya boya üretiminin %1 ila %20'si arasında bir miktarın, boyama işlemi sırasında tekstil atığı olarak çevreye salındığı düşünülmektedir [3]. Bu atık sular ayrıca, buldukları ortamda meydana gelen oksidasyon ve hidroliz gibi reaksiyonlar nedeniyle tehlikeli ara ve yan ürünlerin de kaynağıdır [4].

Geleneksel fiziksel teknikler (örneğin aktif karbon üzerine adsorpsiyon, ultrafiltrasyon, ters ozmos, kimyasal ajanlar kullanarak koagülasyon, sentetik adsorplayıcı reçineler üzerine adsorpsiyon vb.) boya türü kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [5]. Ancak bu yöntemler bir fazdan diğerine kirleticinin aktarılmasını sağlar ve bu nedenle de ikincil kirliliğe neden olur. Bu ikinci faza aktarma durumu da katı atıkların temizlenmesi ve adsorplayıcı maddelerin de geri kazanılması zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır.

Ti(II) oksit, fotokatalizör teknolojisinde ilgi çeken bir malzemedir. Ti(II) oksit, 300 nm ila 390 nm arasındaki foton enerjisinde en aktif katalizördür ve CdS veya GaP gibi fotokatalizörler toksik ürünlere bozunurlarken Ti(II) oksit birçok katalitik döngü sırasında hala stabildir [6]. Ti(II) oksit, ayrıca kimyasal ve ısı kararlılığı veya kimyasal olarak bozunmaya karşı mukavemeti ve güçlü mekanik özellikleri dolayısıyla da fotokatalitik su arıtımında tercih edilmektedir. Belirtilen özellikleri karşılayan Ti(II) oksit fotokatalizör halen bir dizi teknik sorun ile karşı karşıyadır. Bu sorunlardan birisi bir endüstriyel proseste kullanım sırasında yarı iletken Ti(II) oksit katalizörün, su arıtımının ardından ortamdaki ayrıştırılmasıdır. Ti(II) oksit parçacıkların küçük olması ve yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle aglomerasyona olan yatkınlığı da önemlidir. Bu tür bir aglomerasyon, partikül boyutunun sürekliliğinin sağlanmasında ve etkin yüzey alanının sürekli kullanılabilmesinin sağlanmasında oldukça önemlidir.

Fiziksel ve kimyasal özellik açısından Ti(II) oksit nanoparçacıklar yüksek fotokatalitik özellik gösterse de bu malzemelerin partikül boyutu ve morfolojisi büyük ölçekli su arıtımı için sorun ortaya çıkarmaktadır. Örneğin katalizörün büyük inert bir taban malzemeye bağlanması, hem aktif katalizör site miktarını azaltır hem de aynı zamanda da kütle transfer sınırlamalarını artırır. Ancak fotokatalizörün çamur formunda uygulanması, katalizörün ayrılması için ayrı bir sürecin uygulanmasına neden olur. Ti(II) oksit nanoparçacıklar için destek malzemelerinden birisi gözenekli yapısı nedeniyle doğal killerdir. Literatürde birçok farklı kil destek malzemesi kullanılmıştır: bentonit [7], sepiolit [8], montmorillonit [9], zeolit [10] ve kaolinit [11]. Günümüzde ise Ti(II) oksit/alumina kompozit membranlar doğrudan fotokatalitik membran olarak kullanılmaktadır [12]. Ti(II) oksit'nin bağlandığı destek malzemesine bir diğer örnek ise polimerlerdir [13]. Ancak düşük fotokatalitik aktivite, membranın yapısal olarak bozulması ve zaman ile membranda biriktirilmiş olan Ti(II) oksidin azalması gibi sorunlar ile karşılaşmıştır.

Ti(II) oksit malzemelerin fotokatalitik aktivitesinin artırılması yönünde uygulanan temel yaklaşım ise, fotokatalizörün modifiye edilmesi ve fotokatalizöre fotonik aktivasyonu iyileştirecek veya dalga boyunu kaydıracak başka elementlerin veya yapıların ilave edilmesidir. Ti(II) oksit nanoparçacıkların foto cevap aralığını genişletmek için karbon nanotüpler ile kompozit fotokatalizörlerin geliştirilmesi [14], boya şeklinde hassasiyet artırıcılar [15], soy metal veya metal iyonunun yapıya eklenmesi [16], geçiş metallerinin yapıya eklenmesi [17] gibi malzeme mühendisliği yaklaşımları uygulanmıştır. Literatürde genellikle karşılaşılan destek malzemesi cam [18], aktif karbon [19], silika jel [20] ve polimerik malzemelerdir [21]. Ponza taşı, selüloz, paslanmaz çelik, alümina killer, kuartz kumu, zeolitler, monolitler ve fiberler gibi daha az karşılaşılan destek malzemeleri de Ti(II) oksit immobilizasyonu için kullanılmıştır [22]. Silika jeller ve silika-titanyum oksit karışımları, sulu sistemlerde fotokatalizörün, fotokatalitik reaksiyonunun ardından ayrılmasını kolaylaştırmak için fotokatalizör destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Silika destek malzemelerinin gözenekli yapısı, fotokatalitik aktiviteyi ve Ti(II) oksitin performansını artırmaktadır. Silika jeller yüksek yüzey alanı, yüksek ısı kararlılık ve yüksek oranda sedimentasyon yeteneği sağlamaktadır. Silikaların sağladığı yüksek yüzey alanı, adsorpsiyonu artırarak reaktant için uygun serbest Ti(II) oksit yüzey miktarını da artırmaktadır. Aynı zamanda silika jellerin ışık geçirgen olması, fotonların katalizör yüzeyine erişimini de kolaylaştırmaktadır [23].

Destek malzemesi olarak çok farklı polimerik malzemeler de kullanılmıştır. Polimerik malzemeler arasında polietilen film, polistiren tanecikler, polietilen şişeler, polivinil klorür borular ve polikarbonat plakalar da bulunmaktadır [22]. Polimerik malzemelerin genel avantajı ise kimyasal olarak inert olmaları ve mekanik olarak kararlı olmalarıdır [24].

Bu çalışmada, glisidil metakrilat-co-etilen glisidil metakrilat (GMA-co-EGDMA) mikrokürelerine yüklenmiş Ti(II) oksit nanoparçacıklar kullanılarak sulu ortamdan reaktif tekstil boyalarının giderim performansı

incelenmiştir. GMA-co-EGDMA üzerine yüklenmiş Ti(II) oksit nanoparçacıklar ile alizarin kırmızısı S, Kongo kırmızısı, metilen turuncusu ve asit mavisi giderimi ve performans değerlendirmesi hakkında herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma, hidrojel karakterdeki mikrokürelere katalizör yüklemesinin, fotokatalitik tepkimelerde performans kayıplarına neden olup olmayacağını belirlemeyi amaçlamaktadır.

II. MALZEMELER VE YÖNTEM

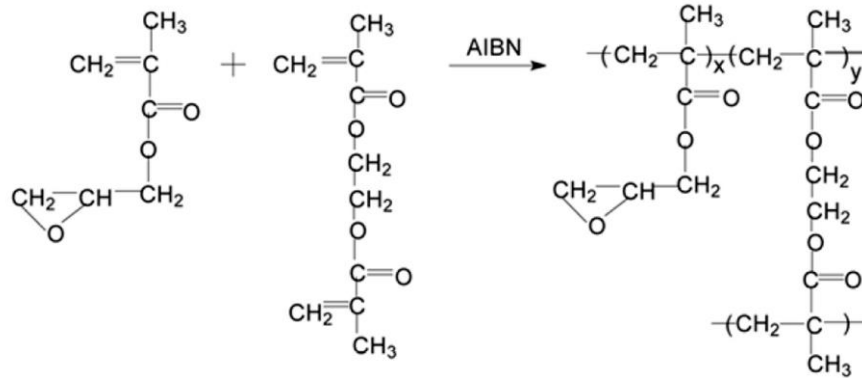
Aksi belirtilmedikçe çalışma sırasında kullanılan tüm kimyasal malzemeler analitik saflıktadır ve Sigma-Aldrich veya Alfa Aesar firmalarından temin edilmiştir. Analitik kimyasallar herhangi bir ön saflaştırma gerçekleştirilmeksizin, alındığı haliyle kullanılmıştır. Çözücülerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır. Fotokatalitik bozunma reaksiyonları sıkı-sinterlenmiş (fused) silika camdan imal edilmiş 50 mL'lik reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Shimadzu UV-1600 spektrofotometre (Japonya), Shimadzu IR-100 FTIR spektrofotometre (Japonya), FEI CTEM geçirgenlik elektron mikroskobu (Amerika), Rikagu Ultima XRD (Japonya) cihazı, Park Systems atomik kuvvet mikroskobu (Kore) cihazları kullanılmıştır.

A. Ti(II) Oksit Nanoparçacıkların Sentezi

Ti(II) oksit nanoparçacıkların hazırlanması literatürde [25] tarif edildiği şekli ile tetrametil amonyum hidroksit (TMAH) ve titanyum tetraizopropoksit (TTIP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TTIP, su içerisine Ti ile H₂O arasındaki mol oranı 1:50 olacak şekilde ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti 15°C sıcaklıkta 1 saat süresince karıştırılmıştır. Oluşan çökelek filtrelendikten sonra deiyonize su ile birkaç kez yıkanmıştır. Çökelek, yıkama işleminin ardından TMAH çözeltisine aktarılmıştır. Reaksiyon, kaynama sıcaklığında yoğunlaştırıcı altında 4 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Oluşan Ti(II) oksit ürünü süt beyazı kolloid formundadır. Ürün önce santrifüj ile ayrılmış ve ardından birkaç kez mutlak etil alkol ile yıkanmıştır. Kurutma işlemi 200 °C sıcaklıkta sinterleme işlemi ise 200 °C ila 650 °C arasında değiştirilerek, katalitik aktivitenin en yüksek olduğu anataz yapı oluşması için optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Literatür verileri ışığında [26] TTIP/TMAH oranı 60:1, sıcaklık yükseldikçe Ti(II) oksit nanoparçacıkların boyutunun arttığı bilindiğinden (örneğin 200 °C'ta 9 nm'den 650 °C'ta 19 nm'ye kadar) 200 °C'ta kurutma sıcaklığı tercih edilmiştir.

B. GMA-co-EGDMA Mikrokürelerin Sentezi

Glisidil metakrilat (GMA) ile etilen glisidil metakrilatın (EGDMA) çapraz bağlayıcı olarak kullanılması ile ortalama çapı 20 µm civarında olan mikroküreler üretilmiştir. Başlatıcı olarak α-α'- azoiso-bisbutironitril (AIBN) kullanılmıştır. GMA-co-EGDMA süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile 50 mL NaCl sulu çözeltisi içerisinde poli(vinilalkolün) (PVA) çekirdek olarak kullanıldığı, azot beslemeli ve yoğunlaştırıcı bağlanmış balonda sentezlenmiştir. Reaksiyon karışımı 30 dakika boyunca karıştırılmış ve başlatıcı ilave edilmeden önce sıcaklık 57°C'a çıkarılmıştır. Kopolimerizasyon işlemi 5 saat süresince 57 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 5 saat işlem sonrasında ürün filtrelenmiş, ve etil alkol ve su ile yıkanmıştır. Şekil 1'de polimerizasyon reaksiyonu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1- GMA-EGDMA polimer sentezine ait şematik gösterim

C. Ti(II) Oksit Nanoparçacıkların Mikroküre Polimerik Taşıyıcıya İmmobilizasyonu

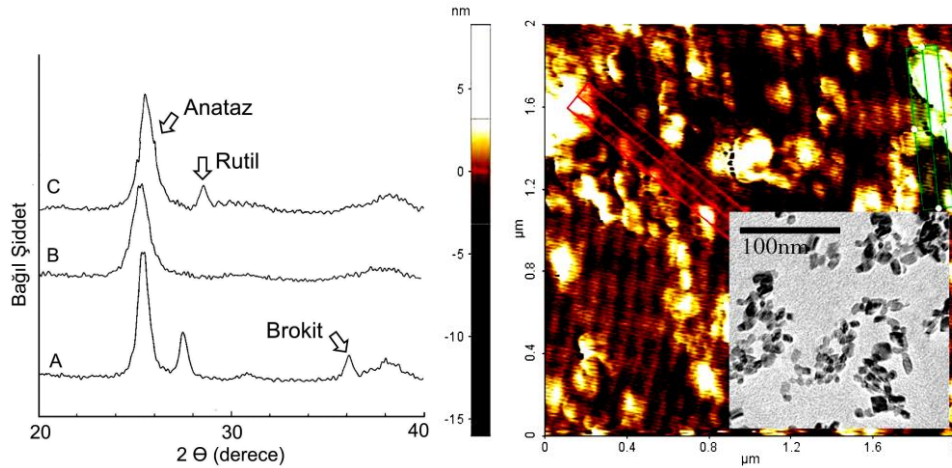
Nanoparçacıkların polimerik taşıyıcıya yüklenmesi aşırı şişirilmiş GMA-co-EGDMA hidrojelinde Ti(II) oksit nanoparçacıkların hapsedilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Hapsetme işlemi, farklı derişimlerde nanoparçacık içeren dioksan/deiyonize su içerisine aynı miktarda GMA-co-EGDMA (kütüce %10 olacak şekilde) ilave edilmesi ve karanlıkta 12 saat sürekli karıştırılması ile elde edilmiştir. Hapsetme işlemi, çözeltinin buharlaştırılması ile tamamlanmıştır.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A. Ti(II) Oksit Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Üretilen Ti(II) oksit nanoparçacıkların farklı yöntemler ile elde edilen numunelerine ait XRD sonuçları ile AFM topografi ölçümleri ve TEM grafisi Şekil 2'de verilmiştir. Çalışma sırasında farklı yöntemler kullanılarak üretilmiş olan 3 çeşit Ti(II) oksit nanoparçacık için XRD sonuçları Şekil 2a'da görülmektedir. Kullanılan iki yöntemde anataz fazının yanı sıra rutil fazı ve hatta brokit fazı elde edilmiştir. Literatürde belirtildiği şekli ile fotokatalitik aktivite açısından en önemli sonuçlar anataz fazına sahip Ti(II) oksit kullanılarak elde edildiği için [26], çalışmada yalnızca anataz fazının en yüksek elde edildiği yöntem ile üretilen ve 200 °C'ta kurutulmuş olan örnekler kullanılmıştır.

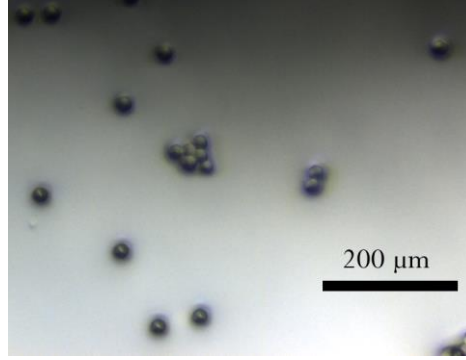
Ti(II) oksit nanoparçacıklara ait TEM görüntülerinden yaklaşık 10 nm civarında boyuta sahip Ti(II) oksit nanoparçacıkların üretildiği görülmektedir. Elde edilen Ti (II) oksit nanoparçacıkların yapısal karakteristikleri, literatürde rapor edilen Ti(II) oksit nanoparçacıklara oldukça benzerdir [26]. Ayrıca, üretilen nanoparçacıkların AFM ile de karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Düz (Au (111)) taban malzeme üzerine dökülen nanoparçacıklar, topografik görüntüleri alınarak karakterize edilmiştir. Şekil 2'de çalışmada kullanılan Ti(II) oksit nanoparçacığın pürüzlülük ölçümlerine ait bir görüntü verilmiştir. AFM pürüzlülük analizleri, ortalama 6.9 nm civarında bir sonuç vermiştir. Bu durum üretilen Ti(II) oksit nanoparçacıkların 10 nm'den ufak olduğuna dair bir kanıt olarak gösterilebilir. Ayrıca, Ti(II) oksit nanoparçacıkların yüzeye dökümlerinden elde edilen AFM ölçümlerinde, pürüzlülük değerine ait standart sapmanın ± 0.874 nm olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, nanoparçacık büyüklüğünün nispeten uniform olduğunu da göstermektedir.



Şekil 1. A) Üretilen Ti (II) oksit nanoparçacıklara ait XRD sonuçları B) RPV ortalama 6.9 nm olan Ti(II) oksit nanoparçacıklarının AFM ve TEM görüntüleri

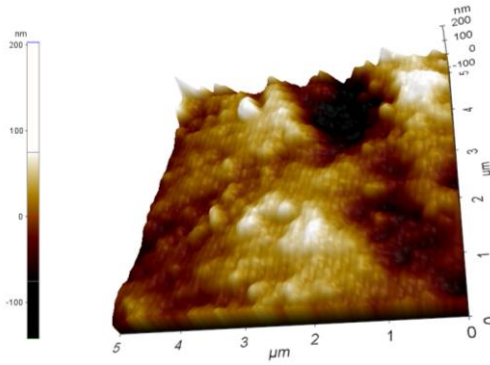
B. GMA-co-EGDMA ve Ti(II) Oksit Yüklü Mikrokürelerin Karakterizasyonu

Elde edilen GMA-co-EGDMA mikrokürelerin (Şekil 3) kimyasal olarak karakterizasyonu kızılötesi spektrofotometresi (FTIR) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumları, GMA-co-EGDMA yapısına ait temel pikleri sergilemektedir. FTIR spektrumunda 2990 ve 2950 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$) 1730 cm^{-1} ($\nu\text{C}\cdot\text{O}$), 1390 ve 1450 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$ asimetrik ve $\delta\text{C-H}$ simetrik), ve 1150 cm^{-1} ($\nu\text{C-O-C}$) karakteristik pikleri elde edilmiştir. Ti(II) oksit nanoparçacık ilave edilmiş mikrokürelerde ise 1390 cm^{-1} 'deki pikte görülen genişleme ($\nu\text{Ti-OH}$) ve 590 cm^{-1} 'de elde edilen zayıf pik ($\delta\text{Ti-O-O}$), Ti(II) oksit nanoparçacıkların yapıya dâhil edildiğini göstermektedir.



Şekil 3. GMA-co-EGDMA mikrokürelerin optik mikroskop görüntüsü

Ayrıca, polimere yüklenmiş Ti(II) oksit yapılarına ait AFM görüntüleri de alınmıştır (Şekil 4). Mikrokürelerde hapsedilmiş nanoparçacıklar, AFM ile daha net bir şekilde görülebilmektedir. Polimere ait gözenekli yapının yanı sıra, pürüzlülük analizi sonucu da belirlenen (yaklaşık 40 nm RMS) oluşumlar, yapıda tutuklanmış Ti(II) oksit kümelerinin bir göstergesidir. Boş mikroküreler için Rp_v (tepeden-çukura) pürüzlülük değerleri çok yüksek iken, RMS pürüzlülük değerleri 4-6 nm civarında değişmektedir. Ti(II) oksit tutuklanmış polimerlerde RMS değerindeki artış, yapıya ilave edilmiş olan Ti(II) oksit nanoparçacıklar nedeniyledir.

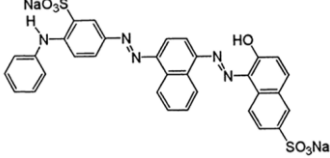
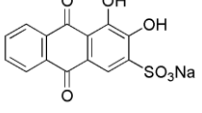
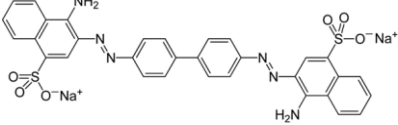
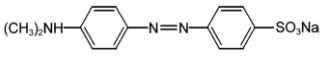


Şekil 3. GMA-co-EGDMA hidrojeline hapsedilmiş Ti (II) oksit'lere ait AFM görüntüsü. Ti (II) oksit birikintileri küçük çıkıntılar halinde görülmektedir. Arka plan, nispeten gözenekli GMA/EGDMA yapısıdır

C. Fotokatalizörlerin Sulu Ortamdan Reaktif-Tekstil Boyalarının Giderilmesinde Kullanımı

Çalışmada kullanılan boyalar için (Tablo 1) pH etkisi, fotokatalizör miktarı gibi parametreler, her bir boya için ayrı ayrı incelenmiştir. Başlangıç pH'ının katalitik bozunmaya etkisinin belirlenmesi için 80 ppm'lik boya çözeltilerinin pH'ı derişik NaOH ve HCl ilave edilerek 4.0 ila 12.0 arasında ayarlanmıştır. 60 dakika UV ışık altında karıştırılarak ölçülen renk giderimi değerleri grafiğe geçirilerek pH'ın fotokatalitik tepkimeye etkisi incelenmiştir. Tüm boyalar için belirlenen optimim giderim pH'ı Tablo 1'de verilmiştir. Çözelti pH'ı, fotokatalizörün yüzey yüküne etki etmesi nedeniyle yarı iletken parçacık yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlarda önemli bir parametredir. Çalışmada kullanılan metilen turuncusu hariç, diğer boyalar için yüksek pH'ta katalizörün negatif olarak yüklenmiş olan aktif bölge sayısının artması ile performans bir miktar artmaktadır.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan boyalar, yapıları, maksimum soğurum yaptığı dalga boyları ve optimum giderim pH'ları

Boya	Yapı	Max Abs. (nm)	Optimum giderim pH'ı
Asit mavisi 29		602 nm	8.0
Alizarin Kırmızısı S		430 nm	8.0
Kongo kırmızısı		510 nm	6.0
Metil turuncusu		463 nm	3.5

Üretilen polimer mikroküreye hapsedilmiş Ti(II) oksit katalizörün farklı boyalardaki performansını karşılaştırabilmek için kullanılacak katalizör miktarının belirlenmesi gerekmiştir. Çalışmada kullanılacak fotokatalizör miktarını belirlemek için 50 ppm ile 200 ppm arasındaki derişimlerde ve optimum pH değerinde hazırlanmış boyalar kullanılarak farklı katalizör miktarlarında (m/v) 60 dakika süresince UV ışık altında fotokataliz tepkimesinin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Ancak, belirli bir derişimin üzerinde Ti(II) oksit'nin ortama ilave edilmesi sonucu gerçekleşen opaklık, katalitik tepkime için gerekli olan UV ışığın ortama girmesini engellediğinden % Renk Giderimi değerinde düşüşe neden olmaktadır. 10 ppm ve üzerinde bu azalma etkileri görülmektedir. Katalitik bozunma işleminde Ti(II) oksit'nin doğrudan kullanılmasında, Ti(II) oksit'nin disperse edilmesi de çok önemlidir. Sürekli karıştırma durumunda, dispersiyonun nasıl olduğu konusunda herhangi bir çalışma yapılamamıştır. Ancak, belirtilen derişimlerde bile, çözeltinin karıştırılmaması durumunda belirli bir miktar çökme söz konusu olmaktadır. Ayrıca, çok düşük derişimlerde bile nano Ti(II) oksit süspansiyonu hızla opaklaşmaya başlamaktadır. GMA-co-EGDMA mikrokürelerin içerisine immobilize edilmiş olan Ti(II) oksit (Poli-Ti) kullanılarak fotokatalitik bozunmaya pH'ın etkisi incelenmiştir. Yine benzer şekilde, hazırlanan 80 ppm'lik boya çözeltilerinin pH'ı derişik NaOH ve HCl ilave edilerek bu kez 6.0 ile 10.0 arasında ayarlanmıştır. pH etkisinin doğrudan Ti(II) oksit kullanımına benzer sonuç verdiği görülmüştür.

Aynı katalizör miktarı ve optimum pH'ta yalnızca Ti(II) oksit nanoparçacık ile Poli-Ti kullanıldığı durumda zamana bağlı renk giderimi karşılaştırıldığında, Poli-Ti ile reaksiyon hızının düştüğü, daha düşük boya yüklemelerinde bile %100 boya giderimi için sürenin oda sıcaklığında 150 dakikayı aştığı gözlenmiştir. Belirli süre, boya yükü ve katalizör yükü için, optimum koşullarda Ti(II) oksidin tek başına kullanıldığı durumda giderim daha fazla olmuştur. Burada GMA-co-EGDMA polimer kürelerinin Ti(II) oksit yüklüken ve yüklü değilken opak bir görünüme sahip olması ve UV ışığı nispeten az geçirmesi katalitik tepkimenin yavaşlamasına neden olabilir.

Bu durum, herhangi bir taşıyıcı kullanılarak fotokatalitik tepkimenin gerçekleştirildiği durumlarda ortaya çıkmaktadır. Taşıyıcının UV bölgede opaklığı nedeniyle performans düşüşü gözlenmesi doğaldır. Ancak burada, uygulamada kolay filtrelenebilme özelliklerinin de dikkate alınması gerekir. Mikrokürelere hapsedilmiş Ti (II) oksit nanoparçacıklar, çok daha basit bir çöktürme ile veya filtreleme teknikleri ile sulu ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. Bu nedenle, kinetik çalışma verileri göz önüne alınırken, uygulanabilirlik de dikkate alınmalıdır.

Tüm boya gruplarında, immobilize edilmiş olan Ti (II) oksit nanoparçacık, immobilize edilmemiş Ti (II) oksit nanoparçacığa oranla daha düşük bir renk giderimi sağlamıştır. Bunun nedeni, GMA/EGDMA mikro kürelerinin, belirli miktar UV ışığı absorplayarak, Ti (II) oksit parçacığın ışık alan yüzey oranını azaltması ve bu nedenle de tepkime hızının azalması olabilir.

GMA-co-EGDMA/Ti (II) oksit katalizöründe peroksit kullanımının renk giderimine etkisi incelendiğinde 5 mM/L derişimdeki H₂O₂'nin çoğu boya grubu için yaklaşık optimum değer olduğu belirlenmiştir. Çalışılan boyaların asidik karakterli olması nedeniyle, optimum H₂O₂ derişimleri de yaklaşık olarak aynı olmuştur. Genel olarak H₂O₂ derişiminin artması performansa kısıtlı miktarda etki etmektedir. Yüksek H₂O₂ derişimi, gerek katalizöre gerek taşıyıcıya verdiği zarar nedeniyle performansı arttırmaya devam etmemektedir [2].

Tablo 2'de tüm boyalar için optimum koşullarda, aynı miktarda katalizör ilavesi ile elde edilen giderim verimleri listelenmiştir. Reaksiyon hızı düşse de, Ti(II) oksit yüklü mikrokürelerin başarı ile kullanıldığı söylenebilir.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan boyalar için (20 ppm boya, 60 dakika, 25 °C), aynı miktarda katalizör kullanılarak elde edilen renk giderme verimleri

Boya	10 ppm Ti (II) oksit	10 ppm Poli/Ti (II) oksit
Alizarin Kırmızı S	% 91.7	% 69.8
Kongo Kırmızı	%92.5	%71.2
Metilen Turuncusu	%81.3	%64.1
Asit Mavisi	%78.2	%66.1

Çalışma sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

Çalışmada kullanılan Alizarin kırmızı S, Kongo kırmızı, Asit mavisi ve metil turuncusu (asidik boyalar) ile elde edilen 20 ppm boya için 60 dakika sonrası renk giderme verimi Tablo 2'de verilmiştir. Tüm boyalar için optimum pH değerleri metil turuncusu hariç nötr veya bazik ortamlardadır (Tablo 1). H₂O₂ derişimleri, tüm boyalar için optimum 5 mM/L civarındadır. UV ışına altında bile 25°C için fotokatalitik bozunma yavaş gerçekleşmektedir (>120 dakika). Bu hız, polimerik taşıyıcı kullanıldığı durumda daha da düşmektedir (>150 dakika). Tüm boyalar için, Ti(II) oksit'nin nanoparçacık halinde doğrudan dağıtılarak kullanılması sonucu renk giderim hızı daha yüksek olmaktadır. Tüm boyalar ve tüm katalizörler için, ışık geçiriminin sağlandığı tüm durumlarda renk giderim verimi %100'e ulaşmaktadır. Üretilen katalizörün ömrü oldukça yüksektir. 6 ay kadar sulu ortamda kalan GMA-co-EGDMA polimer kürecikleri kararlılığını korumaktadır. Ancak Ti(II) oksit nanoparçacıkların taşıyıcı terk etmesi ile ilgili bir çalışma gerçekleştirilmemiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya esas olan verilerin elde edilmesinde Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Dr. Bünyamin Karagözoğlu ve Dr. Fuat Özyonar'ın katkıları nedeniyle teşekkür ederim. Ayrıca, proje Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığınca M410 numaralı BAP projesi olarak desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Borker, P., & Salker A.V. (2006). Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce_{1-x}Sn_xO₂ series. Materials Science and Engineering: B, 133(1): 55-60.

- [2] Konstantinou, I., & Albanis, T. (2004). TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. 49: 1-14.
- [3] Ehrampoosh, H. M., Moussavi, G., Ghaneian, M. T. A. B., Ahmadian, M. (2011). Removal of methylene blue dye from textile simulated sample using tubular reactor and TiO₂/UV-C photocatalytic process. 8: 35-40.
- [4] Prado, A.G.S., Bolzon, L.B., Pedroso, C.P., Moura, A.O., Costa, L.L. (2008). Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82(3): 219-224.
- [5] Akpan, U.G., & Hameed, B.H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *J Hazard Mater*, 170(2-3): 520-529.
- [6] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1): 1-59.
- [7] Sun, Z., Chen, Y., Yang, Q., Ke, Y., Yuan, J. (2002). Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149(1): 169-174.
- [8] Uğurlu, M. (2009). Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119(1): 276-283.
- [9] Kun, R., Mogyorósi, K., Dékány, I. (2006). Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 32(1): 99-110.
- [10] Fukahori, S., Ichiura, H., Kitaoka, T., Tanaka, H. (2003). Photocatalytic decomposition of bisphenol A in water using composite TiO₂-zeolite sheets prepared by a papermaking technique. *Environ Sci Technol*, 37(5): 1048-1051.
- [11] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W, Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res*, 44(10): 2997-3027.
- [12] Choi, H., Stathatos, E., Dionysiou, D.D. (2007). Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems. *Desalination*, 202(1): 199-206.
- [13] Molinari, R., Pirillo, F., Falco, M., Loddo, V., Palmisano, L. (2004). Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(9): 1103-1114.
- [14] Yu, Y., Yu, J.C., Yu, J.-G., Kwok, Y.-C., Che, Y.-K., Zhao, J.-C., Ding, L., Ge, W.-K., Wong, P.-K. (2005). Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, 289(2): 186-196.
- [15] Vinodgopal, K., Wynkoop, D.E, Kamat., P.V. (1996). Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on TiO₂ Particles Using Visible Light. *Environmental Science & Technology*, 30(5): 1660-1666.
- [16] Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D., Sumathy, K. (2007). A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production. 11: 401-425.
- [17] Litter, M.I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2): 89-114.
- [18] Gelover, S., Mondragón, P., Jiménez, A. (2004). Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165(1): 241-246.
- [19] Carpio, E., Zuñiga, P., Ponce, S., Solis, J., Rodríguez, J., Estrada, W. (2005). Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. 228: 293-298.

- [20] Shironita, S., Mori, K., Shimizu, T., Ohmichi, T., Mimura, N., Yamashita, H. (2008). Preparation of nano-sized platinum metal catalyst using photo-assisted deposition method on mesoporous silica including single-site photocatalyst. *Applied Surface Science*, 254(23): 7604-7607.
- [21] Damodar, R.A., & Swaminathan, T., (2008). Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO₂ catalyst for azo dye degradation. *Chemical Engineering Journal*, 144(1): 59-66.
- [22] Shan, A.Y., Ghazi, T.I.M., Rashid, S.A. (2010). Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 389(1): 1-8.
- [23] Li, Y., & Kim, S.-J. (2005). Synthesis and Characterization of Nano titania Particles Embedded in Mesoporous Silica with Both High Photocatalytic Activity and Adsorption Capability. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(25): 12309-12315.
- [24] Fabiyi, M., & Skelton, R.L. (2000). Photocatalytic Mineralisation of Methylene Blue using Buoyant TiO₂-Coated Polystyrene Beads. 132: 121-128.
- [25] Mahshid, S., Askari, M., Sasani Ghamsari, M. (2007). Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Hydrolysis and Peptization of Titanium Isopropoxide Solution. 189: 296-300.
- [26] Xiong, Z., Wu, H., Zhang, L., Gu, Y., Zhao X.S. (2014). Synthesis of TiO₂ with controllable ratio of anatase to rutile. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(24): 9291-9297.

Araştırma Makalesi / Research Article

Manyetize Edilmiş Suyun, Reaktif Pudra Betonların Eğilme ve Basınç Dayanımı Üzerindeki Etkisi

The Effect of Magnetized Water on Compressive and Flexural Strength of Reactive Powder Concretes

Mehrzad Mohabbi¹, Sadık Varolgunes^{2*}

Geliş / Received: 05/01/2019

Revize / Revised: 08/07/2019

Kabul / Accepted: 24/07/2019

Öz- Bu çalışmanın amacı; manyetize edilmiş suyun, lifli ve lifsiz reaktif pudra betonların (RPB) basınç ve eğilme dayanımı üzerindeki etkisini incelemektir. Farklı manyetik alan şiddetleri manyetik su üretimi için kullanılabilir. Bu çalışmada; 0.8-1 ve 1.2 Tesla şiddetindeki üç farklı manyetik alan şiddeti seçilmiştir. Manyetik su üretimi için farklı manyetik alan şiddetlerinde bekletme süresi 20 dakika olarak sabit alınmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; normal su kullanımı yerine manyetik su kullanımı, 7 ve 28 günlük basınç ve eğilme dayanımlarının artmasını sağladığı görülmüştür. Ayrıca manyetize edilmiş suyun, RPB'lerin basınç ve eğilme dayanımına olumlu etkisi olduğu ve dayanımı artırmak için en verimli manyetik alan şiddetinin 1 Tesla olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Manyetize Edilmiş Su, Basınç Dayanımı, Eğilme Dayanımı, Reaktif Pudra Betonu

Abstract- The aim of this study is to investigate the effect of magnetized water on compressive and flexural strength of reactive powder concrete (RPC). Different magnetic field intensities can be used for magnetic water production. In this study, the effects of three different magnetic field intensities i.e. 0.8-1 and 1.2 Tesla have been assessed on compressive and flexural strength of RPC. The magnetic water used for manufacturing of the specimens was exposed to magnetic fields for 20 minutes in all mixes. When the results are assessed, it can be concluded that using of magnetic water instead of normal water causes increase in 7 and 28 days compressive and flexural strength. In addition, it has been determined that the most efficient magnetic field strength is 1 Tesla to increase the strength.

Keywords- Magnetized Water, Compressive Strength, Flexural Strength, Reactive Powder Concrete

¹İletişim: mmohabbi@bingol.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-8584-1658>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bingöl Üniversitesi, Bingöl Üniv. Müh-Mim. Fak., İnşaat Müh. Bölümü

^{2*}Sorumlu yazar iletişim: svarolgunes@bingol.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-9580-9889>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bingöl Üniversitesi, Bingöl Üniv. Müh-Mim. Fak., İnşaat Müh. Bölümü

I. GİRİŞ

A. Reaktif pudra beton (RPB)

Yıllardır, birçok araştırmacı, daha yüksek dayanımlı ve üstün mekanik özelliklere sahip betonlar üretebilmek için çaba göstermektedir. İlk kez 1970'lerde Yudenfreund arkadaşları tarafından vakumlu bir ortamda 230 MPa dayanıma sahip beton üretilmiştir [1]. Bu çalışmanın ardından Roy ve arkadaşları tarafından 50 MPa basınç ve 250°C sıcaklıktaki kür şartlarında, 510 MPa dayanıma sahip beton üretilmiştir [2]. 1981 yılında ise Bache, DSP (Densified Small Particle-Yoğunlaştırılmış Küçük Parçacık) olarak adlandırdığı malzeme yardımıyla 250 MPa dayanıma sahip numuneler elde etmiştir [3]. Üretilen betonların dayanımları yüksek olmasına rağmen, üretim şartlarının kolay olmaması sebebi ile bu betonların üretilmesi, normal şartlarda, mühendisler için pek kullanışlı olmamıştır. Ultra yüksek dayanımlı betonlar ise 1995 yılında Richard ve Cheyrey tarafından üretilmiştir [4]. Bu betonlar daha sünek ve geçirimsiz olmalarının yanında daha iyi mekanik özelliklere de sahiptirler. Bu betonların üretiminde çimento, çok ince taneli silis dumanı ve kuvars kumu yanında çelik lifler de kullanılmaktadır. Çelik liflerin kullanımından dolayı yüksek enerji yutma potansiyeline sahip olan bu betonlar, patlamaya veya darbe etkisine maruz kalan yerlerde kullanılmışlardır [5-7]. 160 MPa üzerinde basınç dayanımına sahip olan RPB'lerde boşluk oranı çok düşüktür. İri taneler yerine ince taneli homojen kuvars tozu kullanılması, RPB'nin homojen yapıda olmasını ve malzeme kusurlarının azalmasını sağlamaktadır. RPB'lerde kullanılan çimento dozajı ise geleneksel betonlara kıyasla daha yüksektir. RPB'lerin üretimi şu şekilde açıklanabilir; Bu betonlarda ince ve iri agrega yerine kuvars kumu, kuvars tozu, yüksek dozajda çimento ve çimentonun ağırlıkça %25'ine kadar silis dumanı ikame edilir. Özellikle eğilme dayanımında önemli etkisi olan lifler, bu betonlarda hacimsel olarak yaklaşık olarak %2 civarında kullanılmaktadır.

Bu tür betonlarda, su/bağlayıcı oranı çok düşük olduğundan yeni nesil süper akışkanlaştırıcılara ihtiyaç duyulmakta ve C₃A oranı düşük olan çimento türlerinin kullanımı tercih edilmektedir. RPB üretimi için genellikle katkısız Portland çimentosu yani Tip I ile 42.5 MPa veya 52.5 MPa dayanım sınıfına sahip çimentolar tercih edilmektedir. Mikron boyutundaki taneleri bir arada tutacak, bağlayıcı pastadaki boşlukları dolduracak ve en önemlisi çimento hidrasyonu sonucu meydana gelen kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girerek puzolanik reaksiyonlar oluşturacak ve böylelikle matrise ve beton dayanımına katkı sağlayacak bir puzolan malzemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu puzolanik reaksiyonları gerçekleştirmek için, silis dumanı en tanınmış ve en ideal puzolanik malzemedir. Çimentonun hidrasyonu sonucu oluşan sönmüş kireç silis dumanı ile reaksiyona girmektedir. Bu kimyasal reaksiyon sonucu C-S-H jelleri oluşmaktadır. Silis dumanının bu etkisinden daha önemli olan bu tanelerin filler etkisi (dolgu) göstermesidir. Kalsiyum hidroksit silis dumanı ile reaksiyona girip bu boşlukları iyi bir şekilde doldurur. Silis dumanı çimento ile agregalar arasındaki çok ince boşlukları dahi doldurarak, yoğun ve yüksek dayanıma sahip bir matris oluşturur. Silis dumanı, agrega ve çimento arasındaki boşlukları azaltarak, daha homojen ve sıkı bir mikro yapının oluşmasını sağlar. Boşlukların dolması dayanıklılığın artması anlamına gelmektedir. Ne kadar pahalı olsa da yüksek dayanım, dayanıklılık ve sürdürülebilirlik gibi özellikleri nedeni tercih edilebilen bir beton türüdür.

II. AMAÇ

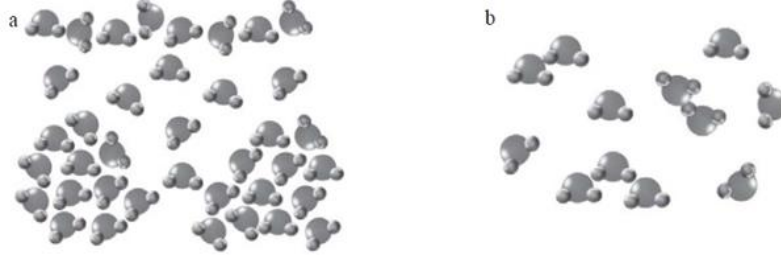
Yukarıda da açıklandığı üzere, manyetize edilmiş su farklı beton tiplerinde daha önce kullanılmıştır. Ancak bizim çalışmamızda, bir yenilik olarak, manyetize edilmiş su RPB üzerinde çalışılmıştır. Bilindiği üzere yukarıda bahsi geçen betonlar yüksek dayanımlı beton sınıfında betonlardır. Bizim çalışmamızda kullanılan beton ise ultra yüksek dayanımlı beton sınıfında bulunan RPB'dir.

Bu makalede açıklandığı üzere, bu betonların üretilebilir olması için en büyük sıkıntılardan birisi su miktarının azaltılmasıdır, zira su/çimento oranı arttıkça dayanım düşmektedir. Su/Çimento oranının düşmesi ise betonumuzun işlenebilirliğinin azalmasına neden olmaktadır. Manyetize edilmiş suyun, molekül grupları daha küçük olduğundan hem su ihtiyacını azaltmaktadırlar ve hem de işlenebilirliği pozitif yönde etkilemektedirler. Zaten bu çalışma da RPB'lerde manyetize edilmiş suyun avantajlı olduğunun ortaya konması amacı ile gerçekleştirilmiştir.

A. Manyetik Su

Suyun genel olarak homojen bir malzeme olduğu var-sayılmaktadır ama Nano boyutlara indiğimizde su molekülleri arasında bir gruplanma oluşuyor buna su kümelenmeleri (water clusters) denilmektedir. Bu grupların boyutları suyun sıcaklığına, basınca ve suyun etrafındaki kuvvetlere bağlıdır. Bu gruplar Van der Waals kuvvetinden ve hidrojen bağlardan oluşmaktadır [8, 9]. Manyetik alanın su molekülleri üzerinde olan en önemli etkisi su molekülleri arasında olan dizimi etkilemesidir. Su molekülü iki hidrojen ve bir oksijen atomundan

oluşmaktadır. Bu iki hidrojen atomunun oksijen ile arasındaki bağ V şeklindedir ve bağ açısı yaklaşık 105° derecedir. Bildiğimiz gibi su molekülü iki kutuba sahiptir. Oksijen atomu negatif ve hidrojen atomları pozitif yüklüdür. Bu nedenle birkaç su molekülü bir araya geldiğinde iki su molekülü arasındaki H^+ ve O^- atomlarının çekim kuvvetinden dolayı su molekülleri arasında yeni hidrojen bağlar oluşur. Eğer su manyetik alana maruz kalırsa ve su molekülü bu alanın şiddeti doğrultusunda olursa su molekülündeki V şeklindeki bağ açısı daha fazla açılır ve hidrojen atomları ve oksijen atomu arasındaki bağ derecesi 105 dereceden daha az olur. Bu durum su molekülleri arasındaki hidrojen bağları bozar ve daha küçük bir alanda su molekülleri meydana gelir bu durum Şekil 1de gösterilmiştir.



Şekil 1 Su molekülleri a) manyetik alandan geçmeden önce b) Manyetik alandan geçtikten sonra [10]

Manyetize edilmiş suda pH değeri yükselir ve suyun yüzeysel çekimi ise azalır. Bu nedenle suyun penetrasyonu yeteneği artar ve buna ilave olarak suyun yüzeysel çekimi azalırsa suyun sertliği de azalmış olur. Bu durum sertleşmeye neden olan iyonların ve atomların sudan ayrılmasına neden olur ve bu maddelerin ayrılmasıyla su hafifleşir. Su kümesi (cluster water) olarak bir arada çalışan su moleküllerini daha küçük bir guruplara getirmek manyetik alanın en önemli katkısıdır. 13-50 arasında grup (cluster) halinde çalışan su molekülleri manyetik alandan geçtikten sonra en fazla 5 veya 6 tane moleküle veya daha azına düşmektedir. Tabii bu sayı da manyetik şiddetin alanına ve yönüne bağlıdır. İstikrarlı ve kararlı (stabil) durumda olan su molekülünün birleşim sayısına manyetik sayı denilmektedir.

Manyetikleşme düzeyi ve şiddeti bazı yöntemlerle ve su saflığı ile kontrol edilebilir [8, 11, 12]. Manyetik alan etkisinde yeniden düzenlenmiş ve bir arada çalışan daha küçük su molekül grupları çimento hamurunda daha kolay hareket edebilirler ve hidrasyon miktarını artırırlar. Çünkü hidrasyon aslında su tanelerinin özgül yüzey alanına da bağlıdır ve dolayısıyla su kümeleri (cluster) küçüldükleri zaman hidrasyonda etkili olan suyun özgül alanı da artmış olacaktır. Su ve arkadaşları, 2000 yılında manyetik alanın su moleküllerini nasıl etkilediğini ve daha çok penetrasyonun sağlanması gerektiğini açıklamışlar [13].

Su, çalışmalarında bağlayıcı malzeme olarak çimento yerine cüruf kullanmıştır ve farklı şiddetlerde manyetik alanı parametre olarak seçmiştir [13]. Cüruf yüzdeleri 0, 5, 15, 25 olarak seçilmiş ve manyetik alan şiddetleri ise sırasıyla 0.2-0.4-0.6-0.8-1.2 ve 1.35 olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 0.8-1.2 ve 1.35 Tesla manyetik alan en iyi sonuçları sağlamıştır. Bu çalışmada basınç dayanımları %9 - %19 arasında artış göstermiştir [13].

Toledo tamamen teorik bir çalışma ile su moleküllerinin manyetik alandan nasıl etkilendiğini ve birleşmiş su moleküllerinin arasındaki bağların kırılıp daha küçük birleşmiş su moleküllerinin nasıl meydana geldiğini açıklamıştır [14].

Fu manyetikleşmiş suyun depolanabilirliğini ve depolanmış manyetik suyun 12 saat içerisinde kullanılması gerektiğini belirtmiştir [15]. Manyetik alandan geçen suyun manyetik alandan etkilenip etkilenmediğini tespit etmek için suyun yüzeysel çekim kuvveti ve pH değerindeki değişimi incelememiz gerekir ve bu konuda Rahgozar tarafından ortaya atılan çalışmanın sonuçlarını aşağıdaki Tablo-1de görebiliriz [16].

Tablo.1 Manyetik alandan geçen suyun değişiklikleri [16]

Manyetik alan (Tesla)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Suyun yüzeysel gerilim kuvveti (N/m)	0.072	0.069	0.068	0.066	0.060	0.060
PH	6.8	7.2	7.4	7.8	7.9	7.9

III. MATERYAL VE YÖNTEM

A. Materyal

Bu çalışma kapsamında çimento, kuvars kumu, kuvars tozu, silis dumanı, çelik lif, su ve süper akışkanlaştırıcı kullanılmıştır.

Çimento; Bu çalışma kapsamında Çimento Tipi I - 52,5 MPa çimento malzemesi kullanılmıştır ve çimento malzemesinin tane çapı 43 µm'den küçüktür.

Kuvars Kumu; Bu çalışma kapsamında kullanılan kuvars kumunun maksimum tane çapı 300 µm'dir.

Kuvars Tozu; Bu çalışma kapsamında kullanılan kuvars kumunun çapı 10 µm'dir. Geleneksel betonlarda tanelerin birbirine değmesi sonucunda hamur kısmında meydana gelen boşluklar artış göstermektedir ve tane çaplarının düşürülmesi ile bu boşluklar azalacaktır. Bunun sonucunda betonun porozitesi düşecek ve mukavemeti artacaktır [17].

Silis Dumanı; Bu çalışmada kullanılan silis dumanının en büyük tane çapı 0,15µm'dir. Silis dumanı çimento taneleri arasındaki boşluklarda filler etkisi göstererek hidrasyon sonucu oluşan Ca(OH)₂ ile yeniden reaksiyona girerek yeni C-S-H jelleri oluşturur. RPB üretiminde kullanılan silis dumanının oranı %20 -30 arasındadır [17].

Karışım Suyu; Bu çalışmada kullanılan karışım suyu içilebilir nitelikte olan şehir şebeke suyudur.

Çelik Lifler; Bu çalışmada hacimce %2 oranda çelik lif kullanılmıştır. Bu lifler 13 mm boyunda ve 0,15 mm çapındadır. Çekme dayanımı 1050 MPa olup özgül ağırlığı 7,85'dir.

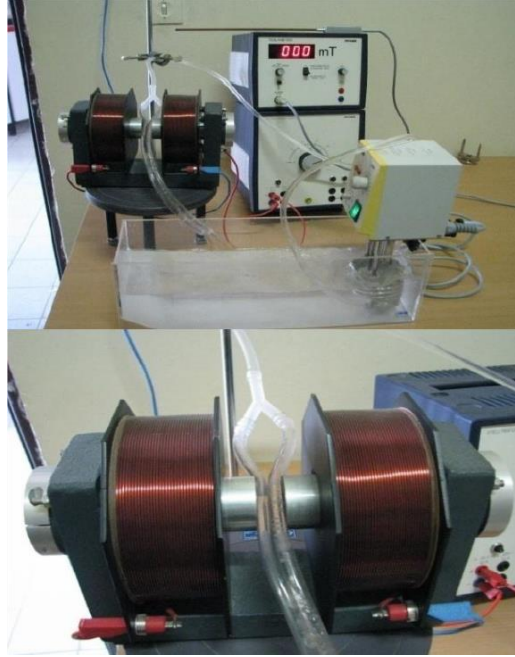
B. Manyetik Su Üretimi

Bir iletken akım geçirildiğinde etrafında bir manyetik alan oluştuğunu biliyoruz. Bir bobinden akım geçirildiğinde ise etrafında daha güçlü bir manyetik alan oluşur. Bu çalışmada bobin yardımı ile 0.8-1 ve 1.2 Tesla şiddetinde manyetik alan oluşturulmuş ve su 20 dakika bu manyetik alanda bekletilmiştir. Bu çalışmada kullanılan manyetize edilmiş su, Rahgozar tarafından 2015 yılında yapılan yöntemle elde edilmiştir [16].

Bu çalışmada manyetize edilen suyumuzun manyetizma öncesi ve sonrasındaki pH ve yüzey gerilim kuvvetleri ölçülmüştür. pH değeri 0.8 ve 1 Tesla şiddetleri için artmıştır ama 1.2 Tesla şiddetinde 1 Tesla şiddetine göre sabit kalmıştır ve bu Rahgozar' in çalışmasına benzer sonuçlar vermiştir [16]. Ancak yüzeysel su gerilim kuvveti, manyetik alan şiddeti arttıkça, azalmıştır. Sadece 1.2 Tesla şiddetinde iken çok cüzi miktarda tekrardan artış göstermiştir. Ölçülen değerler aşağıdaki tablodaki gibidir.

Tablo- 2 Manyetize edilmiş suyun pH ve yüzey gerilim kuvveti

Manyetik alan şiddeti (Tesla)	0	0.8	1	1.2
Yüzeysel gerilim kuvveti çekimi (N/m)	0.073	0.064	0.057	0.059
pH	6.9	7.8	7.9	7.9



Şekil 2 Manyetik suyun elde edilme süreci [16]

C. Reaktif Pudra Betonun Karışım ve Kürü

RPB Betonun mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde sıcaklık kürü uygulanan yöntemlerden biridir. Hidratasyon sırasında malzemelerin kristalleşmesi ve silis içerikli filler malzemelerin puzolanik reaksiyonuna başlamasında kür sıcaklığının önemi büyüktür [18]. Yüksek basınçlı buhar kürü (otoklav) ile 28 günlük standart kür dayanıma 24 saatte erişilebilmektedir [19].

Bu çalışmada üretilen RPB ler, otoklav ve farklı sıkıştırma yöntemleri kullanılmadan, daha ekonomik ve çok daha pratik bir yöntemle, yalnız şişlenerek kalıplara yerleştirilmek suretiyle üretilmiştir. Üretilen numunelerin boyutları 50x50x50 mm³ dir.

D. Karışım Hesabı ve Numunelerin Hazırlanması

Tablo-3 Lifli ve lifsiz RPB betonunun karışım hesabı (kg).

Malzeme	Çimento	Silis Dumanı	Silis Kumu	Silis Tozu	Süper Akışkanlaştırıcı	Çelik Lif	Su	Su/Çimento
Lifli	750	187.5	894	158	35	157	201	0.268
Lifsiz	765	183.82	911.18	161.16	35.7	-	205.02	0.268

Homojen dağılımın sağlanması için öncelikle kuru (katı) malzemeler karıştırıcıya dökülerek 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışım suyunun ve süper akışkanlaştırıcının yarısı ilave edilip 4 dakika karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından su ve süper akışkanlaştırıcının kalan kısmı ilave edilip 4 dakika daha karıştırılmıştır.

Daha sonra çelik lif ilave edilmiş ve 2 dakikalık süre için karıştırma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen taze haldeki RPB yağlanan kalıplara doldurulmuştur. 24 saatlik süre sonunda oda koşullarında sertleşen RPB numuneleri kalıplardan çıkarıldıktan sonra 3 gün boyunca 90°C su içerisinde kür edildikten sonra 25°C sıcaklıktaki kür havuzunda, 7 ve 28 günlük yaşlarına gelinceye kadar bekletilmiş ve basınç ve eğilme dayanım deneylerine tabi tutulmuştur.

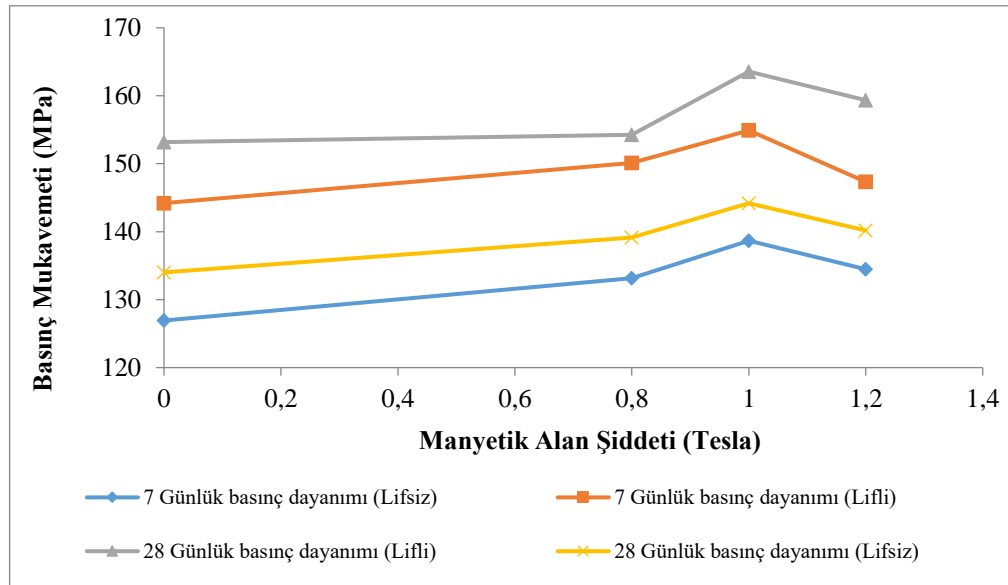
IV. BULGULAR

A. Manyetik Su Kullanımının RPB Betonunun Basınç ve Eğilme Dayanımı Üzerindeki Etkisi

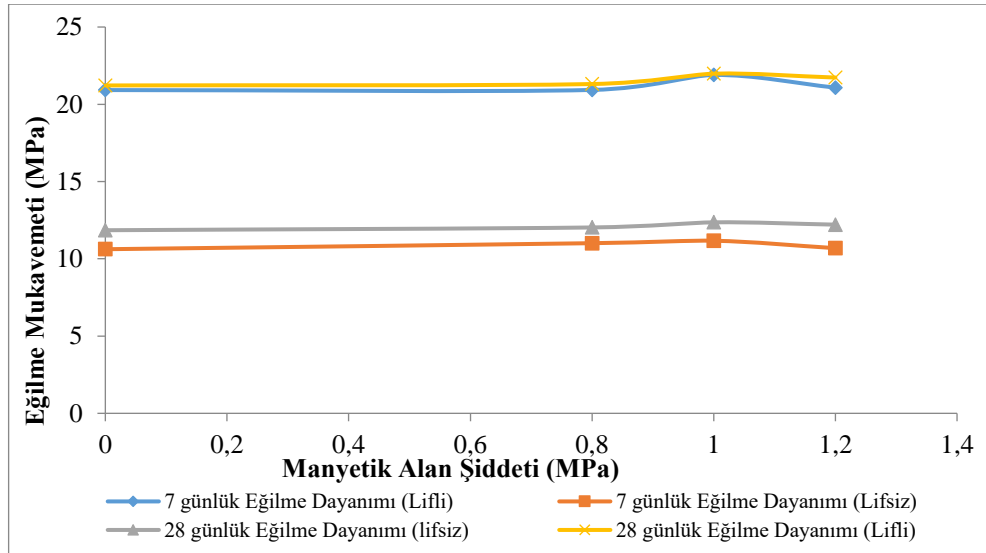
Lifli ve lifsiz RPB betonlarının 7 ve 28 günlük basınç ve eğilme dayanımları Tablo-4, Şekil-3 ve Şekil-4 de gösterilmiştir. Bu çalışmanın amacı manyetik suyun etkisini ve otoklav kullanılmadan RPB üretimi için en iyi kür koşullarını tespit etmektir. RPB üretimi için 90°C derece sıcaklıktaki kür koşullarının, bu amaç için en uygun koşullar olduğunu, yukarıda gösterilen yazarın önceki çalışmasından biliyoruz [17]. Giriş bölümünde yüksek dayanımlı betonların elde edilebilmesi için çok düşük miktarlarda su/çimento miktarlarının kullanımı vurgulanmıştır. Bu amaçla silis dumanı içeren yüksek dayanımlı betonların karışımında süper akışkanlaştırıcıların kullanımı kaçınılmazdır. Manyetize edilmiş su moleküllerinin daha küçük su moleköl grupları meydana getirdiği önceden açıklanmıştır. Özellikle lifli numunelerimizde çökme (slump) değerimiz çok azdır. Bu yüzden manyetize edilmiş suyun pozitif etkisinin olup olmadığını bu çalışmada yalnız basınç ve eğilme dayanımı üzerindeki etkisiyle değerlendirilmiştir. Bu çalışmada yalnız 1 karışım hesabı vardır ve otoklav olmadan en iyi kür şartı 90°C derece sıcaklıkta kür edilen numunelerden elde edilmiştir [17]. Aşağıda Tablo-4 de manyetize edilmiş suyun, 90°C de kürlenmiş numuneler üzerinde, basınç ve eğilme dayanımlarında oluşan değişiklikler sunulmuştur. Elde edilen değerler, 3 numunenin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Tablo-4 Farklı manyetik alanda bekletilen suyun basınç ve eğilme dayanımındaki etkisi

Manyetik alan şiddeti	Lif Durumu	7 Günlük Basınç Dayanımı (MPa)		28 Günlük Basınç Dayanımı (MPa)		7 Günlük Eğilme Dayanımı (MPa)		28 Günlük Eğilme Dayanımı (MPa)	
		Normal su	Manyetik su	Normal su	Manyetik su	Normal su	Manyetik su	Normal su	Manyetik su
0.8 Tesla	Lifsiz	126.93	133.14	134.01	139.16	10.62	11.01	11.85	12.03
	Lifli	144.20	150.13	153.18	154.26	20.92	20.93	21.22	21.31
1 Tesla	Lifsiz	126.93	138.67	134.01	144.19	10.62	11.17	11.85	12.36
	Lifli	144.20	154.9	153.18	163.56	20.92	21.90	21.22	21.98
1.2 Tesla	Lifsiz	126.93	134.5	134.01	140.17	10.62	10.69	11.85	12.21
	Lifli	144.20	147.32	153.18	159.36	20.92	21.08	21.22	21.73



Şekil-3 Manyetik suyun RPB betonunun basınç dayanımına etkisi

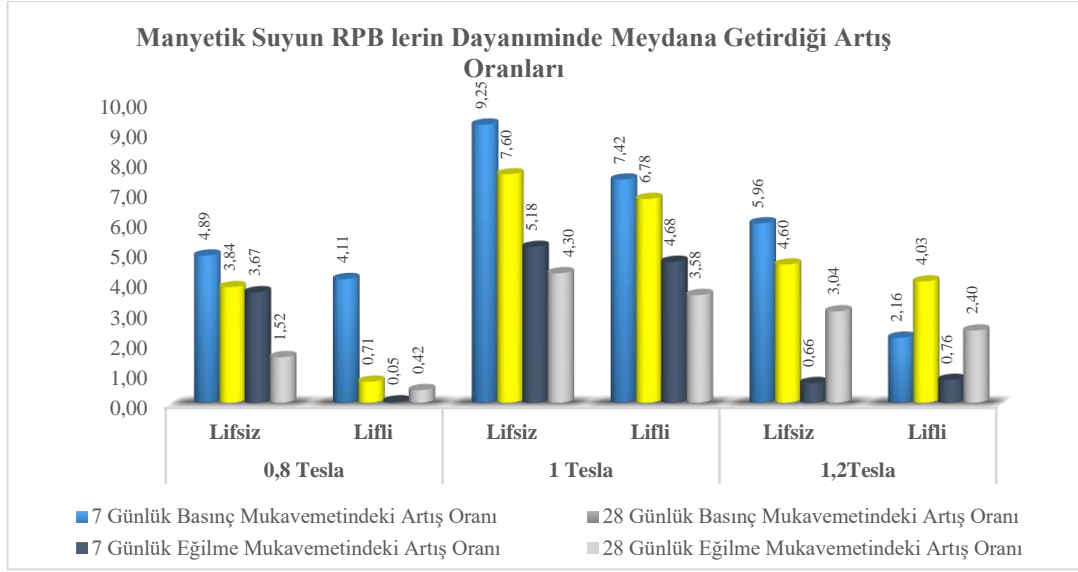


Şekil-4 Manyetik suyun RPB betonunun eğilme dayanımında olan etkisi

Sonuçları incelediğimizde manyetize edilmiş suyun 7 ve 28 günlük numuneler üzerindeki eğilme ve basınç dayanımlarında meydana gelen pozitif etkisini görüyoruz. Maksimum artış lifli ve lifsiz numunelerde 1tesla manyetik alanında bekletilmiş sudan olmuştur. 1Tesla manyetik alanda bekleyen suyu karışım suyu olarak kullandığımızda Lifsiz numunelerde 7 ve 28 günlük basınç dayanımları sırası ile %9.24 ve %7.59 artış göstermiştir. Eğilme numunelerinde 7 ve 28 günlük dayanımlarındaki artış %5.17 ve %4.30 olmuştur. Buna benzer olarak lifli numunelerin 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarındaki artış sırası ile %7.42 ve %6.77 olmuştur. Lifli numunelerdeki eğilme dayanımındaki artış 7 ve 28 günlük numuneler için %4.68 ve %3.58 olmuştur.

Tablo 1. Manyetik suyun RPB lerin dayanımındaki artış oranları

Manyetik alan şiddeti	Lif Durumu	7 Günlük Basınç Dayanımındaki Artış Oranı	28 Günlük Basınç Dayanımındaki Artış Oranı	7 Günlük Basınç Dayanımındaki Artış Oranı	28 Günlük Basınç Dayanımındaki Artış Oranı
0.8 Tesla	Lifsiz	4.89 %	3.84 %	3.67 %	1.52 %
	Lifli	4.11 %	0.71 %	0.05 %	0.42 %
1 Tesla	Lifsiz	9.25 %	7.60 %	5.18 %	4.30 %
	Lifli	7.42 %	6.78 %	4.68 %	3.58 %
1.2 Tesla	Lifsiz	5.96 %	4.60 %	0.66 %	3.04 %
	Lifli	2.16 %	4.03 %	0.76 %	2.40 %



Şekil 4. manyetik suyun RPB lerin dayanımında meydana getirdiği artış oranları

V. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yukarıda Şekil-1 de anlatıldığı üzere, manyetik alanın su molekülleri üzerindeki en önemli etkisi, su molekülleri arasındaki dizilimi düzenlemesidir. Moleküller dağınık halden düzenli dizilime geldikten sonra hacimleri azalmakta ve daha küçük boşluklara girebilme potansiyeline ulaşmaktadırlar. Böylece daha iyi bir hidrasyona neden olmaktadır. Dolayısıyla betonun içindeki boşlukları azaltmakta ve daha boşluksuz ve yoğun bir matrisin oluşumuna neden olmaktadır. Bu da betonun basınç ve eğilme dayanımını daha olumlu bir şekilde etkilemektedir. Aynı zamanda suyun manyetize edilerek kullanılması, betonun işlenebilirliğini de olumlu yönde etkilemektedir.

Yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

1. Her 3 manyetik alan şiddeti (0.8, 1 ve 1.2 Tesla), 90°C sıcaklıkta su ile kür yönteminden elden edilen RPB numunelerinin dayanımlarının iyileşmesine neden olmaktadır ancak bu çalışma şartlarında en iyi manyetik alan şiddeti 1Tesla olarak tespit edilmiştir. Yani 1 Tesla şiddeti, RPB için optimum manyetizma şiddeti olarak öne çıkmaktadır.

2. Manyetik su 7 günlük eğilme ve basınç dayanımında, 28 günlük eğilme ve basınç dayanımına göre daha fazla pozitif etki göstermektedir. Bunun sebebi hidrasyonun daha hızlı gerçekleşmesidir.

3. Şekil 4 te manyetik suyun RPB'lerin dayanımı üzerindeki artış oranları görülmektedir. 0.8, 1 ve 1.2 Tesla şiddetlerinde Manyetize edilmiş suyun 7 ve 28 günlük numunelerin eğilme ve basınç dayanımları üzerinde olumlu etkileri vardır. Lifsiz numunelerde 7 ve 28 günlük basınç dayanımları sırası ile % 9.25 ve % 7.60 artış göstermiştir. Eğilme numuneleri üzerinde 7 ve 28 günlük dayanımlardaki artış % 5.18 ve % 4.30 olmuştur. Buna benzer olarak lifli numunelerin 7 ve 28 günlük basınç dayanımlarındaki artış sırası ile % 7.42 ve % 6.78 olmuştur. Lifli numuneler üzerindeki eğilme dayanımındaki artış 7 ve 28 günlük numuneler için % 4.68 ve % 3.58 bulunmuştur.

Manyetize edilmiş suyun üretimi çok ucuz ve basittir. Bu işlemi yapmakla betonun işlenebilirliğini olumlu yönde etkileyebiliriz. Ayrıca, çalışmanın sonuçları göstermektedir ki, RPB betonunun 7 ve 28 günlük basınç dayanımları olumlu yönde etkilenmiştir. RPB'lerde süper akışkanlaştırıcı malzeme ile birlikte manyetize su kullanımını kesinlikle tavsiye etmekteyiz.

En önemli sonuç ve de gelecekte farklı kullanımlara ışık tutmak adına belirtmek isteriz ki, bu çalışmada önerilen yöntem ile sıkıştırılmadan ve otoklava gerek duyulmadan, 90 derece sıcaklıkta kürlenmiş numunelerin basınç dayanımları, otoklav kür yöntemiyle kürlenmiş numunelerden elde edilen sonuçlara çok çok yakın olduğundan, bu kür yöntemi ve manyetize edilmiş su kullanımı RPB lerin üretimi için bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Bu ise RPB üretiminde büyük bir ekonomi ve kolaylık sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Afshin, H., Gholizadeh, M., & Khorshidi, N. (2010). Improving mechanical properties of high strength concrete by magnetic water technology. *Scientia Iranica*, 17.
- [2] Bache, H. H. (1981). *Densified cement/ultra-fine particle-based materials*: Aalborg Portland Aalborg, Denmark.
- [3] Bonneau, O., Lachemi, M., Dallaire, E., Dugat, J., & Aitcin, P.-C. (1997). Mechanical properties and durability of two industrial reactive powder concretes. *Materials Journal*, 94(4), 286-290.
- [4] Cheyrezy, M., Maret, V., & Frouin, L. (1995). Microstructural analysis of RPC (reactive powder concrete). *Cement and Concrete Research*, 25(7), 1491-1500.
- [5] Choi, M. S., Kim, Y. S., Kim, J. H., Kim, J.-S., & Kwon, S. H. (2014). Effects of an externally imposed electromagnetic field on the formation of a lubrication layer in concrete pumping. *Construction and Building Materials*, 61, 18-23.
- [6] Feylessoufi, A., Crespin, M., Dion, P., Bergaya, F., Van Damme, H., & Richard, P. (1997). Controlled rate thermal treatment of reactive powder concretes. *Advanced cement based materials*, 6(1), 21-27.
- [7] Fu, W., & Wang, Z. (1994). The new technology of concrete engineering. *Beijing: The Publishing House of Chinese Architectural Industry*, 56-59.
- [8] Karabulut, A. Ş. (2006). *Reaktif Pudra Betonunun Özelliklerinin Mineral Katkılarla Geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [9] Mohabbi, M., & Varolgüneş, S. (2019). Farklı Kür Koşullarının Reaktif Pudra Betonların Mekanik Özelliklerine Etkisi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi (DUMF)*, baskı aşamasında.
- [10] Rahgozar, M. A., & Zamani, M. (2015). Performance and Properties of Concrete with Magnetic Water.
- [11] Reddy, B. S. K., Ghorpade, V. G., & Rao, H. S. (2013). Effect of magnetic field exposure time on workability and compressive strength of magnetic water concrete. *Int J Adv Engg Tech/IV/III/July-Sept*, 120, 122.
- [12] Reddy, V. S., Kumar, A. K., & Sumanth, A. (2017). Effect of Magnetic Field Treated Water on Fresh and Hardened Properties of Concrete. *environments*, 3, 4.
- [13] Richard, P., & Cheyrezy, M. (1995). Composition of reactive powder concretes. *Cement and Concrete Research*, 25(7), 1501-1511.
- [14] Roux, N., Andrade, C., & Sanjuan, M. (1996). Experimental study of durability of reactive powder concretes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 8(1), 1-6.
- [15] Roy, D. M., Gouda, G., & Bobrowsky, A. (1972). Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques. *Cement and Concrete Research*, 2(3), 349-366.
- [16] Su, N., Wu, Y.-H., & Mar, C.-Y. (2000). Effect of magnetic water on the engineering properties of concrete containing granulated blast-furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 30(4), 599-605.
- [17] Toledo, E. J., Ramalho, T. C., & Magriotis, Z. M. (2008). Influence of magnetic field on physical-chemical properties of the liquid water: insights from experimental and theoretical models. *Journal of Molecular Structure*, 888(1-3), 409-415.
- [18] Xiao-Feng, P., & Xing-Chun, Z. (2013). The Magnetization of Water Arising From a Magnetic-Field and Its Applications in Concrete Industry. *Institute of Life Science and Technology, University Science and Technology*, 3, 1541-1552.
- [19] Yudenfreund, M., Odler, I., & Brunauer, S. (1972). Hardened portland cement pastes of low porosity I. Materials and experimental methods. *Cement and Concrete Research*, 2(3), 313-330.

Araştırma Makalesi / Research Article

Aktif Karbon Destekli Nano Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir ile Sulu Ortamlardan Fosfat Giderimi: Cevap Yüzey Yöntemi ile İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu

Phosphate Removal from Aqueous Solutions by Activated Carbon-Supported Nano-scale Zero-Valent Iron: Optimization of Operating Parameters by Response Surface Methodology

Müslün Sara Tunç^{1*}

Geliş / Received: 03/05/2019

Reviz / Revised: 24/07/2019

Kabul / Accepted: 05/08/2019

Öz- Bu çalışmada, sulu faz borhidrür indirgeme metodu ile aktif karbon destekli nano boyutlu sıfır değerlikli demir (AC-nZVI) partikülleri sentezlenmiş ve sentezlenen AC-nZVI partikülleri sulu ortamlardan fosfat gideriminde kullanılmıştır. Fosfat giderim verimi üzerinde çözelti pH'ı, AC-nZVI miktarı, başlangıç fosfat konsantrasyonu ve temas süresi işletme parametrelerinin etkilerini ve optimum şartları belirlemek için cevap yüzey metodu (CYM) uygulanmıştır. Deneysel dizaynda ve sonuçların analizinde merkezi kompozit dizaynı (MKD) kullanılmıştır. Varyans analizi (ANOVA) sonuçlarına göre, ikinci dereceden polinomial model istatistiksel olarak anlamlı ($P=0.0002$) ve determinasyon katsayısı (R^2) 0.8735 olarak bulunmuştur. AC-nZVI ile maksimum fosfat giderimi için optimum şartlar pH 3.09, AC-nZVI miktarı 0.59 g/L, fosfat konsantrasyonu 30.69 mg P/L ve temas süresi 66.58 dakika olarak belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, atıksulardan fosfat gideriminde AC-nZVI'nın etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler- Adsorpsiyon, Fosfat, AC-Nzvi, Optimizasyon, Cevap Yüzey Yöntemi.

Abstract- In this study, activated carbon-supported nano-scale zero-valent iron particles were synthesized by the aqueous phase borohydride reduction method and the synthesized AC-nZVI particles were used for the phosphate removal from aqueous solutions. The effects of the operating parameters that included pH, AC-nZVI amount, initial phosphate concentration and contact time on the phosphate removal were investigated using response surface methodology. The central composite design was employed for the experimental design and analysis of the results. According to results of variance analysis (ANOVA), the second order polynomial model was statistically significant ($P=0.0002$) and determination coefficient (R^2) was 0.8735. The optimum conditions for phosphate removal by AC-nZVI were determined as pH of 3.09, AC-nZVI amount of 0.59 g/L, initial phosphate concentration of 30.69 mg P/L and contact time of 66.58 minutes. The results of this study demonstrated that AC-nZVI could be used as an effective adsorbent for phosphate removal from wastewater.

Keywords- Adsorption, Phosphate, AC-Nzvi, Optimization, Response Surface Methodology

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: saratunc@firat.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-9907-0428>)
Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ

I.GİRİŞ

Fosfor, enerji taşınımı ve biyokütle büyümesine önemli katkı sağlayan temel bir elementtir. Tarımsal ve endüstriyel ürünler için de önemlidir [1]. Bitkiler için gerekli temel nutrientlerden biri olduğu için tarımsal amaçlı kullanılan gübrelerin ana bileşenini oluşturmaktadır [2].

Su kütlelerinde fosfor bileşiklerinin varlığı çeşitli kaynaklardan ileri gelmektedir. Fosfor bileşiklerinin doğal kaynakları toprak bileşenlerinin çözünmesi, organik maddenin ayrışması ve mikroorganizmaların hücrel olarak ayrışmasından ibarettir. Antropojenik kaynakları ise evsel ve endüstriyel atıklar, deterjanlar, hayvan dışkı ve gübrelerdir [3].

Fosfor, sularda hem partiküler hem de çözülmüş formlarda bulunmaktadır. Fosforun alışıla gelmiş formları ortofosfatlar, polifosfatlar ve organik fosfatlardır [4]. Sularda fosforun fazla olması, bazı olası problemlere neden olmaktadır. Endüstrilerin proseslerinde kullanılan sularda aşırı fosfat bulunması borularda tıkanma sorununa yol açmaktadır [5]. Göl, nehir ve dere gibi su kütlelerine fazla miktarda fosforun ulaşması ötrofikasyona neden olmaktadır [6]. Su kütlelerinde ötrofikasyon tüm dünyada sorun haline gelmiştir [3]. Ötrofikasyon, toksik alg patlaması ve çözülmüş oksijenin tükenmesi ya da hipoksik bölgelerin gelişimi gibi zararlı ekolojik etkilere neden olmaktadır. Hem toksik alg patlaması hem de hipoksik bölgeler sucul canlılara zarar vermekte ve balık ölümlerine yol açabilmektedir. Su kütlelerinin ötrofikasyonu ayrıca bitki ve hayvan türleri kompozisyonunda değişime, biyolojik çeşitliliğin kaybına ve besin ağlarının bozulmasına da yol açabilmektedir [7]. Suların farklı amaçlar için kullanımında ciddi bir problem olmaktadır [3]. Hızlı gelişen ötrofikasyon, sadece sulardaki yaşamı etkilemekle kalmamakta, aynı zamanda sulardaki besinlere ve başka kaynaklara bağlı olan toplumların ekonomik gelişmelerini de dolaylı olarak engellemektedir. 0.02 mg/L çözülmüş fosfatın sularda bol miktarda alg büyümesine yol açabilecek potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir [4]. Ötrofikasyondan doğal suları korumak için deşarjdan önce atıksulardan fosfat giderilmelidir [8]. Atıksulardan fosfat giderimi konusunda yürütülen çalışmalarda kimyasal çökelme [9], biyolojik arıtma [10] ve adsorpsiyon [2,6,11] gibi çeşitli arıtma prosesleri kullanılmıştır. Kimyasal çökelme fosfat gideriminde etkili bir yöntem olmakla birlikte bu yöntemin dezavantajı aşırı kimyasal reaktiflerin ve oluşan çamurun ikincil kirlenmeye neden olmasıdır. Biyolojik prosesin fosfor biriken bakterilere bağlı olduğu göz önüne alındığında, bu prosesler fosfat giderimi için kolayca optimize edilemeyebilir ve böylece biyolojik arıtma katı deşarj gereksinimlerini karşılayamayabilir [11]. Bu prosesler arasında adsorpsiyon, düşük maliyeti ve yüksek veriminden dolayı sulu ortamlardan fosfat gideriminde en etkili proseslerden biri olarak gösterilmiştir [12]. Demir oksitler [13], goetit (FeOOH) [14], aktif kırmızı çamur [15] ve aktif karbon [16] gibi sorbentler kullanılarak sulardan fosfat giderilebilmektedir. Ancak, bu sorbentlerle ilgili karşılaşılan sorunlardan biri düşük adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarıdır [4].

Son zamanlarda, metaller, nütrientler, organik maddeler ve inorganikler gibi çeşitli kirleticilerin gideriminde nanopartiküller kullanılmaktadır. Nanopartiküller arasında, nano boyutlu sıfır değerlikli demir (nZVI) çok dikkat çekmektedir [17]. nZVI halojenli hidrokarbonlar [18], nitroaromatik bileşikler [19], antibiyotikler [20], boyarmaddeler [21] ve ağır metaller [22] gibi çeşitli kirleticilerin gideriminde etkili bir şekilde kullanılmıştır. Yüzey alanı, boyutu ve yüzey yükü gibi karakteristiklerinden dolayı nZVI partikülleri sorpsiyon prosesi için iyi adsorptif özellikler göstermektedir. Ancak, Van der Waalls ve manyetik kuvvetlerden dolayı nZVI partikülleri kümelenme eğilimindedir. nZVI'nın kümelenmesi yüzey alanlarını azaltmakta ve sorpsiyon kapasitelerini sınırlamaktadır [23]. İlâveten, nZVI atmosfere ve suya maruz kaldığında nZVI yüzeyinde sıklıkla oksit tabakası oluşmakta ve bu da nZVI'nın reaktivitesini ve stabilitesini önemli derecede azaltabilmektedir [24,25]. Bu dezavantajları çözmek için, nZVI partiküllerinin rektorit, bentonit, kaolin, zeolit, gözenekli karbon materyalleri, palıgorskit, silika materyaller, reçine gibi çeşitli destek materyalleri üzerine yüklenilmesi önerilmektedir [26].

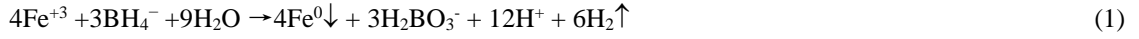
Klasik metot ile yürütülen optimizasyon çalışmalarında, prosese etki eden parametrelerden sadece biri değiştirilip diğer tüm parametreler belirli bir seviyede sabit tutulmaktadır. Proses parametrelerinin optimizasyonu için klasik metot çok sayıda deney yapılmasını gerektirmekte ve bu da çok zaman alıcı ve pahalı olmaktadır [27]. Bu metodun bir diğer dezavantajı ise parametreler arasında etkileşim etkilerinin belirlenememesidir [28]. Günümüzde, araştırmacılar tarafından hazırlanan istatistiksel programlar sayesinde, optimum şartların belirlenmesi daha kısa sürede ve daha verimli bir şekilde az sayıda deney ile gerçekleştirilebilmektedir. Parametreler arasındaki ilişki düşük bir maliyetle oluşturulan matematiksel formüller kullanılarak kolayca tespit edilebilmektedir [29]. Çoklu değişkenlerin optimizasyonunda en yaygın şekilde kullanılan istatistiksel ve matematiksel programlardan biri cevap yüzey yöntemi (CYY)'dir [28]. CYY, iki veya daha fazla faktörün temel etkilerini ve etkileşimini tanımlayan istatistiksel bir yöntemdir [29]. CYY uygulayarak deneyler tasarlamak, modeller oluşturmak, istenen cevaplar için en uygun şartları belirlemek ve az sayıda deneyle arıtma verimini etkileyebilecek faktörlerin etkileşimini değerlendirmek mümkündür [30].

Bu çalışmada aktif karbon destekli nano boyutlu sıfır değerlikli demir (AC-nZVI) ile sulu ortamlardan fosfat giderimi araştırılmıştır. Çalışmada CYY kullanılarak AC-nZVI ile fosfat giderimi üzerinde başlangıç pH'ı, AC-nZVI miktarı, başlangıç fosfat konsantrasyonu ve temas süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

A. AC-nZVI partiküllerini hazırlama

Çalışmada kullanılan AC-nZVI partikülleri sıvı fazlı indirgeme metodu ile sentezlenmiştir. AC-nZVI sentezi Shi vd. [31]'nin çalışmasındaki prosedüre göre yürütülmüştür. Destek malzemesi olarak Merck marka ticari toz aktif karbon kullanılmıştır. AC-nZVI partikülleri 1:1 oranında aktif karbon/Fe⁰ kütle oranı kullanılarak 4 boyunlu bir balonda azot gazı altında sentezlenmiştir. 9.66 g demir (III) klorür heksahidrat (FeCl₃·6H₂O) dört boyunlu balonda 50 mL'lik etanol/su (4/1, v/v) karışımında çözdürüldükten sonra 2 g toz aktif karbon ilave edilmiş ve azotlu ortam altında 10 dakika sürekli olarak karıştırılmıştır. Daha sonra, azot gazı altında sürekli ve şiddetli bir şekilde karıştırılan bu karışıma saniyede 1-2 damla olacak şekilde sodyum borhidrür çözeltisi (3.54 g NaBH₄/100 mL) ilave edilmiştir. Sodyum borhidrür çözeltisinin tamamı ilave edildikten sonra karışım 20 dakika boyunca azotlu ortam altında karıştırılmıştır. Demir (III)'ün sıfır değerlikli demire indirgemesi Eşitlik 1'deki gibi gerçekleşmiştir [32]. Sentezlenen AC-nZVI partikülleri, vakum filtrasyonu kullanılarak hızlı bir şekilde 0.45 µm filtreden geçirilmiş ve daha sonra 3 kez etanol ile yıkanmıştır. Vakum filtrasyonu ile toplanan AC-nZVI partikülleri 60 °C'de etüvde kurutulmuş ve kullanımdan önce azot gazı altında muhafaza edilmiştir.



B. Deneysel çalışma

Çalışmada kullanılan fosfat çözeltileri Merck marka potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄) kimyasalından hazırlanmıştır. Deneylerde fosfat çözeltisinin gerekli konsantrasyonları, 1000 mg/L olarak hazırlanan stok fosfat çözeltisi seyreltilerek hazırlanmıştır. Deneysel çalışma Gallenkamp marka sıcaklık kontrollü orbital bir çalkalayıcıda 25 °C'de 150 rpm karıştırma hızında yürütülmüştür. Farklı konsantrasyonlarda (5, 16.25, 27.5, 38.75 ve 50 mg PO₄-P/L) 100 mL fosfat çözeltileri 250 mL'lik erlenlere aktarılmış ve sülfürik asit (H₂SO₄) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak fosfat çözeltileri belirli pH değerlerine (1, 2, 3, 4 ve 5) ayarlanmıştır. Daha sonra belli miktarlarda AC-nZVI (0.20, 0.35, 0.50, 0.65 ve 0.80 g/L) erlenlere ilave edilip oda sıcaklığında (25 °C) 150 rpm'de orbital çalkalayıcıda çalkalanmış ve MKD'ye göre belirlenmiş olan sürelerde erlenlerden sıvı karışım alınmıştır. AC-nZVI'ı sıvı fazdan ayırmak için, sıvı karışım Nüve marka (NF 800R) santrifüj cihazında 4000 rpm hızında 5 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işleminden sonra duru fazın fosfat değeri Merck marka fosfat test kitleri kullanılarak Merck Spectroquant Nova 60 cihazı ile belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'ı, Thermo Scientific marka (Orion Star A111) pH metre cihazı kullanılarak H₂SO₄ ve NaOH çözeltilerinin ilavesi ile ayarlanmıştır.

Fosfat giderim verimi aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır:

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

Burada C₀ (mg/L) başlangıç PO₄-P konsantrasyonu iken C_t (mg/L) herhangi bir t süresindeki PO₄-P konsantrasyonudur.

C. Deneysel dizayn

Bu çalışmada, AC-nZVI ile fosfat giderimi üzerine çözelti pH'ı, AC-nZVI miktarı, başlangıç fosfat konsantrasyonu ve temas süresi gibi proses değişkenlerinin etkilerini belirlemek ve proses değişkenlerini optimize etmek için CYY'nin deneysel dizaynlarından biri olan MKD kullanılmıştır. Çözelti pH'ı (A), AC-nZVI miktarı (B), başlangıç fosfat konsantrasyonu (C) ve temas süresi (D) bağımsız değişkenler olarak, fosfat giderim verimi (%) cevap olarak seçilmiştir. Bağımsız değişkenlerin her biri, beş farklı seviyede (-2(α), -1, 0, 1, +2(α)) incelenmiştir. Sistem tam faktöriyel ise beş seviyeli dizaynlarda α değeri Denklem (3)'e göre hesaplanmaktadır [33]. İstatistiksel hesaplama için, değişkenler Denklem (4)'e göre kodlanmıştır [34].

$$\alpha = [2^k]^{1/4} \quad (3)$$

$$X_i = \frac{U_i - U_1^0}{\Delta U_i} \quad (4)$$

Denklem (3)'teki, k faktör sayısıdır. Denklem (4)'teki, X_i bağımsız değişkenin kodlanmış değeri, U_i bağımsız değişkenin gerçek değeri, U_1^0 merkezi noktadaki bağımsız değişkenin gerçek değeri ve ΔU_i adım değişim değeridir. Tüm deneyler, Design Expert7 (Stat-Ease, USA) istatistiksel yazılım programı ile tasarlanmıştır. Bu dört bağımsız değişken için MKD, 16 faktöriyel nokta, 8 eksenel nokta ve 6 merkez noktadan oluşan 30 deney serisi ile gerçekleştirilmiştir. Bağımsız değişkenler, deneysel aralıkları ve seviyeleri Tablo 1'de verilmiştir.

Bağımsız değişkenler ve cevap arasındaki matematiksel ilişki aşağıdaki denklem ile ifade edilebilmektedir [28]:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (5)$$

Bu denklemde, Y tahmin edilen cevap (fosfat giderim yüzdesi), b_0 bir sabit, b_i , b_{ii} ve b_{ij} sırasıyla doğrusal, kuadratik ve etkileşimli etkiler için katsayıdır, X_i ve X_j bağımsız değişkenlerdir, n bağımsız değişken sayısıdır.

Tablo 1. Merkezi kompozit deneysel dizaynda bağımsız değişkenler, aralıkları ve değerleri

Bağımsız değişkenler	Kodlanmış sembol	Kodlanmış faktörlerin gerçek değerleri				
		-2	-1	0	+1	+2
pH	A	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
AC-nZVI miktarı (g/L)	B	0.20	0.35	0.50	0.65	0.80
Başlangıç fosfat konsantrasyonu (mg P/L)	C	5.00	16.25	27.50	38.75	50.00
Temas süresi (dakika)	D	5.00	33.75	62.50	91.25	120.00

Bağımsız değişkenler ve elde edilen cevaplar arasındaki etkileşimi belirlemek amacıyla verilerin grafiksel analizinde varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Polinomial modelindeki uyum kalitesi determinasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmiş ve istatistiksel önemi aynı programdaki F-testi ile doğrulanmıştır. Model terimleri %95 güven seviyesine karşılık gelen P-değeri temel alınarak değerlendirilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

AC-nZVI ile fosfat giderimi üzerinde başlangıç pH'ı, AC-nZVI miktarı, başlangıç fosfat konsantrasyonu ve temas süresi işletme parametrelerinin etkisi MKD kullanılarak araştırılmıştır. MKD kullanılarak oluşturulan bağımsız değişkenlerin değerleri ve elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Önerilen modelin güvenilirliğini değerlendirmek, bağımsız değişkenlerin ve etkileşimlerinin önemini belirlemek için varyans analizi (ANOVA) kullanılmış ve ANOVA sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Modelin F değeri 7.40 ve P değeri > F değeri 0.0002 olarak belirlenmiştir. ANOVA değerlerinden de anlaşılacağı gibi, verilerin modele uygunluğu anlamlıdır. Model denklemi ile deneysel sonuçlar arasındaki ilişkiyi tarif etmekte kullanılan yeterli hassasiyet değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir [28]. Çalışmada 10.537 olarak belirlenen yeterli hassasiyet değeri, fosfat gideriminde model denkleminin deneysel sonuçların tahmininde hassas olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, geliştirilen kuadratik modelin uyum kalitesi, R^2 değeri ile değerlendirilmektedir [35]. Fosfat giderimi için R^2 değeri 0.8735 olarak belirlenmiştir. R^2 değerlerinin 0.80'den daha yüksek olması yapılan işlemlerin regresyon modeli ile açıklanabilir olduğunu göstermektedir [36]. R^2 değerinin %87.35 olması, fosfat giderimi için toplam varyasyonun %87.35'inin bağımsız değişkenlere bağlı olduğu anlamına gelmekte ve sadece toplam varyasyonun %12.65'inin modelle açıklanamadığını göstermektedir. Ayarlanmış R^2 örnek boyutu ve modeldeki değişken sayısı için R^2 değerini düzenlemektedir [28]. Bu çalışmada ayarlanmış R^2 değeri 0.7554 olarak belirlenmiştir. Eğer model ve örnek boyutunda birçok değişken varsa ayarlanmış R^2 değeri, determinasyon katsayısı R^2 'den daha küçük olabilir [28].

ANOVA analizinde P değerlerinin 0.05'ten küçük olması model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermekte, 0.1'den büyük değerler ise model terimlerinin anlamlı olmadığını ifade etmektedir [37]. Tablo 3'e göz atıldığında, A , B , A^2 , B^2 ve D^2 terimlerinin P değerleri 0.05'ten küçük olduğundan dolayı bu terimler modelin önemli terimleridir. pH, AC-nZVI miktarı ve temas süresine ait P değerlerinin 0.1'den büyük olmaması bu değişkenlerin lineer etkisinin önemli olduğunu ve bunlarda değişiklik yapıldığında fosfat giderim veriminin değişeceğini göstermektedir. pH ve AC-nZVI miktarının lineer etkisi ile birlikte ikinci dereceden etkisinin de önemli olduğu gözlenmiştir.

Tablo 2. Bağımsız değişkenleri gösteren deneysel dizayn matrisi ve sonuçları

Deney No	Değişkenlerin değerleri				Değişkenlerin kodlanmış değerleri					Cevap
	A	B	C	D	pH (A)	AC-nZVI miktarı (B)	Başlangıç fosfat konsantrasyonu (C)	Temas süresi (D)	Fosfat giderimi (%)	
1	2	0	0	0	5.00	0.50	27.50	62.50	64.34	
2	0	0	0	2	3.00	0.50	27.50	120.00	98.76	
3	1	1	1	-1	4.00	0.65	38.75	33.75	62.76	
4	-1	1	-1	1	2.00	0.65	16.25	91.25	31.52	
5	1	-1	-1	-1	4.00	0.35	16.25	33.75	60.25	
6	0	0	0	0	3.00	0.50	27.50	62.50	97.77	
7	1	-1	-1	1	4.00	0.35	16.25	91.25	71.43	
8	0	0	-2	0	3.00	0.50	5.00	62.50	97.82	
9	1	-1	1	-1	4.00	0.35	38.75	33.75	42.45	
10	-1	-1	1	1	2.00	0.35	38.75	91.25	3.14	
11	-2	0	0	0	1.00	0.50	27.50	62.50	0.00	
12	-1	-1	-1	-1	2.00	0.35	16.25	33.75	5.45	
13	0	0	0	0	3.00	0.50	27.50	62.50	97.21	
14	0	0	0	0	3.00	0.50	27.50	62.50	96.18	
15	-1	1	-1	-1	2.00	0.65	16.25	33.75	20.61	
16	0	0	0	0	3.00	0.50	27.50	62.50	97.35	
17	0	0	0	-2	3.00	0.50	27.50	5.00	41.18	
18	-1	1	1	-1	2.00	0.65	38.75	33.75	13.09	
19	0	0	0	0	3.00	0.50	27.50	62.50	97.20	
20	0	2	0	0	3.00	0.80	27.50	62.50	99.00	
21	1	1	-1	-1	4.00	0.65	16.25	33.75	83.23	
22	1	-1	1	1	4.00	0.35	38.75	91.25	51.56	
23	1	1	-1	1	4.00	0.65	16.25	91.25	89.07	
24	-1	1	1	1	2.00	0.65	38.75	91.25	26.07	
25	0	0	0	0	3.00	0.50	27.50	62.50	96.84	
26	-1	-1	1	-1	2.00	0.35	38.75	33.75	4.19	
27	0	-2	0	0	3.00	0.20	27.50	62.50	42.50	
28	1	1	1	1	4.00	0.65	38.75	91.25	69.63	
29	-1	-1	-1	1	2.00	0.35	16.25	91.25	7.27	
30	0	0	2	0	3.00	0.50	50.00	62.50	77.46	

Cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki ampirik ilişki kodlanmış değerler cinsinden aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$\text{Fosfat giderimi (\%)} = +97.09 + 22.80A + 10.99B - 5.67C + 7.23D + 0.45AB - 3.74AC - 0.48AD - 0.57BC + 1.01BD - 0.076CD - 20.39A^2 - 10.75B^2 - 6.53C^2 - 10.94D^2 \quad (6)$$

Burada A , B , C ve D bağımsız değişkenlerin (pH, AC-nZVI, başlangıç fosfat konsantrasyonu ve temas süresi) kodlanmış değerleridir. Model eşitliğindeki (Eşitlik 6) terimlerin önündeki pozitif işaret sinerjik etkiyi gösterirken, negatif işaret antagonistik etkiyi göstermektedir [27,28]. Eşitlik 6'da görüldüğü üzere, fosfat giderimi üzerinde pH (A), AC-nZVI miktarı (B) ve temas süresi pozitif etkiye, başlangıç fosfat konsantrasyonu (C) ise negatif etkiye sahip olmuştur. ANOVA analizi sonucunda parametrelere ait katsayılar ve standart hatalar Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 3. Kuadratik modelin varyans analizi (ANOVA) sonuçları

Model Kaynakları	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F-değeri	P-değeri>F
Model	32290.44	14	2306.46	7.40	0.0002
A	12471.14	1	12471.14	39.99	< 0.0001
B	2901.14	1	2901.14	9.30	0.0081
C	771.01	1	771.01	2.47	0.1367
D	1253.54	1	1253.54	4.02	0.0634
AB	3.18	1	3.18	0.010	0.9209
AC	223.88	1	223.88	0.72	0.4101
AD	3.72	1	3.72	0.012	0.9145
BC	5.28	1	5.28	0.017	0.8982
BD	16.34	1	16.34	0.052	0.8220
CD	0.092	1	0.092	2.935x10 ⁻⁴	0.9866
A^2	11408.73	1	11408.73	36.59	< 0.0001
B^2	3169.53	1	3169.53	10.16	0.0061
C^2	1168.57	1	1168.57	3.75	0.0720
D^2	3285.56	1	3285.56	10.54	0.0054

R²=0.8735, Ayarlanmış R²=0.7554

Tablo 4. ANOVA analizi sonucunda parametrelere ait katsayılar ve standart hatalar

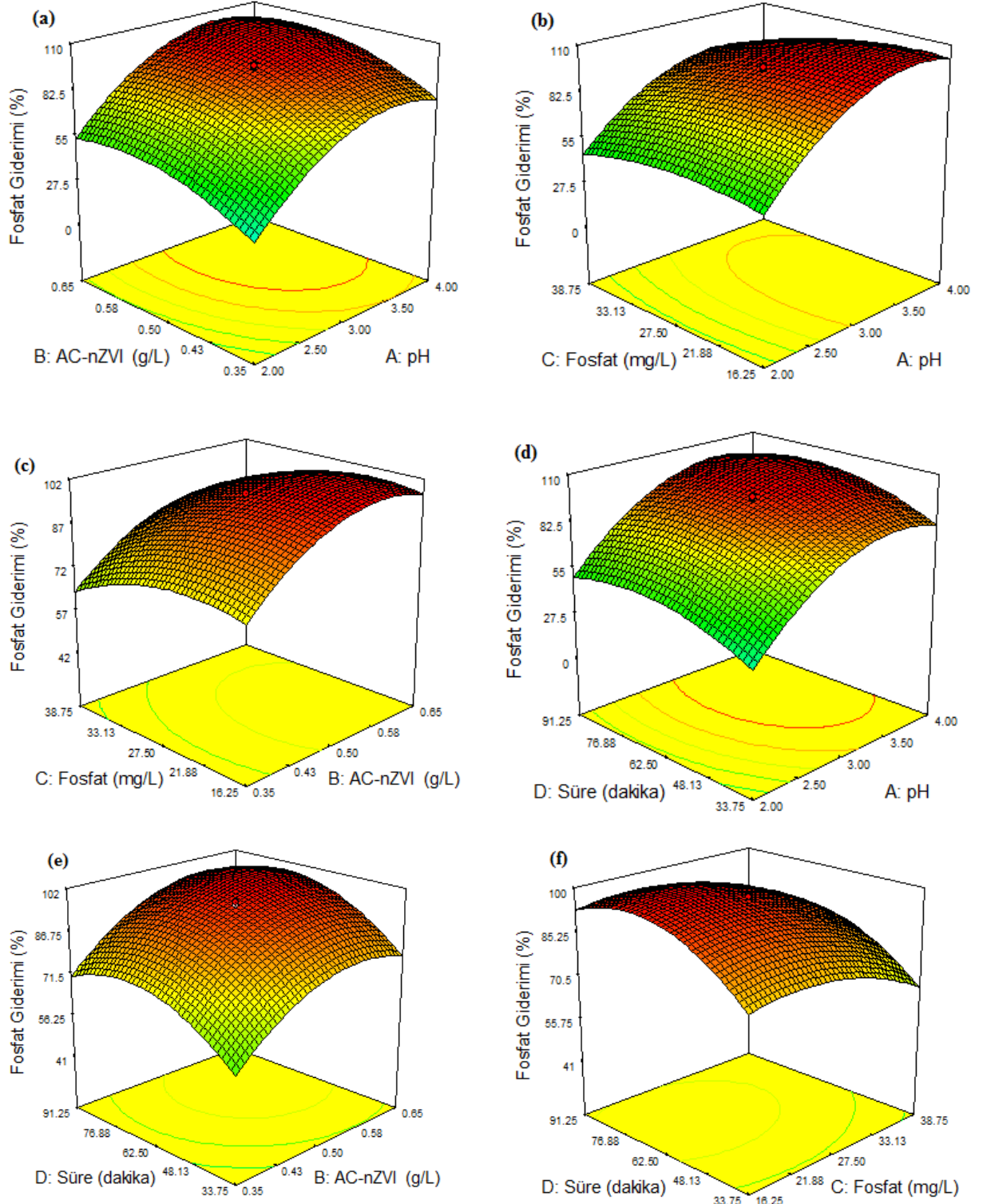
Faktör	Katsayı	Standart hata
Kayma	97.09	7.21
A	22.80	3.60
B	10.99	3.60
C	-5.67	3.60
D	7.23	3.60
AB	0.45	4.41
AC	-3.74	4.41
AD	0.48	4.41
BC	-0.57	4.41
BD	1.01	4.41
CD	-0.076	4.41
A ²	-20.39	3.37
B ²	-10.75	3.37
C ²	-6.53	3.37
D ²	-10.94	3.37

MKD'ye dayalı CYY'nin uygulanması araştırmacıların, önemli faktörleri optimize etmesine ve cevap hakkında önemli bilgiler sağlamasına yardımcı olmaktadır [27]. Bu nedenle, bağımlı değişken üzerinde bağımsız değişkenlerin etkilerini ve bunların etkileşimlerini daha iyi anlayabilmek için, ölçülen cevaplar için üç boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri kuadratik modele dayanarak oluşturulmuştur. 3D cevap yüzey grafikleri genellikle regresyon denkleminin grafiksel gösterimidir [38]. Fosfat giderim verimi üzerine bağımsız değişkenlerin etkileri üç boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri ile Şekil 1a-f'de verilmiştir.

AC-nZVI ile fosfat giderim verimi üzerinde pH ve AC-nZVI'nin etkisi Şekil 1a'da sunulmuştur. Ortam pH'ı; adsorbentin yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorbat türlerinin özelliklerini değiştirebildiği için adsorpsiyonu kuvvetli şekilde etkileyen önemli bir parametredir [39]. Bilindiği üzere mevcut fosfat türleri sulu çözeltinin pH'ına bağlı olarak suda $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ve PO_4^{3-} gibi farklı iyonik formlarda bulunabilmektedir. pH değeri 2.1'den düşük olduğunda H_3PO_4 , pH 2.1 ve 7.2 arasında olduğunda $H_2PO_4^-$, pH 7.2 ve 12.3 arasında olduğunda HPO_4^{2-} , pH 12.3'ten yüksek olduğunda PO_4^{3-} baskın olan tür olmaktadır [40]. Şekil 1a incelendiğinde, yüksek giderim verimlerinin yaklaşık pH 3.0-3.6 aralığında sağlandığı görülmektedir. Bu pH aralığında gözlenen yüksek giderim veriminin nedeni; ortama eklenen H^+ iyonundan dolayı AC-nZVI yüzeyinin pozitif yüklenmiş olması ve negatif yüklü fosfat iyonu ile arasındaki çekim kuvvetine bağlanabilir. pH 3'ün altında gözlenen düşük giderim verimi çözeltide nZVI'nin çözünmesinden dolayı, fosfat giderimi için mevcut yüzey alanının yetersiz olması ile ilgili olabilir [41]. 27.50 mg PO_4 -P/L fosfat konsantrasyonu, 0.5 g/L AC-nZVI miktarı ve 62.50 dakika temas süresi şartlarında pH 1'de fosfat giderimi sağlanmamıştır (Tablo 2). Bu durum, bu pH'da nZVI partiküllerinin çözelti içinde hızlı bir şekilde tamamen çözünmesinden dolayı nZVI partiküllerinin çözeltide bulunmamasına bağlanabilir. Ayrıca bu sonuç, fosfat gideriminde AC-nZVI materyalinde mevcut olan nZVI'nin sadece etkili olduğunu, aktif karbonun etkili olmadığını göstermiştir. Bu durumda, aktif karbonun sadece destek malzemesi görevini üstlendiğini söyleyebiliriz. Yaklaşık olarak 0.50 g/L'e kadar AC-nZVI miktarındaki artış ile fosfat giderim veriminin arttığı görülmektedir. Bu durum, AC-nZVI miktarının artışı ile hem AC-nZVI yüzey alanının artması hem de kullanılabilir aktif bölge sayısının artmasına bağlanmaktadır [42]. 0.50 g/L'den fazla AC-nZVI miktarında giderim verimleri birbirine yakın olarak gözlenmiştir. Bunun nedeni, ortamdaki fosfatın büyük çoğunluğunun adsorplanmış olmasına ve ortamda yeterli miktarda fosfatın bulunmamasına bağlanabilir. Şekil 1a'da görüldüğü üzere, fosfat giderim verimi üzerinde hem pH hem de AC-nZVI miktarı etkili olmuştur. Fakat çözelti pH'ı AC-nZVI miktarına göre daha etkili olmuştur.

AC-nZVI ile fosfat giderim verimi üzerinde pH ve fosfat konsantrasyonunun etkisi Şekil 1b'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, yüksek giderim verimleri yaklaşık pH 3.0-3.6 aralığında sağlanmıştır. Yaklaşık olarak 27.50 mg/L fosfat konsantrasyonuna kadar fosfat giderim verimi hemen hemen birbirine yakın olarak gözlenmiştir. 27.50 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda verim gittikçe azalmaktadır. 27.50 mg/L'e

kadar yüksek giderim veriminin gözlenmesinin nedeni fosfatın adsorblanması için ortamda yeteri kadar AC-nZVI yüzey aktif bölgelerinin mevcut olmasıdır.



Şekil 1. Fosfat giderim veriminin üç boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri: a) pH ve AC-nZVI miktarının etkisi; b) pH ve başlangıç fosfat konsantrasyonunun etkisi; c) AC-nZVI miktarı ve başlangıç fosfat konsantrasyonunun etkisi; d) pH ve temas süresinin etkisi; e) AC-nZVI miktarı ve temas süresinin etkisi; f) Başlangıç fosfat konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi

Yüksek fosfat konsantrasyonlarında, AC-nZVI yüzey aktif alanlarının çözeltideki fosfat moleküllerine oranının düşük olması daha düşük giderim verimi sağlamaktadır [37]. Yüksek fosfat konsantrasyonlarında, verimin azalmasının nedeni fosfatın adsorplanması için ortamda AC-nZVI yüzeyindeki aktif bölgelerin sınırlı olmasına ve adsorbat molekülleri arasındaki rekabetin artmasına bağlanabilir [42].

AC-nZVI ile fosfat giderimi üzerinde AC-nZVI ve fosfat konsantrasyonunun etkisi Şekil 1c'da gösterilmiştir. Şekil 1c'e bakıldığında, AC-nZVI miktarının artışı ile fosfat giderim verimi artmıştır. Belli bir konsantrasyonun (yaklaşık 27.50 mg/L) üzerinde fosfat konsantrasyonundaki artış ile giderim verimi azalmıştır. Artan adsorbent dozajı ile AC-nZVI üzerine fosfatın adsorpsiyonu için daha fazla aktif yüzey alanları sonuç olarak daha fazla bağlanma alanları sağlandığı için artan AC-nZVI ile verim artmıştır. Diğer taraftan, artan fosfat konsantrasyonu ile AC-nZVI yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri doygun hale geldiği için giderim verimi azalmıştır [29].

Temas süresinin pH, AC-nZVI ve başlangıç fosfat konsantrasyonu ile etkileri sırasıyla Şekil 1d, Şekil 1e ve Şekil 1f'de verilmiştir. Şekil 1d'den görüldüğü üzere, düşük pH değerinden pH 3 değerine kadar pH'daki artış ve yaklaşık 62.50 dakikaya kadar temas süresindeki artış ile fosfat giderim verimi artmıştır. pH ile kıyaslandığında temas süresi fosfat giderim verimi üzerinde daha az etkili olduğu görülmektedir. pH 3, 0.50 g/L AC-nZVI ve 27.50 mg/L fosfat konsantrasyonu şartlarında 5, 62.50 ve 120 dakikalık temas sürelerinde giderim verimleri sırasıyla %41.2, %97.2 ve %98.8 olarak bulunmuştur (Tablo 2). İlk 5 dakikalık temas süresinde gözlenen %41'lik verim başlangıç aşamasında adsorpsiyonun hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyon sürecinin başlangıcında gerçekleşen hızlı adsorpsiyonun nedeni, adsorpsiyonun başlangıcında AC-nZVI yüzeyinde çok sayıda boş aktif bölgelerin bulunmasıdır [42]. Ancak, zaman geçtikçe, bu bölgeler fosfat molekülleri tarafından işgal edilmiş ve dengeleme sürecinden sonra giderim verimi sabit kalmıştır. Hem kullanılabilir boş aktif bölgelerin sayısının azalması [42] hem de ortamdaki fosfatın büyük çoğunluğunun adsorplanmış olmasından dolayı 62.50 dakikalık temas süresinden sonra giderim verimi birbirine yakın olarak gözlenmiştir. Şekil 2e incelendiğinde, yaklaşık olarak 62.50 dakikaya kadar artan temas süresi ile giderim veriminin arttığı ve yaklaşık 0.50-0.60 g/L'e kadar artan AC-nZVI miktarı ile giderim verimi artmıştır. AC-nZVI miktarının artırılması ile hem AC-nZVI yüzey alanı hem de kullanılabilir aktif bölge sayısı arttığı için verim artmaktadır [42]. Şekil 2f incelendiğinde, artan temas süresi ile giderim veriminin arttığı ve artan fosfat konsantrasyonu ile giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Fosfat konsantrasyonunun artması ile fosfat giderim veriminin azalmasının sebepleri aktif karbon yüzeyindeki aktif bölgelerin sınırlı olması ve adsorbat molekülleri arasındaki rekabetin artmasıdır [42]. Düşük fosfat konsantrasyonlarında, fosfatın adsorbent alanlarına oranının düşük olması daha yüksek giderim verimi sağlamaktadır. Daha yüksek konsantrasyonlarda, fosfat giderim veriminin azalması, adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmaktadır [27,29].

AC-nZVI kullanılarak fosfat giderimi için maksimum giderim verimini veren optimum deneysel şartlar Desing Expert'in desirability fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir. Maksimum fosfat giderimi (%100) için optimum şartlar pH 3.09, AC-nZVI miktarı 0.59 g/L, fosfat konsantrasyonu 30.69 mg/L ve temas süresi 66.58 dakika olarak belirlenmiştir. Literatürde, nZVI ile fosfat gideriminin rapor edildiği bir çalışmada da en yüksek fosfat giderim verimi pH 3 değerinde elde edilmiştir [40].

Optimizasyon sonucunun doğruluğunu ortaya koymak için, bu optimum şartlarda deneysel çalışma yapılmış ve fosfat giderim verimi %98.8 olarak elde edilmiştir. Bu sonucun %95 güven aralığında olduğu görülmektedir. Bu durumda, model çıktılarının deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu söylenebilir.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, AC-nZVI ile sulu ortamlardan fosfat giderimi incelenmiştir. CYY kullanılarak pH, AC-nZVI, fosfat konsantrasyonu ve temas süresi parametrelerinin etkisi ve optimum şartlar belirlenmiştir. Design Expert yazılımı kullanılarak bu dizayndan ikinci dereceden bir model elde edilmiştir. Bu modele göre fosfat giderimi üzerinde pH, AC-nZVI miktarı ve temas süresi pozitif etkiye, başlangıç fosfat konsantrasyonu ise negatif etkiye sahip olmuştur. AC-nZVI ile sulu ortamlardan fosfat giderimi için optimum şartlar pH 3.09, AC-nZVI miktarı 0.59 g/L, fosfat konsantrasyonu 30.69 mg/L ve temas süresi 66.58 dakika olarak belirlenmiştir. Bu araştırma AC-nZVI'nin fosfat gideriminde etkili bir materyal olduğunu göstermektedir. Yüksek giderim verimi, AC-nZVI'nin, yüksek fosfat konsantrasyonu içeren atıksulardan fosfatı giderme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Bu araştırma, atıksulardan başka kirleticilerin adsorpsiyonu için de genişletilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Zhang, C., Li, Y., Wang, F., Yu, Z., Wei, J., Yang, Z., Ma, C., Li, Z., Xu, Z., & Zeng, G. (2017). Performance of magnetic zirconium-iron oxide nanoparticle in the removal of phosphate from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 396, 1783-1792.
- [2] Belelli, P. G., Fuente, S. A., & Castellani, N. J. (2014). Phosphate adsorption on goethite and Al-rich goethite. *Computational Materials Science*, 85, 59-66.
- [3] Boeykens, S. P., Piol, M. N., Legal, L. S., Saralegui, A. B., & Vázquez, C. (2017). Eutrophication decrease: phosphate adsorption processes in presence of nitrates. *Journal of Environmental Management*, 203, 888-895.
- [4] Almeelbi, T., & Bezbaruah, A. (2012). Aqueous phosphate removal using nanoscale zero-valent iron. *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 900.
- [5] Attour, A., Touati, M., Tlili, M., Amor, M. B., Lopicque, F., & Leclerc, J.-P. (2014). Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology*, 123, 124-129.
- [6] El Bouraie, M., & Masoud, A. A. (2017). Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide $Mg(OH)_2$. *Applied Clay Science*, 140, 157-164.
- [7] Franco, D., Lee, J., Arbelaez, S., Cohen, N., & Kim, J.-Y. (2017). Removal of phosphate from surface and wastewater via electrocoagulation. *Ecological Engineering*, 108, 589-596.
- [8] Chen, D., Gao, B., Wang, H., & Yang, K. (2016). Effective removal of high concentration of phosphate by starch-stabilized nanoscale zerovalent iron (SNZVI). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, 181-187.
- [9] Van der Houwen, J., & Valsami-Jones, E. (2001). The application of calcium phosphate precipitation chemistry to phosphorus recovery: the influence of organic ligands. *Environmental Technology*, 22(11), 1325-1335.
- [10] Peng, Y. Z., Wang, X. L., & Li, B. K. (2006). Anoxic biological phosphorus uptake and the effect of excessive aeration on biological phosphorus removal in the A(2)O Process. *Desalination*, 189(1-3), 155-164.
- [11] Ajmal, Z., Muhmood, A., Usman, M., Kizito, S., Lu, J., Dong, R., & Wu, S. (2018). Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 528, 145-155.
- [12] Zhang, Q., Liu, H., Chen, T., Chen, D., Li, M., & Chen, C. (2017). The synthesis of NZVI and its application to the removal of phosphate from aqueous solutions. *Water Air Soil Pollution*, 228(9), 321.
- [13] Yan, L. G., Xu, Y. Y., Yu, H. Q., Xin, X. D., Wei, Q., & Du, B. (2010). Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 244-250.
- [14] Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., & Hirotsu, T. (2006). Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2), 602-608.
- [15] Yue, Q. Y., Zhao, Y. Q., Li, Q., Li, W. H., Gao, B. Y., Han, S. X., Qi, Y. F., & Yu, H. (2010). Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 741-748.
- [16] Hussain, S., Aziz, H. A., Isa, M. H., Ahmad, A., Van Leeuwen, J., Zou, L., Beecham, S., & Umar, M. (2011). Orthophosphate removal from domestic wastewater using limestone and granular activated carbon. *Desalination*, 271(1-3), 265-272.

- [17] Eljamal, O., Khalil, A. M. E., Sugihara, Y., & Matsunaga, N. (2016). Phosphorus removal from aqueous solution by nanoscale zero valent iron in the presence of copper chloride. *Chemical Engineering Journal*, 293, 225-231.
- [18] Lowry, G.V., & Johnson, K. M. (2004). Congener-specific dechlorination of dissolved pcbs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environmental Science and Technology*, 38(19), 5208-5216.
- [19] Lavine, B.K., Auslander, G., & Ritter, J. (2001). Polarographic studies of zero valent iron as a reductant for remediation of nitroaromatics in the environment. *Microchemical Journal*, 70(2), 69-83.
- [20] 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.
- [21] Sohrabi, M. R., Amiri, S., Masoumi, H. R. F., & Moghri, M. (2014). Optimization of Direct Yellow 12 dye removal by nanoscale zero-valent iron using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2535-2542.
- [22] Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 458-465.
- [23] Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S. E., García, A., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Rubio, M. A., & Altbir, D. (2016). Nanoscale zero valent supported by Zeolite and Montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 371-380.
- [24] Diao, Z.-H., Xu, X.-R., Jiang, D., Kong, L.-J., Sun, Y.-X., Hu, Y.-X., Hao, Q.-W., & Chen, H. (2016). Bentonite-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system for the simultaneous removal of Cr(VI) and phenol from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 302, 213-222.
- [25] Wang J., Liu G., Zhou C., Li T., & Liu J. (2014). Synthesis, characterization and aging study of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and its application for Ni(II) adsorption. *Materials Research Bulletin*, 60, 421-432.
- [26] Sun, Z., Zheng, S., Ayoko, G.A., Frost, R.L., & Xi, Y. (2013). Degradation of simazine from aqueous solutions by diatomite-supported nanosized zero-valent iron composite materials. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 768-777.
- [27] Abbasi, M., & Habibi, M. M. (2016). Optimization and characterization of Direct Blue 71 removal using nanocomposite of Chitosan-MWCNTs: Central composite design modeling. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 112-121.
- [28] Tanyol, M. (2017). Malahit yeşili içeren atıksuların fenton oksidasyon prosesi ile renk gideriminde işletme parametrelerinin optimizasyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29(1), 183-191.
- [29] Torgut, G., Tanyol, M., Biryant, F., Pihitli, G., & Demirelli, K. (2017). Application of response surface methodology for optimization of Remazol Brilliant Blue R removal onto a novel polymeric adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 406-414.
- [30] Muhamad, M. H., Abdullah, S. R. S., Mohamad, A. B., Rahman, R. A., & Kadhum, A. A. H. (2013). Application of response surface methodology (RSM) for optimisation of COD, NH₃-N and 2,4-DCP removal from recycled paper wastewater in a pilot-scale granular activated carbon sequencing batch biofilm reactor (GAC-SBBR). *Journal of Environmental Management*, 121, 179-190.
- [31] Shi, L.-n., Zhang, X., & Chen, Z.-l. (2011). Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Research*, 45(2), 886-892.
- [32] 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.

- [33] Değirmencioğlu, A., & Yazgı, A. (2006). Tepki yüzeyleri metodolojisi optimizasyon esaslı çalışmalara ilişkin teorik esaslar ve tarımsal mekanizasyon uygulamaları. *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 2(2), 111-115.
- [34] Elibol, M., & Ozer, D. (2002). Response surface analysis of lipase production by freely suspended *Rhizopus Arrhizus*. *Process Biochemistry*, 38(3), 367-372.
- [35] Singh, A. K., & Singh, K. P. (2018). Optimization of phosphate removal from aqueous solution using activated carbon supported zero-valent iron nanoparticles: application of RSM approach. *Applied Water Science*, 8, 226.
- [36] Kasap, T. (2017). *Kağıt endüstrisi atıksularının peroksit ilaveli elektrokoagülasyon yöntemi ile artımında cevap yüzey yöntemi kullanılarak proses optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [37] Arslan-Alaton, I., Tureli, G., & Olmez-Hanci, T. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202(2-3), 142-153.
- [38] Tepe, O. (2018). Adsorption of Remazol Brilliant Green 6B (RBG 6B) on chitin: process optimization using response surface methodology. *Global NEST Journal*, 20(2), 257-268.
- [39] Iqbal, M., Iqbal, N., Bhatti, I.A., Ahmad, N., & Zahid, M. (2016). Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoe waste: A good option of waste mitigation by waste. *Ecological Engineering*, 88, 265-275.
- [40] Wen, Z., Zhang, Y., & Dai, C. (2014). Removal of phosphate from aqueous solution using nanoscale zerovalent iron (nZVI). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 433-440.
- [41] 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.
- [42] Baytar, O., Ceyhan, A. A. & Şahin, Ö. (2018). İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) adsorpsiyonunun incelenmesi: İzoterm ve kinetik. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (2), 256-267.

Araştırma Makalesi / Research Article

Doğal Atık Malzemelerle Yeni NBR Bazlı Bileşiklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Preparing and Characterizing New NBR-Based Compounds with Natural Waste Materials

Şaban Bülbül^{1*}

Geliş / Received: 13/05/2019

Revize / Revised: 11/07/2019

Kabul / Accepted: 11/07/2019

Öz- Bu çalışmada, Nitril-Butadien Kauçuğu (NBR) esaslı Genel (FKK0) bir referans kauçuk bileşiği içerisine, karbürize edilmiş fındık kabuğu külünden (FKK) % 0- % 10- % 15 ve % 20 oranlarında ilave edilerek, 4 farklı bileşik hazırlanmıştır. Vulkanizasyon sonrasında bileşiklerin sertlik, yoğunluk, kopma dayanımı, kopma uzaması, yırtılma dayanımı ve çaprazbağ yoğunlukları ölçülmüştür. Çaprazbağ yoğunluğunun mekanik özellikler üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Karbürize edilmiş fındıkkabuğu külü edilen bileşiklerin özellikleri, hem kendi aralarında hem de FKK0 bileşiğiyle karşılaştırılmıştır. Karbürize edilmiş fındıkkabuğu külü, bileşiklerin maliyetini önemli ölçüde düşürmüştür. Artan çaprazbağ yoğunluğu ile bileşiklerin sertliğinde artışa neden olmakla birlikte, kopma dayanımı ve kopma uzamasında avantaj sağladığı görülmüştür. Artan fındıkkabuğu külünün yoğunluğu arttırdığı tespit edilmiştir. Kırık yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla, bileşiklerin kopma yüzeyleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde dolgu miktarının artmasıyla kauçuk matris içerisindeki dağılımının homojenliğin bozulduğu da görülmüştür.

Anahtar Kelimeler- NBR, Fındık Kabuğu Külü, Mekanik Özellikler

Abstract- In this study, carbonized nutshell ash (NSA) was added at ratios of 0, 10, 15, and 20 % into a general (FKK0) nitrile- butadiene rubber (NBR) -based reference rubber compound and four compounds were prepared. After the vulcanization, the hardness, density, tensile strength, elongation at rupture, tear strength, and cross-link densities of the compounds were measured. The effects of the cross-link density on mechanical properties were evaluated. The properties of the compound with carbonized nutshell addition were compared to each other as well as with the FKK0 compound. The carbonized nutshell ash considerably decreased the costs of the compounds. While the increasing cross-link density caused an increase in hardness of the compounds, it provided an advantage for tensile strength and elongation at rupture. It was found that increasing nutshell ash increased the density. The compounds were characterized by a scanning electron microscope (SEM) in order to determine the fracture surface morphologies. When the SEM images were examined, it was observed that as a result of increasing amount of the filler, the homogeneity of the distribution within the rubber matrix observed.

Keywords- NBR, Nutshell Ash, Mechanical Properties

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: sabanbulbul@erbakan.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9268-1469>)
Makine Mühendisliği, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, TÜRKİYE

I.GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesi, mevcut malzemelerin yetersizliğini ortaya çıkarmış ve yeni bileşiklerin, yeni karışımların ve yeni alaşımların araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Polimer malzemelerin sağlık, uzay ve savunma sanayisinde, ayakkabı ve birçok alanda kullanılmasıyla birlikte kauçukların kullanımı dünya üzerinde artmıştır.

Geçmişte yapılan çalışmalar genellikle doğal kauçuk üzerine yapılmıştır. Daha sonra sentetik kauçukların üretilmesi ve endüstride kullanılmaya başlaması ile birlikte Stiren Butadien Kauçuk (SBR) ve Nitril-Butadien Kauçuğu (NBR) dünya literatüründe yerini almıştır. Ayakkabı tabanları başta olmak üzere bu malzemeler, araç lastikleri, cam silecekleri, oyuncaklar, su boruları ve sızdırmazlık elamanları (conta vb) gibi birçok sektörde ana malzeme olarak kullanılmaktadırlar.

Sentetik kauçuklardaki kullanımın artması ile birlikte ayakkabı dış tabanlarında aranılan bazı özellikleri de ön plana çıkarmıştır. Bunlar; hafiflik, esneklik, boyut kararlılığı, kopma dayanımı ve aşınmaya karşı dirençli olmasıdır. Özellikle NBR kauçuğu akrilonitril monomerlerinin kopolimerizasyonu ile elde edilir. Bu grup kauçukların polar özellik sağlayarak yağlara, solventlere ve mekanik aşındırıcılara karşı aşınma dayanımları yükselmektedir [1]. Bu sebepten ayakkabı dış tabanlarında kullanılmasının araştırılması gerekmektedir. NBR ve diğer kauçuklu bileşiklerden elde edilecek ürünün gerektirdiği özelliklere sahip olabilmesi için işleme sırasında çok sayıda ve değişik özelliklere sahip dolgu ve katkı malzemeleri ilave edilmektedir [2]. Ayrıca kauçuk hamuruna ilave edilen dolgu malzemelerinin başında karbon siyahları gelmektedir. Fakat petrol fiyatlarının istikrarlı olmasından dolayı organik ve inorganik malzemelerin dolgu olarak kullanılmasına önem verilmiştir [3,4]. Literatür çalışmalarına bakıldığında cam küre, pirinç kabuğu, wollastonit, mika tozu, zambak, karbon siyahı, fosfat, nanokil, silika, kalsit, yüksek fırın baca tozu, rejenere kauçuk, odun külü ve nano kalsiyum karbonat v.b. gibi birbirlerinden farklı dolguların kauçuk bileşiklerine ilave edilerek kullanıldığı dikkat çekmektedir [5-15]. Bilim insanlarının farklı dolgular kullanarak bileşiklerin mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirme adına yaptıkları birçok çalışma vardır bunlardan bazıları şu şekildedir;

Wang ve ark. Stiren-Butadien Kauçuk (SBR) matrisli bir kauçuk hamuruna belirli oranlarda Grafen Oksit (GO) ilave etmişler ve bunun neticesinde çapraz bağ yoğunluğunun mekanik özellikler üzerindeki etkisi belirlemek amacıyla bir araştırma yapmışlardır. GO'nun sadece etkili bir takviye dolgu maddesi olarak işlev yapmadığını, aynı zamanda SBR matrisli bileşiğin kovalat çapraz bağ yoğunluğunu ve mekanik özellikleri artırdığını ortaya koymuşlardır [16]. Bülbül ve Büyük'ün yaptıkları bir çalışmada, SBR matrisli kauçuklu bileşiklerine dolgu malzemeleri olarak farklı oranlarda kullanılan ceviz kabuğu külü ilave ederek mekanik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. SBR hamuruna ilave edilen ceviz kabuğu külünün ilave edilme oranının artmasıyla, sertliğin ve yoğunluğun arttığı kopma dayanımında ve % birim uzamada azalma olduğunu fakat test sonuçlarının ISO standartlarında istenilen değerleri karşıladığını rapor etmişlerdir [17]. Kauçuk malzeme üzerine yapılan bir diğer çalışmada ise Akçakale N. karbürize edilmiş pirinç kabuğu toz ilavesinin SBR/Sırt Kauçuk matrisli bileşiğine ilavesinin mekanik özellikleri üzerine etkilerini araştırmıştır. Bileşiklere ilave edilen karbürize edilmiş pirinç kabuğu toz oranı arttıkça, bileşiklerin sertlik, yoğunluk ve aşınma gibi özelliklerde artış olduğunu, kopma-yırtılma dayanımlarında ve % uzama miktarında azalma olduğunu belirtmiştir [18]. Mekanik özellikleri araştırmak için (Nano-CaCO₃) ve nano- kilin dolgu olarak kullanıldığı bir çalışmada; Doğal kauçuk (NR) matrisli bir bileşiğe ilave edilen kalsiyum karbonat oranı arttıkça çekme kuvveti ve birim uzamayı olumlu yönde etkilediğini vurgulamışlardır. Aynı çalışmada nano kilin ilave oranı arttıkça çekme kuvvetinin arttığını birim uzamanın ise azaldığını bunun yanında her iki dolgunun sertliği arttırdığı görülmüştür [19].

Dünyadaki en önemli fındık üretim merkezlerinde biri olan Türkiye'de fındık özellikle Karadeniz bölgesinde yetiştirilmektedir. Son yıllarda fındık ve fındık yağı üretimindeki artışın Türkiye'deki fındık kabuğu atık miktarının da artmasına sebep olmuştur [20]. Bu çalışmanın amacı karbürize edilmiş fındık kabuk külünün kauçuk hamurlarında kullanılabilen bir dolgu malzemesi olduğunu göstermek, benzer çalışmalara ışık tutabilmektir. Ayrıca yerli ve milli dolgular sayesinde dışa bağımlılığı azaltmak, ekonomiyi güçlendirmek ve bu sayede rekabet gücünü artırmaktır.

II.MALZEME VE METOT

Bu çalışmada kullanılan, NBR kauçuğu, dolgu ve katkı malzemelerinin tümü LBS Bileşim ve Laboratuvar Teknolojileri LTD.ŞTİ. Türkiye, firmasından temin edilmiştir. Fındık kabuğu ise Giresun Tirebolu'da fındık üreticiliği yapan Osman ÇAVUŞOĞLU tarafından ücretsiz olarak temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan fındık kabuklarının homojen bir şekilde karbürize olabilmesi için kırma makinesinden geçirerek 2 mm boyutlarında toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen fındık kabukları, Nevela marka tav fırınında 500 °C de, özel bir seramik

pota içerisinde 1 saat yakılarak karbürize edilmiştir. Yakma sonucu elde edilen FFK tamamen soğuduktan sonra, 11 000 devir/dk hızla çalışan çelik gövdeli Süper Mikser marka SM 132 model bir öğütücü yardımıyla tane boyutları küçültülmüştür (25 µm).

NBR ve dolgu malzemeleri laboratuvar tipi banburide (Güncañlar marka) 60 rpm hızda ve 60 °C’de 10 dk boyunca karıştırılmıştır. Hamur 24 saat şartlandırıldıktan sonra laboratuvar tipi iki silindirli açık karıştırıcıda 80 °C’de ve 40 rpm hızda, 5 dakika boyunca karıştırılmış, sonrasında kütlece, % 0, 10, 15 ve 20 oranlarında FFK ilave edilerek 5 dakika daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son olarak hamura yumuşatıcılar, aktivatörler, hızlandırıcılar ve kükürt ilave edilerek 2 dakika boyunca karıştırılmış ve karıştırma işlemi tamamlanmıştır. Hazırlanan hamur bileşimleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Kauçuk hamurunun % bileşimi.

Bileşikler	Numunelerin isimleri			
	FFK0	FFK10	FFK15	FFK20
	% oranı			
NBR 1502	100	100	100	100
Karabon siyahı	35	35	35	35
Kalsit (CaCO ₃)	25	25	25	25
Aromatik Yağ	7.5	7.5	7.5	7.5
Aktif Çinko	3.5	3.5	3.5	3.5
Reçine	2	2	2	2
Dibenzothiazole disulfide (DM)	2	2	2	2
Ozonfax	1	1	1	1
PEK 4010	1	1	1	1
Stearik Asit	1	1	1	1
Diphenyl guanidine (DPG)	1	1	1	1
Kükürt	2	2	2	2
FFK (Fındık Kabuğu Külü)	0	10	15	20

İnce levha haline getirilen çiğ kauçuk hamuru küçük parçalar halinde kesilerek, yapılacak test standartlarına uygun şekilde tasarlanmış sıkıştırılabilen bir kalıp içerisine yerleştirilerek, 160 °C sıcaklıkta ve 16 MPa basınç altında, 6 dakika boyunca baskı işlemi yapılmış ve kauçuk hamuru vulkanize edilmiştir.

Kauçukların çaprazbağ yoğunlukları temelde Flory-Rehner eşitliği olarak bilinen denge hacim şişme eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntem kauçukların uygun bir çözücü içerisinde şişirilmesi prensibine dayanır. Deney numuneleri klorofrom ortamında 72 saat süre ile bekletilmiş ve kauçuğun çözücü içerisindeki şişme oranına bağlı olarak çaprazbağ yoğunluğu Flory-Rehner eşitliğinden (Eşitlik-1) yararlanılarak hesaplanmıştır [21].

$$V_e = \frac{-[\ln(1-V_2)+V_2+\chi V_2^2]}{V_s[V_2^{1/3}-\frac{V_2}{2}]} \quad (1)$$

Burada,

V_e : Çaprazbağ yoğunluğu (mol/cm³)

V_2 : Şişmiş örneğin hacim fraksiyonu

V_s : Çözücünün molar hacmi (cm³/mol)

χ : Polimer - çözücü etkileşim parametresidir.

Bu çalışmada bileşiklerin sertlikleri ISO 868’e göre Affri Commerciale marka AFFRI 3001 model durometrede Shore A türünden ölçülmüştür. Bileşiklerin yoğunluk ölçümleri ise Arşimet prensibine göre ISO 2781 uyarınca yapılmış, referans sıvı olarak saf su kullanılmıştır. Çekme testi ISO 37-1 standardına göre Tinius marka H25KS model çekme cihazında, 10 mm/s çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerden alınan numune

örneklerinin yırtılma testi ISO 34-1 standardına uygun olarak, Zwick Line Z2,5 marka çekme test cihazında gerçekleştirilmiştir.

Kopma testi sonrası numunelerin kopan yüzeylerinin morfolojileri, Zeiss Ultra/Plus taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin kopan yüzeylerinin, iletkenliğini artırmak için 5 nm kalınlığında saf altınla kaplanmıştır [22]. Mikro-yapı görüntülerinin incelenmesi sırasında, mikroskobun çalışma voltajı 20 kV olarak seçilmiştir.

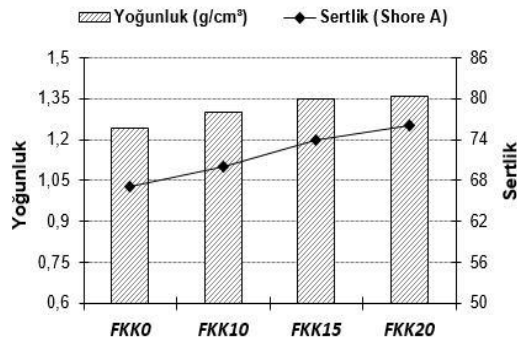
III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

NBR 1502 matrisli bileşiklerin çaprazbağ yoğunlukları, içerdiği FKK miktarına bağlı olarak Şekil 1'de verilmiştir. Bileşiklerin çaprazbağ yoğunluğunun artan FKK ile birlikte sistematik şekilde arttığı görülmektedir. Elde edilen en yüksek çaprazbağ yoğunluğu FKK20 bileşiği için $139,13 \times 10^3 \text{ mol/cm}^3$ 'tür. Referans olarak alınan ve içerisinde fındikkabuğu külü bulunmayan FKK0 hamurunun çaprazbağ yoğunluğu $70,13 \times 10^3 \text{ mol/cm}^3$ 'tür. Buna göre, % 20 oranında fındikkabuğu eklenmesiyle elde edilen FFK20 bileşiğinin çaprazbağ yoğunluğu yaklaşık iki kat artmıştır.



Şekil 1. Bileşiklerin çapraz bağ yoğunluk değişimleri

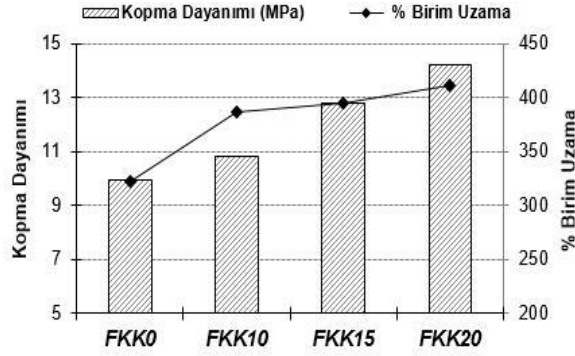
Yoğunluk ve sertlik test sonuçları incelendiğinde artan fındikkabuğu kül içeriğine bağlı olarak bileşiklerin yoğunluklarının ve sertliklerinin arttığı görülmüştür. FFK0 bileşiğinin yoğunluğu $1,24 \text{ g/cm}^3$ 'tür. En yüksek yoğunluk FFK20 bileşiğine ($1,36 \text{ g/cm}^3$) ait olmasına rağmen ayakkabı kauçuk tabanlarına uygulanan, ISO 2781 standartlarına göre yoğunluğun max. $1,5 \text{ g/cm}^3$ olması gerektiği bilinmektedir. Buna dayanarak üretilen yeni bileşiklerin yoğunlukları standarda göre uygun olduğu görülmüştür (Şekil 2).



Şekil 2. Bileşiklerin yoğunluk ve sertlik değişimleri

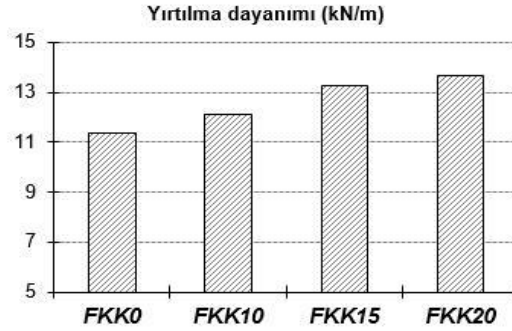
Karbürize edilmiş fındikkabuğu ilave edilmeyen FKK0 bileşiğinin sertlik değeri 67 Shore A iken % 10 karbürize edilmiş fındikkabuğu külü ilave edilen FKK10 bileşiğinde bu değer 70 Shore A'dır. FKK0 bileşiğine göre sertlik değeri % 4,47 oranında artmıştır. FKK15 ve FKK20 bileşiklerinde ise sertlik değerleri FKK0 bileşiğine göre sırasıyla % 10,44 ve % 13,44 oranında arttığı görülmüştür. Sertlik artışının sebebi bileşiklerin çaprazbağ

yoğunluklarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Nabil ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada çapraz bağ yoğunluğu arttıkça numunenin sertliklerinin ve % birim uzama (kopma uzama) değerinin artacağını rapor edilmiştir [23]. Şekil 3 incelendiğinde artan Fındikkabuğu külünün % birim uzama değerini arttırdığı görülmüştür dolayısıyla bu çalışma Nabil ve arkadaşlarının ortaya koyduğu sonuçları doğrular niteliktedir. En yüksek % birim uzama FKK20 bileşiğinde elde edilmiştir. FKK0 bileşiğinin % birim uzaması % 323 iken FKK ilave edilen hamurlarda bu değer % 387- 411 arasında değiştiği Şekil 3'te görülmektedir.



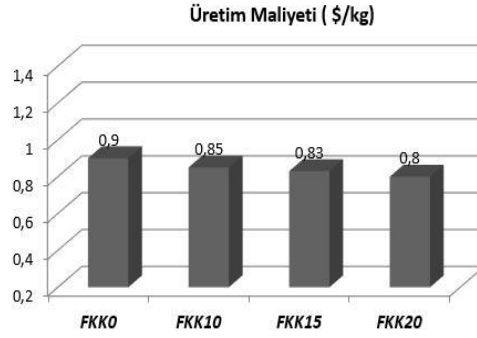
Şekil 3. Bileşiklerin kopma dayanımları ve % uzama değişimleri

Şekil 3 incelendiğinde bileşiklere ilave edilen FKK oranı arttıkça bileşiklerin kopma dayanımlarında artış olduğu gözlemlenmiştir. Kauçuk hamuruna ilave edilen dolgu maddelerinde potansiyel fiziksel etkileşimler, dağılımın yeterli olduğu durumda yüksek kauçuk-dolgu arayüzeyini güçlendirir. Artan çaprazbağ yoğunluğunun da katkısıyla, bu hamurdan elde edilen bileşiklerin kopma dayanımı, kopma uzaması ve yırtılma dayanımı özelliklerinin geliştiği bilinmektedir [24,25]. Bu çalışmada da artan FKK oranı kauçuk-dolgu arayüzey etkileşimini arttırdığı ve bu durumun mekanik özellikleri iyileştiği düşünülmektedir.



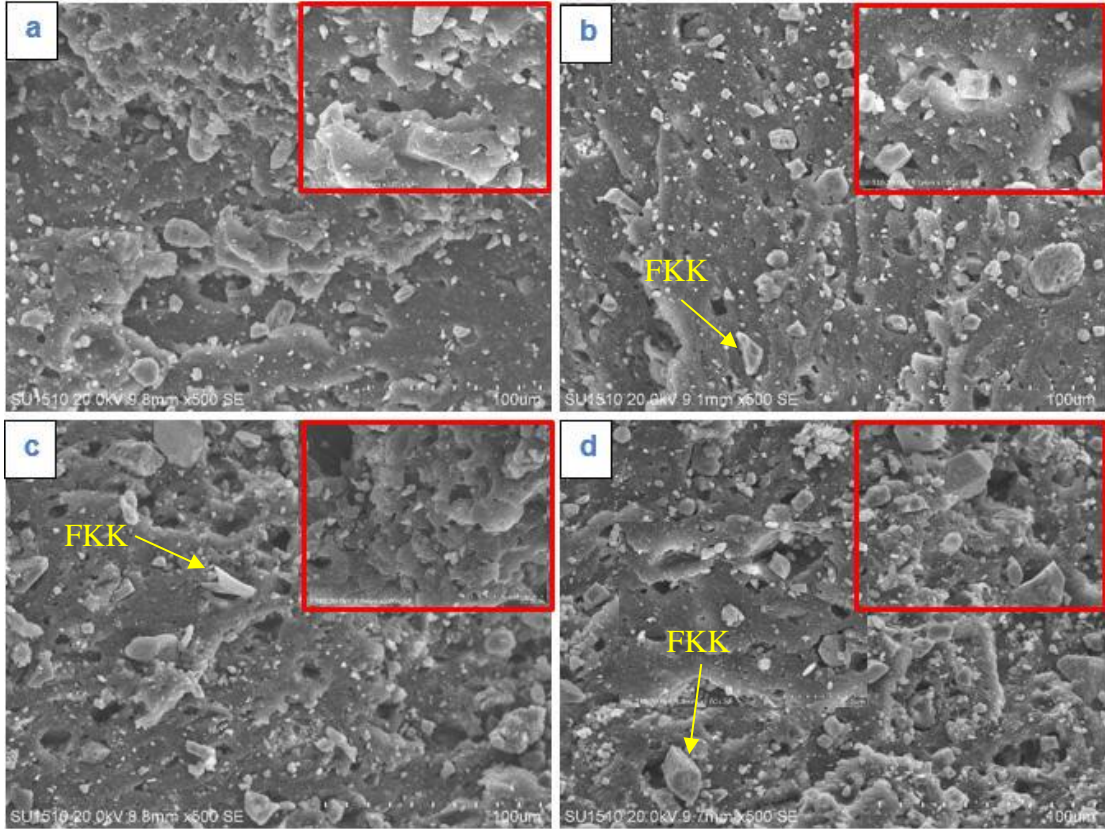
Şekil 4. Bileşiklerin yırtılma dayanım değişimleri

Şekil 4'de FKK ilave oranı arttıkça bileşiklerin yırtılma dayanımlarının sistematik olarak arttığı gözlemlenmiştir. ISO 34 standardına göre yapılan yırtılma deney sonuçlarında FKK0 bileşiğinin yırtılma dayanımı 11,34 kN/m iken % 20 oranında FKK ilavesi ile bileşiğin yırtılma dayanımının 13,66 kN/m'ye yükseldiği görülmüştür. Diğer bileşiklerin yırtılma dayanımları sırası ile FKK10 bileşiğinde 12,11 kN/m, FKK15'te ise 13,26 kN/m'dir elde edilen test sonuçları ISO 5676 standardıyla karşılaştırıldığında tüm bileşiklerin yırtılma dayanımlarının belirtilen standartta istenilen 6 kN/m den daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bileşiklerin yırtılma dayanımlarının, kullanılan dolgu miktarına ve dolgu çeşidine göre, değişiklik göstereceği bilinmektedir [26,27].



Şekil 5. Bileşiklerin üretim maliyeti değişimleri

Şekil 5. incelendiğinde üretim maliyetinin kg fiyatları verilmiştir. Kauçuk matrisli bileşiklerde kullanılan dolgu malzemelerine bağlı olarak, dolgu miktarı arttıkça maliyetinin düştüğü görülmüştür. FFK ilave edilmeyen bileşiğin üretim maliyeti 0,9 \$/kg iken FKK20 bileşiğinin üretim maliyetinin 0,8 \$/kg olduğu hesaplanmıştır. Aradaki fark 0,1 \$/kg' dır. Kg fiyatında büyük bir fark yok gibi görünse bile, 1 tonda 100 \$' a kadar büyük bir avantaj sağladığı görülmüştür. Fındık kabuklarının her hangi bir ticari değerinin olmaması, nakliye ve fındık üreticisine herhangi bir ödeme yapılmadığından maliyet hesabında bu durum göz ardı edilmiştir. Karbürize edilmiş fındık kabuğu küllerinin dolgu olarak kullanıldığında mekanik özellikleri artırmasının yanında üretim maliyetini düşürmesi diğer dolgulara nazaran fındık kabuğu külünü cazip duruma getirmiştir. Bu çalışma ayakkabı tabanı üretimi yapan özellikle küçük çaplı işletmelerin birbirleriyle fiyat ve kalite yönünden rekabet edebilecekleri bir çözüm sunulmuştur.



Şekil 6. Bileşiklerin kopma yüzeylerinin SEM görüntüleri, a) FKK0, b) FKK10, c) FKK15 ve d) FKK20

FKK0 bileşiğine 10, 15 ve % 20 oranında karbürize edilmiş fındık kabuğu külü ilave edilerek elde edilen FKK10, FKK15 ve FKK20 bileşiklerinin, çekme testleri sonrasındaki kopma yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan numunelerinin kopma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

incelendiğinde, dolgu miktarı artıkça, bileşiğin içerisindeki dolguların daha belirgin hale geldiği görülmektedir. SEM görüntülerinde, bileşiklere ilave edilen FKK oranının artması ile birlikte bileşiklerin içerisindeki dolgularının homojenliğinde azalma olduğu ve matris içerisindeki dolgu dağılımlarına bakıldığında, dolgular arasındaki mesafenin azaldığı, hatta toparlanarak bir araya geldiği görülmektedir. Aynı zamanda FKK dolgusunun sürekliliği artırdığı hem SEM görüntülerinden hem de % birim uzama test sonuçlarından anlaşılmaktadır.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışma NBR 1502 matrisli kauçuk bileşiklerine karbürize edilmiş fındık kabuğu külünün çapraz bağ yoğunluğuna ve mekanik özelliklere etkisini incelemiştir. Burada sunulan sonuçlar, karbürize edilmiş fındık kabuğu kül dolgusunun mekanik özellikleri geliştirici ve çapraz bağ sayısını artırıcı rol üslendiğini göstermiştir. Bunun yanında kauçuk tabanlarda sıklıkla kullanılan, karbon siyahı ve kalsit gibi dolgulara alternatif bir dolgu olduğu yapılan testler neticesinde ortaya konulmuştur. Mekanik özelliklerin ve çapraz bağ yoğunluğunun, dolgu miktarı ile dolgu malzemesinin morfolojisine ve dolgu maddesi-kauçuk ara yüz etkileşmesine bağlı olduğu gösterilmiştir. Elde edilen tüm test sonuçları doğrultusunda karbürize edilmiş fındık kabuğu külünün NBR 1502 matrisli kauçuk bileşiklerinde ikincil dolgu olarak kullanılabilmesi ispatlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Akçakale, N. (2008) Investigation of the Effect of Some Additives on the Mechanical Properties of NR/SBR Elastomer Based Sole Materials, Turkey: Sakarya University, Having Satisfactorily Completed all Requirements of the Department of, Philosopher of Doctorate Thesis, 29-30.
- [2] Akçakale, N. & Bülbül, Ş. (2017). The effect of mica powder and wollastonit fillings on the mechanical properties of NR/SBR type elastomer compounds. *J. Rubb. Res.*, 20 (3), 157-167.
- [3] Furtado, C.R.G. Leblanc, J.L. & Nunes, R.C.R. (1999) Fatigue resistance of mica-carbon black styrene butadiene rubber (SBR) compounds. *Eur. Polymer J.*, 35, 1319-1325.
- [4] Furtado, C.R.G. Leblanc, J.L. & Nunes, R.C.R. (2000). Mica as additional filler in SBR-silica compounds. *Eur. Polymer J.*, 36, 1717-1723.
- [5] De, D. Panda, P.K. Roy, M. & Bhunia, S. (2013). Reinforcing effect of reclaim rubber on natural Rubber/Polybutadiene Rubber blends. *Materials and Design*, 46, 142-150.
- [6] Malas, A. Pal, P. & Das, C.K. (2014). Effect of expanded graphite and modified graphite flakes on the physical and thermo-mechanical properties of Styrene Butadiene Rubber/Polybutadiene Rubber (SBR/BR) blends. *Materials and Design*, 55, 664-673.
- [7] Mohan, T.P. Kuriakose, J. & Kanny, K. (2012). Water up take and mechanical properties of Natural Rubber-Styrene Butadiene Rubber (NR-SBR) – nanoclay Composites. *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 979-985.
- [8] Bülbül, Ş. Yaşar, M. & Akçakale, N. (2014). Effect of changing of filling materials in NR-SBR type elastomer based rubber materials on mechanical properties. *Polymer (Korea)*, 38(5), 664-670.
- [9] Saramolee, P. Sahakaro, K. Lopattananon, N. Dierkes, W.K. & Noordermeer, J.W.M. (2016). Compatibilisation of silica-filled natural rubber compounds by functionalised low molecular weight polymer. *J. of Rubber Research*, 19(1), 28-42.
- [10] Alfaro, E.F. Dias, D.B. & Silva, L.G.A. (2013). The study of ionizing radiation effects on polypropylene and rice husk ash composite. *Radiation Physics and Chemistry*, 84, 163-165.
- [11] Kim, S.M. & Kim, K.J. (2013). Effects of accelerators on the vulcanization properties of silica vs. carbon black filled natural rubber compounds. *Polymer (Korea)*, 37(3), 269-275.
- [12] Ge, X. Le, M.C. & Cho, U.R. (2014). Fabrication of EPDM Rubber/organo-bentonite composites, influence of hydrochloric acid on the characteristics of modified bentonite and final products, *Polymer (Korea)*, 38(1) 62-68.

- [13] Prasertsri, S. Lagarde, F. Rattanasom, N. Sirisinha, C. & Daniel, P. (2013). Raman spectroscopy and thermal analysis of gum and silica-filled NR/SBR blends prepared from latex system. *Polymer Testing*, 32, 852–861.
- [14] Furtado C .R.G., Leblanc, J.L. & Nunes, R.C.R. (2000). Mica as additional filler in SBR-Silica compounds. *Eur. Polym. J.*, 36, 1717–1723.
- [15] Yan,G. Junchi, Z. Xin, Y. Dongli, H. Meimei, X. & Liqun, Z. (2016). Preparation and performance of Silica/SBR master batches with high silica loading by latex compounding method. *Composites Part B*, 85, 130–139.
- [16] Wang, X. Hengyi, L. Guangsu, H. Li-Heng, C. & Jinrong, W. (2017). Graphene oxide induced crosslinking and reinforcement of elastomers. *Composites Science and Technology*, 144, 223-229.
- [17] Bülbül Ş. & Büyük S.S. (2018) The effect of walnut shell ash fillings on the mechanical properties of SBR type rubber compounds. 5th International Symposium on Multidisciplinary Studies. 16-17 Kasım, Ankara 457.
- [18] Akcakale, N. (2017). Effects of carburized rice husk powders on physical properties of elastomer based materials. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 4093, 49-54.
- [19] Ghari, H.S. & Jalali-Arani, A. Nanocomposites based on natural rubber, organoclay and nano-calcium carbonate: Study on the structure, cure behavior, static and dynamic-mechanical properties. *Applied Clay Science* 119 (2016) 348–357.
- [20] Balat, M. (2005) Use of Biomass Sources for Energy in Turkey and a View to Biomass Potential. *Biomass and Bioenergy*, 29, 32-41.
- [21] Croll, S.G. (2010). Application of the Flory–Rehner equation and the griffith fracture criterion to paint stripping, *Journal of Coating Technology Research*, 7(1), 49-55.
- [22] Flegler, S.L. Heckman, J.W. & Klomparens, K.L. (1993). *Scanning and transmission electron microscopy*. England: Oxford University Press, ISBN 0-19-510751-9,
- [23] Nabil,H. Ismail, H. & Ratnam, C.T. (2014). Simultaneous enhancement of mechanical anddynamic mechanical properties of natural rubber/recycled ethylene-propylene-dienerubber blends by electron beam irradiation. *Int. J. Polym. Anal. Charact*, 19(3), 272–285.
- [24] Rao V. & Johns, J. (2008). Mechanical properties of thermoplastic elastomeric blends of chitosan and natural rubber latex. *J. Appl. Polym. Sci.*, 107(4), 2217–2223.
- [25] El-Nashar, D.E. Ahmed, N.M. & Yehia, A.A., (2012). The role of ion-exchange bentonites in changing the properties of styrene–butadiene rubber composites. *Materials and Design*, 34, 137–142.
- [26] Findik, F. Yilmaz, R. & Koksal, T. (2004). Investigation of mechanical and physical properties of several industrial rubbers. *Materials and Design*, 25(4), 269-276.
- [27] Bülbül, Ş. & Akçakale, N. (2019). The Production and mechanical properties of carburized corn cob ash added rubber compounds. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 72(4/19), 30-35.

Araştırma Makalesi / Research Article

AQDD Özelliklerine BBA Yöntemleri Uygulanarak Parkinson Hastalığının Otomatik Teşhisi

Automatic Diagnosis of Parkinson's Disease by Applying ICA Methods to TQWT Features

Cüneyt Yücelbaş^{1*}, Şule Yücelbaş²

Geliş / Received: 17/05/2019

Reviz / Revised: 21/06/2019

Kabul / Accepted: 05/07/2019

Öz- Parkinson hastalığı dopamin üreten beyin hücrelerinin kaybı sonucunda oluşan bir hastalıktır. Bu hastalığın birçok teşhis yöntemi bulunmakta olup ses sinyallerinin analizi de bunlardan birisidir. Bu çalışmada daha önceden 188 Parkinson hastası ve 64 sağlıklı olmak üzere toplam 252 kişiye ait kaydedilmiş ses sinyallerinden ayarlanabilir Q-faktör dalgacık dönüşümü (AQDD) metodu kullanılarak elde edilen özellikler kullanılmıştır. Bu özelliklere bağımsız bileşen analizi (BBA) çeşitlerinden olan hızlı BBA (HBBA), max-kurtosis BBA (KBBA) ve yeniden yapılanma BBA (YBBA) olmak üzere üç farklı özellik azaltma (boyut indirgeme) yöntemi uygulanmıştır. Bu işlemler sonucunda minimum özellik sayısı ile maksimum başarı oranı elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, öncelikle yeni özellikler ile oluşturulan veri grubuna ayrı ayrı k-kat çapraz doğrulama yöntemi uygulanarak veriler eğitim-test olarak ayrılmıştır. Sonraki aşamada, hazırlanan veriler rastgele orman (RO) algoritması ile sınıflandırılmış ve sonuçlar çeşitli istatistiksel ölçütlerle yorumlanmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde; kullanılan boyut indirgeme yöntemleri içerisinde en başarılı yöntem %82.01 sınıflandırma doğruluk oranı ve yaklaşık 0.85 ROC ve PRC değerleri ile YBBA olmuştur. Bu durum hasta ve sağlıklı sınıf ayrışımının mükemmel yaklaşığını kanıtlamıştır. Gerçek yaşam uygulamalarına uygun olan bu çalışmanın performans sonuçları ve kullanılan veri sayısının yüksek oluşu çalışmanın literatürdeki önemini ortaya koymaktadır. Ayrıca, çalışma kapsamında kullanılan özellik indirgeme yöntemlerinin analizi, bu alanda yapılabilecek çalışmalara yol gösterebilecek niteliktedir.

Anahtar Kelimeler- Parkinson Hastalığı, Ses Sinyali Analizi, Boyut İndirgeme Metotları, AQDD

Abstract- Parkinson's disease is occurred due to loss of brain cells which are releasing dopamine. There are many different techniques to diagnosis of this disease and analysis of audio signals is one of them. In this study, the features obtained by using the tunable Q-factor wavelet transform (TQWT) method from the previously recorded audio signals of 252 subjects (188 of data belongs to Parkinson's disease and the others are healthy). Three different feature reduction (size reduction) methods such as fast ICA (FICA), max-kurtosis ICA (KICA) and reconstruction ICA (RICA), which are independent component analysis (ICA), were applied to these properties. We aimed to obtain maximum success rate with minimum number of features using these operations. To do this, firstly the k-fold cross validation method was applied to the data group created with new features and was split into training and test group. The data, then, was classified with random forest (RO) algorithm and the results were evaluated with various statistical criteria. It was concluded that RICA with 82.01% classification accuracy rate and approximately 0.85 ROC and PRC values are most successful method among the size reduction methods. This result showed that patient and healthy class separation is approaching excellence. The performance results of this study, which is suitable for real life applications and the high number of data used, reveal the importance of the study in the literature. Moreover, the analysis of feature reduction methods used in this study is high enough to guide the future studies in this field.

Keywords- Parkinson's Disease, Audio Signal Analysis, Dimension Reduction Methods, TQWT

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: cuneytyucelbas@hakkari.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4005-6557>)

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Hakkari Üniversitesi, Merkez, Hakkari, Türkiye

²İletişim: suleyucelbas@hakkari.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6758-8502>)

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Hakkari Üniversitesi, Merkez, Hakkari, Türkiye

I. GİRİŞ

Parkinson hastalığı (PH), dopamin üretmekle görevli beyin hücrelerinin azalması neticesinde ortaya çıkan bir rahatsızlıktır [1, 2]. Bu hücrelerin kaybı sonucunda yeteri kadar dopamin üretilemez. Bunun sonucunda hareketlerde yavaşlama, titreme ve kaslarda sertlik gibi belirtiler ortaya çıkar [1, 2]. Erkeklerde kadınlara nazaran daha sık karşılaşılan bu rahatsızlık, çoğunlukla 40 yaş sonrasında ortaya çıkmaktadır. Bir başka faktör ise kişinin ailesine ait PH geçmiştir. Bu hastalık hareket bozukluklarına neden olup, zamanla belirtiler daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. PH ile dopamin maddesi doğrudan ilişkili olduğu için bu maddenin eksikliği arttıkça rahatsızlığa ait belirtiler de artmakta ve sonuç olarak artık vücut hareketleri kontrol edilemez olmaktadır. Bu hastalığa ait belirtiler kişisel olmasına rağmen çoğu kişide vücudun tek tarafında ilk bulgular kendini göstermeye başlar ve yaş ilerledikçe vücudun diğer bölgelerinde de hareket bozuklukları ortaya çıkar [1-4]. PH, kasları büyük oranda etkilediği için kişilerin yüzlerindeki mimik hareketlerinde de değişime sebep olur. Bu durum hastalarda konuşma ve telaffuz bozukluklarını ortaya çıkarır [1-4].

Bu hastalığın teşhisinde ilk olarak kişinin aile geçmişine, daha sonra ise tıbbi ve fiziki muayene bulgularına bakılır [5, 6]. Tedavide asıl amaç kişinin, başkalarının desteğine gerek kalmadan aktif olarak kendi kendine günlük işlerini yapabilmesini sağlamaktır. Bunun için hastalarda görülen belirtilerin medikal destek ile kontrol altına alınması hedeflenmektedir [5, 6]. Uygulanan başlangıç tedavi yöntemleri arasında denge egzersizlerinin yanında konuşma ve dil terapistleri eşliğinde gerekli uygulamaların düzenli olarak gerçekleştirilmesi yer almaktadır. Hastalığın tedavisinde cerrahi seçenek her zaman son başvurulacak durumdur [5-7]. Tüm bu medikal destek ve yöntemlere rağmen hastada herhangi bir ilerleme meydana gelmemesi durumunda cerrahi işlem uygulanabilmektedir [7].

Tıp alanında gerçekleştirilen çalışmalar genellikle medikal uygulama, cerrahi işlem ve bir takım yöntemlerin hastalar üzerindeki etkisinin incelenmesi üzerinedir. PH' nin yapay zekânın aktif şekilde kullanılarak uzman sistemler tarafından otomatik tespitine çalışıldığı alan ise mühendislik olmuştur. Mühendislik alanında bu amaç için gerçekleştirilen çalışmaların büyük bir bölümünde kişilere ait ses ve yürüme kayıtlarından yararlanılmıştır. Bu rahatsızlığa sahip kişilerin yaklaşık %90' ında hastalığın en önemli erken evre belirtilerinden biri olan konuşma bozuklukları görülmektedir [8, 9]. Bu sebepten dolayı, kişilere ait seslerin kaydedilmesi ve bu kayıtların kullanılması uzman sistemler için önem arz etmektedir. Mühendislik alanında gerçekleştirilen çalışmalarda genellikle Parkinson hastalarının sağlıklı kişilerden otomatik olarak ayırt edilmesi amaçlanmıştır [9-14].

Bu alanda gerçekleştirilen bir çalışmada PH' nin otomatik tespiti amacıyla gerekli veriler kaydedilmiş, bunlardan ilgili özellikler çıkarılarak destek vektör makinesi (DVM) sınıflayıcısına verilerek sonuçlar değerlendirilmiştir [10]. Farklı bir veri setinin kullanıldığı bir diğer çalışmada ise, dört farklı sınıflayıcı sistem aynı amaç için kullanılmış ve en iyi sonuç %92.9 ile yapay sinir ağları (YSA)'nda elde edilmiştir [15]. Buna benzer birçok araştırma çalışmasında YSA, DVM, çok katmanlı YSA, genel regresyon YSA ve en küçük kareler DVM (EKK-DVM) gibi sınıflandırma sistemleri kullanılmıştır [16, 17]. Sonuç olarak en iyi performansın EKK-DVM' de elde edildiği görülmüştür. Bir başka çalışmada, hastalığın teşhisi amacıyla çıkarılan vokal özelliklerin etkinliği analiz edilmiş ve en iyi sonuç %96.4 ile DVM' de elde edilmiştir [18]. Benzer bir çalışmada ise, yine aynı şekilde otomatik teşhis sistemi için farklı hazır veri setleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır [19]. Mühendislik alanındaki bu çalışmalarda kullanılan verilerin kaydedildiği kişi sayılarının [9, 17, 18] için 42, [11-13, 15-16] için 31, [10] için 32, [14] için 40 ve [19] için ise 70 olduğu tespit edilmiştir.

Bu tür çalışmalarda ilk olarak hasta ve sağlıklı kişilerden uzman eşliğinde veri alımı gerçekleştirilir. Daha sonra bu veriler çeşitli yöntemlerle işlenir ve gerekli olabilecek özellikler çıkarılarak ihtiyaca göre özellik seçme işlemi uygulanır. Sonraki aşama, hazırlanan veri setlerinin uzman sisteme girdi olarak verilmesidir. Son olarak ise, uzman sistemler eşliğinde sınıflandırma işlemi gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar yorumlanır. Çalışmaların tamamında ortak amaç, yüksek sınıflandırma sonuçlarının elde edilmesidir.

Bu çalışmada, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Nöroloji Bölümünde kaydedilmiş 188' i Parkinson hastası olmak üzere toplam 252 kişiye ait kaydedilmiş ses sinyallerinden AQDD yöntemi ile elde edilen özellikler kullanılmıştır [20]. Bu özelliklere çalışma kapsamında üç farklı bağımsız bileşen analizi (BBA) yöntemi (HBBA, KBBA, YBBA) uygulanarak bunların otomatik Parkinson teşhisi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmada minimum özellik ile maksimum sınıflandırma performansı elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla eğitim ve test veri gruplarını oluşturmak için veriler üzerinde 10-kat çapraz doğrulama yöntemi uygulanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu veri grupları hem hızlı hem de yüksek doğrulukta performans sergileyen rastgele orman (RO) algoritması ile sınıflandırılmış ve sonuçlar bazı istatistiksel ölçütlerle (doğru pozitif oranı-DPO, yanlış pozitif oranı-YPO, Hassasiyet, F puanı-F, ROC alanı, PRC (hassasiyet-DPO) alanı ve

ortalama sınıflandırma doğruluğu-OSD) yorumlanmıştır. Sonuç olarak; en başarılı BBA yönteminin %82.01 OSD ve yaklaşık 0.85 ROC ve PRC değerleri ile YBBA olduğu anlaşılmıştır. Gerçek yaşam uygulamalarına uygun olan bu çalışmanın performans sonuçları ve kullanılan veri sayısının yüksek oluşu çalışmanın literatürdeki önemini ortaya koymaktadır. Ayrıca, çalışma kapsamında kullanılan özellik indirgeme yöntemlerinin analizi, bu alanda yapılabilecek çalışmalara yol gösterebilecek niteliktedir. Çalışmanın bir başka amacı ve özgün yanı ise çeşitli yöntemlerin kullanıldığı otomatik teşhis sistemi sayesinde uzmanlar arasındaki görüş farklılığının en aza indirilmesi olmuştur.

II. MATERYAL VE METOD

PH, kasları etkileyen nörolojik bir rahatsızlık olduğu için beynin konuşmayı kontrol eden kasları da bundan etkilenmektedir. Bu sebeple hastaların yüz kasları sertleşir ve bazı seslerin söylenmesi zorlaşır [21]. Hastalığın bu belirtisinden dolayı kişilerin ses kayıtları kullanılarak otomatik bir şekilde hasta-sağlıklı ayrımı yapılabilir. Bu amaç doğrultusunda çalışma kapsamında kullanılan veriler [20] uzman doktor eşliğinde her deneğe /a/ harfi 3 kere tekrarlatılarak 44.1 KHz frekansa ayarlanmış mikrofon aracılığı ile kayıt altına alınmıştır [20]. Verilerin alındığı kaynaktan [20] araştırmacılar en iyi sonucu AQDD yönteminde elde ettiklerinden dolayı bu çalışmada da aynı veriler üzerinde analizler yapılmıştır. AQDD, Q (Q-faktör), j (seviye sayısı) ve r (fazlalık) olmak üzere 3 temel parametreden oluşan yeni bir ayırık dalgacık yöntemidir [22].

Bu çalışmada, hasta ve sağlıklı toplam 252 kişinin ses kayıtlarına uygulanan AQDD yönteminin uygulanmasıyla elde edilen 36 alt-bandın her birinden çıkarılan 12 farklı özellik grubu kullanılmıştır. Bu alt-bantların her birinden ayrı ayrı enerji, Shannon entropi, log enerji entropi, Teager-Kaiser enerji operatörü (TKEO) ortalaması, TKEO standart sapması, medyan, ortalama, standart sapma, minimum, maksimum, skewness (çarpıklık) ve kurtosis (basıklık) değerleri olmak üzere 12 farklı özellik çıkarılmıştır [26] [36-39]. Böylelikle 432 (12x36) adet parametre her bir denek için elde edilmiştir. Ayrıca her bireye ilgili sesler üç kez tekrarlatılarak kayıt altına alındığı için üzerinde çalışılan veri sayısı 756 (252x3) olarak ele alınmıştır. Tüm bu işlemlerin ardından sistem dahilindeki veri grubu 756x432 olarak elde edilmiştir. Bu veri grubu üzerinde üç farklı BBA yöntemi (HBBA, KBBA, YBBA) uygulandıktan sonra boyutu değiştirilmiş veriler 10-kat çapraz doğrulama yöntemi aracılığıyla eğitim-test gruplarına ayrılmıştır. Son aşama olarak ise, elde edilen bu veriler RO sınıflandırıcısına sunularak sonuçlar analiz edilmiştir.

A. Kullanılan BBA Yöntemleri

BBA ses işleme, görüntü işleme gibi alanlarda verilerden özellik çıkarma veya çıkarılan özelliklerin boyutlarını değiştirme amacıyla kullanılan istatistiksel bir sinyal işleme yöntemidir [23]. Sinyal işleme alanında sıklıkla kullanılan bu yöntem ilk kez kör kaynak ayırma tekniği olarak ortaya konmuştur [24, 25]. Bu yöntemde karışık grup sinyalleri içerisinde istatistiksel olarak bağımsız olan kaynak sinyali ayırmak asıl amaçtır [25, 26]. BBA'ya ait matematiksel model aşağıdaki gibi tanımlanabilir [24]:

$$X_{m \times 1} = H_{m \times n} \times S_{n \times 1} \quad (1)$$

burada, $S_{n \times 1}$ bilinmeyen kaynak sinyali ifade etmektedir. $H_{m \times n}$ karışık matrisi, son olarak $X_{m \times 1}$ ise gözlenen sinyalden oluşan sütun vektörünü temsil etmektedir. BBA yönteminde hedef, $W_{n \times m}$ ayırık matrisinin hesaplanmasıdır. Bu şekilde ayrılmış olan hedefteki orijinal sinyal $Y_{n \times 1}$ tahmin edilebilir.

$$Y_{n \times 1} = W_{n \times m} \times X_{m \times 1} \quad (2)$$

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında HBBA, KBBA ve YBBA yöntemleri özellikleri çıkarılmış veriler üzerinde uygulanarak sonuçlar analiz edilmiştir.

Kullanılan ilk yöntemlerden HBBA, gözlem sinyallerinin ön hazırlığı ve bağımsız bileşenlerin çıkarılması olmak üzere iki kısımdan meydana gelmektedir. Bu kısımlardan ön hazırlık aşaması veri merkezleme ve beyazlaştırma işlemlerinden oluşmaktadır. İlk adım olan veri merkezlemede gözlem sinyalinin ortalaması hesaplanır ve bu ortalama değer gözlenen veriden çıkarılarak sıfır ortalama işlemi gerçekleştirilmiş olur. Beyazlatma aşamasında ise veri merkezleme sonucunda oluşturulan ortalanmış verinin kovaryans matrisi hesaplanır. Daha sonra bu matrisin öz-değer ayrışımı gerçekleştirilir. Bu aşamanın amacı, bağımsız bileşenlerin çıkarımını basitleştirmektir. Bu işlemlerden sonra gerekli olan bileşenler çıkarılır [23-26].

BBA için rastgele değişkenin gauss olmayan tahmini için kullanılan klasik ölçümlerden biri de kurtosis [27]. BBA yönteminin hedef fonksiyonları genel olarak gaussluğu olmayan (kurtosis ve negentropi), karşılıklı bilginin minimizasyonu, infomax metodu ve maksimum olabilirlik tahminini içermektedir. Bu çalışmada KBBA ele alınmıştır. KBBA, gauss olmayan bir ölçü kurtosisidir. Sıfır ortalamalı ve kurtosisli rastgele bir değişken olarak ifade edilebilir [28]:

$$kurt(\bar{y}(t)) = E\{(\bar{y}(t))^4\} - 3(E\{(\bar{y}(t))^2\})^2 \quad (3)$$

Buna göre; eğer rastgele gauss değişkenleri olur ise $y^*(t)$ 'nin kurtosisi 0' a eşit olur. Oysaki gauss olmayan bir değişkenin kurtosisi genelde sıfıra eşit değildir. O halde, $y^*(t)$ 'nin kurtosisi sıfırdan büyük olduğu durumlarda $y^*(t)$ süper bir gauss değişkeni gösterirken, küçük olduğunda ise bir gauss alt değişkeni ifade etmektedir. $y^*(t)$ 'nin gauss olmaması durumu büyüdükçe kurtosisin mutlak değeri de büyümektedir.

$Kurt(y^*(t)) > 0$ olduğunda, $y^*(t)$ bir süper Gauss değişkeni gösterirken, $(y^*(t)) < 0$, $y^*(t)$ kurtosisi ise bir Gauss alt değişkenini gösterir. Gaussianlık $y^*(t)$ arttıkça, kurtosisin mutlak değeri de artar. Böylelikle, BBA problemi mutlak değer maksimumunu veya kaynak sinyal bileşenine ait kurtosisinin karesinin hesaplanmasına dönüştürülebilir [27-29].

Çalışma kapsamında son olarak YBBA yöntemi kullanılmıştır. Bu metot geleneksel BBA oluşumunun yeniden tasarlanması sonucunda ortaya çıkmıştır. Aşağıda optimizasyon problemi olarak tipik bir BBA formülasyonu görülmektedir [30]:

$$\min_w \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^k g(W_j x^{(i)}), \quad WW^T = I \quad (4)$$

burada; g doğrusal olmayan bir dışbükey fonksiyondur. W ağırlık matrisi olup; k ise özellik sayısıdır. W_j , ağırlık matrisi içerisinde bir satır özellik vektörüdür. $WW^T = I$ ise ortonormallik kısıtı olarak kullanılmıştır.

Denklemin 4'ün revize edilmesi sonucunda aşağıdaki YBBA meydana gelmiştir [31]:

$$\min_w \frac{\lambda}{m} \sum_{i=1}^m \|W^T W x^{(i)} - x^{(i)}\|_2^2 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^k g(W_j x^{(i)}) \quad (5)$$

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki; YBBA metodu geleneksel BBA ile karşılaştırıldığında pratikte daha hızlı ve iyi çalışmaktadır [31]. Bu çalışma neticesinde elde edilen sonuçlara göre bu durumun doğruluğu anlaşılmaktadır.

B. Sınıflandırma İşlemi ve Performans Ölçütleri

Yapay zekâ algoritmalarının kullanılarak oluşturulduğu uzman sistemler bir hekim gibi hasta-sağlıklı ayrışımını kolay ve yüksek doğruluklarda yapabilmektedir. Bu işlem genelde uzman sistem bünyesindeki bir sınıflandırıcı aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Ayrıca bu sistemler sayesinde elde edilen sonuçlar ayrıntılı bir şekilde analiz edilebilmektedir.

Bu amaç doğrultusunda çalışma kapsamında birçok sınıflayıcı (Yapay Sinir Ağları: YSA, Sıralı Minimal Optimizasyon temelli Destek Vektör Makineleri: SMO-DVM, karar ağacı J48: J48, RO) denenmiş ancak en iyi sonucun elde edildiği RO algoritması seçilmiştir [32]. Bu algoritmanın çalıştırılması ve performans değerlendirmesi Weka 3.8 yazılımı [33] bünyesinde gerçekleştirilmiştir. Üzerinde çalışılan veriler öncelikle 10-kat çapraz doğrulama metodu ile eğitim-test veri gruplarına ayrılmıştır. Veriler bünyesinde hastalar 0, sağlıklılar ise 1 olarak etiketlenmiştir. Sistem dahilinde kullanılan RO sınıflayıcısının öğrenme parametreleri varsayılan (BagSizePercent:100, BatchSize:100, MaxDepth:0, NumDecimalPlaces:2, NumExecutionSlots:1, NumFeatures:0, NumIterations:100 ve Seed:1) olarak seçilmiş ve işlemler bu değerler altında gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında kullanılan performans ölçütleri otomatik tespit sistemi tarafından doğru ve yanlış olarak belirlenen veri sayılarına göre oluşturulan karmaşıklık matrisine göre yapılmıştır. Bu matristen yararlanılarak DPO, YPO, Hassasiyet, F, ROC alanı, PRC alanı ve OSD ölçütleri elde edilmiştir [34-38].

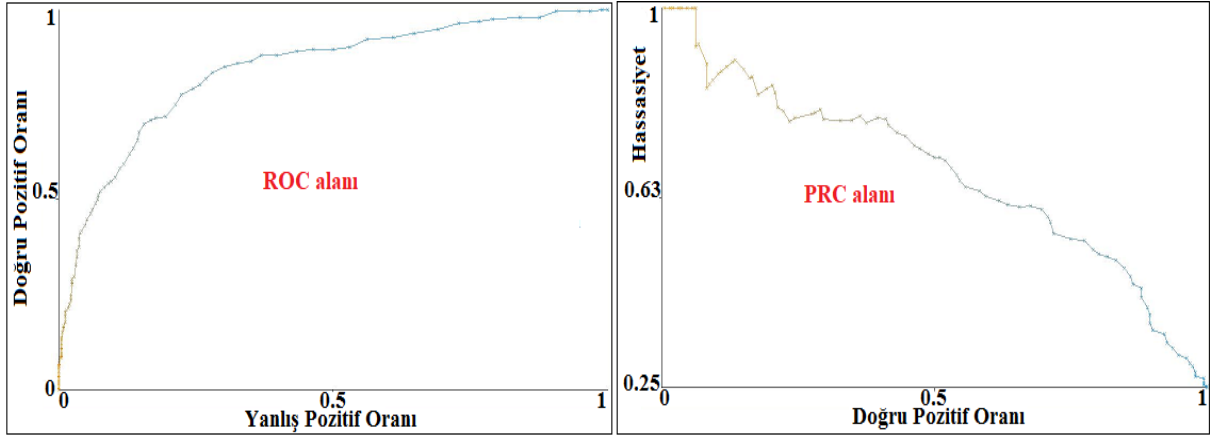
III. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada daha önceden kaydedilmiş 188' i Parkinson hastası toplam 252 denekten kaydedilmiş verilerden çıkarılmış özellik grupları arasından en iyi sonucun elde edildiği AQDD metoduna ait özellik grubu kullanılmıştır [26]. Bu özellik grubu üzerinde gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra 756x432 boyutunda yeni bir veri kümesi elde edilmiştir. Daha sonra 3 farklı BBA yöntemi çeşitli boyutlar için çalıştırılmış ve her yöntem için farklı boyutlara sahip yeni veriler oluşturulmuştur. Bu kapsamda her BBA çeşidi 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40 boyutları için çalıştırılmıştır. Elde edilen yeni boyutlu veriler üzerinde ayrı ayrı 10-kat çapraz doğrulama yöntemi ile eğitim-test grupları elde edilmiş ve bu veriler RO sınıflayıcısına verilmiştir. Sınıflayıcı çıkışında elde edilen sonuçlar Tablo 1' de ayrıntılı olarak görülmektedir.

Tablo 1. RO sınıflayıcısı tarafından BBA çeşitlerine göre elde edilen istatistiksel sonuçlar
(Toplam Örnek Sayısı: TÖS - Doğru Sınıflandırılan Örnek Sayısı: DSÖS)

İstatistiksel parametreler	TÖS	DSÖS	DPO	YPO	Hassasiyet	F	ROC	PRC	OSD (%)
HBBA 10	756	557	0.737	0.718	0.651	0.652	0.533	0.651	73.677
HBBA 15	756	566	0.749	0.694	0.701	0.671	0.566	0.675	74.867
HBBA 20	756	557	0.737	0.746	0.583	0.635	0.538	0.650	73.677
HBBA 25	756	565	0.747	0.735	0.711	0.645	0.553	0.650	74.735
HBBA 30	756	558	0.738	0.738	0.620	0.641	0.578	0.669	73.809
HBBA 35	756	561	0.742	0.744	0.607	0.638	0.612	0.691	74.206
HBBA 40	756	563	0.745	0.740	0.659	0.642	0.617	0.695	74.470
KBBA 10	756	567	0.750	0.521	0.725	0.731	0.673	0.741	75.000
KBBA 15	756	592	0.783	0.483	0.764	0.764	0.715	0.781	78.306
KBBA 20	756	595	0.787	0.478	0.769	0.768	0.711	0.780	78.703
KBBA 25	756	599	0.792	0.466	0.776	0.774	0.726	0.792	79.232
KBBA 30	756	605	0.800	0.460	0.786	0.782	0.737	0.792	80.026
KBBA 35	756	600	0.794	0.462	0.777	0.776	0.740	0.798	79.365
KBBA 40	756	608	0.804	0.465	0.791	0.784	0.751	0.809	80.423
YBBA 10	756	620	0.820	0.436	0.812	0.802	0.840	0.861	82.010
YBBA 15	756	596	0.788	0.567	0.781	0.746	0.789	0.817	78.836
YBBA 20	756	597	0.790	0.580	0.792	0.743	0.769	0.816	78.968
YBBA 25	756	596	0.788	0.594	0.798	0.737	0.749	0.798	78.836
YBBA 30	756	579	0.766	0.664	0.764	0.694	0.744	0.781	76.587
YBBA 35	756	579	0.766	0.674	0.780	0.689	0.762	0.802	76.587
YBBA 40	756	572	0.757	0.705	0.764	0.668	0.712	0.773	75.661

Tablo 1' de de görüldüğü üzere 3 farklı BBA çeşidi arasından en iyi performans sonuçları YBBA' nın 10 boyutlu veri grubunda elde edilmiştir. Bu veri grubunda toplam 756 adet farklı girdinin 620' si doğru bir şekilde sınıflandırılarak %82.010 OSD oranına ulaşılmıştır. Ayrıca DPO, Hassasiyet ve F değerlendirme kıstasları da 1' e yaklaşarak elde edilen OSD oranını istatistiksel olarak desteklemişlerdir. Bunun yanında YPO oranının diğer yöntemler ve boyutlara nazaran düşük olması da YBBA-10 ' nun başarısını destekleyen bir diğer parametre olarak ön plana çıkmıştır. YBBA-10 yöntemi ve veri grubunu %80.423 OSD oranı ile 40 boyutlu KBBA metodu takip etmiştir. Diğer değerlendirme kıstasları ise aynı şekilde OSD sonucunu KBBA-40 için desteklemektedir. Ancak bu metotta en iyi sonuçlar 40 boyutunda elde edildiği için boyut fazlalığından dolayı sistem ağırlaşmaktadır. Asıl amaç en az boyut ile en yüksek doğruluk oranının elde edilmesiydiğundan YBBA yönteminin üstünlüğü bir kez daha ortaya çıkmıştır. En düşük performansı HBBA yöntemi göstermiş olup boyut farklılığının sonuca etkisinin olmadığı açıkça görülmektedir. YBBA-10 yöntemine ait sonuçlar ROC ve PRC ölçütleri açısından değerlendirildiğinde bu oranların Şekil 1' de de görüldüğü üzere yaklaşık 0.85 bant aralığında olması başlangıçtaki sınıfların iyi bir şekilde birbirinden ayrılmış olmasını kanıtlamaktadır.



Şekil 1. YBBA-10 yöntemi sonucunda elde edilen ROC ve PRC alan grafikleri

Çalışma kapsamında RO algoritmasının haricinde YSA, SMO-DVM ve J48 sınıflayıcıları da en iyi sonucun elde edildiği YBBA-10 yöntemi için çalıştırılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2. YBBA-10 yöntemi için YSA, SMO-DVM, J48 ve RO sınıflayıcılarına ait karşılaştırmalı sonuçlar

Diğer Sınıflayıcılar	İstatistiksel parametreler								
	TÖS	DSÖS	DPO	YPO	Hassasiyet	F	ROC	PRC	OSD (%)
YSA	756	596	0.788	0.385	0.781	0.784	0.775	0.815	78.836
SMO-DVM	756	600	0.794	0.558	0.791	0.753	0.618	0.691	79.365
J48	756	597	0.790	0.474	0.772	0.771	0.658	0.714	78.968
RO	756	620	0.820	0.436	0.812	0.802	0.840	0.861	82.010

Tablo 2' de de görüldüğü üzere en iyi performans sonuçları RO algoritmasında elde edilmiştir. RO sınıflayıcısını %79.365 OSD oranı ile SMO-DVM sistemi takip etmiştir. Diğer sınıflayıcılarda ise birbirine yakın sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür. Ancak ROC ve PRC parametreleri açısından sınıflayıcılar değerlendirildiğinde ise RO' dan sonra en iyi performans 0.775 ve 0.815 değerleri ile YSA' da elde edilmiştir.

IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

PH, genelde 40 yaşından sonra görülen nörolojik bir beyin hastalığıdır. Günümüzde insanların yaşamını zorlaştıran birçok ağır hastalığın erken teşhisi kişilerin yaşam kalitesi açısından önem arz etmektedir. Parkinson da bu hastalıklardan biri olarak literatürde yerini almıştır. Teknolojinin ve bilimin gelişmesi ile hastalıkların herhangi bir uzmana gerek kalmadan otomatik olarak teşhis edilmesine yönelik araştırmalar da artmıştır. PH teşhisinde kişilere ait ses sinyallerinin analizi uzmanlar tarafından başvuru başlıca yöntemlerden birisidir [39]. Eğer bu sinyaller kullanılarak yüksek doğrulukta otomatik PH teşhis sistemi gerçekleştirilebilirse, bu uzman sistemler hekimlerin kararını destekleyebilir. Bu duruma ek olarak uzman yetersizliği bulunan bölgelerde ön araştırma amacıyla da kullanılabilir. Daha da ilerletilen çalışmalar neticesinde kişiler evlerinde çevrimiçi olarak ses kayıtlarını sisteme yüklemek suretiyle bu hastalığın kendilerinde bulunma ihtimali hakkında ön bilgi sahibi olabilirler. Bu sebepler doğrultusunda bu çalışmada hızlı ve yüksek performans sonuçlarına sahip otomatik bir PH tespit sistemi sunulmuştur. Çalışma kapsamında 252 deneğe ait ses kayıtlarından çıkarılmış etkin özellikler üzerinde 3 farklı BBA boyut indirgeme yönteminin sistem üzerindeki etkisi araştırılmış ve bu doğrultuda uzman bir sistem oluşturulmuştur. Bu sistem içerisinde karar mekanizması olarak RO algoritması kullanılmış ve sonuçlar bazı istatistik ölçütlerle değerlendirilmiştir. Analizi yapılan BBA türlerinden en iyi sonuçlar ise YBBA yönteminin 10 boyutu kullanıldığında elde edilmiştir. Bu kapsamda 756 adet girdinin 620 tanesi doğru olarak tespit edilmiş ve %82.010 sınıflandırma sonucuna ulaşılmıştır. Bunun dışında DPO, Hassasiyet ve F ölçütleri sırasıyla 0.820, 0.812 ve 0.802 değerleri ile OSD oranını onaylamıştır. Ayrıca elde edilen 0.840 ile ROC, 0.861 ile PRC ve 0.436 ile YPO sonuçları da kullanılan YBBA yönteminin performans sonuçlarını desteklemiştir. Çalışma kapsamında ayrıca en iyi sonucun elde edildiği YBBA-10 yöntemi için RO algoritmasının dışında YSA,

SMO-DVM ve J48 sınıflayıcıları da çalıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde RO' dan sonra en iyi performansa OSD açısından SMO-DVM' de, ROC ve PRC açısından ise YSA' da ulaşılmıştır.

Literatürde bu alanda yapılmış birçok çalışma [10, 15-19] mevcuttur. Bu çalışmalarda genel olarak elde edilen verilerden bazı özellikler çıkarıldıktan sonra DVM, NN, EKK-DVM gibi çeşitli sistemler aracılığı ile sınıflandırma işleminin yapılması ortak nokta olmuştur. Ancak bu çalışmaların [10, 15-19] hiçbirinde çıkarılan özellikler üzerinde sonuçlara pozitif etkisi olabilecek özellik indirgeme yöntemleri uygulanmamıştır. Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak çeşitli BBA yöntemlerinin otomatik PH tespit sistemi üzerindeki etkinlikleri araştırılmıştır. Bu yöntemlerin kullanılması sonucunda mevcut özellik sayısının boyutuyla birlikte daha az sayıya indirgenmiş olması ve buna bağlı olarak sistem performansının yükselmiş olması çalışmanın literatürdeki önemini arttırmıştır. Bunun yanında kullanılan veri sayısı bu alandaki çalışmalara [9-19] göre oldukça yüksek seçilmiştir. Bu durum sistemlerin güvenilirliği açısından önemli bir durumdur. Çünkü bir sistem ne kadar fazla girdi için çalıştırılırsa güvenilirliği de o derecede artmaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde, çalışmanın önemi bir kez daha ortaya çıkmaktadır.

Tıp alanında geliştirilen otomatik teşhis sistemlerinin ilgili alandaki uzmanlara birçok faydası bulunmaktadır. Parkinson gibi teşhisinin son derece önemli olduğu hastalıkların gerekli veriler ışığında tespit edilmesi çoğu zaman birçok uzman tarafından karıştırılmaktadır. Yani; bir uzman, kişi hakkında hastalık teşhisinde bulunurken bir başka uzman bazı verileri gözden kaçırma gibi nedenlerden dolayı aksini söyleyebilmektedir. Bu gibi durumlarda geliştirilen otomatik teşhis sistemleri sayesinde hekimlerin karar verme karmaşıklığının önüne geçilebilir. Bu çalışmanın bir başka özgül yanı ise bu gibi durumlarda ortaya çıkmakta ve geliştirilen sistemlerin uzmanların karar aşamasında sorgulayıcı rol oynamasını amaçlamaktadır. Bu çalışmanın bir diğer önemli sayılabilecek katkısı ise otomatik PH tespit sisteminde çeşitli sınıflayıcıların karşılaştırmalı olarak kullanılması ve BBA çeşitlerinin aynı sistem üzerindeki etkisinin ayrıntılı analiz edilmesi olmuştur. Kısaca özetlemek gerekirse çevrimiçi sürümlere uyarlanabilecek ve tıp uzmanları tarafından kabul görebilecek BBA temelli yüksek performanslı efektif ve etkili bir otomatik PH tespit sistemi sunulmuştur.

Bu alanda çalışan veya çalışmayı düşünen araştırmacılar farklı veri setlerine farklı yöntemleri daha fazla sayıda veriye uygulamak suretiyle yüksek performans sonuçlarına ulaşmayı hedefleyebilirler. Ayrıca geliştirilen uzman sistemlerin internet üzerinden herkesin ulaşmasına imkân veren sürümleri de ortaya konabilir. Böylelikle daha farklı ve fazla sayıda denek gruplarına ulaşmak mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] K. Rana. (2014, 26 December 2018). *Parkinson Hastalığı* [Online]. Available: <http://www.noroloji.org.tr/TNDDData/Uploads/files/parkinson%20hastal%C4%B1%C4%9F%C4%B1.pdf>.
- [2] S. Özekmekçi, H. Apaydın, S. Oğuz, & İ. Zileli. (2013). *Parkinson Hastalığı Hasta ve Yakınları İçin El Kitabı*. İstanbul, Turkey: Bayçınar Tıbbi Yayıncılık ve Reklam Hiz. Tic. Ltd. Şti, p. 98.
- [3] J. W. Langston. (2002). Parkinson's disease: current and future challenges. *Neurotoxicology*, vol. 23, no. 4-5, pp. 443-450.
- [4] J. Parkinson. (1817). *An essay on the shaking palsy* (Printed by Whittingham and Rowland for Sherwood, Neely, and Jones), ed: London.
- [5] J. Jankovic. (2008). Parkinson's disease: clinical features and diagnosis. *Journal of neurology, neurosurgery & psychiatry*, vol. 79, no. 4, pp. 368-376.
- [6] H. Gümüş, Z. Akpınar, & O. Demir. (2013). Erken evre Parkinson hastalığında motor olmayan semptomların değerlendirilmesi. *Türk Nöroloji Dergisi*, vol. 19, no. 3, pp. 97-103.
- [7] Y. Akgün & S. Peker. (2010). Tremor tedavisinde cerrahi girişimler. *Acıbadem Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, vol. 1 (3), no. 3, pp. 123-127.
- [8] B. Harel, M. Cannizzaro, & P. J. Snyder. (2004). Variability in fundamental frequency during speech in prodromal and incipient Parkinson's disease: A longitudinal case study. *Brain and cognition*, vol. 56, no. 1, pp. 24-29.
- [9] A. Tsanas, M. A. Little, P. E. McSharry, & L. O. Ramig. (2010). Accurate telemonitoring of Parkinson's disease progression by noninvasive speech tests. *IEEE transactions on Biomedical Engineering*, vol. 57, no. 4, pp. 884-893.

- [10] C. O. Sakar & O. Kursun. (2010). Telediagnosis of Parkinson's disease using measurements of dysphonia. *Journal of medical systems*, vol. 34, no. 4, pp. 591-599.
- [11] H. Gürüler. (2017). A novel diagnosis system for Parkinson's disease using complex-valued artificial neural network with k-means clustering feature weighting method. *Neural Computing and Applications*, vol. 28, no. 7, pp. 1657-1666.
- [12] M. A. Little, P. E. McSharry, E. J. Hunter, J. Spielman, & L. O. Ramig. (2009). Suitability of dysphonia measurements for telemonitoring of Parkinson's disease. *IEEE transactions on biomedical engineering*, vol. 56, no. 4, pp. 1015-1022.
- [13] M. Peker, B. Sen, & D. Delen. (2015). Computer-aided diagnosis of Parkinson's disease using complex-valued neural networks and mRMR feature selection algorithm. *Journal of healthcare engineering*, vol. 6, no. 3, pp. 281-302.
- [14] B. E. Sakar ve ark. (2013). Collection and analysis of a Parkinson speech dataset with multiple types of sound recordings. *IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics*, vol. 17, no. 4, pp. 828-834.
- [15] R. Das. 2010). A comparison of multiple classification methods for diagnosis of Parkinson disease. *Expert Systems with Applications*, vol. 37, no. 2, pp. 1568-1572.
- [16] F. Åström & R. Koker. 2011). A parallel neural network approach to prediction of Parkinson's Disease. *Expert systems with applications*, vol. 38, no. 10, pp. 12470-12474.
- [17] Ö. Eskidere, F. Ertaş, & C. Haniççi. (2012). A comparison of regression methods for remote tracking of Parkinson's disease progression. *Expert Systems with Applications*, vol. 39, no. 5, pp. 5523-5528.
- [18] B. E. Sakar, G. Serbes, & C. O. Sakar. (2017). Analyzing the effectiveness of vocal features in early telediagnosis of Parkinson's disease. *PloS one*, vol. 12, no. 8, p. e0182428.
- [19] D. Braga, A. M. Madureira, L. Coelho, & R. Ajith. (2019). Automatic detection of Parkinson's disease based on acoustic analysis of speech. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, vol. 77, pp. 148-158.
- [20] C. O. Sakar ve ark. (2019). A comparative analysis of speech signal processing algorithms for Parkinson's disease classification and the use of the tunable Q-factor wavelet transform. *Applied Soft Computing*, vol. 74, pp. 255-263.
- [21] Ö. Eskidere. (2012). A Comparison Of Feature Selection Methods For Diagnosis Of Parkinson's Disease From Vocal Measurements. *Sigma*, vol. 30, pp. 402-414.
- [22] I. W. Selesnick. (2011). Wavelet transform with tunable Q-factor. *IEEE transactions on signal processing*, vol. 59, no. 8, pp. 3560-3575.
- [23] D. P. Acharya, G. Panda, & Y. Lakshmi. (2010). Effects of finite register length on fast ICA, bacterial foraging optimization based ICA and constrained genetic algorithm based ICA algorithm. *Digital Signal Processing*, vol. 20, no. 3, pp. 964-975.
- [24] S. Jiang, P. Lin, Y. Chen, C. Tian, & Y. Li. (2019). Mixed-signal extraction and recognition of wind turbine blade multiple-area damage based on improved Fast-ICA. *Optik*, vol. 179, pp. 1152-1159.
- [25] V. Zarzoso & P. Comon. (2010). Robust independent component analysis by iterative maximization of the kurtosis contrast with algebraic optimal step size. *IEEE Transactions on Neural Networks*, vol. 21, no. 2, pp. 248-261.
- [26] R. Xixi & Z. Qun. (2011). Power quality harmonic detection based on Fast-ICA. in *2011 IEEE Power Engineering and Automation Conference*, vol. 3: IEEE, pp. 26-29.
- [27] T. Ahmad & M. Ghanbari. (2011). A review of independent component analysis (ica) based on kurtosis contrast function. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 5, no. 9, pp. 1747-1755.

- [28] J. Wang, C. Wang, T. Zhang, & B. Zhong. (2016). Comparison of different independent component analysis algorithms for output-only modal analysis. *Shock and Vibration*, vol. 2016.
- [29] H. Li & T. Adali. (2008). A class of complex ICA algorithms based on the kurtosis cost function. *IEEE Transactions on Neural Networks*, vol. 19, no. 3, pp. 408-420.
- [30] A. Hyvärinen, J. Karhunen, & E. Oja. (2004). *Independent component analysis*. John Wiley & Sons.
- [31] Q. V. Le, A. Karpenko, J. Ngiam, & A. Y. Ng. (2011). ICA with reconstruction cost for efficient overcomplete feature learning. in *Advances in neural information processing systems*, pp. 1017-1025.
- [32] L. Breiman. (2001). Random forests. *Machine learning*, vol. 45, no. 1, pp. 5-32.
- [33] I. H. Witten, E. Frank, L. E. Trigg, M. A. Hall, G. Holmes, & S. J. Cunningham. (1999). Weka: Practical machine learning tools and techniques with Java implementations.
- [34] Y. Ma, L. Guo, & B. Cukic. (2006). A statistical framework for the prediction of fault-proneness. *Advances in Machine Learning Application in Software Engineering, Idea Group Inc*, pp. 237-265.
- [35] D. M. Powers. (2011). Evaluation: from precision, recall and F-measure to ROC, informedness, markedness and correlation.
- [36] N. Nicolov. (2012, 10 April). *Machine Learning with Applications in Categorization, Popularity and Sequence Labeling: 57th and 58nd slides*. [Online]. Available: http://www.slideshare.net/Nicolas_Nicolov/machine-learning-14528792.
- [37] Ş. Yücelbaş, C. Yücelbaş, G. Tezel, S. Özşen, & Ş. Yosunkaya. (2018). Automatic sleep staging based on SVD, VMD, HHT and morphological features of single-lead ECG signal. *Expert Systems with Applications*, vol. 102, pp. 193-206.
- [38] T. Saito & M. Rehmsmeier. (2015). The precision-recall plot is more informative than the ROC plot when evaluating binary classifiers on imbalanced datasets. *PLoS one*, vol. 10, no. 3, p. e0118432.
- [39] T. J. Wroge, Y. Özkanca, C. Demiroglu, D. Si, D. C. Atkins, & R. H. Ghomi. (2018). Parkinson's Disease Diagnosis Using Machine Learning and Voice. in *2018 IEEE Signal Processing in Medicine and Biology Symposium (SPMB)*: IEEE, pp. 1-7.

Araştırma Makalesi / Research Article

Kablosuz Algılayıcı Ağlarda En Az Sayıda Düğüm Kullanımı için Maliyet Etkin Algılayıcı Düğüm Yerleştirme Yaklaşımı

Cost Efficient Sensor Node Placement Approach for Using Minimum Number of Node in Wireless Sensor Networks

Muhammed Enes Bayrakdar^{1*}

Geliş / Received: 17/05/2019

Reviz / Revised: 02/07/2019

Kabul / Accepted: 04/07/2019

Öz- Kablosuz algılayıcı ağlar birçok alanda yaygın olarak kullanılan kablosuz ağ teknolojisidir. Yeraltı, karasal, sualtı ve endüstriyel algılayıcı ağlar olmak üzere farklı kullanım alanları bulunmaktadır. Kablosuz algılayıcı ağlardaki en önemli sorunlardan birisi, algılayıcı düğümlerin mekanik nedenlerden dolayı arızaya meyilli olmasıdır. Diğer bir sorun ise, kablosuz algılayıcı düğümlerin sınırlı enerjiye sahip olmasıdır. Bu bağlamda, hata sezme mekanizmaları bulunan ve enerji verimli olarak çalışan algılayıcı ağ tasarımları büyük önem taşımaktadır. Bunun yanında, maliyet açısından algılayıcı düğümlerin yerleştirildiği konumları belirleme tekniği oldukça önemlidir. Düğümlerin yerleştirildiği konumlar, hedef bölgenin bir düğümün algılama alanı içinde olma olasılığını ve bu düğümün baz istasyonu ile olan bağlantısını etkilemektedir. Bu makale çalışmasında, çok sayıda algılayıcı düğümün geniş bir alana yerleştirildiği farklı bir yaklaşım önerilmektedir. Algılayıcı düğümler; belirli bir bölgedeki sıcaklık, nem, basınç vb. parametreleri algılamak için tüm bölgeyi kapsayacak şekilde yerleştirilmektedir. Düğümler tarafından algılanan değerler, merkezde sabit olarak bulunan baz istasyonu tarafından toplanmaktadır. Önerilen yaklaşımın benzetim modeli, Riverbed Modeler yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önerilen yaklaşım sayesinde, belirli bir bölgenin en az sayıda kablosuz algılayıcı düğüm ile sezilmesi sağlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler- Cihaz Maliyeti; Düğüm Yerleştirme; Enerji Tüketimi; Kablosuz Algılayıcı Ağ; Kapsama Alanı

Abstract- Wireless sensor networks are widely used wireless network technology in many areas. There are different usage areas such as underground, terrestrial, underwater and industrial sensor networks. One of the most important problems in wireless sensor networks is that the sensor nodes are prone to malfunction due to mechanical reasons. Another problem is that the wireless sensor nodes have limited energy. In this context, sensor network designs with error sensing mechanisms and energy efficient operations are of great importance. In addition, the technique of determining the locations where the sensor nodes are placed is very important in terms of cost. The locations where the nodes are placed affect the probability that the target region is within the detection area of a node and its connection with the base station. In this paper, a different approach is proposed in which a large number of sensor nodes are placed on a large area. Sensor nodes are placed to cover the entire region in a specific area in order to detect the parameters such as temperature, humidity, pressure, etc. The values detected by the nodes are collected by the base station which is fixed at the center. The simulation model of the proposed approach was performed by using Riverbed Modeler software. Thanks to the proposed approach, it is ensured that a certain region is sensed by the minimum number of wireless sensor nodes.

Keywords- Device Cost; Node Placement; Energy Consumption; Wireless Sensor Network; Coverage Area

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: muhammedbayrakdar@düzce.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-9446-0988>)
Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Düzce Üniversitesi, Merkez, Düzce

I. GİRİŞ

Kablosuz algılayıcı ağlar, potansiyel olarak algılama yetenekleri ve kablosuz iletişim bağlantıları olan çok sayıda cihazdan oluşmaktadır. Kablosuz algılayıcı ağlar, nispeten düşük maliyetleri sebebiyle son zamanlarda tıbbi izleme, trafik denetlemesi, çevresel risk takibi ve felaketlerin tespit edilmesi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kablosuz algılayıcı cihaz fiyatlarındaki düşüşe rağmen, yüz binlerce algılayıcı düğüm kullanımı gerektiren uygulamalar için algılayıcı ağların maliyeti oldukça yüksek olabilmektedir. Çok fazla algılayıcı düğüm cihaz gerektiren bu tür uygulamalarda algılayıcı düğümlerin konumu kritik öneme sahiptir. Bunun sebebi, algılayıcı sayısının kablosuz algılayıcı ağlarda hem maliyeti hem de performansını etkilemesidir. Bu nedenle, düğüm yerleşimi için kullanılacak makul uygulama sürelerine sahip verimli algoritmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Düğüm yerleşiminde karşılanması gereken temel özellikler; algılayıcı sayısını en aza indirmek, kapsama gereksinimlerini karşılamak ve çok büyük ağlar için algılayıcı düğüm dağılımını hesaplamaktır.

Algılayıcı düğümler izleme yapılacak alanın yapısına ve doğasına göre genel olarak rasgele veya deterministik olarak yerleştirilmektedirler. İzleme yapılacak bölgenin özellikleri bilinmiyorsa veya bölge erişilebilir değil ise rasgele dağılım kullanılmaktadır. Rasgele dağılım kullanıldığında, algılayıcı sayısını en aza indiren sistematik bir algılayıcı cihaz yerleşim yaklaşımı uygulanmamaktadır. Diğer taraftan; bölge erişilebilir olduğunda ve bölgenin özellikleri iyi bilindiğinde, algılayıcı düğümlerin belirli konumlarda deterministik olarak konuşlandırılması yaklaşımı kullanılabilir.

Kablosuz algılayıcı ağlar, günümüzde her alanda yaygın bir şekilde kullanıldığından farklı amaçlar için üretilen çok sayıda algılayıcı düğüm bulunmaktadır. Bu çalışmanın motivasyonu, birçok farklı alan ve ortam koşullarında kullanılan algılayıcı düğümlerin en uygun şekilde yerleştirilmesine yönelik yeni bir yaklaşım önermektir. Önerilen yaklaşımın amacı, belirli bir alanı en az sayıda algılayıcı düğüm ile kapsayarak düğüm maliyetinden tasarruf etmektir.

Bu makale çalışmasını ortaya çıkaran nedenler şu şekilde sıralanmaktadır: (i) Kablosuz algılayıcı ağların günümüzde yeraltı, sualtı, karasal ve endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılması. (ii) Kablosuz algılayıcı düğümlerin mekanik ve teknik sebeplerden dolayı arızalanması. (iii) Çok sayıda kablosuz algılayıcı düğüm kullanımı gereken durumlarda, maliyeti düşürmek için en az sayıda kablosuz algılayıcı düğüm kullanımı gerekliliği. (iv) En az sayıda kablosuz algılayıcı düğüm kullanımı için maliyet etkin düğüm yerleştirme yaklaşımı gerekliliği.

Bu makale çalışmasının katkıları şu şekilde sıralanmaktadır: (i) Belirli bir bölgenin en az sayıda kablosuz algılayıcı düğüm ile sezilmesinin sağlanması. (ii) En az sayıda algılayıcı düğüm kullanarak, maliyetin mümkün olan en düşük seviyeye indirilmesi. (iii) Kablosuz algılayıcı ağın toplam enerji tüketiminin en aza düşürülmesi. (iv) Riverbed Modeler yazılımı kullanılarak kablosuz algılayıcı ağ benzetim modelinin yapılması. (v) Kablosuz algılayıcı ağlar için düğüm yerleştirme yaklaşımlarının matematiksel olarak hesaplanması. (vi) Düğüm yerleştirme yaklaşımlarında kullanılması gereken algılayıcı düğüm sayılarının tablo yardımıyla karşılaştırılması. (vii) Önerilen düğüm yerleştirme yaklaşımının, diğer iki yaklaşımdan daha iyi sonuçlar verdiğinin tablo ve grafik sonuçları ile ortaya konulması.

Bu makale çalışmasında, kablosuz algılayıcı düğümlerin belirli bir konuma deterministik olarak yerleştirilmesi için farklı bir yaklaşım önerilmektedir. Bu yaklaşıma göre, düşük maliyetli kablosuz algılayıcı ağ yapısı kurmak için en az sayıda düğüm kullanımı ve düğümler arasındaki mesafe dikkate alınmaktadır. Her bir algılayıcı düğümün algılama alanı ve düğümler arası mesafe göz önüne alındığında, önerilen yaklaşımın en az sayıda düğüm kullanımını garanti ettiği net bir şekilde gösterilmektedir.

II. İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Kablosuz algılayıcı ağlarda, düğüm yerleştirme ile ilgili olarak yapılan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Düğümlerin mümkün olan en uygun konumlara yerleştirilmeleri maliyet ve enerji tüketimi açısından oldukça önemlidir. Tang ve diğ., röle düğümü yerleştirme problemini büyük ölçekli kablosuz algılayıcı ağlarda incelemiştir [1]. Liu ve diğ., iki katmanlı kablosuz algılayıcı ağlarda röle düğümü yerleştirme sorununu çözmüşlerdir [2]. Lloyd ve Xue, algılayıcı düğümlerin $r > 0$ ve röle düğümlerin $R \geq r$ iletişim aralığına sahip olduğunu varsaymışlardır ve röle düğümü yerleştirme probleminin iki farklı sürümünü incelemiştir [3]. Yaptıkları çalışmada, r algılayıcı düğüm kapsama alanını ve R röle düğüm kapsama alanını temsil etmektedir [3]. Ishizuka ve Aida, pek çok algılayıcı düğümün geniş bir alana yerleştirildiğinde, etkin bir yaklaşımın olasılıklı

düğüm yerleşimi olduğunu vurgulamışlardır [4]. Bu sayede, algılayıcıların kontrollü bir şekilde dağılarak yaklaşık konumlarının bir olasılık yoğunluk fonksiyonu ile nitelendirilebileceğini düşünmüşlerdir [4].

Younis ve Akkaya, kablosuz algılayıcı ağlarda optimize edilmiş düğüm yerleşimi üzerine yapılan araştırmaların mevcut durumu hakkında inceleme yapmışlardır [5]. Hu ve diğ., potansiyel olarak çok sayıda hareketli algılayıcıdan ve bilgi toplama için tek veya çok sayıda sabit hedef düğümünden oluşan hareketli algılayıcı ağ mimarisi sunmuşlardır [6]. Pandey ve diğ., kümeleme kavramını kullanan iki katmanlı hiyerarşik heterojen kablosuz algılayıcı ağ yapısını ele almışlardır [7]. Misra ve diğ., röle düğümlerin yalnızca bir dizi aday konuma yerleştirilebileceği, röle düğümü yerleştirme probleminin kısıt içeren versiyonunu incelemişlerdir [8].

Hou ve diğ., mevcut bir ağın kapsamını iyileştirmek için yeni eklenen algılayıcıların en iyi şekilde nasıl dağıtılacağını incelemişlerdir [9]. Han ve diğ., algılayıcı düğümlerin farklı iletim yarıçaplarına sahip olduğu heterojen kablosuz algılayıcı ağlarda, daha yüksek ağ bağlantısına sahip hata toleransı sağlamak için röle düğümlerin dağıtılması sorununu ele almışlardır [10]. Lu ve diğ., sınırlı bir düzlemde röle düğümü yerleştirme probleminin bir P problemi olduğunu ancak genel durumdaki hesaplama karmaşıklığının oldukça büyük olduğunu kanıtlamışlardır [11]. Liang ve diğ., yoğun bir algılayıcı ağda veri toplama işlemi sırasında ağın kullanım ömrünün önemli ölçüde uzaması için ekstra güçlü küme düğümleri yerleştirilen algılayıcı ağ tasarımını ele almışlardır [12].

Lee ve Younis, en az sayıda röle düğümü kullanarak bölünmüş kümeler arasında bağlantı kurmak için etkili bir strateji önermişlerdir [13]. Chen ve Li, sırasıyla tek ve çok atlamalı kablosuz algılayıcı ağlarda enerji ve yaşam süresi odaklı hedef düğüm yerleştirme stratejilerini araştırmışlardır [14]. Tapiador ve Clark, düğüm yerleşim problemini formül haline getirerek hem teorik hem de deneysel olarak çalışmışlardır [15]. Kimence ve Bekmezci, ağırlıklı bir arazi yapısında kablosuz algılayıcı ağ bağlantısı sağlamak için röle düğümü yerleştirme problemini araştırmışlardır [16].

Wu ve diğ., kablosuz algılayıcı ağlarda yeraltı boru hattı incelemesi için yer üstü röle düğümlerin yerleştirilmesinde kullanılan kanal tabanlı bir metodoloji sunmuşlardır [17]. Ranga ve diğ., kablosuz algılayıcı ağlardaki ağ bölümlenme sorununu iyileştirmek için yeni bir çözüm önermişlerdir [18]. Ma ve diğ., sistemin genel olarak tasarruflu bir şekilde çalışması amacıyla, kablosuz algılayıcı ağlarda röle düğümü yerleşimi için yeni bir bağlantı duyarlı yaklaşım algoritması önermişlerdir [19]. Vikrant ve diğ., algılayıcı düğümlerin büyük ölçekli bir hedef bölgede hızlı ve hassas bir şekilde konuşlandırılması için otomatik bir mekanizma önermişlerdir [20].

Bagaa ve diğ., sınırlı sayıda konum verilen kablosuz algılayıcı ağlarda röle düğümlerini en uygun şekilde yerleştirme problemini ele almışlardır [21]. Njoya ve diğ., hem verimli (azaltılmış sayıda algılayıcı ile tam kapsama alanı) hem de ölçeklendirilebilir (makul bir hesaplama süresinde çok büyük ölçekli problemler için uygulanabilirlik) yeni bir olasılık-fizik tabanlı optimizasyon algoritması önermişlerdir ve uygulamışlardır [22]. Chang ve diğ., çıkmaza duyarlı robot dağıtım algoritması önermişlerdir [23]. Cheng ve diğ., veri havuzundaki sıcak nokta sorununu azaltarak, algılayıcı ağ ömrünü en üst düzeye çıkaran dağıtım stratejilerini araştırmışlardır [24]. Akyıldız ve diğ., mikro-elektromekanik sistemler teknolojisi, kablosuz iletişim ve dijital elektroniğin bir arada kullanımıyla uygulanabilir hale getirilmiş olan algılayıcı ağlar konusunu ele almışlardır [25]. Vuran ve diğ., gelişmiş etkili iletişim protokollerinin gerçekleştirilmesi amacıyla kablosuz algılayıcı ağlardaki korelasyonu yakalamak ve kullanmak için birkaç temel unsur araştırmışlardır [26].

Soman ve diğ., basit bir alüminyum plakada kullanılmak üzere genetik algoritma tabanlı optimizasyon stratejisi önermişlerdir [27]. Demetri ve diğ., en iyi düğüm yerleşimini otomatik olarak ve dağıtımdan önce tanımlamak amacıyla uzaktan algılamayı kullanan bir yaklaşım olan kablosuz algılayıcı ağlar için havadan ışık algılama destekli yerleştirme yaklaşımını (LaPS) sunmuşlardır [28]. Nandy ve diğ., eşzamanlı paralel ada modeline dayanan genetik algoritmayı, ortak algılayıcıların / aktüatörlerin optimum yerleşimlerini aramak için kullanmışlardır [29]. Trothe ve diğ., akıllı binalar için arıza teşhis problemini ele almışlardır [30]. Makalede kullandıkları yöntem Dulmage-Mendelsohn ayrıştırmasını kullanan model tabanlı bir tekniktir. Jo ve diğ., algılayıcıların optimal sayısını ve yerleşimini belirlemek için yanma, akış ve katalizli bir buhar makinesi modeline boşluklu ayrıştırma yöntemi uygulamışlardır [31]. Blachowski tarafından, mekansal truss yapılarının hasar tespiti için kapsamlı bir yaklaşım sunulmuştur [32]. Spinelli ve diğ., belirli bir topluluğa yayılan salgın hastalıkların küçük bir düğüm kümesi tarafından tespit edilmesi için iki boyut içeren genel bir çerçeve önermişlerdir [33].

Literatürdeki kablosuz algılayıcı ağlarda düğüm yerleşim problemini ele alan indeksli makaleler incelendiğinde, doğrudan maliyeti azaltmak amacıyla düğüm sayısını en aza düşürmeyi amaçlayan çalışmalara rastlanmamıştır. Bu makale çalışmasının temel amacı, belirli bir alana yerleştirilen düğüm sayısını en aza indirerek maliyetten büyük oranda tasarruf etmeyi sağlayan farklı bir yaklaşım önermektir.

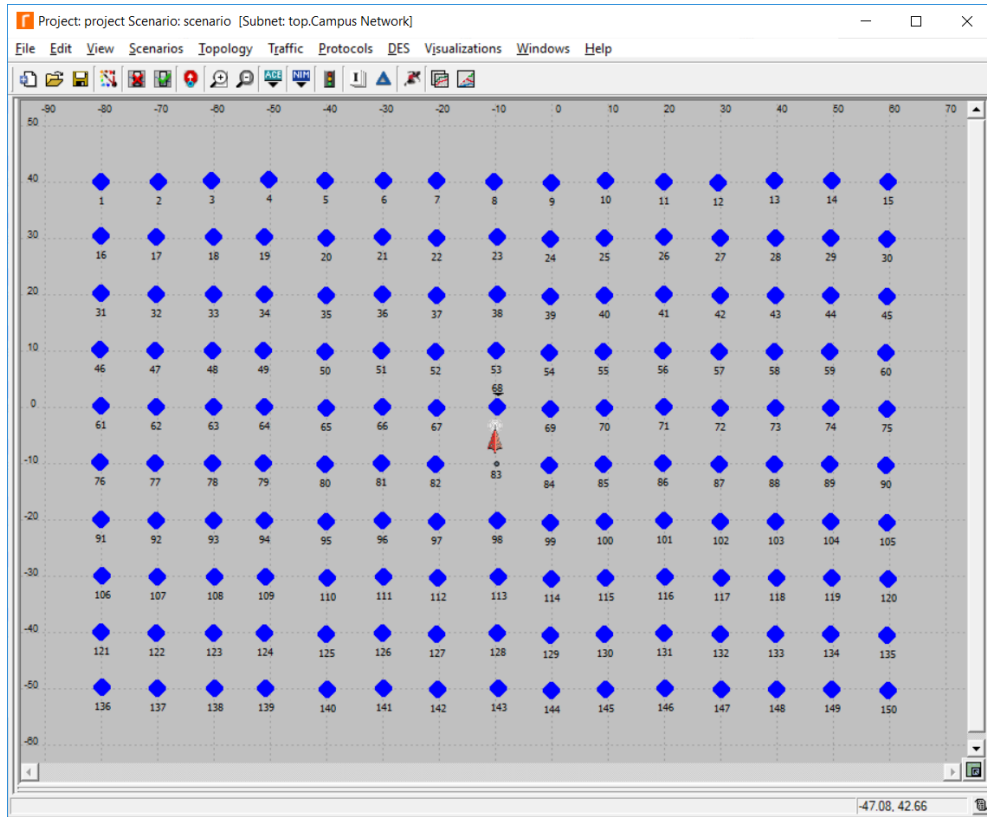
Tablo 1. İlgili çalışmaların karşılaştırılması.

Kullanılan yöntem ve teknik	Eksiklikleri	Çalışma ile ilgileri	Kaynak numarası
Kapsama alanı	En az sayıda düğüm kullanımı sağlanamaması	Röle düğüm yerleştirme işlemi	[1], [2], [3], [7], [8], [10], [11], [13], [16], [17], [18], [19], [21]
Rasgele	En az sayıda düğüm kullanımı sağlanamaması	Olasılık tabanlı düğüm yerleştirme işlemi	[4], [27], [29], [32]
Kapsama alanı, Rasgele	En az sayıda düğüm kullanımı sağlanamaması	Genel düğüm yerleştirme işlemi	[5], [9], [12], [15], [20], [22], [23], [24], [25], [26], [30], [33]
Kapsama alanı	En az sayıda düğüm kullanımı sağlanamaması	Hedef düğüm yerleştirme işlemi	[6], [14], [28], [31]

Tablo 1’de, ilgili çalışmaların kullanılan yöntem ve tekniklere göre karşılaştırmalı olarak genel bir özeti verilmektedir.

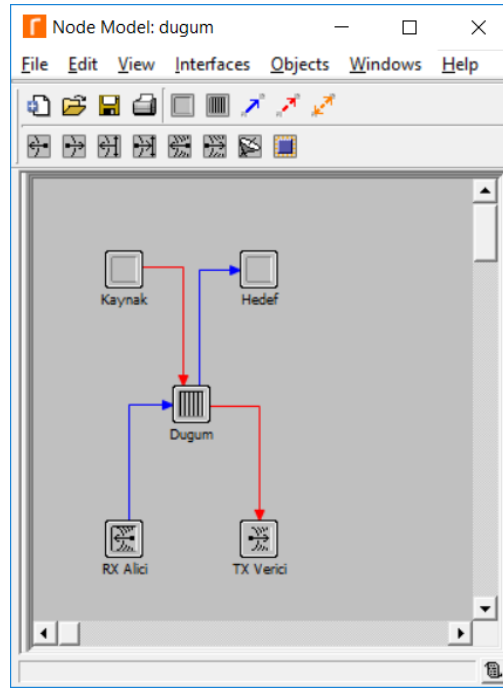
III. KABLOSUZ ALGILAYICI AĞLARDA DÜĞÜM YERLEŞTİRME

Kablosuz algılayıcı ağlarda düğüm yerleştirme işlemi için, öne çıkan iki farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlardan ilki, düğümlerin belirli bir alana gelişigüzel bir şekilde dağıtıldığı rasgele düğüm yerleşimi yaklaşımıdır. İkincisi ise, algılayıcı düğümlerin bir bölgeyi tamamen kapsayacak şekilde yerleştirildiği kapsama alanına göre yerleşim yaklaşımıdır. Bu makalede ise, kapsama alanına göre yerleşim işleminin farklı bir türü olan maliyet etkin bir yaklaşım önerilmektedir.



Şekil 1. Riverbed benzetim modeli ağ yapısı.

Şekil 1’de, Riverbed benzetim modelinde toplam 150 adet algılayıcı düğüm ve baz istasyonu bulunan ağ yapısı görülmektedir.

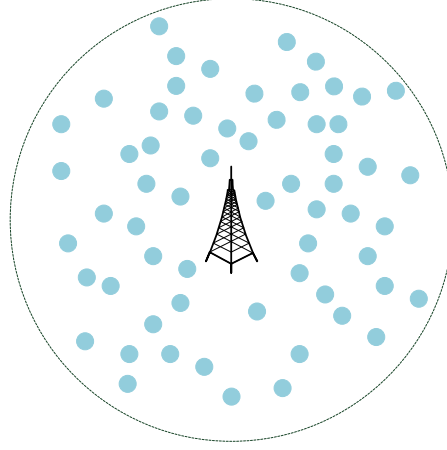


Şekil 2. Riverbed yazılımı algılayıcı düğüm modeli.

Şekil 2’de, Riverbed yazılımı kablosuz algılayıcı düğüm modeli görülmektedir. Kaynak tarafından üretilen veriler, TX verici yardımıyla doğrudan baz istasyonuna gönderilmekte veya çoklu atlama desteği ile baz istasyonuna iletilmek üzere yakındaki algılayıcı düğümlere gönderilmektedir. Kablosuz algılayıcı ağlar çoklu atlama desteği sunduğundan dolayı, algılayıcı düğümlerin düğüm modeli içerisinde RX alıcı bulunmaktadır. Diğer bir ifadeyle, baz istasyonuna uzak olan algılayıcı düğümler verilerini çoklu atlama desteği sayesinde yakındaki algılayıcı düğümler yardımıyla baz istasyonuna göndermektedir. RX alıcı yardımıyla alınan veriler, hedef işlemine iletilmektedir. Hedef işlemi, gelen verinin kendisine gelip gelmediğini kontrol eder. Gelen veri çoklu atlama desteği ile baz istasyonuna gönderileceği için, hedef işlemi veriyi TX vericiye aktarmaktadır. TX verici de kendisine gelen veriyi doğrudan baz istasyonuna göndermekte veya çoklu atlama desteği ile baz istasyonuna iletilmek üzere yakındaki algılayıcı düğümlere göndermektedir. Çoklu atlama desteği, uzaktaki algılayıcı düğümler verilerini baz istasyonuna iletene kadar devam etmektedir. Düğüm modeli içerisinde; sezilen veri üretimi, TX vericiye aktarma işlemi, RX alıcıyla alma işlemi ve hedefe aktarma işlemi için gereken kodlar proto C yazılım dili kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

A. Rasgele Düğüm Yerleşimi

Rasgele düğüm yerleşimi, çok sayıda kablosuz algılayıcı düğümün belirli bir alana gelişigüzel bir şekilde yerleştirilmesi olarak ifade edilmektedir. Genel olarak, ulaşılması zor olan konumlara bu şekilde düğüm yerleştirme işlemi yapılmaktadır. Bu yerleşim şeklinin avantajı, ön kurulum ve hesaplama gerektirmemesidir. Dezavantajları ise; tüm alanın aralıksız olarak net bir şekilde sezilememesi, gereğinden fazla kablosuz algılayıcı düğüm kullanımı ve aynı konumun lüzumsuzca birden fazla algılayıcı düğüm tarafından sezilmesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Görüldüğü üzere, bu yerleşim yönteminin dezavantajları avantajından çok daha maliyetli olmaktadır.

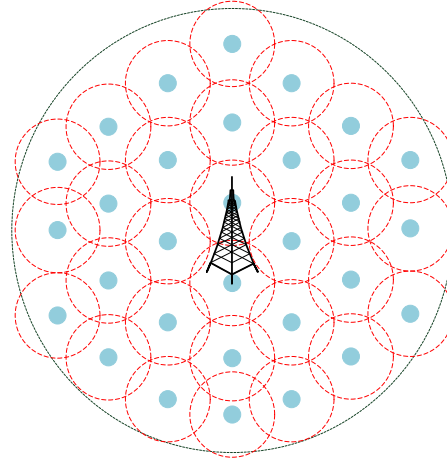


Şekil 3. Rasgele düğüm yerleşimi.

Şekil 3'te rasgele düğüm yerleşiminin gerçekleştirildiği benzetim senaryosu görülmektedir. Bu senaryo, çok sayıda algılayıcı düğüm ve bir tane baz istasyonu kullanılarak tasarlanmıştır. Algılayıcı düğümler, ortamdan sezdikleri nem, sıcaklık, basınç, vb. verileri baz istasyonuna iletmektedirler. Tüm sezilen veriler, baz istasyonunda toplanmaktadır.

B. Kapsama Alanına göre Düğüm Yerleşimi

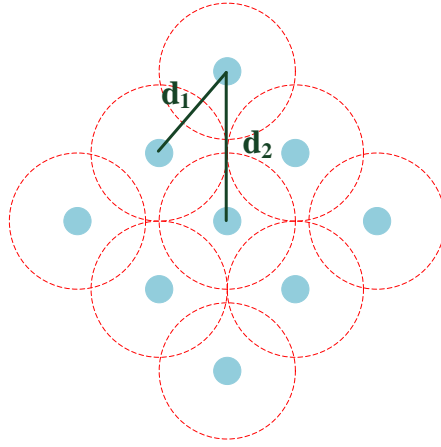
Kapsama alanına göre düğüm yerleşimi, belirli bir bölgenin tüm algılayıcı düğümler tarafından aralıksız olarak sezildiği düğüm yerleştirme yöntemidir. Bu yöntemde, kablosuz algılayıcı düğümler tüm alanı sezecek şekilde özenle yerleştirilmektedir. Şekil 4'te, kapsama alanına göre düğüm yerleşiminin benzetim senaryosu görülmektedir. Benzetim senaryosu, çok sayıda algılayıcı düğüm ve baz istasyonundan oluşmaktadır. Kablosuz algılayıcı düğümlerin kapsama alanı kırmızı kesikli çizgilerle gösterilmektedir. Boşta sezilmeyen alan kalmayacak şekilde yerleştirilen düğümler, sezdikleri verileri baz istasyonuna iletmektedirler. Baz istasyonu, kapsama alanı içinde sezilen tüm verileri algılayıcı düğümler yardımıyla toplamaktadır.



Şekil 4. Kapsama alanına göre düğüm yerleşimi.

Kapsama alanına göre yerleştirme yönteminin avantajları; tüm alanın aralıksız olarak sezilmesi ve makul sayıda algılayıcı düğüm kullanımı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sayede, algılayıcı düğüm sayısından ve maliyetinden tasarruf edilmektedir. Dezavantajı ise, düğümlerin kapsama alanında bulunan kesişim noktalarının gereksiz olarak birden fazla düğüm tarafından sezilmesidir.

Şekil 5'te, kapsama alanına göre düğüm yerleşiminde düğümler arası mesafe gösterilmektedir. Düğümler arasındaki mesafe siyah çizgiler ile gösterilmekte olup, düğümlerin yerleşimi bu mesafeler dikkate alınarak yapılmaktadır.



Şekil 5. Kapsama alanına göre yerleşimde düğümler arası mesafe.

Düğümler arası mesafe hesabı, Şekil 3'te siyah çizgi ile görülen iki farklı uzunluk hesaba katılarak yapılmaktadır. Bu mesafelerden kısa olan d_1 ve uzun olan d_2 olmak üzere (1) ve (2) yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$d_1 = (r - \lambda) + (r - \lambda) \quad (1)$$

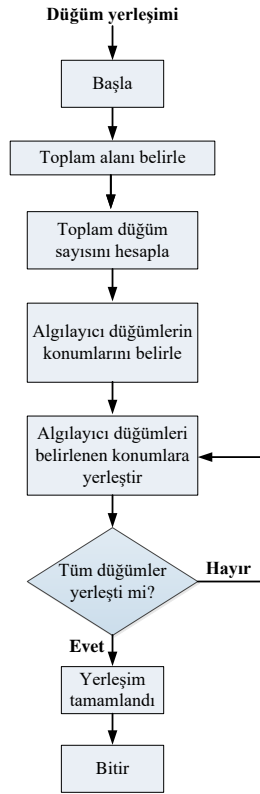
Denklem (1)'de; d_1 kısa olan düğümler arası mesafeyi, r bir düğümün kapsama alanının yarıçapını ve λ kapsama alanlarının kesiştiği yaklaşık uzunluğu göstermektedir.

$$d_2 = (r + \lambda) + (r + \lambda) \quad (2)$$

Denklem (2)'de; d_2 uzun olan düğümler arası mesafeyi, r bir düğümün kapsama alanının yarıçapını ve λ kapsama alanları arasında kalan boşluğun yaklaşık uzunluğunu göstermektedir.

C. Önerilen Düğüm Yerleştirme Yaklaşımı

Önerilen düğüm yerleştirme yaklaşımı, belirli bir alanı kısmen aralıksız olarak en az sayıda düğüm ile sezmeyi amaçlayan yeni bir yöntemdir. Belirli bir alanı en az sayıda algılayıcı düğüm ile sezmek, aynı zamanda önerilen yaklaşımın maliyet etkin bir yöntem olduğunu göstermektedir. Kapsama alanına göre düğüm yerleştirme yaklaşımına benzer şekilde çalışmasına rağmen, önerilen yaklaşımda kesişim bölgeleri ortadan kaldırılmaktadır. Kesişim bölgelerinin ortadan kaldırılmasıyla, aynı alan daha az sayıda algılayıcı düğüm ile sezilmektedir. Düğümlerin kapsama alanı dışında kalan küçük bölgeler; sıcaklık, nem, basınç, vb. değerlerin sonuçlarını çok fazla etkilememektedir. Sıcaklık, nem ve basınç algılayıcılarının maliyetleri sırasıyla; 15 TL, 14 TL ve 13 TL olmaktadır. Kullanılan düğüm sayısına göre güncel fiyatlar üzerinden hesaplama yapılabilmektedir.

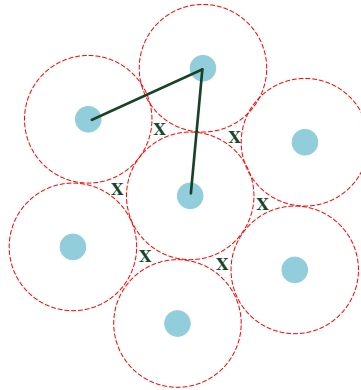


Şekil 6. Önerilen yaklaşımın akış şeması.

Şekil 6’da önerilen yaklaşımın akış şeması verilmektedir. Önerilen düğüm yerleştirme yönteminin avantajları; tüm alanın kısmen aralıksız olarak sezilmesi, en az sayıda algılayıcı düğüm kullanımı ve kapsama alanı kesişim bölgelerinin ortadan kaldırılması olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sayede, algılayıcı düğüm sayısından ve maliyetinden en yüksek seviyede tasarruf edilmektedir.

Şekil 7’de, önerilen yaklaşıma göre düğümler arası mesafe görülmektedir. Düğümler arası mesafe siyah çizgi ile gösterilmektedir. Tüm düğümlerin birbirlerine olan uzaklıkları eşit olmaktadır. X ile gösterilen alanlar, kapsama alanları dışında kalan ve ihmal edilebilecek kadar küçük olan bölgelerdir. X ile gösterilen bölgelerin alanı, r bir algılayıcı düğümün kapsama alanının yarıçapı olmak üzere (3)’deki gibi hesaplanmaktadır.

$$X = \frac{r^2(2\sqrt{3} - \pi)}{2} \quad (3)$$



Şekil 7. Önerilen yaklaşıma göre düğümler arası mesafe.

Önerilen yaklaşıma göre kablosuz algılayıcı düğümler arası mesafe d olmak üzere, (4)'teki gibi hesaplanmaktadır.

$$d = (r + r) \quad (4)$$

Denklem (4)'te; d algılayıcı düğümler arası mesafeyi ve r bir algılayıcı düğümün kapsama alanının yarıçapını göstermektedir.

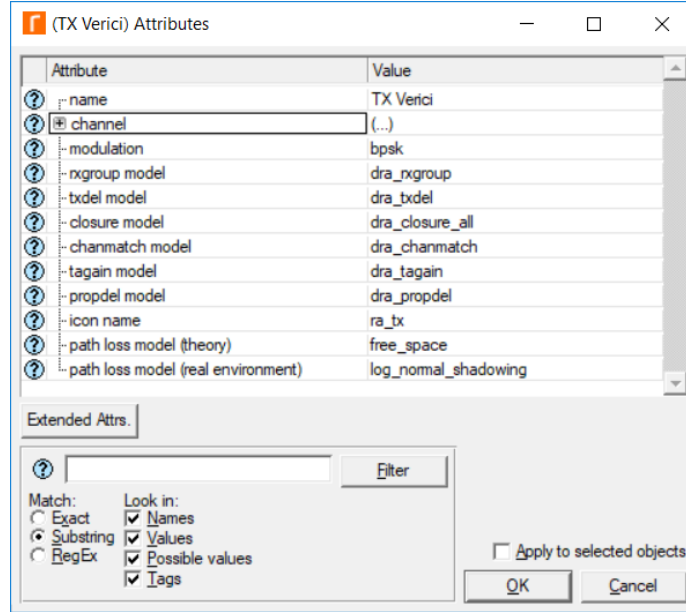
IV. GRAFİKSEL BULGULAR

Elde edilen sonuçları değerlendirmek amacıyla; toplam harcanan enerji, algılayıcı düğüm sayısı, benzetim süresi, kapsama alanı ve iş çıkarma oranı (throughput) parametreleri incelenmiştir. Toplam harcanan enerji, belirli bir zamanda algılayıcı düğümlerin harcadığı toplam enerjiyi ifade etmektedir. Algılayıcı düğüm sayısı, ağ yapısında belirli bir zamanda bulunan toplam algılayıcı düğüm sayısını göstermektedir. Benzetim süresi, benzetimin başından sonuna kadar geçen süreyi temsil etmektedir. Kapsama alanı, algılayıcı düğümlerin veri sezme işlemini gerçekleştirdiği alanı belirtmektedir. İş çıkarma oranı ise; kablosuz algılayıcı ağ üzerinde baz istasyonuna başarılı bir şekilde iletilen veri miktarının, toplam üretilen veri miktarına oranı olarak ifade edilmektedir.

Tablo 2. Benzetim modelinde algılayıcı düğümler için parametreler ve değerleri.

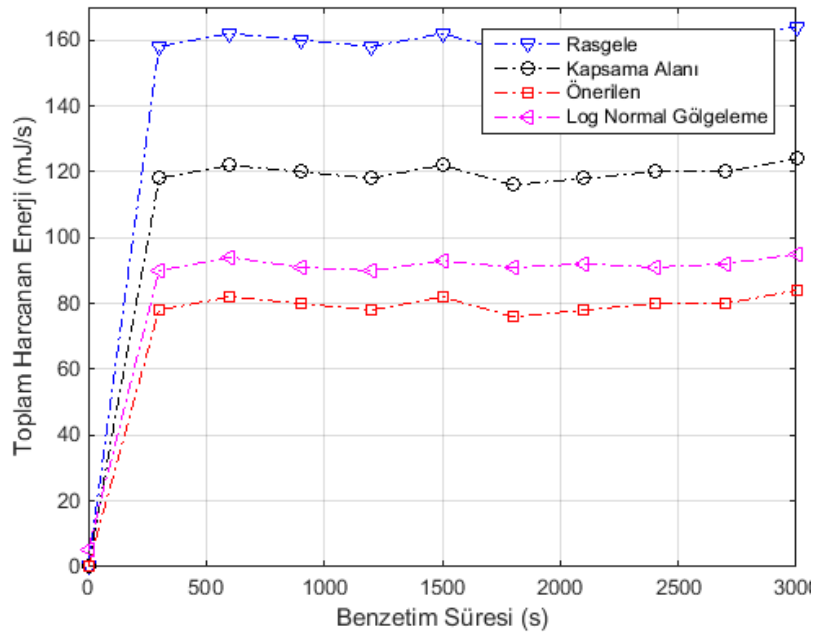
İlgili Parametre	Parametre Değeri
Modülasyon tekniği	BPSK
Veri oranı	1 Mbps
Gecikme	5 μ s
İletim gücü	20 mW
Anten kazancı	2 dB
Benzetim süresi	3600 s
Kapsama alanı	$\sim 5 \text{ m}^2$
Ortam erişim tekniği	Slotted ALOHA
Yol kaybı modeli (Teorik)	Serbest uzay yol kaybı (Free space path loss)
Yol kaybı modeli (Gerçek ortam)	Log normal gölgeleme (Log normal shadowing)
Yol kaybı katsayısı, γ (Gerçek ortam)	3,7
Standart sapma, σ - (Gerçek ortam)	6,4 dB
Varyans, X_σ - (Gerçek ortam)	13,6 dB
Frekans	2,4 Ghz

Kablosuz algılayıcı ağ düğüm yerleştirme işlemleri için Riverbed Modeler benzetim yazılımı kullanılmıştır [34]. Benzetim modelinde algılayıcı düğümler için kullanılan parametreler ve değerleri Tablo 2'de verilmektedir. Riverbed Modeler, kablosuz iletişim ağlarının modellenmesi için kullanılan kapsamlı bir benzetim modeli geliştirme ortamıdır. Benzetim modelinin performans değerlendirmesi, ayrık olay benzetimleri aracılığıyla gerçekleştirilmektedir.



Şekil 8. Benzetim modelinde yol kaybı modeli.

Şekil 8’de, benzetim modelinde yol kaybı modeli seçimi görülmektedir. Hem teoride kullanılan serbest uzay yol kaybı modeli hem de gerçek ortamda karşılaşılan log normal gölgeleme (shadowing) yol kaybı modeli ile benzetim modeli ayrı ayrı çalıştırılmıştır. Büyük ölçekli yayılım modellerinden olan log normal gölgeleme, sinyalin iletiildiği ortamdaki nesnelere yayılım yolunu kapatması sonucunda oluşan yansıma, kırınım, saçılma, vb. sinyal zayıflamalarını karakterize etmek için kullanılmaktadır. Bu durum, log normal gölgelemenin benzetim ortamında gerçek ortamda karşılaşılan sonuçları verdiğini göstermektedir. Serbest uzay yol kaybı ve log normal gölgeleme yol kaybı karşılaştırıldığında, serbest uzay yol kaybında veri kaybının yaşanmadığı görülmektedir. Log normal gölgeleme yol kaybında ise, 100 dB civarında yol kaybı ve %13 oranında veri kaybı olmaktadır.



Şekil 9. Toplam harcanan enerji sonuçları.

Şekil 9’da, benzetim süresine göre toplam harcanan enerjiler görülmektedir. Bu senaryoda, tüm yaklaşımlar için algılayıcı düğüm sayısı 150 ve kapsanacak alan 750 m² olarak belirlenmiştir. Rasgele yaklaşım, kapsama alanına göre yaklaşım ve önerilen yaklaşım değerleri karşılaştırıldığında, önerilen yaklaşımın en düşük

olduğu ve 80 mJ/s civarında toplam enerji harcadığı net bir şekilde görülmektedir. Bunun sebebi, önerilen yaklaşımda aynı alanın daha az sayıda algılayıcı düğüm ile sezilmesidir. Toplam harcanan enerji, log normal gölgeleme ile gerçek ortamlar için incelendiğinde paket kayıplarından dolayı toplam enerji tüketiminde %18 oranında artış yaşanmaktadır.

Tablo 3. Kapsama alanına göre kullanılan algılayıcı düğüm sayıları.

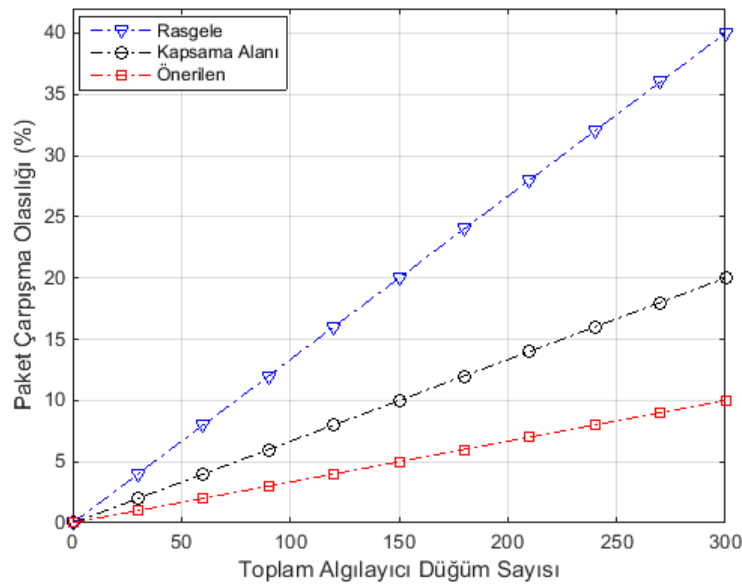
Yaklaşım	500 m ² için düğüm sayıları	750 m ² için düğüm sayıları
Rasgele	128	186
Kapsama alanı	116	174
Önerilen	100	150

Tablo 3'te, belirli bir alana kapsama için gereken toplam düğüm sayıları farklı yaklaşımlar için karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Önerilen yaklaşımın, her iki alanın kapsanması için de en az sayıda düğüm gerektirdiği net bir şekilde anlaşılmaktadır.

Tablo 4. Bilgisayarın özellikleri ve yazılım bilgileri.

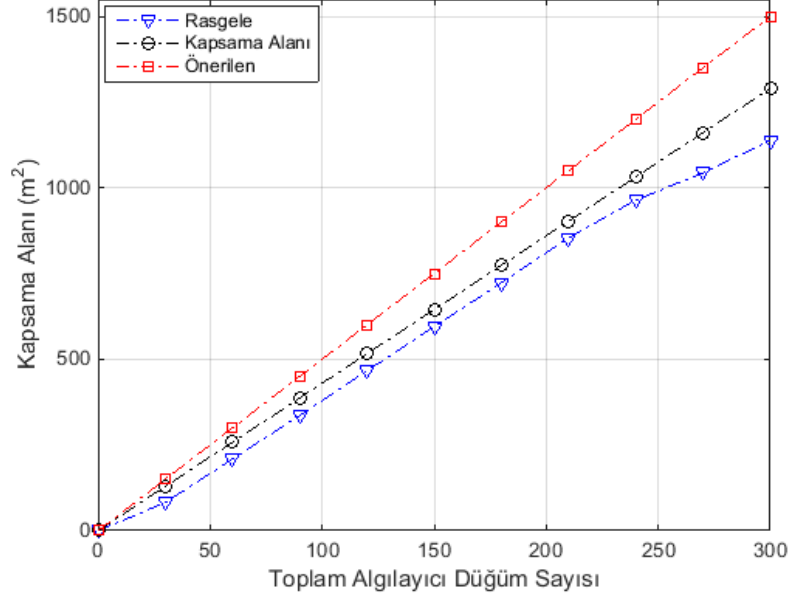
Özellik – Bilgi	Değer
Bilgisayar dahili bellek (RAM)	12 GB
Bilgisayar işlemcisi	Intel(R) Core(TM) i7-4700HQ 2.40 GHz
Bilgisayar işletim sistemi	Windows 10 Pro x64
Bilgisayar görüntü bağdaştırıcısı	Intel(R) HD Graphics 4600
Bilgisayar harici görüntü bağdaştırıcısı	NVIDIA GeForce GT 750M
Yazılım	Riverbed
Yazılım versiyonu	18.7.1 (Build 142 32-bit)
Yazılım modülü	Kablosuz haberleşme
Yazılım işlemci sayısı	8
Yazılım işlemci tipi	586

Tablo 4'te, benzetim modeli gerçekleştirilen bilgisayarın özellikleri ve Riverbed yazılımının bilgileri yer almaktadır.



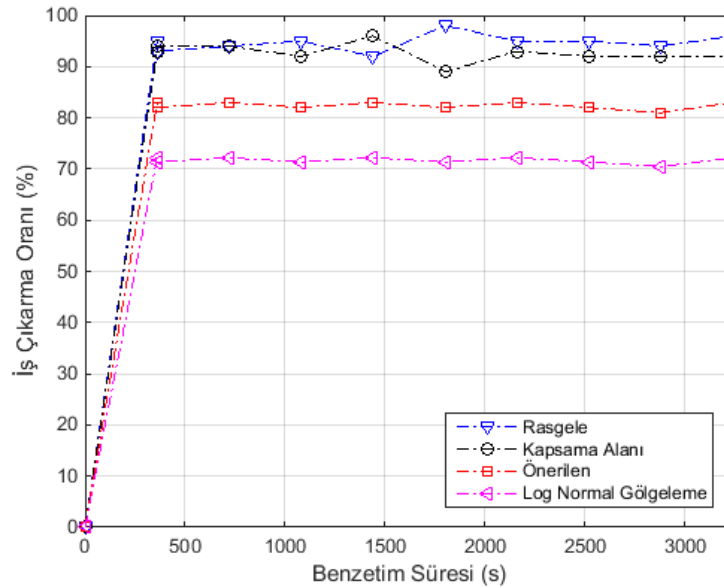
Şekil 10. Paket çarpışma olasılığı sonuçları.

Şekil 10'da, toplam algılayıcı düğüm sayısına göre paket çarpışma olasılığı sonuçları görülmektedir. Bu senaryoda, kapsanacak alan 0 m^2 ile 1500 m^2 arasında değişmekte olup her farklı düğüm sayısı için ayrı ayrı benzetim sonuçları elde edilmiştir. Rasgele yaklaşım, kapsama alanına göre yaklaşım ve önerilen yaklaşım sonuçları karşılaştırıldığında, önerilen yaklaşımın % 0 – % 10 aralığı ile en düşük paket çarpışma olasılığına sahip olduğu net bir şekilde anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, aynı alanda daha az sayıda düğüm ve dolayısıyla daha az veri trafiği olmasıdır.



Şekil 11. Kapsama alanı sonuçları.

Şekil 11'de, algılayıcı düğüm sayısına göre kapsama alanı sonuçları görülmektedir. Rasgele yaklaşım, kapsama alanına göre yaklaşım ve önerilen yaklaşım sonuçları karşılaştırıldığında, önerilen yaklaşımın aynı sayıda algılayıcı düğüm ile daha fazla alanı kapsadığı net bir şekilde görülmektedir. Daha az sayıda algılayıcı düğüm daha düşük maliyet anlamına geldiğinden dolayı, önerilen yaklaşımın maliyet etkin bir yaklaşım olarak karışımıza çıktığı net bir şekilde anlaşılmaktadır.



Şekil 12. Kapsama alanı dışındaki kısımların iş çıkarma oranına etkisi.

Şekil 12’de, kapsama alanı dışındaki kısımların iş çıkarma oranına etkisi gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde, kapsama alanı dışındaki kısımların iş çıkarma oranını çok büyük oranda etkilemediği anlaşılmaktadır. Önerilen yaklaşımdaki kapsama alanı dışındaki alanların toplam iş çıkarma oranını sadece %10 gibi düşük bir oranda etkilediği görülmektedir. Buna karşılık, maliyet ve düğüm sayısından büyük tasarruf edilerek önerilen yaklaşımın artıları net bir şekilde gözler önüne serilmektedir. Bununla birlikte, log normal gölgeleme ile gerçek ortam etkisi incelendiğinde iş çıkarma oranında %13 oranında bir azalma gözlemlenmektedir.

V. SONUÇLAR

Bu makale çalışması kapsamında, çok sayıda algılayıcı düğümün büyük bir bölgeye en az maliyetle yerleştirildiği yeni bir yaklaşım önerilmektedir. Düğümlerin ve baz istasyonunun kapsama alanı dikkate alınarak, mümkün olan en az sayıda algılayıcı düğüm ile bir bölgenin sezilmesi amaçlanmaktadır. Kablosuz algılayıcı düğümler; belirli bir alandaki sıcaklık, nem, basınç vb. parametreleri algılamak için tüm alanı kapsayacak şekilde yerleştirilmektedir. Düğümler tarafından sezilen değerler, merkezde sabit olarak bulunan baz istasyonu tarafından toplanmaktadır. Önerilen kablosuz algılayıcı ağ yaklaşımının benzetim modeli, Riverbed Modeller yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önerilen düğüm yerleştirme yaklaşımı yardımıyla, belirli bir alanın en az sayıda kablosuz algılayıcı düğüm ile sezilmesi sağlanmaktadır.

Kablosuz algılayıcı ağlar, günümüzde her alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sebeple, düğüm yerleştirme yaklaşımı ve enerji verimliliği konuları üzerine yoğunlaşan çalışmaların gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Düğüm yerleştirme yaklaşımlarıyla ilgili olarak, bu çalışmadan esinlenilerek farklı optimizasyon ve yapay zeka teknikleri kullanılarak yeni yöntemlerin tasarlanması oldukça faydalı olacaktır.

TEŞEKKÜR

Değerli desteklerinden dolayı kıymetli eşim Sümeyye ve kızım Asel’e çok teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- [1] Tang, J., Hao, B., & Sen, A. (2006). Relay node placement in large scale wireless sensor networks. *Computer Communications*, 29(4), 490-501.
- [2] Liu, H., Wan, P. J., & Jia, X. H. (2006). On optimal placement of relay nodes for reliable connectivity in wireless sensor networks. *Journal of Combinatorial Optimization*, 11(2), 249-260.
- [3] Lloyd, E. L., & Xue, G. L. (2007). Relay node placement in wireless sensor networks. *IEEE Transactions on Computers*, 56(1), 134-138.
- [4] Ishizuka, M., & Aida, M. (2007). Stochastic node placement improving fault tolerance in wireless sensor networks. *Electronics and Communications in Japan Part I-Communications*, 90(3), 42-53.
- [5] Younis, M., & Akkaya, K. (2008). Strategies and techniques for node placement in wireless sensor networks: A survey. *Ad Hoc Networks*, 6(4), 621-655.
- [6] Hu, Y. M., Xue, Y. J., Li, Q., Liu, F. M., Keung, G. Y., & Li, B. (2009). The sink node placement and performance implication in mobile sensor networks. *Mobile Networks & Applications*, 14(2), 230-240.
- [7] Pandey, S., Dong, S. Q., Agrawal, P., & Sivalingam, K. M. (2009). On performance of node placement approaches for hierarchical heterogeneous sensor networks. *Mobile Networks & Applications*, 14(4), 401-414.
- [8] Misra, S., Hong, S. D., Xue, G. L., & Tang, J. (2010). Constrained relay node placement in wireless sensor networks: Formulation and approximations. *IEEE-ACM Transactions on Networking*, 18(2), 434-447.
- [9] Hou, Y. T., Chen, C. M., & Jeng, B. (2010). An optimal new-node placement to enhance the coverage of wireless sensor networks. *Wireless Networks*, 16(4), 1033-1043.
- [10] Han, X. F., Cao, X., Lloyd, E. L., & Shen, C. C. (2010). Fault-tolerant relay node placement in heterogeneous wireless sensor networks. *IEEE Transactions on Mobile Computing*, 9(5), 643-656.

- [11] Lu, K. Z., Chen, G. L., Feng, Y. H., Liu, G., & Mao, R. (2010). Approximation algorithm for minimizing relay node placement in wireless sensor networks. *Science China-Information Sciences*, 53(11), 2332-2342.
- [12] Liang, W. F., Xu, Y. L., Shi, J. G., & Luo, J. Z. (2012). Aggregate node placement for maximizing network lifetime in sensor networks. *Wireless Communications & Mobile Computing*, 12(3), 219-235.
- [13] Lee, S., & Younis, M. (2012). Optimized relay node placement for connecting disjoint wireless sensor networks. *Computer Networks*, 56(12), 2788-2804.
- [14] Chen, F. C., & Li, R. L. (2013). Sink node placement strategies for wireless sensor networks. *Wireless Personal Communications*, 68(2), 303-319.
- [15] Tapiador, J. E., & Clark, J. A. (2013). The placement-configuration problem for intrusion detection nodes in wireless sensor networks. *Computers & Electrical Engineering*, 39(7), 2306-2317.
- [16] Kimence, S., & Bekmezci, I. (2014). Weighted relay node placement for wireless sensor network connectivity. *Wireless Networks*, 20(4), 553-562.
- [17] Wu, D. L., Chatzigeorgiou, D., Youcef-Toumi, K., Mekid, S., & Ben-Mansour, R. (2014). Channel-aware relay node placement in wireless sensor networks for pipeline inspection. *IEEE Transactions on Wireless Communications*, 13(7), 3510-3523.
- [18] Ranga, V., Dave, M., & Verma, A. K. (2015). Relay node placement to heal partitioned wireless sensor networks. *Computers & Electrical Engineering*, 48, 371-388.
- [19] Ma, C. F., Liang, W., Zheng, M., & Sharif, H. (2016). A connectivity-aware approximation algorithm for relay node placement in wireless sensor networks. *IEEE Sensors Journal*, 16(2), 515-528.
- [20] Vikrant, S., Patel, R. B., Bhadauria, H. S., & Prasad, D. (2016). Policy for planned placement of sensor nodes in large scale wireless sensor network. *KSI Transactions on Internet and Information Systems*, 10(7), 3213-3230.
- [21] Bagaa, M., Chelli, A., Djenouri, D., Taleb, T., Balasingham, I., & Kansanen, K. (2017). Optimal placement of relay nodes over limited positions in wireless sensor networks. *IEEE Transactions on Wireless Communications*, 16(4), 2205-2219.
- [22] Njoya, A. N., Thron, C., Barry, J., Abdou, W., Tonye, E., Konje, N. S. L., & Dipanda, A. (2017). Efficient scalable sensor node placement algorithm for fixed target coverage applications of wireless sensor networks. *IET Wireless Sensor Systems*, 7(2), 44-54.
- [23] Chang, C. Y., Chin, Y. T., Chen, C. C., & Chang, C. T. (2018). Impasse-aware node placement mechanism for wireless sensor networks. *IEEE Transactions on Systems Man Cybernetics-Systems*, 48(8), 1225-1237.
- [24] Cheng, Z., Perillo, M., & Heinzelman, W. B. (2008). General network lifetime and cost models for evaluating sensor network deployment strategies. *IEEE Transactions on Mobile Computing*, 7(4), 484-497.
- [25] Akyildiz, I. F., Su, W., Sankarasubramanian, Y., & Cayirci, E. (2002). Wireless sensor networks: a survey. *Computer Networks*, 38(4), 393-422.
- [26] Vuran, M. C., Akan, Ö. B., & Akyildiz I. F. (2004). Spatio-temporal correlation: theory and applications for wireless sensor networks. *Computer Networks*, 45(3), 245-259.
- [27] Soman, R., Kudela, P., Balasubramanian, K., Singh, S. K., & Malinowski, P. (2019). A study of sensor placement optimization problem for guided wave-based damage detection. *Sensors*, 19(8), 1-18.
- [28] Demetri, S., Picco, G. P., & Bruzzone L. (2019). LaPS: LiDAR-assisted placement of wireless sensor networks in forests. *ACM Transactions on Sensor Networks*, 15(2), 1-40.
- [29] Nandy, A., Chakraborty, D., & Shah M. S. (2019). Optimal sensors/actuators placement in smart structure using island model parallel genetic algorithm. *International Journal of Computational Methods*, 16(6), Special Issue.

- [30] Trothe, M. E. S., Shaker, H. R., Jradi, M., & Arendt K. (2019). Fault isolability analysis and optimal sensor placement for fault diagnosis in smart buildings. *Energies*, 12(9), 1-12.
- [31] Jo, T., Koo, B., Kim, H., Lee, D., & Yoon J. Y. (2019). Effective sensor placement in a steam reformer using gappy proper orthogonal decomposition. *Applied Thermal Engineering*, 154, 419-432.
- [32] Blachowski, B. (2019). Modal sensitivity based sensor placement for damage identification under sparsity constraint. *Periodica Polytechnica-Civil Engineering*, 63(2), 432-445.
- [33] Spinelli, B., Celis, L. E., & Thiran P. (2019). A general framework for sensor placement in source localization. *IEEE Transactions on Network Science and Engineering*, 6(2), 86-102.
- [34] Riverbed Modeler, S. S. (2019). *Benzetim Yazılımı*. San Francisco, USA, <https://www.riverbed.com/gb/>, (30 Nisan 2019).

Araştırma Makalesi / Research Article

3-Benzil-4-[3-(3-metoksibenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-Dihidro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-on'un DFT/HF Temel Setleriyle Yapısal Özelliklerinin, Spektroskopik Yönlerinin, Elektronik ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

Investigations of Structural Properties, Spectroscopic Aspects, Electronic and Thermodynamic Properties of 3-Benzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-one with DFT/HF Basis Sets

Hilal Medetalibeyoğlu^{1*}, Haydar Yüksek²

Geliş / Received: 20/05/2019

Revize / Revised: 23/07/2019

Kabul / Accepted: 31/07/2019

Öz- Bu makalede, öncelikle 3-benzil-4-[3-(3-metoksibenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on(1)'un sentezi, FT-IR, NMR kimyasal kaymaları, UV-Vis spektral değerleri incelenmiştir. Daha sonra, molekül 6-311G(d)/3-21G temel setleriyle B3LYP ve HF yöntemleri kullanılarak optimize edilmiştir. Molekülün, elektronik ve termodinamik parametreleri, geometrik ve yapısal özellikleri, HOMO-LUMO enerji değerleri, moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) ve Mulliken atomik yükleri oluşturulmuştur. Bu molekülün ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri (DMSO çözücüsünde ve temel durumda) GIAO yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Molekülün, geometrik ve spektroskopik parametreleri, 6-311G(d) ve 3-21G temel setleriyle yoğunluk fonksiyoneli (DFT/B3LYP) ve Hartree-Fock (HF) yöntemleri kullanılarak oluşturulmuştur. Ayrıca, FT-IR değerlerinin tayin edilmesinde veda4f yazılım programı kullanılmıştır. UV-vis verileri (etanol ortamında) hesaplanmış ve tüm spektral parametreler deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler- 4-Amino-1*H*-1,2,4-triazol, 6-311G (d), 3-21G, GIAO, B3LYP, HF.

Abstract- In this paper, firstly the synthesis, FT-IR, NMR chemical shifts, UV-Vis spectral values of 3-benzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one (1) have been investigated. Later, this molecule was optimized by using B3LYP and HF methods with 6-311G(d)/3-21G basis sets. Electronic and thermodynamic parameters, geometric and structural properties, HOMO-LUMO energy values, the molecular electrostatic potential (MEP) and Mulliken atomic charges of titled molecule have been carried out. ¹H-NMR and ¹³C-NMR isotropic shift values of this molecule (in DMSO solvent and in the ground state) were performed by GIAO method. The geometric and spectroscopic parameters of titled molecule were performed by using density functional (DFT/B3LYP) and Hartree-Fock methods (HF) with the 6-311G(d) and 3-21G basis sets. Also, the determination of FT-IR values was used the veda4f software program. The UV-vis data (ethanol) were calculated and all spectral parameters were compared with experimental data.

Keywords- 4-Amino-1*H*-1,2,4-Triazole, 6-311G(D), 3-21G, GIAO, B3LYP, HF.

^{1*}Corresponding author: hilalmedet@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-1310-6811>)

*Kafkas University, Department of Chemistry, Kafkas University, 36100, Kars, Turkey

² Second Author: hhigh61@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0003-1289-1800>)

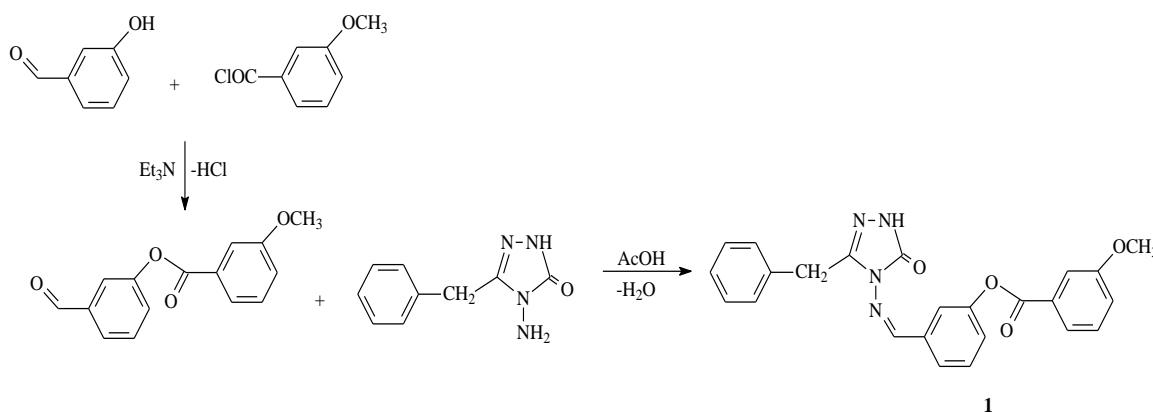
Kafkas University, Department of Chemistry, Kafkas University, 36100, Kars, Turkey

I. INTRODUCTION

4-Amino-1*H*-1,2,4-triazole and its derivatives play an essential function in numerous biological activities such as antitumor, antimicrobial, anticancer, anti-HIV, antifungal, anti-inflammatory, antiviral, antioxidant and analgesic etc. [1-8]. The synthetic chemistry of the 1,2,4-triazole derivatives is experiencing significant development because of the semiconduction properties of certain materials in this family and because the bioactivity and pharmaceutical application are continuously increasing. In addition, Schiff bases involving 1,2,4-triazole derivative are well founded as significant effective substances in coordination and therapeutic chemistry in literature [10, 11]. In recent years, quantum chemical calculations are commonly used for interpretation, understanding and prevision of experimental results such as geometric parameters, vibrational frequency, absorption/emission measurements, ^1H and ^{13}C NMR spectra [8-16]. Furthermore, these calculations are used to determine the optic and electronic properties of organic compounds and to elucidate their structure activity relationship (SAR) [12, 13].

The Density Functional Theory (DFT) and Hartree Fock (HF) methods have been significantly used for the calculation of many parameters of some 4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one derivatives such as structural and spectral parameters; ^1H - and ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis spectra, HOMO-LUMO energies, Mulliken atomic charge distributions, thermodynamics and electronic properties. In the literature, the appropriate HF and DFT quantum chemical calculations have been carried out and the findings obtained from the experimental techniques were assessed [17-25].

In this study, 3-benzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenoamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one (1) were synthesized from the reaction of 4-amino-3-benzyl-1*H*-1,2,4-triazol-5(4*H*)-one with 3-(3-methoxybenzoxy)-benzaldehyde which was obtained by the reaction of 3-methoxybenzoyl chloride with 3-hydroxybenzaldehyde by use of triethylamine (Scheme 1). The structural characterization of the compound (1) was experimentally accomplished by ^1H and ^{13}C NMR, FT-IR and UV-Vis spectral methods [22].



Scheme 1. Synthesis route of the compound (1)

The compound (1) has been optimized through use of B3LYP/HF methods and 6-311G(d) and 3-21G basis sets [22]. This research was carried out to investigate the spectral results, structural framework, between HOMO and LUMO interaction energies and thermodynamic properties. In present study, the geometric parameters, ^1H - and ^{13}C -NMR chemical shifts, FT-IR, UV-Vis spectral values, bond angles, total energy, bond lengths, HOMO-LUMO energy values, atomic charges, dipole moment and molecular electrostatic potential (MEP) map of the compound (1) were investigated by B3LYP/HF methods and 6-311G(d) and 3-21G basis sets. The experimental findings [22] obtained from UV-Vis, ^1H and ^{13}C NMR and FT-IR spectra of the compound (1) have been compared with the calculated results by using the same basis sets and methods.

II. MATERIAL AND METHODS

A. Experimental and Spectroscopic values of the compound (1) 3-Benzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one (1)

Yield: 4.23 g (98.72%); mp: 189 °C; IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3167 (NH), 1730, 1698 (C=O), 1578 (C=N), 1273 (COO), 813 and 687 (1,3-disubstituted benzenoid ring), 775 and 687 (monosubstituted benzenoid ring); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 3.88 (s, 3H, OCH₃), 4.08 (s, 2H, CH₂), 7.21-7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.27-7.33 (m, 4H, Ar-H), 7.34-7.38 (m, 1H, Ar-H), 7.46-7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.57 (m, 1H, $J=8.00$ Hz), 7.61 (t, 1H, $J=8.00$ Hz), 7.66-7.67 (m, 1H, Ar-H), 7.72-7.76 (m, 2H, Ar-H), 7.77-7.80 (m, 1H, Ar-H), 9.74 (s, 1H, N=CH), 12.02 (s, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 31.11 (CH₂Ph), 55.48 (OCH₃), 114.39, 120.23, 120.38, 122.14, 124.86, 125.83, 126.68, 128.38 (2C), 128.83 (2C), 130.10, 130.23, 130.26, 135.23, 135.76, 151.02, 159.46, 146.25 (triazole C3), 151.17 (N=CH), 152.14 (triazole C5), 164.32 (COO); UV λ_{max} (ϵ): 296 (20.768), 242 (26.677), 220 (26.652) nm.

B. Theoretical Details

In this study, Gaussian09W program were used to calculate the entire structural parameters of the title compound [27]. In the primary, molecular geometry of the title compound was once obtained at the HF and DFT/B3LYP methods and 6-311G(d) and 3-21G basis sets. The received outcomes have been visualized via GaussView 5.0 program [28]. The GIAO (Gauge Including Atomic Orbital) approach is the most extensively used method for calculating NMR shielding values [29]. The determination of FT-IR outcomes were used veda4f software program [30]. The UV-Vis spectra records have been performed by means of time dependent-density functional theory (TD-DFT) and time dependent-hartree fock (TD-HF) methods in ethanol solvent [31]. The optimized molecular parameters (bond angles bond lengths), UV-Vis values, ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts, FT-IR, total energies, HOMO-LUMO energies, molecular electrostatic potential (MEP) map, mulliken atomic charges and dipole moment of the title compound were investigated. The experimental findings obtained from ^1H -/ ^{13}C -NMR, UV-Vis and FT-IR spectra [26] of the title compound were compared with the calculated results.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Molecular Geometry

The 3D molecular structure of 3-benzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one are shown in (Figure 1). The Mulliken atomic charges, bond lengths, bond angles with the DFT(B3LYP) and Hartree Fock (HF) methods and standard 6-311G(d) and 3-21G basis sets are listed in Table 1-3. The structure optimization and zero point vibrational energy (ZPVE) of the compound are 254.335 (DFT/6-311G(d)), 271.399 (HF/6-311G(d)), 254.484 (DFT/3-21G) and 274.108 (HF/3-21G) kcal/mol. The value calculated for HF is higher than the value of DFT since the ground state energy assumption in HF is more than real energy. The N45-N46, N46=C1, C2=O49 and C2-N47 bond lengths according to HF/DFT methods with 6-311G(d), 3-21G basis sets in the triazole ring are computed as 1.4272/1.3634, 1.3789/1.4387Å, 1.2772/1.2651, 1.2946/1.3110 Å, 1.2187/1.1961, 1.2156/1.2373 Å, and 1.3963/1.3879, 1.4207/1.4325 Å, respectively. In the literature, the, N-N, C=O, N=C, bond lengths are calculated as 1.404, 1.212, 1.280 Å [28, 29], respectively. The calculated structural parameters for triazole rings in the titled molecule are in a proper settlement with the literature outcomes [32, 33]. Forms the optimized molecular structure; no arithmetical in molecule changes have been observed. The theoretical results of the titled molecule show that the optimized bond lengths and angles are mildly higher than the experimental value because the theoretical computations are in gas phase isolated molecule and the experimental results are in the liquid molecule. Thus, the changes of the geometric properties are not possible. The Mulliken atomic charge parameters in gas phase of the compound (1) are listed in (Table 3 and Figure 2) [34]. While all electronegative oxygen (O), nitrogen (N) atoms have negative atomic charge values and all hydrogen atoms of the title compound have positive atomic charge values. The carbon atoms surrounded with electronegative atoms (N, O) have positive atomic charge values for titled compound. The C2 atom surrounded with three electronegative atoms (N, N, O) and C1 atom which is surrounded two electronegative atoms (N, N) with have the highest positive charges values (Table 3).

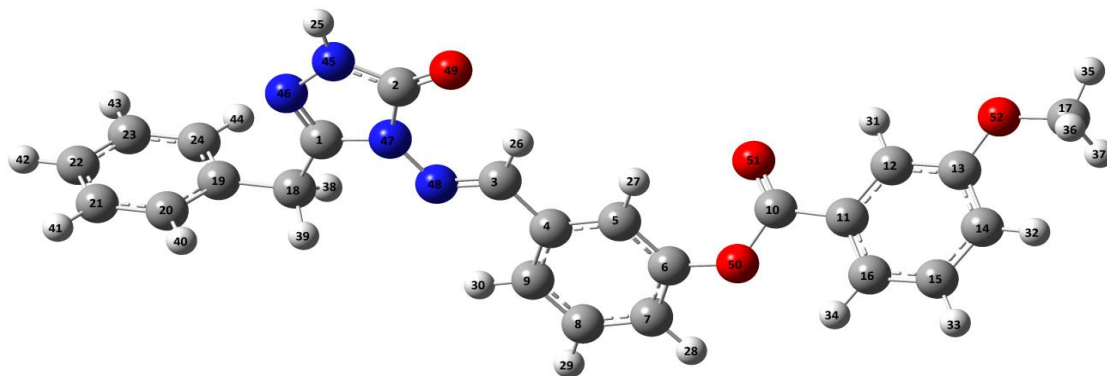


Figure 1. The optimized molecular structure of titled compound

Table 1. The calculated bond angles ($^{\circ}$) of titled compound

	Bond Angles ($^{\circ}$)	HF 6-311G(d)	B3LYP 6-311G(d)	HF 3-21G	B3LYP 3-21G
1	C1-N46-N45	105.085	104.762	104.151	103.303
2	C1-N47-N48	121.201	121.375	120.504	120.764
3	C1-N47-C2	108.064	108.228	109.237	109.263
4	C1-C18-H38	107.913	108.167	107.954	108.152
5	C1-C18-H39	107.908	108.196	107.955	108.155
6	H38-C18-H39	105.622	105.118	106.600	106.330
7	N46-N45-H25	120.708	120.193	119.984	119.339
8	N46-N45-C2	113.844	114.566	112.948	114.063
9	N46-C1-C18	126.879	126.347	127.323	126.418
10	H25-N45-C2	125.449	125.240	127.068	126.598
11	N45-C2-N47	101.790	101.058	102.051	101.152
12	N45-C2-O49	129.588	130.153	130.266	130.918
13	O49-C2-N47	128.622	128.788	127.683	127.930
14	C2-N47-N48	130.732	130.393	130.260	129.973
15	N47-C1-C18	121.904	122.267	121.064	121.364
16	H38-C18-C19	110.609	110.583	110.757	110.663
17	H39-C18-C19	110.609	110.587	110.757	110.666
18	C18-C19-C20	120.619	120.674	120.453	120.479
19	C18-C19-C24	120.610	120.615	120.456	120.483
20	C19-C20-H40	119.716	119.565	119.656	119.497
21	C19-C24-H44	119.719	119.544	119.658	119.498
22	C19-C20-C21	120.724	120.749	120.539	120.551
23	H40-C20-C21	119.560	119.686	119.805	119.952
24	C20-C21-C22	120.099	120.083	120.079	120.078
25	C20-C21-H41	119.785	119.804	119.824	119.847
26	H41-C21-C22	120.116	120.113	120.097	120.075
27	C21-C22-C23	119.586	119.622	119.675	119.705
28	C21-C22-H42	120.207	120.191	120.162	120.148
29	H42-C22-C23	120.207	120.187	120.163	120.148
30	C22-C23-C24	120.101	120.087	120.079	120.077
31	C22-C23-H43	120.118	120.108	120.098	120.076
32	H43-C23-C24	119.781	119.805	119.824	119.847
33	C23-C24-C19	120.722	120.748	120.539	120.551
34	C23-C24-H44	119.559	119.708	119.803	119.951
35	H44-C24-C19	119.719	119.544	119.658	119.498
36	N47-N48-C3	120.057	119.251	119.102	117.273
37	N48-C3-H26	122.326	121.998	122.492	122.376
38	N48-C3-C4	120.421	120.236	120.074	119.717
39	H26-C3-C4	117.253	117.766	117.434	117.907
40	C3-C4-C5	118.014	117.940	117.813	117.991

41	C3-C4-C9	122.587	122.494	121.661	121.660
42	C4-C5-H27	120.986	120.230	120.934	121.055
43	C4-C5-C6	119.885	119.577	119.061	119.184
44	H27-C5-C6	119.128	120.188	120.005	119.761
45	C5-C6-O50	117.960	122.301	124.883	125.403
46	C5-C6-C7	121.119	121.035	120.819	120.641
47	O50-C6-C7	120.838	116.553	114.298	113.956
48	C6-C7-H28	120.044	119.246	118.720	118.565
49	C6-C7-C8	118.953	119.278	119.697	119.803
50	H28-C7-C8	121.002	121.476	121.583	121.632
51	C7-C8-H29	119.433	119.482	119.589	119.510
52	C7-C8-C9	120.703	120.521	120.326	120.352
53	H29-C8-C9	119.864	119.997	120.085	120.137
54	C8-C9-H30	120.489	120.821	121.104	121.533
55	C8-C9-C4	119.940	120.021	119.571	119.671
56	H30-C9-C4	119.571	119.157	119.325	118.796
57	C9-C4-C5	119.399	119.566	120.526	120.348
58	C6-O50-C10	119.998	120.544	128.246	125.487
59	O50-C10-O51	123.386	123.559	123.478	124.173
60	O50-C10-C11	111.903	111.224	111.450	110.214
61	O51-C10-C11	124.711	125.217	125.072	125.613
62	C10-C11-C16	122.174	122.643	122.033	122.596
63	C10-C11-C12	117.240	117.005	116.966	116.566
64	C11-C12-H31	120.465	120.160	120.619	120.127
65	C11-C12-C13	120.285	120.316	120.061	120.243
66	H31-C12-C13	119.251	119.524	119.320	119.629
67	C12-C13-O52	115.788	115.708	116.044	115.819
68	C12-C13-C14	119.428	119.518	119.360	119.186
69	C13-O52-C17	119.946	118.628	120.963	118.215
70	O52-C13-C14	124.785	124.774	124.596	124.995
71	O52-C17-H35	106.189	105.751	105.464	104.862
72	O52-C17-H36	111.459	111.527	111.308	111.608
73	O52-C17-H37	111.465	111.541	111.308	111.608
74	H35-C17-H37	109.100	109.241	109.618	109.682
75	H35-C17-C36	109.105	109.254	109.618	109.682
76	H36-C17-C37	109.431	109.429	109.446	109.306
77	C13-C14-C15	119.786	119.690	120.128	120.133
78	H32-C14-C15	119.099	119.315	119.176	119.236
79	C14-C15-H33	119.033	119.057	119.259	119.178
80	H33-C15-C16	119.835	119.817	119.946	119.917
81	C15-C16-H34	120.744	120.876	121.399	121.681
82	C15-C16-C11	118.784	118.998	118.655	118.695
83	C16-C11-C12	120.586	120.352	121.001	120.838
84	H34-C16-C11	120.472	120.126	119.946	119.624
85	C16-C11-C12	120.586	120.352	121.001	120.838
86	C13-C14-H32	121.116	120.995	120.696	120.631

Table 2. The calculated bond lengths (Å⁰) of titled compound

Bond Lengths (Å ⁰)		HF 6-311G(d)	HF 3-21G	B3LYP 6-311G(d)	B3LYP 3-21G
1	C1-N46	1.2772	1.2651	1.2946	1.3110
2	C1-N47	1.3846	1.3818	1.3906	1.3905
3	C1-C18	1.4937	1.4988	1.4982	1.4971
4	C18-H38	1.0837	1.0839	1.0950	1.0969
5	C18-H39	1.0837	1.0839	1.0949	1.0970
6	C18-C19	1.5136	1.5122	1.5128	1.5172
7	C19-C20	1.3855	1.3873	1.3966	1.3994
8	C20-H40	1.0728	1.0762	1.0863	1.0848
9	C20-C21	1.3833	1.3843	1.3927	1.3957
10	C21-H41	1.0720	1.0754	1.0855	1.0840
11	C21-C22	1.3837	1.3845	1.3931	1.3967
12	C22-H42	1.0719	1.0753	1.0853	1.0838
13	C22-C23	1.3837	1.3845	1.3933	1.3966
14	C23-H43	1.0720	1.0754	1.0855	1.0840
15	C23-C24	1.3833	1.3843	1.3924	1.3958
16	C24-H44	1.0728	1.0762	1.0863	1.0848
17	C24-C19	1.3855	1.3872	1.3969	1.3994
18	N46-N45	1.4272	1.3634	1.3789	1.4387
19	N45-H25	0.9919	0.9886	1.0054	1.0087
20	N45-C2	1.3539	1.3458	1.3684	1.3774
21	C2-O49	1.2187	1.1961	1.2156	1.2373
22	N47-C2	1.3963	1.3879	1.4207	1.4325
23	N47-N48	1.3980	1.3628	1.3690	1.4097
24	N48-C3	1.2669	1.2573	1.2847	1.2973
25	C3-H26	1.0701	1.0740	1.0866	1.0848
26	C3-C4	1.4715	1.4767	1.4663	1.4651
27	C4-C5	1.3884	1.3876	1.4004	1.4034
28	C4-C9	1.3866	1.3920	1.4039	1.4036
29	C5-H27	1.0657	1.0748	1.0824	1.0778
30	C5-C6	1.3807	1.3797	1.3905	1.3948
31	C6-O50	1.3956	1.3786	1.3936	1.4098
32	C6-C7	1.3815	1.3767	1.3892	1.3974
33	C7-H28	1.0694	1.0736	1.0840	1.0816
34	C7-C8	1.3817	1.3872	1.3957	1.3439
35	C8-H29	1.0712	1.0747	1.0849	1.0834
36	C8-C9	1.3811	1.3799	1.3868	1.3917
37	C9-H30	1.0695	1.0726	1.0803	1.0819
38	O50-C10	1.3573	1.3400	1.3734	1.3941
39	C10-O51	1.2048	1.1782	1.2019	1.2276
40	C10-C11	1.4787	1.4921	1.4891	1.4807
41	C11-C16	1.3884	1.3933	1.4026	1.4028
42	C11-C12	1.3772	1.3802	1.3926	1.3923
43	C12-H31	1.0687	1.0722	1.0829	1.0812
44	C12-C13	1.3859	1.3902	1.3972	1.3998
45	C13-O52	1.3689	1.3455	1.3611	1.3824
46	C13-C14	1.3821	1.3851	1.3987	1.3998
47	C14-H32	1.0695	1.0726	1.0827	1.0815
48	C14-C15	1.3879	1.3902	1.3966	1.3990
49	C15-H33	1.0715	1.0750	1.0851	1.0836
50	C15-C16	1.3769	1.3770	1.3873	1.3902
51	C16-H34	1.0673	1.0713	1.0815	1.0794
52	O52-C17	1.4368	1.3977	1.4193	1.4603
53	C17-H35	1.0772	1.0785	1.0882	1.0899
54	C17-H36	1.0831	1.0849	1.0954	1.0968
55	C17-H37	1.0831	1.0850	1.0952	1.0968

Table 3. The Mulliken atomic charges of titled compound

	HF 6-311G(d)	HF 3-21G	B3LYP 6-311G(d)	B3LYP 3-21G
C1	0.569	0.816	0.450	0.678
C2	0.782	1.250	0.583	0.941
C3	0.036	0.195	-0.053	0.110
C4	-0.043	-0.164	-0.023	-0.056
C5	-0.271	-0.246	-0.208	-0.212
C6	0.328	0.383	0.231	0.301
C7	-0.211	-0.254	-0.193	-0.192
C8	-0.208	-0.227	-0.202	-0.183
C9	-0.194	-0.205	-0.159	-0.173
C10	0.647	1.008	0.430	0.708
C11	-0.204	-0.246	-0.157	-0.107
C12	-0.241	-0.199	-0.203	-0.166
C13	0.368	0.417	0.272	0.322
C14	-0.300	-0.267	-0.259	-0.207
C15	-0.195	-0.227	-0.193	-0.182
C16	-0.211	-0.209	-0.160	-0.183
C17	-0.416	-0.273	-0.464	-0.336
C18	-0.587	-0.504	-0.589	-0.514
C19	0.071	-0.032	0.081	0.047
C20	-0.227	-0.213	-0.189	-0.176
C21	-0.203	-0.231	-0.192	-0.182
C22	-0.224	-0.241	-0.188	-0.186
C23	-0.203	-0.231	-0.193	-0.182
C24	-0.227	-0.213	-0.186	-0.176
H25	0.407	0.405	0.372	0.354
H26	0.306	0.331	0.261	0.263
H27	0.240	0.324	0.229	0.247
H29	0.228	0.252	0.201	0.196
H28	0.238	0.266	0.209	0.206
H30	0.243	0.271	0.211	0.207
H31	0.264	0.305	0.230	0.230
H32	0.242	0.255	0.216	0.196
H33	0.224	0.251	0.199	0.195
H34	0.244	0.274	0.213	0.206
H35	0.233	0.239	0.233	0.227
H36	0.208	0.200	0.211	0.199
H37	0.207	0.200	0.211	0.199
H38	0.266	0.270	0.249	0.240
H39	0.265	0.270	0.248	0.240
H40	0.212	0.239	0.187	0.184
H41	0.218	0.241	0.192	0.187
H42	0.217	0.241	0.192	0.186
H43	0.218	0.241	0.192	0.187
H44	0.213	0.239	0.188	0.184
N45	-0.592	-0.761	-0.497	-0.593
N46	-0.247	-0.383	-0.186	-0.334
N47	-0.478	-0.855	-0.373	-0.629
N48	-0.273	-0.362	-0.205	-0.322
O49	-0.532	-0.671	-0.389	-0.520
O50	-0.510	-0.815	-0.373	-0.600
O51	-0.436	-0.616	-0.317	-0.480
O52	-0.461	-0.735	-0.336	-0.550

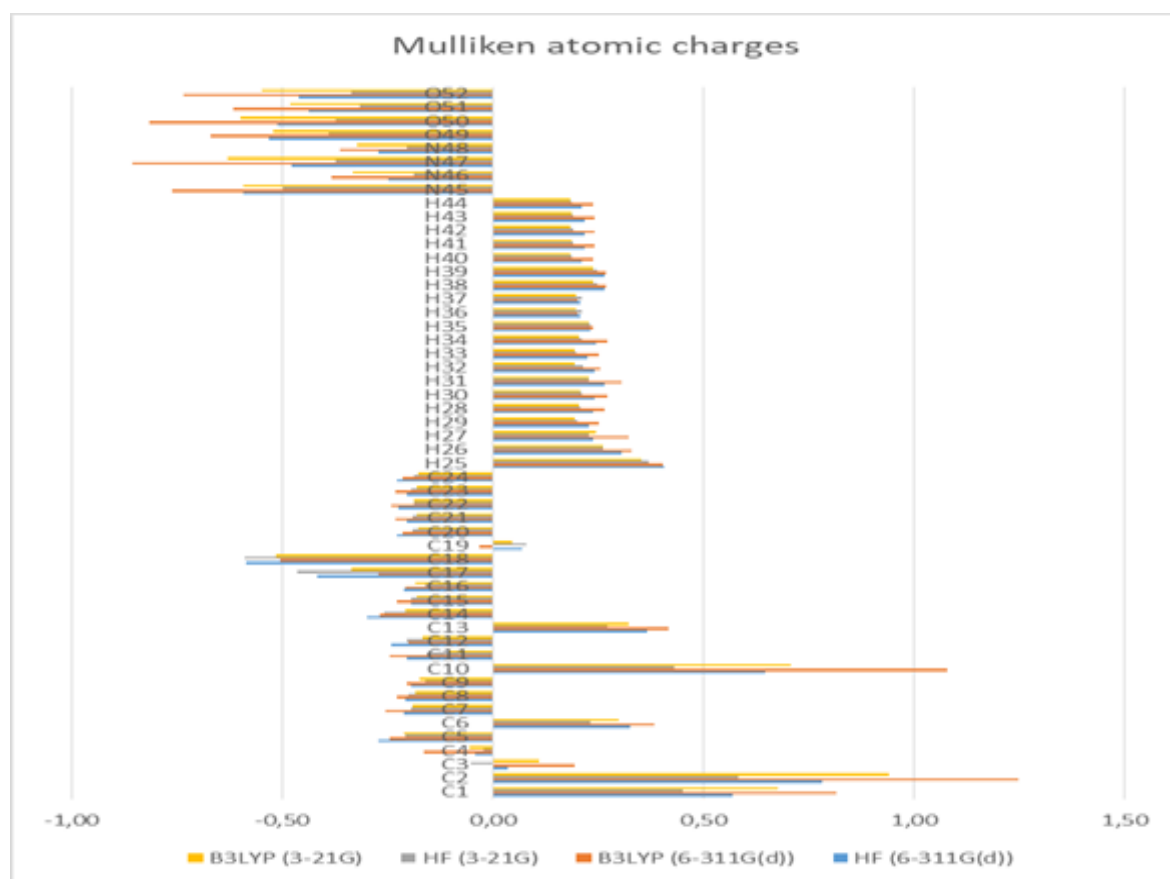


Figure 2. The Mulliken atomic charges graphs of titled compound

B. FT-IR Spectral Analysis

3-Benzyl-4-[3-(3-methoxybenzyoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one have 52 atoms. All vibration frequency modes of the title compound are 150. The observed vibrational frequencies of the title compound are given by using same basis sets and methods (Table 4-5 and Figure 3). These effective basic frequencies have been allocated were distributed as 101 in-plane and 49 out-of-plane vibration modes.

N-H vibrations

The NH stretching mode of the title molecule is detected at 3167 cm^{-1} . The band is computed at 3656 (DFT/6-311G(d)), 3770 (HF/6-311G(d)), 3515 (DFT/3-21G) and 3540 (HF/3-21G) cm^{-1} . The NH in-plane bending mode causes the absorption band at 1356 cm^{-1} in IR spectrum. The band is identified as 1463 (DFT/6-311G(d)), 1390 (HF/6-311G(d)) and 1418 (DFT/3-21G) and 1390 (HF/3-21G) cm^{-1} for the NH in-plane bending mode. The out-of-plane bending mode of N-H is also observed at 432 (exp.) and 453 (DFT/6-311G(d)), 478 (HF/6-311G(d)), 553 (DFT/3-21G) and 582 (HF/3-21G) cm^{-1} .

C-H vibrations

In IR spectra, the C-H stretching vibration mode for sp^2 hybrid carbon atoms leads to absorption band over 3000 cm^{-1} [35]. The C-H stretching vibration modes in aromatic rings of the title compound may be allocated to the bands detected at 3027 cm^{-1} . The band is computed at 3039 (DFT/6-311G(d)), 3086 (HF/6-311G(d)), 3043 (DFT/3-21G) and 3076 (HF/3-21G) cm^{-1} . The C-H stretching vibration band in the aliphatic group is observed at 2968 cm^{-1} (exp.) and 3014 (DFT/6-311G(d)), 3064 (HF/6-311G(d)), 2983 (DFT/3-21G) and 2968 (HF/3-21G) cm^{-1} . The methylene group's scissoring mode is attributed at 1420 cm^{-1} (exp.) and 1343 (DFT/6-311G(d)), 1409 (HF/6-311G(d)), 1362 (DFT/3-21G) and 1385 (HF/3-21G) cm^{-1} .

CC vibrations

The CC stretching modes in aromatic ring are noted at 1489 cm^{-1} (exp.) and 1343 (DFT/6-311G(d)), 1377 (HF/6-311G(d)), 1309 (DFT/3-21G)) and 1334 (HF/3-21G) cm^{-1} . In addition, these stretching modes can be applied in combination with other vibrational bands under 1400 cm^{-1} . Other experimental and calculated vibrational bands of the title molecule are presented in Table 4 and 5.

CO vibrations

In the carbonyl and carboxyl groups, C=O stretching mode offers a strong absorption band in 1900-1500 cm^{-1} region [35]. Depending on the impact, like the electronic and mass impacts of the surrounding substituents, physical state, inter/intramolecular hydrogen bonding and conjugation, the location of this stretching band may be altered. The C=O stretching frequencies are found the strong bands in 1730 and 1698 (exp.) cm^{-1} , 1792 and 1787 (DFT/6-311G(d)), 1903 and 1883 (HF/6-311G(d)), 1709 and 1675 (DFT/3-21G)), 1744 and 1732 (HF/3-21G) cm^{-1} . In FT-IR spectrum, the C-O stretching vibration mode is determined in 1350-1200 cm^{-1} areas [35]. In this regard, the C-O stretching band is observed at 1273 (exp.) cm^{-1} and 1306 (DFT/6-311G(d)), 1326 (HF/6-311G(d)), 1287 (DFT/3-21G) and 1294 (HF/3-21G) cm^{-1} in FT-IR spectrum.

CN, NN vibrations

The C=N stretching modes in triazole ring are observed at 1578 cm^{-1} computing at 1273 (exp.) cm^{-1} and 1306 (DFT/6-311G(d)), 1326 (HF/6-311G(d)), 1287 (DFT/3-21G)) and 1294 (HF/3-21G) cm^{-1} . The NN stretching modes in triazole group is observed at 1048 cm^{-1} and calculated as 1087 (DFT/6-311G(d)), 1129 (HF/6-311G(d)), 1117 (DFT/3-21G)) and 1128 (HF/3-21G). The NN stretching vibration mode is found at 1214 (exp.) cm^{-1} and computed as 1255 (DFT/6-311G(d)), 1277 (HF/6-311G(d)), 1255 (DFT/3-21G) and 1256 (HF/3-21G) cm^{-1} with another mixed band. Another calculated vibrational modes for the title molecule are given in Table 4 and 5.

Table 4. The calculated IR frequencies of titled compound (cm^{-1}) (6-311G(d))

Vibrational Frequencies (PED%)		HF	B3LYP
1	τ CNNC(28), τ COCC(23), τ NCCC(19), τ CCCN(18)	6	8
2	τ CCCC(11), τ COCC(28), τ CCOC(21)	7	15
3	τ CCOC(30)	16	17
4	τ NNNC(13)	18	21
5	τ CNNC(16), τ CCCC(18), τ NCCC(11)	34	33
6	τ CNNC(14), τ CCCC(19), τ NCCC(13)	34	34
7	δ COC(10), τ CCNN(12), τ CCCC(13)	46	42
8	τ CCCC(12)	57	56
9	τ CCNN(23), δ COC(15), τ CCCN(10)	64	65
10	δ CCN(12), δ CCC(10), τ CCCC(22)	70	82
11	τ HCOC(10), τ CCCC(12), τ COCC(59), δ CCN(13), δ CCC(12)	84	83
12	δ CCO(11), τ CNNC(12), τ NNCC(13), τ NCCC(10), τ CCCN(11)	107	110
13	τ NNCC(12), δ NCC(13)	131	117
14	δ CNN(14), τ NNCC(13), τ NCNC(11), τ NCCC(11)	155	155
15	τ CCCC(16)	164	170
16	δ NCC(15), τ CCCC(21)	179	182
17	ν CC(10), δ NCN(14)	196	191
18	τ HCOC(18), τ CCCC(24), τ COCC(10), τ OCCC(19), τ CCCN(15)	223	214
19	τ CCCN(32)	224	216
20	τ CCCN(43), τ NNCC(19), τ HCOC(19), τ CCCC(29)	226	236
21	ν CC(11), τ CCCC(15)	246	237
22	δ COC(22), τ CCCN(19), τ HCOC(41), δ COC(12)	268	262
23	τ HCOC(41), τ CCCC(27), τ HNNC(26)	281	279
24	τ HNNC(20), τ CNNC(35), τ NNCC(15), τ HCOC(41), τ CCCC(24)	293	281
25	δ COC(23), δ OCO(13)	307	295
26	δ COC(10)	320	317
27	δ CCC(31), τ HCCC(13)	346	333
28	τ CCCN(10), τ CCNN(32), τ COCC(10)	361	348
29	δ OCN(13), δ NCN(12), δ CNN(10), δ NNC(13), δ COC(10)	404	381
30	τ HCCC(17), τ CCCC(80)	431	411
31	δ CCC(26), δ COC(11)	439	426
32	τ CCCC(10)	459	439
33	δ CCO(10), δ CCC(12), τ HNNC(53)	461	449
34	τ HNNC(40), τ NCNC(11)	478	453
35	τ HNNC(20), τ HCCC(12), τ CCCN(12)	485	462

36	τ HCCC(12), τ CCCC(20)	500	478
37	δ CCC(16), δ COC(12)	504	492
38	τ HCCC(11), τ CCCC(13), τ OCCC(36), δ OCN(11), δ CCC(18)	579	551
39	δ CCC(24), δ OCN(15), δ COC(12)	581	561
40	δ CCC(18), δ COC(18)	583	567
41	δ CCO(12)	600	584
42	δ CCC(17), δ CNN(12)	615	595
43	τ CCCN(19), τ COCC(11), τ CCOC(13), δ OCO(10)	628	599
44	δ CCC(17), δ OCN(18)	647	629
45	δ CCC(17), δ OCN(20), δ CCN(10)	651	632
46	τ HNNC(12), τ NNCC(12), τ NCNC(39), τ HCCC(14)	688	655
47	τ HCCC(24), τ CCCC(17), δ CCC(21)	705	683
48	ν CC(12), δ CCC(22)	716	684
49	τ HCCC(36), τ COCC(10), τ CCOC(19)	721	692
50	τ CCCC(43), τ HCCC(27), τ CCCN(18)	725	698
51	τ HCCC(48)	741	706
52	τ ONNC(80), τ HCCC(10)	778	738
53	τ HCCC(14)	808	751
54	τ HCCC(13), τ OCOC(42)	812	753
55	δ CNN(12)	814	786
56	τ HCCC(26)	831	789
57	ν CC(11), δ CNN(15), ν NC(11)	833	798
58	τ HCCC(50), τ OCOC(25)	860	802
59	δ OCO(11), τ HCCC(14)	861	815
60	τ HCCC(28)	873	835
61	ν NN(10), δ CCN(13)	889	839
62	ν NN(12), δ NCN(14), δ CCN(13), τ HCCC(99)	898	849
63	ν OC(11), τ HCCC(11)	926	876
64	τ HCCC(39), τ CCCC(10)	966	891
65	ν OC(12), τ HCCC(24)	967	896
66	τ HCCC(29), ν CC(10), δ HCC(30)	969	914
67	τ HCCC(17)	980	917
68	τ HCCC(31)	982	918
69	δ HCC(32), τ HCCC(31), δ NNC(34)	985	928
70	τ HCCC(84), τ CCCC(12)	995	947
71	ν CC(11), δ CCC(13)	1027	956
72	τ HCCC(22), τ CCCC(13)	1031	961
73	τ HCCC(58), ν CC(45), δ CCC(49)	1034	967
74	τ HCCC(36), τ CCCC(26), ν CC(19), δ CCC(39)	1035	977
75	ν CC(28), δ CCC(30), τ HCCC(22)	1044	1002
76	τ HCNN(88), τ HCCC(57)	1049	1005
77	ν CC(37), δ CCC(22), δ HCC(20)	1053	1007
78	ν CC(41), δ CCC(51), δ HCC(20)	1068	1011
79	δ NNC(34), τ HCNN(87)	1082	1026
80	ν CC(35), δ HCC(23), δ CCC(10)	1089	1044
81	ν OC(61), ν CC(40), δ HCC(25)	1113	1062
82	ν OC(10), δ HCC(19), δ CCC(12)	1126	1085
83	ν NC(12), ν NN(38)	1129	1087
84	ν CC(43), δ HCC(25), ν OC(12)	1138	1097
85	ν CC(33), δ HCC(20)	1142	1098
86	ν CC(31), δ HCC(16)	1144	1110
87	ν CC(16), δ HCC(32)	1150	1163
88	δ HCH(25), τ HCOC(22), ν NC(10), ν NN(28), δ HNN(10)	1158	1171
89	ν CC(21), δ HCC(36), τ HCCC(12)	1168	1175
90	ν CC(11), δ HCC(40)	1211	1180
91	ν CC(10), δ HCC(17)	1232	1185
92	ν CC(23), δ HCC(70), δ HCH(25), τ HCOC(26)	1232	1197
93	δ HCH(13), τ HCOC(23)	1242	1199
94	ν NC(13), ν NN(17), δ OCN(10), ν CC(19), δ HCC(10), τ HCCC(10)	1250	1204
95	ν CC(11), δ HCC(41), τ HCCC(26), τ HCOC(11)	1251	1208
96	ν CC(20), δ HCC(14), τ HCCC(12)	1261	1215
97	ν OC(10), ν CC(12), δ HCC(12)	1267	1223
98	ν NC(10), ν NN(13), δ CNN(14)	1277	1255
99	ν NN(11), τ HCCC(12), ν CC(13), δ HCC(38)	1301	1275
100	ν CC(11), ν OC(16)	1313	1285
101	δ HCC(24), ν OC(43), ν CC(12)	1326	1306
102	δ HCC(24), ν NC(10), δ CNN(15), τ HCCC(24)	1350	1311
103	δ HCC(12), τ HCCC(18), ν OC(18)	1368	1321
104	ν CC(53), δ HCC(23)	1373	1331
105	ν CC(62), δ HCC(41)	1377	1343
106	ν CC(56), δ HCC(17)	1409	1350
107	δ HCC(73), ν NC(11), ν NN(16), δ CNN(16), τ HCCC(13)	1411	1355
108	ν NC(10), δ HNN(26), δ HCN(24), τ HCCC(16)	1463	1390
109	δ HNN(47), δ HCN(16), ν OC(13)	1484	1401

110	v CC(10), v NC(12)	1506	1438
111	v CC(12), δ HCN(13), δ HCC(14)	1525	1460
112	v CC(22), δ HCC(10), δ HCH(11)	1533	1465
113	δ HCH(85)	1534	1476
114	v CC(12), δ HCC(25), δ HCN(16), δ HCH(12), τ HCCC(16)	1541	1479
115	δ HCH(57)	1546	1480
116	δ HCH(72), τ HCOC(13)	1562	1498
117	δ HCH(64), τ HCOC(11)	1570	1509
118	δ HCC(37), δ HCH(17), δ CCC(11), v CC(65)	1574	1511
119	δ HCC(11), δ CCC(11)	1577	1515
120	δ HCC(60), δ CCC(13), v CC(10)	1583	1524
121	v NC(10), v CC(27), δ HCC(10), δ CCC(10)	1690	1609
122	v CC(15), δ CCC(18)	1691	1610
123	v CC(30), δ CCC(12), δ HCC(11)	1696	1619
124	v NC(23), v CC(18), δ HCC(10)	1716	1628
125	v NC(22), v CC(16)	1717	1632
126	v CC(65), δ HCC(10)	1719	1638
127	v CC(46), δ HCC(18), v NC(42)	1772	1641
128	v NC(45), v CC(10)	1801	1653
129	v OC(85), v NC(12)	1863	1787
130	v OC(71), v NC(11)	1903	1792
131	v CH(91)	3030	2982
132	v CH(100)	3064	3014
133	v CH(100)	3086	3039
134	v CH(58)	3093	3039
135	v CH(46)	3149	3116
136	v CH(84)	3166	3126
137	v CH(91)	3170	3128
138	v CH(28)	3181	3138
139	v CH(50)	3188	3139
140	v CH(54)	3190	3145
141	v CH(12)	3191	3146
142	v CH(91)	3199	3148
143	v CH(50)	3202	3159
144	v CH(48)	3216	3168
145	v CH(27)	3218	3177
146	v CH(40)	3220	3180
147	v CH(25)	3226	3184
148	v CH(40)	3236	3185
149	v CH(48)	3239	3195
150	v NH(100)	3770	3656

*v, stretching; δ, bending; τ, torsion

Table 5. The calculated IR frequencies of titled compound (cm⁻¹) (3-21G)

	Vibrational Frequencies (PED%)	HF	B3LYP
1	τ CNNC(15), τ NCNC(17), τ CCCN(19)	7	7
2	τ CCCC(68)	10	16
3	τ CCOC(25), τ COCC(49), τ CCCC(10)	17	19
4	δ CCC(14), δ CNN(18), δ CCN(21), δ COC(15)	22	22
5	τ NCNC(23), τ CCCC(34), τ CCOC(22)	25	25
6	τ CNNC(10), τ CCCC(13), τ CCOC(16), τ CCCN(16), τ NCNC(11)	32	34
7	δ NCC(14), δ COC(20), τ CCCC(13)	48	48
8	τ CCNN(41), τ COCC(25)	63	63
9	τ HCOC(11), τ COCC(55), τ CCNN(12)	67	78
10	δ CNN(11), δ CCN(12), δ CCC(11), τ CCCC(22)	82	80
11	τ CCCC(22), τ COCC(26)	87	94
12	δ CCC(11), δ CCO(16)	101	100
13	τ CNNC(23), τ CCCN(13), τ NCNC(14), τ NNCC(22)	121	121
14	τ CCNN(11), τ CCCC(14), τ CNNC(15), τ CCCN(17)	168	163
15	τ CCCN(31), τ CCCC(20), τ CNNC(11)	178	175
16	δ CNN(11), CC(10), δ COC(11)	183	184
17	δ NCC(17), δ CCN(10), δ COC(29)	199	200
18	τ HCOC(44), τ CCCC(13), τ COCC(10), τ OCCC(18)	210	208
19	δ CNN(11)	212	210
20	ν CC(14), δ CCC(10), τ CCCC(16)	240	235
21	τ CCCN(36), τ CCCC(12), τ CCNN(16)	262	258
22	δ COC(40)	266	267
23	τ HCOC(19), τ CCCC(30), τ OCCC(11)	273	269
24	τ CNNC(14), τ CCCN(27), τ CCNN(25), τ CCCC(17), τ OCCC(10)	280	286
25	δ OCO(12), δ COC(22)	316	316
26	δ CCC(21), τ NCNC(23)	327	316
27	δ CCC(12), τ HCCC(17), τ NNCC(16), τ NCNC(18)	343	328
28	τ CCCN(10), τ CCNN(29), δ OCO(13), δ COC(16)	361	354
29	δ OCO(15), δ OCN(10), τ CCNN(29), τ NNCC(15)	370	355
30	δ OCN(14), δ CCC(11), τ HCCC(18), τ CCCC(80)	420	409
31	δ OCN(16), τ HCCC(19), τ CCCC(79)	425	413
32	δ CCC(27), δ COC(11)	437	433
33	τ CCCC(48)	464	446
34	τ HCCC(21), τ CCCN(19), τ CCOC(16), τ CCCC(17)	484	467
35	ν CC(10), τ HCCC(20), τ CCCC(27), τ OCCC(10)	485	469
36	δ CCC(13), τ CCCC(10)	494	485
37	τ HNNC(89), δ CCC(17), δ COC(18)	557	540
38	δ OCN(17), δ CCC(11), δ NNC(14)	559	548
39	τ HCCC(12), τ CCCC(16), τ OCOC(13), τ OCCC(32)	572	551
40	δ CCC(12), δ COC(21), τ HNNC(95), τ NCNC(10)	582	553
41	δ CCC(18), δ CCO(11)	589	579
42	δ CCC(11), δ CCO(10)	597	587
43	δ OCN(14), δ CCC(11), τ CCCN(19), τ COCC(19), τ CCOC(18)	626	609
44	δ CCC(15), δ OCN(13), τ CCCN(16), τ OCCC(18)	637	613
45	δ CCC(49), τ NCNC(22)	648	636
46	δ CCC(14), τ NNCC(14), τ NCNC(43), τ CCNN(14)	668	641
47	ν CC(12), δ CCC(31)	694	683
48	τ HCCC(15), τ CCCC(21)	705	689
49	τ HCCC(31), τ CCCC(18)	727	702
50	τ HCCC(31), τ CCCC(31)	732	706
51	τ HCCC(42), τ COCC(10), τ CCOC(15), τ CCCN(15)	737	710
52	ν NN(10), τ HCCC(19)	742	725
53	τ ONNC(78), ν NC(14), δ NCC(12), δ CNN(29)	768	733
54	τ HCCC(13), τ OCOC(54)	784	744
55	ν NC(13), δ NCN(19), δ NCC(12), δ OCO(25)	792	753
56	ν CC(10), ν OC(12), δ OCO(28), τ ONNC(75)	793	771
57	ν CC(20)	798	781
58	δ CCN(23), δ CNN(11)	821	801
59	τ HCCC(26), τ CCOC(15), τ CCCC(10)	845	809
60	τ HCCC(57), τ CCCC(10), τ OCOC(10)	861	811
61	ν CC(10), τ HCCC(63)	865	819
62	ν CC(13), ν OC(20), τ HCCC(99)	877	838
63	ν CC(11), ν OC(18), τ HCCC(99)	897	857
64	ν CC(13), δ HCC(35), τ HCCC(30)	933	909
65	δ HCC(33), τ NCNC(12), τ HCCC(31)	934	913
66	δ NCC(33), τ HCCC(44)	970	920
67	δ NCC(12), τ HCCC(48)	993	924
68	ν CC(11), δ CCC(11), τ HCCC(31)	995	925
69	τ HCCC(28), τ CCCC(13)	997	944
70	ν CC(41), δ CCC(13), δ NCN(15), δ NCC(39)	1002	949
71	ν CC(62), ν CCC(12), τ HCCC(83), τ CCCC(14)	1007	967

72	v CC(17), v CCC(25), τ HCCC(26), τ CCOC(12)	1011	978
73	v CC(51), v OC(20), τ HCCC(34), δ HCC(20)	1017	985
74	v NC(31), δ CNN(11)	1036	988
75	δ CCC(49), δ HCC(10), τ HCCC(55)	1040	994
76	τ HCCC(45), τ HCNN(13)	1041	995
77	v CC(17), δ CCC(10), τ HCCC(82), τ CCCC(17)	1048	997
78	v OC(56), v CC(17), δ CCC(10), τ HCCC(19), τ CCCC(17)	1050	998
79	v CC(52), δ CCC(23), τ HCCC(62)	1074	1005
80	v OC(35), δ CCC(14), τ HCCC(47)	1078	1012
81	δ CCC(41), δ HCC(18), τ HCCC(30), τ CCCC(29)	1079	1029
82	v CC(50), δ HCC(19), τ HCNN(84)	1085	1046
83	v OC(12), v CC(15), δ CCC(11), δ HCC(18)	1090	1069
84	v CC(51), δ HCC(20)	1099	1080
85	v CC(36), δ HCC(19)	1100	1086
86	v CC(32), δ HCC(20), τ HCNN(75)	1106	1091
87	v CC(62), v NC(26), v NN(15)	1128	1117
88	v CC(13), δ HCH(23), τ HCOC(26)	1142	1118
89	v NC(10), v OC(12), δ HCC(12), δ HCH(24), τ HCOC(26)	1155	1137
90	v CC(19), δ HCH(24), τ HCOC(28)	1156	1149
91	v OC(12), δ HCC(15)	1159	1172
92	v NC(10), v NN(11), δ HCC(23), δ NNC(10)	1171	1181
93	v CC(23), δ HCC(36), τ HCOC(24), δ HCH(13)	1184	1188
94	v CC(23), δ HCC(36), δ CCC(15)	1199	1188
95	v CC(17), δ CCC(12), δ HCC(65)	1212	1194
96	v CC(12), δ HCC(65), τ HCCC(10)	1214	1201
97	v CC(33), δ HCC(44), τ HCCC(24)	1218	1201
98	v OC(10), v CC(14), δ HCC(40), τ HCCC(24)	1219	1202
99	v CC(14), v OC(12), δ HCC(14)	1245	1237
100	v CC(12), v OC(10), v NN(12), v NC(13), δ NNC(18)	1256	1255
101	v CC(15), v NC(12), δ HCN(11), δ HCC(38), τ HCCC(15)	1267	1268
102	v OC(23), v CC(53), δ HCC(14)	1276	1285
103	v CC(32), v OC(23), δ HCC(10), τ HCCC(10)	1294	1287
104	v CC(33), v NC(12), v NN(10), δ HCN(11), δ HCC(13), τ HCCC(27)	1310	1294
105	v CC(46), δ HCC(40)	1334	1309
106	δ HNN(79), δ HCC(74)	1352	1317
107	δ HCC(74), δ HNN(77)	1354	1324
108	v CC(10), δ HCN(31), δ HCC(69), τ HCCC(27)	1382	1352
109	δ HCC(70), δ HCN(22), τ HCCC(37)	1385	1362
110	v NC(11), δ HCN(29)	1418	1390
111	v CC(17), δ HCN(17), δ HCC(11)	1453	1418
112	v CC(30), δ HCC(15)	1458	1432
113	δ HCC(10), δ HCH(89)	1476	1452
114	v CC(28), δ HCC(30), δ HCH(86)	1480	1458
115	v CC(10), δ HCC(30), δ HCH(72)	1483	1460
116	δ HCC(46)	1508	1482
117	v CC(20), δ HCC(25)	1513	1483
118	δ HCC(68), δ CCC(10)	1521	1498
119	δ HCH(76), τ HCOC(11)	1525	1502
120	δ HCH(74)	1534	1514
121	v NC(54), v CC(27), δ CCC(10), δ HCC(11)	1596	1531
122	v NC(49), v CC(21), δ HCC(10), δ CCC(10)	1598	1543
123	v CC(29), δ HCC(16), δ CCC(13)	1600	1557
124	v CC(28), δ HCC(20), δ CCC(12)	1613	1564
125	v CC(45), δ HCC(25)	1617	1567
126	v NC(11), v CC(28), δ CCC(10), δ HCC(10)	1623	1572
127	v CC(47), δ HCC(23), v NC(39)	1635	1581
128	v CC(62), δ HCC(11), v NC(45)	1671	1585
129	v OC(85), δ CNN(12)	1732	1675
130	v OC(85)	1744	1709
131	v CH(91)	2907	2923
132	v CH(100)	2936	2956
133	v CH(50)	2956	2976
134	v CH(100)	2968	2985
135	v CH(46)	3016	3050
136	v CH(85)	3041	3074
137	v CH(92)	3043	3076
138	v CH(48)	3053	3076
139	v CH(51)	3061	3086
140	v CH(52)	3062	3092
141	v CH(36)	3063	3094
142	v CH(52)	3075	3095
143	v CH(51)	3080	3107
144	v CH(68)	3090	3120
145	v CH(67)	3092	3122

146	v CH(30)	3097	3126
147	v CH(56)	3108	3134
148	v CH(48)	3119	3150
149	v CH(50)	3138	3168
150	v NH(100)	3540	3515

*v, stretching; δ , bending; τ , torsion

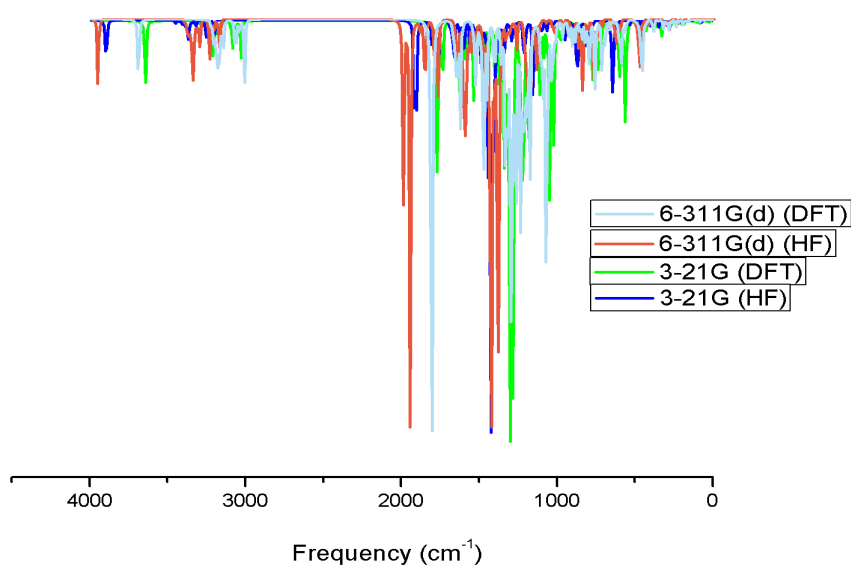
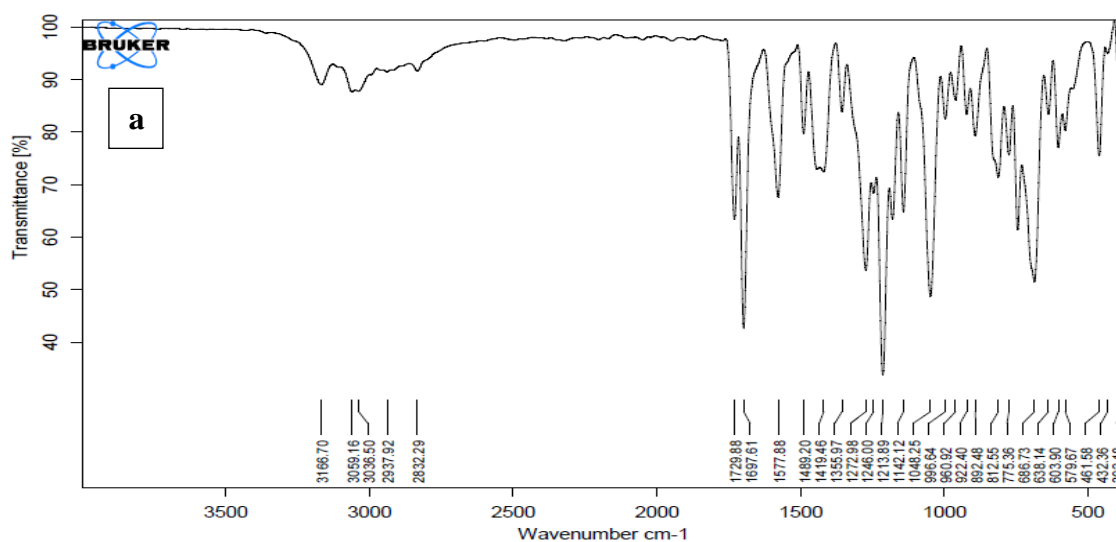


Figure 3. The calculated FT-IR spectrums of titled compound (Experimental (a), 6-311G(d), 3-21G HF/B3LYP)

C. ^{13}C and ^1H NMR Chemical Shift and Regression Analyses

The ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts values (in DMSO solvent and in gas phase) of the compound (**1**) have been performed with the DFT (B3LYP) and Hartree Fock (HF) methods and 6-311G(d) and 3-21G basis sets (Figure 4). The ^1H and ^{13}C -NMR chemical shift values of titled compound were listed in Table 6 and 7. The experimental ^1H and ^{13}C -NMR resonance signals had been compared with calculated chemical shift values. At

155-185 ppm, the carbons in carboxyl groups produce resonance signals [36]. The ^{13}C NMR chemical shift signal of the carbon (C10) in carboxyl groups is at 164.32 ppm, computing 151.08/166.49 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in vacuum, 152.89/168.05 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in DMSO, 128.38/133.09 (HF/DFT 3-21G) ppm in vacuum and 129.23/133.77 (HF/DFT 3-21G) ppm in DMSO. The resonance signal will be provided at 159.46 ppm by the C13, which is linked to the electronegative oxygen atom whereas it are found as 149.52/165.17 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in vacuum, 149.42/165.40 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in DMSO, 115.69/124.07 (HF/DFT 3-21G) ppm in vacuum and 115.40/124.17 (HF/DFT 3-21G) ppm in DMSO. Similarly, the resonance signal will be provided at 152.46 ppm by the C6, which is linked to the electronegative oxygen atom whereas it are found as 142.06/157.75 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in vacuum, 141.29/157.38 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in DMSO, 111.05/120.81 (HF/DFT 3-21G) ppm in vacuum and 110.93/120.91 (HF/DFT 3-21G) ppm in DMSO. The NMR signals are also reported at 146.25 ppm and 151.17 ppm for C1 and C2 atoms linked to electronegative nitrogen and oxygen atoms. The NMR signals are also reported at 146.25 ppm and 151.17 ppm for C1 and C2 atoms linked to electronegative nitrogen and oxygen atoms. For the C1 and C2 carbon atoms, calculated NMR chemical shift values are 141.28/151.69 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in vacuum, 143.73/151.69 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in DMSO, 113.73/116.46 (HF/DFT 3-21G) ppm in vacuum and 115.60/116.46 (HF/DFT 3-21G) ppm in DMSO. The ^{13}C -NMR signals for carbon atom (C3) in azomethine group are noted as 151.02 ppm (exp.) and 142.16/152.35 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in vacuum, 142.84/152.82 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in DMSO, 115.19/117.33 (HF/DFT 3-21G) ppm in vacuum and 115.55/117.55 (HF/DFT 3-21G) ppm in DMSO. The ^{13}C -NMR signals for carbon atoms in aromatic rings are noted as the 114.29-135.76 ppm and calculated at the interval 110-150 ppm. The carbon-13 resonance signal of the saturated C17 atom (sp^3 hybridized) having a bond with electronegative atom (O52) are observed at 55.48 (exp.) ppm and 35.38/53.54 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in vacuum, 35.76/54.10 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in DMSO, 15.66/31.38 (HF/DFT 3-21G) ppm in vacuum and 16.17/32.03 (HF/DFT 3-21G) ppm in DMSO. The proton resonance signals of H35, H36 and H37 hydrogen atoms in methoxy group are found at 3.88 ppm, whereas calculated at the interval 3.70-2.70 ppm. The proton chemical shift signal of the N-H in triazole ring are observed at 12.02 ppm and it is computed as 5.37/6.18 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in vacuum, 5.81/6.67 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in DMSO, 4.49/5.47 (HF/DFT 3-21G) ppm in vacuum and 4.93/5.99 (HF/DFT 3-21G) ppm in DMSO. The ^1H -NMR chemical shift signals of phenyl rings are found at the interval 7.21-7.80 ppm and computed at the interval 6.50-8.00 ppm. Furthermore, the methylene H38 and H39 protons are noted as 4.08 ppm (exp.) and found at the interval 2.05-3.65 ppm. The proton resonance signal for hydrogen atom (H25) in azomethine group is noted as 9.74 (exp.) ppm and 9.02/9.60 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in vacuum, 9.00/9.55 (HF/DFT 6-311G(d)) ppm in DMSO, 4.49/5.47 (HF/DFT 3-21G) ppm in vacuum and 4.93/5.99 (HF/DFT 3-21G) ppm in DMSO.

The outcomes indicated a properly correlation R^2 between calculated ^1H and ^{13}C -NMR chemical shifts ratios and experimental ones [22]. The calculated R^2 (6-311G(d)/3-21G) have been 0.9963/0.99886 (gas phase), 0.9974/0.9888 (DMSO) for ^{13}C -NMR chemical shifts values and 0.6498/0.6176 (gas phase), 0.6933/0.6753 (DMSO) for ^1H -NMR chemical shifts values. The experimental and calculated between ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts values of titled compound were found a linear correlation whereas the calculated R^2 for ^1H -NMR chemical shifts ratios are decrease than ^{13}C -NMR chemical shifts ratios due to the fact N45-H25 proton of 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one ring used to be revealed the acidic character.

Table 6. The ^1H and ^{13}C NMR isotropic chemical shifts of titled compound (with respect to TMS, all values in ppm) (6-311G(d)).

	$\delta_{\text{Exp.}}$	$\delta_{\text{cal.}}$ B3LYP (Vacuum)	$\delta_{\text{cal.}}$ B3LYP (DMSO)	Different	Different (DMSO)	$\delta_{\text{cal.}}$ HF(Vacuum)	$\delta_{\text{cal.}}$ HF (DMSO)	Different	Different (DMSO)
C1	146.25	151.69	153.58	-5.44	-7.33	141.28	143.73	4.97	2.52
C2	151.17	152.49	153.47	-1.32	-2.30	141.75	142.67	9.42	8.50
C3	151.02	152.35	152.82	-1.33	-1.80	142.16	142.84	8.86	8.18
C4	135.27	139.99	139.47	-4.72	-4.20	126.69	126.44	8.58	8.83
C5	125.83	130.20	129.52	-4.37	-3.69	117.92	118.37	7.91	7.46
C6	152.46	157.75	157.38	-5.29	-4.92	142.06	141.29	10.40	11.17
C7	124.86	125.86	127.23	-1.00	-2.37	118.70	118.93	6.16	5.93
C8	130.10	131.62	133.13	-1.52	-3.03	120.41	121.16	9.69	8.94
C9	120.23	123.51	123.99	-3.28	-3.76	114.22	114.92	6.01	5.31
C10	164.32	166.49	168.05	-2.17	-3.73	151.08	152.89	13.24	11.43
C11	130.26	134.84	133.84	-4.58	-3.58	122.87	121.82	7.39	8.44
C12	122.14	124.78	122.87	-2.64	-0.73	115.21	113.25	6.93	8.89
C13	159.46	165.17	165.40	-5.71	-5.94	149.52	149.42	9.94	10.04
C14	114.39	115.00	117.83	-0.61	-3.44	103.99	106.57	10.40	7.82
C15	130.23	131.62	133.26	-1.39	-3.03	120.81	122.37	9.42	7.86
C16	120.38	124.19	124.31	-3.81	-3.93	113.43	113.72	6.95	6.66
C17	55.48	53.54	54.10	1.94	1.38	35.28	35.76	20.20	19.72

C18	31.11	35.35	34.80	-4.24	-3.69	18.00	17.56	13.11	13.55
C19	135.76	138.91	139.56	-3.15	-3.80	126.51	127.14	9.25	8.62
C20	128.83	133.59	133.78	-4.76	-4.95	122.37	122.48	6.46	6.35
C21	128.38	130.87	131.43	-2.49	-3.05	120.19	120.59	8.19	7.79
C22	126.68	129.82	130.31	-3.14	-3.63	118.96	119.27	7.72	7.41
C23	128.38	130.92	131.42	-2.54	-3.04	120.24	120.60	8.14	7.78
C24	128.83	133.70	133.81	-4.87	-4.98	122.41	122.49	6.42	6.34
H25	12.02	6.18	6.67	5.84	5.35	5.37	5.81	6.65	6.21
H26	9.74	9.60	9.55	0.14	0.19	9.02	9.00	0.72	0.74
H27	7.66	7.14	7.18	0.52	0.48	6.67	6.88	0.99	0.78
H28	7.47	6.80	7.05	0.67	0.42	6.66	6.86	0.81	0.61
H29	7.61	7.11	7.38	0.50	0.23	6.86	7.12	0.75	0.49
H30	7.80	7.79	7.91	0.01	-0.11	7.61	7.76	0.19	0.04
H31	7.75	7.53	7.35	0.22	0.40	7.44	7.25	0.31	0.50
H32	7.36	6.35	6.74	1.01	0.62	6.06	6.48	1.30	0.88
H33	7.57	7.04	7.31	0.53	0.26	6.79	7.09	0.78	0.48
H34	7.73	7.47	7.57	0.26	0.16	7.20	7.33	0.53	0.40
H35	3.88	3.70	3.79	0.18	0.09	3.08	3.15	0.80	0.73
H36	3.88	3.21	3.38	0.67	0.50	2.51	2.71	1.37	1.17
H37	3.88	3.21	3.39	0.67	0.49	2.52	2.72	1.36	1.16
H38	4.08	3.62	3.77	0.46	0.31	2.99	3.18	1.09	0.90
H39	4.08	3.65	3.78	0.43	0.30	2.98	3.16	1.10	0.92
H40	7.28	6.98	7.16	0.30	0.12	6.69	6.90	0.59	0.38
H41	7.32	7.05	7.23	0.27	0.09	6.76	6.96	0.56	0.36
H42	7.22	6.98	7.16	0.24	0.06	6.7	6.89	0.52	0.33
H43	7.32	7.05	7.23	0.27	0.09	6.76	6.95	0.56	0.37
H44	7.28	6.98	7.16	0.30	0.12	6.70	6.90	0.58	0.38

Table 7. The ¹H and ¹³C NMR isotropic chemical shifts of titled compound (with respect to TMS, all values in ppm 3-21G).

	$\delta_{\text{exp.}}$	$\delta_{\text{cal.}}$ B3LYP (Vacum)	$\delta_{\text{cal.}}$ B3LYP (DMSO)	Different	Different (DMSO)	$\delta_{\text{cal.}}$ HF(Vacum)	$\delta_{\text{cal.}}$ HF (DMSO)	Different	Different (DMSO)
C1	146.25	116.46	117.68	29.79	28.57	113.73	115.60	32.52	30.65
C2	151.17	115.56	115.98	35.61	35.19	114.90	115.34	36.27	35.83
C3	151.02	117.33	117.55	33.69	33.47	115.19	115.55	35.83	35.47
C4	135.27	100.69	100.01	34.58	35.26	93.41	92.63	41.86	42.64
C5	125.83	90.33	89.66	35.50	36.17	84.15	83.46	41.68	42.37
C6	152.46	120.81	120.81	31.65	31.65	111.05	110.93	41.41	41.53
C7	124.86	87.83	88.90	37.03	35.96	83.53	84.56	41.33	40.30
C8	130.10	93.51	94.78	36.59	35.32	88.76	90.02	41.34	40.08
C9	120.23	87.30	87.58	32.93	32.65	82.98	83.42	37.25	36.81
C10	164.32	133.09	133.77	31.23	30.55	128.38	129.23	35.94	35.09
C11	130.26	96.61	95.77	33.65	34.49	90.29	89.36	39.97	40.90
C12	122.14	88.37	86.86	33.77	35.28	85.48	83.68	36.66	38.46
C13	159.46	124.07	124.19	35.39	35.27	115.69	115.40	43.77	44.06
C14	114.39	82.99	85.10	31.40	29.29	78.12	80.33	36.27	34.06
C15	130.23	94.35	95.67	35.88	34.56	88.90	90.44	41.33	39.79
C16	120.38	88.19	88.22	32.19	32.16	83.98	84.43	36.40	35.95
C17	55.48	31.38	32.03	24.10	23.45	15.66	16.17	39.82	39.31
C18	31.11	14.19	13.75	16.92	17.36	-0.44	-0.78	31.55	31.89
C19	135.76	99.03	99.47	36.73	36.29	92.50	92.95	43.26	42.81
C20	128.83	96.26	96.29	32.57	32.54	91.05	91.12	37.78	37.71
C21	128.38	93.59	93.98	34.79	34.40	88.87	89.23	39.51	39.15
C22	126.68	92.91	93.32	33.77	33.36	88.07	88.45	38.61	38.23
C23	128.38	93.59	93.99	34.79	34.39	88.86	89.23	39.52	39.15
C24	128.83	96.25	96.29	32.58	32.54	91.05	91.12	37.78	37.71
H25	12.02	5.47	5.99	6.55	6.03	4.49	4.93	7.53	7.09
H26	9.74	9.37	9.30	0.37	0.44	8.82	8.73	0.92	1.01
H27	7.66	7.76	7.66	-0.10	0.00	7.37	7.25	0.29	0.41
H28	7.47	5.73	6.03	1.74	1.44	5.70	6.04	1.77	1.43
H29	7.61	6.05	6.39	1.56	1.22	5.87	6.25	1.74	1.36
H30	7.80	6.88	7.01	0.92	0.79	6.79	6.97	1.01	0.83
H31	7.75	6.69	6.50	1.06	1.25	6.82	6.57	0.93	1.18

H32	7.36	5.22	5.67	2.14	1.69	4.93	5.44	2.43	1.92
H33	7.57	5.98	6.30	1.59	1.27	5.74	6.13	1.83	1.44
H34	7.73	6.63	6.77	1.10	0.96	6.49	6.70	1.24	1.03
H35	3.88	3.38	3.52	0.50	0.36	2.72	2.82	1.16	1.06
H36	3.88	2.72	2.97	1.16	0.91	1.74	2.03	2.14	1.85
H37	3.88	2.72	2.97	1.16	0.91	1.74	2.03	2.14	1.85
H38	4.08	2.85	3.02	1.23	1.06	2.05	2.28	2.03	1.80
H39	4.08	2.84	3.02	1.24	1.06	2.05	2.28	2.03	1.80
H40	7.28	5.98	6.20	1.30	1.08	5.72	5.98	1.56	1.30
H41	7.32	5.96	6.19	1.36	1.13	5.69	5.94	1.63	1.38
H42	7.22	5.90	6.13	1.32	1.09	5.64	5.89	1.58	1.33
H43	7.32	5.96	6.19	1.36	1.13	5.69	5.94	1.63	1.38
H44	7.28	5.98	6.20	1.30	1.08	5.72	5.98	1.56	1.30

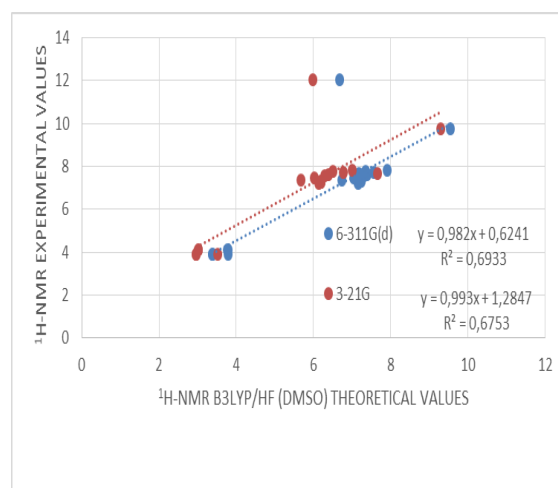
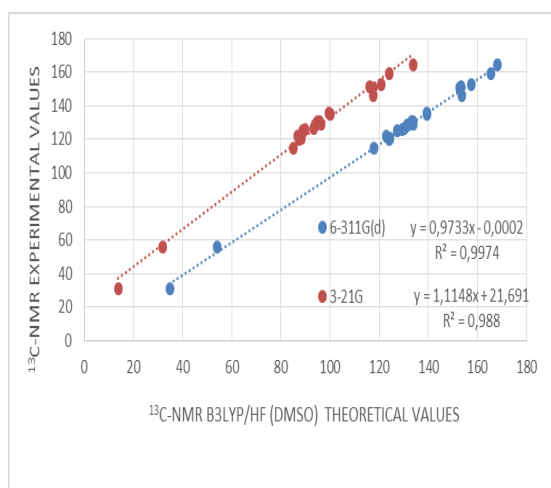
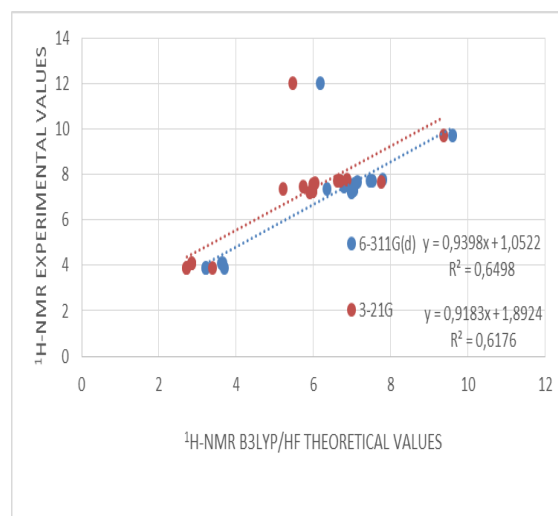
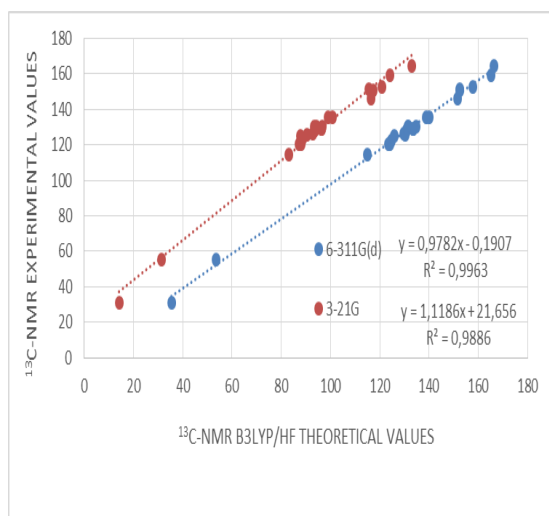
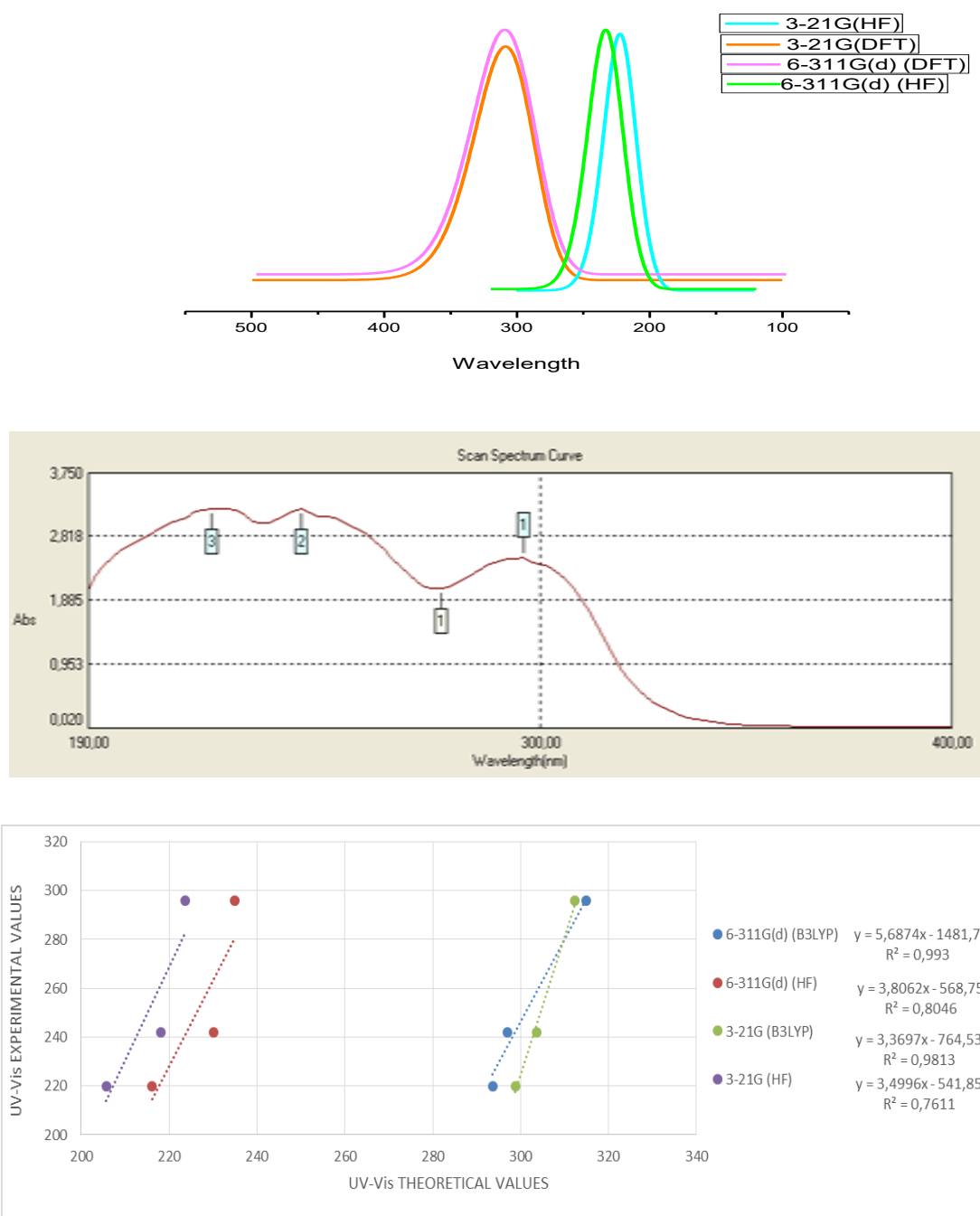


Figure 4. Compared values of calculated and experimental ^{13}C - and ^1H -NMR chemical shifts values of titled compound with 6-311G(d) and 3-21G/B3LYP and HF (gas phase/DMSO).

D. UV-vis. Spectral Values

The oscillator strengths (f), absorption wavelengths (λ) and excitation energies of UV-Vis electron absorption spectroscopy (in ethanol solvent) of the titled compound have been performed using B3LYP/HF strategies with 6-311G(d) and 3-21G basis sets and introduced in Figure 5 [31]. The absorption wavelengths exhibited at 296, 246 and 222 nm have been determined to $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \sigma^*$ transitions. The UV-vis. spectrums, wavelengths, oscillator strengths and excitation energies of the title compound are performed through use of TD-DFT and TD-HF methods (in the ethanol solvent) (Figure 5). Seen from Figure 5, for the title compound, the most intense absorption peak has been determined as 314.66 nm/3.9402 eV/0.3808 (DFT/6-311G(d)) and 311.142 nm/3.9813 eV/0.3140 (DFT/3-21G) in ethanol solvent (wavelength/excitation energy/oscillator strength).



Experimental (nm)	λ (nm)	λ (nm)	Excitation Energy (eV)	Excitation Energy (eV)	f (osillatör strengths)	f (osillatör strengths)
	HF/B3LYP 6-311G(d)	HF/B3LYP 3-21G	HF/B3LYP 6-311G(d)	HF/B3LYP 3-21G	HF/B3LYP 6-311G(d)	HF/B3LYP 3-21G
296.00	234.95/314.66	223.50/311.142	5.2771/3.9402	5.5475/3.9813	0.5996/0.3808	0.5346/0.3140
246.00	230.09/303.75	218.28/304.07	5.3885/4.0818	5.6799/4.0775	1.1098/0.0506	0.2134/0.0912
222.00	216.16/294.10	205.74/297.98	5.7356/4.2157	6.0262/4.1608	0.0933/0.0463	0.1106/0.0861

Figure 5. The absorption wavelength (λ), oscillator strengths (f), excitation energies and UV-vis spectrums and graphs (B3LYP/HF 6-311G(d), 3-21G) of the title compound

D. HOMO-LUMO Analyses, Electronic and Thermodynamic Properties

The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), are referred to as the frontier molecular orbitals (FMOs) and are the major orbitals participating with chemical reactions [37]. The HOMO describes the external most orbital filled by electrons. This is directly related to the ionization potential of the molecule. It can be considered a valance band of the system since it is an electron donor. The LUMO indicates the first empty orbital that is unfilled with electrons. It has a direct connection to the electron affinity. It can be regarded as a conductive band of the system as an electron acceptor. The energy gaps between HOMO and LUMO indicate molecular chemical stabilization and is very crucial in determining molecular electrical characteristics [38]. The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of titled compound have been simulated and determined. The molecular electrostatic potential (MEP), HOMO and LUMO energies and their 3D plots of this compound were observed both two methods and basis sets (Table 8 and Figure 6). Applying HOMO-LUMO energies, the quantum molecular descriptors such as energy gap (ΔE), electron affinity (A) electronegativity (χ), global softness (σ)/hardness (η), ionization potential (I) were found [39].

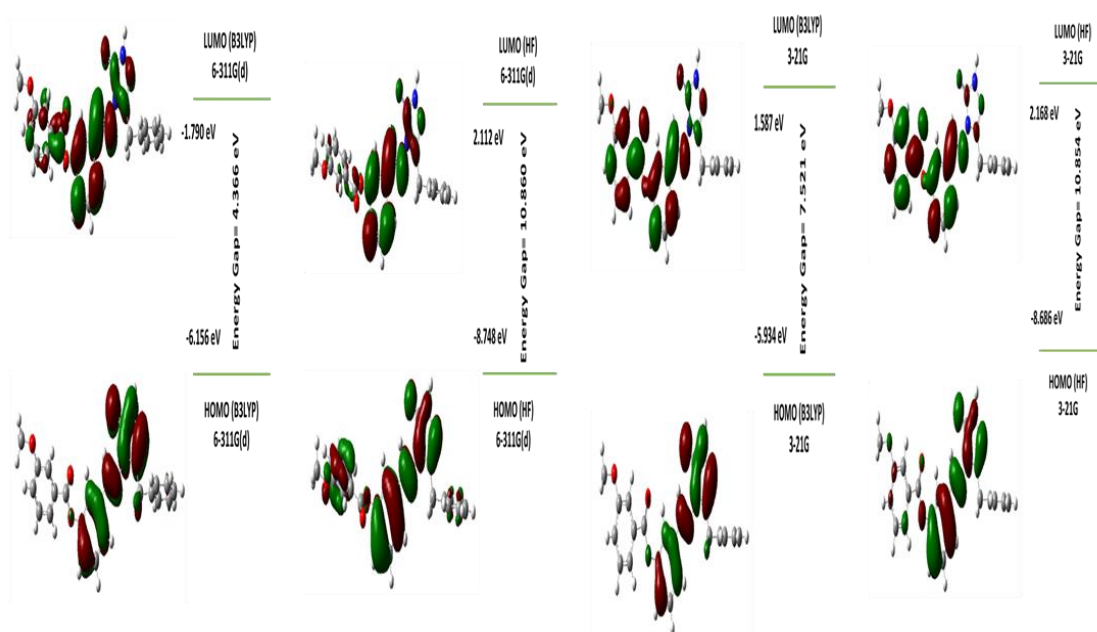


Figure 6. 3D plots of HOMO and LUMO energies of titled compound at the HF/B3LYP 6-311G(d) and 3-21G basis sets

Table 8. Electronic structure parameters of titled compound

	HF/B3LYP 6-311G(d)	HF/B3LYP 3-21G
E _{HOMO} (eV)	-8.748/-6.156	-8.686/-5.934
E _{LUMO} (eV)	2.112/-1.790	2.168/1.587
ΔE= E _{LUMO} -E _{HOMO} (eV)	10.860/4.366	10.854/7.521
I (eV)	8.748/6.156	8.686/5.934
A(eV)	-2.112/1.790	-2.168/-1.587
χ (eV)	3.318/3.973	3.259/2.173
η (eV)	5.430/2.183	5.427/3.760
S (eV ⁻¹)	136.360/339.159	136.429/196.901

Table 11 shows that the certain thermodynamic parameters (such as rotational temperatures thermal energy, rotational constants, zero-point vibrational energies (ZPVE), heat capacity and entropy) without experimental determinations for the title molecule were found through use of B3LYP and HF method and 6-311G(d) and 3-21G basis sets. For molecular rotation, vibration and translation at 298.15 K, thermal energy (E) was computed as the total amount of zero point energy and thermal energy corrections. The addition of RT to the thermal energy and electronic energy acquired enthalpy at 1 atm and 298.15 K. The total entropy as shown in Table 11 were observed as 192.405/149.140 (B3LYP/HF 6-311G(d)), 192.022/186.593 (B3LYP/HF 3-21) Cal/Mol-Kelvin. Furthermore, the ZPVE were found as 254.335/271.399 (B3LYP/HF 6-311G(d)), 254.484/274.108 (B3LYP/HF 3-21) KCal/Mol. These findings are essential for testing our outcomes' accuracy. In view of the results of energy, ZPVE, entropy and dipole moment, the compound can be used for the new synthesis.

Table 9. The calculated dipole moment of titled compound (6-311G(d) HF/B3LYP, 3-21G HF/B3LYP)

Dipole Moment	HF 6-311G(d)	HF 3-21G	B3LYP 6-311G(d)	B3LYP 3-21G
μ _x	1.5107	1.0617	1.0629	1.3160
μ _y	5.4894	5.1789	3.7320	2.9717
μ _z	1.8427	1.8765	1.4287	1.3859
μ _{Toplam}	5.9842	5.6098	4.1351	3.5332

Table 10. The calculated total energy values of titled compound

Energy	HF 6-311G(d)	HF 3-21G	B3LYP 6-311G(d)	B3LYP 3-21G
(a.u.)	-1438.000	-1429.684	-1446.803	-1438.506

Table 11. The thermodynamic parameters of titled compound

Parameters	B3LYP 6-311G(d)	HF 6-311G(d)	B3LYP 3-21G	HF 3-21G
Zero-point vibrational energy (Kcal/mol)	254.335	271.399	254.484	274.108
Thermal Energy E (KCal/Mol)				
Translational	0.889	0.889	0.889	0.889
Rotational	0.889	0.889	0.889	0.889
Vibrational	267.852	213.844	215.138	288.177
Total	269.630	215.621	216.915	289.954
Rotational temperatures (Kelvin)				
A	0.40972	0.02076	0.02058	0.02096
B	0.03544	0.00166	0.00168	0.00170
C	0.03364	0.00160	0.00157	0.00159
Rotational constants (GHZ)				
A	0.92675	0.43261	0.42889	0.43684
B	0.11905	0.03456	0.03502	0.03542
C	0.10765	0.03332	0.03276	0.03315
Thermal Capacity CV (Cal/Mol-Kelvin)				
Translational	2.981	2.981	2.981	2.981

Rotational		2.981	2.981	2.981	2.981
Vibrational		98.979	68.198	97.304	88.932
Total		104.941	74.160	103.266	94.894
Entropy S (Cal/Mol-Kelvin)					
Translational		44.053	42.713	44.053	44.053
Rotational		37.729	34.537	37.772	37.681
Vibrational		113.624	71.889	110.247	104.860
Total		195.405	149.140	192.022	186.593
Zero-point	correction	0.4021	0.4325	0.4055	0.4368
(Hartree/Particle)					
Thermal correction to Gibbs		0.3378	0.3684	0.3422	0.4368
Free Energy					
Thermal correction to Energy		0.4297	0.4585	0.4335	0.4621
Sum of electronic and zero-point Energies					
Thermal correction to		0.4306	0.4595	0.3422	0.4630
Enthalpy					
Sum of electronic and thermal		-1446.373	-1437.541	-1438.074	-1429.222
Energies					
Sum of electronic and thermal		14666.372	-1437.540	-1438.073	-1429.221
Enthalpies					
Sum of electronic and thermal		-1446.465	-1437.631	-1438.164	-1429.310
Free Energies					

The MEP is related to the electronic density and very beneficial descriptor for figuring out sites for electrophilic and nucleophilic reactions. The MEP at B3LYP/HF 6-311G(d) and 3-21G strategies optimized geometry was once performed and proven in Figure 7. As viewed from Figure 7 the most high positive area is N-H located on hydrogen atom while the most high negative area is positioned on electronegative oxygen atoms and nitrogen atom (N46, O49, O51, O52) inside the molecule which can be regarded as possible site electrophilic attack.

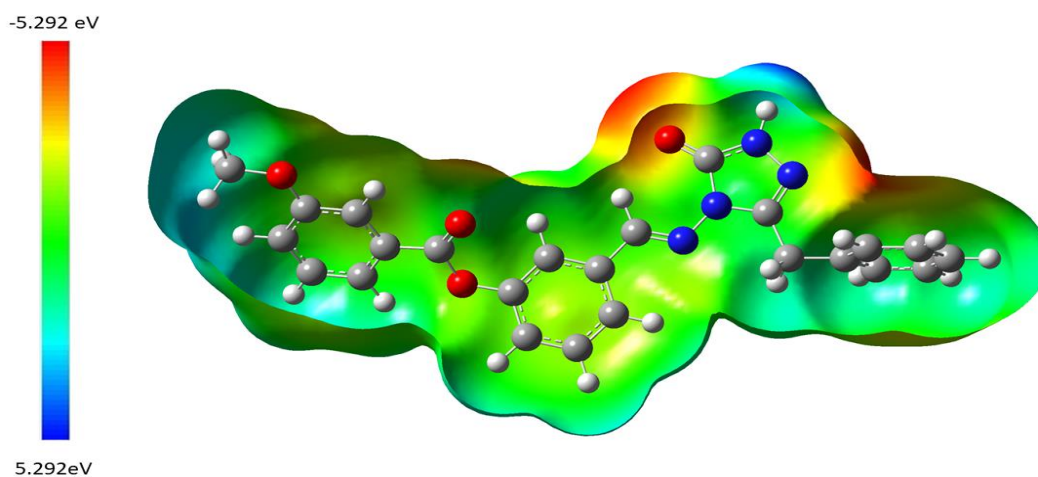


Figure 7. The molecular surface map of titled compound

VI. CONCLUSION

The 3-benzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylideneamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one molecule was synthesized and spectroscopically characterized through experimental techniques such as FT-IR, NMR and UV-vis spectroscopies. The experimental spectral findings were supported by DFT/HF and 6-311G(d) and 3-21G quantum chemistry calculation methods. In the experimental FT-IR spectrum, the board band in the area of 2700-3500 cm^{-1} and also occuring resonance signal at 12.02 ppm in experimental proton-NMR spectrum indicates that the title molecule was synthesized. The findings of PED output acquired from the coordinate analysis were clearly allocated to the different modes of vibrations. Furthermore, there is a proper settlement

between experimental values and calculated vibrational frequencies. The comprehensive information on the compound (1) was obtained when comparing the experimental and measured spectroscopic values. There was a nice consensus with optimized structural parameters (bond angles ($^{\circ}$) and bond lengths (\AA)) of the title molecule. The TD-DFT and TD-HF calculations (in ethanol solvent) were provided a close settlement with experimental absorption spectral values. The most reactive locations occurring both electrophilic and nucleophilic attack was determined through MEP. The most negative area is localized over the nitrogen and oxygen atom of triazole ring and the most positive region is localized over the N-H group, indicating a possible site for nucleophilic attack. The calculated ^1H and ^{13}C -NMR chemical shifts had been performed with experimental values in gas phase and in DMSO solvent and displaying a very excellent agreement. The thermodynamic properties of titled molecule are broadly used analyzing the reaction mechanisms of natural compounds. These results are important to test the precision of our results. In the light of the energy, ZPVE, entropy and dipole moment results, this molecule can be applied for the new synthesis. HOMO energy is recognized as the capacity of the molecule to give electrons (π_{donor}), the potential of the LUMO electric molecule to accept electrons (π_{acceptor}). Many information about quantum molecular descriptors determining the chemical reactivity of the title molecule was obtained from the HOMO-LUMO energies. The DFT/B3LYP method and 6-311G(d) basis set were demonstrated excellent outcomes for general performance of the title molecule.

REFERENCES

- [1] Du, H., Fan, Z., Yang, L. & Bao, X. (2018). Synthesis and Antimicrobial Activities of Novel 1, 2, 4-Triazole-acyl-hydrazone Derivatives Containing the Quinazolin-4-one Moiety. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 8(2), 531-538. <https://doi.org/10.6023/cjoc201708051>
- [2] Yilmaz, F. & Menteşe, E. (2017). Synthesis and characterisation of some coumarin-1,2,4-triazol-3-thioether hybrid molecules. *Journal of Chemical Research*, 41(1), 4-6. <https://doi.org/10.3184/174751917X14815427219040>
- [3] Madeira, C.L., Speet, S.A., Nieto, C.A., Abrell, L., Chorover, J., Sierra-Alvarez, R., & Field, J.A. (2017). Sequential anaerobic-aerobic biodegradation of emerging insensitivemunitions compound 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO). *Chemosphere*, 167, 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016>
- [4] Krzmarzick M.J., Khatiwada, R., Olivares, C.I., Abrell, L., Sierra-Alvarez, R., Chorover, J. & Field, J.A. (2015). Biotransformation and degradation of the insensitivemunitions compound 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, by soil bacterial communities, *Environmental Science & Technology*, 49, 5681–5688. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00511>
- [5] Özil, M., Balaydın, H.T. & Şentürk M. (2019). Synthesis of 5-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one's aryl Schiff base derivatives and investigation of carbonic anhydrase and cholinesterase (AChE, BuChE) inhibitory properties. *Bioorganic Chemistry*, 86, 705–713. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.02.045>
- [6] Akin, S., Ayaloğlu, H., Gültekin, E., Çolak, A., Bekircan O. & Yildirim Akatin M. (2019). Synthesis of 1,2,4-triazole-5-on derivatives and determination of carbonic anhydrase II isoenzyme inhibition effects. *Bioorganic Chemistry*, 83, 170-179.
- [7] Paul, A., Anbu, S., Sharma, G., Kuznetsov, M.L., Koch, B., Fatima, M., Da Silva, C.G., Pombeiro A.J.L. (2015). Synthesis, DNA binding, cellular DNA lesion and cytotoxicity of a series of new benzimidazole-based Schiff base copper(II) complexes. *Dalton Transactions*, 44, 19983–19996.
- [8] Qin, Q.P., Meng, T., Tan, M.X., Liu, Y.C., Luo, X.J., Zou, B.Q., Liang H. (2018). Synthesis, crystal structure and biological evaluation of a new dasatinib copper(II) complex as telomerase inhibitor. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 143, 1597–1603. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.10.058>
- [9] Rudrapal, M. & Biplab De, B. (2013). Chemistry and Biological Importance of Heterocyclic Schiff's Bases. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 3(3), 232-249.
- [10] Shiu, K.B., Liu, S.A., & Lee, G.H., (2010). One-pot conditional self-assembly of multicopper metallacycles. *Inorganic Chemistry*, 49(21), 9902–9908.

- [11] Madeira, C.L., Field, A. J., Simonich T.M., Tanguay, R. L., Chorover, J. & Sierra-Alvarez, R. (2018). Ecotoxicity of the insensitive munitions compound 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and its reduced metabolite 3-amino-1,2,4-triazol-5-one (ATO). *Journal of Hazardous Materials*, 343, 340-346. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.052>
- [12] Anouar, E.H. (2014). A quantum chemical and statistical study of phenolic schiff bases with antioxidant activity against DPPH free radical. *Antioxidants*, 3, 309-322.
- [13] Amić, Z. Marković, J.M. Dimitrić Marković, V. Stepanić, B. Lučić, D. (2014). Towards an improved prediction of the free radical scavenging potency of flavonoids: the significance of double PCET mechanisms. *Food Chemistry*, 152, 578-585.
- [14] Lin Lim, F.C.P., Hua, L.M., Tiekink, E.R.T. & Dolzhenko, A.V. (2018). One-pot, microwave-assisted synthesis of polymethylene-bridged bis (1H-1,2,4-triazol-5(3)-amines) and their tautomerism. *Tetrahedron Letters*, 59, 3792–3796. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.09.018>
- [15] Mohameda, N.G., Shehaa, M. M., Hassana, H.Y., Abdel-Hafezb, L.J.M. & Omarc, F.A. (2018). Synthesis, antimicrobial activity and molecular modeling study of 3-(5-amino-(2H)-1,2,4-triazol-3-yl)-naphthyridinones as potential DNA-gyrase inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 81, 599–611. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.08.031>
- [16] Hu, T.P., Li, M.M., Ya-Ru Huang, Y.R., Gao, L.L., Wang, X.Q., Gao, J.F. & Niu X.Y., (2018). Fluorescent and magnetic properties of three complexes based on 4,4'-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)methylene-bis(benzonic acid). *Polyhedron*, 151, 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.05.019>
- [17] Somagond, S.M., Kamble, R.R., Shaikh, S.K.J., Kumar, S.M., Dasappa, J.P., Byrappa, K., Bayannavar, P.K., Chougala L.S. & Kadadevarmath, J.S. (2018). (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(1-(4-methoxyphenyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-yl)acetohydrazide: Synthesis, crystal structure, DFT and Hirshfeld surface analysis. *Chemical Data Collections*, 13–14, 126–138. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2018.02.001>
- [18] Çetin, A., Korkmaz, A. & Kaya, E. (2018). Synthesis, characterization and optical studies of conjugated Schiff base polymer containing thieno[3,2-b]thiophene and 1,2,4-triazole groups. *Optical Materials*, 76, 75-80. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.12.022>
- [19] Süleymanoğlu, N., Ünver, Y., Ustabaş, R., Direkel, S. & Alpaslan G. (2017). Antileishmanial activity study and theoretical calculations for 4-amino-1,2,4-triazole derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1144, 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.017>
- [20] Kattimani, P.P., Kamble, R.R., Atukuri, D., Hunnur, R.K., Kamble, A .A. & Devarajegowda, H.C., (2017). C5-Alkyl-1,3,4-oxadiazol-2-ones undergo Dealkylation upon Nitrogen Insertion to form 2H-1,2,4-Triazol-3-ones: synthesis of 1,2,4-triazol-3-one hybrids with triazolothiadiazoles and triazolothiadiazines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 54, 2258–2265. <https://doi.org/10.1002/jhet.2813>
- [21] Gökçe, H., Öztürk, N., Ceylan, Ü., Alpaslan, Y.B. & Alpaslan G. (2016). Thiol–thione tautomeric analysis, spectroscopic (FT-IR, Laser Raman, NMR and UV–vis) properties and DFT computations of 5-(3-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol molecule. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 163, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.03.041>
- [22] Solima, S.M., Hagar, M., Ibad, F. & El Ashry, E.H. (2015). Experimental and theoretical spectroscopic studies, HOMO–LUMO, NBO analyses and thione–thioltautomerism of a new hybrid of 1,3,4-oxadiazole-thione with quinazolin-4-one. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.061>
- [23] Arslan, N.B. & Özdemir, N. (2015). Direct and solvent-assisted keto-enol tautomerism and hydrogen-bonding interactions in 4-(m-chlorobenzylamino)-3-phenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one: a quantum-chemical study. *Journal of Molecular Modeling*, 2015 21(1), 19. <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2574-8>

- [24] Mohamed, T.A., Soliman, U.A., Shaaban, I.A., Zoghaib, W.M. & Wilson, L.D. (2015). Raman, infrared and NMR spectral analysis, normal coordinate analysis and theoretical calculations of 5-(methylthio)-1,3,4-thiadiazole-2(3H)-thione and its thiol tautomer, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 150 339–349.
- [25] Boursas, F., Berrah, F., Kanagathara, N., Anbalagan, G. & Bouacida, S. (2019). XRD, FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF vibrational analysis of bis (5-amino-3-carboxy-1H-1,2,4-triazol-4-ium) selenate dihydrate. *Journal of Molecular Structure*, 1180, 532-541. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.037>
- [26] Medetalibeyoğlu, H., (2015). Bazı yeni 4-[3-(3-metoksibenzoksi)-benzilidenamino]-4,5dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin sentezi, deneysel ve teorik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kars.
- [27] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Foresman Farkas, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J. & Fox, D.J. (2010). *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT,
- [28] Keith, T. & Millam, J. (2009). *GaussView, Version 5*, R Dennington, Semichem Inc, Shawnee Mission, KS.
- [29] Wolinski, K., Hinton, J.F. & Pulay, P. (1990). Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 8251-8260.
- [30] Jamróz M.H. (2004). *Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 program*. Warsaw.
- [31] Vlček Jr, A. & Zálaiš, S. (2007). Modeling of charge-transfer transitions and excited states in d6 transition metal complexes by DFT techniques. *Coordination Chemistry Reviews*, 251 258–287. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.05.02>
- [32] Ocak, N., Çoruh, U., Kahveci, B., Şaşmaz, S., Açar, E., Vázquez-López, E.M. & Erdönmez, A. (2003). 1-Acetyl-3-(p-chlorobenzyl)-4-(p-chlorobenzylideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one. *Acta Crystallographica Section E*, 59(6), 750-752.
- [33] Çoruh, U., Kahveci, B., Şaşmaz, S. & Kim, Y. (2003). 1-Acetyl-4-(p-chlorobenzylideneamino)-3-methyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one. *Acta Crystallographica Section E*, 59(4), 530-532
- [34] Mulliken, R.S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics*, 23 1833–1840. <https://doi.org/10.1063/1.1740588>
- [35] Silverstein, R.M. Webster, F.X. (1998). *Spectroscopic Identification of Organic Compound*, sixth ed., John Wiley & Sons, New York.
- [36] Pihlaja, K., Kleinpeter (Eds.), E. (1994). *Carbon-13 Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, Deerfield Beach.
- [37] Fukui, K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science* 218, 747-754.
- [38] Pearson R.G. (1986). Absolute electronegativity, hardness correlated with molecular orbital theory, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United State of America*, 83, 8440-8441.

- [39] Öztürk, N. Alpaslan, Y.B. Alpaslan, G., AlaŒalvar, C. & Gke, H. (2018). Structural, Spectroscopic (FT-IR, Raman and NMR), Non-linear Optical (NLO), HOMO-LUMO and Theoretical (DFT/CAM-B3LYP) Analyses of N-Benzyloxycarbonyloxy-5-Norbornene-2,3-Dicarboximide Molecule. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22(1), 107-120. <http://dx.doi.org/10.19113/sdufbed.01322>

Araştırma Makalesi / Research Article

Ticari Saflıkta Titanyumun Akımsız Ni-B Kaplaması ile Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi

Improvement of Surface Properties via an Electroless Ni-B Coating for Commercial Purity Titanium

Ferda Mindivan^{1*}, Harun Mindivan²

Geliş / Received: 16/05/2019

Revize / Revised: 07/09/2019

Kabul / Accepted: 09/09/2019

Öz- Bu çalışmada, ticari saf titanyumun (CP-Ti) yüzeyi akımsız Ni-B ile kaplandı. Yüzey morfolojisi, mikroyapı ve faz analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işımları Difraksiyonu (XRD) ile analiz edildi. Elde edilen Ni-B kaplama, işlem görmemiş CP-Ti'ye kıyasla önemli ölçüde daha düşük aşınma hızı ve kararlı sürtünme katsayısı sergilemiştir. CP-Ti yüzeyine oluşturulan Ni-B kaplamanın üstün aşınma direnci sergilemesi, oluşturulan kaplamanın yüksek sertlik ve kendinden yağlama özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Anahtar Kelimeler- Aşınma Direnci, Sürtünme, Akımsız Ni-B, Titanyum.

Abstract- In the present study, the surface of commercial pure titanium (CP-Ti) was coated with electroless Ni-B. The surface morphology, microstructure and phase identification were analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). The obtained Ni-B coating demonstrated significantly lower wear rate and stable friction coefficient compared to bare CP-Ti. The superior wear resistance of Ni-B coating on the CP-Ti is dealt with the combination of its high hardness and self-lubricating property.

Keywords- Wear Resistance, Friction, Electroless Ni-B, Titanium.

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: ferda.mindivan@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6046-2456>)

Department of Bioengineering, Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik

²İletişim: harun.mindivan@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-3948-253X>)

Department of Mechanical Engineering, Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik

I. INTRODUCTION

Owing to advantages of titanium and its alloys such as high specific strength, corrosion resistance and biocompatibility, components made of them are demanded by medical implants and other branches of marine, automotive and aerospace [1, 2]. However, the practical application of titanium based alloys has been limited due to the undesirable properties, including insufficient hardness, low wear resistance and high friction coefficient [3-5]. These concerns can create a practical issue when the alloys are considered to surpass the challenging needs for wear related engineering applications. Therefore, many researchers have attempted to develop high wear-resistance strategies. Various techniques are being pursued, focused on improving surface properties of the alloys [6-16].

Among the surface engineering methods used to protect titanium based alloys, electroless nickel plating is capable of providing wear resistant hard surface because of its simple process procedure [17]. Electroless has the ability to provide uniform deposits in intricate-shaped components [2]. Electroless nickel deposition processes are classified as pure Ni plating, Ni-P and Ni-B.

The present work aims to describe a procedure to coat commercially pure titanium (CP-Ti), by means of an electroless Ni-B process that is one of the most cost-effective approaches for improving the tribological properties of titanium alloys.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Electroless Ni-B coating was applied on the CP-Ti (Grade-2) substrate. Before plating, all samples were prepared to ensure reproducible surface condition: grinding with 1200 SiC abrasive paper; degreasing with acetone; etching in 6 vol. % HF for ~1 minute at room temperature and rinsing with deionized water before direct immersion in the plating bath for 60 minutes. More details on the bath composition have been given by Mindivan et.al [18]. The cross-section of the coating was included in a resin and polished by metallographic procedures.

Phase analysis and surface morphology of Ni-B coating were determined by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM), respectively. The thickness of the deposited coating was measured by the Nikon Eclipse LV150 Light Optical Microscope (LOM). Hardness measurements were carried out using a Shimadzu HVM-G hardness tester equipped with Knoop indenter under a load of 10 g and load exertion time of 15 s. The indents were performed on polished cross sections to avoid the effect of the CP-Ti substrate.

Dry sliding wear tests were investigated by the ball-on-plate method with a home-made reciprocating wear tester by rubbing a 10 mm Al₂O₃ ball. Wear tests were carried out under a normal load of 5 N, a sliding speed of 1.7 cm s⁻¹ and a sliding distance of 50 m. At the end of the wear tests, the wear tracks developed on the surfaces of the samples were monitored using a 2-D contact surface profilometer (Mitutoyo SurfTest SJ-400). The cross section of every track was measured in three different locations. After determining the average depth and width of each wear track, the volume loss (mm³) obtained by multiplying the cross-sectional area of wear track with its stroke length (12 mm) was used for calculating wear rate (mm³/Nm) by considering normal load (5 N) and total sliding distance (50 m). SEM examinations were made on the worn surfaces. The contact surfaces of the Al₂O₃ balls were also examined by a LOM. Volume loss of the Al₂O₃ball (V_b) was determined according to the following equation;

$$V_b = \pi \cdot d^4 / 64 \cdot R \quad (1)$$

where R is the radius of the Al₂O₃ ball and d is the average diameter of the wear scar formed on the ball.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The Ni-B coating surface morphology, as well as its cross section, are shown in Figures 1 a and 1 b, respectively. In Figures 1 a and b, SEM and LOM images show a typical cauliflower like structure and a spherical nodular morphology. This kind of surface topography was produced due to the nodular grain growth [19, 20]. A layer with a thick of about 13 µm was formed on the surface as shown as Figure 1 b. The surface of the coating is wavy, exhibiting the typical nodular morphology of the electroless Ni-B coatings [18, 21]. Surface roughness measurements showed that the Ni-B has a high roughness value Ra = 2.59 ± 0.01 µm.

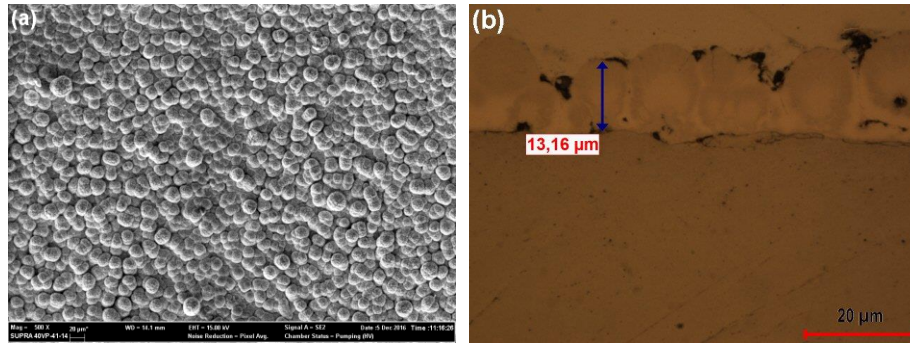


Figure 1. SEM and LOM micrographs of electroless Ni-B coating (a) surface morphology and (b) cross section.

Figure 2 depicts the XRD pattern of Ni-B coated CP-Ti sample. The broadening of diffraction peak at $2\theta = 40 - 50^\circ$ for Ni-B deposit shows the presence of amorphous structure. The single broad peak obtained by XRD analysis is corroborate well with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analyses. Since the boron content in the Ni-B coating without heat treatment was higher than 5 wt. % [18], an amorphous structure was achieved. Similar results have been reported by Watanabe et al. [22] and Vitry et al. [23]. In terms of Knoop microhardness, the microhardness of the as-deposited coating of the present work was $818 \pm 61 \text{ HK}_{0.01}$ and the uncoated CP-Ti sample had a microhardness of $279 \pm 11 \text{ HK}_{0.01}$.

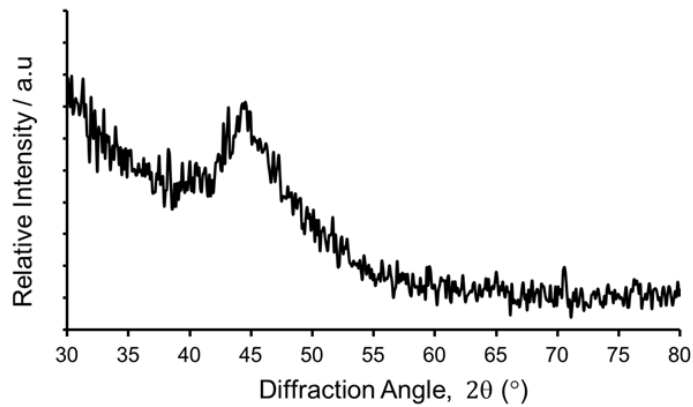


Figure 2. XRD pattern of Ni-B coated CP-Ti sample.

LOM images of wear tracks of the uncoated and Ni-B coated CP-Ti samples and corresponding Al_2O_3 balls are shown in Figure 3. It is clear that the track width was $\sim 1.2 \text{ mm}$ for the uncoated CP-Ti sample (Figure 3 a) compared with $\sim 600 \mu\text{m}$ for the coating (Figure 3 c). Further, the contact surface of the testing ball used on the coating as the result of the relatively little amount of material removal from the Ni-B coated CP-Ti sample was relatively smooth (Figure 3 d), while the contact surface of the ball used on the uncoated CP-Ti sample was rough and covered with materials transferred from the uncoated CP-Ti sample and appeared as dark region within the wear scar (Figure 3 b).

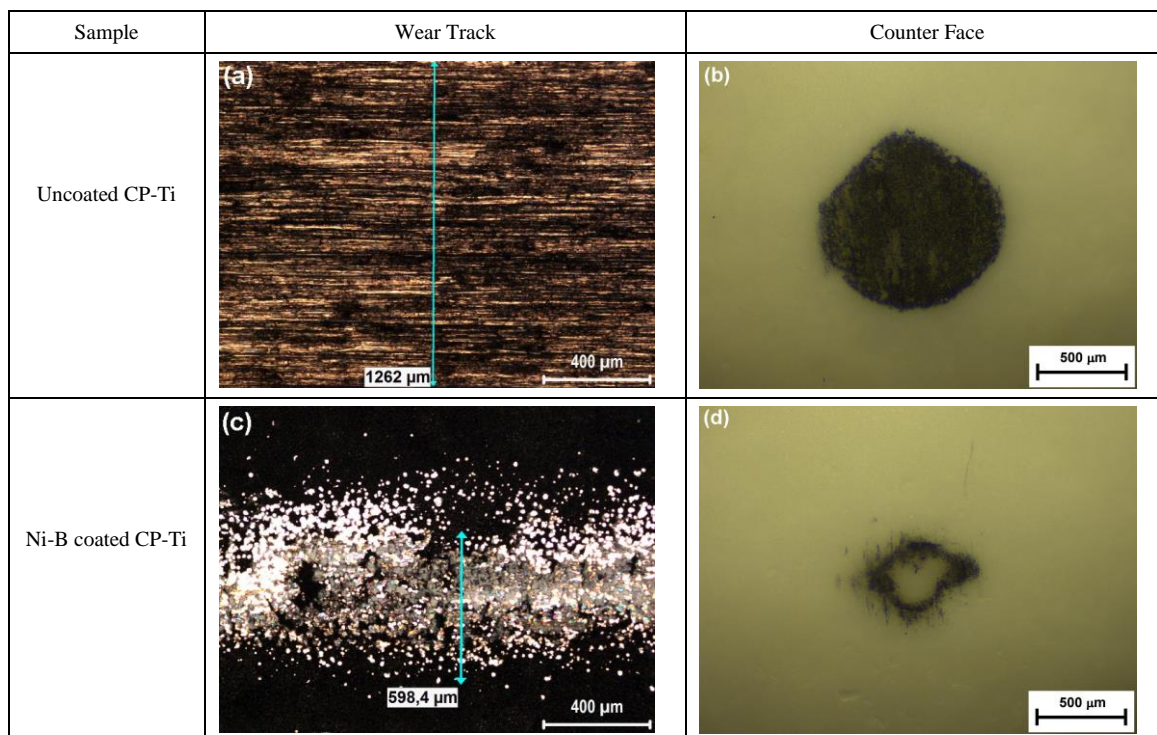


Figure 3. LOM images of wear tracks of the uncoated and Ni-B coated CP-Ti samples and corresponding Al₂O₃ balls.

The friction curves during the dry sliding wear tests of the uncoated and Ni-B coated CP-Ti samples are shown in Figure 4. The friction coefficient of the uncoated CP-Ti sample was approximately constant, while that of the Ni-B coated CP-Ti sample continued to fall, but at a reduced rate. There was a heavy fluctuation in the values of friction coefficient for the uncoated CP-Ti sample as compared with the Ni-B coated CP-Ti. Wear test results are listed in Table 1 in terms of friction coefficients, wear rates and wear volumes of Al₂O₃ balls. In general, steady state friction coefficients of about 0.84 and 0.32 were measured for the uncoated and Ni-B coated CP-Ti samples, respectively. As presented in Table 1, the uncoated CP-Ti sample exhibited 9 times higher wear rate than the Ni-B coated CP-Ti.

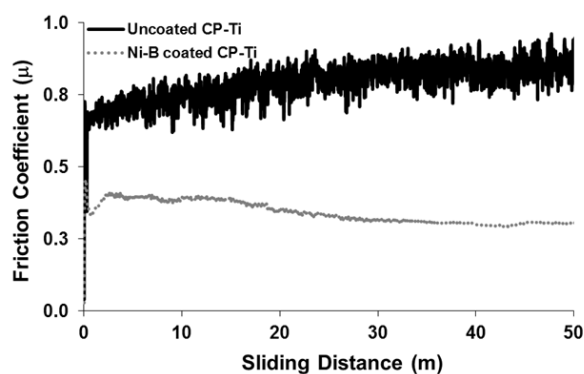


Figure 4. The friction curves of the uncoated and Ni-B coated CP-Ti samples.

Table 1. Wear test results of the uncoated and Ni-B coated CP-Ti samples.

Sample	Steady state friction coefficient	Wear rate (mm ³ /Nm)	Wear volume of Al ₂ O ₃ ball (mm ³)
Uncoated CP-Ti	0.84	73.92 x 10 ⁻⁵	9.57 x 10 ⁻³
Ni-B coated CP-Ti	0.32	8.16 x 10 ⁻⁵	0.33 x 10 ⁻³

The wear tracks of the uncoated and Ni-B coated CP-Ti samples are shown in Figure 5. As shown Figure 5 a and b, the uncoated CP-Ti sample exhibited severe wear. SEM inspection of the wear track on the bare substrate indicates that the worn surface was covered with continuous grooves parallel to the sliding direction (Figure 5 b). Conversely, at low SEM magnifications a smoother surface was observed in the wear track for the coating (Figure 5 c). At high magnification (Figure 5 d), it is possible to observe that flattening occurred for some nodules while others remained almost undamaged, as reported by previous studies [18, 21]. The flattening areas revealed the nodular grain growth of the Ni-B coating. Finally it can be concluded that a hard and self-lubricating Ni-B coating also led to a reduction in the actual contact area resulting lower wear rate and friction coefficient (Table 1). The cauliflower like surface morphology and nodular growth have been confirmed in several research works and the present observations corroborate well with them [17-23].

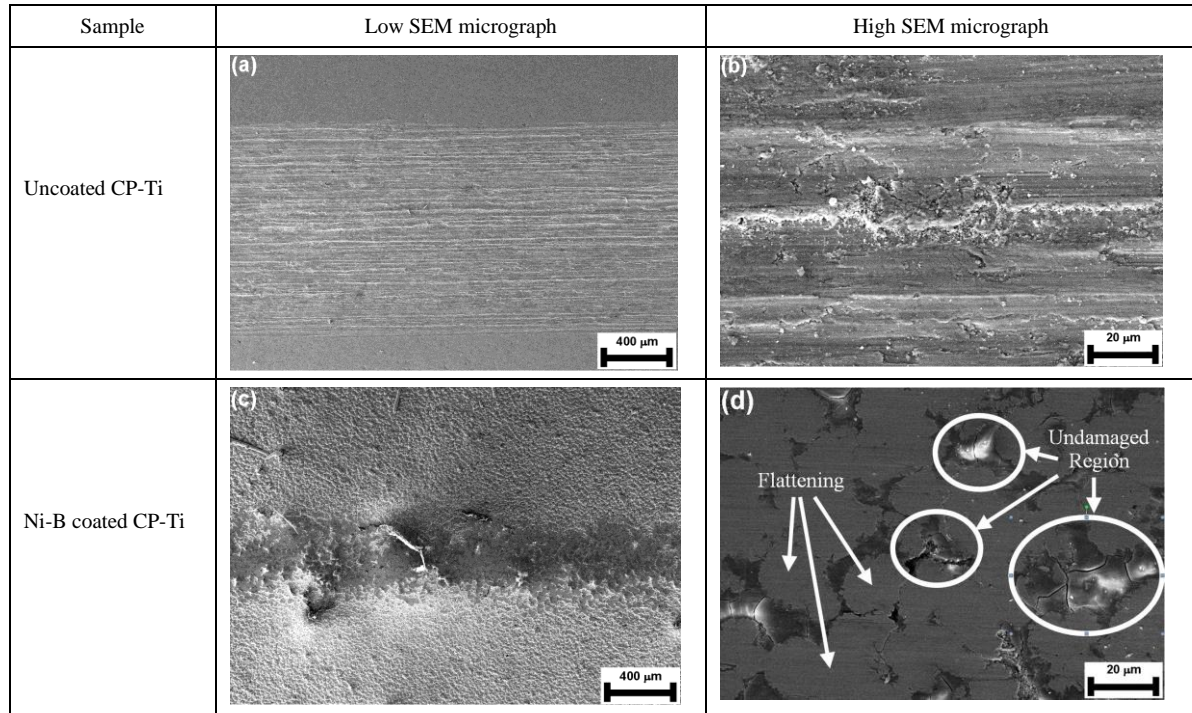


Figure 5. Low and high magnification SEM micrographs of wear tracks of the uncoated and Ni-B coated CP-Ti samples.

IV. CONCLUSIONS

Ni-B coating with the thickness of about 13 µm on CP-Ti sample was successfully prepared by electroless deposition bath. Conclusions might be drawn as follows.

- The surface morphology of the coating exhibited a typical cauliflower structure without any porosity.
- The Ni-B deposit was an amorphous structure.
- Exceptional value of microhardness ($818 \pm 61 \text{ HK}_{0.01}$) was obtained for the Ni-B coated CP-Ti sample.
- Tribological sliding tests conducted on CP-Ti sample coated with a Ni-B coating, indicated that a wear rate of approximately $8.16 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ was obtained, which was almost nine times smaller than that corresponding to the uncoated CP-Ti substrate.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the research foundation of Bilecik Şeyh Edebali University [grant number 2017-02.BŞEÜ.03-01].

REFERENCES

- [1] Kazemzadeh-Narbat M., Lai B. F.L., Ding C., Kizhakkedathu J.N., Hancock R. E.W., Wang R. (2013). Multilayered coating on titanium for controlled release of antimicrobial peptides for the prevention of implant-associated infections. *Biomaterials*, 34, 5969-5977.
- [2] Caroline R. (2016). Innovative surface treatments of titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science Forum*, 879, 1570-1575.
- [3] Annamalai V.E., Kavitha S., Ramji S. A. (2014). Enhancing the properties of Ti6Al4V as a biomedical material: a review. *The Open Materials Science Journal*, 8, 1-17.
- [4] Revathi A., Magesh S., Balla V.K., Das M., Manivasagam G. (2016). Current advances in enhancement of wear and corrosion resistance of titanium alloys –a review. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, 1-9.
- [5] Marques I.S.V., Alfaro M.F., Saito M. T., Saito M.T., Takoudis C., Landers R., Mesquita M.F., Junior F. H. N., Mathew M.T., Sukotjo C., Baraok V. A. R. (2016). Biomimetic coatings enhance tribocorrosion behavior and cell responses of commercially pure titanium surfaces. *Biointerphases*, 11, 1-14.
- [6] Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A. (2005). Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2192-2207.
- [7] Stratton P., Graf M. (2009). Thermochemical surface treatment of titanium. *International Heat Treatment and Surface Engineering*, 3, 26-29.
- [8] Kikuchi S., Takebe J. (2010). Characterization of the surface deposition on anodized-hydrothermally treated commercially pure titanium after immersion in simulated body fluid. *Journal of Prosthodontic Research*, 54, 70-77.
- [9] Richard C., Kowandy C., Landoulsi J., Geetha M., Ramasawmy H. (2010). Corrosion and wear behavior of thermally sprayed nano ceramic coatings on commercially pure Titanium and Ti-13Nb-13Zr substrates. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 28, 115-123.
- [10] Ipekci M., Siyahjani F., Cimenoglu H. (2013). Thermochemical nitriding of commercial purity titanium. *Defect and Diffusion Forum*, 334-335, 117-121.
- [11] Vora H. D., Rajamure R.S., Dahotre S. N., Ho Y.H., Banerjee R., Dahotre N.B. (2015). Integrated experimental and theoretical approach for corrosion and wear evaluation of laser surface nitrided, Ti-6Al-4V biomaterial in physiological solution. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 37, 153-164.
- [12] Teker D., Muhaffel F., Menekse M., Karaguler N. G., Baydogan M., Cimenoglu H. (2015). Characteristics of multi-layer coating formed on commercially pure titanium for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 48, 579–585.
- [13] Farnoush H., Muhaffel F., Cimenoglu H.(2015). Fabrication and characterization of nano-HA-45S5 Bioglass composite coatings on calcium-phosphate containing micro-arc oxidized CP-Ti substrates. *Applied Surface Science*, 324, 765-774.
- [14] Totolin V., Pejaković V., Csanyi T., Hekele O., Huber M., Ripoll M. R. (2016). Surface engineering of Ti6Al4V surfaces for enhanced tribocorrosion performance in artificial seawater. *Materials and Design*, 104, 10-18.
- [15] Aniołek K., Kupka M., Barylski A. (2016). Sliding wear resistance of oxide layers formed on a titanium surface during thermal oxidation. *Wear*, 356-357, 23-29.
- [16] Jeong H.G., Lee Y., Lee D.G. (2017). Effects of pre-heat conditions on diffusion hardening of pure titanium by vacuum rapid nitriding. *Surface & Coatings Technology*, 326, 395-401.

- [17] Dabalà M., Brunelli K., Frattini R., Magrini M.(2004). Surface hardening of Ti-6Al-4V alloy by diffusion treatment of electroless Ni-B coatings. *Surface Engineering*, 20, 103-107.
- [18] Mindivan F., Mindivan H., Darcan C. (2017). Electroless Ni-B coating of pure titanium surface for enhanced tribocorrosion performance in artificial saliva and antibacterial activity. *Tribology in Industry*, 39, 270-276.
- [19] Yildiz R.A., Göksenli A., Yüksel B., Muhaffel F., Aydeniz A. (2013). Effect of annealing temperature on the corrosion resistance of electroless produced Ni-B-W coatings. *Advanced Materials Research*, 651, 263-268.
- [20] Madah F., Amadeh A.A., Dehghanian C. (2016). Investigation on the phase transformation of electroless Ni-B coating after dry sliding against alumina ball. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 272-279.
- [21] Mindivan, F., Mindivan, H. (2017). The study of electroless Ni-P/Ni-B duplex coating on HVOF-sprayed martensitic stainless steel coating. *Acta Physica Polonica A*, 131, 64-67.
- [22] Watanabe T., Tanabe Y. (1983). The lattice images of amorphous-like Ni-B alloy films prepared by electroless plating method, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 24, 396-404.
- [23] Vitry V., Kanta A.F., Delaunois F. (2011). Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings. *Surface & Coatings Technology*, 206, 1879-1885.

Araştırma Makalesi / Research Article

Ceviz Kabuğunun Karbonizasyonu ile Elde Edilen Katı Ürününün Toprak Düzenleyicisi Olarak Kullanılması

Using of Solid Product Obtained by Carbonization of Walnut Shell as Soil Amendment

Elif Yaman^{1*}, Esin Apaydın-Varol², Hüseyin Tevfik Gültaş³, Nurgül Özbay⁴

Geliş / Received: 29/05/2019

Reviz / Revised: 26/07/2019

Kabul / Accepted: 08/09/2019

Öz- Biyokütle oksijensiz ortamda bozundurulması ile elde edilen piroliz katı ürünü (biyoçar), toprak kalitesini iyileştirici özelliğinden dolayı toprak düzenleyicisi olarak kullanılabilir. Yapılan bu çalışmada, ceviz kabuğundan 500 °C'de biyoçar elde edilmiş ve biyoçar (g):toprak (kg) oranı 5, 10 ve 20 olmak üzere üç farklı oranda biyoçar-toprak karışımları hazırlanmıştır. Elde edilen karışımlar 3, 8 ve 12 haftalık sürelerde inkübasyona bırakılmış ve inkübasyon sonunda toprak örneklerinin karakterizasyonu için pH, elektriksel iletkenlik, katyon değişirme kapasitesi (KDK) ve su tutma kapasitesi (STK) ölçümleri yapılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji-Dağılımlı X-Işını (SEM-EDX) tekniği ile inorganik madde miktarı ve Kjeldahl metodu ile azot miktarı belirlenmiştir. Yüksek karbon içeriğine ve gözenekli yapıya sahip olan biyoçar, toprağın elektriksel iletkenlik ve pH değerlerini önemli ölçüde azaltırken, azot miktarını ise artırmıştır. Toprak için su tutma kapasitesi yaklaşık 0.55 g/g olarak belirlenirken, biyoçar-toprak karışımında bu değer 0.60 g/g'a yükseldiği görülmektedir. Biyoçarın bitki büyüme üzerindeki etkisi incelendiğinde, en verimli sonucun biyoçar (g):toprak (kg) oranının 5 olduğu örnekten elde edildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- Biyokütle, Biyoçar, Ceviz Kabuğu, Toprak, pH

Abstract- Biomass can be used as a soil conditioner due to its soil quality enhancing properties. In this study, walnut shell biochar was produced at 500 °C and mixed with three different doses of soil, including biochar (g):toprak (kg) ratio are 5, 10 and 20. The obtained soil-biochar mixtures were incubated for 3, 8 and 12 weeks. Electrical conductivity, pH measurements, cation exchange capacity (CEC) and water holding capacity (WHC) were carried out to characterize soil samples at the end of incubation periods. The amount of nitrogen was determined by Kjeldahl method and Scanning Electron Microscope-Energy-Dispersive X-Ray (SEM-EDX) was used to specify the amount of inorganic substance in soil. The biochar with high carbon content and porous structure significantly reduced the pH and electrical conductivity values of the soil and increased the nitrogen amount. While the water holding capacity for the soil is determined as approximately 0.55 g/g, it is seen that this value increases to 0.60 g/g in the biochar-soil mixture. When the effect of biochar on plant growth was examined, it was determined that the most efficient result was obtained from 5 g of biochar/1 kg soil mixture.

Keywords- Biomass, Biochar, Walnut Shell, Soil, pH

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: elif.yaman@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-1052-8779>)

Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik.

²İletişim: eapaydin@eskisehir.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-3468-3578>)

Kimya Mühendisliği, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir.

³İletişim: huseyin.gultas@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4987-8522>)

Biyosistem Mühendisliği, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik.

⁴İletişim:nurgul.ozbay@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0666-3417>)

Kimya Mühendisliği, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik.

I. GİRİŞ

Toprak, mineraller, organikler, gazlar, sıvılar ve yaşayan organizmaların oluşturduğu doğal bir ekosistemdir [1]. Toprağın sağlıklı olması, bitki ve hayvan verimliliğini ve biyolojik çeşitliliği sürdürmek, su ve hava kalitesini korumak, insan sağlığını ve habitatını iyileştirmek için oldukça önemlidir [2]. Çoğu bitkinin büyümesi, toprak sağlığına bağlıdır. Toprak, sıkışma, tuzlanma, asitlenme ve alkalileşme gibi kötü etkiler altında ise tarımsal üretim için uygun değildir [3].

İnsan kökenli aktiviteler sonucunda sentetik organik bileşikler ve ağır metaller gibi kirleticiler de topraklara karışmakta ve toprak sağlığını olumsuz etkilemektedir [4]. Sorunlu toprakların iyileştirilmesi için pek çok yöntem önerilmiş ve geliştirilmiştir [5, 6]. Bu amaçla sürdürülebilir bir kaynak olan biyokütleden elde edilen biyoçarın kullanılması gelecek vaat etmektedir.

Biyokütlenin karbonizasyonu sonucu elde edilen biyoçar, karbon, hidrojen, oksijen ve çeşitli inorganik türler içerir [7]. Günümüzde toprakta biyoçar uygulamalarının artmasıyla birlikte sürdürülebilir tarım hedeflenmektedir [8]. Biyoçar toprakta kendi ağırlığının 6 katı kadar su tutar, fosfor ve azot gibi elementlerin topraktan bitkiler tarafından daha kolay alınabilmesini sağlar, yüzeyindeki fonksiyonel gruplar topraktaki kationik faaliyetleri artırır ve böylece toprak; kalsiyum, magnezyum ve potasyum gibi besinleri tutar [9]. Güçlü alkalinitesi, geniş gözenek yapısı [10], yüksek özgül yüzey alanı, fiziksel ve biyolojik stabilitesinin iyi olması, biyoçarın toprak asitliğini iyileştirmesine olanak sağlar [11]. Ayrıca biyoçar uygulaması toprak gözenekliliğini, çekme dayanımını [12, 13] ve toprağın su tutma kapasitesini artırır [14, 15]. Yapılan çalışmalar toprağa biyoçar eklenmesinin toprak organik karbonunun (SOC), toplam azotun, fosforun ve amonyumun artırılmasında iyileştirici etkileri olduğu göstermektedir [16]. Ayrıca azot çevrimine katkıda bulunarak, N₂O emisyonunu ve azot kaybını azaltmakta ve toprağın besin maddelerinin tutulma oranını da arttırmaktadır [17].

Yapılan bu çalışmada, gıda endüstrisi atığı olarak temin edilen ceviz kabuğu karbonizasyon sürecine tabi tutulmuş, elde edilen biyoçarın toprak iyileştiricisi olarak kullanılması araştırılmıştır. Süreç parametreleri olarak, biyoçar: toprak oranı ve inkübasyon süresi denenmiş ve elde edilen sonuçlardan optimum değerlerde bitki büyüme testleri gerçekleştirilmiştir.

II. DENEYSEL ÇALIŞMA

Biyoçarın elde edilmesi, biyoçar-toprak karışımlarının hazırlanması ve bunların karakterizasyonları ile bitki büyüme deneyleri bu kısım altında verilmiştir.

A. Biyoçarın Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu

Parçacık boyutu küçültülen ceviz kabuğu örnekleri toprak kap içerisinde ve ağzı kapatılarak 20°C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'ye çıkarılan kül fırınına yerleştirilmiş, 500°C'de 15 dakika fırında bekletilen örnek karakterizasyona hazır hale getirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Kül fırınında üretilen biyoçar örnekleri

Elde edilen biyoçarın ve toprağın içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarı elementel analiz cihazı (LECO, CHN/S 628) kullanılarak belirlenmiştir. Biyoçarın sahip olduğu fonksiyonel gruplar FT-IR spektrometresi (Perkin Elmer, Spektrum 100) ile 4000-380 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, 0,4 cm⁻¹ çözünürlük ile zayıf toplam

frekans (ATR) modülü kullanılarak belirlenmiştir. Biyoçarın morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) (ZEISS, SUPRA 40VP) kullanılmıştır. Biyoçarın iletkenliğinin sağlanması için altın/paladyum karışımı ile kaplama işlemi uygulanmıştır. Kaplama cihazında (Quorum, Q300 model) altın/paladyum kaynağı altında 1 dakika boyunca kaplanan örneklerin kaplama kalınlığı yaklaşık 100 nm'dir. Biyoçara uygulanan SEM analizinde, 15 kV hızlandırma voltajı (EHT), ~10 mm çalışma mesafesi (WD) ve ikincil elektron (SE) görüntüleme yöntemi kullanılmıştır.

B. Biyoçar-Toprak Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan toprak örneği Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Uygulama ve Araştırma Alanından temin edilmiş olup, elementel analiz sonuçlarına göre %3,96 C, %0,97 H ve %95,07 O içermektedir. Biyoçar (g):toprak (kg) oranı 5, 10 ve 20 olmak üzere üç farklı oranda biyoçar-toprak karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar 3, 8 ve 12 haftalık sürelerde inkübasyona bırakılmıştır. pH ve elektriksel iletkenlik ölçümlerinden önce hazırlanan biyoçar-toprak karışımlarından 5 g alınarak 100 mL saf su eklendikten sonra 24 saat bekletilmiştir. Hazırlanan örneklerin pH ve elektriksel iletkenlik değerleri pH metre (Mettler Toledo-Seven Compact) ve elektriksel iletkenlik cihazı (Hanna Instruments-Dist 4) kullanılarak belirlenmiştir.

Katyon değişim kapasitesi amonyum asetat yöntemi ile Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Eskişehir Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

Biyoçar uygulamasının toprak su tutma kapasitesi (STK) üzerindeki etkisini test etmek için, toprak, biyoçar ve toprak-biyoçar karışımlarının STK'sı belirlenmiştir. Su tutma kapasitesi tayini yapılacak örnekler, gözeneklerin açılması ve nemin uzaklaştırılması için etüvde 105 °C'de 48 saat bekletilmiştir. Aynı şekilde nemi uzaklaştırılan Kontes cam kolonlar (2,5 cm i.ç.x10 cm) su tutma kapasitesi tayininde kullanılmıştır. Örnek su ile doyurulduktan sonra, 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş, 0,7 bar vakum basıncı ile susuzlaştırılmış ve ardından sabit tartıma gelene kadar etüvde 40 ± 2 °C'de kurutulmuştur. Örnek tarafından tutulan su miktarı Eşitlik-1 ile belirlenmiştir [18, 19].

$$\% \text{ Su tutma kapasitesi (WHC)} = \frac{\text{Tutulan su (g)}}{\text{Kuru örnek (g)}} \times 100 \quad (1)$$

Biyoçar miktarının ve bekletme süresinin toplam azot miktarına etkisi Kjeldahl metodu ile toprak içerisindeki inorganik elementlere etkisi ise SEM-EDX tekniği ile belirlenmiştir.

C. Biyoçarın Bitki Büyüme Deneylerinde Test Edilmesi

12 haftalık inkübasyon süresi sonunda bu biyoçar-toprak karışımları 1 kg kapasiteli saksılara alınarak, bu saksılara roka bitkisi ekilmiştir. Her bir saksıya 10'ar tohum atılmış, gübre desteği verilmemiş ve 3 tekrerrürlü bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Roka bitkisinin gelişiminin takibi her bitkiden 25. gün sonunda alınan 5 adet yaprağın en ve boy ölçümleri alınarak gerçekleştirilmiştir [20].

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Biyoçar karakterizasyon sonuçları, biyoçar-toprak karışımlarının karakterizasyon sonuçları ve bitki büyüme deneylerinden elde edilen sonuçlar bu bölüm altında karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

A. Biyoçar Karakterizasyonu

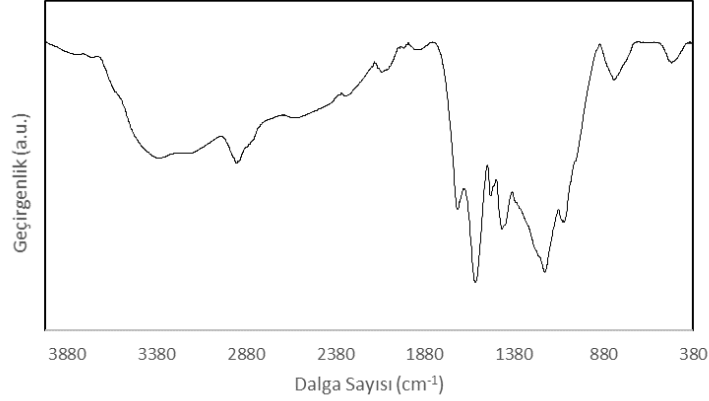
Biyoçarın elementel analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Biyokütlenin karbon miktarı önceki çalışmalarda kütlece %47,5 olarak belirlenmiş iken [21] biyoçarın karbon miktarı kütlece %83,51 olarak belirlenmiş ve karbon miktarı karbonizasyon işlemi sonrasında yaklaşık %75 arttığı belirlenmiştir.

Tablo 1. Biyoçarın elementel analiz sonuçları (Alındığı gibi)

	C	H	N	O*
Ceviz Kabuğu	47,5	6,39	0,46	45,65
Biyoçar	83,51	4,39	0,12	11,98

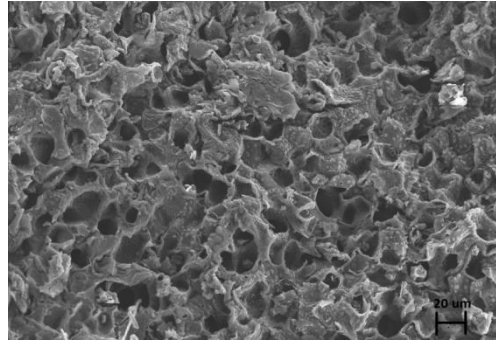
* Farktan hesaplanmıştır.

Biyoçarın FTIR spektrumu Şekil 2’de verilmiştir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3500-3400 cm^{-1} dalga boyu civarında hidroksil (-OH) gruplarının varlığından kaynaklanan pik yer almaktadır. Ardından 3200-2800 cm^{-1} arasında ise alifatik (C-H) gerilim titreşimlerine ait pikler görülmektedir. 1600-1500 cm^{-1} arasında yer alan titreşimler biyoçar yapısında karbonil gruplarının (C=O) yani keton ve aldehitlerin varlığını göstermektedir. 1180 cm^{-1} dalga boyunda oluşan belirgin pik birincil alkollerdeki C-O deformasyonuna ve aromatik halkadaki C-H titreşimini göstermektedir. Biyoçarın yüzey yükü içerdiği alifatik, aromatik ve karboksil grupları gibi fonksiyonel gruplara bağlıdır. Yapıdaki karboksil grupları, besinlerin veya ağır metallerin adsorpsiyonu veya desorpsiyonu için ana iyon değişim bölgeleridir ve toprak uygulamalarında pH tamponlamada önemli rol oynarlar [4].



Şekil 2. Biyoçar FTIR spektrumu

Biyoçarın SEM analizinden elde edilen morfolojik görüntüsü Şekil 3’de verilmiştir. Ceviz kabuğuna uygulanan ısı işlemi sonucunda, gözenekliliğin ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı karbonizasyon işlemi sonucunda yüzeyde makro boyutta gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 3. Biyoçar SEM görüntüsü (1000X yakınlaştırma)

B. Biyoçar-Toprak Karışımlarının Karakterizasyonu

Toprak ve biyoçar örneklerinin elektriksel iletkenlik (mS) ve pH değerlerinin değişimi inkübasyon süresi ve biyoçar:toprak oranına göre Tablo 2’de verilmiştir. 8. haftaya kadar inkübasyon süresi elektriksel iletkenlik üzerine oldukça etkiliyken, 8. haftadan sonra inkübasyon süresinin elektriksel iletkenlik üzerine çok büyük etkisinin olmadığı görülmüştür. Biyoçar-toprak karışımlarının pH değerleri ise inkübasyon süresinden bağımsız olduğu belirlenmiştir.

Tablo 2. Toprak- biyoçar örneklerinin elektriksel iletkenlik ve pH değerleri

Biyoçar (g): Toprak (kg) oranı	Elektriksel İletkenlik (mS)			pH		
	3. hafta	8. hafta	12. hafta	3. hafta	8. hafta	12. hafta
0:1	0,52	0,52	0,52	7,47	7,47	7,47
5:1	0,44	0,18	0,19	7,42	7,34	7,45
10:1	0,41	0,12	0,15	7,10	7,17	7,12
20:1	0,44	0,15	0,19	7,04	7,08	7,11

Biyoçar miktarı ve inkübasyon süresinin elektriksel iletkenlik ve pH üzerine etkisi MINITAB V.8 yazılım programı kullanılarak yapılan varyans analizi ile belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen elektriksel iletkenlik ve pH değerlerine ilişkin varyans analiz sonuçları ve Tukey testi sonuçları sırası ile Tablo 3, 4, 5 ve 6'da verilmiştir. Toprağa biyoçar eklenmesinin elektriksel iletkenlik üzerine etkisi incelendiğinde; biyoçar miktarına kıyasla inkübasyon süresinin istatistiksel açıdan $p < 0,05$ düzeyinde daha önemli olduğu belirlenmiştir. pH değerlerine ait varyasyon analizi sonuçları incelendiğinde ise, toprağa biyoçar eklenmesi ve inkübasyon süresinin $p < 0,05$ düzeyinde önemli olmadığı görülmüştür.

Tablo 3. Elektriksel iletkenlik değişimi için yapılan varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F	P
Biyoçar Miktarı	3	0,440831	0,146944	150,28	0,000
Hafta	2	0,283489	0,141744	144,97	0,000
Tekerrür	2	0,000356	0,000178	0,18	0,835
Biyoçar Miktarı*Hafta	6	0,103711	0,017285	17,68	0,000
Hata	22	0,021511	0,000978		
Genel	35	0,849897			

Tablo 4. Biyoçar miktarı ve inkübasyon süresinin elektriksel iletkenlik değerlerine etkisi üzerine Tukey testi sonuçları

Biyoçar Miktarı*Hafta	N	Ortalama	Tukey grubu
0*3	3	0,520000	A
0*2	3	0,520000	A
0*8	3	0,520000	A
5*3	3	0,440000	A B
20*3	3	0,440000	A B
10*3	3	0,410000	B
20*12	3	0,256667	C
10*12	3	0,200000	C D
5*12	3	0,186667	C D
5*8	3	0,186667	C D
20*8	3	0,150000	D
10*8	3	0,126667	D

Tablo 5. pH değişimi için yapılan varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F	P
Biyοçar Miktarı	3	0,5963	0,1988	1,59	0,220
Hafta	2	0,5540	0,2770	2,22	0,133
Tekerrür	2	0,2497	0,1248	1,00	0,385
Biyοçar Miktarı*Hafta	6	0,9416	0,1569	1,25	0,318
Hata	22	2,7510	0,1250		
Genel	35	5,0926			

Tablo 6. Biyoçar miktarı ve inkübasyon süresinin pH değerlerine etkisi üzerine Tukey testi sonuçları

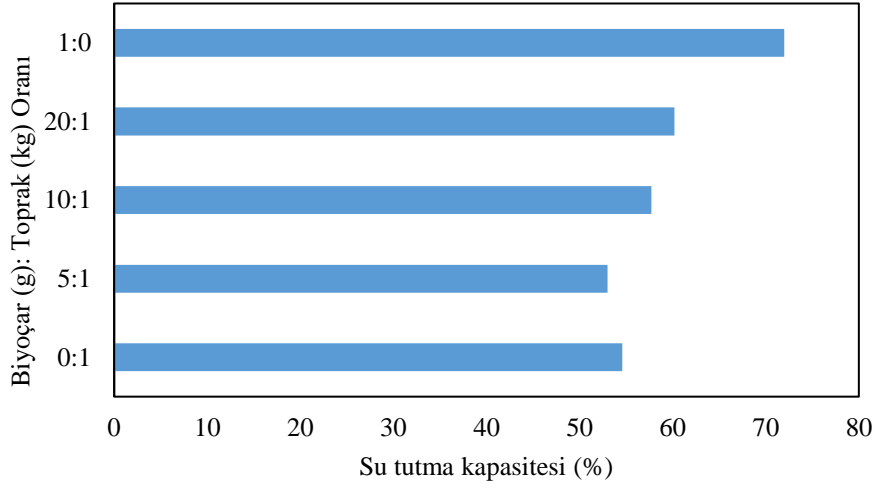
Biyοçar Miktarı*Hafta	N	Ortalama	Tukey grubu
0*3	3	7,48333	A
0*2	3	7,47667	A
0*8	3	7,47000	A
5*3	3	7,47000	A
20*3	3	7,47000	A
10*3	3	7,42333	A
20*12	3	7,32000	A
10*12	3	7,31000	A
5*12	3	7,24667	A
5*8	3	7,10333	A
20*8	3	7,04000	A
10*8	3	6,65000	A

Toprak ve biyoçar örneklerinin katyon değiştirme kapasitesi değerleri Tablo 7’te verilmiştir. Toprağın KDK değeri 19,55 m_{eq}/100 g toprak, biyoçarın KDK değeri ise 9,22 m_{eq}/100 g toprak olarak belirlenmiştir.

Tablo 7. Toprak ve biyoçar örneklerinin katyon değiştirme kapasitesi değerleri

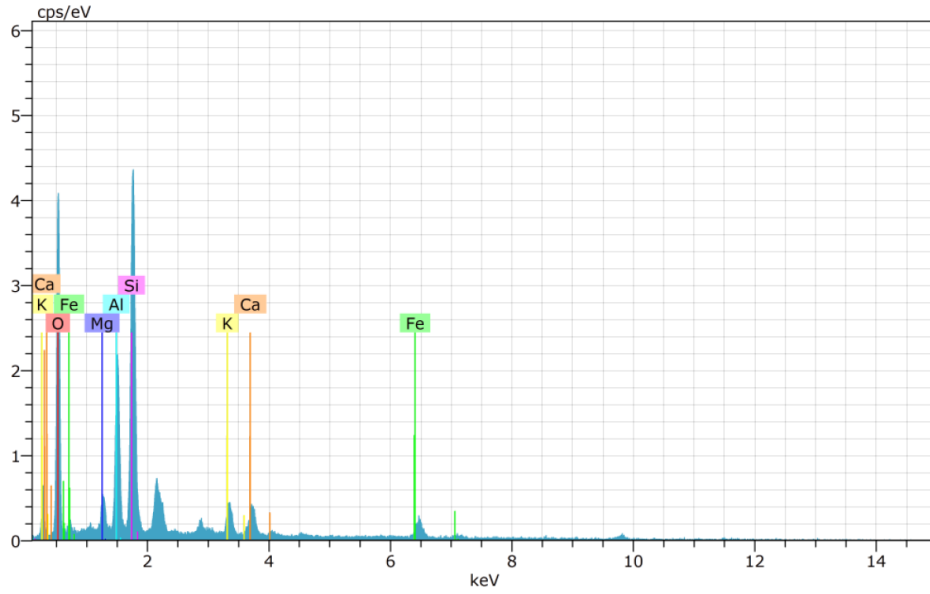
	Katyon değiştirme kapasitesi (m _{eq} /100 g toprak)
Toprak	19,55±0,89
Biyοçar	9,22±0,42

Biyοçarın toprağa eklenmesi, toprağın dokusal ve yapısal özelliklerini etkileyerek su tutma kapasitesini değiştirir. Biyoçar mikrogözenekli yapısı sayesinde, bitki büyümesi için gerekli olan suyu depolayabilir ve dolayısıyla toprak su tutma kapasitesini arttırabilir. şekil 4’te biyoçar, toprak ve biyoçar-toprak karışımlarının su tutma kapasiteleri verilmiştir. Toprak için su tutma kapasitesi yaklaşık 0,55 g/g olarak belirlenirken, biyoçar eklenen toprakta bu değer 0,60 g/g’a yükselmiştir.

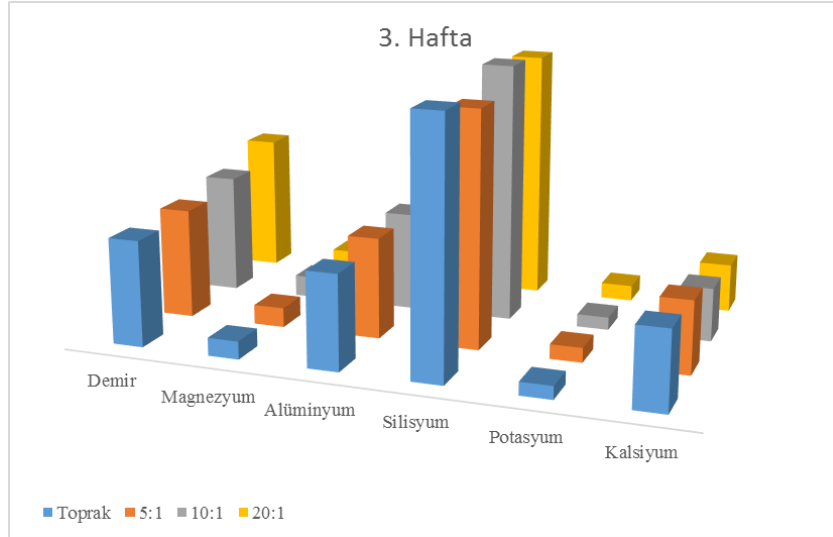


Şekil 4. Biyoçoar uygulamasının toprak su tutma kapasitesine etkisi

Biyocoar:toprak oranının 5 olduğu örneğin 12. hafta sonundaki EDX spektrumu Şekil 5’de verilirken, EDX analizinden elde edilen inorganik bileşenlerin miktarı inkübasyon süresine göre sırası ile Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8’de verilmiştir. Biyoçoar, geniş yüzey alanı, yüksek gözenek hacmi ve sahip olduğu fonksiyonel gruplar sayesinde iyi bir metal adsorbandır [6].

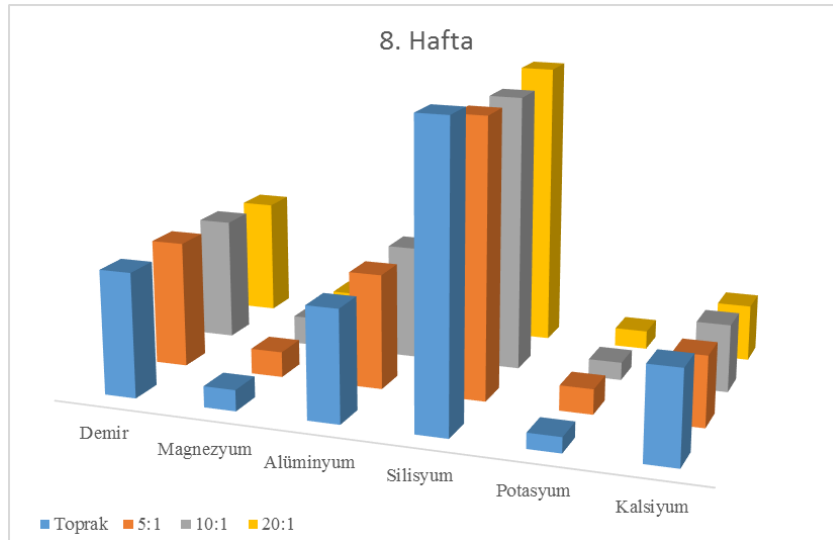


Şekil 5. Biyoçoar:toprak oranının 5 olduğu örneğin 12. hafta sonundaki EDX spektrumu

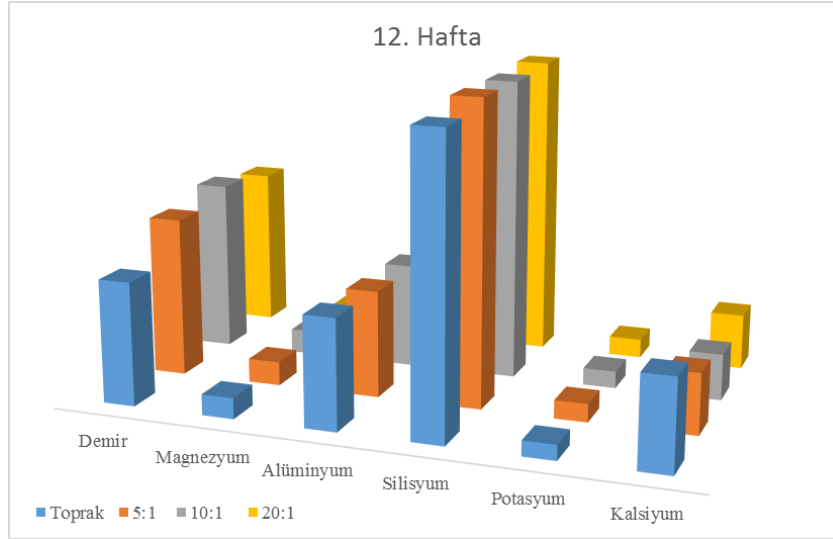


Şekil 6. Toprak ve biyoçar örneklerinin 3. hafta sonundaki inorganik elementlerin miktarı

Ağır metallerin biyoçar tarafından adsorbe edilmesi temel olarak, ağır metal ve biyoçarın fonksiyonel grupları arasındaki elektrostatik etkileşimlere dayanmaktadır [22]. Ağır metallerden alüminyum (Al) 3, 8 ve 12. haftalarda her bir biyoçar:toprak oranı için azalmaktadır. Ağır metallerden bir diğeri olan demir (Fe) miktarı ise, 3 ve 8. haftada değişmezken, 12. haftada biyoçar:toprak oranı 20 olan örnekte azalmaktadır (Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9). Elde edilen sonuçlar, ceviz kabuğundan elde edilen biyoçarın ağır metal kirlenmesine tabi olan toprakların iyileştirilmesinde kullanılabileceğini göstermektedir. Bitki beslemede, bitki için en gerekli olan elementler potasyum (K), fosfor (P) ve azot (N)'tur [6]. Bu elementlerden potasyumun inkübasyon süresi ve biyoçar:toprak oranına bağlı olarak miktarları incelendiğinde, 3, 8 ve 12. haftalarda biyoçar:toprak oranının 5 olduğu örneklerde potasyum miktarının en yüksek seviyeye ulaştığı görülmektedir.



Şekil 7. Toprak ve biyoçar örneklerinin 8. hafta sonundaki inorganik elementlerin miktarı



Şekil 8. Toprak ve biyoçar örneklerinin 12. hafta sonundaki inorganik elementlerin miktarı

Farklı oranlarda biyoçar içeren toprak örneklerinin 12. hafta sonunda gerçekleştirilen Kjeldahl analiz sonuçları Tablo 8’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, toprak örneğine eklenen biyoçar miktarı arttıkça, toprağın önemli besin maddelerinden biri olan azot (N) miktarının arttığı belirlenmiştir.

Tablo 8. Biyoçar ve toprak örneklerinin Kjeldahl analiz sonuçları

Biyoçar (g): Toprak (kg) oranı	Azot miktarı (%)
0:1	0,38±0,002
5:1	0,74±0,010
10:1	0,82±0,012
20:1	0,90±0,08

C. Bitki Büyüme Testleri Sonuçları

Farklı oranlarda biyoçar içeren toprak örneklerine 12. hafta sonunda gerçekleştirilen roka bitkisi ekimi sonucu elde edilen bitki gelişimleri Tablo 9’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en fazla boy uzaması ve en genişlemesinin biyoçar:toprak oranının 5 olduğunu örnekte görüldüğü ve topraktaki biyoçar miktarının artırılmasının büyüme etkilemediği belirlenmiştir. Bitki besleme için gerekli olan besin maddelerinden biri olan potasyum (K), SEM-EDX analiz sonuçlarına göre de biyoçar:toprak oranının 5 olduğunu örnekte en yüksek oranda belirlenmiştir (Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9). Bu sonuç roka bitkisinin bu biyoçar:toprak oranında en iyi büyüme şartlarında olduğunu desteklemektedir. Literatürde, biyoçar uygulamasının bitki büyümesini olumlu etkilediği ve verimi artırdığı pek çok çalışma mevcuttur [23-25].

Tablo 9. Biyoçar miktarının bitki gelişimi üzerine etkisi

Biyoçar (g): Toprak (kg) oranı	0:1		5:1		10:1		20:1	
	En (cm)	Boy (cm)	En (cm)	Boy (cm)	En (cm)	Boy (cm)	En (cm)	Boy (cm)
1.Yaprak	1,2	2,3	1,8	5,6	0,9	2,8	1,2	1,8
2.Yaprak	1,6	3,2	2,9	5,9	1,2	2,6	1,6	3,6
3.Yaprak	1,1	2,4	2,4	5,4	1,3	2,2	0,8	2,2
4.Yaprak	0,9	1,8	2,2	4,8	1,5	2,9	1,2	2,3
5.Yaprak	0,4	2,1	1,9	4,9	1,9	2,2	0,7	1,6
Ortalama	1,0	2,4	2,2	5,3	1,2	2,5	1,1	2,3

IV. SONUÇ

Çalışma kapsamında, biyokütleden biyoçar eldesi için karbon ve oksijen içeriği oldukça yüksek olan ceviz kabuğu kullanılmıştır. Öncelikle ceviz kabuğundan biyoçar elde edilmiş ve biyoçarın toprak iyileştiricisi olarak kullanılması amaçlanmıştır. Karbonizasyon süresince artan sıcaklık ile uçucu maddeler ceviz kabuğundan uzaklaşmış, -OH ve C-O bağları kırılarak C=C bağlarını içeren yapılar oluşmuştur. Karbonizasyon sonucu elde edilen katı ürünler kırılabilir karbon içeriği yerine daha kararlı yapıda karbon içermektedir. Biyoçar yapısında bulunan karboksil grupları iyon değişim bölgeleridir ve toprak uygulamasında pH tamponlamada önemli bir rol oynamıştır. Karbonizasyon işlemi sonrasında biyoçar yüzeyinde elde edilen makro boyuttaki gözenekler ise toprağın su tutma kapasitesini iyileştirebilir niteliktedir. Biyoçar eklenmiş toprak örneklerinin elektriksel iletkenlik (mS) ve pH değerleri inkübasyon süresi ve biyoçar miktarına göre incelendiğinde elektriksel iletkenlik ve pH değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Kjeldahl analizi yapıldığında toprak örneğine eklenen biyoçar miktarı arttıkça, toprak içerisindeki azot miktarının arttığı saptanmıştır. Biyoçarın bitki gelişimi üzerindeki etkisi incelendiğinde, en verimli sonuç 5 g biyoçar-1 kg toprak karışımında elde edilirken, topraktaki biyoçar miktarının artırılmasının bitki büyümesini önemli derecede etkilemediği belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, biyoçar uygulamasının toprak özelliklerini iyileştirdiğini ve uygun koşullar sağlandığında roka bitkisinin büyümesini olumlu etkilediğini göstermiştir. Laboratuvar ölçeğinde yapılan bu çalışma tarla denemeleri ile geliştirilerek, sürdürülebilir kaynak olan biyokütleden elde edilen biyoçarın toprak düzenleyicisi olarak büyük ölçekte kullanılması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Wall, D.H., Nielsen, U.N., Six, J. (2015). Soil biodiversity and human health. *Nature*, 528, 69–76.
- [2] Nannipieri, P., Ascher, J., Ceccherini, M., Landi, L., Pietramellara, G., Renella, G. (2003). Microbial diversity and soil functions. *European Journal of Soil Science*, 54(4), 655-670.
- [3] Khalil, H. A., Hossain, M. S., Rosamah, E., Azli, N. A., Saddon, N., Davoudpoura, Y., Y., Islam, M.N., Dungani, R. (2015). The role of soil properties and it's interaction towards quality plant fiber: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1006-1015.
- [4] Chen, Z., Xiao, X., Chen, B., & Zhu, L. (2014). Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures. *Environmental science & technology*, 49(1), 309-317.
- [5] Lal, R. (2015). Restoring soil quality to mitigate soil degradation. *Sustainability*, 7(5), 5875-5895.
- [6] Yu, H., Zou, W., Chen, J., Chen, H., Yu, Z., Huang, J., Tang, H., Wei, X., Gao, B. (2019). Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of environmental management*, 232, 8-21.
- [7] Laird, D. A., Brown, R. C., Amonette, J. E., Lehmann, J. (2009). Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(5), 547-562.
- [8] Kloss, S., Zehetner, F., Wimmer, B., Buecker, J., Rempt, F., Soja, G. (2014). Biochar application to temperate soils: effects on soil fertility and crop growth under greenhouse conditions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(1), 3-15.
- [9] Akgül, G. (2017). Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(4), 485-499.
- [10] Atkinson, C. J., Fitzgerald, J. D., Hipps, N. A. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and soil*, 337(1-2), 1-18.
- [11] Yuan, J. H., Xu, R. K. (2011). The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol. *Soil Use and Management*, 27(1), 110-115.
- [12] Kinney, T. J., Masiello, C. A., Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K., Barnes, R. T. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, 41, 34-43.

- [13] Yanai, Y., Toyota, K., Okazaki, M. (2007). Effects of charcoal addition on N₂O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments. *Soil Science & Plant Nutrition*, 53(2), 181-188.
- [14] Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R., Karlen, D. (2010). Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158(3-4), 436-442.
- [15] Laird, D. A., Fleming, P., Davis, D. D., Horton, R., Wang, B., Karlen, D. L. (2010). Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158(3-4), 443-449.
- [16] Hurni, H., Giger, M., Liniger, H., Studer, R. M., Messerli, P., Portner, B., Schwilch, G., Wolfgramm, B., Breu, T. (2015). Soils, agriculture and food security: the interplay between ecosystem functioning and human well-being. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 15, 25-34.
- [17] Thies, J. E., Rillig, M. C. (2009). Characteristics of biochar: biological properties. *Biochar for environmental management: Science and technology*, 85-105.
- [18] Song, W., Guo, M. (2012). Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 138-145.
- [19] EBC (2012). European Biochar Foundation (EBC), *European Biochar Certificate-Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*, Version 6.1, Arbaz, Switzerland.
- [20] Karla, Y. P. (1998). Reference methods for plant analysis, soil and plant analysis. Council. Inc.-CRC Press, Boca Raton, FL, 191.
- [21] Uzun, B. B., & Yaman, E. (2014). Thermogravimetric characteristics and kinetics of scrap tyre and Juglans regia shell co-pyrolysis. *Waste Management & Research*, 32(10), 961-970.
- [22] Lian, F., & Xing, B. (2017). Black carbon (biochar) in water/soil environments: molecular structure, sorption, stability, and potential risk. *Environmental science & technology*, 51(23), 13517-13532.
- [23] Major, J., Rondon, M., Molina, D., Riha, S. J., Lehmann, J. (2010). Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant and soil*, 333(1-2), 117-128.
- [24] Qian, L., Chen, B., Chen, M. (2016). Novel alleviation mechanisms of aluminum phytotoxicity via released biosilicon from rice straw-derived biochars. *Scientific reports*, 6, 29346.
- [25] Zhang, A., Liu, Y., Pan, G., Hussain, Q., Li, L., Zheng, J., & Zhang, X. (2012). Effect of biochar amendment on maize yield and greenhouse gas emissions from a soil organic carbon poor calcareous loamy soil from Central China Plain. *Plant and soil*, 351(1-2), 263-275.

Araştırma Makalesi / Research Article

Bakır(II) Komplekslerinin Glutasyon Redüktaz İnhibitor Çalışması

Studies of Glutathione Reductase Inhibitors Activity of Copper(II) Complexes

Turgay Tunç*

Geliş / Received: 13/06/2019

Revize / Revised: 18/07/2019

Kabul / Accepted: 08/09/2019

Öz- (S)-(+)-fenilglisinol, (1S, 2R)-2-amino-1,2-difeniletanol'in ve (R)-(+)-2-amino-1,1,3-trifenilpropanol bazlı kiral Schiff bazlarının bakır (II) kompleksi sentezlendi. Bu bileşiklerin glutasyon redüktaz enzimi üzerindeki etkileri incelendi. En iyi inhibitör etkisinin kompleks 3'e ait olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- Schiff Baz, Bakır (II) Kompleksleri, Glutasyon Redüktaz.

Abstract- (S)-(+)-phenylglycinol, (1S, 2R)-2-amino-1, 2-diphenylethanol and (R)-(+)-2-amino-1, 1, 3-triphenylpropanol based chiral copper (II) complex of Schiff bases were synthesized. The effects of these compounds on glutathione reductase enzyme were investigated. The best inhibitory effect was found to belong to complex 3.

Keywords- Schiff Bases, Copper (II) Complexes, Glutathione Reductase.

*Sorumlu yazar iletişim: ttunc@ahievran.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2431-8027>)
Kimya ve Proses Mühendisliği, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Bağbaşı Kampüsü, Merkez /Kırşehir

I. GİRİŞ

Canlılar reaktif oksijen türlerinin etkilerini nötralize eden antioksidan savunma sistemine sahiptir [1-4]. Reaktif oksijen türleri ile antioksidanlar arasındaki dengenin bozulması sonucu “oksidatif stress” meydana gelir, hücre içindeki proteinler, lipitler, yağlar ve nükleik asitlerde hasara neden olurlar [5, 6]. Oksidatif stresin günümüzde kanser, kalp yetmezliği gibi birçok hastalığın oluşumunda rol oynadığı bilinmektedir [7, 8].

Glutasyon (GSH) DNA ve protein sentezinde, amino asitlerin taşınımında [9, 10] rol aldığı gibi disülfürlerine (GSSG) yükseltgenerek hücreleri oksidatif strese karşıda korur [11-14]. Glutasyon Redüktaz (GR), GSSG’ nin GSH’ a indirgenmesini katalizler ve indirgen olarak NADPH kullanır [15, 16]. GR inhibitörleri, oksidatif stres ve bununla ilgili hastalıkların araştırılmasında kullanılmaktadırlar, GR inhibitörleri oksidatif stresi artırarak tümörlerin çoğalmasını engeller. GSSG birikmesi DNA sentezini inhibe edip, hücre fonksiyonlarını bozduğu için GR inhibitörleri kanser ilacı olarak da kullanılırlar [17, 18].

Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri sentez kimyası ve farmasetik kimyanın araştırdığı önemli konulardan biridir [19, 20]. Schiff-bazlarının bakır kompleksleri antitümör, antimikrobiyal, antivirüs v.s. gibi çeşitli biyolojik aktiviteye sahip olmalarının yanı sıra Cu metali hücrede Cu(II) kationuna yükseltgenmekte ve GSH ile kompleks oluşturarak hücre içindeki GSH/GSSG oranını düşürmekte ve hücreye zarar vermektedir [21].

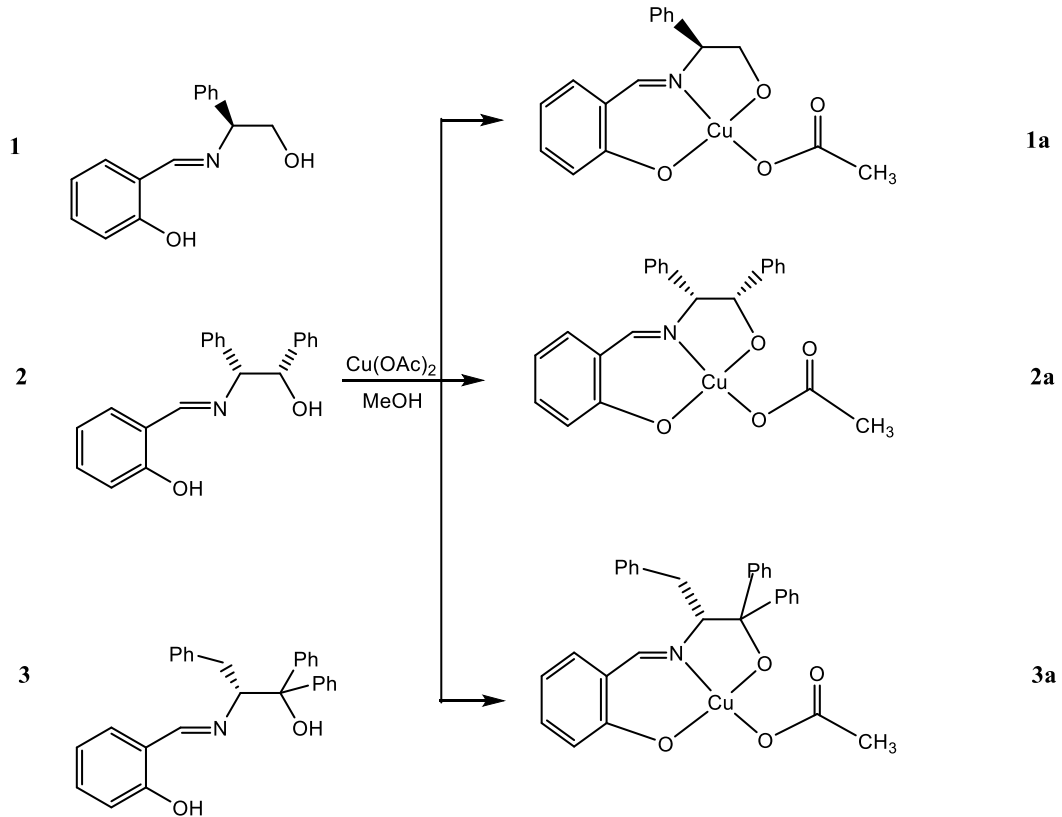
II. MATERYAL VE METOT

A. Reaktifler ve kimyasallar

Ekmek mayasından elde edilmiş GR (E.C 1.6.4.2; 160 U per mg-1 of protein) ve diğer kimyasallar (GSSG, GSH, NADPH, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, and DMSO) Sigma-Aldrich’ den satın alınmıştır.

B. Schiff base ligandlarının ve Komplekslerin sentezi

Çalışmada kullanılan ligantlar ve kompleksler literatüre göre aşağıdaki genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir [22, 23].



Şekil 1. Sentezlenen bileşiklerin yapısı.

C. Schiff Bazlarının Genel Sentezi

Etanol (25 ml) içerisindeki *o*-hidroksibenzaldehit (100 mL, 15 mmol) çözeltisine, etanol (25 ml) içerisindeki S-(+)-fenilglisinol, (1S, 2R) -2-amino-1,2-difeniletanol'in ve (R)-(+)-2-amino-1,1,3-trifenilpropanol (18 mmol) ilave edildi. Karışım 16 saat geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutularak çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün etil asetatta kristallendirildi [22].

D. Bakır Komplekslerinin Genel Sentezi

Kiral Schiff bazının metanol çözeltisine (10 mL, 0.064 mmol) damla damla bakır (II) asetat (0.064 mmol, 11.7 mg) ilave edildi. Karışım daha sonra iki saat boyunca 60 °C' de geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım soğumaya bırakıldı ve 2 gün oda sıcaklığında bekletildi. Yeşil katı madde süzülde, iki kez soğuk metanol ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu [23].

E. Glutasyon Redüktaz Aktivitesinin Belirlenmesi

Glutasyon redüktaz enzim aktivitesini belirlemek için oda sıcaklığında UV-Vis. küvete fosfat tampon (pH:7.2), NADPH (1.10⁻⁴M) ve GSSG (2.10⁻⁴M) eklendikten sonra karışım dikkatlice karıştırıldı ve ön inkübasyon için 3 dakika bekletildi. Reaksiyon glutasyon redüktaz (1 U) eklenerek başlatıldı ve her 30 saniyede bir olmak üzere NADPH' in oksidasyonu 120 saniye boyunca takip edilerek absorbans ölçümleri alındı [24]. Aynı işlem farklı derişimlerdeki kompleks çözeltileri eklenerek en az 5 ölçüm alınarak tekrarlandı ve elde edilen verilerin ortalama değerleri kullanıldı. Bu verilerden IC₅₀ değeri grafiksel olarak belirlendi.

Enzim ünitesi hesaplanırken aşağıdaki formül kullanıldı.

$$E\ddot{U}/ml = \Delta OD / 6.22 \times VT / VE$$

E \ddot{U} /mL: 1 mL' deki enzim ünitesi.

ΔOD : Bir dakikadaki absorbans değışımi.

6,22: 1 mM NADPH' in oluşturduğu absorbans değeri.

VT: Toplam küvet hacmi.

VE: Enzim hacmi.

F. IC₅₀ Değerlerinin Belirlenmesi

Farklı inhibitör derişimin de aktivite ölçümü yapılarak komplekslerin %aktivite-kompleks derişimi grafikleri çizildi, eğri denklemlerinden komplekslerin IC₅₀ değerleri hesaplandı.

$$\%inhibisyon = \frac{\text{inhibitörsüz enzim ünitesinin değeri} - \text{inhibitörlü enzim ünitesi değeri}}{\text{inhibitörsüz enzim ünitesi değeri}} \times 100$$

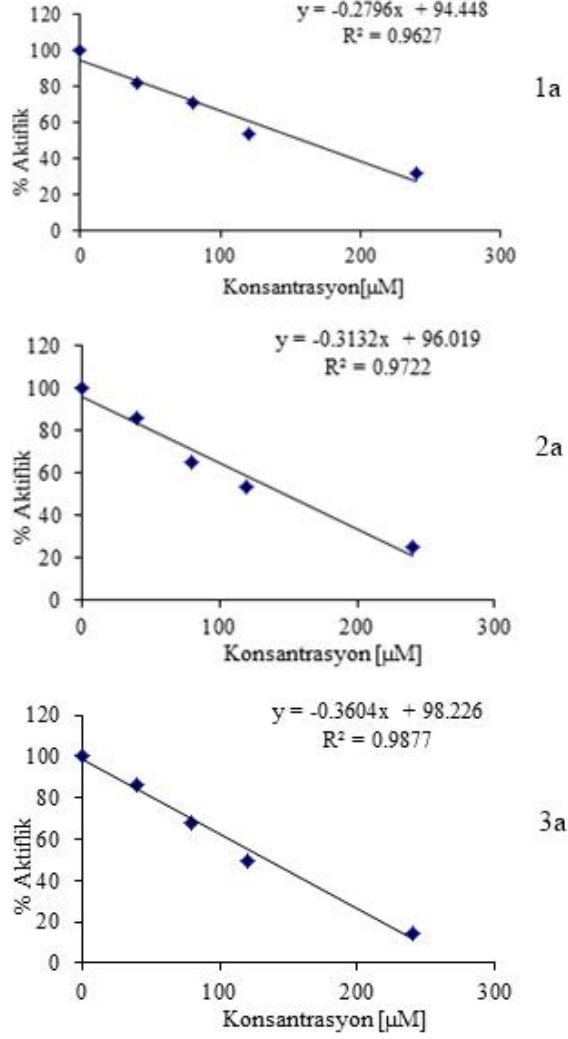
% aktivite = 100- % inhibisyon.

Tablo 1. Komplekslerin IC₅₀ verileri.

Kompleks	IC ₅₀ (μM)
1a	158.97
2a	146.93
3a	133.81

III. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Gale W. Rafter tarafından gerçekleştirilen bakır(II) bileşiklerinin literatürdeki IC_{50} değerlerine bakıldığında 60-2000 μM arasında değişen sonuçların bulunduğu görülmektedir [25]. Sentezlenmiş olan bileşiklerin IC_{50} değerleri karşılaştırıldığında en iyi sonucun 3a bileşiğinin verdiği görülmüştür. Bu durumun 3a bileşiğindeki aromatik grupların sayısının çok olması sebebiyle GR enzimi ile daha fazla moleküller arası etkileşim yaptığından kaynaklandığı düşünülebilir. Elde edilen sonuçlar literatüre katkı sağlayacağı gibi GR enzimine etki eden yeni etken maddelerin geliştirilmesinde yardımcı olacaktır.



Şekil 2. Komplekslerin % Aktivite-Kompleks derişimi grafiği.

KAYNAKLAR

- [1] Blanck, S., Maksimoska, J., Baumeister, J., Harms, K., Marmorstein, R., Meggers, E. (2012). "About the Art of Filling Protein Pockets Efficiently with Octahedral Metal Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 5244-5246.
- [2] Barber, D., and Harris, S. (1994). "Oxygen free radicals and antioxidants: a review". *Journal of The American Pharmacists*, NS34, 26-35.
- [3] Yruela, I. (2005). "Copper in plants", *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17, 145–156.

- [4] Chena, H., Chena, J., Guona, Y., Wena, Y., Liub, J., Liub, W. (2012). "Evaluation of the role of the glutathione redox cycle in Cu(II) toxicity to green algae by a chiral perturbation approach", *Aquatic Toxicology*, 120–121, 19-26.
- [5] Flikweet, J.P., Hoorn, R.K.J., Staal, G.E.J. (1974). "The effect of copper on human erythrocyte glutathione reductase", *Journal of Biochemistry*, 649-653, 5.
- [6] Rafter, G. W. (1982). "Copper inhibition of glutathione reductase and its reversal with gold thiolates, thiol, and disulfide compounds", *Biochemical Medicine*, 27, 381-391.
- [7] Vigouroux, S., Briand, M., and Briand, Y. (2004). "Linkage between the proteasome pathway and neurodegenerative diseases and aging", *Molecular Neurobiology*, 30, 201-221.
- [8] Willcox, J. K., Ash, S. L. and Catignani, G. L. (2004). "Antioxidants and prevention of chronic disease", *Critical Reviews in Food Science Nutrition*, 44, 275-295.
- [9] Meister, A., and Anderson, M. E. (1983). "Glutathione, Annual Review of Biochemistry", 52, 711-760.
- [10] Dolphin, D., Avramovic, O., and Poulson, R. (1989). "Coenzymes and Cofactors, III", A, *John Wiley & Sons*, New York.
- [11] Pullela, P., Chiku, T., Carvan, M., and Sem, D. S. (2006). "Fluorescence-based detection of thiols in vitro and in vivo using dithiol probes", *Analytical Biochemistry*, 352, 265-273.
- [12] Patsoukis, N. and Georgiou, C. (2004). "Determination of the thiol redox state of organisms: new oxidative stress indicators", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 1783-1792.
- [13] Asmis, R., Wang, Y., Xu, L., Kisgati, M., Begley, J. G., and Mieyal, J. J. (2005). "A novel thiol oxidation-based mechanism for adriamycin-induced cell injury in human macrophages", *The Journal of The Federation of American Societies for Experimental Biology*, 19, 1866-1868.
- [14] Patsoukis, N. and Georgiou, C. (2005). "Fluorometric determination of thiol redox state", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 923-929.
- [15] Henderson, B., Fairlamb, A. H., and Cerami, A. (1987). "Trypanothione dependent peroxide metabolism in *Crithidia fasciculata* and *Trypanosoma brucei*", *Molecular Biochemistry Parasitology*, 24, 39-45.
- [16] Fairlamb, A. H., Blackburn, P., Ulrich, P., Chait, B. T., and Cerami, A. (1985). "Trypanothione a novel bis(glutathionyl)spermidine cofactor for glutathione reductase in trypanosomatids", *Science*, 222, 1485-1487.
- [17] Dolphin, D., Avramovic, O., and Poulson, R., (1989). "Glutathione reductase. In *Glutathione: Chemical, Biochemical, and Medical Aspects. Part A*", *Wiley-Interscience*: New York, 553-596.
- [18] Karplus, P. A., Krauth, S. R. L., Schirmer, R. H., and Schulz, G. E. (1988). "Inhibition of human glutathione reductase by the nitrosourea drugs 1,3-bis(2-chloroethyl)-1-nitrosourea and 1-(2-chloroethyl)-3-(2-hydroxyethyl)-1-nitrosourea. A crystallographic analysis", *European Journal Biochemistry*, 171 (52), 193-198.
- [19] Kumar, S., Dhar, D. N., Saxena, P. N. (2009). "Applications of metal complexes of Schiff bases-A review", *Journal of Scientific and Industrial Research*, 68, 3, 181-187.
- [20] Sadimenko, A. P. Edited by: Katritzky, A. R. (2012). "Organometallic Complexes of Pyridyl Schiff Bases", *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Book Series: *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 107, 133-218.
- [21] Katwal, R., Kaur, H., Kapur, B. K. (2013). "Applications of copper - Schiff's base complexes: a review", *Scientific Reviews & Chemical Communications*, 3, 1, 1-15.
- [22] Çolak, M., Aral, T., Hoşgören H., Demirel, N. (2007). Synthesis of Novel Chiral Schiff-Base Ligands and Their Application in Asymmetric Nitro Aldol (Henry) Reaction, *Tetrahedron Asymmetry*, 18, 1129.

- [23] Tunç, T., Demirel, N., Emir, M., Günel, A., Çolak, M., Karacan, N. (2018). DNA binding and cleavage activity of three new copper (II) complexes of chiral N-salicyl-β-amino alcohol Schiff bases, *J. Mex. Chem. Soc.*, 62(3), 51-66.
- [24] Guan, X., Hoffman, B. N., McFarland, D. C., Gilkerson, K. K., Dwivedi, C., Erickson, A. K., Bebensee, S., and Pellegrini, J. (2002). Glutathione and mercapturic acid conjugates of sulofenur and their activity against a human colon cancer cell line, *Drug Metabolism and Disposition*, 30, 331-335.
- [25] Rafter, W. G. (1981). Copper inhibition of glutathione reductase and its reversal with gold thiolates, thiol, and disulfide compounds, *Biochemical Medicine*, 27, 381-391.

Araştırma Makalesi / Research Article

Grafen Nanoparçacık Boyutunun Katkılı Faz Değişken Malzemelerin Termal Özelliklerine Etkisi

Size Effect of Graphene Nanoparticles on the Thermal Properties of the Doped Phase Change Materials

Ümit Nazlı Temel^{1*}, Eyüp Erdiş²

Geliş / Received: 13/06/2019

Revize / Revised: 03/09/2019

Kabul / Accepted: 03/09/2019

Öz- Bu çalışmada, parafin tipi bir organik Faz Değişken Malzeme (FDM) içerisine katılan Grafen nanoparçacık boyutunun termal özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üç farklı boyuta sahip GNP nanoparçacıkların organik bir FDM içerisine %1, %3 ve %5 kütle bölüntülerinde katılanması suretiyle elde edilen GNP/FDM kompozitlerinin ısı iletkenlik, erime/katılaşma sıcaklıkları ve erime/katılaşma gizli ısıları ölçülmüştür. Termal özelliklerde elde edilen değişimler katılanmamış FDM verileri referans alınarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, düşük GNP kütle bölüntülerinde ısı iletkenlik iyileştirmesinin hem GNP nanoparçacık yüzey alanının hem de kalınlığının bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. Buna ilave olarak, daha kalın nanoparçacıkların yüksek FDM kütle bölüntülerinde daha etkin bir iletim ağı oluşturdukları belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca ısı iletkenlikte elde edilen iyileştirmelerin termal performansa yansımaları da belirlenmiştir. GNP nanoparçacık kalınlığındaki artışa bağlı olarak ısı iletkenlikteki iyileşmeler; 5% GNP(1-5nm)/ FDM, 5% GNP(6-8nm)/FDM ve 5% GNP(11-15nm)/FDM kompozitleri için sırasıyla %6.3, %107.5 ve %113.7 olarak elde edilmiştir. Bu ısı iletkenlik iyileştirmeleri, bir enerji depolama biriminde sırasıyla %5.5, %18.3 ve %20 civarında performans artışı sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler - FDM, Isıl İletkenlik, Boyut Etkisi, Grafen Nanoparçacık

Abstract- In this study, the size effects of the Graphene nanoparticles (GNP) doped into a paraffin type organic phase change material (PCM) on thermal properties were examined. The thermal conductivities, melting/solidification temperatures and melting/solidification latent heats of the GNP/PCM composites, which were obtained by incorporating GNP nanoparticles with three different sizes into an organic PCM in mass fractions of 1%, 3% and 5%, were measured. The changes obtained in thermal properties were determined by referring to the non-doped PCM data. The results obtained showed that in low PCM mass fractions, thermal conductivity enhancement was a function of both surface area and thickness of the GNP nanoparticles. In addition, it was determined that thicker nanoparticles formed a more efficient conduction network at high PCM fractions. The reflections of the enhancements obtained in thermal conductivity on thermal performance were also determined in the study. Enhancements in thermal conductivity depending on the increase in thickness of GNP were obtained as 6.3%, 107.5% and 113.7% for 5% GNP(1-5nm)/ PCM, 5% GNP(6-8nm)/PCM and 5% GNP(11-15nm)/PCM composites, respectively. These thermal conductivity enhancements resulted performance increase in the energy storage unit around 5.5%, 18.3% and 20% respectively.

Keywords- PCM, Thermal Conductivity, Size Effect, Graphene Nanoparticles

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: untemel@cumhuriyet.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-5053-5124>)

Department of Mechanical Engineering, Sivas Cumhuriyet University, Sivas, TURKEY

²İletişim: eyuperdis@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-6643-0121>)

Department of Energy Science and Technology, Sivas Cumhuriyet University, Sivas, TURKEY

I. INTRODUCTION

Phase change materials (PCMs) are energy storage materials that have a wide usage potential in engineering applications. Due to their high energy storage capability, they can be used in many engineering applications such as energy storage [1-3], active and passive cooling [4,5], and thermal protection of battery packs [6-8]. Paraffin based organic PCMs are the most preferred type of PCMs due to their advantages such as chemical-thermal stability, easy and economical attainability. However, the most important known drawback of this type of PCMs is that their thermal conductivity is low. Low thermal conductivity is directly associated with the speeds of energy storage/release of organic PCMs and it is the most important obstacle in their efficient use in practice.

The enhancement in thermal conductivity of PCMs for the more efficient usage in practice has been a point of interest for researchers in recent years. For this purpose, methods such as adding fins with high thermal conductivity in PCMs [9,10] or impregnating PCMs into the pores of metal foams with high thermal conductivity [11,12] were applied in prior studies conducted in the literature. Although these methods increase thermal conductivity significantly, they cause certain disadvantages such as limitation of the amount of PCM that can be used, increase in system weight/volume, low stability and crystallization. For increasing the thermal conductivities of PCMs, methods including adding nanoparticles into PCMs began to be used in recent years in order to overcome these negativities. The enhancements up to 26% in the thermal conductivities of metal/metal oxide nanoparticles doped PCMs [13,14] were not seen as sufficient. In their study in which they evaluated the effects of various types of nanoparticles on the thermal conductivity of PCMs, Temel and Çiftci [15] determined that carbon-based nanoparticles performed better compared to metal/metal oxide nanoparticles.

Carbon-based nanoparticles have low density and high thermal conductivity and they can be synthesized in the shape of the tube (MWCNTs), fiber (CNF) and plate (GNP). When the enhancements provided in the thermal conductivities of carbon-based nanoparticle doped PCMs in the literature are examined, it was seen that improvements of; i) between 24%-51.6% in the thermal conductivities of the MWCNT doped PCMs [16,17], ii) between 15%-44% in the thermal conductivities of the CNF doped PCMs, and iii) between 200%-400% in the GNP doped PCMs were provided [18,19]. In conclusion, it is clear that plate-formed carbon nanoparticles enhance the thermal conductivities of PCMs better. Although the carbon-based nanoparticles of different forms have the same bulk thermal conductivity, the superiority of GNP nanoparticles in enhancing PCM thermal conductivity can be explained as follows. The fact that the GNP nanoparticles are in the form of plates causes lower thermal resistance in the GNP/ PCM interface and a more suitable network structure for phonon scattering [20].

As can be seen from the studies conducted in the literature, the studies on the thermal enhancement of PCMs through adding carbon-based nanoparticles are mainly focused on nanoparticle shape and method difference. However, it is seen that no studies were carried on the size effect of GNP nanoparticle on thermal properties. Therefore, this study was focused to investigate the effects of different size properties for the same type of GNP nanoparticles on thermal properties. In the study, the reflections of the thermal conductivity enhancements of the obtained composites on performance were also determined with tests conducted in an energy storage unit.

II. MATERIAL AND METHOD

In the study, a paraffin-based organic phase change material (A82) with a melting peak temperature of 82 °C, commercially obtained from the company PCM Product (United Kingdom), was used as the energy storage material. The latent heat, density and specific heat of A82 is around 170 J/g, 800 kg/m³ and 2.21 kJ/kgK respectively and its maximum operating temperature is about 250 °C. In order to enhance the thermal conductivity, Graphene nanoplatelet (GNP), which has different size properties, obtained from the company Skyspring Nanomaterials (USA) was used as the nano-filling material. The physical properties of the GNP nano-filling materials used in the study are given in Table 1.

Table 1. Physical Properties of GNP

	Nano-Filling Materials			
	Shape	Thickness (nm)	Surface Area (m ² /g)	Purity (%)
GNP (1-5 nm)	Plate	1-5	750	99.5
GNP (6-8 nm)	Plate	6-8	120-150	99.5
GNP (11-15 nm)	Plate	11-15	50-80	99.5

The GNP/A82 composites were prepared using a method that consists of melting and mixing. Firstly, a certain amount of solid A82 placed inside a glass container was heated on the heating plate until completely liquefied. Then the amount of GNP to provide the mass fractions of 1%, 3% and 5% was added into the molten A82. The liquid composite was mixed for 30 minutes with an ultrasonic mixing device of 750 W (Sonics & Materials INC, USA) as shown in Figure 2a to ensure the homogeneous distribution of the GNP nanoparticles inside the molten A82.

The dispersion capability of the nanoparticles within the A82 matrix was given by using the SEM (Tescan Mira 3 XMU, Czechia) images of the composite that doped with different sizes of GNP nanoparticles at 5% was given in Fig. 1. For the better visibility of the GNP network within the A82, only the SEM images of the composites having highest GNP mass fraction (%5) were given. It can be seen from Figure 1 that the lower size of nanoparticles (GNP 1-5nm) was made the agglomeration more favourable due to their sensitivity to fluid surface charges. It can be said that the possible network can not be occurred for the higher thermal conductivity, instead the over agglomeration acts negatively on it. On the other hand, it was observed that higher thickness nanoparticles (GNP 6-8 nm and GNP 11-15 nm) were found to be more uniformly dispersed within the A82. In these cases, it can be said that the surface charges are suitable for dispersion within the A82, therefore the agglomeration remains low. As a result, it can be said that an effective network is formed that will provide higher thermal conductivity enhancement.

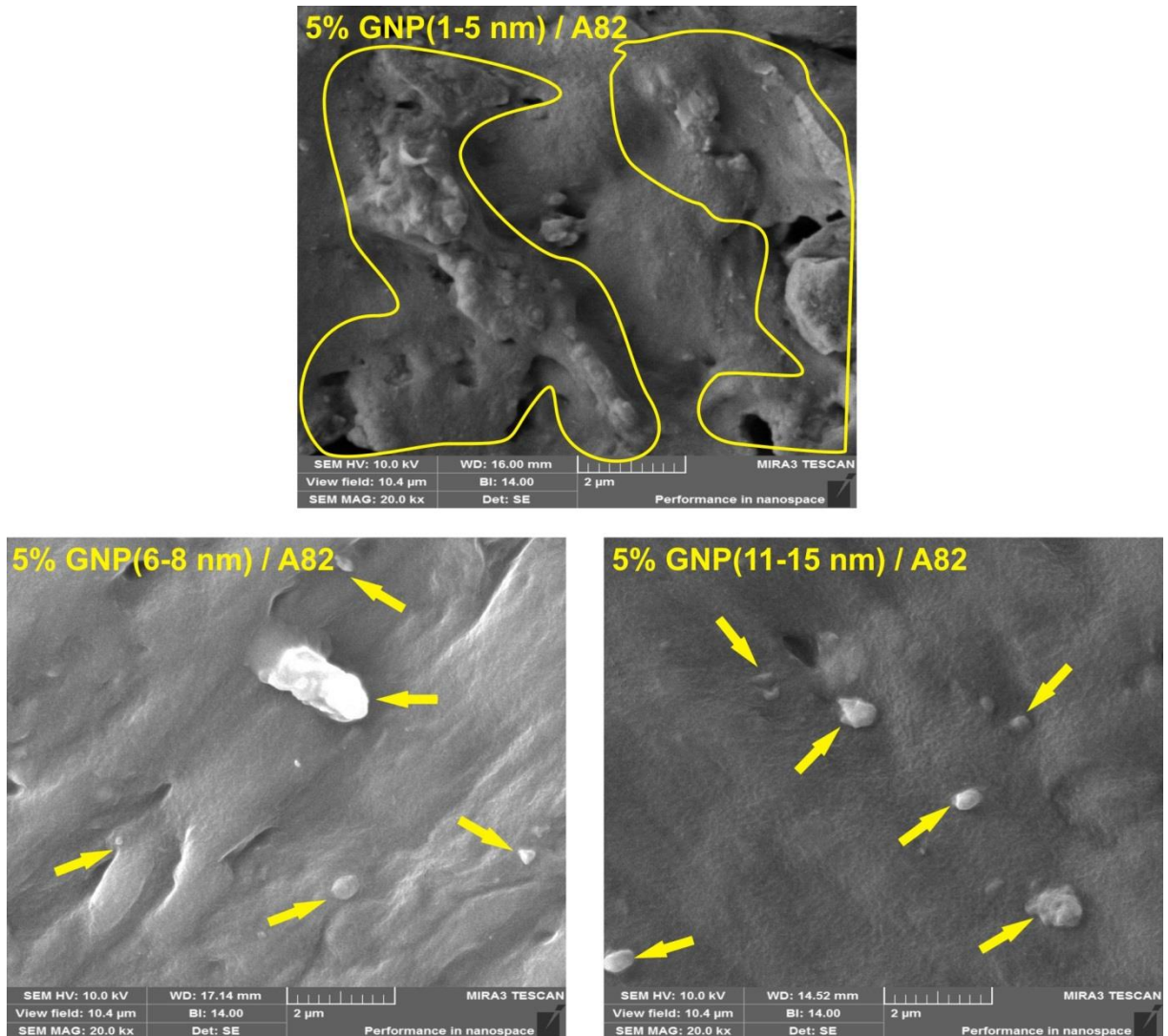


Figure 1. The SEM images of GNP/A82 composites

The thermal conductivities of the obtained homogeneous mixtures were measured with the KD2 Pro device (Decagon Devices Inc., USA), which operates in accordance with the principle of the transient linear heat

source. The KD2 Pro device consists of a microcontroller and a needle. The needle operates both as the heater and the temperature sensor and it determines the temperature change during the current throughout the heater in a time period. The thermal conductivity coefficient is determined as a result of the analysis of the measured temperatures for the same time period. The solid phase measurements were conducted with the TR1 sensor (D=2.4mm, L=100mm) and the liquid phase measurements were conducted with the KS1 sensor (D=1.3mm, L=60mm). The measurement samples suitable to the KD2 Pro device need to be prepared in order to be able to measure the solid and liquid thermal conductivities of both the PCM and the GNP/A82 composites. The solid phase thermal conductivity measurement samples were prepared by pouring the obtained molten mixtures into a specially designed mold (Figure 2c) and solidifying them in room temperature (Figure 2d). As shown in Figure 2b, the solid phase sample mold consists of an acrylic cylinder with a diameter of 30 mm, a length of 120 mm and a pin in the middle with a diameter of 2.4 mm and a length of 100 mm. Therefore, the solid phase samples were obtained to allow sensor input in their axis. The liquid phase samples were carried out by placing the molten mixtures into a bottle with a diameter of 22 mm and a height of 75mm. Thermal conductivity measurements in different temperatures were conducted inside an air conditioner unit, each sample was measured at least five times and the mean values were given as the result. The measurement accuracy of the device in the solid phase is $\pm 10\%$ for the range of 0.2-4 W/mK and ± 0.02 W/mK for the range of 0.1-0.2 W/mK. The liquid phase accuracy of the device is ± 0.01 W/mK for 0.02-0.2 W/mK range.

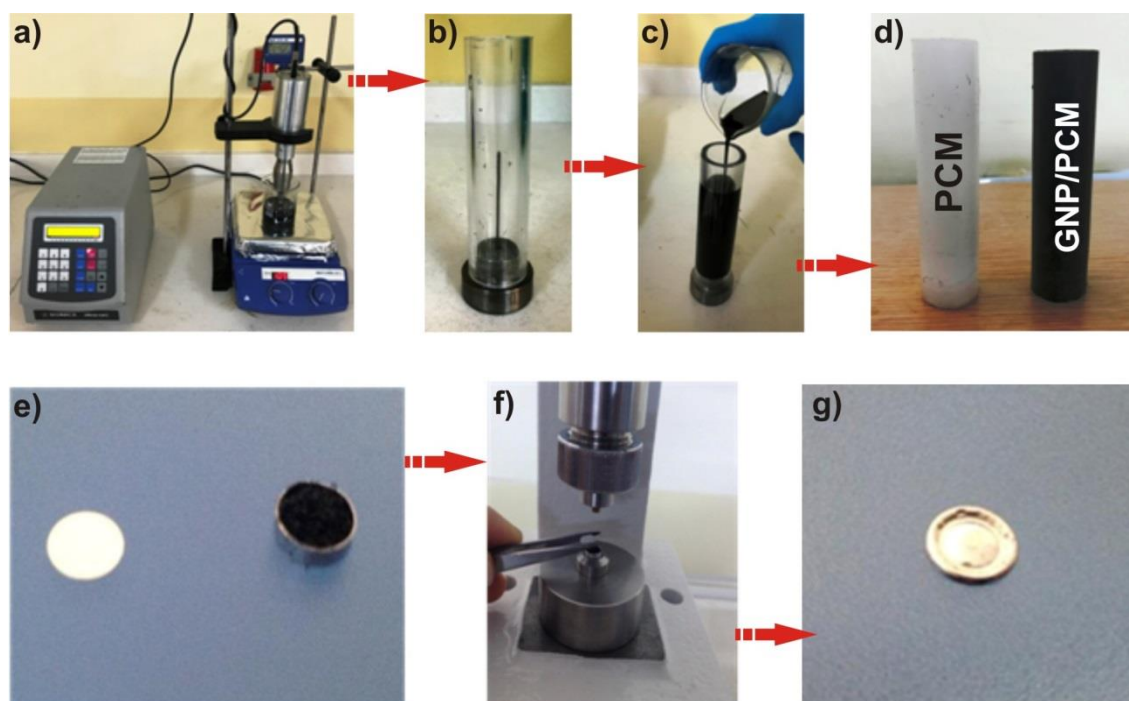


Figure 2. The preparation of the thermal conductivity and the DSC samples

The melting/solidification temperatures and the latent heats of the A82 or GNP/A82 composites were measured through the Differential Scanning Calorimetry (DSC) (DSC-60 Shimadzu Corporation, Japan) device. In order to prepare the DSC measurement samples, the dust particles extracted from the composites were weighed as about 5 mg using an electronic scale with a precision of 0.01 mg (Shimadzu Corporation, Japan). The DSC samples were prepared as a result of placing the weighed composite particles inside an aluminium container that is suitable to the device (Figure 2e) and pressing them together with the cover (Figure 2f) (Figure 2g). The DSC measurements were conducted within a temperature range of 20 °C-120 °C at a heating/cooling rate of 2 °C/min. The measurements were conducted at least three times for each composite and the mean values were given as the result. The calorimetric precision and the temperature accuracy of the DSC device are $\pm 1\%$ and ± 0.10 °C.

The thermal performance measurements were carried out using the experimental setup shown in Figure 3. This setup consists of an energy storage unit, DC power supply, data acquisition device, computer, thermocouples and an air conditioner unit. The energy storage unit is an aluminium container with a diameter of 50 mm and a height of 100 mm, and an electrical resistance was placed to its cylinder axis as the heating supply.

The thermal performance of the A82 or GNP/A82 composites to be measured was poured into the energy storage unit in a liquid state and allowed to solidify for wrapping the electrical resistance. The electric resistance was operated through a DC power supply to dissipate 6W of heat. Thermal performance measurements were performed by measuring the thermal responses (temperatures) during the dissipation of heat released from the resistance in the energy storage unit along the A82 or GNP/A82. As shown in Figure 3, the thermal response measurements were conducted using the J-type thermocouples connected at half height to the outer surface of the resistance and the inner wall surface of the aluminium container. The temperature data were gathered in 30 second intervals through a data acquisition device and transferred to the computer. The energy storage unit was placed inside an air conditioner unit set at 20 °C in order to ensure that all performance measurements are conducted under the same conditions.

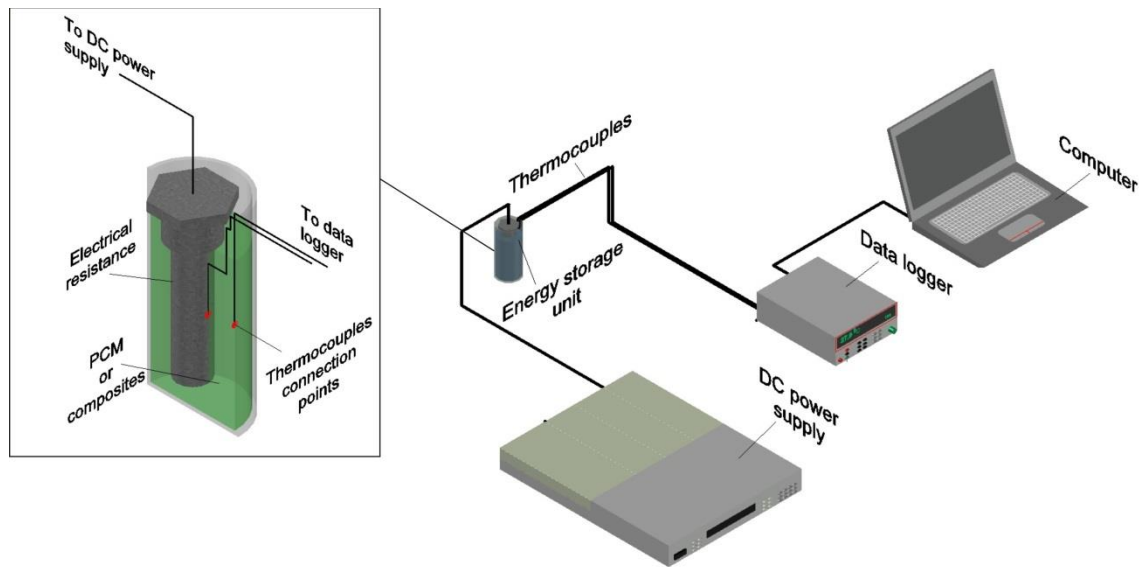


Figure 3. Experimental setup for thermal performance tests

III. RESULT AND DISCUSSION

Both the temperature dependent variation and percentage enhancement in thermal conductivity of the A82 composites which were doped with GNP in three different sizes (1-5nm, 6-8nm and 11-15nm) for the mass fractions of 1%, 3% and 5% were given in Figure 4. The measurements at 80 °C could not be carried out as they coincided with the transition from solid to liquid. The following conclusions were deduced from the examination of Figure 4 at first sight. It was determined that both A82 and all composites obtained exhibited a decreasing trend in the solid phase state where the measurement temperature was less than 60 °C. In addition, it was seen that the decreasing trend of thermal conductivity becomes more apparent based on the increase of the GNP mass fraction. The thermal conductivities of the A82 and GNP/A82 composites, which show decrease based on temperature, interestingly exhibit an unstable behaviour by slightly increasing at points close to the melting temperature (70 °C). Similar results were observed in the MWCNTs composites, which were doped into a different organic PCM [21][16]. Thermal conductivities remain stable after a sharp decrease with the transition to liquid phase above 80 °C. This situation is related to the conversion of more regular solid structure into irregular liquid structure.

It was seen from Figure 4 that the GNP nanoparticles with different thicknesses and surface areas caused different thermal enhancements on the thermal conductivities of the GNP/A82 composites. No apparent enhancement was observed in the thermal conductivity of the organic phase change material that was doped with the GNP with the largest surface area (750 m²/g) and a thickness of 1-5 nm. On the contrary, deteriorations of up to 8% were detected in the thermal conductivities of the composites doped with 1% GNP (1-5nm). It can be said that these deteriorations occurred due to the over agglomeration or thermal resistance in the GNP-GNP and GNP-PCM interfaces. Thermal conduction in solid composites occurs through phonon transfer based on the lattice size of nano-materials and vibration frequency. It is clear that the GNP (1-5nm) thickness being low has a negative effect on phonon transfer. It can be said that in the case of a GNP (1-5nm) with a low thickness being doped into PCM in low mass fractions, thermal conductivity is low due to the fact that an efficient GNP network is not formed.

However, it is seen that thermal resistance deterioration began to be tolerated with the formation of the related conduction network based on increase in the GNP (1-5nm) mass fraction. This is also understood in the overlap of the thermal conductivity values of A82 and 3% GNP (1-5nm) / A82 composite. In the thermal conductivity of the A82 doped with 5% GNP (1-5nm), an average enhancement of 6.3% and 2.2% were provided for the solid phase and liquid phase respectively.

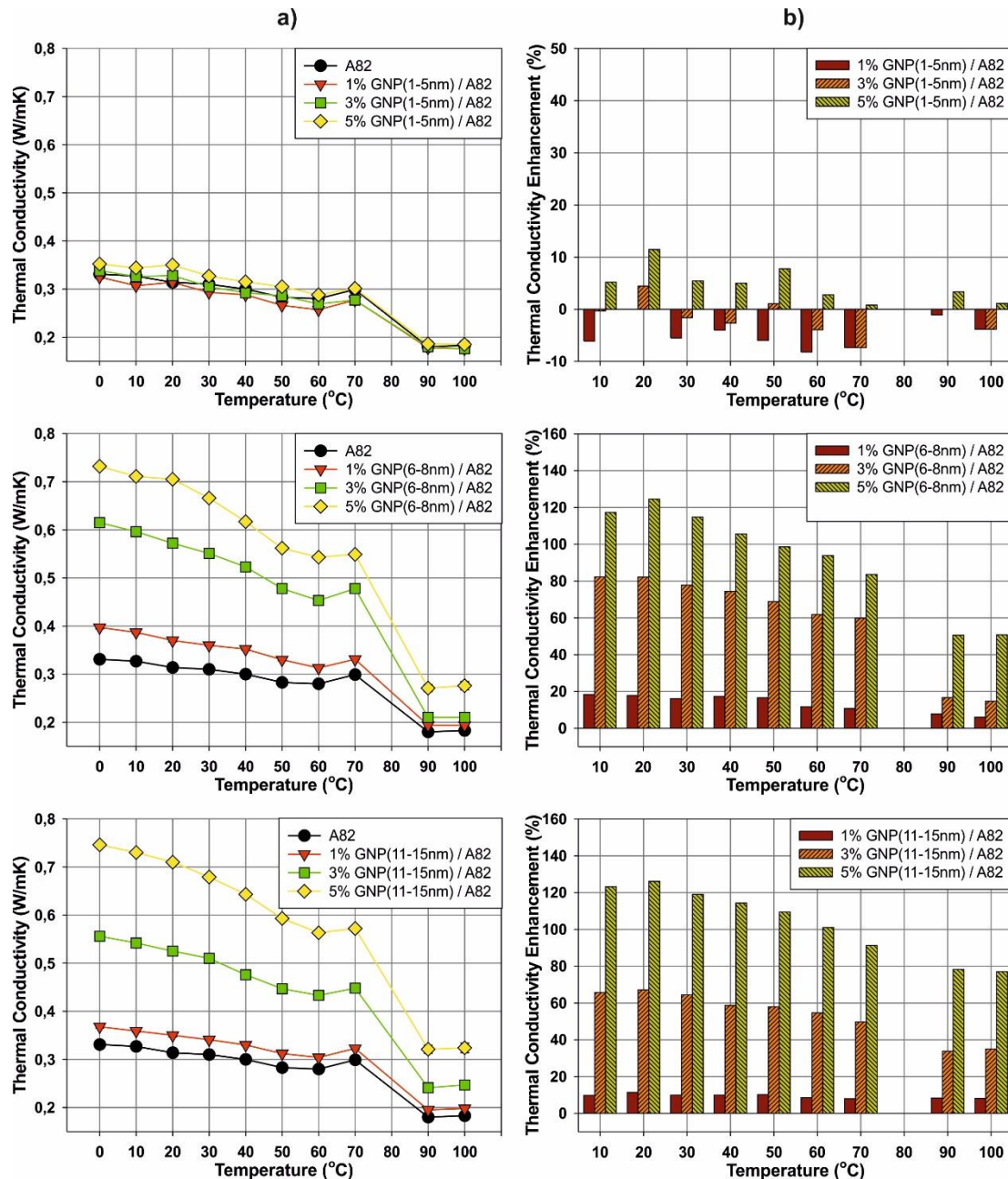


Figure 4. The effect of GNP size on thermal conductivity, a) thermal conductivity values, b) related enhancements in thermal conductivities

It was seen that GNP thickness increasing has a significant positive effect on the thermal conductivity enhancement although it decreases the nanoparticle surface area. On the other hand, it can be said that the thermal conductivity enhancement for the GNP/A82 composites at low mass fractions (1% and 3%) is a function of both GNP thickness and the surface area. In other words, while nanoparticle thickness increasing enhances the thermal conductivity, the surface area decreasing based on the increase in thickness has a negative effect on the thermal conductivity. For example, the average thermal conductivity enhancement of A82 doped with 1% GNP (6-8nm) having a thickness of 6-8 nm and a surface area of 120-150 m²/g is 16.1% for the solid phase. On the other hand, the average thermal conductivity enhancement of A82 doped with 1% GNP (11-15nm) having a thickness of 11-

15nm and a surface area of 50-80 m²/g is 9.9% for the solid phase. This situation is related to the fact that GNP (11-15nm) nanoparticles have a lower surface area compared to GNP (6-8nm) nanoparticles. Similar results are valid for the case of 3% GNP/A82 composites. Such that, average values of the solid phase thermal conductivity enhancements achieved for the 3% GNP (6-8nm)/A82 and 3% GNP (11-15nm)/A82 composites are 74.1% and 60.8% respectively. In summary, it can be said that the thermal conductivity enhancements in low mass fractions (1% and 3%) is a result of the optimization between GNP nanoparticle thickness and surface area. This situation is related to the fact that GNP (11-15nm), which has a lower surface area compared to GNP (6-8nm), causes higher thermal resistance in the GNP-PCM network. However, as the GNP (11-15nm) mass fraction is further increased, the negative thermal resistance effect was tolerated due to formation of more efficient conduction network by the nanoparticles with high thickness. In parallel with this result, the average solid phase thermal conductivity enhancements achieved for the 5% GNP (6-8nm)/A82 and 5% GNP (11-15nm)/A82 composites were determined as 107.5% and 113.7% respectively.

It can be said that, contrary to the solid phase thermal conductivities, the thermal conductivity enhancements in the liquid phase are independent of the GNP surface area but change in proportion with GNP thickness. In other words, the best thermal conductivity enhancements for the liquid A82 composites doped with GNPs in three different thicknesses were obtained by means of the addition of GNP (11-15nm). Such that, enhancements of 2.2%, 50.7% and 77.7% were achieved in the liquid phase average thermal conductivities of the A82 doped with 5% GNP (1-5nm), 5% GNP (6-8nm) and 5% GNP (11-15nm) respectively. Similar results are valid for the A82 composites doped with GNP in low mass fractions.

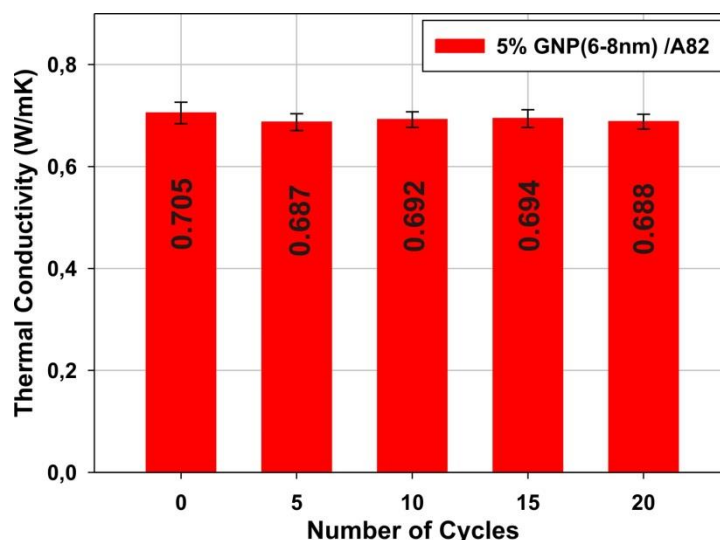


Figure 5. The thermal stability of the GNP/A82 composite

The sustainability or the stabilities of the thermal properties of GNP/A82 composites are an important issue. The reliable use of the composites in practice depends on the ability to maintain their thermal stability over a long term. The thermal stability tests were conducted by measuring the thermal conductivities of the 5% GNP (6-8nm)/A82 composite at the end of the melting/solidification cycles at an ambient temperature of 20 °C. As can be seen from Figure 5, the variation in thermal conductivity throughout 20 heating/cooling cycles was less than 2.5%. This result is an indicator of the GNP (6-8nm)/A82 composite is thermally stable and thus that GNP nanoparticles maintain their homogeneous distribution within A82.

The effects of different sizes of GNP nanoparticles on melting/solidification temperatures and latent heats were given in Figure 6. It was determined that all of the thermogram curves given on the left side of Figure 6 exhibited similar behaviour. For example, it was seen that the endotherm curves related to melting occurs almost at the same temperature range and is independent from the GNP mass fraction and size. Similar results were seen for the exotherm curves related to solidification process. Quantitative DSC data regarding the melting and solidification phase change were obtained by analyzing the endotherm and exotherm curves and given on the right side of Figure 6. The melting peak temperature (T_{mp}) and solidification peak temperature (T_{sp}) for A82 were measured as 82.4 °C and 80.5 °C respectively and they were shown as a horizontal line in Figure 6b. The difference between T_{mp} and T_{sp} is known as the supercooling effect and the supercooling degree for A82 is 1.9 °C. It was seen

that the change is less than 1 °C in the melting/solidification temperatures of the GNP/A82 composites doped with the GNP nanoparticle in different fractions and in different sizes. In this case, it can be said that the GNP mass fraction and/or GNP size has no effect on the melting/solidification temperatures.

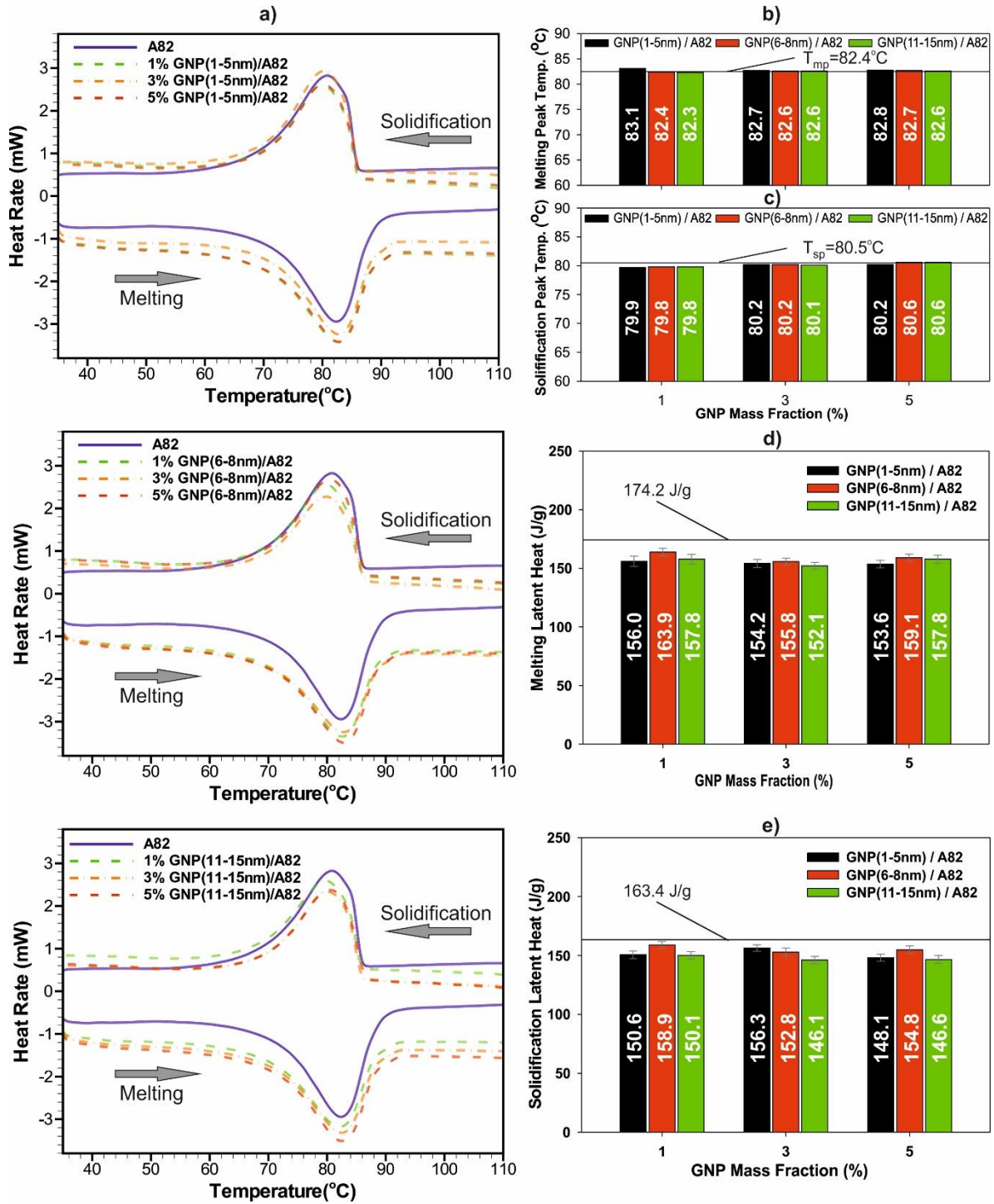


Figure 6. GNP size effect on DSC properties, a) DSC curves, b) Melting peak temperatures, c) Solidification peak temperatures, d) Melting latent heats, e) Solidification latent heats

Contrary to the melting/solidification temperatures of the GNP/A82 composites, the situation is different for their latent heats. Essentially the areas under the peaks curves of the endotherm and exotherm are related to the latent heat of melting and solidification respectively. The decreasing trend of the endotherm and exotherm peaks of the A82 composites, doped with in different size and mass fractions of GNP, is an indicator of decrease in their

melting/solidification latent heats. Theoretically, this is expected situation in adding the GNP nanoparticles with no energy storage capability into the A82. Essentially, their composite latent heat being decreased is related to the active A82 amount being decreased and the A82 being absorbed by GNP. The measured quantitative data of the melting/solidification latent heats were given in Figure 6. Primarily, it can be said that the melting and solidification latent heats of A82 are 174.2 J/g and 163.4 J/g respectively. The lower solidification latent heat compared to the melting latent heat is due to incomplete crystallization during solidification [22]. It was determined that the melting and solidification latent heats showed sharp decreases of up to 10.4% and 8.1% respectively in the case of GNP being doped into A82 in 1% mass fraction. In addition, it was determined that the GNP mass fraction being increased further did not affect the deterioration in latent heats significantly. Such that, the maximum deteriorations observed in the melting and solidification latent heats of the GNP/A82 composites were measured as 14.5% and 10.5% respectively compared to the melting and solidification latent heats of A82. In addition, no conclusion could be drawn about the size effect of GNP on the deteriorations of the melting and solidification latent heats.

The thermal performance tests of the GNP/A82 composites doped with GNP nanoparticles with different sizes were conducted by measuring their thermal responses (temperatures) from two different points. In Figure 7, time dependent variation of the temperature on the resistance was given for the composites A82, 5% GNP (1-5nm)/A82, 5% GNP (6-8nm)/A82 and 5% GNP (11-15nm)/A82. It is seen that initially, the temperature on the resistance is increased rapidly up to 50 °C. This situation is related to the fact that the sensible energy storage capacities of A82 and all other composites obtained are low. In this case, the temperature difference with the outer far field created by the increase of temperature on the resistance accelerates the heat transfer from the heat source to the outer region. Due to the aforementioned heat transfer, temperature increase on the resistance begins to decelerate from 50 °C. When the phase change begins about at 70 °C, the increase in temperature is distinctly limited due to the fact that A82 begins to store the heat generated by the resistance as latent energy. It can be said that the limitation in temperature increase is proportional to the enhancements achieved in the thermal conductivity of the GNP/A82 composite. This situation is related to the more effective dissipation of the heat generated by the resistance due to increased thermal conductivity. Thus, the temperature increase on the heat source remains lower.

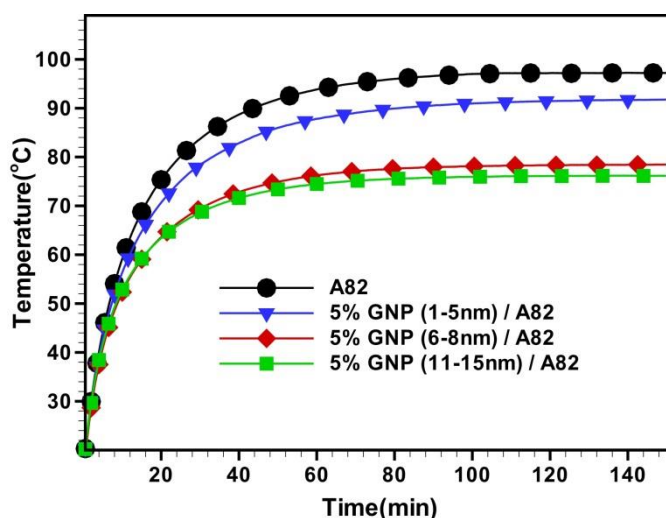


Figure 7. Thermal responses of heat source in using GNP/A82

In the case of the resistance wrapped with A82 being operated for 150 minutes, the average temperature on the resistance was measured as 88.7 °C. It was determined that the average temperature on the resistance decreased to 83.8 °C in the use of 5% GNP (1-5nm)/A82 composite. In that case thermal performance reflections were calculated according to the following equation.

$$\% \text{ performance} = \frac{T_{A82} - T_{com}}{T_{A82}} \times 100 \quad (1)$$

where;

T_{A82} : average temperature in using A82,

T_{com} : average temperature in using composite

It is clear that average of 6.3% enhancement in thermal conductivity is reflected to the thermal performance as 5.5% for the 5% GNP (1-5nm) / A82 composite. Similarly, in the performance tests conducted using 5% GNP (6-8nm)/A82 and 5% GNP (11-15)/A82, it was determined that the average temperatures on the resistance were 72.5 °C and 71.0 °C respectively. In parallel with the average enhancement of 107.5% achieved in thermal conductivity for the 5% GNP (6-8nm)/A82 composite, an enhancement of 18.3% was achieved in thermal performance. The best enhancement in thermal performance was achieved for the 5% GNP (11-15nm)/A82 composite. The thermal performance reflection of the 113.7% average enhancement achieved in thermal conductivity for the 5% GNP (11-15nm)/A82 composite was determined as 19.9%. It can be said that the reflection of the low thermal conductivity enhancements on performance is almost one to one. On the other hand, it is seen that the effect of the reflection to performance slows down significantly as the thermal conductivity enhancement increases.

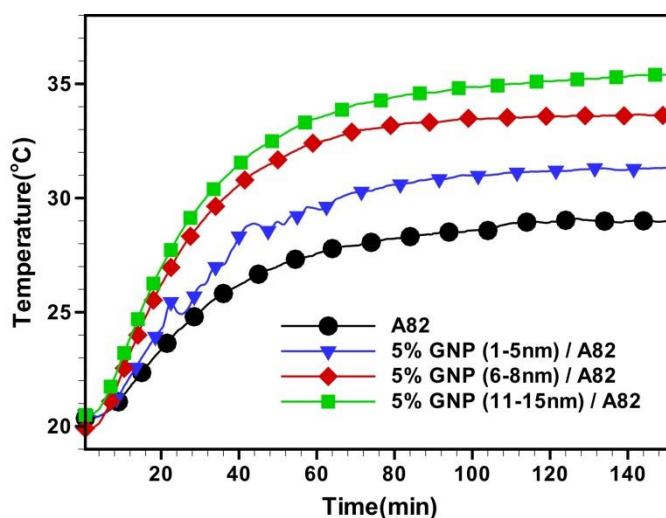


Figure 8. Thermal responses of container wall in using GNP/A82

Figure 8 shows the variation of temperature on the wall of the aluminium container over time for the composites A82, 5% GNP(1-5nm)/A82, 5% GNP(6-8nm)/A82 and 5% GNP(11-15nm)/A82. The average temperature on the wall for A82 was measured as 26.9 °C. Contrary to the thermal response on the resistance, the temperature on the wall should be expected to increase in parallel with the increase in thermal conductivity. Because the heat generated from the resistance reach to the wall faster based on the thermal conductivity being increased. The average temperatures on the container wall were measured as 28.9 °C, 31.1 °C, 32.3 °C respectively for the composites 5% GNP (1-5nm)/A82, 5% GNP (6-8nm)/A82 and 5% GNP (11-15 nm)/A82. The enhancements achieved in thermal performance compared to A82 were measured as 7.3%, 15.6% and 20% using the data of thermal response on the wall for the composites 5% GNP (1-5nm)/A82, 5% GNP (6-8nm)/A82 and 5% GNP (11-15nm)/A82 respectively. These results are compatible to the thermal performance enhancements measured over the resistance.

IV. CONCLUSIONS

In this study, the effect of GNP size on thermal properties such as thermal conductivity, melting/solidification temperatures and latent heat was examined. Also, the thermal performance reflections of the obtained thermal conductivity enhancements were determined.

At a low mass fraction of GNP, it was determined that the solid phase thermal conductivity enhancements were the functions of GNP nanoparticle thickness and the surface area. The best thermal conductivity enhancements in low mass fractions (1% and 3%) were obtained for GNP (6-8nm). The thermal conductivity enhancements of 1% GNP (6-8nm)/A82 and 3% GNP (6-8nm) /A82 composites were measured as 16.1% and 74.1% respectively. On the other hand, in the case of 5% GNP doped composites, the best thermal conductivity improvement was determined as 113.7% for the GNP (11-15nm) with the highest thickness. Similarly, it was determined that GNP (11-15nm) showed better results in the enhancement of liquid phase thermal conductivities

at all mass fractions. Regardless of the size, the doped GNP nanoparticles had no significant effect on melting/solidification temperatures, however, deteriorations of up to 14.5% and 10.5% were observed in the melting/solidification latent heats. It was determined that the rate of enhancement in thermal performance slowed down compared to the enhancement achieved in thermal conductivity. The reflection of the thermal conductivity enhancement of 113.7% achieved for the %5 GNP (11-15nm) composite to thermal performance was calculated as around 20%.

REFERENCES

- [1] Liu, L., Su, D., Tang, Y., & Fang, G. (2016). Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 305–317. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.057>
- [2] Hadiya, J. P., & Shukla, A. K. N. (2016). Experimental thermal behavior response of paraffin wax as storage unit. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(3), 1511–1518. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5276-2>
- [3] Lorwanishpaisarn, N., Kasemsiri, P., Posi, P., & Chindaprasirt, P. (2017). Characterization of paraffin/ultrasonic-treated diatomite for use as phase change material in thermal energy storage of buildings. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128(3), 1293–1303. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6024-3>
- [4] Zhou, D., Zhao, C. Y., & Tian, Y. (2012). Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Applied Energy*, 92, 593–605. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.025>
- [5] Yuan, Y., Li, T., Zhang, N., Cao, X., & Yang, X. (2016). Investigation on thermal properties of capric–palmitic–stearic acid/activated carbon composite phase change materials for high-temperature cooling application. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124, 881–888. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5173-0>
- [6] Hallaj, S. Al, & Selman, J. R. (2000). A Novel Thermal Management System for Electric Vehicle Batteries Using Phase-Change Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 3231–3236. <https://doi.org/10.1149/1.1393888>
- [7] Khateeb, S. A., Farid, M. M., Selman, J. R., & Al-Hallaj, S. (2004). Design and simulation of a lithium-ion battery with a phase change material thermal management system for an electric scooter. *Journal of Power Sources*, 128, 292–307. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.070>
- [8] Hémerly, C. V., Pra, F., Robin, J. F., & Marty, P. (2014). Experimental performances of a battery thermal management system using a phase change material. *Journal of Power Sources*, 270, 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.147>
- [9] Stritih, U. (2004). An experimental study of enhanced heat transfer in rectangular PCM thermal storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 2841–2847. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.02.001>
- [10] Agyenim, F., Eames, P., & Smyth, M. (2009). A comparison of heat transfer enhancement in a medium temperature thermal energy storage heat exchanger using fins. *Solar Energy*, 83, 1509–1520. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.04.007>
- [11] Xiao, M., Feng, B., & Gong, K. (2002). Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity. *Energy Conversion and Management*, 43, 103–108. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00010-3](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00010-3)
- [12] Yang, J., Yang, L., Xu, C., & Du, X. (2016). Experimental study on enhancement of thermal energy storage with phase-change material. *Applied Energy*, 169, 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.028>
- [13] Wang, J. F., Xie, H. Q., Li, Y., & Xin, Z. (2010). PW based phase change nanocomposites containing gamma-Al₂O₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102, 709–713. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0850-5>

- [14] Ho, C. J., & Gao, J. Y. (2009). Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36, 467-470. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.01.015>
- [15] Temel, Ü. N., & Çiftçi, B.Y. (2018). Determination of Thermal Properties of A82 Organic Phase Change Material Embedded with Different Type Nanoparticles. *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 38, 75-85.
- [16] Wang, J., Xie, H., Xin, Z., & Li, Y. (2010). Increasing the thermal conductivity of palmitic acid by the addition of carbon nanotubes. *Carbon*, 48, 3979-3986. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.044>
- [17] Yu, Z. T., Fang, X., Fan, L. W., Wang, X., Xiao, Y. Q., Zeng, Y., ... Cen, K. F. (2013). Increased thermal conductivity of liquid paraffin-based suspensions in the presence of carbon nano-additives of various sizes and shapes. *Carbon*, 53, 277-285. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.059>
- [18] Fan, L. W., Fang, X., Wang, X., Zeng, Y., Xiao, Y. Q., Yu, Z. T., ... Cen, K. F. (2013). Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials. *Applied Energy*, 110, 163-172. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.043>
- [19] Cui, Y., Liu, C., Hu, S., & Yu, X. (2011). The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 51, 365-372. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.021>
- [20] Shi, J. N., Ger, M. Der, Liu, Y. M., Fan, Y. C., Wen, N. T., Lin, C. K., & Pu, N. W. (2013). Improving the thermal conductivity and shape-stabilization of phase change materials using nanographite additives. *Carbon*, 51, 365-372. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.068>
- [21] Wang, J., Xie, H., & Xin, Z. (2009). Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes. *Thermochimica Acta*, 488, 39-42. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.01.022>
- [22] Wang, J., Xie, H., Xin, Z., Li, Y., & Chen, L. (2010). Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers. *Solar Energy*, 84, 339-344. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.12.004>

Araştırma Makalesi / Research Article

Atık Yumurta Kabuğu Katkısının Polyester Kompozit Malzeme Üretimine Etkisi

Influence of the Waste Eggshell Addition to Production of the Polyester Composite Material

Alev Akpınar Borazan^{1*}, Duygu Kuru², Süleyman Sert³

Geliş / Received: 25/06/2019

Revize / Revised: 23/08/2019

Kabul / Accepted: 28/08/2019

Özet- Bu çalışmada, atık yumurta kabuğundan hazırlanan katkı ile güçlendirilmiş polyester esaslı kompozit malzeme üretilmiştir. Atık yumurta kabukları yerel bir yemek firmasından alınarak temizlenip, kurutulup öğütülmüş ve ardından elenmiştir. Polyestere farklı oranlarda yumurta kabuğu takviye oranı (12,5; 10,0; 7,5; 5,0; 2,5 % hacimce), partikül boyutu ($0 > 0,500\mu$, $0,500\mu > 0 > 0,250\mu$, $0,250\mu > 0 > 0,125\mu$, $0,125\mu > 0 > 0,090\mu$, $0,090\mu > 0$) ve kalsinasyon sıcaklığı (800 °C, 900 °C ve 1000 °C) uygulamalarının etkisi denenmiştir. Bu amaçla kompozit malzemeye üç nokta eğme, sertlik, su emme, gözeneklilik gibi testler uygulanmış ve son olarak SEM uygulamasıyla kompozitlere mikro yapı analizi yapılmıştır. XRD analizi ile kalsinasyondan sonra yumurta kabuğunun kristal yapısındaki değişimler ortaya konmuştur. Partikül boyutu $0 < 90\mu$ 'dan küçük ve kompozit karışımında %12,5 oranında yumurta kabuğu katılması en iyi fiziksel ve mekanik özellikleri vermiştir. Kalsinasyon uygulamasında kalsinasyon sıcaklık artışı birçok fiziksel ve mekanik özelliği olumsuz etkilemiştir. Elde edilen test sonuçlarına göre yumurta kabuğunun kompozit malzeme üretiminde kullanımının uygun olacağı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- Atık Yumurta Kabuğu, Polyester Kompozit, Kalsinasyon, Geri Dönüşüm

Abstract- In this study, polyester based composite material reinforced with additive prepared from waste eggshell was produced. The waste eggshells were supplied from a local catering company, cleaned, dried and ground and then sieved. Egg shell reinforcement ratio (12.5; 10.0; 7.5; 5.0; 2.5% by volume), particle size ($0 > 0.500\mu$, $0.500\mu > 0 > 0.250\mu$, $0.250\mu > 0 > 0.125\mu$, $0.125\mu > 0 > 0.090\mu$, $0.090\mu > 0$) and calcination temperature (800 °C, 900 °C and 1000 °C) were tested. For this purpose, three-point bending, hardness, water absorption, porosity tests were applied to the composite material and finally microstructure analysis was carried out with SEM application. XRD analysis revealed changes in the crystal structure of the eggshell after calcination. The addition of 12.5% eggshell in the composite mixture with particle size less than 90μ gave the best physical and mechanical properties. Increasing of calcination temperature has adversely affected many physical and mechanical properties. According to the test results, it was determined that the eggshell would be suitable for the production of composite materials.

Keywords- Waste Eggshell, Polyester Composite, Calcination, Recycles

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: alev.akpinar@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-3815-2101>)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Gülümbe Kampüsü, BİLECİK

²İletişim: duygu.gokdai@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9727-5785>)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Gülümbe Kampüsü, BİLECİK

³İletişim: suleyman.sert1995@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-8653-6572>)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Gülümbe Kampüsü, BİLECİK

I. GİRİŞ

Gıda Sanayinde ve/veya tarımsal üretim sonrasında açığa çıkan gıda atıklarının bir kısmı imha edilirken bir kısmı da farklı teknolojiler kullanılarak ekonomik değeri daha düşük hayvan yemi, gübre vb. ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde gıdaların işlenmesi sırasında ortaya çıkan gıda atıklarının yeniden değerlendirilmesine, çevre kirliliğinin önlenmesine katkı sağlayabilecek ve ülke ekonomisini güçlendirecek biçimde katma değer kazandırılmış yeni ürünlerin veya ikame etmesi planlanan ürünlerle rekabet edebilir yönde yeni ürünlerin imal edilmesi çalışmaları yapılmaktadır.

Türkiye İstatistik Kurumunun 2002-2018 yılları arasındaki kanatlı hayvan verilerine göre yumurta üretimi her yıl artarak 2018 yılında 20 milyon adete ulaşmıştır. Bahsi geçen 16 yıllık sürekli artış süreci, artan nüfus oranına bağlı olarak ortaya çıkan arz ve talepteki artışın önemli bir göstergesidir. Yapılan araştırmalara göre tavuk yumurtası kabuğu, çevre kirliliğine yol açan tehlikeli atıklardan biri olsa da özellikle yumurta ve yumurta ürünleri endüstrisinin iyi gelişmiş olduğu ülkelerde listelenmiş bir tarımsal yan ürün olarak belirlenmiştir. Tavuk yumurtası kabukları, restoranlarda, gıda endüstrilerinde (özellikle hazır yemek üretim şirketlerinde), evlerde atık ürünler olarak açığa çıkmaktadırlar. Yumurta kabuğu gibi biyolojik atıkların kontrolsüz olarak çevreye çöp olarak atılması kötü koku yanında çok daha önemli mikrobiyal gelişme ve kirliliklere yol açmakta bu da insan sağlığı açısından risk oluşturmaktadır. Oysa yumurta kabuğu sahip olduğu bileşim öğelerinden özellikle kalsiyum karbonat açısından oldukça zengindir. Yumurta kabuğu, kalsit formunda ağırlıkça %95 kalsiyum karbonat ve ağırlıkça %5 organik materyal içeren bir biyo-materyaldir. Bu özellikleri yumurta kabuğunun uygun dönüşüm işlemleri ve farklı karışım reçeteleriyle yeni malzemelerin üretiminde kullanılabilir, araştırılmaya değer nitelikte olduğunu göstermektedir [1]. Yumurta kabuğu atıkları katma değer kazandırılarak yeni ürünlere dönüştürülmezse çöp olarak atılacaktır ve çevreye kirlilik yaratacaklardır.

Teknolojik ilerlemeler ve yapısal malzeme türlerinin artması mevcut malzeme özelliklerinin sürekli geliştirilmesini gerektirmektedir. Kompozit malzemelerde bu amaçla geliştirilmiştir. Kompozit malzemelerde, üretilmesi planlanan materyalin var olan eksikliklerinin giderilmesi ve özelliklerin daha da iyileştirilmesi istenmektedir [2,3].

Polimer bazlı üretim yapan üreticiler, çevreye duyarlı ürünler üretmek ve sunmak üzere kullanılan kimyasal madde miktarını azaltmak için alternatif yaklaşımlar araştırmaktadır. Bu kapsamda, bazı araştırmalar katkı maddelerinin bir kısmı yerine; odun, tahıl gibi bir bitki esaslı atık ve talaşların “biyo-esaslı” dolgu maddesi olarak kullanılmasını içermektedir. Bununla birlikte, bitki esaslı dolgu maddeleri işleme sırasında kullanılan yüksek sıcaklıklarda bozulmakta, bu da kötü ürün performansı ve istenmeyen özelliklere yol açmaktadır. Ayrıca, son yıllarda toplumda çevre bilincinin gelişmesiyle ve değişen yasal düzenlemelere göre orman kullanımının azaltılması ve tarımsal atıkların bertaraf edilmesi yönünde baskılar bulunmaktadır.

Yumurta kabuğu ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Toro ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada katkı maddesi olarak tavuk yumurtası kabuğu (ES) ve matriks malzemesi olarak polipropilen (PP) kullanarak farklı boyut ve oranlarda kompozitler üretmişlerdir. PP kompozit malzemede dolgu maddesi olarak yumurta kabuğunun farklı oranları ile farklı boyut ve oranlardaki ticari talk ve kalsiyum karbonatı karşılaştırmışlardır. Çekme deneyleri sonucunda young modülünün (E) yumurta kabuğu oranının artması ile iyileştğini gözlemlemişlerdir. ES/PP kompozitleri daha düşük E değerlerine sahip olmasına rağmen talk dolgusunun ES ile %75 oranında yer değiştirebileceğini, talk kompozitlerine kıyasla benzer bir sertlik derecesini ve E değerlerini koruduğunu gözlemlemişlerdir. Kırık yüzey üzerinden aldıkları SEM görüntülerinde gelişmiş bir ara yüzey bağı olduğunu belirtmişlerdir. Yumurta kabuğunun geometrik oranının ES/PP kompozitlerinin mekanik özelliklerinde genel olarak artış sağladığını belirlemişlerdir [4]. Shuhadah ve Supri (2009) polietilen/yumurta kabuğu toz kompozitlerinin mekanik özelliklerini, morfolojisini ve su emme üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Bağlayıcı olarak izofoalik asit kullanımının düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)/yumurta kabuğu (ESP) kompozitlerinin çekme mukavemetini, direncini ve su emilimini arttırdığını belirtmişlerdir. LDPE/modifiye edilmiş ESP kompozitlerinin kırılma yüzeylerinde yapılan morfolojik çalışmalar da daha yüksek mukavemete ve daha iyi etkileşime sahip olduğunu göstermiştir [5]. Hassan ve arkadaşları (2012) yaptığı çalışmada polyester/yumurta kabuğu partiküllü kompozit üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada yumurta kabuğu parçacıklarının yüzdesinin artmasıyla orantılı olarak gerilme ve eğilme mukavemetlerinin de arttığını, polyester matrisine yumurta kabuğunu takviyesinin artmasıyla sertliğinin de arttığını, SEM çalışmalarında da karbonize yumurta kabuğu kullanıldığında partiküller arasında daha iyi bir ara yüzey bağı oluştuğunu gözlemlemişlerdir [6]. Bootklad ve Kaewatip (2013) yaptıkları çalışmada termoplastik nişasta (TPS) ve dolgu maddesi olarak tavuk yumurtası kabuğunu (EP) sıkıştırarak kaplama yöntemi ile hazırlamışlardır. EP'nin TPS özellikleri üzerine etkisini; ticari kalsiyum karbonat (CC), kabuklu su tozu yüzeyindeki organik bileşiği, EP ve TPS matrisi arasında güçlü bir yapışmayla sonuçlanan bir bağlantı maddesi, SEM görüntüleri ile teyit etmişlerdir.

Biyolojik bozunumu toprağa gömme testi ile belirlemişlerdir. TPS/EP kompozitlerinin TPS/CC kompozitlerinden daha hızlı şekilde bozduğunu görmüşlerdir. Bunlara ek olarak EP dolgu maddesinin TPS'nin su direncini ve termal stabilitesini geliştirdiğini fark etmişlerdir [7]. Nwanonenyi ve Onyegbula (2013) yaptıkları araştırmalarında düşük yoğunluklu polietilen/yumurta kabuğu polimer kompozit numunelerinde iyileştirilmiş özellik elde etmek için ağırlıkça değişen oranlarda yumurta kabuğu tozu kullanmışlardır. Farklı parçacık boyutlarında dolgu maddesi içeriğinin bir fonksiyonu olarak doğrusal düşük yoğunluklu polietilen/yumurta kabuğu toz kompozitlerinin su emme, yanıcılık ve mekanik özelliklerini test etmişlerdir. Gerilme mukavemeti, kopma uzaması, gerilme modülü, darbe ve eğilme testi gibi parametreleri incelemişlerdir. Sonuçta ise çekme mukavemetinde, uzamada, gerilme modülünde, eğilme mukavemetinde ve eğilme modülünde önemli ölçüde azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Su emme sonuçlarında ise maruz kalma süresine paralel olarak artış olduğunu belirtmişlerdir [8]. Ramesh ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada poliamit/yumurta kabuğu kompozitini üretip çekme mukavemeti, darbe mukavemeti, bükülme mukavemeti gibi mekanik testler gerçekleştirmişlerdir. Çekme gerilmesinin, bükülme mukavemetinin, darbe mukavemetinin ve yoğunluğun yumurta kabuğu tozu miktarıyla arttığını tespit etmişlerdir [9]. Senthil ve Raj (2015) çalışmalarında yumurta kabuğu polimer kompozitlerinin mekanik özellikleri ve su emme özelliklerini araştırmışlardır. Polyester reçinelerin kalsiyum karbonat ve yumurta kabuğu tozuyla iyi bir kompozit yapısı oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. İki farklı yumurta tozu ağırlık oranında elde edilen (%15-%20) polimer kompozitlerin çekme dayanımı, eğilme direnci ve SEM analizleri yapılmıştır. SEM görüntülerinde bilyalı öğütme işlemi sonucunda mikrometre boyutunda parçacıklara ve pürüzsüz yüzeyli pıhtılaşmış kaba tanelere rastlamışlardır. Kompozitlerin kırılma noktasında uzama artışı gözlemlenmiştir. Yumurta kabuğu tozunun plastik endüstrisinde yenilenebilir bir kaynak olduğunu belirtmişlerdir. Kompozitlerde yumurta kabuğunun kullanılmasının maliyeti azalttığını ve çevre dostu kompozitler üretildiğini belirtmişlerdir [10]. Yapılan çalışmada hazır yemek üretimi yapan bir yemek firmasından temin edilen atık yumurta kabukları, düzenli kullanım için hazırlanmış (yıkama-kurutma-öğütme-eleme) ve polimer kompozitlerde ucuzlatıcı dolgu maddesi olarak kullanımı sağlanmıştır. Bunun yanı sıra atık yumurta kabuğu kullanımı, düşük yoğunlukta, daha hafif ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş polyester kompozit malzemenin üretilmesine imkan vermiştir.

II. MALZEMELER

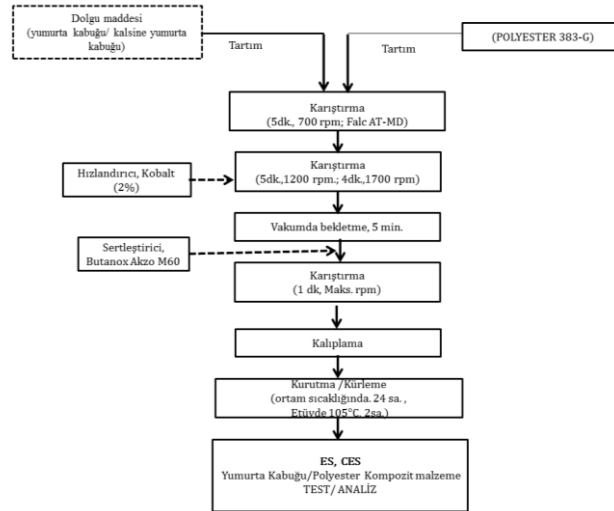
Kompozit üretimi için matris olarak polyester reçine (Polipol 383-G, Poliya Composite Resins and Polymers Inc., yoğunluğu, $1,076 \pm 0,05 \text{ gr/cm}^3$), dolgu maddesi olarak yumurta kabuğu (Bilecik Subaşı Et ve Et Mam. Gıda SAN. TİC. LTD. ŞTİ.), hızlandırıcı olarak kobalt (%2'lik çözelti) ve sertleştirici olarak ise metil etil keton peroksit (MEKP, Butanox™M-60, AkzoNobel Products) kullanılmıştır. Kalıpların kolay ayrılması için kalıp yağlayıcı (Polivaks, MASKIM.0007) kullanılmıştır.

Bilecik Subaşı Et ve Et Mam. Gıda SAN. TİC. LTD. ŞTİ. firmasından toplanan yumurta kabukları yıkanıp oda sıcaklığında kurutmaya alınmıştır. Temizlenip kurutulan yumurta kabukları çekiçli değirmen öğütücüsünde (Brook Crompton Series 2000, ENGLAND) öğütülmüştür. Öğütülen yumurta kabukları elenip farklı boyutlara ayrılmıştır ($\theta > 0.500$, $0.500 > \theta > 0.250$, $0.250 > \theta > 0.125$, $0.125 > \theta > 0.090$, $0.090 > \theta$). Çalışmada karışımın homojen dağılımının sağlanması nedeniyle partikül boyutu daha büyük olan yumurta kabukları ($\theta > 0.500$, $0.500 > \theta > 0.250$) kalsine edilmek üzere tüp fırında "210 °C-1sa., 450 °C-1sa., 800 °C/900 °C/1000 °C -3 sa." şartlarında ısı işleme maruz bırakılmıştır. Kalsine yumurta kabukları tekrar bu kez bilyalı değirmende 3 cm çaplı 4 adet toplam 53 gr ağırlığında bilya kullanılarak (100 mL iç hazneli, Fritsch, Vibrating Cup Mill Pulverisette 9, GERMANY) 10' ar dakika öğütülmüş ve eleme yapılmıştır; kalsine yumurta kabuğu boyutunun $\theta \leq 0.090$ aralığında olduğu belirlenmiştir.

III. YÖNTEM

A. Yumurta Kabuğu/Polyester Kompozit Üretimi

Ön hazırlığı tamamlanmış yumurta kabuğu ve kalsine yumurta kabuğu kullanıldığı ve analiz edilmek üzere hazırlanan farklı reçeteler için uygulanan kompozit malzeme üretim işlemleri Şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. Yumurta kabuğu/polyester kompozit üretim akım şeması

Hazırlanan dolgu malzemeleri ve polyester belirlenen oranlarda tartıldı. Karıştırıcı (Falc, Rod Stirrer AT-MD 10 ITALY) kullanılarak sırasıyla 700, 1200, ve 1700 rpm'lik hızlarda yaklaşık 5'er dakika karıştırıldı. Homojen bir karışım sağlandıktan sonra belirlenen miktarlarda kobalt ve butanox eklendi. Kobalt ilavesinden sonra kompozit yapısında meydana gelebilecek hava kabarcıklarını önlemek amacıyla karışım 5 dakika boyunca vakumda bekletildi. Kalıplara dökülen karışım, oda sıcaklığında 1 gün bekletilip kalıptan çıkarıldı. 2sa sonra etüvde (Binder, Germany) 105 °C'de kürleşmesi sağlandı. Hazırlanan kompozit malzeme kalıba dökümü gerçekleşmeden önce kalıp, kalıp ayırıcı (Polivax) ile yağlandıktan sonra etüvde (Binder, Germany) 60 °C'de 10 dakika kuruması sağlanmış olup kalıp döküme hazır hale getirilmiştir.

Polyester kompozit malzemenin üretiminde atık olarak kullanılan yumurta kabuğu tozunun farklı oranları kullanılarak araştırmaya en uygun reçeteler araştırılmıştır. Ayrıca üretimde en iyi mekanik özellikler gösteren reçetede (%12,5) farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş yumurta tozu diğeri yerine ilave edilerek denemeler tekrar edilmiştir. Hazırlanmış reçete ve tanımları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kompozit oluşumunda kullanılan döküm reçetesi

Reçete Tanımı	Kod	Hacim(cm ³)				
		12,5	10	7,5	5	2,5
Yumurta kabuğu/polyester kompozit	ES	31,3 g	25 g	18,8 g	12,5 g	6,3 g
Kalsine yumurta kabuğu/polyester kompozit	CES	29,8 g	--	--	--	--

Karışımlar hep aynı hacimdeki kalıba dökülmüştür bu nedenle kalıp hacmi esas alınarak toplam hacimde yumurta kabuğunun hacmine bağlı olarak ağırlıkları değiştirilmiştir. Hepsinde 60 gr polyestere göre farklı hacimlere (12,5; 10; 7,5; 5; 2,5) uygun olacak şekilde yumurta kabuğu ağırlığı hesaplanmıştır. Hesaplama yumurta kabuklarının yoğunlukları gaz piknometresi (AccuPyc II 1340 V1.05, Micromeritics) ile bulunmuş buradan ilgili hacim için kaç gram alınacakları hesaplanmıştır: kalsine yumurta kabuğu: 2.3817 gr/cm³, yumurta kabuğu: 2.5020 gr/cm³.

B. Analiz Yöntemleri

Dökümü yapılan kompozitlerin mukavemet değerlerini ölçmek için 3 nokta eğme cihazı (Shimadzu, AG-IC) ile ölçüm yapılmıştır. Numunelere uygulanan test sonuçlarının ortalama değerleri alınmıştır. Testlerde cihaz 2 mm/dk'lık hıza ayarlanmıştır. Numuneler kırıldıktan sonra kırık yüzey yakınında genişlik (W) ve kalınlık (D) değerleri kumpas ile ölçülmüştür.

Mukavemet (σ) değerleri ve Elastik modül (E) verileri 3-nokta eğme testi ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir:

$$\sigma_f = (3PL)/(2bd^2) \quad (1)$$

$$E_f = (L^3m)/(4bd^3) \quad (2)$$

Burada

P: Kırılma yükü (N); L: Destekler arası mesafe (m); b: Numunenin genişliği (m); d: Numunenin kalınlığı (m); m: Gerilim-deformasyon (σ - ϵ) eğrisinin eğimi (N/m)

Örnek numuneler sertlik ölçme makinesine yerleştirilip kompozit malzemelerin 5 farklı bölgesinde sertlik ölçümü gerçekleştirilmiştir (SLX-D Shore-D Durometre). Hesaplamalarda elde edilen bu 5 değer in ortalaması kullanılmıştır.

Numunelerin yoğunluğu Archimed'in su ile yer değiştirme prensibine göre ölçülmüştür. Bu prensibe göre bir maddenin sıvı içindeki ağırlığı, o maddenin kuru ağırlığı ile batmaya karşı gösterdiği direnç kuvvetinin farkına eşittir. 2000 ml'lik beherin dibine seramik taşlar yerleştirilmiştir. Üzerine saf su koyulup ağzı alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Folyo üzerinde küçük delikler açılmıştır. Manyetik ısıtıcıda (İka, C-MAG HS7, GERMANY) kaynaya kadar bekletilmiştir. Daha sonrasında önceden seçilen; kalınlıkları, genişlikleri ve ağırlıkları ölçülen numuneler saf su içerisine yerleştirilmiştir. 2 saat boyunca kaynatıldıktan sonra ısıtıcı kapatılmıştır. Numuneler 24 saat saf suda bekletilmiştir. 24 saat sonra su içerisinden alınan numuneler havlu peçete ile hafifçe kurulanıp kalınlıkları, genişlikleri ve ağırlıkları tekrar ölçülmüştür. Daha sonrasında askıda ve havada ağırlıkları alınıp kompozitlerin su emme, açık gözeneklilik yüzdesi, toplam gözeneklilik yüzdesi, teorik yoğunluk ve kütle yığın yoğunluğu hesapları şu şekilde yapılmıştır;

$$\text{Su Emme (\%)} = [(Yaş Ağırlık - Kuru Ağırlık)/(Kuru Ağırlık)] * 100 \quad (3)$$

$$\text{Kütle yığın yoğunluk} = [W_1/(W_2 - W_3)] * \rho_{su} \quad (4)$$

$$\% \text{ Açık gözeneklilik} = [(W_3 - W_1)/(W_3 - W_2)] * 100 \quad (5)$$

$$\%TY = [(B.Y.)/(T.Y.)] * 100 \quad (6)$$

$$\% \text{Toplam Gözeneklilik} = 100 - \%TY \quad (7)$$

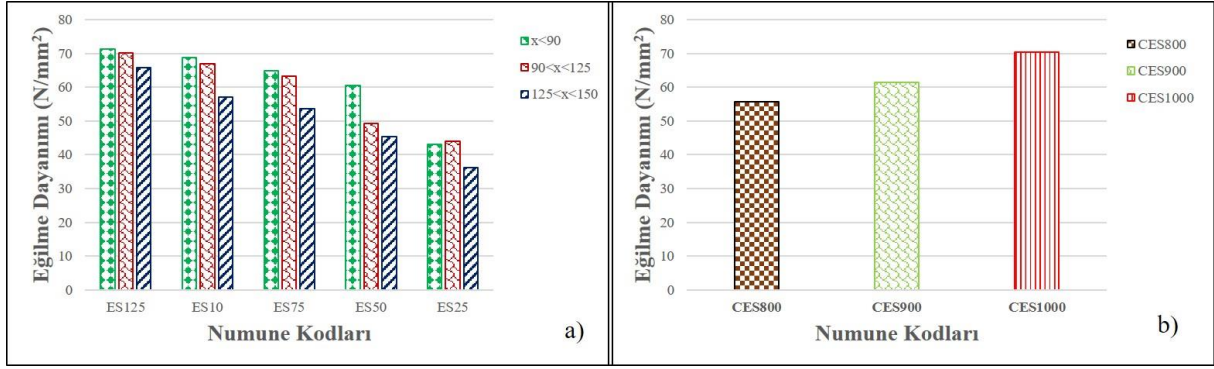
TY= Teorik yoğunluk, W_1 = Kuru ağırlık, W_2 = Askıda ağırlık, W_3 = Sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıkları

Kompozit numunelerin yüzey ve kesit morfolojisi, kompozitlerin kırık yüzeyinden Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM., Zeiss Supra 40VP) kullanılarak incelenmiştir. Numuneler platin ile kaplandıktan sonra farklı büyütme oranlarında görüntüleri alınmıştır. Kalsinasyondan sonra yumurta kabuğunun kristal yapısındaki değişim X-Ray Difraktometresi (XRD, PANALYTICAL, EMPYREAN) cihazı ile analiz edilmiştir. Analiz 5-90 2 Theta (derece) aralığında 0,05 adım aralığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

IV. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Mekanik Dayanım Sonuçları

Yapılan testler sonucunda yumurta kabuğu tozunun artan hacim oranlarıyla eğilme dayanımında artış olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek eğilme dayanımına 12,5 hacim oranında ve $\theta < 0,090$ boyutundaki yumurta kabuğu takviyeli kompozit malzemenin sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2a). Kalsiyum karbonat (CaCO_3) miktarının hacimce oranının artmasıyla kompozit malzemeler daha dayanıklı bir hal almıştır. CaCO_3 yapısal olarak kompozit malzemelere mukavemet kazandıran bir bileşiktir [11]. Dayanıklılığı ve mukavemeti arttırdığı için de kompozit malzemelerin eğilme dayanımı artan hacim oranlarıyla artış göstermiştir.



Şekil 2. Eğilme dayanımına a) Yumurta kabuğu b) Kalsine yumurta kabuğu ilavesinin etkisi

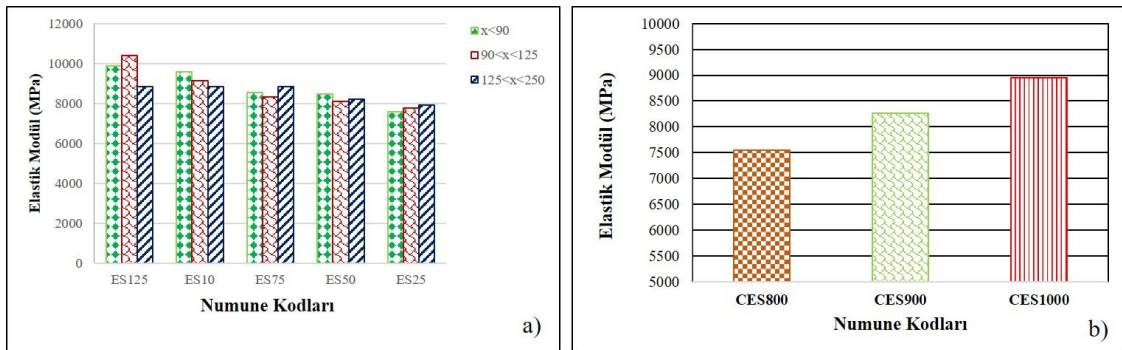
En düşük parçacık boyutu esas alındığında hacimce %2,5 oranında yumurta kabuğu kullanılan kompozitin eğilme dayanımı 43 N/mm² iken %12,5 yumurta kabuğu takviyesinde bu değer 71,3 N/mm²'ye yükselmiştir. Yaklaşık %40 oranında mekanik dayanımda iyileşme söz konusu olmuştur. Kalsine işleminden geçirilmiş yumurta kabuğu tozlarında ise sıcaklığın artışıyla eğilme dayanımı artmıştır ve eğilme dayanımı en yüksek olan kompozit malzemenin 70 N/mm² değeri ile 1000 °C'de kalsine edilen kompozit malzeme olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2b). Zaman ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada CaCO₃'ün kinetik davranış diyagramına göre, 1100 °C'de kalsine edilen yumurta kabuklarının daha düşük sıcaklıklarda kalsine edilenden daha fazla reaktivite gösterdiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca düşük sıcaklığın (<1100 °C) kalsinasyonun, kısmi veya eksik ayrışmaya neden olabileceğini belirtmişlerdir. 1100 °C'nin üzerindeki işlem ise partiküllerin tane büyümesi ve yoğunlaşma süreci ile reaktivitesini düşürebilmektedir. Yumurta kabuğunun kalsinasyonu sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda tanımlanmıştır.



Kalsinasyon sıcaklığı ile Ca(OH)₂ oluşumunda bir artış eğiliminin tespit edildiğine ve sonuç olarak 1100 °C'de kalsinasyonun en yüksek Ca(OH)₂ yüzdesini (%79,7) ürettiği belirtilmiştir. Literatürdeki reaksiyon mekanizması değerlendirildiğinde eğilme dayanımı grafiklerinde (Şekil 2) görüldüğü üzere kalsinasyon sıcaklığı arttıkça yumurta kabuğunun polimer içerisindeki reaktivitesi artmıştır ve daha güçlü bir ara yüzey bağlanması sağlanmıştır. Bunun sonucunda da daha iyi mekanik özellik göstermesine neden olmuştur [12].

Ramesh ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada da yumurta kabuğunun artan miktarıyla çekme gerilmesinin, bükülme mukavemetinin, darbe mukavemetinin ve yoğunluğunun arttığını gözlemlemişlerdir [9].

Kompozit malzemelerin elastikiyet modülleri incelendiğinde çok fazla bir değişim olmadığı gözlemlenmektedir. Burada yumurta kabuğunun artan hacim oranlarıyla elastikiyet modülünün azalması beklenmiştir. Literatürde yapılan araştırmalarda Gaber ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları araştırmada dolgu maddesinin artan oranlarıyla çekme mukavemeti ve gerilme modülünde iyileşme gösterdiğini gözlemlemişlerdir [13].



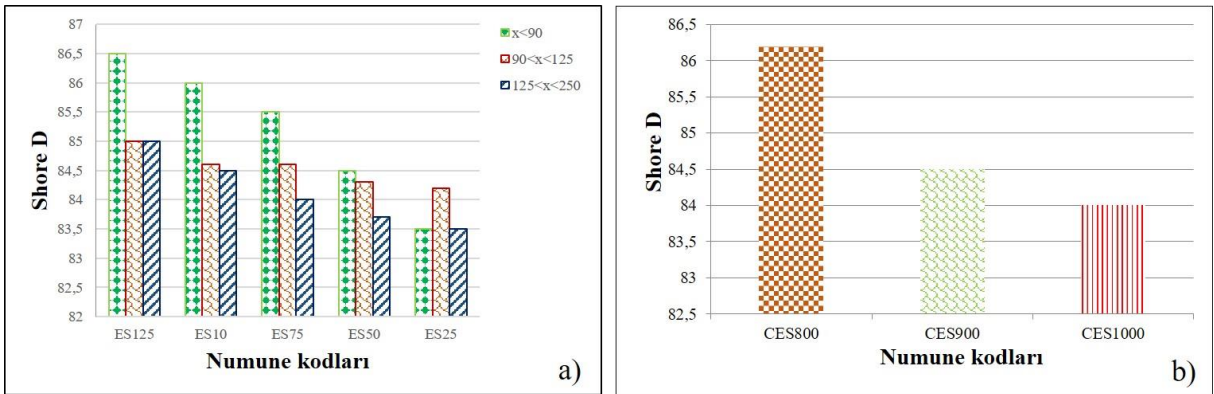
Şekil 3. Elastik modül a) Yumurta kabuğu, b) Kalsine yumurta kabuğu ilavesinin etkisi

Şekil 3 incelendiğinde yumurta kabuğu tozunun artan hacim oranlarıyla elastik modülünde artış olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek elastik modülün yaklaşık 9000 MPa değeri ile, 12,5 hacim oranında ve $\theta < 0,090$ boyutundaki yumurta kabuğu tozu takviyeli kompozit malzemenin sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3a).

Kalsine işleminden geçirilmiş yumurta kabuğu tozlarında ise sıcaklığın artışıyla elastik modülü artmıştır ve elastik modülü ile en yüksek olan kompozit malzemenin 1000 °C'de kalsine edilen kompozit malzeme olduğu tespit edilmiştir (9000 MPa, Şekil 3b).

B. Sertlik Sonuçları

Yumurta kabuğu tozunun artan hacim oranlarıyla sertliğinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Sertlik değerleri 83,5-86,5 değerleri arasında değişim göstermiştir. Düşük parçacık boyutlu kompozitlerin sertlik değerleri orta ve yüksek boyuttaki yumurta kabukları ile elde edilmiş kompozitlerin sertlik değerlerinden fark edilir ölçüde daha yüksektir. CaCO_3 kullanılan yapıya sertlik ve mukavemet kattığı için artan hacim oranlarıyla sertliğin artmasının sebebi CaCO_3 'ün bulunma yüzdesinin artmasıdır (Şekil 4a) [11]. Kalsine işleminden geçirilmiş yumurta kabuğu tozlarında ise sıcaklığın artışıyla sertlik azalmıştır ve sertliği en yüksek olan kompozit malzemenin 86,2 Shore D değeri ile 800 °C'de kalsine edilen kompozit malzeme olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4b). Bunun sebebi olarak düşük kalsinasyon sıcaklıklarında kalsinasyon reaksiyonlarının tamamlanmamasının bir sonucu olarak morfolojik yapıda meydana gelen değişiklikler olarak düşünülmüştür. Bununla paralel olarak düşük sıcaklıklarda ağırlık kaybı daha az olduğundan sertlik değeri düşük sıcaklıklarda daha yüksek bulunmuştur [12]. Hassan ve arkadaşlarının (2012) yaptığı çalışmada yumurta kabuğu parçacıklarının yüzdesinin artmasıyla orantılı olarak gerilme ve eğilme mukavemetlerinin de arttığını, polyester matrisine yumurta kabuğunu takviyesinin artmasıyla sertliğinin de arttığını, SEM çalışmalarında da karbonlaştırılmış yumurta kabuğu kullanıldığında polyester matrisli partiküller arasında daha iyi bir ara yüzey bağı ortaya çıktığını gözlemlenmişlerdir [6].



Şekil 4. Kompozit malzemede sertliğe a) Yumurta kabuğu, b) Kalsine yumurta kabuğu ilavesinin etkisi

C. Fiziksel Analiz Sonuçları

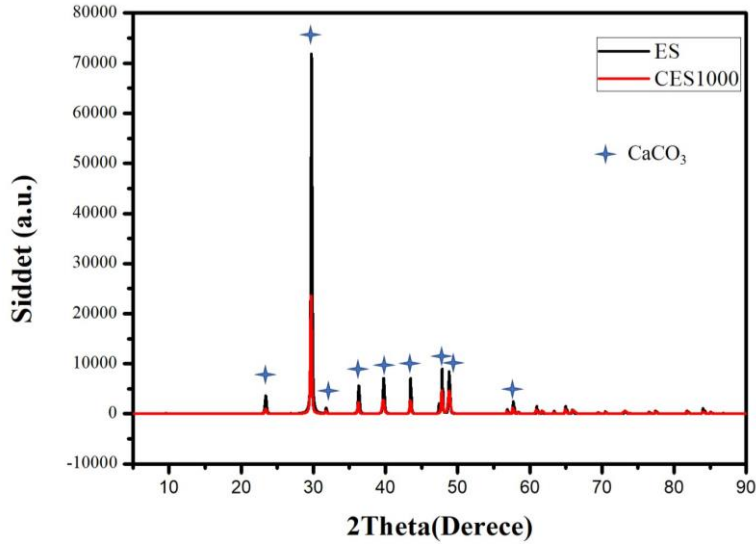
Kompozitlerde parçacık boyutunun 90µ'dan küçük olması mekanik testlerde daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu durumun esas nedeni parçacık boyutu azaldığında yumurta kabuğunun kristallliği artış göstermiştir ve polimer matrisi ile daha iyi etkileşime girmesine neden olmuştur [14]. Aynı durum fiziksel analizlerde de görülmüş ve bu nedenle sadece bu boyuta ait sonuçlar sunulmuştur. Yapılan testler sonucunda yumurta kabuğu tozunun artan oranlarıyla kütle yığın yoğunluğunda ve % şişme kalınlıklarında artış gözlemlenirken % açık gözenekliliklerinde ve % su emmelerinde azalma tespit edilmiştir. Kullanılan yumurta kabuğu miktarının %2,5'dan %12,5'a arttırılmasıyla birlikte kütle yığın yoğunluğunda %12,4 oranında bir artış gözlenirken şişme kalınlığında ise %44,12 oranında bir artış gözlenmiştir. Açık gözeneklilik değerleri yumurta kabuğu miktarı %2,5'dan %12,5'a arttıkça %20,30 oranında azalma gösterirken su emme değerleri de %20,7 oranında azalma göstermiştir. Kalsine sıcaklığının artmasıyla kütle yığın yoğunluğunda azalma gözlemlenirken % açık gözenekliliklerinde % su emmelerinde ve % şişme kalınlıklarında artış tespit edilmiştir (Tablo 2). Turan (2010) yaptığı çalışmada da CaCO_3 'ün artan oranlarıyla su emme ve gözenekliliğin azaldığını gözlemlenmiştir [15].

Tablo 2. $\theta < 0,090$ boyutunda döküm yapılan numunelerin fiziksel özellikleri

θ	Kütle Yığın Yoğunluğu (g/cm ³)	Açık Gözeneklilik (%)	Su Emme (%)	Şişme Kalınlığı (%)
ES125	1,412	0,785	0,642	1,106
ES100	1,391	0,953	0,697	0,917
ES75	1,344	0,966	0,740	0,861
ES50	1,296	0,973	0,720	0,682
ES25	1,237	0,985	0,810	0,618
CES800	1,379	1,589	1,104	0,125
CES900	1,357	1,663	1,225	0,271
CES1000	1,323	2,024	1,530	0,675

D. XRD Analiz Sonuçları

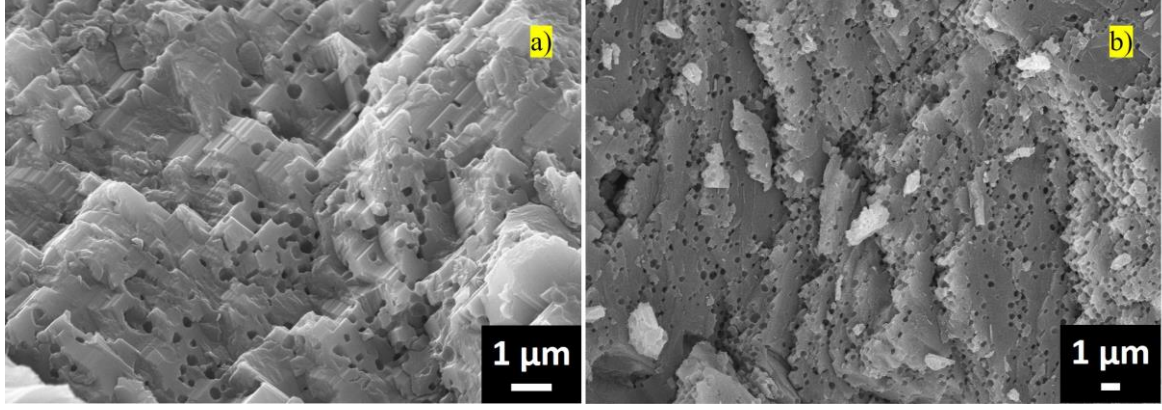
Şekil 5 kalsine edilmiş ve edilmemiş yumurta kabuklarının XRD spektrumunu içermektedir. Kalsine edilmiş ve edilmemiş yumurta kabuklarının spektrumları incelendiğinde her iki durumda da yapıda görülen fazlar yumurtadaki ana bileşen olan kalsiyum karbonata aittir. 1000 °C kalsinasyon sonrasında CaCO₃'e ait piklerdeki şiddetlerin belirli oranda azaldığı gözlenmektedir. Bunun temel sebebi CaCO₃'ün kinetik diyagramına bağlı olarak bu sıcaklıkta kütesinin önemli bir kısmını kaybetmesi ve reaksiyon sonucunda farklı ürünlere dönüşmesi ile açıklanabilir. Kinetik diyagram verilerine göre 800, 900, 1000 ve 1100 °C'de kalsinasyon sonrasında %87,8, %77,2, %43,3 ve %5 CaO üretilmektedir [11]. CaCO₃'ün CaO'ya dönüşmesi sırasında CaCO₃'ün kristal yapısındaki değişimler şiddet azalması olarak spektruma yansımıştır.



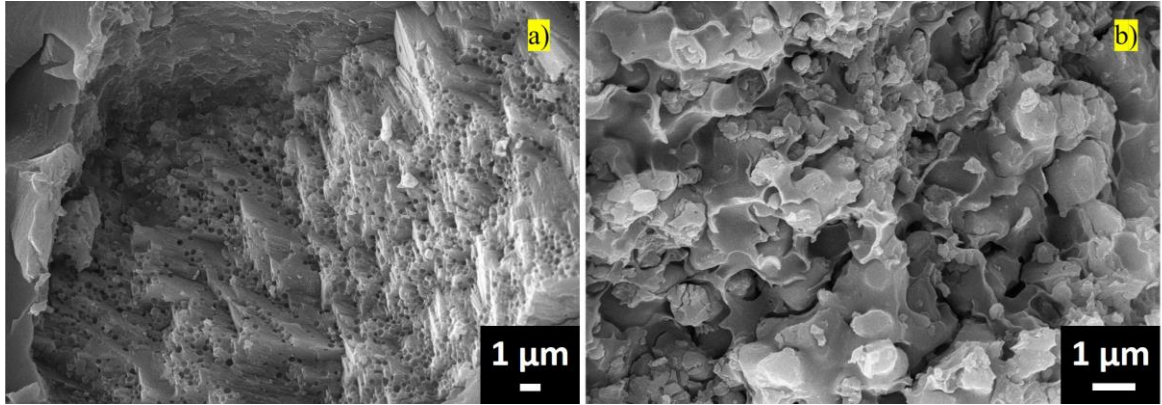
Şekil 5. Kalsine edilmiş ve edilmemiş yumurta kabuklarının XRD spektrumu

E. SEM Analiz Sonuçları

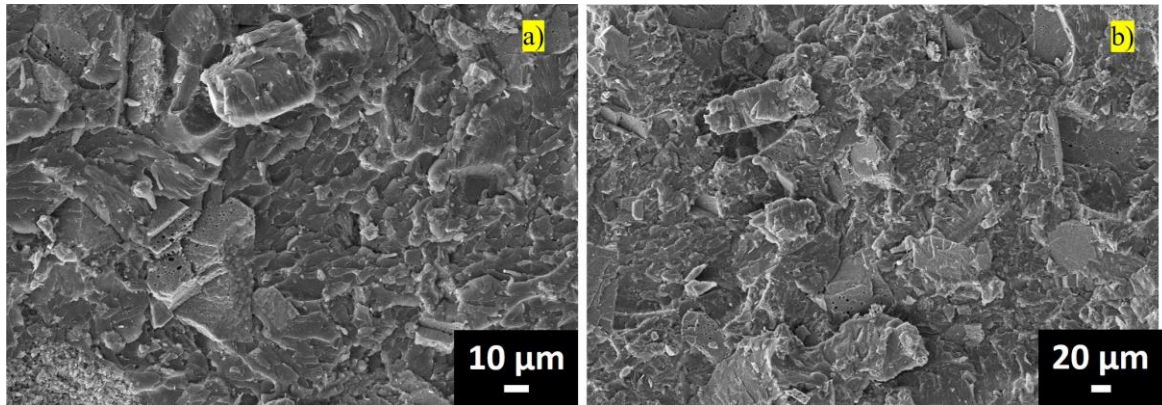
SEM analizi polyester/yumurta kabuğu partikül kompozitlerinin morfolojisini incelemek için kullanılmıştır.



Şekil 6. 12,5 hacim oranında dökülen kompozit malzemelere ait SEM görüntüleri a) $\theta < 0,090$ boyutunda, b) $0,090 < \theta < 0,125$ boyutunda



Şekil 7. 12,5 hacim oranında dökülen kompozit malzemelere ait SEM görüntüleri a) $0,125 < \theta < 0,250$ boyutunda b) CES800



Şekil 8. 12,5 hacim oranında dökülen kompozit malzemelere ait SEM görüntüleri a) CES900 b) CES1000

Şekil 6-8'de SEM görüntüleri incelendiğinde yumurta kabuğu parçacığının mikro yapısı, parçacıkların boyutunun ve şeklinin değiştiğini ortaya koymaktadır; bununla birlikte, gözenekli düzensiz şekil parçacıklarından oluşmaktadır. Morfolojik çalışma, yumuşak küresel yüzeye sahip bir takviye olarak yumurta kabuğunun, etkileşim için daha fazla yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. Polimer matrisinde yumurta kabuğu partiküllerinin iyi bir dağılıma sahip olduğu gözlenmektedir. Mikrograflar, yumurta kabuğu parçacıklarının polyster reçinesi ile homojen bir şekilde karıştırıldığını açıkça göstermektedir. Parçacıklar matris ara yüzü kompozit özelliklerde önemli bir rol oynar. Kompozitlerin yüksek mekanik özellikleri için güçlü partikül-matris ara yüz bağı önemlidir [6]. En küçük parçacık boyutuna sahip yumurta kabuğu ile hazırlanan kompozitin ara yüzey bağlantısının diğer parçacık boyutlarına göre daha iyi olduğu mikro yapılardan anlaşılmaktadır. En iyi mekanik dayanım en küçük parçacık boyutu ile hazırlanan kompozitte görüldüğü için bu

durum kompozitlerin mekanik özellik sonuçları ile de paralellik göstermektedir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça kristallik derecesi artarak yumurta kabuğu ile polimer matriksinin ara yüzey bağlanması ve etkileşimi artmıştır [14]. 1000 °C’de kalsine edilen yumurta kabukları ile elde edilen SEM görüntülerinde polimer ve yumurta kabuğunun etkileşimleri daha belirginken daha düşük sıcaklıklardaki SEM görüntüleri incelendiğinde yumurta kabuğunun karakteristik yapısı ön plandadır ve etkileşim daha azdır (Şekil 7b).

V. SONUÇLAR

Bu çalışmada yumurta kabuğu tozu takviyeli polyester kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit malzemelerde dolgu maddesinin artan hacim oranlarıyla eğilme dayanımı, elastik modül, sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Parçacık boyutunun azalması yumurta kabuğunun polyester ile daha iyi ara yüzey etkileşimi göstererek elde edilen kompozitlerin mekanik dayanımlarının artmasına sebep olmuştur. Parçacık boyutunun düşük olması kompozitin fiziksel özelliklerinde de iyileştirme göstermiştir. Açık gözeneklilikleri ve su emmeleri parçacık boyutu azaldıkça düşüş göstermiştir.

Kalsine sıcaklığının artmasıyla eğilme dayanımı ve elastik modülünde artış sertliğinde ise azalma görülmüştür. Sıcaklık, kompozitlerin fiziksel özelliklerinde kütle yığın yoğunluğunda azalmaya sebep olurken % açık gözeneklilik, % su emmelerinde ve % şişme kalınlıklarında artışa sebep olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla kristal yapı artarak gözeneklilik artış göstermiştir bu durum kompozitlerin fiziksel özelliklerinde olumsuz etkilere neden olmuştur. Gözenekliliğin artması ile birlikte kompozitlerin su emmesi ve buna bağlı olarak şişme kalınlığı artış göstermiştir. Bu özellik kompozit yapılarında genel olarak istenmeyen bir özellik olup endüstride kullanım alanının kısıtlanmasına neden olmaktadır. Faz analizi sonucunda kalsine edilmiş yumurta kabuğunda reaksiyon sonucunda kütle kaybına bağlı olarak ana ve yardımcı pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Yapılan bu çalışma ile yumurta kabuğu katkısının polimer kompozit malzemelerin mekanik ve bazı fiziksel özelliklerini olumlu yönde iyileştirdiği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Igwe, I.O., Onuegbu, G.C. (2012). Studies on Properties of Eggshell and Fish Bone Powder Filled Polypropylene. *Amerikan Journal of Polymer Science*, 2(4), 56-61.
- [2] Durmuşoğlu, İ. (2005). Kompozit Döşeme ve Kirişlerin Hesabı ve Kompozit Kirişlerin Stabilitate Problemleri. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- [3] Kuru, D., Akpınar Borazan, A., Guru, M. (2018). Effect of chicken feather and boron compounds as filler on mechanical and flame retardancy properties of polymer composite materials. *Waste Management&Research*, 36(11), 1029-1036.
- [4] Toro, P., Quijada, R., Yazdani-Pedram, M., Arias, J.L. (2007). Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composite. *Materials Letters*, 61(22), 4347-4350.
- [5] Shuhadah, S., Supri, A.G. (2009). LDPE-Isophthalic Acid-Modified Eggshell Powder Composites. *Journal of Physical Science*, 20(1), 87-98.
- [6] Hassan, B., Vera, V.-A., Patrick, S. (2012). Development of Polyester/Eggshell Particulate Composites. *Tribology in Industry*, 34(4), 217-225.
- [7] Bootklad, M., Kaewtatip, K. (2013). Biodegradation of Thermoplastic Starch/Eggshell Powder Composites. *Carbohydrate Polymers*, 2(97), 315-320.
- [8] Nwanonenyi, S.C., Chike-Onyegbula, C.O. (2013). Water Absorption, Flammability and Mechanical Properties of Linear Low Density Polyethylene/Eggshell Composite. *Savap International*, 4(1), 352-358.
- [9] Ramesh, C., Krishna, M.V., Bezawada, S. (2014). Evaluation of Mechanical Properties of Polyamide-Eggshell Powder Composite Materials. *The International Journal of Science & Technology*, 2321(919), 90-95.
- [10] Senthil, J., Raj, M. (2015). Preparation and Characterization of Reinforced Eggshell Polymer Composites. *International Journal on Mechanical Engineering and Robotics*, 3(3), 7-17.

- [11] Katırcıoğlu-Bayel, D. (2018). Fire Retardant Mineral Fillers. *Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, 7(3), 1175-1179.
- [12] Zaman, T., Mostari, M.S., Mahmood, M.A.A., Rahman, M.S. (2018). Evolution and characterization of eggshell as a potential candidate of raw material. *Ceramica*, 64(370), 236-241.
- [13] Ghabeer, T., Dweiri, R., Al-Khateeb, S. (2012). Thermal and Mechanical Characterization of Polypropylene/eggshell biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32(6), 402-409.
- [14] Villarreal-Lucio, D.S., Rivera-Armenta, J.L., Martínez-Hernández, A.L., Estrada-Moreno, I.A. (2018). Effect of Eggshell Particle Size in Thermal and Thermomechanical Properties of Pp/Eggshell Composites. *International Journal Of Engineering Sciences & Research Technology*, 7(4), 82-88.
- [15] Turan, Ç. (2010). Akarca Köyü (HATAY) Kireçtaşlarının Hammadde Özelliklerinin Belirlenmesinin ve Kalsinasyon Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.

Araştırma Makalesi / Research Article

Lineer ve Lineer Olmayan Flor Katkılanmış Lityum Topaklarının Optik Özelliklerinin İncelenmesi

The Investigation of Optical Properties of Linear and Non-linear Fluorine-Doped Lithium Clusters

Arslan Ünal^{1*}, Selçuk Güvenir²

Geliş / Received: 07/07/2019

Revize / Revised: 20/08/2019

Kabul / Accepted: 20/08/2019

Öz- Bir flor atom katkılanmış lityum topaklarının lineer (Li_nF , $n=1-8$) ve lineer olmayan (Li_nF , $n=2-8$) kararlı yapılarının optik özellikleri, hibrit-Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (h-DFT) yardımıyla kuramsal olarak araştırılmıştır. Lineer Li_nF ($n=1-8$) topaklarının en kararlı izomerik yapıları Becke 3 Lee-Yang-Parr (B3LYP) fonksiyoneli ve Los Alamos National Laboratory -2 double zeta (Lanl2dz) temel seti kullanılarak elde edilmiştir. Literatürde rapor edilen lineer olmayan Li_nF ($n=2-8$) topaklarının taban durumu geometrik yapıları h-DFT / B3LYP / Lanl2dz teori seviyesinde kararlılıkları test edilmiştir. Elde edilen lineer ve lineer olmayan topakların global minimum yapılarına ait dipol moment (μ), statik ortalama polarizebilite ($\langle\alpha\rangle$), anizotropik polarizebilite ($\Delta\alpha$) ve birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizebilite (β_0) değerleri yine aynı metot ve temel set ile incelendi. Bu çalışma, yeni lineer ve lineer olmayan optik malzemelerin veya uygulamaların tasarımında çalışan deneysel araştırmacılara faydalı optik bilgiler verebilir.

Anahtar Kelimeler- Topak, Lityum, Flor, DFT, Optik Özellikler

Abstract- The optical features of linear (Li_nF , $n = 1-8$) and non-linear (Li_nF , $n = 2-8$) stable structures of fluorine-doped lithium clusters were theoretically investigated with the help of hybrid-Density Functional Theory (h-DFT). The most stable isomeric structures of linear Li_nF ($n = 1-8$) clusters were obtained by using the Becke 3 Lee-Yang-Parr (B3LYP) functional and the Los Alamos National Laboratory -2 double zeta (Lanl2dz) basis set. The stabilities of ground state geometric structures of non-linear Li_nF ($n = 2-8$) clusters reported in the literature were tested at h-DFT / B3LYP / Lanl2dz level of theory. The dipole moment (μ), static mean polarizability ($\langle\alpha\rangle$), anisotropic polarizability ($\Delta\alpha$) and molecular first order static total hyperpolarizability (β_0) values of the obtained global minimum structures of linear and non-linear clusters were investigated with the same method and basis set. This study may give beneficial optical knowledge to the experimental researchers working in the design of new linear and non-linear optical materials or optical applications.

Keywords- Cluster, Lithium, Fluorine, DFT, Optical Properties

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: arslan.unal@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5857-7318>)

Fizik Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 11210, Bilecik

²İletişim: selcuk.guvenir@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-6322-988X>)

Fizik Anabilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 11210, Bilecik

I. GİRİŞ

Lineer olmayan bir halojen atom katkılanmış küçük lityum topakları Li_nX ($n>1$ ve $X=Cl, Br, F$ veya I) son on yılda deneysel ve kuramsal topak çalışan bilim adamları tarafından birçok endüstri ve sanayi uygulamalarında örneğin lityum bazlı pil, soğutma, optik sensör, nanotüp, elektrokatalizör, elektrid, kurutucu, iletişim ve veri depolama sistemlerinde süper tuz olarak potansiyelini araştırmaktadır [1-10]. Bu topaklar alkali metal atomu olan lityumdan daha düşük iyonlaşma enerjisine sahip olduğu için süperalkali topak olarak adlandırılmıştır [5, 8, 12-16]. Süperalkali topaklarda, saf metal topaklarına bir halojen atomu eklendiğinde oluşan yeni topakların moleküler yapı geometrilerinde, kararlılıklarında, elektronik özelliklerinde, rölatif enerjilerinde, bağlanma doğaları ve kutuplanabilirlikleri temel değişiklikler meydana gelmektedir. Termodinamiksel olarak kararlı olan bu yeni topaklar hipervalent topaklar olarak da adlandırılır ve $X_{n+1}Y$ deneysel formülündedirler. Burada X elektronegatif atom ve Y ise bir elektropozitif veya metal atomudur [14].

Hipervalent ve süperalkali özelliğine sahip bir halojen atom katkılanmış lityum topaklarının termodinamik kararlı olmasının sebebi, lityum kafesi içindeki lityum atomlarının birbirleriyle kovalent bağlanmaları ile anyonik halojen atomların katyonik lityum topak kafesiyle elektrostatik etkileşme içerisinde olmasından dolayıdır [4]. Bu bağlanma doğasına sahip süperalkali tuzlar çok önemli lineer ve lineer olmayan optik özelliklere sahip olabilirler. Literatürde günümüze kadar tek flor atom katkılanmış lityum topakları üzerine çok az sistematik çalışmalar mevcuttur. Moreira ve ark., flor-lityum topaklarını kuantum Monte Carlo yöntemini kullanarak enerjisel özellikleri üzerine bir çalışma yapmışlardır [11]. Lanaro ve Patey lityum halojenürlerin yığın faz ve topak olarak kristal yapıların oluşumlarını kuramsal olarak incelemişlerdir [10]. Dustebek ve ark., Li_nF ($n=2-6$) topaklarının iyonlaşma enerjilerini Knudsen-hücre kütle spektrometresiyle deneysel olarak elde etmişlerdir [9]. Velickovic ve ark., kuramsal ve deneysel olarak Li_nF ($n=2-4$) topaklarının iyonlaşma enerjilerini araştırmalarını gerçekleştirmişlerdir [7]. Ünal ve Kotan çalışmalarında Li_nF ($n=1-8$) topakların kararlı yapılarını ve bu yapıların bazı elektronik özelliklerini incelemişlerdir [8]. Srivastava ve Misra Li_nF ($n=2-5$) topaklarının teorik olarak lineer olmayan optik özelliklerini araştırmışlardır [4].

Bu çalışmada, lineer Li_nF ($n=1-8$) topakları ile lineer olmayan Li_nF ($n=2-8$) topakların kararlı yapılarının literatürde bilinmeyen bazı yeni fiziksel ve kimyasal özelliklerini ortaya çıkarmak için optik özellikleri üzerine sistematik bir çalışma yapılmıştır.

II. KURAMSAL HESAPLAMALAR

Bu çalışmada yapılan tüm hesaplamalar Gaussian 09W programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir [17]. Lineer Li_nF ($n=1-8$) topakların kararlı izomerik geometrik yapılarını elde etmek için B3LYP (Becke 3 Lee-Yang-Parr) [18, 19] teori seviyesinde flor atomu için efektif çekirdek potansiyeli içeren Los Alamos National Laboratory - 2 double zeta (Lan12dz) baz setinde optimizasyon edilmiştir. İyonik yarıçapı büyük olan atomlarda çekirdeğe yakın bulunan elektronlara, yaklaşık olarak efektif çekirdek potansiyeli gibi davranılır. Bu davranış, iyonik yarıçapı büyük olan atomlar için önemli olan bazı rölatif etkileri içerir. Lan12dz baz seti bunların en iyi bilineni olmasıyla beraber bir halojen atom katkılanmış lityum topaklarında deneysel verilere daha yakın sonuç verdiği için kuramsal hesaplamamızda bu temel seti kullandık [3, 8, 20]. Optimizasyon hesaplamalarında farklı spin durumları göz önünde bulundurulmuştur. Lineer olmayan Li_nF ($n=2-8$) topaklarında ise Ünal ve Kotan yaptığı çalışmada elde edilen global minimum geometrik yapı parametreleri kullanılarak DFT / B3LYP / Lan12dz teori seviyesinden optimizasyon kararlılıkları tekrar teste tabi tutulmuştur. Lineer ve lineer olmayan flor-lityum topakların geometri optimizasyon sürecinde ilk adım olarak Berny algoritmasında yakınsama seviyeleri için öz uyumlu alan (SCF) elektronik yapı hesaplamaları toplam enerjide 10^{-6} a.u., maksimum kuvvet 4.5×10^{-5} a.u., maksimum yer değiştirme için 1.8×10^{-3} a.u. ve RMS yer değiştirmesi için 1.2×10^{-3} a.u. kriterleri seçilerek gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda ise her bir topağın kendine has potansiyel enerji yüzeylerinde taban durumunu olup olmadığını doğrulamak için kızılötesi titreşim frekansları aynı metot ve baz setinde incelendi. Titreşim frekansı analizinde negatif frekans veya frekansların bulunmaması, elde edilen optimize yapının ilgili topağın potansiyel enerji yüzeyindeki minimuma karşılık geldiğini göstermiştir. Lineer optik (LO) ve lineer olmayan optik (NLO) parametreleri olan dipol momenti (μ), statik ortalama polarizabilitesi ($\langle \alpha \rangle$), anizotropik polarizabilite ($\Delta \alpha$) ve birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizabilitesi (β_0) gibi nicelikler sonlu-alan yaklaşımında [21] kullanılan ifadeler aşağıda verilmiştir:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

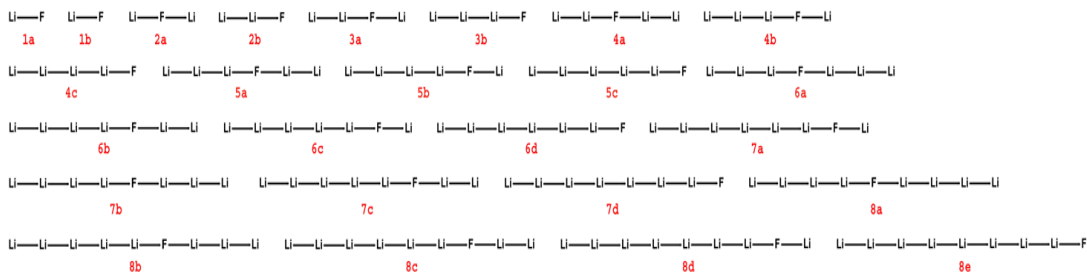
$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}; \beta_i = \frac{3}{5} (\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk}); (i \neq j \neq k = x, y, z) \quad (4)$$

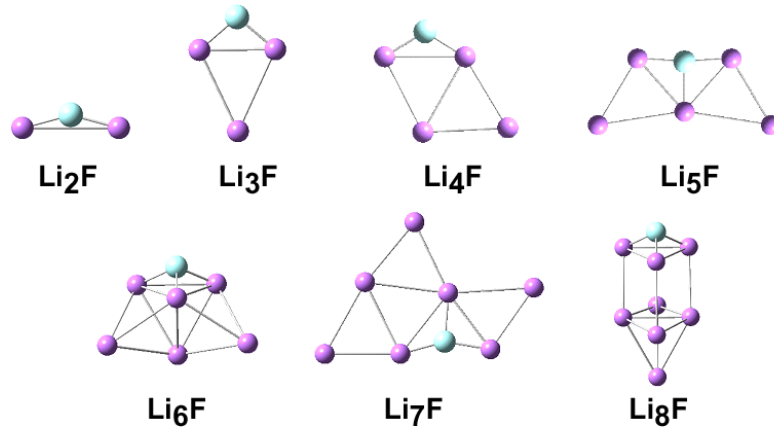
i, j ve k ($= x, y$ ve z) alt indisleri $\mu, \langle \alpha \rangle, \Delta\alpha$ ve β_0 bileşenlerinin kartezyen koordinat doğrultularını belirtmektedir ve 0.01 a.u.' luk bir elektrik alan şiddeti hassaslığında hesaplanmıştır.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Linear Li_nF ($n=1-8$) topakların optimize olan kararlı izomerik yapıları Şekil 1' de gösterilmiştir. Şekil 1' de betimlenen bütün izomerik yapılar bundan sonra nm olarak sınıflandırılacaktır. Bu sınıflandırmada, n indisi lityum atomlarının sayısını, m ise a, b, c, d, e harflerini içeren bir indis olup a en düşük enerjili yapıyı temsil ederken ve $b-e$ ise her bir topağa ait izomerlerinin kararlılık sırasını belirtmektedir. Şekil 2' de ise sadece linear olmayan Li_nF ($n=2-8$) topakların optimize olan en düşük enerjili geometrik yapıları sunulmuştur.



Şekil 1. Linear Li_nF ($n=1-8$) topaklarının kararlı izomerlerinin geometrik yapıları.



Şekil 2. Lineer olmayan Li_nF ($n=1-8$) topaklarının en kararlı geometrik yapıları [8].

Linear Li_nF ($n=1-8$) topaklarının her bir topağına ait kararlı izomerlerinin simetri, çok katlılık, öz uyumlu alan enerji, sıfır nokta enerjisini içeren total enerji, Gibbs serbest enerji ve bu enerjilerin bağlı enerjileri ile HOMO-LUMO gap değerleri Tablo 1'de sunulmuştur. Tablo 1' den de görülmektedir ki, her bir topak en az iki izomer içermekte olup, lityum atom sayısı artmasına rağmen flor atomu en kararlı lineer flor-lityum topaklarında orta (merkez) konumu tercih etmiştir (Li-F hariç). Bununla beraber kararlı flor-lityum topaklarında lityum atom sayısında bağlı ortaklanmamış elektron sayısında artma eğilimi olduğu gözlenmiştir. Li_4F topağına kadar ortaklanmamış elektron sayısı kapalı çekirdek topaklarda en fazla bir iken, açık çekirdek topaklarda en fazla üç adet olduğu gözlenmiştir. Lityum atom sayısı dörtten fazla olan topaklarda ortaklanmamış elektron sayısı yedi adete kadar çıkmıştır. Lityum atom sayısının artmasıyla oluşan kararlı lineer flor-lityum topaklarda ortaklanmamış elektron sayısının artmasından dolayı yeni kararlı yapılar oluşmasına neden olmuştur. Fakat incelenen lineer flor-lityum topakların en düşük enerjili kararlı yapılar (na yapıları, $n=1-8$) her zaman en az

ortaklanmamış elektron sayısına sahip olan yapılar olduğu gözlenmiştir. Kapalı çekirdek topaklarda en kararlı yapılar $C_{\infty v}$ simetri grubunda olduğu gözlenirken, açık çekirdek topaklarda ise $D_{\infty h}$ simetrisini tercih ettikleri gözlenmiştir. Her bir topağa ait izomerlerinin kararlılık sıralaması öz uyumlu alan enerji, sıfır nokta enerjisini içeren total enerji ve Gibbs serbest enerji değerlerine göre sınıflandırılmıştır.

Lineer olmayan Li_nF ($n=2-8$) topaklarının en düşük enerjili yapılarının simetri, çok katlılık, öz uyumlu alan enerji, sıfır nokta enerjisini içeren total enerji, Gibbs serbest enerji ve HOMO-LUMO gap değerleri Tablo 2' de verilmiştir. Bu yapılarda Li_5F ve Li_7F topakları hariç diğer tüm topaklarda flor atomu hep tepe konumunu tercih etmiştir. Flor atomunun iyonik yarıçapının lityum atomunun iyonik yarıçapından çok büyük olması sebebiyle katılan flor atomu saf lityum topakları ile çiftli tek-bağ yapma eğilimini tercih etmiştir. Flor atomunun efektif çekirdek potansiyele sahip bir atom olması saf lityum topaklarının kararlılıklarını artırmasını da sağlamıştır. Li_5F ve Li_7F topakların da ise katılan flor atomu lityum atomları ile üçlü tek-bağ yapma eğilimi tercihinden ötürü kararlı saf lityum topaklarının geometrik yapısını bozarak daha kararlı bir fiziksel ve kimyasal topak olmalarını sağlamıştır. Lineer olmayan Li_nF ($n=2-8$) topaklarının en kararlı yapılarına ait HOMO-LUMO gap değerleri göstermiştir ki, Li_nF ($n=3,5,7$) topakları Li_nF ($n=2,4,6,8$) komşu topaklarından daha kararlıdır. Bu kararlılığının sebebi kapalı çekirdek topakları komşu açık çekirdek topaklarından daha yüksek bir gap enerjisine sahip olmasından dolayı ön görülmüştür [2,3,8].

Lineer Li_nF ($n=1-8$) topakları ile lineer olmayan Li_nF ($n=2-8$) topaklarının en düşük enerjili kararlı yapıları kıyaslandığında, aynı moleküler formüle sahip lineer olmayan topaklar lineer topaklardan daha düşük rölatif enerjiye sahip oldukları görülmüştür. Bunun sebebi Li_nF topaklarının en düşük enerjili yapıları (LiF hariç) iki-boyutlu veya üç-boyutlu geometrik yapıları tercih etmesi eğiliminde olduğu düşünülmüştür.

Tablo 1. Lineer Li_nF ($n=1-8$) topaklarının izomer, simetri, çok katlılık (Multi), moleküler enerji (E_{SCF}), sıfır nokta enerjisini içeren total enerji (E_T), Gibbs serbest enerji (ΔG), bağıl moleküler enerji (ΔE_{SCF}), bağıl total enerji (ΔE_T), bağıl Gibbs serbest enerji ($\delta \Delta G$) ve HOMO-LUMO gap (GapHL) verileri.

Topak	İzomer	Simetri	Multi	E_{SCF} (a.u.)	E_T (a.u.)	ΔG (a.u.)	ΔE_{SCF} (a.u.)	ΔE_T (a.u.)	$\delta \Delta G$ (a.u.)	GapHL (a.u.)
LiF	1a	$C_{\infty v}$	1	-107.442	-107.440	-107.459	0.000	0.000	0.000	0.204
	1b	$C_{\infty v}$	3	-107.241	-107.241	-107.265	0.201	0.199	0.194	
Li ₂ F	2a	$D_{\infty h}$	2	-114.997	-114.995	-115.018	0.000	0.000	0.000	0.029
	2b	$C_{\infty v}$	4	-114.720	-114.719	-114.745	0.277	0.276	0.273	
Li ₃ F	3a	$C_{\infty v}$	1	-122.517	-122.512	-122.540	0.000	0.000	0.000	0.025
	3b	$C_{\infty v}$	3	-122.439	-122.436	-122.468	0.078	0.076	0.072	
Li ₄ F	4a	$D_{\infty h}$	2	-130.034	-130.028	-130.060	0.000	0.000	0.000	0.015
	4b	$C_{\infty v}$	2	-130.026	-130.021	-130.055	0.008	0.007	0.005	
	4c	$C_{\infty v}$	4	-129.937	-129.933	-129.970	0.097	0.095	0.090	
Li ₅ F	5a	$C_{\infty v}$	3	-137.538	-137.531	-137.569	0.000	0.000	0.000	0.011
	5b	$C_{\infty v}$	5	-137.499	-137.493	-137.531	0.038	0.038	0.038	
	5c	$C_{\infty v}$	5	-137.435	-137.431	-137.472	0.103	0.100	0.097	
Li ₆ F	6a	$D_{\infty h}$	4	-145.042	-145.035	-145.077	0.000	0.000	0.000	0.008
	6b	$C_{\infty v}$	4	-145.039	-145.031	-145.073	0.003	0.004	0.004	
	6c	$C_{\infty v}$	4	-145.029	-145.023	-145.066	0.013	0.012	0.011	
	6d	$C_{\infty v}$	6	-144.935	-144.930	-144.976	0.107	0.105	0.101	
Li ₇ F	7a	$C_{\infty v}$	3	-152.551	-152.554	-152.592	0.000	0.000	0.000	0.009
	7b	$C_{\infty v}$	5	-152.543	-152.535	-152.582	0.008	0.009	0.010	
	7c	$C_{\infty v}$	5	-152.539	-152.531	-152.578	0.012	0.013	0.014	
	7d	$C_{\infty v}$	7	-152.435	-152.429	-152.480	0.116	0.115	0.112	
Li ₈ F	8a	$D_{\infty h}$	6	-160.044	-160.036	-160.087	0.000	0.000	0.000	0.006
	8b	$C_{\infty v}$	6	-160.043	-160.035	-160.085	0.001	0.001	0.002	
	8c	$C_{\infty v}$	6	-160.040	-160.032	-160.083	0.004	0.004	0.004	
	8d	$C_{\infty v}$	8	-160.002	-159.993	-160.045	0.042	0.043	0.042	
	8e	$C_{\infty v}$	8	-159.936	-159.929	-159.984	0.108	0.107	0.103	

Tablo 2. Lineer olmayan Li_nF ($n=1-8$) en kararlı topaklarının simetri, çok katlılık (multi), moleküler enerji (E_{SCF}), sıfır nokta enerjisi içeren total enerji (E_T), Gibbs serbest enerji (ΔG) ve HOMO-LUMO gap (GapHL) verileri.

Topak	Simetri	Multi	E_{SCF} (a.u.)	E_T (a.u.)	ΔG (a.u.)	GapHL (a.u.)
Li ₂ F	C_{2v}	2	-114.999	-114.997	-115.021	0.033
Li ₃ F	C_{2v}	1	-122.532	-122.527	-122.553	0.083
Li ₄ F	C_s	2	-130.050	-130.044	-130.075	0.061

Li ₃ F	C _{2v}	1	-137.595	-137.587	-137.618	0.075
Li ₆ F	C _s	2	-145.113	-145.104	-145.138	0.047
Li ₇ F	C ₁	1	-152.641	-152.630	-152.670	0.067
Li ₈ F	C _s	2	-160.176	-160.164	-160.202	0.046

Lineer Li_nF (n=1-8) topaklarının global minimum enerjili yapılarının dipol moment (μ), statik ortalama polarizebilite ($\langle\alpha\rangle$), anizotropik polarizebilite ($\Delta\alpha$) ve birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizebilite (β_0) parametreleri bu topakların lineer optik (LO) davranışlarını araştırmak için hesaplanmıştır. Lineer topaklar için hesaplanan LO aktiviteleri Tablo 3' de listelenmiştir.

Tablo 3. Lineer Li_nF (n=1-8) topaklarının en kararlı yapıları için hesaplanan dipol moment (μ), statik ortalama polarizebilite ($\langle\alpha\rangle$), anizotropik polarizebilite ($\Delta\alpha$) ve birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizebilite (β_0) verileri.

Topak	İzomer	μ (a.u.)	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	β_0 (a.u.)
LiF	1a	2.48	7.52	3.08	217.01
Li ₂ F	2a	0.00	378.48	584.66	0.00
Li ₃ F	3a	2.46	436.81	680.06	7178.93
Li ₄ F	4a	0.00	759.93	1504.87	0.00
Li ₅ F	5a	0.79	1112.27	2423.92	55309.30
Li ₆ F	6a	0.00	1721.85	4114.80	0.00
Li ₇ F	7a	1.88	2782.86	7066.74	787057.00
Li ₈ F	8a	0.00	3133.17	8055.60	0.00

Tablo 3'de sunulan dipol moment (μ) verileri göstermektedir ki, lityum atom sayısı çift olan lineer Li_nF (n=2,4,6,8) topakların dipol momentleri 0 a.u. iken lityum atom sayısı tek olan lineer Li_nF topakların μ değerleri 2.46 a.u. (Li₃F), 0.79 a.u. (Li₅F) ve 1.88 a.u. (Li₇F) olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplanan μ değerleri LiF molekülünün dipol moment değeri (2.48 a.u.) düşük olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte statik ortalama polarizebilite ($\langle\alpha\rangle$) ve anizotropik polarizebilite ($\Delta\alpha$) değerleri lineer topaklarda lityum atom sayısı artmasıyla topağın hacmiyle orantılı artma eğiliminde olduğu görülmüştür. Lineer Li_nF (n \geq 2) topakların hesaplanan $\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$ verileri LiF moleküle ait 7.52 a.u. ($\langle\alpha\rangle$) ve 3.08 a.u. ($\Delta\alpha$) değerlerinden çok yüksek olduğu gözlenmiştir. Sert yumuşak asitler bazlar prensibine göre [22], düşük HOMO-LUMO gap (gapHL) enerjisine sahip sistemler daha sert ve polarizebilite yüksek olabilirler. Lineer Li_nF (n \geq 2) topakları LiF molekülünden (0.204 a.u.) çok daha düşük bir gapHL sahip olmaları, yüksek polarizebilite olmalarıyla uyum içindedir. Bu uyum μ tanımlı olan lityum atom sayısı tek olan lineer topaklarının flor katkılanmış lityum topakların birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizebilite (β_0) parametre değerlerinde de gözlenmiştir. Li_nF (n=3,5,7) topaklarının β_0 değerleri, güçlü lineer optik (LO) davranışlarını ortaya koyacak kadar büyüktür (Tablo 3). Lineer Li₇F ve Li₃F topakların diğer lineer topaklara göre çok önemli LO davranışlar gösterdikleri gözlenmiştir.

Lineer olmayan optik (NLO) aktivitesi gösteren süperalkali topaklar alıcı-verici grup bağlı iki kutuplu moleküller iletişim ve optik veri depolama teknolojisi alanlarında son on yılda en çok araştırılan NLO malzemelerdir. Yarıiletken tabakalı yapıda olan bu malzemeler organik ve/veya inorganik atomlar içeren topak sistemlerin NLO davranışları incelenmiştir. Bu tür sistemlerin π -konjugasyonun artması, NLO aktivitesinde artışa yol açmaktadır. Bir süperalkali topak sisteminde NLO aktivitesini yükseltmenin bir diğer yolu ise topağa alkali veya halojen atom (alıcı-verici grup) eklemektir. NLO özelliklerini öngörebilmek için hesaplanan μ , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$ ve β_0 parametrelerini merkezi atom ve merkezi atoma bağlı atomlar artırabilir ya da azaltabilir. Ancak bu parametreler tüm negatif ve pozitif polarizebilite katkılarının toplamından elde edilerek NLO özellikleri öngörülebilir. Lineer olmayan Li_nF (n=2-8) topaklarının en düşük enerjili yapılarının NLO davranışlarını öngörebilmek için μ , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$ ve β_0 parametre değerleri hesaplanmıştır. Lineer olmayan Li_nF (n=2-8) topakları için hesaplanan dipol moment ve polarizebilite parametre değerleri Tablo 4' de sunulmuştur.

Tablo 4. Lineer olmayan Li_nF (n=2-8) topaklarının en kararlı yapıları için hesaplanan dipol moment (μ), statik ortalama polarizebilite ($\langle\alpha\rangle$), anizotropik polarizebilite ($\Delta\alpha$) ve birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizebilite (β_0) verileri.

Topak	μ (a.u.)	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	β_0 (a.u.)
Li ₂ F	0.16	347.04	527.63	10118.00
Li ₃ F	0.45	183.44	59.68	747.75
Li ₄ F	0.64	290.08	187.80	6195.84
Li ₅ F	0.43	351.93	171.37	960.43
Li ₆ F	0.26	446.81	219.24	6196.54
Li ₇ F	0.60	548.03	347.20	7994.32
Li ₈ F	0.13	539.21	109.46	1702.05

Lineer olmayan Li_nF ($n=2-8$) topakların dipol moment (μ) değerleri 0.13 a.u. (Li_8F) ile 0.64 a.u. (Li_4F) arasında olduğu hesaplanmıştır. Bu topakların μ değerleri LiF molekülünün dipol moment değeri (2.48 a.u.) çok altında olduğu görülmüştür. Fakat Li_nF ($n=2-8$) topakların statik ortalama polarizabilite ($\langle\alpha\rangle$) ve anizotropik polarizabilite ($\Delta\alpha$) parametre değerleri LiF ($\langle\alpha\rangle=7.52$ a.u. ve $\Delta\alpha=3.08$ a.u.) molekülünden çok büyüktür ve $\langle\alpha\rangle$ parametre değerleri yaklaşık olarak 183 a.u. ile 548 a.u. arasında değişkenlik gösterirken $\Delta\alpha$ parametre değerleri ise yaklaşık olarak 60 a.u. ile 528 a.u. değişkenlik gözlenmiştir. Lineer olmayan Li_nF ($n=2-8$) topakların HOMO-LUMO gap (gapHL) değerleri 0.033 a.u. ile 0.083 a.u. aralığında hesaplanmıştır. LiF için hesaplanan gapHL 0.204 a.u.'dur. Li_nF ($n=2-8$) topakların gapHL değerleri yaklaşık olarak LiF molekülünün üçte biri ile altıda biri oranında olmasından dolayı bu topakların kimyasal yumuşaklığı yüksek olacağından topak içi oluşan yük transferi kolaylıkla yönlendirilebilir ve bu sayede bu topaklar yüksek polarizabiliteye sahip olabilirler. Tablo 4' de verilen birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizabilite (β_0) değerlerine göre sırasıyla lineer olmayan Li_2F , Li_7F , Li_6F ve Li_4F topakları çok dikkat çekici bir NLO aktivitesi göstermiştir.

IV. SONUÇLAR

Lineer Li_nF ($n=1-8$) topaklarının düşük enerjili kararlı yapıları ilk kez hibrit-Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (h-DFT) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Lineer Li_nF ($n=1-8$) topakları ile lineer olmayan Li_nF ($n=2-8$) topaklarına ait global minimum kararlı yapılarının lineer optik (LO) ve lineer olmayan optik (NLO) özellikleri hakkında detaylı bilgiler elde etmek için dipol moment (μ), statik ortalama polarizabilite ($\langle\alpha\rangle$), anizotropik polarizabilite ($\Delta\alpha$) ve birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizabilite (β_0) parametreleri aynı yöntemde tanımlanmaya çalışılmıştır. Sunulan kuramsal polarizabilite bilgileri ışığı altında özellikle lineer Li_7F topağı ile Li_3F topakları yanı sıra lineer olmayan özellikle Li_2F topağı ile Li_7F , Li_6F ve Li_4F topakları kayda değer yüksek optik davranışlar göstermişlerdir. Bu çalışma gelecekte yapılacak LO ve NLO materyallerinin geliştirilmesinde tek flor atomu katkılanmış lityum topakların potansiyel uygulamalarının artması amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Linden D. (1995). *Handbook of Batteries*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York.
- [2] Şentürk, Ş. (2011). A Density Functional Study of Li_nCl ($n=1-7$) Clusters. *Z. Naturforsch. A*, 66, 372-376.
- [3] Şentürk Ş., Ünal, A., & Kalfa, O.M. (2013). Density functional study of bromine doped lithium clusters. *Comput. Theor. Chem.*, 1023, 46-50.
- [4] Srivastava, A.K., & Misra, N. (2015). Nonlinear optical behavior of Li_nF ($n=2-5$) superalkali clusters. *J. Mol. Model.*, 21, 305.
- [5] Milovanović, M., Veličković, S., Veljković, F., & Jerosimić, S. (2017). Structure and stability of small lithium-chloride $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,1+)}$ ($n \geq m$, $n=1-6$, $m=1-3$) clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 30481-30497.
- [6] Srivastava, A.K., & Misra, N. (2016). Remarkable NLO responses of hyperalkalized species: the size effect and atomic number dependence. *New J. Chem.*, 40, 5467-5472.
- [7] Velickovic, S.R., Koteski, V.J., Belosevic Cavor, J.N., Djordjevic, V.R., Cveticanin, J.M., Djustebek, J.B., Veljkovic, M.V., & Neskovic, O.M. (2007). Experimental and theoretical investigation of new hypervalent molecules Li_nF ($n=2-4$). *Chem. Phys. Lett.*, 448, 151-155.
- [8] Ünal, A., & Kotan, B. (2018). A DFT based study of geometries, stabilities and electronic properties of Li_nF ($n=1-8$) clusters. *Main Group Chem.*, 17, 267-272.
- [9] Dustebek, J., Velickovic, S.R., Veljkovic, F.M., & Veljkovic, M.V. (2012). Production of heterogeneous superalkali clusters Li_nF ($n=2-6$) by Knudsen cell Mass Spectrometry. *Dig. J. Nanomater Bios.*, 7, 1365-1372.
- [10] Lanaro, G., & Patey, G.N. (2017). Crystal structures of model lithium halides in bulk phase and in clusters. *J. Chem. Phys.*, 146, 154501.
- [11] Moreira, N.L., Brito, B.G.A., Rabelo, J.N.T., & Cândido, L. (2016). Quantum Monte Carlo study of the energetics of small hydrogenated and fluoride lithium clusters. *J. Comput. Chem.*, 37, 1534-1536.

- [12] Milonavić, M.Z., & Jerosimić, S.V. (2014). Theoretical investigation of geometry and stability of small lithium-iodide Li_nI ($n=2-6$) clusters. *Int. J. Quantum Chem.*, 114, 192-208.
- [13] Gutsev, G.L., & Boldryev, A.I. (1981). DVM- $X\alpha$ calculations on the ionization potentials of MX_{k+1}^- complex anions and the electron affinities of MX_{k+1} “superhalogens”. *Chem. Phys.*, 56, 277-283.
- [14] Gutsev, G.L., & Boldryev, A.I. (1982). DVM $X\alpha$ calculations on the electronic structure of “superalkali” cations, *Chem. Phys. Lett.*, 92, 262-266.
- [15] Rehm, E., Boldryev, A.I., & Schleyer, P.v.R. (1992). Ab initio study of superalkalis. First ionization potentials and thermodynamic stability. *Inorg. Chem.* 31, 4834-4842.
- [16] Li, Y., & Wu, D. (2010). Theoretical study on static first hyperpolarizabilities of hypervalent compounds F_nLi_{n+1} ($n = 1-3$). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 31, 1811-1814.
- [17] Frisch, M.J., et al., Gaussian 09 Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, Gaussian, Inc. 2009.
- [18] Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652.
- [19] Lee, C., Yang, W., & Parr, R.G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37, 785-789.
- [20] Kotan, B. (2018). *Flor katkılı lityum topaklarının en düşük enerjili yapılarının araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- [21] Cohen, H.D., & Roothaan, C.C. (1965). Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree—Fock Method. I. Theory for Closed-Shell Systems. *J. Chem. Phys.*, 43, S34-S39.
- [22] Pearson, R. G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539.

Araştırma Makalesi / Research Article

NACA 0015 Kanat Profilinin Etrafındaki Akışın Firar Kenarından Akış Emme ile Kontrol Edilmesi

Flow Control around NACA 0015 Airfoil by Trailing Edge Flow Suction

Tahir Durhasan^{1*}

Geliş / Received: 08/07/2019

Revize / Revised: 19/08/2019

Kabul / Accepted: 05/09/2019

Öz- Bu çalışmada, kanat firar kenarında uygulanan akış emme yönteminin NACA 0015 kanat profilinin aerodinamik performansı üzerine etkileri sayısal çalışma ile araştırılmıştır. Sayısal çözümler Reynolds sayısının $Re=48000$ değerinde $k-k_L-\omega$ transition model kullanılarak ANSYS Fluent tarafından gerçekleştirilmiştir. Üç farklı emme oranı ($\theta=0.05, 0.1$ ve 0.2) dört farklı kanat hücum açısında ($\alpha=2^\circ, 4^\circ, 6^\circ$ ve 8°) test edilmiştir ve elde edilen bulgular kontrolsüz durum ile kıyaslanmıştır. Düşük hücum açılarında laminer ayrılma kabarcığı önemli ölçüde kontrol edilmiştir. Hücum açılarının $\alpha=2^\circ$ ve 4° değerlerinde artan emme oranı ile C_L/C_D oranının kontrolsüz durumun 2.4 katına kadar arttığı gözlemlenmiştir. Ancak hücum açısının $\alpha=8^\circ$ değerinde C_L artması ile birlikte C_D 'nin de artmasından dolayı C_L/C_D oranının kontrolsüz duruma göre önemli ölçüde artmadığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- Akış Kontrolü, Düşük Reynolds Sayılı Akış, Kanat Profili, Laminer Ayrılma Kabarcığı

Abstract- In this study, the effect of flow suction at trailing edge on aerodynamic performance of NACA 0015 airfoil was investigated, numerically. Numerical solutions were performed by ANSYS Fluent using $k-k_L-\omega$ transition model at Reynolds number of $Re=48000$. Three different suction ratios ($\theta=0.05, 0.1$ ve 0.2) were tested at four different angles of attacks ($\alpha=2^\circ, 4^\circ, 6^\circ$ ve 8°) and obtained results were compared with the base case. Laminar separation bubble was controlled significantly at low angles of attack. It was observed that C_L/C_D increases up to 2.4 times C_L/C_D of the base case with the increasing suction ratio at $\alpha=2^\circ$ ve 4° . On the other hand, it was observed that the C_L/C_D did not alter significantly in comparison with the base case at $\alpha=8^\circ$ since C_D also increases while C_L increases.

Keywords- Flow Control, Low Reynolds Number Flow, Airfoil, Laminar Separation Bubble

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: tdurhasan@atu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-5212-9170>)

Havacılık ve Uzay Mühendisliği, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Adana, Türkiye

I. GİRİŞ

Düşük Reynolds sayılarında çalışan dikey rüzgar türbinleri ve mikro insansız hava taşıtları gibi araçlarda kanat aerodinamik performansını etkileyen en önemli faktör laminer ayrılma kabarcığıdır. Farklı kanat profillerinde laminer ayrılma kabarcığının oluşumu ve davranışları Ricci ve Montelpare [1], Zhang vd. [2], Genç vd. [3], Juanmian vd. [4] ve Demir ve Genç [5] tarafından ayrıntılı bir biçimde araştırılmıştır. Ayrıca Genç vd. [6] tarafından düşük Reynolds sayılarındaki kanat aerodinamiği üzerine kapsamlı bir derleme sunulmuştur. Laminer ayrılma kabarcığının neden olduğu kanat kaldırma katsayısındaki (C_L) düşüş ve sürüklenme katsayısındaki (C_D) artış kanat aerodinamik performansını azaltmaktadır. Bu etkilerden kaçınmak için kanat efradındaki akışa aktif ve pasif olmak üzere iki ana başlık altında toplanan çeşitli kontrol yöntemleri geliştirilmektedir. Aktif ve pasif kontrol yöntemleri arasındaki en temel farklılık aktif akış kontrol yöntemlerinin harici bir enerjiye ihtiyaç duymasındadır.

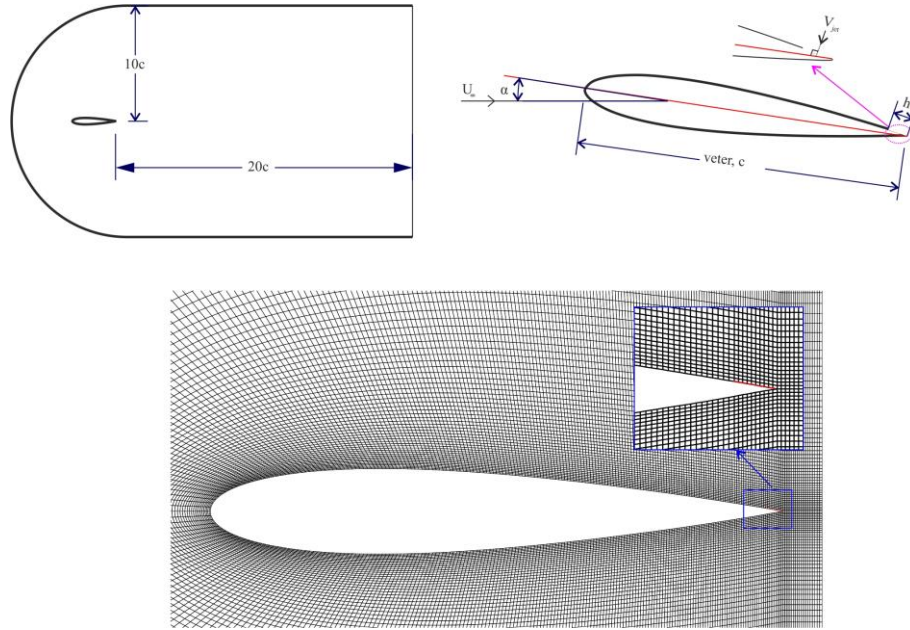
Huang vd. [7] NACA 0012 kanat profilinin emme yüzeyinden gerçekleştirdikleri jet emme ve üfleminin akış kontrolü üzerine etkisini araştırmışlardır. Reynolds sayısının $Re=500000$ ve kanat hücum açısının 18° değerlerinde yapılan sayısal çalışma bulguları emme ve üfleminin akış kontrolü üzerine etkisinin jetin kanat emme yüzeyindeki konumuna bağlı olarak farklılık gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Kaldırma katsayısını arttırmak için, jet emme işleminde hücum kenarına yakın konumlandırılan durumların, jet üfleme işleminde ise firar kenarına yakın olan durumların daha iyi olduğunu göstermişlerdir. Johari vd. [8] NACA 634-021 kanat profilinin hücum kenarında oluşturdukları çıkıntılı kanat aerodinamiği üzerine etkisini araştırmışlardır. Elde edilen bulgular çıkıntısız kanat ile kıyaslandığında kaldırma katsayısının azaldığı ancak stol açısının ertelendiğini göstermiştir. Genç vd. [9] yaptıkları sayısal çalışma ile emme ve üfleme yöntemlerinin NACA 2415 kanat profilinin aerodinamik performansına etkisini araştırmışlardır. Elde edilen bulgular sadece emme ya da üfleme yapmanın laminer ayrılma kabarcığını tamamen yok edemediğini ancak emme ve üfleminin eşzamanlı olarak yapılması durumunda ayrılma kabarcığı tamamen yok edilebildiğini göstermiştir. Yousefi ve Saleh [10] firar kenarından yapılan jet üfleme yönteminin NACA 0012 kanat profili etrafındaki akış kontrolü üzerine etkisini araştırmışlardır. Sayısal çalışmalardan elde edilen bulgular jet genişliğinin, hız büyüklüğünün ve yönünün önemli parametreler olduğunu ve seçilen uygun parametreler ile kaldırma katsayısının sürüklenme katsayısına oranının %17'ye kadar artırılabilceğini göstermişlerdir. Açikel ve Genç [11] ve Genç vd. [12] yaptıkları çalışmalar ile NACA 2415 kanat profilinde laminer ayrılma kabarcığının akustik uyarım yöntemi ile kontrol edilebileceğini gösterdiler. Siozos-Rousoulis vd. [13] yaptığı sayısal çalışma ile NACA 0012 kanat profilinin gelen akış yönüne konumlandırılan dönen küçük silindirin aerodinamik gürültünün bastırılması üzerine etkisini incelemiştir. Elde edilen bulgular dönen küçük silindirin kanat girdap caddesini bastırmasından ve ötelemesinden dolayı akustik emisyonların azaltıldığını göstermişlerdir. Akbıyık vd. [14,15] yaptıkları deneysel çalışmalar ile NACA 0015 kanat profilinin emme yüzeyine konumlandırılan DBD plazma aktüerler yardımı ile kaldırma katsayısının artırılırken sürüklenme katsayısının azaltılabileceğini göstermişlerdir. Açikel ve Genç [16] NACA 4412 kanat profilinde laminer ayrılma kabarcığının esnek kısmi membran ile kontrol edilmesini düşük Reynolds sayılarında çalıştırdılar. Elde edilen deneysel bulgular esnek kısmi membran kullanımı ile laminer ayrılma kabarcığının bastırıldığını, kaldırma katsayısının arttığını ve sürüklenme katsayısının azaldığını göstermiştir. Genç vd [17] NACA 4412 kanat profili emme yüzeyinde oluşturdukları pürüzlülüğünün kanat aerodinamiği üzerine etkisini Reynolds sayısının $Re=25000$ ile 50000 değerleri arasında araştırmışlardır. Deneysel ve sayısal çalışmalardan elde edilen bulgular oluşturulan pürüzlülüğünün kaldırma katsayısını %14 arttırmasının yanı sıra stol açısını 14° 'den 20° 'ye ertelediğini göstermiştir.

Bu çalışmada, NACA 0015 kanat profilinin firar kenarına uygulanan akış emme yönteminin kanat aerodinamiği üzerine etkileri Reynolds sayısının $Re=48000$ değerinde sayısal olarak araştırılmıştır. Akış emme yönteminin etkisini ortaya koyabilmek için elde edilen bulgular ayrıca emme işlemin yapılmadığı (kontrolsüz) kanat sonuçları ile kıyaslanmıştır. Akış emme yönteminin düşük kanat hücum açısı değerlerinde kanat aerodinamik performansını arttırdığı ancak yüksek hücum açılarında önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

II. MATERYAL VE METOT

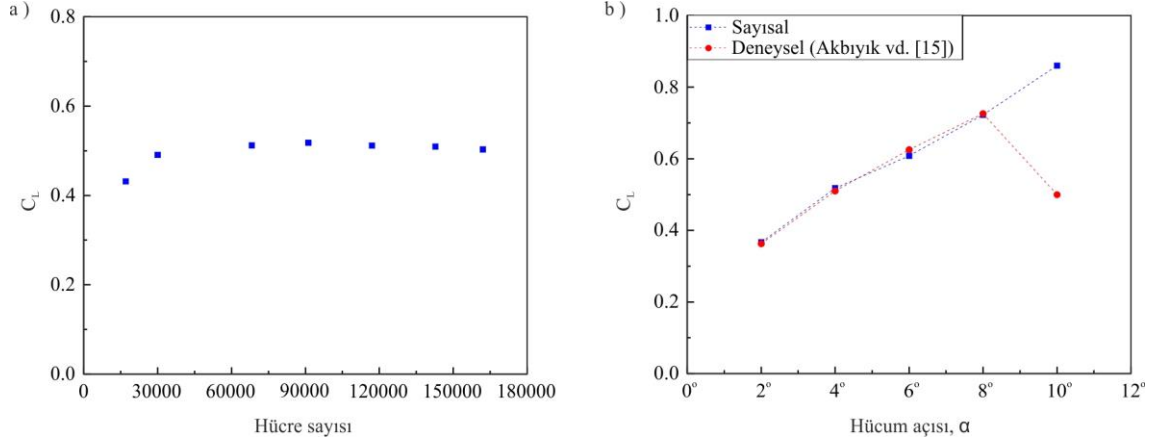
Sayısal çözümler Reynolds sayısının $Re=48000$ değerinde 3 denklemlilik $k-k_L-\omega$ Transition türbülans modeli kullanılarak ticari yazılım (ANSYS Fluent 17.2) yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Walters ve Cokljat [18] tarafından geliştirilen bu model türbülans kinetik enerji (k), laminer kinetik enerji (k_L) ve özgün dağılım oranı (ω) denklemlerini bünyesinde barındırır. Türbülans model ile ilgili ayrıntılı bilgi ve matematiksel denklemler ANSYS Fluent teori rehberinde [19] verilmiştir. Düşük Reynolds sayılarında $k-k_L-\omega$ Transition türbülans modelinin kanat profilleri etrafındaki akışı tahmin etmede başarılı olduğu Genç vd. [20], Genç vd. [9] ve Choudhry vd. [21] tarafından gösterilmiştir.

İki boyutlu NACA 0015 kanat profili, etrafındaki akış alanı ve yapısal ağ (C tipi) ANSYS Workbench’de oluşturulmuştur. Akış alanı kanat profilinin önünde, alt ve üst bölgelerinde veter boyunun 10 katı kadar, arkasında ise 20 katı kadar genişlemektedir. Kanat profiline “Kaymama koşulu (No-slip)” ve akış alanı dış yüzeyine “basınç uzak alan (pressure-far field)” sınır şartı uygulanmıştır. Sayısal çözümlerde Kapalı formülasyon Akı tipi AUSM ayrıklaştırma ikinci derecen yukarı yönlü formülasyon kullanılmıştır. Akış emme genişliği, h veter uzunluğunun $h=3.5$ ’i büyüklüğünde seçilmiştir ve kanat firar kenarına konumlandırılmıştır. Kanat firar kenarında gerçekleştirilen emme yöntemi için kanat üzerindeki emme profiline “basınç uzak alan (pressure-far field)” sınır şartı uygulanmıştır. Akış emme oranı, $\theta=V_{jet}/U_{\infty}$ şeklinde tanımlanmıştır. Burada V_{jet} kanat firar kenarında gerçekleştirilen akış emme hızını, U_{∞} ise serbest akım hızını ifade etmektedir. Sayısal çözümler $\theta=0.05, 0.1$ ve 0.2 değerleri için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bütün emme oranları için kanat hücum açısının $\alpha=2^{\circ}, 4^{\circ}, 6^{\circ}$ ve 8° değerlerinde sayısal çözümler gerçekleştirilmiştir. Akış emme yönü, V_{jet} bütün kanat hücum açıları için veter çizgisine dik olacak şekilde konumlandırılmıştır. Kanat profilinin akış alanındaki konumu, parametrelerin şematik gösterimi ve ağ yapısı şekil 1’de sunulmuştur.



Şekil 1. Kanat profilinin akış alanındaki konumu, parametrelerin şematik gösterimi ve ağ yapısı

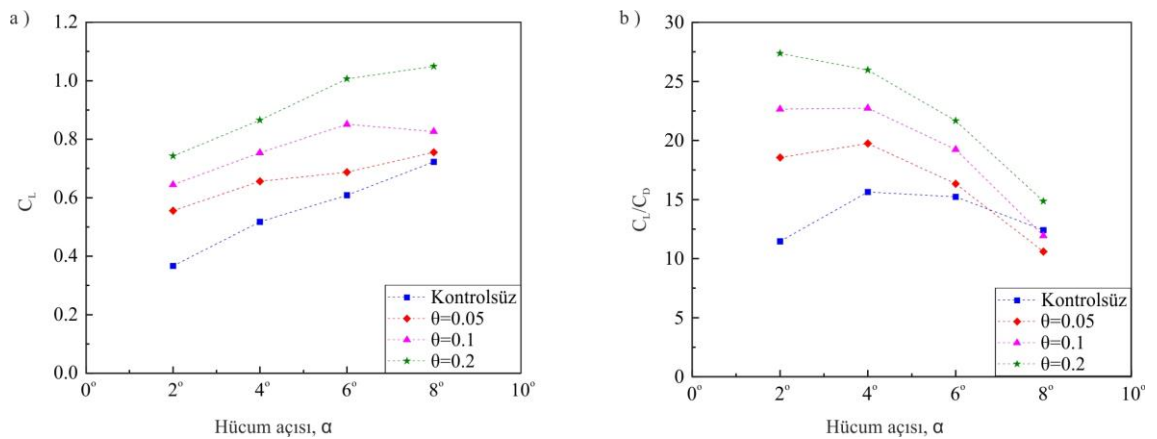
Sayısal çözümlerin ağıdan bağımsızlığını göstermek için kanat hücum açısının $\alpha=4^{\circ}$ değerinde NACA 0015 etrafındaki akış (kontROLSÜZ durum) 6 farklı hücre sayısında çözüm gerçekleştirilmiştir ve kaldırma katsayısının, C_L farklı düğüm sayıları ile değişimi şekil 2a’da sunulmuştur. Elde edilen bulgular 68200 hücre sayısının yeterli olduğunu göstermiştir ve ayrıca bu hücre sayısında y^+ değeri 1’in altında bulunmuştur. Ayrıca, emme yönteminin uygulandığı bütün sayısal çözümlerde de y^+ değerinin 1’in altında olmasına dikkat edilmiştir. Bunun yanı sıra, sayısal çözümlerin doğruluğunu göstermek için kontROLSÜZ durumda farklı hücum açılarında elde edilen C_L değerleri Akbıyık vd. [15] tarafından Reynolds sayısının $Re=48000$ değerinde açık çevrim rüzgar tüneline kuvvet ölçümlerinden elde edilen sonuçlar ile kıyaslanmıştır (şekil 2b). Sayısal çözümlerden elde edilen verilerin tutunma kaybı (stol) açısına kadar ($\alpha=10^{\circ}$) deneysel veriler ile çok iyi örtüştüğü görülmüştür.



Şekil 2. Kontrolsüz durum için C_L 'nin a) farklı hücre sayıları ile değişimi b) deneysel sonuçlar ile kıyaslanması

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

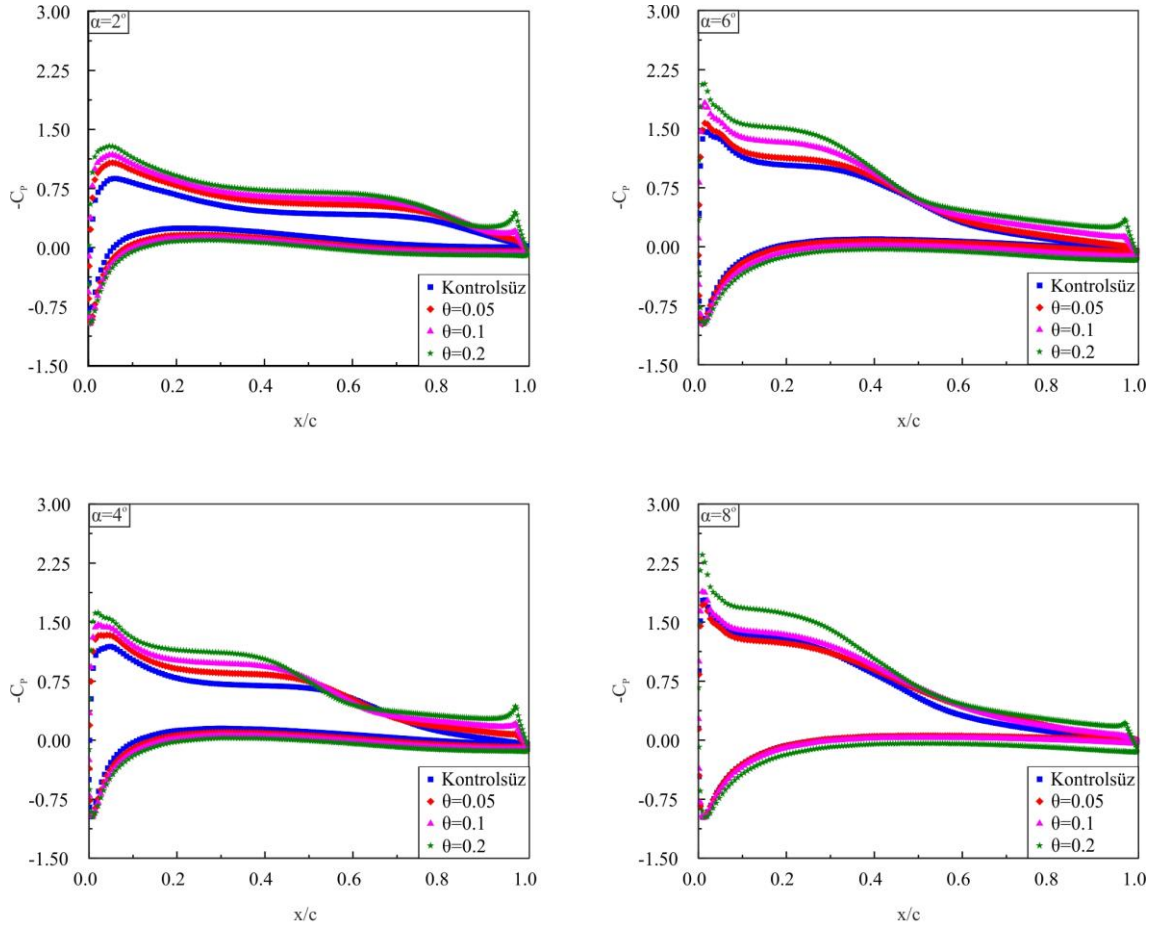
Farklı akış emme oranları için C_L 'nin hücum açısı ile değişimleri şekil 3a'da sunulmuştur. Bütün hücum açıları için akış emme yönteminin C_L üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Hücum açısının $\alpha=2^\circ$ değerinde, emme oranı $\theta=0.05$ 'de C_L kontrolsüz durumun 1.5 katı, $\theta=0.2$ 'de ise yaklaşık 2 katı değerine ulaşmıştır. Özellikle $\theta=0.05$ ve 0.1 değerlerinin C_L üzerindeki etkileri artan hücum açısı ile azalmaktadır. Hücum açısının $\alpha=8^\circ$ değerinde, C_L değerleri kontrolsüz durum ile kıyaslandığında $\theta=0.05$ ve 0.1 için sırası ile %4 ve %14 arttığı gözlemlenmiştir. Emme oranı $\theta=0.2$ değeri için ise elde edilen C_L değeri kontrolsüz durumun yaklaşık 2 katına ulaştığı görülmüştür. Kanat aerodinamiğinde önemli parametrelerden bir tanesi de kaldırma katsayısının sürüklenme katsayısına oranının belirlenmesidir. Şekil 3b'de farklı emme oranları için C_L/C_D oranlarının hücum açıları ile değişimi sunulmuştur. Hücum açısının $\alpha=2^\circ$ değerinde C_L/C_D oranının, akış emme oranları $\theta=0.05$, 0.1 ve 0.2 için kontrolsüz durumda elde edilen değerlerin sırası ile 1.6, 1.9 ve 2.4 katına ulaşmıştır. Artan hücum açısı ile laminer ayrılma kabarcığı kanat hücum kenarına yaklaşmaktadır. Emme işlemi ise firar kenarında olduğu için laminer ayrılma kabarcığını düşük hücum açıları kadar elimine edememektedir ve emme işlemi kanat yüzeyinde flap gibi davranarak C_D değerinin artmasına sebep olmaktadır. Bu neden ile C_L/C_D oranı artan hücum açısı ile azalmaktadır. Her ne kadar C_L/C_D oranı kontrolsüz duruma kıyasla çok değişmese de artan C_L değeri hava aracı kalkışı gibi durumlar için elverişli olabilir. Akış emme oranı $\theta=0.05$ için elde edilen C_L/C_D oranının kontrolsüz durumdan daha küçük olmasına rağmen $\theta=0.2$ için elde edilen değer kontrolsüz durumdan %19 daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 3. Farklı akış emme oranları için a) C_L 'nin hücum açıları ile değişimi b) C_L/C_D 'nin hücum açıları ile değişimi

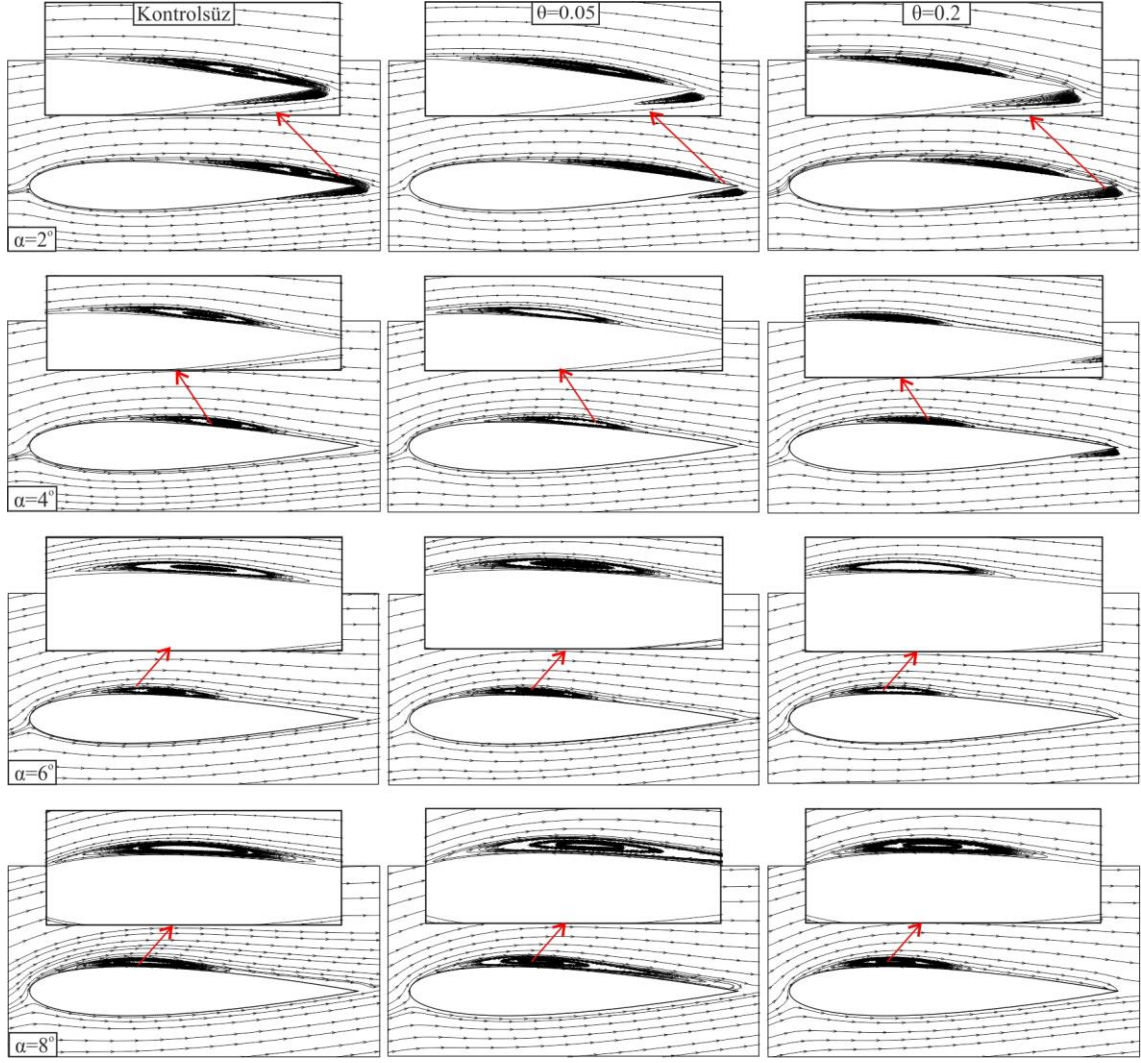
Akış emme oranlarının basınç katsayısı dağılımı üzerindeki etkisini göstermek için şekil 4'de farklı hücum açılarında basınç katsayısının, C_p kanat yüzeyindeki dağılımları sunulmuştur. Şekil 4'de sunulan dağılımlarda $-C_p$ değerleri kullanılmıştır. C_p dağılımı kanadın aerodinamik performansının belirlenmesindeki önemli parametrelerden biridir. $-C_p$ dağılımında üst tarafta oluşan kambur biçimindeki eğri laminer ayrılma

kabarcığını, eğrinin aşağı doğru yönelmesi ise akışın türbülansa geçişini ifade etmektedir. Kontrolsüz durum için elde edilen C_p dağılımları artan hücum açısı ile emme basıncının arttığını göstermiştir. Bu neden ile C_L artan hücum açısı ile artmaktadır. Hücum açısının $\alpha=2^\circ$ değerinde artan emme oranı ile kanat yüzeyindeki emme basıncının arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle hücum açısının $\alpha=4^\circ$ ve 6° değerlerinde kambur biçimindeki eğrinin küçülmesi ve eğrinin kontrolsüz duruma göre daha önce aşağı doğru yönelmesi kontrol uygulanan durumlar için laminer ayrılma kabarcığının kısaldığını ve akışın türbülansa daha erken geçtiğini açıkça göstermektedir. Hücum açısının $\alpha=8^\circ$ değerinde ise emme oranı $\theta=0.2$ için emme basıncı kontrolsüz duruma göre kıyaslandığında daha yüksek değerlere sahip olmasına rağmen ayrılma kabarcığının boyutunun ve akışın türbülansa geçiş mesafesinin değişmediği gözlemlenmiştir.



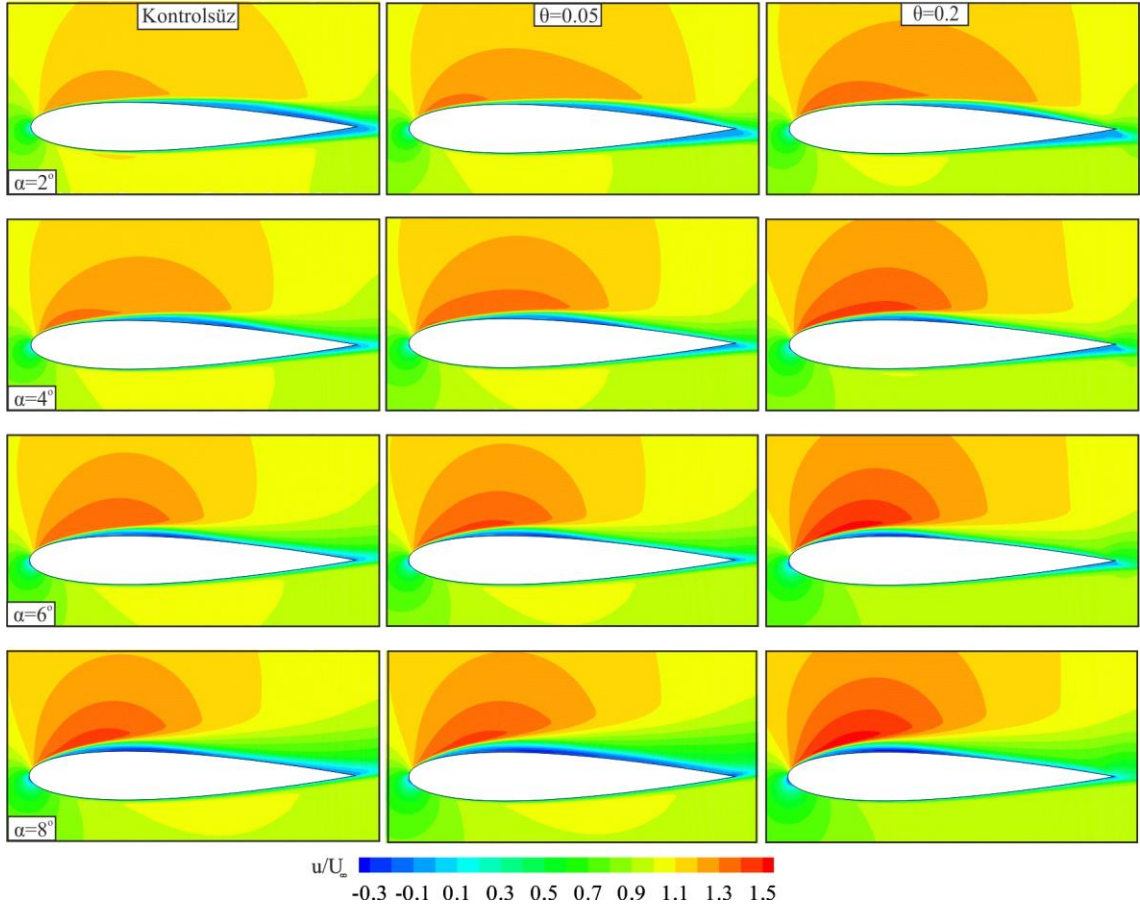
Şekil 4. Farklı hücum açılarında farklı akış emme oranları için basınç dağılımları

Şekil 5’de farklı hücum açıları ve akış emme oranları için kanat etrafındaki akım çizgeleri sunulmuştur. Kontrolsüz durum için hücum açısının $\alpha=2^\circ$ değerinde kanadın emme ve basınç yüzeylerinde firar kenarı ayrılmasının olduğu ve hatta bu iki ayrılma birleşmiş, yani ayrılma kabarcığı yüzeye tutunamamıştır. Ancak akış emme yönteminin uygulanması ile bu iki ayrılmanın bir biri ile olan iletişimi koparılmıştır. Ayrıca artan akış emme oranı ile emme yüzeyinde meydana gelen ayrılmanın boyutu küçülmüştür. Kontrolsüz durum için hücum açısının $\alpha=4^\circ$ değerinde ise kanadın emme yüzeyinde laminer ayrılma kabarcığının olduğu ve ayrıca artan hücum açısı ile kabarcığın hücum kenarına yaklaştığı gözlemlenmiştir. Hücum açılarının $\alpha=4^\circ$ ve 6° değerlerinde uygulanan akış emme yöntemi hem laminer ayrılma kabarcığının kısalmasına hem de kabarcığın hücum kenarına yaklaşmasına neden olmuştur. Hücum açısının $\alpha=8^\circ$ değerinde kontrolsüz duruma göre kıyaslandığında akış emme oranı $\theta=0.05$ ’de ayrılma kabarcığının uzamasına neden olmuştur. Bundan dolayı da C_L/C_D oranı düşmektedir. Akış emme oranı $\theta=0.2$ ’de ise kabarcık boyutunu kontrolsüz duruma göre kısaldığı görülmüştür.



Şekil 5. Farklı hücum açıları ve akış emme oranları için kanat etrafındaki akım çizgileri

Farklı hücum açıları ve akış emme oranları için akım yönündeki hız bileşeninin serbest akış hızıyla boyutsuzlaştırılmış u/U kontur dağılımları Şekil 6'da sunulmuştur. Elde edilen bulgular kanat firar kenarında uygulanan akış emme yöntemin kanat etrafındaki hız dağılımını önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Hücum açısının $\alpha=6^\circ$ değerine kadar artan akış emme oranları ile laminar ayrılma kabarcığının kısalarak hücum kenarına yaklaşması hem kanat hücum kenarındaki maksimum hız büyüklüğünün artmasına hem de kayma tabakasının kanat emme yüzeyine yaklaşmasına neden olmuştur.



Şekil 6. Farklı hücum açıları ve akış emme oranları için akım yönündeki boyutsuz u hızının dağılımı

IV. SONUÇLAR

Reynolds sayısının $Re=48000$ değerinde akış emme yönetimin NACA 0015 kanat profilinin aerodinamik performansı üzerine etkisi sayısal çalışma ile araştırılmıştır. Akış emme işlemi kanat firar kenarından gerçekleştirilmiştir. Sayısal çözümler üç farklı akış emme oranı ($\theta=0.05, 0.1$ ve 0.2) için dört farklı hücum açısında ($\alpha=2^\circ, 4^\circ, 6^\circ$ ve 8°) için gerçekleştirilmiştir. Sayısal çözümlerde üç denklemlilik $k-k_L-\omega$ transition modeli kullanılmıştır. Sayısal çözümlerden elde edilen bulgular artan akış emme oranı ile laminar ayrılma kabarcığının kısalacağını ve hücum kenarına yaklaştığını göstermiştir. Bundan dolayı özellikle düşük hücum açılarında kanat aerodinamik performansı akış emme yöntemi ile önemli ölçüde artırılmıştır. Ancak akış emme yöntemi C_L 'nin artmasının yanı sıra C_D 'nin de artmasına neden olduğu için yüksek hücum açısında ($\alpha=8^\circ$) C_L/C_D oranının kontrolsüz duruma göre önemli ölçüde değişmediği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak akış emme yönteminin düşük hücum açılarında NACA 0015 kanat profilinin aerodinamik performansını arttırmada başarılı olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Ricci, R., & Montelpare, S. (2005). A quantitative IR thermographic method to study the laminar separation bubble phenomenon. *International Journal of Thermal Sciences*, 44, 709-719.
- [2] Zhang, W., Hain, R., & Kähler, C. J. (2008). Scanning PIV investigation of the laminar separation bubble on a SD7003 airfoil. *Experiments in Fluids*, 45, 725-743.
- [3] Genç, M. S., Karasu, İ., & Açikel, H. H. (2012). An experimental study on aerodynamic of NACA2415 aerofoil at low Re numbers. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 39, 252-264.
- [4] Juanmian, L., Feng, G., & Can, H. (2013). Numerical study of separation on the trailing edge of a symmetrical airfoil at a low Reynolds number. *Chinese Journal of Aeronautics*, 26(4), 918-925.

- [5] Demir, H., & Genç, M. S. (2017). An experimental investigation of laminar separation bubble formation on flexible membrane wing. *European Journal of Mechanics / B Fluids*, 65, 326-338.
- [6] Genç, M. S., Karasu, İ., Açıkkel, H. H., & Akpolat, M. T. (2012). Low Reynolds Number Flows and Transition, Low Reynolds Number Aerodynamics and Transition. IntechOpen, 3-28.
- [7] Huang, L., Huang, P. G., & LeBeau, R. P. (2004). Numerical study of blowing and suction control mechanism on NACA0012 airfoil. *Journal of Aircraft*, 41(5), 1005-1013.
- [8] Johari, H., Henoeh, C., Custodio, D., & Levshin, A. (2007). Effect of leading-edge protuberances on airfoil performance. *AIAA Journal*, 45(11), 2634-2642.
- [9] Genç, M. S., Kaynak, Ü., & Yapici, H. (2011). Performance of transition model for predicting low Re aerofoil flows without/with single and simultaneous blowing and suction. *European Journal of Mechanics / B Fluids*, 30, 218-235.
- [10] Yousefi, K., & Saleh, R. (2014). The effect of trailing edge blowing on aerodynamic characteristics of the NACA 0012 airfoil and optimization of the blowing slot geometry. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 52(1), 165-179.
- [11] Açıkkel, H. H. & Genç, M. S. (2016). Flow control with perpendicular acoustic forcing on NACA 2415 aerofoil at low Re numbers. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, 230(13), 2447-2462.
- [12] Genç, M. S., Açıkkel, H. H., Akpolat, M. T., Özkan, G. & Karasu, İ. (2016). Acoustic control of flow over NACA 2415 airfoil at low Reynolds numbers. *Journal of Aerospace Engineering* 29(6), 1-19.
- [13] Siozos-Rousoulis, L., Chris, L., & Ghader, G. (2017). A flow control technique for noise reduction of a rod-airfoil configuration. *Journal of Fluids and Structures*, 69, 293-307.
- [14] Akbıyık, H., Yavuz, H., & Akansu, Y. E. (2017). Comparison of the linear and spanwise-segmented DBD plasma actuators on flow control around a NACA 0015 airfoil. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 45(11), 2913-2921.
- [15] Akbıyık, H., Yavuz, H., & Akansu, Y. E. (2018). A study on the plasma actuator electrode geometry configuration for improvement of the aerodynamic performance of an airfoil. *Strojniski Vestnik/Journal of Mechanical Engineering*, 64 (12), 719-725.
- [16] Açıkkel, H. H. & Genç, M. S. (2018). Control of laminar separation bubble over wind turbine airfoil using partial flexibility on suction surface. *Energy*, 165, 176-190.
- [17] Genç, M. S., Koca, K., & Açıkkel, H. H. (2019). Investigation of pre-stall flow control on wind turbine blade airfoil using roughness element. *Energy*, 176, 320-334.
- [18] Walters, D. K., & Cokljat, D. (2008). A three-equation eddy-viscosity model for Reynolds-averaged Navier-Stokes simulations of transitional flow. *ASME. Journal of Fluids Engineering*, 130(12), 1-14.
- [19] Fluent, A.N.S.Y.S. (2016). Ansys Fluent Theory Guide. ANSYS Inc, USA.
- [20] Genç, M. S., Kaynak, Ü., & Lock, G. D. (2009). Flow over an aerofoil without and with a leading-edge slat at a transitional Reynolds number. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, 223(3), 217-231.
- [21] Choudhry, A., Arjomandi, M., & Kelso, R. (2015). A study of long separation bubble on thick airfoils and its consequent effects. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 52, 84-96.

Araştırma Makalesi / Research Article

Melas veya Arpa Kırmısı İlavésinin Börölce ve Soya Silajlarının Kalitesi Üzerine Etkisi

Effects of Molasses or Crushed Barley Addition on the Quality of Cowpea and Soybean Silages

Erdem Gülümser^{1*}, Hanife Mut², Uğur Başaran³, Medine Çopur Doğrusöz⁴

Geliş / Received: 09/07/2019

Revize / Revised: 21/08/2019

Kabul / Accepted: 21/08/2019

Özet- Bu çalışma, melas veya arpa kırmısı ilavesinin börölce ("Ülkem" (*Vigna unguiculata* L.)) ve soya ("Yemsoy" (*Glycine max.* L)) silajlarının kalitesi üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla yürütülmüştür. Börölce ve soya alt baklaların olgunlaştığı dönemde hasat edilmiştir. Hasat sonrası yaklaşık 2 cm boyutunda parçalanmış taze materyale 0 (kontrol), % 5, % 10 ve % 15 oranında melas veya arpa kırmısı eklenerek, silajlar hazırlanmış ve 45 gün süre ile 25±2 °C'de muhafaza edilmiştir. Çalışma Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre 3 tekrarlamalı olarak yürütülmüştür. Silaj örneklerinde 45. günün sonunda; pH, kuru madde, ham protein, ADF, NDF, laktik asit, asetik asit, bütirik asit, potasyum (K), fosfor (P), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), sodyum (Na), demir (Fe), mangan (Mn), çinko (Zn), kobalt (Co) ve bakır (Cu) oranları belirlenmiştir. Silajların pH ve kuru madde oranı sırasıyla 3.72-4.37 ve % 25.00-38.00 arasında değişim göstermiştir. En yüksek laktik asit içeriği börölce + % 10 melas (% 7.503) ve soya + % 5 arpa kırmısı (% 6.968), en düşük ise yalnız börölce (% 2.561) ve yalnız soya (% 2.631) silajlarından elde edilmiştir. Silajların asetik asit oranı % 0.052 - 0.222 arasında değişirken, bütirik asite rastlanılmamıştır. Besin elementleri tüm uygulamalarda hayvanlar için gerekli olan sınırlar içinde olmuştur. Sonuç olarak, börölce ve soya bitkilerine farklı oranlarda katılan melas veya arpa kırmısının eklenmesi ile silaj kalitesinin arttığı ve börölce + % 10 melas ve soya + % 5 arpa kırmısı işlemlerinden elde edilen silajların diğer silajlara oranla daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silaj, Kalite, Melas, Arpa Kırmısı, Baklagil.

Abstract- The aim of this study was to investigate the effect of molasses or crushed barley addition on the quality of cowpea ("Ülkem" (*Vigna unguiculata* L.)) and soybean ("Yemsoy" (*Glycine max* L.)) silage. For this purpose, the cowpea and soybean were harvested when seeds exactly form in the bottom pods. After the harvest, plants were chopped in size of 2 cm, then molasses and crushed barley seeds were added at 0 (control), 5% , 10% and 15% ratios (W/W) on fresh material, and the silage samples were prepared, then they were stored at 25±2 °C for 45 days. The study was set up as completely randomized design with 3 replications. End of the 45. day, silage samples were investigated for pH, dry matter, crude protein, ADF, NDF, lactic acid, acetic acid, butyric acid, potassium (K), phosphorus (P), calcium (Ca), magnesium (Mg), iron (Fe), zinc (Zn), manganese (Mn), cobalt (Co) and copper (Cu) ratios. The pH and dry matter ratio ranged between 3.72-4.37 ve 25.00-38.00%, respectively. The highest lactic acid was determined in cowpea + 10% molasses (7.503%) and soybean + 5% crushed barley seeds (6.968%), while the lowest in sole cowpea (2.561%) and soybean (2.631%) silages. The acetic acid of the silages ranged between 0.052-0.222%, and the butyric acid content was not observed. Mineral nutrients in all treatments were found within the livestock requirement. As a result, it was found that molasses or crushed barley addition into cowpea and soybean in different ratios improved silage quality and cowpea + 10% molasses and soybean + 5% crushed barley treatments performed better quality than other silages.

Keywords: Silage, Quality, Molasses, Crushed Barley, Legume

*Sorumlu yazar iletişim: erdem.gulumser@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-6291-3831>)

Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Gülümbe Kampüsü, Merkez, Bilecik

²İletişim: hanife.mut@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5814-5275>)

Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Gülümbe Kampüsü, Merkez, Bilecik

³İletişim: ugur.basaran@bozok.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6644-5892>)

Tarla Bitkileri Bölümü, Yozgat Bozok Üniversitesi, Erdoğan Akdağ Kampüsü, Merkez, Yozgat

⁴İletişim: medine.copur@bozok.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9159-1699>)

Tarla Bitkileri Bölümü, Yozgat Bozok Üniversitesi, Erdoğan Akdağ Kampüsü, Merkez, Yozgat

I. GİRİŞ

Ülkemizde çayır mera alanlarının yetersiz ve vejetasyon döneminin kısa olmasından dolayı, bu alanlardan hayvanların otlatılması yolu ile yararlanma süresi çok sınırlıdır. Özellikle de kış aylarında hayvanların beslenmesi önemli bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, yeşil yemlerin bol bulunduğu dönemlerde silolanarak muhafaza edilmesi, hayvanların yıl boyunca yeşil ve sulu yemlere ulaşması açısından büyük önem taşımaktadır.

Vejtatif kısımları fazla olan yonca, üçgül, korunga gibi baklagil bitkilerinde kurutma kaybı çok daha fazla olabilmektedir. Kaba yemler muhafaza edilmek istenildiğinde ister kurutulsun isterse silaja işlensin otun kalitesinde bir takım kayıplar oluşabilmektedir. Ancak en fazla kalite kaybı tarlada kurutulan otlarda ortaya çıkmaktadır. Özellikle baklagillerde yapraklar gövdeye göre çok hızlı kuruduğu için, yaprak kayıpları arttığında hem verim hem de kalitede büyük kayıplar yaşanabilmektedir [1]. Oysa bu bitkilerin silolanmasıyla kayıplar en az seviyeye düşürülmektedir. Nitekim kuru ot olarak değerlendirilen baklagiller silolandığında kuru madde kaybı % 30'lardan % 5'e, sindirilebilir protein kaybı ise % 35'lerden % 5'e kadar düşebilmektedir. Aynı şekilde nişasta değerindeki kayıp kuru otta % 50'ye kadar çıkarken, silo yeminde en fazla % 10 olmaktadır [2-3].

Baklagillerin protein oranı yüksek, fakat karbonhidrat içeriği düşük olduğundan dolayı silaja işlenmeleri zordur. Çünkü baklagil bitkilerinin enerjice düşük olmaları laktik asit üreten bakterilerin gelişmesine engel teşkil etmekte ve aynı zamanda suda çözünen azotlu maddelerin bazik olması, fermantasyon sırasında üretilen asidi nötrleştirdiğinden pH istenen düzeyde olmamaktadır. Bu yüzden baklagil bitkilerinden silaj yapabilmek için çoğu zaman nişasta bakımından zengin katkı maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu katkılar silajın başlangıç nem içeriğini düşürmekte, laktik asit oluşumunu teşvik etmekte ve fermantasyonun kalitesini arttırmaktadır. Katkı maddeleri kaliteli bir silaj oluşumunu sağlamanın yanında, silajın açılmasından sonraki süreçte silo stabilitesinin korunmasını da sağlamaktadır [4]. Piyasada temini kolay olmasından dolayı melas ve tahıl tohumları silaj materyalinin karbonhidrat içeriğini artırmak amacıyla silaja katılmaktadır.

Mevcut çalışma farklı oranlarda katılan melas veya arpa kırmasının börülce ve soya silajlarının kaliteleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

II. MATERYAL VE METOT

Çalışmada silaj amacıyla yemlik börülcenin (*Vigna unguiculata* L.) “Ülkem, soyanın ise (*Glycine max.* L.)”Yemsoy” çeşitleri yetiştirilmiştir. Silaj yapımında katkı maddesi olarak ise şeker pancarı melası ve arpa kırması kullanılmıştır.

Çalışma 2017–2018 vejetasyon döneminde ve yazlık ana ürün olarak Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tarımsal Araştırma ve Uygulama arazisinde yürütülmüş, börülce ve soya ayrı parsellere ekilmiş ve alt baklaların olgunlaştığı dönemde hasat edilmiştir [5]. Hasat edilen bitkiler bir miktar soldurulduktan sonra 2 cm boyutunda parçalanmıştır. Parçalanmış börülce ve soya üzerine ağırlık esasına göre % 5, % 10 ve % 15 melas ve arpa kırması ilave edilmiştir. Kontrol grubunu ise her iki bitkinin yalnız silajları oluşturmuştur. Daha sonra bu örnekler 2 kg'lık plastik kaplarda iyice sıkıştırılıp, ağızları hava almayacak şekilde kapatılarak 25±2°C'de 45 gün süre ile muhafaza edilmiştir. Çalışma Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre 3 tekrarlamalı olarak yürütülmüştür.

Silajlar yapıldıktan 45 gün sonra açılarak, 20 g örnek alınmış ve üzerine 100 ml saf su ilave edilerek blender yardımıyla karıştırılmış ve filtre kâğıdından süzülmüştür [6]. Elde edilen silaj suyunun pH'sı dijital pH metre ile ölçülmüştür. Taze ağırlığı bilinen silaj örnekleri etüvde 105 °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutularak silajların kuru madde oranları belirlenmiştir.

Çalışmada silajların ham protein, ADF ve NDF oranlarının belirlenmesi amacıyla 60°C'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulan örnekler laboratuvarında 1 mm elek çapına sahip değirmende öğütülmüş ve analize hazır hale getirilmiştir. Daha sonra bu örneklerin Kjeldahl yöntemi ile toplam N değerleri belirlenmiş ve azot değerlerinin 6.25 katsayısı ile çarpılması ile % protein oranları tespit edilmiştir. Örneklerde ADF ve NDF oranları ise sırasıyla Van Soest (1963) ile Van Soest ve Wine (1967)'e göre ANKOM 200 Fiber Analyzer cihazı kullanılarak belirlenmiştir [7-8].

Laktik asit, asetik asit ve bütirik asit analizleri, yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC), besin elementlerinden potasyum (K), fosfor (P), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), sodyum (Na), demir (Fe), mangan (Mn), çinko (Zn), kobalt (Co) ve bakır (Cu) ise İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometre (ICP-MS) cihazı

kullanılarak belirlenmiştir. Analizler Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır.

Çalışmadan elde edilen veriler Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre ve SPSS 16.0 istatistik paket programı kullanılarak analiz edilmiş olup, ortalamalar arasındaki farklılıklar ise Duncan çoklu karşılaştırma testi ile ortaya konulmuştur.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı oranlarda melas veya arpa kırması katılarak hazırlanan yemlik bürülce ve soya silajlarında belirlenen pH, kuru madde oranı (KMO), ham protein oranı (HPO), asit deterjan lif (ADF) ve nötral deterjan lif (NDF) değerlerine yapılan varyans analizi sonucunda tüm özellikler bakımından silajlar arasında istatistiki olarak önemli ($P<0.01$) farklılıklar bulunmuştur (Tablo 1).

Silajların pH değeri 3.72 ile 4.37 arasında değişim gösterirken, melas ve arpa kırması uygulamaları ortamının pH'sını düşürmüştür (Tablo 1). Bu bulgular beklenen bir durum olup, melas ve arpa kırmasının silajın pH değerini düşürdüğüne dair literatür bildirişleri ile uyumludur [9-10-11]. Silo yemi kalitesinin belirlenmesinde kullanılan en önemli etkenlerin başında gelen pH'nın düşük olması, yem materyali içerisindeki proteinlerin aşırı bir şekilde amonyağa kadar parçalanması, dolayısıyla da silajın bozulması ile sonuçlanan proteolizis olayı açısından önem teşkil etmektedir. Bu nedenle, proteolizis olayının tamamen durması için silaj pH'sının 4'ün altına inmesi gerekmektedir [12]. Çalışmada bürülceye ilave edilen % 10 ve % 15 melas ile arpa kırmasının bulunduğu tüm işlemler de pH bu seviyenin altında olmuştur (Tablo 1).

En yüksek kuru madde oranı % 38.00 ile soya + % 10 arpa kırması, en düşük ise yalın bürülce (% 23.00) ve yalın soya (% 23.67) silajlarından elde edilmiştir. Silajlara ilave edilen melas ve arpa kırması kuru madde oranını arttırmıştır. İyi bir silaj için başlangıç kuru madde oranının % 30-35 arasında olması gerekmektedir. Çalışmada bürülceye % 5 ve % 10 melas, soyaya ise % 5, % 10, % 15 melas ile % 5 ve % 15 oranında arpa kırması ilave edilerek hazırlanan silajların kuru maddesi bu değerler arasında olmuştur (Tablo 1).

Silaj katkı maddelerinin çeşitli oranlarda katılmasıyla elde edilen bürülce ve soya silajların ham protein oranı % 13.25 ile % 18.60 arasında değişmiştir. Silajlara ilave edilen katkı maddeleri silajların ham protein oranında düşüşler meydana getirmiştir (Tablo 1). Bu durum katkı maddelerinin ham protein oranlarının yalın bürülce ve soyadan daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim yapılan bir çalışmada arpa danesinde ve melasta ham protein oranı sırasıyla % 11.8 ve % 5.5 olarak tespit edilmiştir [11].

Tablo 1. Silajlara ait pH, KMO, HPO, ADF ve NDF oranları

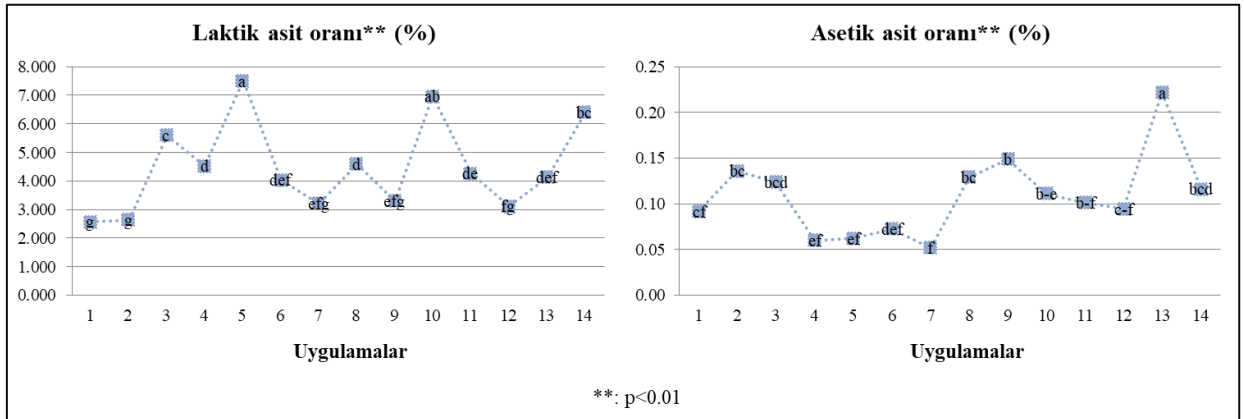
Uygulamalar	pH**	KMO**	HPO**	ADF**	NDF**
Yalın bürülce	4.37 a	23.00 h	18.60 a	24.60 g	35.97 f
Yalın soya	4.36 a	23.67 h	18.18 a	27.07 f	36.76 ef
Bürülce + % 5 melas	4.27 ab	33.33 c	18.00 a	33.19 d	44.31 cd
Soya + % 5 melas	4.28 ab	30.33 e	14.25 cd	42.75 a	55.07 a
Bürülce + % 10 melas	3.99 b-e	34.33 bc	17.21 a	30.00 e	39.84 e
Soya + % 10 melas	4.24 abc	30.33 e	14.78 bc	41.54 ab	54.08 ab
Bürülce + % 15 melas	3.88 de	25.00 g	17.80 a	35.00 d	45.87 cd
Soya + % 15 melas	4.06 bcd	30.33 e	13.25 d	38.63 c	50.84 b
Bürülce + % 5 arpa kırması	3.76 e	27.33 f	17.53 a	40.05 bc	51.47 b
Soya + % 5 arpa kırması	3.79 de	31.67 d	14.95 bc	26.25 fg	37.75 ef
Bürülce + % 10 arpa kırması	3.72 e	29.67 e	15.90 b	34.93 d	47.53 c
Soya + % 10 arpa kırması	3.90 de	38.00 a	14.51 bcd	33.42 d	45.67 cd
Bürülce + % 15 arpa kırması	3.97 cde	24.00 gh	17.74 a	29.83 e	40.16 e
Soya + % 15 arpa kırması	3.91 de	34.67 b	14.99 bc	32.47 d	43.49 d

(**) 0.01 düzeyinde önemli. Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur ($p<0.05$). KMO: kuru madde oranı; HPO: ham protein oranı.

Silajların ADF ve NDF içeriği sırasıyla % 24.60 - 42.75 ve % 35.97 - 55.07 arasında değişim gösterirken, yalnız bürülce ve soya silajı diğer silajlara oranla daha düşük ADF ve NDF içerisine sahip olmuştur (Tablo 1). Acar ve Bostan (2016) arpa kırması, melas ve peynir altı suyu katkı maddelerinin çeşitli oranlarda katılmasıyla elde ettikleri yonca silajlarının ADF ve NDF içeriğinin sırasıyla % 30.85-32.59 ve % 39.69-41.20 [11], Bingöl ve ark. (2008) ise korunga otuna ilave edilen melas ve formik asit ile yapılan silajın ADF ne NDF oranının sırasıyla % 31.39-41.44 ve % 43.42-58.04 arasında değiştiğini bildirmiştir [13]. Yüksek verimli süt sığırlarının beslenmesinde kullanılan yemlerin ADF oranının % 30 ve altı, NDF oranının ise % 40 ve altında olması gerekmektedir [14]. Bu itibarla yalnız bürülce, yalnız soya, bürülce + % 10 melas ve bürülce + % 5 arpa kırması silajları istenen seviyede olmuştur (Tablo 1).

Silajların laktik ve asetik asit oranları incelendiğinde, uygulamalar arasında önemli ($p<0.01$) farklılıklar olduğu görülmektedir (Şekil 1). En yüksek laktik asit içeriği istatistiksel olarak aynı grupta yer alan bürülce + % 10 melas (% 7.503) ve soya + % 5 arpa kırması (% 6.968) ve en düşük ise yalnız bürülce (% 2.561) ve yalnız soya (% 2.631) silajlarından elde edilmiştir (Şekil 1). Baklagiller yeteri kadar suda çözünabilir karbonhidrat oranına sahip olmadığından, fermantasyon süresince yeteri kadar laktik asit bakterisi üretmemektedir [15]. Çalışmada yalnız baklagillerin, katkı maddeli silajlara oranla laktik asit oranlarının daha düşük olması bu sebepten kaynaklanmaktadır. Bingöl ve ark. (2010) yerelması hasilına katılan melas ve formik asitin silaj kalitesi üzerine etkilerinin incelediği çalışmada, katkı maddelerinin karbonhidrat içeriğinin silaj mikroorganizmaları tarafından kullanılarak laktik asit içeriğindeki artışa sebebiyet verdiğini bildirirken, söz konusu çalışmada katkı maddesi ilave edilerek yapılan silajların laktik asit oranının daha yüksek olduğu belirlenmiştir [16]. Diğer taraftan iyi bir silajda laktik asidin % 2 veya üzerinde olması istenmektedir [17]. Mevcut çalışmada tüm silajlar bu değer üzerinde olmuştur (Şekil 1).

Silajların asetik asit oranı % 0.052 (bürülce + % 15 melas) - 0.222 (bürülce + % 15 arpa kırması) arasında değişmiştir. Silajın hava aldığı ve bozulmaya başladığının bir göstergesi olan asetik asit miktarının % 0.8'in üzerine çıkmaması gerekmektedir [18]. Çalışmada tüm silajların asetik asit içerikleri bu kritik değer altında olmuştur (Şekil 1). Silajda istenmeyen ve silajın kalitesini bozan bütürik asite ise rastlanmamıştır.



1: Yalnız bürülce, 2: Yalnız soya, 3: Bürülce + % 5 melas, 4: Soya + % 5 melas, 5: Bürülce + % 10 melas, 6: Soya + % 10 melas, 7: Bürülce + % 15 melas, 8: Soya + % 15 melas, 9: Bürülce + % 5 arpa kırması, 10: Soya + % 5 arpa kırması, 11: Bürülce + % 10 arpa kırması, 12: Soya + % 10 arpa kırması, 13: Bürülce + % 15 arpa kırması, 14: Soya + % 15 arpa kırması

Şekil 1. Silajların laktik asit ve asetik asit oranları (%)

Silajlarda belirlenen K, P, Ca, Mg ve Na içerikleri Tablo 2'de verilmiştir. Buna göre Na dışında kalan diğer besin elementleri içeriği bakımından silajlar arasında önemli ($P<0.01$) farklılıklar bulunmuştur. Protein sentezinde önemli bir yeri olan K en yüksek % 2.783 ile bürülce + % 10 melas, en düşük ise % 1.520 ile soya + % 15 arpa kırması işlemlerine ait silajlardan elde edilmiştir. Silajların P, Ca ve Mg içerikleri ise sırasıyla % 0.249 - 0.385, % 0.788 - 1.441 ve % 0.336 - 0.478 arasında değişmiştir (Tablo 2). Acar ve Bostan (2016) arpa kırması, melas ve peynir altı suyu katkı maddelerinin çeşitli oranlarda katılmasıyla elde ettikleri yonca silajlarının K, P, Ca ve Mg içeriklerini sırasıyla % 2.46-2.79, % 0.26-0.30, % 0.39-0.55 ve % 0.26-0.30 arasında değiştiğini bildirmiştir [11]. Süt ve besi hayvanlarının ihtiyaçlarını karşılamak için kaba yemlerde K oranının % 0.6-0.8, P oranının % 0.18-0.39, Ca oranının % 0.18-0.44 ve Mg oranının % 0.04-0.10 arasında olması gerektiği belirtilmektedir [19]. Çalışmada incelenen tüm silajların bu maddeler yönünden hayvanların ihtiyaçlarını karşılayabilecek düzeyde olduğu görülmektedir (Tablo 2).

Tablo 2. Silajların K, P, Ca, Mg ve Na (%) içerikleri

Uygulamalar	K**	P**	Ca**	Mg**	Na
Yalın börtülce	2.309 bc	0.344 b	1.293 b	0.441 ab	0.039
Yalın soya	1.987 def	0.281 cd	1.085 c	0.423 bc	0.026
Börtülce + % 5 melas	2.474 b	0.352 b	1.324 b	0.437 ab	0.064
Soya + % 5 melas	1.913 ef	0.249 d	0.930 de	0.384 cde	0.097
Börtülce + % 10 melas	2.783 a	0.383 a	1.441 a	0.478 a	0.208
Soya + % 10 melas	1.961 def	0.249 d	0.960 d	0.375 def	0.132
Börtülce + % 15 melas	2.209 cd	0.276 cd	1.090 c	0.358 ef	0.128
Soya + % 15 melas	2.526 b	0.276 cd	1.003 cd	0.361 ef	0.260
Börtülce + % 5 arpa kırması	2.085 cde	0.385 a	1.214 b	0.436 ab	0.036
Soya + % 5 arpa kırması	1.876 efg	0.305 c	1.001 cd	0.405 bcd	0.030
Börtülce + % 10 arpa kırması	1.790 fgh	0.342 b	0.989 cd	0.372 def	0.691
Soya + % 10 arpa kırması	1.534 hı	0.291 c	0.824 ef	0.340 f	0.030
Börtülce + % 15 arpa kırması	1.630 ghı	0.339 b	0.931 de	0.350 ef	0.037
Soya + % 15 arpa kırması	1.520 ı	0.287 c	0.788 f	0.336 f	0.029

(**) 0.01 düzeyinde önemli. Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur ($p<0.05$). K: Potasyum; P: Fosfor; Ca: Kalsiyum; Mg: Magnezyum; Na: Sodyum.

Silajlarında belirlenen Fe, Zn, Mn, Co ve Cu içerikleri Tablo 3’de verilmiş olup, tüm besin elementleri içeriği bakımından silajlar arasında önemli ($P<0.01$) farklılıklar bulunmuştur. Fe içeriği en yüksek 130.61 ppm ile börtülce + % 10 melas, en düşük ise 68.71 ppm ile soya + % 15 arpa kırması silajında belirlenmiştir (Tablo 3). Fe kanda oksijen taşıyan hemoglobinin önemli bir parçası olup, eksikliği anemiye neden olabilir ve büyümeyi azaltabilir [20]. Bu itibarla, ruminant hayvanlar için Fe değerinin en az 50 ppm olması gerekmektedir [21-22]. Çalışmada belirlenen tüm silajlar bu kritik değerin üzerinde olmuştur (Tablo 3).

Tablo 3. Silajların Fe, Zn, Mn, Co ve Cu (ppm) içerikleri

Uygulamalar	Fe**	Zn**	Mn**	Co**	Cu**
Yalın börtülce	104.54 bc	3.752 b	7.965 ab	0.113 abc	3.473 ab
Yalın soya	91.76 cde	2.734 f	7.092 cd	0.097 def	3.466 ab
Börtülce + % 5 melas	100.41 bc	3.560 bc	7.812 ab	0.114 abc	3.130 a-d
Soya + % 5 melas	75.42 ef	2.560 f	5.747 gh	0.086 f	3.361 ab
Börtülce + % 10 melas	130.61 a	4.157 a	8.440 a	0.117 a	3.317 abc
Soya + % 10 melas	74.66 f	2.617 f	6.312 efg	0.092 def	3.265 abc
Börtülce + % 15 melas	96.10 bcd	2.882 ef	6.327 efg	0.116 ab	2.272 e
Soya + % 15 melas	96.95 bcd	2.582 f	6.814 de	0.103 bcd	3.599 a
Börtülce + % 5 arpa kırması	109.14 b	3.751 b	7.673 bc	0.101 cde	2.988 bcd
Soya + % 5 arpa kırması	77.39 ef	3.171 de	6.840 de	0.120 a	3.343 abc
Börtülce + % 10 arpa kırması	94.88 bcd	3.392 cd	6.501 def	0.091 def	3.020 bcd
Soya + % 10 arpa kırması	81.17 def	2.681 f	5.858 fgh	0.089 def	3.605 a
Börtülce + % 15 arpa kırması	81.65 def	3.139 de	6.196 e-h	0.087 ef	2.684 de
Soya + % 15 arpa kırması	68.71 f	3.125 de	5.547 h	0.085 f	2.815 cd

(**) 0.01 düzeyinde önemli, Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur ($p<0.05$). Fe: Demir; Zn: Çinko; Mn: Mangan; Co: Kobalt; Cu: Bakır.

Hayvanlarda iskelet gelişimi ile vücutta protein, karbonhidrat ve yağların kullanımı üzerine etkisi olan Zn miktarının günlük rasyonda yaklaşık olarak 50 ppm seviyesinde olması istenmektedir [17]. Çalışmada tüm silajlarda belirlenen Zn değeri belirtilen seviyenin altında olurken, 2.560-4.157 ppm arasında değişim göstermiştir (Tablo 3).

Co düşük kaliteli kaba yemlerin daha iyi sindirilmesi ve rumende bulunan mikroorganizmaların vitamin B12 sentezi açısından önem teşkil etmektedir. Buna göre, rumen sıvısındaki kritik Co düzeyi 0.02-0.04 ppm arasında olması istenmektedir [23]. Çalışmada silajların Co içeriği 0.085-0.120 ppm arasında değişirken, tüm işlemler belirtilen seviyenin üzerinde olmuştur. Mn ve Cu içerikleri ise sırasıyla 5.547-8.840 ve 2.272-3.605 ppm arasında değişmiştir (Tablo 3).

IV. SONUÇ

Sonuç olarak, börülce ve soya bitkilerine farklı oranlarda katılan melas ve arpa kırmalarının silaj kalitesi üzerindeki etkilerinin incelendiği bu çalışmada, yüksek protein ve düşük karbonhidrat içeriğine sahip olan börülce ve soya otundan kaliteli bir silaj elde edilmesi açısından yüksek karbonhidrat içeren katkı maddeleri ilave edilerek silolamanın uygun olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında kullanılan katkı maddesi çeşidinin ve oranın silaj kalitesi üzerine önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir. Buna göre; pH, kuru madde oranı, sindirilebilirlik ve organik asitler göz önüne alındığında, börülcenin % 10 melas ilave edilerek, soyanın ise % 5 arpa kırması ilave edilerek silolanmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Önal Aşçı, Ö., & Acar, Z. (2018). Kaba Yemlerde Kalite. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Ankara, 112.
- [2] Bakır, Ö. (1987). Çayır Mera Amenajmanı. A.Ü.Z.F. Yayın No: 992 Ders Kitabı; 292, Ankara, 362.
- [3] İlaslan, M. (1988). Silaj. T.O.K. İşleri Bakanlığı, Proje Uygulama Genel Müdürlüğü, Ankara, 12.
- [4] Kutlu, H.R. (2002). Tüm Yönleriyle Silaj Yapımı ve Silajla Besleme. Çukurova Üniversitesi, Balcalı-Adana.
- [5] Alaca, B., & Parlak, A.Ö. (2017). Mısır, sorgum sudanotu melezi ile soya, börülce ve guarin karışık ekimlerinin silaj verimi ve kalitesine etkileri. ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 5(1): 99-104.
- [6] Başaran, U., Gülümser, E., Mut, H., & Çopur Doğrusöz, M. (2018). Mürdümük +Tahıl Karışımlarının Silaj Verimi ve Kalitesinin Belirlenmesi. Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6(9): 1237-1242.
- [7] Van Soest, P.J. (1963). The use of detergents in the analysis of fibre feeds. II. A rapid method for the determination of fibre and lignin. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 46:829-835.
- [8] Van Soest, P.J., & Wine, R.H. (1967). Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. Journal - Association of Official Analytical Chemists, 50: 50-55.
- [9] Demirel, M., & Yıldız, S. (2000). Hamur Olum Döneminde Biçilen Arpa Hasılına Kimi Yem Katkı Maddelerinin Katılmasının Silaj Kalitesi ve Rumende Ham Besin Maddelerinin Yıkılımı Üzerine Etkisi. International Animal Nutrition Congress, 4-6 September, Isparta, 270-276.
- [10] Filya, I. (2000). Silaj Kalitesinin Artırılmasında Yeni Gelişmeler. International Animal Nutrition Congress, 4-6 September, Isparta, 243-250.
- [11] Acar, Z., & Bostan, M. (2016). Değişik doğal katkı maddelerinin yonca silajının kalitesine etkilerinin belirlenmesi. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 31(3): 433-440.
- [12] Virtanen, A. I. (1993). The A. I. V. method of preserving fresh fodder. Empire Journal of Experimental Agriculture, 1: 143-155.
- [13] Bingöl, N.T., Karslı, M.A., Bolat, D., & Akça, İ. (2008). Vejetasyonun Farklı Dönemlerinde Hasat Edilen Korungaya İlave Edilen Melas ve Formik Asit' in Silaj Kalitesi ve İn Vitro Kuru Madde Sindirilebilirliği Üzerine Etkileri. Y.Y.Ü. Veteriner Fakültesi Dergisi, 2008(2): 61-66.
- [14] Yavuz, M., İptaş, S., Ayhan, V., & Karadağ, Y. (2009). Yembitkilerinde Kalite ve Yembitkilerinden Kaynaklanan Beslenme Bozuklukları. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara, 163-186.
- [15] Atalay, A.İ., 2009. Melas ve Defne Yaprağı Karışımının Yonca Silajı Yapımında Kullanımı ve Silaj Kalitesi Üzerine Etkilerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

- [16] Bingöl, N.T., Karşlı, M.A., & Akça, İ. (2010). Yerelması (*Helianthus tuberosus* L.) Hasılına Katılan Melas ve Formik Asit Katkısının Silaj Kalitesi ve Sindirilebilirliği Üzerine Etkileri. YYU Veteriner Fakültesi Dergisi, 21(1): 11 - 14
- [17] Alçıçek, A., & Özkan, K. (1996). Silo Yemlerinde Destilasyon Yöntemi ile Süt Asidi, Asetik Asit ve Bütirik Asit Tayini. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 3(2-3): 191-198.
- [18] Kılıç, A. (1984). Silo yemi. Bilgehan Basımevi, İzmir, 350.
- [19] Tekeli, A.S., & Ates, E. (2005). Yield potential and mineral composition of white clover (*Trifolium repens* L.) - tall fescue (*Festuca arundinacea* schreb.) mixtures. Journal of Central European Agriculture, 6: 27-34.
- [20] Gültepe, E.E., Uyarlar, C., Çetingül, İ.S., Iqbal, A., & Bayram, İ. (2017). Ruminantlar İçin Vitamin Mineral Katkıları ve Etkileri. Türkiye Klinikleri, 3(3):218-26.
- [21] Periguad, S. (1970). Les carences en oligo-elements Ches les ruminants en france leur diagnostic. Les problems soulevés par l'intensification fourragere. Ann. Agron, 21: 635-669.
- [22] Lamand, M.I. (1975). Symtoms de carence et roles des oligo-elements chez 1 animal: Diagnostic Clinique. II. Nations de digestibility et teneurs recommandees dans laration: prophylaxie et yraite mets. Oligo Elemnts. No special Bull. Trech. CRVZde theix 1, 5-13
- [23] NRC, 2001. Nutrient requirements of dairy cattle seventh revised edition.

Araştırma Makalesi / Research Article

Polisülfon Membranlarının Mikroyapı ve Performansı Üzerine Bir Gözenek Oluşturucu Olarak Polivinilpirolidonun Rolü

The Role of Polyvinylpyrrolidone as a Pore Former on Microstructure and Performance of Polysulfone Membranes

Bilge Eren^{1*}, Murat Güney²

Geliş / Received: 10/07/2019

Revize / Revised: 28/08/2019

Kabul / Accepted: 28/08/2019

Öz- Bu çalışmada, gözenek oluşturucu olarak polivinilpirrolidonun (PVP), polisülfon (PSF) membran performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. XRD spektrumları, artan PVP miktarı ile kristalin fazdan amorf faza geçişinin gerçekleştiğini ortaya koydu. SEM sonuçları, membranlardaki makro boşlukların şekli ve boyutunun, polimer çözeltisindeki artan PVP miktarı ile değiştiğini gösterdi. Saf PSF ve ağırlıkça % 5 PVP ilave edilmiş PSF membranı için Tg değerleri sırasıyla 189 °C ve 182 °C olarak ölçülmüştür. Membranların performansı, Saf Su Akışı (SSA) ölçümleri kullanılarak belirlendi. Membranların SSA'sı PSF polimer çözeltisinde PVP miktarının (ağırlıkça %0'dan %10'a) artmasıyla 36.76 L m⁻² s⁻¹'den 86.80 L m⁻² s⁻¹'e yükselmiştir. SSA ve PVP içeriği arasındaki ilişki artan termodinamik kararsızlık ve kinetik engel ile açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Membran, Gözenek Oluşturucu, Polisülfon, Polivinilpirolidon, SEM.

Abstract- In this study, the effect of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a pore former on the performance of polysulfone (PSF) membrane was studied. XRD spectra revealed that a crystalline-to-amorphous phase transition occurred with the increasing PVP amount. SEM results indicated the shape and size of macrovoids in the membranes were altered with the increasing PVP amount in the polymer solution. The Tg values for the pure PSF and of 5 wt% PVP added PSF membrane were measured as 189 and 182 °C, respectively. The performances of the membranes were determined by using the pure water flux (PWF) measurements. The PWF of the membranes increased from 36.76 to 86.80 L m⁻² h⁻¹ with the increase of PVP amount (0 to 10 wt %) in PSF polymer solution. The relationship between PWF and PVP content was explained with the increased thermodynamic instability and kinetic hindrance.

Keywords: Membrane, Pore Former, Polysulfone, Polyvinylpyrrolidone, SEM.

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: bilge.eren@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-9775-9360>)

Department of Chemistry, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey

²İletişim: murat.guney@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-7406-8302>)

Central Research Laboratory Application and Research Center, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey

I. INTRODUCTION

Polysulfone (PSF) is a versatile membrane material in water treatment applications owing to its excellent mechanical, compaction-resistance, chemical and thermal properties [1]. The main problem in PSF membrane applications is the rapid decline of performance in water treatment applications due to its hydrophobic nature [2]. In literature, there are different methods to improve membrane performance such as surface coating, surface grafting, and blending with water-soluble polymers [3,4]. Among these methods, blending with water-soluble polymers is accepted simple and effective method to improve membrane permeability and antifouling property [4-8].

Polyvinylpyrrolidone (PVP) is used as water-soluble polymer in the preparation of filtration membranes using phase inversion method due to its good miscibility with polymers and high solubility in water [5-14]. PVP as a casting solution additive increases thermodynamic instability and kinetic hindrance of the casting solution during phase inversion process [5,6]. Due to these properties, PVP is an excellent pore former agent to increase the membrane performance [7-10]. Han and Nam [7] found that the pure water flux (PWF) enhanced about nine times in the presence of 5 wt % PVP comparing to that of 0 wt % PVP in the polymer solution. However, the lower PWF was obtained in the presence of PVP above 5 wt % in the polymer solution. Matsuyama et al [8] reported that the addition of PVP caused the low membrane formation rate. Also, they found that the membrane morphology changes macrovoid-to-sponge structure in the presence of high molecular weight PVP. Ding et al [9] found that the addition of PVP into polymer solution increased the porosity and hydrophilicity of the membrane. Also, the PWF increased initially with increasing PVP content, then it started to decrease when the PVP content reached to 4 %. The PWFs of PSF membranes including 5 and 10 wt % PVP were lower than that of pure PSF. The initial increase of PWF is due to the enhanced phase inversion induced by the thermodynamic instability of polymer solution. The low PWF in membranes having PVP amount above 4 % is attributed to the increased viscosity after introducing PVP. Lee et al. [10] investigated the effect of PVP addition on membrane performance. They reported a sharp increase in the PWF upto 7.5 wt % PVP due to its nonsolvent effect. However, the PWF decreased with the increasing PVP amount. Other researchers studied the performance of PSF/PVP membranes prepared at different experimental conditions [11-14].

PSF membranes used in this study were prepared by the means of phase inversion method from the solution consist of PSF, N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), and PVP. The effect of PVP was studied on PSF membrane performance by changing the amount of PVP from 0 to 10 wt % in the solution. The obtained PSF membranes were characterized by using SEM, DSC, and PWF techniques.

II. EXPERIMENTAL

Polysulfone (PSF), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) and polyvinylpyrrolidone (PVP) (MW 360.000) were used to the preparation of membranes. The phase inversion method was used to prepare the PSF membranes. The polymer solution was prepared with 17 wt % PSF, 0 – 10 wt % PVP, and 86-80 wt% of NMP (m/m) and stirred with heating at 60 °C for 10 h. The polymer solution was degassed in an ultrasonic water bath for 2 h. The solution was then cast on glass plate using a doctor blade for a fixed thickness of 200 µm, and the plate immediately immersed into a coagulation bath at ambient temperature. Then, the membrane was washed using water and dried at room temperature to remove residual NMP. Finally, the membrane was dried at ambient temperature before testing. The membrane sample designations and compositions are given in Table 1.

Table 1. Preparation conditions for PSF membranes.

Membrane	Casting Solution (wt.%)		
	PSf	NMP	PVP
PSF	17	83.00	0.0
PSF-0.5	17	82.50	0.5
PSF-1	17	82.00	1.0
PSF-2	17	81.00	2.0
PSF-5	17	78.00	5.0
PSF-10	17	73.00	10.0

Morphologies of the membranes were determined by SEM (Carl Zeiss Sigma VP). All images were taken at an accelerating voltage of 15 kV and magnification of 5.0 kx. The thermal behaviors of membranes were investigated by DSC (Shimadzu DSC-60). The XRD measurements were done with PAN Analytical X-ray systems

(XRD Rigaku Miniflex) (Cu K α radiation, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). The crystalline size is calculated using the Debye–Scherrer equation [15]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta(2\theta)\cos(\theta)} \quad (1)$$

where $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (Cu K α), β is full width at half maximum, $K = 0.89$, and θ is the Bragg diffraction angle. All the PWF experiments were carried out in a cross-flow ultrafiltration cell with a membrane diameter of 47 mm. The PWF, porosity, compaction properties of membrane were determined as previously described [16].

III. RESULTS AND DISCUSSION

The glass transition temperature (T_g) values from the DSC curves for the control and PVP added PSF membranes have been given in Table 2. According to Table 2, the T_g value for pure PSF decreased from 187 °C to 182 °C when the addition of 10 wt % PVP into casting solution. The decreasing glass transition temperature means the loosened packing density in solid polymer structures since PVP molecules intercalate between PSF chains reducing the intermolecular forces, which results in an increase of mobility [17-19].

Table 2. DSC and XRD characteristics of PSF membranes.

Sample	T_g (°C)	Intensity	Crystalline
PSF	187	1.699	4.54
PSF-0.5	188	1.732	4.54
PSF-1	189	1.749	4.63
PSF-2	187	1.464	2.75
PSF-5	187	1.881	5.65
PSF-10	182	1.63	4.07

^a Obtained from DSC. ^{b,c} the main X-ray diffraction peak at $2\theta = 16.55^\circ$.

The XRD analysis was studied to obtain further information about the effect of pore former on the physicochemical properties of studied membranes (Fig. 1). PSF control membrane showed a broad band at $2\theta = 16.55^\circ$ and a shoulder at $2\theta = 24^\circ$ indicating the amorphous nature of the polymer. After the addition of PVP into the PSF polymer solution, the shift in the main XRD peak from $2\theta = 16.55^\circ$ to $2\theta = 17.85^\circ$ indicated a distorted crystal structure. In addition, the observed decrease in the intensity of main diffraction peak suggest the increased amorphous phase in the PVP added PSF membrane samples. As given in Table 2, the intensity of the broad peak fluctuates with the variation of the PVP amount.

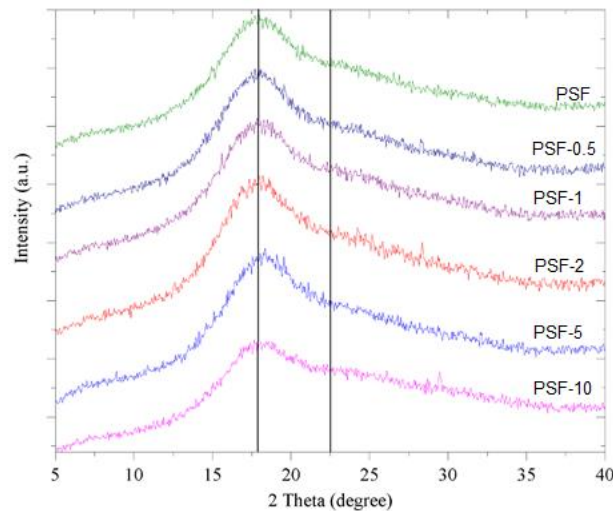


Fig. 1. XRD patterns of PSF membranes

Fig. 2 shows SEM micrographs of the cross-section of control PSF membrane and PVP added PSF membranes. As shown in Fig. 2, the size, number, and shape of macrovoids changed after the addition of PVP into the polymer solution. It is known that PVP is compatible with PSF and increases the polymer solution viscosity. Therefore, the addition of PVP leads to decrease in the thermodynamic stability of the casting solution and thus the kinetics of the phase separation increases and resulting in big cavities and macropores. Also, the hydrophilicity of PVP in the membrane solution reduce the exchange rate of NMP and water and affects the precipitation kinetics and membrane morphology [20-23]. In the pure PSF membrane sample, the finger-like voids in the asymmetric membrane structure point out the formation of a skin layer at an early stage of the phase inversion process due to a slow exchange rate between NMP and water. With a further increase of PVP concentration, the increased viscosity can delay the diffusion and the enhancement of phase separation. Therefore, the change on membrane morphology with increasing PVP concentration can be explained by the relationship between the thermodynamic instability and kinetic hindrance.

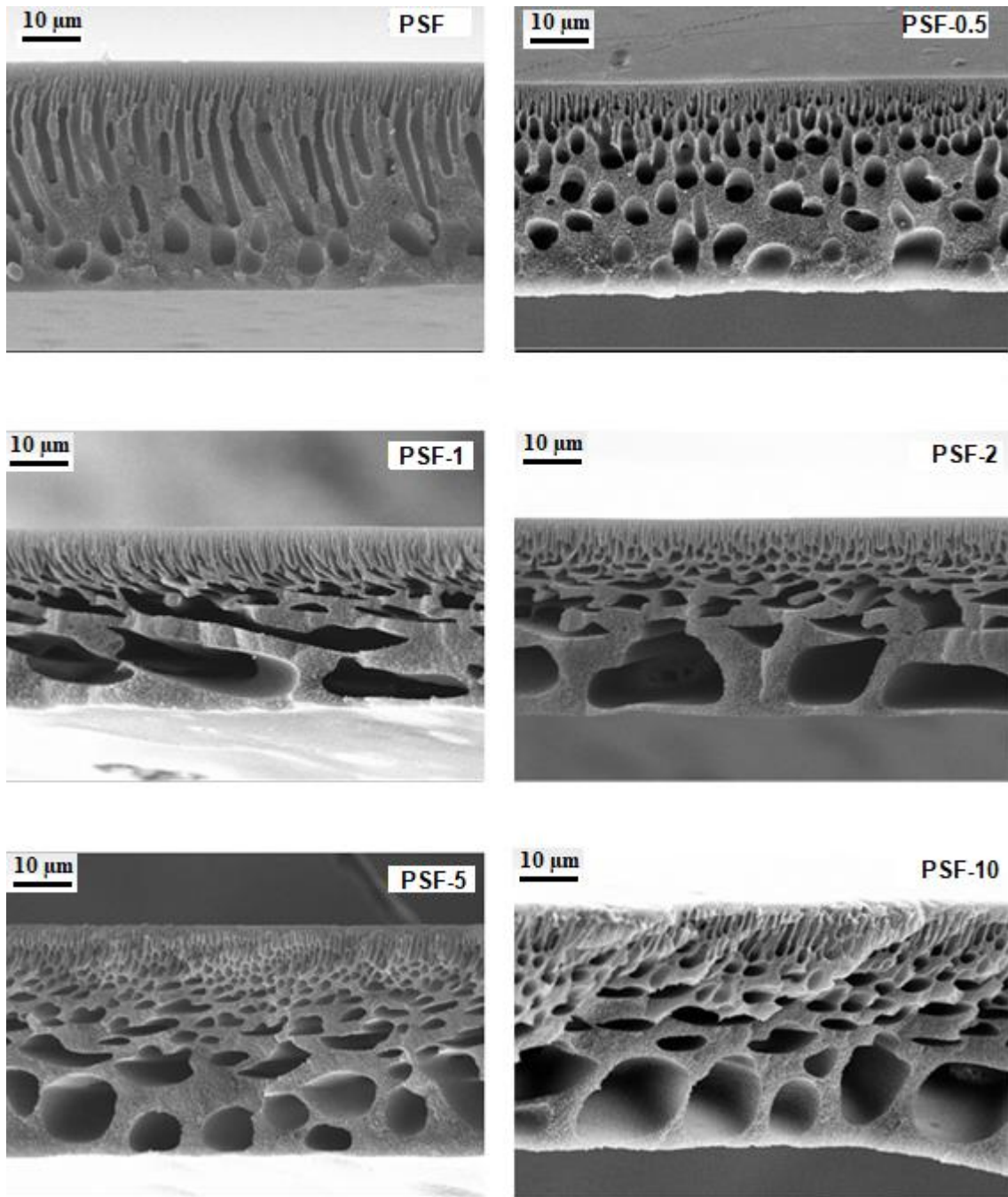


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of the PSF membranes

The measurement results of porosity and PWF of PSF membranes were given in Table 3. This result confirmed the increase in porosity and macrovoid size after the addition of PVP into the polymer solution. The PWF decreased initially with up to the PVP amount of 5% and then started to increase. It was found that the PWF values of PSF membranes including 5, 7 and 10 % of PVP were high than that of the PSF control membrane. It was concluded that the initial increase of PWF was attributed to the increased phase separation induced by the thermodynamic instability of the polymer solution as mentioned above. At constant operating pressure (1 bar), the compaction properties of studied PSF membranes upon compaction were given in Fig. 3.

Table 3. Some characterization parameter values of PSF and PSF/PVP membranes.

Membrane	% Water content	% Porosity	PWF at 1 bar (L/m ² h)	Hydraulic resistance (R _m) (m ² hkPa/L)
PSF	77.48±1.22	91.96±5.17	36.76	5.44
PSF-0.5	76.73±1.27	86.00±2.59	24.14	8.29
PSF-1	77.71±0.89	89.12±5.32	24.69	8.10
PSF-2	80.26±0.79	98.67±3.58	28.12	7.11
PSF-5	79.93±0.73	89.25±3.72	46.61	4.29
PSF-10	81.83±0.98	89.09±3.44	86.80	2.30

According to Fig. 3, the PWF was high initially and then reduced gradually and reached stability after 4 h of compaction. This initial decrease in PWF points out the compacted membrane macropores.

PWF of PSF control membrane at 1 bar is 36.76 Lm⁻²h⁻¹. After the addition of 5 wt% PVP into PSF casting solution, the PWF increased from 36.76 to 46.6 l Lm⁻²h⁻¹. The increase in PWF is not only due to the hydrophilicity of PVP but is also due to the change in the structure of membrane crystalline-to-amorphous resulting to the formation of pores. As given in Table 3, the highest water content determined was 81.83% and the minimum of 77.48%. This result showed that the increase of PVP content in the membrane increased the hydrophilic character of the membrane. The thermodynamic instability controls the enhanced phase inversion in the presence of PVP below 5 wt.%. However, at higher PVP amounts, the solution demixing delays and the increased viscosity suppress the thermodynamic instability.

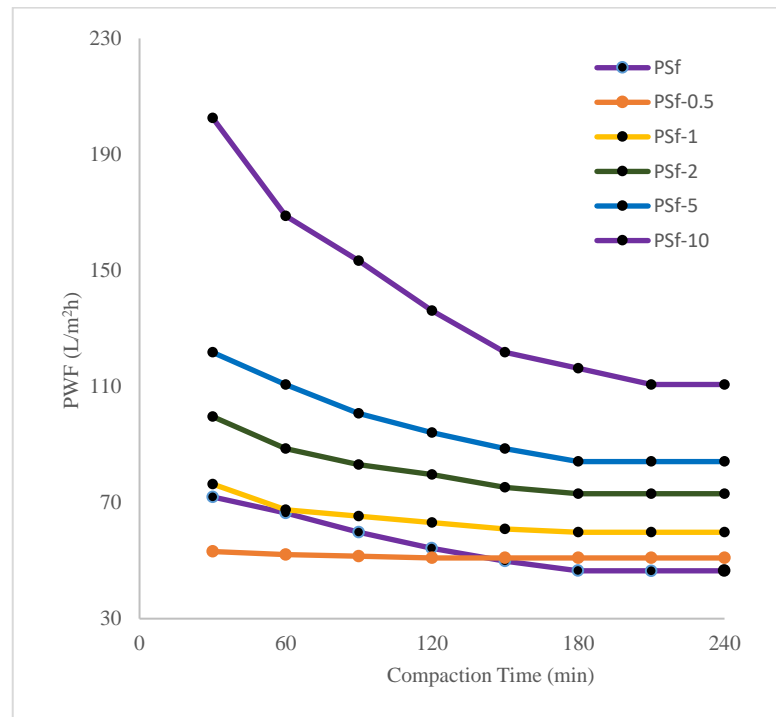


Fig. 3. The effect of compaction time on PWF values for PSF and PSF/PVP blend membranes

It is known that PWF is mainly influenced by the morphology of the membrane [24-27]. At a high pore former amount, the rate of phase separation is reduced by the increased viscosity, thus a dense and thick top layer with low porosity is occurred [25]. This kind of membrane structure restricts water diffusion into the membrane structure [26]. Also, the presence of large macrovoids in the membrane causes in substantial compaction and high flux resistance [27].

As shown in Fig. 2, SEM results revealed that the size of macrovoids in the membranes increased with the addition of PVP to PSF solution. The values of PWF for all the PVP added PSF membranes are higher than that of PSF membrane and fluctuate in linearity (Table 3). For the membranes with PVP content below 5 wt%, the increased PWF may arise from the enhanced phase inversion induced by the thermodynamic instability of the polymer solution. However, the PWF decreased from 36.76 to 28.12 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ with the increasing amount of PVP from 0.5 to 2 wt% in the polymer solution rather than improved. The observed low PWF for PSF membranes including below 2.5 wt % PVP showed the reduced the pore size due to closer segmental arrangements of the PSF and PVP polymer. This is also supported by SEMs of prepared membranes (Fig. 2).

The PWF of PSF membranes was compared with the reported in literature (Table 4). On comparison, we find that the PWF of the PSF membranes is comparable with the reported values.

Table 4. Comparison of PSF membranes with literature.

PSf Membrane	PWF ($\text{L}/\text{m}^2\text{hbar}$)	Ref.
PSf/PEG	72.22-114.97	[28]
PSf	0.25	[29]
PSf/PVP	33.6	[29]
PSf/PEG	2.80	[29]
PSf/NMP/PVP (24-360K)	355.4-118.5	[30]
PSf/DMAC/PVP (24-360K)	149-68.8	[30]
PSf/PEG	4	[31]
PSf	63.7	[32]
PSf/PEG	34.6-45.7	[32]
PSf/PVP	29.1-4.1	[32]
PSf/DMAC/PVP	6.56	[33]
PSf/DMAC/PVP/Ascorbic acid	12.72-13.12	[33]
PSf/DMAC/PVP/Citric acid	11.24-12.03	[33]
PSf/DMAC/PVP/Malic acid	12.31-15.83	[33]
PSf	38.5	[34]
PSf (15 wt%)/Tetronic-1107 (4 wt%)	65.7	[34]
PSf/TiO ₂ (2 wt%)	488	[35]
PSf/DMAC/PVP	27.5 (1 bar)	[36]
PSf/PVP	36.76-86.80	In this study

IV. CONCLUSION

The XRD patterns indicated that PVP influenced the recrystallization kinetics of PSF chain. SEM images showed that the addition of PVP into PSF solution increased the number and size of macrovoids in the membrane. The increase in PWF is not only due to the hydrophilicity of PVP but is also due to the change in the crystalline structure of PSF. The convex relationship between T_g , XRD intensity and PWF with the variation of PVP amount are explained with the increased thermodynamic instability and kinetic hindrance.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported financially by Bilecik Seyh Edebali University Department of Scientific Research Project Unit as a part of the project 2015-02.BŞEÜ.04-02. The authors would like to thank also to Prof. David Van Horn from University of Missouri-Kansas City for his helps about DSC analyses.

REFERENCES

- [1] Summers, G. J., Ndawuni, M. P., & Summers, C. A. (2003). Dipyridyl functionalized polysulfones for membrane production. *Journal of Membrane Science*, 226, 21-33.
- [2] Park, J. Y., Acar, M. H., Akthakul, A., Kuhlman, W. A., & Mayes, M. (2006). Polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes. *Biomaterials*, 27, 856-865.
- [3] Ju, H., McCloskey, B. D., Sagle, A. C., Kusuma, V. A., & Freeman, B. D. (2009). Preparation and characterization of crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels as fouling-resistant membrane coating materials. *Journal of Membrane Science*, 330, 180-188.
- [4] Nadya, N. M., Franssen, C. R., Zuilhof, H. M., Eldin, S. M., Boom, R., & Schroën, K. N. (2011). Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. *Desalination*, 275, 1-9.
- [5] Torrestiana-Sanchez, B. R., Ortiz-Basurto, R. I., & Brito-De La Fuente, E. (1999). Effect of nonsolvents on properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 152, 19-28.
- [6] Reddy, A. V. R., Mohan, D.J., Bhattacharya, A., Shah, V.J., & Ghosh, P.K. (2003). Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer: I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties. *Journal of Membrane Science*, 214, 211-221.
- [7] Han, M-J., & Nam, S-T. (2002). Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane. *Journal of Membrane Science*, 202, 55-61.
- [8] Matsuyama, H., Maki, T., Teramoto, M., & Kobayashi, K. (2003). Effect of PVP additive on porous Polysulfone membrane formation by immersion precipitation method. *Separation Science and Technology*, 38, 3449-3458.
- [9] Ding, C., Yin, J., & Deng, B. (2014). Effects of Polysulfone (PSf) support layer on the performance of Thin-Film Composite (TFC) membranes. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1, 102.
- [10] Lee, K-W., Sea, B-K. Nam, S-T., & Han, M-J. (2003). Trade-off between thermodynamic enhancement and kinetic hindrance during phase inversion in the preparation of polysulfone membranes. *Desalination*, 159, 289-296.
- [11] Sivakumara, M., Mohana, D. R., & Rangarajan, R. (2006). Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes: II. Effect of additive concentration. *Journal of Membrane Science*, 268, 208-219.
- [12] Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., & Purkait, M. K. (2008). Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, 325, 427-437.
- [13] Sharma, N., & Purkait, M. K. (2015). Preparation of hydrophilic polysulfone membrane using polyacrylic acid with polyvinyl pyrrolidone. *Journal of Applied Polymer Science*, 41964-419677.
- [14] Gao F., Wang J., Zhang H.ong W., Jia H., Cui Z., Yang G. (2019). Aged PVDF and PSF ultrafiltration membranes restored by functional polydopamine for adjustable pore sizes and fouling control. *Journal of Membrane Science*, 570-571, 156-167.
- [15] Muniz F.T., Miranda M.A., Morilla Dos Santos C., Sasaki J.M. (2016). The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr A Found Adv*. 72, 385-390
- [16] Eren E., Sarihan A., Eren B., Gumus H., Kocak F. O. (2015). Preparation, characterization and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using PBI as hydrophilic modifier. *Journal of Membrane Science*, 475, 1-8.

- [17] Han, M-J. (1999). Effect of propionic acid in the casting solution on the characteristics of phase inversion polysulfone membranes. *Desalination*, 121, 31-39.
- [18] Avolio, R., Castaldo, R., Gentile, G., Ambrogi, V., Fiori, S., Avella, M., Cocca, M., & Errico, M. E. (2015). Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties. *European Polymer Journal*, 66, 533-542.
- [19] Ali, M., Zafar, M., Jamil, T., & Butt, M. T. Z. (2011). Influence of glycol additives on the structure and performance of cellulose acetate/zinc oxide blend membranes. *Desalination*, 270, 98-104.
- [20] Xie P., Lannoy C-F., Ma J., Wiesner M. R. (2015). Chlorination of polyvinyl pyrrolidone-polysulfone membranes: Organic compound release, byproduct formation, and changes in membrane properties. *Journal of Membrane Science*, 489, 28-35.
- [21] Yoo, S. H., Kim, J. H., Jho, J. Y., Won, J., & Kang, Y. S. (2004). Influence of the addition of PVP on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes: effect of PVP molecular weight. *Journal of Membrane Science*, 236, 203-207.
- [22] Kang, J. S., & Lee, Y. M. (2002). Effects of molecular meight of Polyvinylpyrrolidone on precipitation kinetics during the formation of asymmetric Polyacrylonitrile membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 57-68.
- [23] Wienk, I. M., Boom, R. M., Beerlage, M. A. M., Bulte, A. M. W., Smolders, C. A., & Strathmann, H. (1996). Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. *Journal of Membrane Science*, 113, 361-371.
- [24] Arthanareeswaran, G., Thanikaivelan, P., & Raajenthiren, M. (2008). Fabrication and characterization of CA/PSf/SPEEK Ternary Blend Ultrafiltration Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (5), 1488-1494.
- [25] Ding, C., Yin, J., & Deng, B. (2014). Effects of Polysulfone (PSf) support layer on the performance of Thin-Film Composite (TFC) membranes. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1 (102), 1-8.
- [26] Ding, X., Liu, Z., Hua, M., Kang, T., Li, X., & Zhang, Y. (2016). Poly(ethylene glycol) crosslinked sulfonated polysulfone composite membranes for forward osmosis. *Journal of Applied Polymer Science*, 43941, 1-8.
- [27] Pendergast, M. T. M., Nygaard, J. M., Ghosh, A. K., & Hoek, E. M. V. (2010). Using nanocomposite materials technology to understand and control reverse osmosis membrane compaction. *Desalination*, 261 (3), 255-263.
- [28] Zhang, Z., An, Q., Liu, T., Zhou, Y., Qian, J., & Gao, C. (2011). Fabrication of polysulfone ultrafiltration membranes of a density gradient cross section with good anti-pressure stability and relatively high water flux. *Desalination*, 269, (1-3), 239-248.
- [29] Homayoonfal, M., Akbari, A., & Mehrnia, M. R. (2010). Preparation of polysulfone nanofiltration membranes by UV-assisted grafting polymerization for water softening. *Desalination*, 263, (1-3), 217-225.
- [30] Pagidi, A., Saranya, R., Arthanareeswaran, G., Ismail, A. F., & Matsuura, T. (2014). Enhanced oil-water separation using polysulfone membranes modified with polymeric additives. *Desalination*, 344, 280-288.
- [31] Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., & Purkait, M. K. (2008). Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. *Journal of Membrane Science*, 315 (1-2), 36-47.
- [32] Cho, Y. H., Kim, H. W., Nam, S. Y., & Park, H. B. (2011). Fouling-tolerant polysulfone-poly(ethylene oxide) random copolymer ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 379 (1-2), 296-306.
- [33] Sadrzadeh, M., & Bhattacharjee, S. (2013). Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives. *Journal of Membrane Science*, 441, 31-44.

- [34] Ghaemi, N., Madaeni, S. S., Alizadeh, A., Daraei, P., Badieh, M. M. S., Falsafi, M., & Vatanpour, V. (2012). Fabrication and modification of polysulfone nanofiltration membrane using organic acids: Morphology, characterization and performance in removal of xenobiotics. *Separation and Purification Technology*, 96, 214-228.
- [35] Ma, Y., Shi, F., Zhao, W., Wu, M., Zhang, J., Ma, J., & Gao, C. (2012). Preparation and characterization of PSf/clay nanocomposite membranes with LiCl as a pore forming additive. *Desalination*, 303, 39- 47.
- [36] Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., & Li, J. (2007). The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *Journal of Membrane Science*, 288, (1-2), 231-238.

Araştırma Makalesi / Research Article

Daha Hızlı Bölgesel-Evrışimsel Sinir Ağları ile Sığır Yüzlerinin Tanınması

Recognition of Cattle Faces Using the Faster R-CNN

Emre Dandıl^{1*}, Musa Turkan², Mustafa Boğa³, Kerim Kürşat Çevik⁴

Geliş / Received: 15/07/2019

Revize / Revised: 10/08/2019

Kabul / Accepted: 13/08/2019

Öz- Süt sığırçılığı işletmelerinde sürülerinin yönetilmesinden ziyade ineklerin bireysel olarak refahı ve sağlıklı olmasına yönelik hassasiyet son yıllarda artmıştır. Bu durumun sonucu olarak, bireysel olarak hayvanların takip edilme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Hayvanlar için biyometrik veriler kullanılarak oluşturulacak sistemler, hayvanları bireysel olarak tanınmasına yardımcı olmaktadır. Hayvanlardan elde edilen yüz, burun, iris gibi bireysel biyometrik veriler işlenerek makine öğrenmesi temelli sistemler oluşturulabilir. Bu çalışmada, derin öğrenmede önemli bir model olan Daha Hızlı Bölgesel-Evrışimsel Sinir Ağları(DHB-ESA) kullanılarak, sığırların yüz görüntülerinin sınıflandırılarak tanınması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle, bir besi yerinde bulunan sığırlardan yüz görüntülerini içeren görüntüleri alınarak bir veri seti oluşturulmuştur. Daha sonra, sığır görüntülerindeki yüz bölgeleri, uygulama ile işaretlenerek sığır sınıflarına göre etiketlenmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında, veri seti içerisinde beş farklı sığıra ait toplamda 1579 görüntüden oluşan bir alt küme oluşturulmuştur. Bu küme, ağız eğitimi için 1129 görüntü ve test işlemi için ise 450 görüntü olacak şekilde gruplandırılmıştır. Sığır yüz görüntüleri ön-eğitilmiş bir ağız üzerinde eğitildikten sonra, gerçekleştirilen test işlemlerinde sığır yüz görüntüleri %98.44 doğruluk ile başarılı bir şekilde sınıflandırılmıştır. Önerilen bilgisayar destekli bu yaklaşımın, sığırların yüzlerinin tanınmasında ikincil bir araç olarak uzmanlar tarafından farklı amaçlar için kullanılabileceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler- Hayvan Biyometrisi, Sığır Yüzü Tanıma, Derin Öğrenme, Daha Hızlı Bölgesel-Evrışimsel Sinir Ağları, Sınıflandırma

Abstract- Sensitivity to individual welfare and health of cows has increased in recent years rather than managing herds in dairy cattle holdings. As a result of this situation, the need to follow the animals individually emerged. Systems for animals using biometric data help identify animals individually. Machine learning based systems can be created by processing individual biometric data such as face, muzzle, iris from animals. In this study, facial images of cattle are classified and identified using faster regional-convolutional neural networks (faster R-CNN), which is an important model in deep learning. In the study, firstly, a dataset containing face images is obtained from cattle in a fattening site. The facial regions in the cattle images are then labelled by application according to cattle classes. Within the scope of experimental studies, a subset of 1579 images of five different cattle is created from the dataset. This subset is grouped into 1129 images for network training and 450 images for testing. After training on a pre-trained network of cattle face images, cattle face images are successfully classified with 98.44% accuracy in the performed test procedures. It is envisaged that this proposed computer-aided approach can be used by experts as a secondary tool in recognizing the faces of cattle for different purposes.

Keywords- Animal Biometry, Cattle Face Recognition, Deep Learning, Faster Regional-Convolutional Neural Network, Classification

*Sorumlu yazar iletişim: emre.dandil@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-6559-1399>)

¹Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

²İletişim: musa.turkan@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4370-7474>)

²Bilgisayar Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

³İletişim: mboga@ohu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2845-4528>)

³Gıda İşleme Bölümü, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Bor, Niğde, Türkiye

⁴İletişim: kcevik@akdeniz.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-2921-506X>)

⁴İşletme Enformatiği Bölümü, Akdeniz Üniversitesi, Manavgat, Antalya, Türkiye

I. GİRİŞ

Dünyadaki sığır popülasyonuna bakıldığında pek çok farklı bölgeye dağılmış olduğu görülmektedir. İnsan nüfusunun yoğun olduğu yerlerde ihtiyaç halinde sığır transferleri de söz konusu olabilmektedir. Devletler her yıl büyük baş hayvan envanteriyle ilgili raporlar hazırlamakta ve çalışmalar yapmaktadır. Vatandaşlarının sağlıklı hayvansal gıda ihtiyaçlarını temin etmek ve yönetebilmek için bu envanter bilgilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum çiftlik sığırları için güçlü ve güvenilir bir kimlik takibinin önemini ortaya koymaktadır[1]. Aksi halde taşıma sırasında kulak numaralarından hayvanların tek tek mühendis tarafından bakılıp raporlanması hem zaman hem de daha fazla personel çalışması olarak karşımıza çıkmaktadır.

Günümüz çiftlik üreticileri için, özellikle sığırların kayıt altına alınması ve sağlıklı şekilde izlenmesi hayvanların sağlığını, güvenliğini ve işletmenin karlılığını da etkileyebilecek konuların başında gelmektedir. Bu şekilde tasarlanan sistemler, hasta hayvanların tanınması ile takibi ve kontrolü sağlamayabilmekte, üreticilerin maddi kayıplarını azaltmakta ve salgın hastalık gibi olağanüstü durumların önüne geçebilmektedir[2].

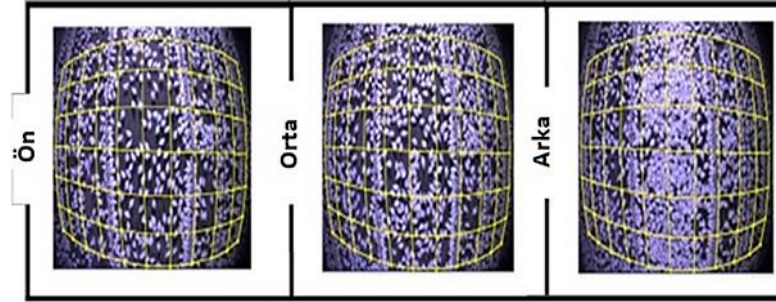
Hayvanların tanınması için birçok yöntem vardır ve bunlar temel olarak mekanik, elektronik ve biyometrik olmak üzere üç grupta değerlendirilebilir[3]. Mekanik genellikle olanlar damga, kulak küpesi, dövme şeklinde olmak birlikte hayvana acı verebilmektedir[4]. Elektronik temelli olanlar ise RFID (Radio Frequency IDentification) teknolojisi ile bir alıcı ve verici donanım tümdevresi şeklinde kullanılmaktadır [5]. Heme elektronik hem de mekanik yöntemler inekleri tekil kimlik olarak tanılama konusunda bir takım kısıtlara sahiptirler. RFID kartların başka hayvanlara küpe olarak takılabilmesi, çip temelli küpelerin mandıra şartlarında bozulması, küpelerin farklı hayvanlara takılması gibi durumlarda hayvanları takip etmek sağlıklı olmayabilmektedir. Uluslararası hayvan ticaretinde sahtecilik, çalınma gibi durumlarda sensör temelli geleneksel yöntemler sağlıklı bir çözüm sunamamaktadır[1]. Hayvanlarda biyometrik veri kullanarak kimlik saptama konusundaki çalışmalar son yıllarda artmış ve başarılı sonuçlar elde edilen çalışmalar sunulmuştur. Biyometrik hayvan tanıma sistemleri ise çoğunlukla hayvan burnu, iris ve yüz ile tekil olarak tanımaya elverişli yaklaşımları içermektedir[6-8]. Aynı zamanda son yıllarda hayvan refahı da uluslararası düzeyde ülkelerin önemle üzerinde durduğu bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Hayvanlara takılacak olan kart sistemlerin hayvanlara her hangi bir şekilde acı çekirtmesi de karşımıza olumsuz bir durum olarak çıkmaktadır. Bu gibi sebeplerden dolayı hayvanlarda otomatik kimlik tanıma için makine öğrenmesi yöntemlerine dayalı iskelet yapı geliştirilmesi konusu son zamanlarda üzerinde durulan bir konudur.

Biyometrik veri kullanan sistemlerde sensörlerle veri toplama, desen tespiti, desen eşleştirme, depolama, uygulamalarla etkileşime girme (çıkarılan bilgileri kullanan kullanıcılar) olmak üzere beş ana bileşen bulunur [9]. Pek çok biyometrik tanıma sistemi bu bileşenlerden bir veya birden fazlasını kullanır. Sensörlerle elde edilen veriler özellik çıkarım algoritmalarıyla işlenerek o hayvana özel veriler kayıt edilmektedir. Hayvan biyometrik verisi bir türün anatomisi veya davranışı nedeniyle görüntülenebilen ölçülebilir bilgidir. Tipik olarak hayvanların görünüm özellikleri, davranış özellikleri ve ses özellikleri seçilip biyometrik veri olarak kullanılabilir. Ölçülebilir biyometrik değerleri belirlemek için hayvan görüntülerini seçmek en zor konulardan biridir. İlgilenilen özellikler hayvanın hususiyetlerini belirtmeli, kayıt cihazlarıyla doğru şekilde kayıt edilebilmeli, ölçülebilir olmalıdır. Görsel hayvan biyometrisi, bilgisayarlı görme, örüntü tanıma ve bilişsel bilimlerde ortaya çıkan bir araştırma disiplindir. Bu alan hayvan davranışlarının analiz edilmesine de yardımcı olur. Hayvanları tekil kimlikle tanıyabilmek için çeşitli biyometrik özellikleri kullanılmaktadır. Derisindeki desenler, burun görüntüleri, sırt desenleri gibi biyometrik özellikler her hayvan için tekindir[10].

Bu çalışmada, hayvanların kimliklendirilmesine katkı sağlamak için yüz-tabanlı bir biyometrik sığır tanıma yaklaşımı önerilmiştir. Sistem üç önemli aşamadan meydana gelmektedir. Birinci aşamada, bir çiftlikte bulunan sığırların video ve resimleri kullanılarak bir veriseti oluşturulmuştur. İkinci aşamada ise, sığır görüntülerin sınıflarına göre etiketleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü ve son aşamadaysa, Daha Hızlı Bölgesel-Evrimsel Sinir Ağları(DHB-ESA) kullanılarak, bir ön-eğitilmiş ağ modeli (Faster R-CNN Inception v2 Coco) üzerinde verisetinin eğitim kısmı için ayrılan kümesi ile eğitim işlemi tamamlandıktan sonra, teste kümesi üzerinde sığırların yüz bölgelerinden tanıma işlemi sağlanmıştır. Çalışmanın geri kalan kısmı şu şekilde organize edilmiştir. İkinci bölümde, sığır tanıma ve sınıflandırma sistemleri için bilgi teknolojileri tabanlı ilgili çalışmalar özetlenmiştir. Üçüncü bölüm önerilen yaklaşımda kullanılan materyal ve metotlar ile ilgili açıklamalar sunulmuşken, dördüncü bölümde ise DHB-ESA ile oluşturulan veriseti üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile elde edilen sonuçlara değinilmiş ve değerlendirmesi yapılmıştır. Son bölümde ise, çalışma sonucunda ulaşılan bulgular ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

II. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE BENZER ÇALIŞMALAR

Hayvan ölümlerinin azaltılması veya olmaması için, hayvancılık ile ilgili faaliyetlerde görüntü işleme ile makine öğrenmesi yöntemlerinin kullanımı her geçen gün artarak devam etmektedir. Özellikle hayvanların izlenmesinde, hayvan davranışlarının belirlenmesinde ve mevcut aktivitelerinin-durumlarının yerinde tespiti ve kötü yönetim koşullarının giderilmesi, son zamanlarda araştırmacılar tarafından üzerinde durulan bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır [11]. Sadece büyükbaş hayvanların tanınması değil, diğer hayvanların da izlenmesine yönelik kameralar ile desteklenmiş uyarı ve tespit sistemlerinin hayvancılık alanında yaygın olarak tercih edildiği görülmektedir. Bu şekilde önerilmiş çalışmalardan birisinde[12] Şekil 1’de görüldüğü gibi ve kameralar tarafından çekilen görüntüler analiz yazılımı ile etlik piliç kümesinde anormal hayvan davranışı ve azalan büyüme oranı, hastalıklar, beslenme ve içme hatlarında teknik arızalar ve optimal yönetim prosedürleri gibi istenmeyen bir durumu gösterebilen birkaç işaretten yola çıkarak, refahın veya piliçlerin üretimine zarar vermekten kaçınmak için sorunların erken bir aşamada tespit edilmesinin önemi üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmaya benzer olarak, Shalika ve Seneviratne [13] ise çalışmalarında, hayvan araştırmacıları ve vahşi yaşam fotoğrafçıları için vahşi hayvanları otomatik olarak algılamak ve tanımak için bir sistem kurmuşlardır. Hayvanların tespiti ve tanınmasının yanında, hayvan davranışlarını incelemek için değerli zamanlarını ayıran hayvan araştırmacılarına ve vahşi yaşam fotoğrafçılarına yardımcı olacak bir sistem oluşturmuşlardır. Bu araştırmada kullanılan teknoloji, güvenlik, izleme amaçları gibi uygulamalarda da kullanılabilir. Hayvanların görüntü işleme ve makine öğrenmesi tabanlı yaklaşımlar ile izlenmesine yönelik bir başka çalışmada, Parikh vd. [14] çalışmalarında, şablon eşleme algoritmasını kullanarak hayvan algılama ile bölgede yabani hayvan tespiti, hayvan-araç kazalarının önlenmesinde faydalı ve insan ve vahşi yaşam güvenliğini artırması üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında yaban hayvanlarının yola girmeden önce tespit edilerek, sürücüyü sesli ve görsel sinyallerle uyarı sağlanması ile olası kazaların engellenmesi amaçlanmıştır. Çalışma sayesinde çiftçilerin uyarılarak, çiftlikteki mahsullerin hayvanlardan korunmasına da yardımcı olduğu belirtilmiştir.



Şekil 1. Bir kameranın görüntüsünde 60x1x1m2 alanlara ayrılan eYeNamic ile donatılmış bir piliç evindeki zemin yüzeyinin resmi[12]

Son yıllarda sığır, bizon ve inek gibi hayvanların tekil olarak tanınması, hastalık izleme, aşılama ve ürün yönetimi, hayvanın takibi ve hayvan sahiplerinin belirlenmesi gibi konuların anlamlandırılması için önemli bir rol oynamıştır[15]. Biyometrik olarak sığır tanıma ve izleme bir işaretçi ve kimlik ile sığırın doğru olarak sınıflandırılmasını sağlayan bir dizi prosedürden oluşmaktadır. Konu ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, biyometrik tabanlı sığır tanıma için önerilmiş birçok çalışma olduğu görülmektedir[6, 16]. Hayvanlarda biyometrik tanıma işlemlerinde genellikle yüz, burun, desen ve iris gibi tekil öznelikler içeren özellikler kullanılmaktadır. Yüz tanıma ile yapılan bir biyometrik sığır sınıflandırma çalışmasında Kumar vd. [17] çalışmalarında önerdikleri yöntem ile sığır yüzlerinin aynı olmadığı kanıtlamaya çalışmışlardır. 1200 sığır yüz görüntüsünün olduğu bir veritabanında, sığırların kimlikleri yüz görüntüleri kullanılarak yüksek doğruluk ile tanınmıştır. Çalışmada yüz görüntülerinin sınıflandırılmasında, yerel ikili örüntüler (LBP) ile özellik çıkarma yapılmış SURF (Speer Up Robust Feature) ile eşleşme prosedürü yürütülmüştür.

Burun görüntüleri her hayvanda farklı desenler barındırmaktadır[18]. Literatürde hayvan burun görüntüleri ile biyometrik olarak tanıma sağlayan birçok çalışma bulunmaktadır[6, 19, 20]. Bunların birisinde Kumar vd. [21] burun noktası görüntüleri kullanarak, hayvanları kimliklendirmiştir. Çalışmada, kamera ile hayvanların burun görüntüleri elde edilerek RFID etiketleri, çipli küpeler kullanan geleneksel yöntemlere göre daha kolay bir kimliklendirme sağlayabilecek bir yöntem önerilmiştir. Çalışmada, zengin doku farklılıkları bulunan burun resimleri elde edilmiş ve sonra veritabanında bulunan resimlerin doku özellikleri çıkartılmış ve bu özellikler derin öğrenme teknikleri kullanılarak sınıflandırılmıştır. Burun görüntüleri kullanılarak gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, Mahmoud vd. [22] çalışmada Destek Vektör Makineleri(SVM) kullanılarak sığır tanıma yapılmıştır.

Aynı sığırlar için ortaya çıkan özellik vektörü yaklaşık aynı olmuştur. Gaber vd. [2] 31 büyükbaş hayyandan elde edilen burun bölgesi görüntüleri kullanarak sığır tanıma için bir yöntem önermişlerdir. Burun noktasından özellikler çıkarmak için Weber'in yerel tanımlayıcılarını kullanmışlardır. Çalışmada inek başlarını belirlemek için AdaBoost sınıflandırıcısı kullanılmıştır.

Sığırların kimliklendirilmesi için bedenlerindeki desenleri kullanma, bir diğer biyometrik tanıma yöntemidir. Bu çalışmalardan birisinde Zin vd. [23] inekleri tekil olarak tanıyabilmek için derin öğrenme temelli bir yöntem sunmuşlardır. Çalışmada, elde edilen görüntülerde beden bölgesi tespit edildikten sonra ineklerin bedenlerinde bulunan siyah beyaz desenlere odaklanarak bu desen farklılıklarının kimlik olarak belirlenmesi sağlanmıştır. Buna benzer bir diğer çalışmada Choi vd. [24] Holstein ırkı ineklerin bedenlerindeki desenleri kullanarak kimliklendirme gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada 49 farklı ineğin görüntüleri kullanılmış olup, Yapay Sinir Ağları(YSA) ile ineklerin sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir.

Sığırların tanınması için insan iris yapısında olduğu gibi, sığırların iris yapılarına göre sınıflandırılmasını öneren bazı biyometrik çalışmalar da bulunmaktadır. Bu şekilde geliştirilen yaklaşımların birisinde Sun vd. [25] sığırların kimliklendirilmesi için SIFT(Scale-Invariant Feature Transform) yöntemine dayalı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yine benzer olarak Lu vd. [26] 2B dalgacık dönüşümü yapılmış iris görüntülerini kullanarak inek kimliklendirme sistemi önermişlerdir.

Bu çalışmada ise, sığırların kimliklendirilmesi için, bir derin öğrenme modeli olan DHB-ESA kullanarak yüz-temelli bir biyometrik tanıma yaklaşımı önerilmiştir. Görece az verinin olduğu durumlarda ağın başarımını düşürmeden, daha kısa sürede ağı eğitmek için önceden eğitilmiş bir modeller kullanılmıştır. Çalışmada 31652 adım eğitim aşaması sonunda beş farklı sınıfa ait sığırların doğru şekilde sınıflandırılması yüksek başarımla gerçekleştirilmiştir.

III. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada sığır görüntülerini sınıflandırmak için, öncelikle sığır görüntülerinden bir veriseti oluşturulmuştur. Verisetindeki görüntülerin bir kısmı ön-eğitilmiş ağ üzerinde eğitim aşaması için kullanılırken bir kısmı ise test süreci kullanılmıştır. Verisetindeki görüntüler sınıflarına göre etiketlendikten sonra, tanıma işleminin gerçekleştirilmesi için Google tarafından geliştirilen bir kütüphane olan Tensorflow içerisindeki DHB-ESA kullanılmıştır. Tensorflow kütüphanesi karmaşık sinir ağı mimarilerinin kolaylıkla oluşturulabilmesine imkan vermektedir. Yeni model oluşturulurken Microsoft COCO veri seti ile eğitilmiş *faster_rcnn_inception_v2_coco* [27] modeli kullanılmıştır. Test işlemleri yeni oluşturulan bu nesne tanıma modeli üzerinde test resimleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

A. Veriseti Oluşturma

Çalışma süresince farklı zaman dilimlerinde, kamera yardımı ile bir çiftlikte bulunan beş farklı inek üzerinde görüntü kayıt işlemleri yapılmıştır. Görüntü alınan sığırlar sağlıklı kilolarında ve yaklaşık 4 yaşlarındadırlar. Sığır yüz veriseti oluşturmak için toplanan görüntüler 4K-14.2 MP Sony Video Kamera kullanılarak elde edilmiştir. Teknik ekipman temin edildikten sonra sığırlar belirli süre izlenmiştir ve görüntü almak için uygun fiziki ortam olduğunda sığırların yüzü görünecek şekilde farklı açılardan görüntüler elde edilmiştir.

Verisetinde beş farklı ineğe ait çoğunlukla farklı açılardan yüz bölgelerinin hakim olduğu toplamda 1579 tane görüntü toplanmıştır. Bu görüntülerden 200 tanesi Sığır 1, 172 tanesi Sığır 2, 384 tanesi Sığır 3, 467 tanesi Sığır 4 ve 356 tanesi ise Sığır 5'e aittir. Görüntüler uygun bir mesafeden ineğin yüzü görünecek şekilde hem resim, hem de video şeklinde kaydedilmiştir. Verisetine eklenen bazı görüntüler video çerçevelerinden elde edilmiştir. Tüm veriseti ağ üzerindeki deneysel çalışmaların yürütülmesi için eğitim kümesi ve test kümesi olmak üzere iki alt kümeye ayrılmıştır. Verisetindeki görüntülerin 1129 tanesi (Sığır 1=103, Sığır 2=91, Sığır 3=312, Sığır 4=359, Sığır 5=264) eğitim kümesi olarak, 450 tanesi (Sığır 1=97, Sığır 2=81, Sığır 3=72, Sığır 4=108, Sığır 5=92) ise test kümesi olarak gruplandırılmıştır. Şekil 2'de görüntü verisetinde bulunan Sığır 1, Sığır 2, Sığır 3, Sığır 4 ve Sığır 5 inek türlerine ait yüz görüntülerinin ağırlıklı olduğu bölgelerden alınmış bazı örnek görüntüler sunulmuştur. Verisetinde aynı zamanda sığırların yüz bölgelerinin tam olarak görünmediği görüntüler de bulunmaktadır. Test işlemlerinde önerilen yaklaşımın bu şekildeki görüntülerin doğru olarak tanınmasının başarımla da ölçülmüştür.

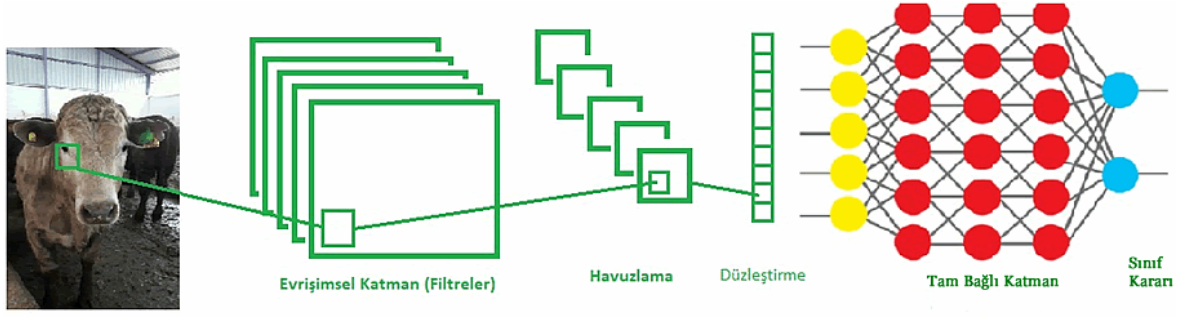


Şekil 2. Görüntü verisetinde bulunan beş farklı sığıra ait resimler

B. Evrişimsel Sinir Ağları

Derin öğrenme, çok büyük sayıda veriden özelliklerin çıkarılması aşamasında kullanılan ve çok katmanlı yapıya sahip olup makine öğrenmesinin bir alt grubu olarak incelenmektedir. Derin öğrenme için kullanılan modellerin en popüler olanlarından biri Evrişimsel Sinir Ağları (ESA)'dır. ESA bilgisayarlı görü uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilmiş çok katmanlı yapay sinir ağlarının özel bir modelidir. Biyolojik süreçlerden esinlenilmiş, özellik çıkarma ve sınıflandırmayı birleştirerek, doğrudan görüntünün piksellerinden (veya diğer sinyallerden) kalıpları tanımak üzere tasarlanmış ileri beslemeli yapay sinir ağlarıdır[28].

Derin öğrenme çatısı içerisinde birçok sınıflandırma modeli bulunmaktadır ve birçok alanda kullanılmaktadır. Görüntü tanıma ve sınıflandırma ile ilgili olarak yapılan uygulamalarda ESA, en güçlü sınıflandırma modeli olarak karşımıza çıkmaktadır [29]. Altyapısında evrişim/konvolüsyon (convolution) katmanı, havuzlama (pooling) katmanı, aktivasyon(ReLU) katmanı, tam bağlı katman (fully connected layer) ve yumuşatma (softmax) gibi kendine özgü görevleri olan ayrı katmanları barındırır. Şekil 3'te genel mimarisi gösterilen ESA genel olarak giriş, konvolüsyon katmanı, havuzlama katmanı, tam bağlantı katmanları ve sınıf kararından oluşmaktadır. Bir ESA, bir veya daha fazla evrişim katmanından oluşur ve bu katmanları takip eden çok katmanlı bağlı bir standart sinir ağından oluşur. Evrişim katmanları sonunda genellikle havuzlama işlemi yapılarak parametre sayısı azaltılır. CNN ağları standart sinir ağlarına göre daha kolay eğitilebilirler ve daha az parametreye sahiptirler. ESA ile görüntüler işlenirken, görüntüyü oluşturan pikseller düzleştirilerek vektör olarak ağ girişine uygulanır. Görüntüdeki piksel sayısı ve kanal sayısına göre vektörün boyutu değişebilir. Oluşan vektör ağı uygulanarak sınıflandırma yapılır. Görüntü düzleştirildiğinde köşeler, renkli hatlar, oval kısımlar kaybolur. Görüntü üzerinde nesne tanıma için önemli olan bu ince ayrıntıların kaybolmaması için ESA kullanılması daha uygun olacaktır[30].

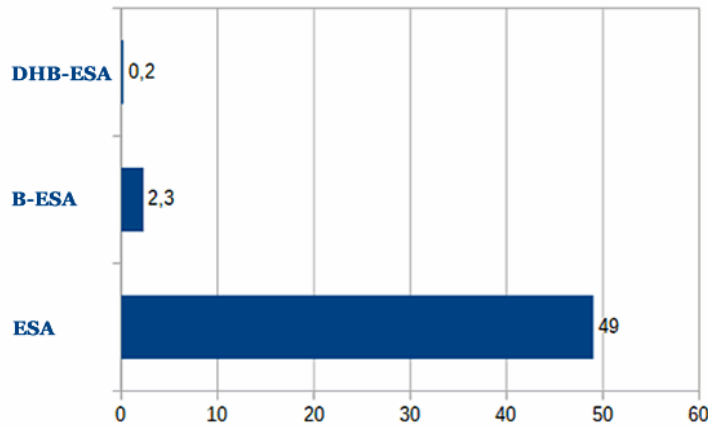


Şekil 3. Evrişimsel Sinir Ağı genel mimarisi

ESA'da, görüntü üzerinde düzleştirme yapmak yerine, filtreler kullanarak görüntünün farklı özellikleri ortaya çıkarılır. Her bir filtre görüntüye ait farklı özelliklerin temsil edilmesini sağlar. Konvolüsyon işlemi sonrasında değerler aktivasyon fonksiyonundan geçirilir. Filtrelerden sonra havuzlama işlemi uygulanır. Havuzlama işlemi sonrasında oluşan katmanlı yapı, düzleştirilerek bir sinir ağına uygulanır. Sınıflandırma işlemi bu ağı yapılıdır. Böylece görüntüdeki detay özellikler kaybedilmeden sinir ağına uygulanmış olur. ESA'da evrişim katmanı özellikler belirlemek için kullanılırken, aktivasyon katmanı sistemde doğrusal olmayan değerlerin de işlenebilmesini sağlayarak sadece aktif özellikleri bir sonraki katmana taşır. Havuzlama katmanında ağı parametre sayısı azaltılarak işlemlerin hızlandırılması sağlanır. Tam bağlı katman bir sinir ağı olup, bu katmanda sınıf sayısına göre karar işlemleri yürütülür.

C. Daha Hızlı Bölgesel-Evrişimsel Sinir Ağları (DHB-ESA)

Bir ESA genel olarak görüntü sınıflandırması için kullanılırken, eğer nesne tanıma yapılacaksa Bölgesel-ESA(B-ESA) tercih edilmektedir[31, 32]. Nesnenin görüntünün neresinde olduğu ve kapladığı sınırların tespiti ise nesne tanımlama işlemidir. B-ESA giriş görüntüsün yanında ilgilenilen bölgenin(ROI) de giriş olarak verildiği bir yapı olarak, daha özelleştirilmiş ESA özellikli bölgeler şeklinde değerlendirilebilir. Bu çalışmadaki gibi sığır yüzlerinin tanınması için tüm görüntüye değil sadece sığırların yüzlerinin olduğu bölgelere odaklanılmaktadır. Tam da burada sistemin daha etkili ve hızlı çalışmasını sağlayan B-ESA devreye girmektedir. DHB-ESA, B-ESA'dan geliştirilmiş bir ESA tipidir[33]. DHB-ESA ile belirlenen aday bölgelerden rastgele seçim yapılarak sınıflandırma işlemi gerçekleştirilir. DH B-ESA, ESA ile ortaya çıkan aynı sonuçların elde edilmesi problemini ortadan kaldırdığı için hesaplama süresini azaltmaktadır. Bu durumdan dolayı, DHB-ESA gerçek zamanlı tanıma işlemlerinde sıklıkla tercih edilmektedir. Şekil 4'te ESA, B-ESA ve DHB-ESA'nın çalışma süreleri bakımından kıyaslamaları gösterilmiştir.



Şekil 4. ESA, B-ESA ve DHB-ESA modellerinin hız bakımından karşılaştırmaları [34]

DHB-ESA modelinde görüntü üzerinde bölge önerisi yapmak yerine resim önce bir ESA katmanından geçirilir ve bir özellik haritası elde edilir. Bölge önerileri ise bu özellik haritası üzerinde yapılır. Böylece belirlenen her bölgeyi ayrı ayrı ESA katmanından geçirmek yerine, görüntü bir kez ESA ağından geçirilmektedir. ESA ağı en

çok işlem yükünün olduğu katmandır. Bu sayede işlem yükü oldukça düşürülür. DHB-ESA modelinde özellik haritası üzerinde önerilen bölgeler tam bağlı katmanına bağlıdır. Tam bağlı katman belirli bir boyutta giriş beklediği için tespit edilen bölgelerin boyutları bu katmanın girişine uygun hale getirilecek şekilde ayarlanır [32]. Şekil 5'te bu çalışmada da kullanılan DHB-ESA modelinin genel mimarisi sunulmuştur.



Şekil 5. DHB-ESA modelinin genel mimari yapısı

IV.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada oluşturulan bir veriseti üzerinde sığırların yüz görüntülerinden tanınması gerçekleştirilmiştir. Önerilen ESA ağında eğitim algoritması, Momentum (SGDM) değeri 0.001'lik bir başlangıç öğrenme oranı ile Olasılıksal Dereceli Azalma kullanılmaktadır. Eğitim aşaması sırasında, ilk öğrenme oranı her 8 adımda bir azaltılmıştır. Olasılıksal dereceli azalma, verimlilik ve kod ayarlama için birçok kolaylık sunmaktadır. Çalışmada yapılan tüm uygulamalar MATLAB yazılımı ile oluşturulan uygulama üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneysel çalışmalar Tablo 1'de özellikleri verilen bir bilgisayar kullanılarak yapılmıştır.

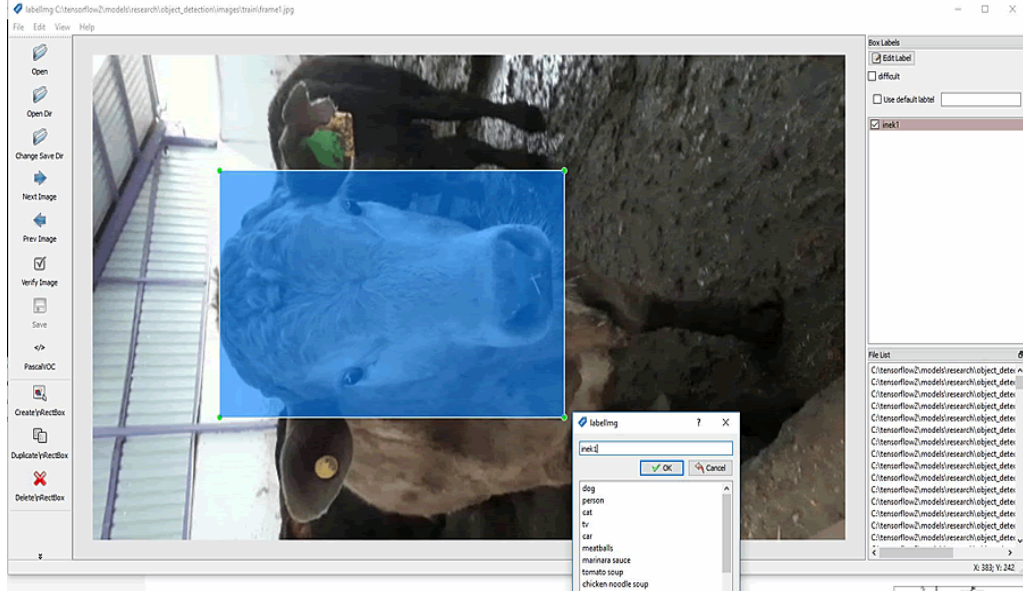
Tablo 1. Deneysel çalışmalar için kullanılan bilgisayarın konfigürasyon bilgileri

Donanım	Özellik
Merkezi İşlemci(CPU)	Intel Core i7-7700K @ 2.8 Ghz (8 CPUs)
Bellek(RAM)	16 GB (DDR4 2400 Mhz)
Anakart	ASUS X580VD
GPU	NVIDIA GeForce GTX 1050 (4 GB)
Harddisk	256 GB SSD HDD

Veriseti için 5 farklı ineğe ait çoğunlukla farklı açılardan yüz bölgelerinin hakim olduğu toplamda 1579 tane görüntü toplanmıştır. Bu görüntülerden 200 tanesi Sığır 1, 172 tanesi Sığır 2, 384 tanesi Sığır 3, 467 tanesi Sığır 4 ve 356 tanesi ise Sığır 5'e aittir. Görüntüler uygun bir mesafeden ineğin yüzü görünecek şekilde hem resim, hem de video şeklinde kaydedilmiştir. Verisetindeki görüntülerin 1129 tanesi (Sığır 1=103, Sığır 2=91, Sığır 3=312, Sığır 4=359, Sığır 5=264) eğitim kümesi olarak, 450 tanesi (Sığır 1=97, Sığır 2=81, Sığır 3=72, Sığır 4=108, Sığır 5=92) ise test kümesi olarak gruplandırılmıştır. Görüntü verisetinde bulunan Sığır 1, Sığır 2, Sığır 3, Sığır 4 ve Sığır 5 inek türlerine ait yüz görüntüler ağırlıklı olduğu bölgelerden alınmıştır. Verisetinde aynı zamanda sığırların yüz bölgelerinin tam olarak görünmediği görüntüler de bulunmaktadır.

D. Sığır Yüzlerinin Etiketlenmesi

Eğitim verileri içerisindeki sığır görüntülerinde yüzleri etiketlemek için Şekil 6'da gösterildiği gibi LabelImg [35] uygulaması kullanılmıştır. Açık kaynak ve ücretsiz olan bu yazılım ile eğitim setindeki görüntülerde bulunan inekler beş farklı sığır sınıfı olarak İnek 1, İnek 2, İnek 3, İnek 4 ve İnek 5 şeklinde etiketlenmiştir. Bu etiketleme ile görüntüler Tensorflow kütüphanesinin işleme formatına (*trecord*) dönüştürülmüştür. Burada tanınması yapılacak olan nesne bölgesi belirlenmekte ve bu koordinat bilgilerine göre eğitim aşaması yürütülmektedir.

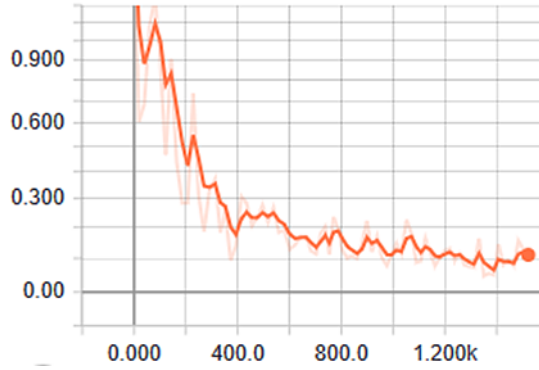


Şekil 6. LabelImage[35] yazılımında sığır yüzlerinin etiketlenmesi

E. DHB-ESA Eğitimi

Bu aşamada etiketlenen bölgelerin koordinatları alındıktan sonra bu koordinatlar önerilen DHB-ESA modeli ile eğitilmektedir. Ağının eğitiminin doğru yapıp yapılmadığını kontrol etmek için bazı aşamaların takip edilmesi gerekmektedir. Bu aşamalardan birincisi, tanıma işleminin gerçekleştirileceği yüz bölgesinin bulunmasıdır.

Verisetindeki görüntüler sınıflarına göre etiklendikten sonra, sığırların yüzlerine göre tanıma işleminin gerçekleştirilmesi için Google tarafından geliştirilen bir kütüphane olan Tensorflow içerisinde bulunan DHB-ESA modeli kullanılmıştır. Eğitim kümesindeki veriler ön-eğitilmiş bir ağ olan Microsoft COCO veriseti ile eğitilmiş *faster_rcnn_inception_v2_coco*[27] modeli kullanılmıştır. Eğitim aşaması 31652 iterasyon (devir) ile eğitim yaklaşık 34 saat sürmüştür. Ön-eğitilmiş bir model kullanıldığı için az sayıda eğitim adımı olmasına rağmen model beş farklı sığır sınıfını ayırt başarılı bir şekilde sınıflandırmıştır. Eğitim aşamasında oluşan kayıp (loss) fonksiyonu değerinin zamanla değişim grafiği Şekil 7' de görülmektedir.



Şekil 7. Eğitim süresince kayıp fonksiyonu grafiği

F. Deneysel Sonuçlar

Ön-eğitilmiş ağ üzerinde eğitim tamamlandıktan sonra oluşturulan model kullanılarak test kümesindeki görüntüler üzerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 8'de test kümesinde bulunan bazı görüntülerde bulunan sığırların DHB-ESA ile tanıma sonuçları gösterilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi önerilen yaklaşımın sığırların yüz bölgelerinin kullanılarak tanınmasında başarılı olduğunu göstermektedir. Şekil 9'da

görüldüğü gibi sığır yüzlerinin dikey olarak bir kısmının görüldüğü durumlarda tahmin oranı %80'lere düşse de model doğru şekilde sınıflandırma yapmıştır. Burun kısımlarının olmadığı yarım görüntülerde ise yanlış bir tahminleme yapılmıştır. İkinci ineğe ait görüntüde sığır yüzünün yarım olduğu bir görüntü eğitimde kullanıldığı için, burun kısmı görünmeyen ineği hatalı olarak inek2 sınıfına atanmıştır.



Şekil 8. Başarılı şekilde tanınan farklı sınıflara ait sığır yüz görüntüleri



Şekil 9. Sığır yüzünün tam olarak görünmediği görüntülerde yapılmış tahminler

Tablo 2’de deneysel çalışmalar için elde edilen karmaşıklık matrisi gösterilmiştir. Buradan görülebileceği gibi, Sığır 1 sınıfında olan 2 tane sığırın yüz görüntüsü yanlış olarak Sığır 4 olarak, aynı şekilde Sığır 2 sınıfında olan 1 sığırın yüz görüntüsü ise Sığır 3 olarak tanınmıştır. Sığır 3 ve Sığır 4 sınıflarındaki tüm sığırlar doğru bir şekilde tahmin edilmiştir. Bunun yanında, Sığır 5 sınıfındaki 4 tane sığır yanlış tahmin yapılarak Sığır 3 sınıfına eklenmiştir. Toplamda ise test kümesindeki toplam beş farklı sınıfa ait 450 sığır yüz görüntüsünden 443 tanesi başarılı sınıflandırılarak, Sığır 1, Sığır 2, Sığır 3, Sığır 4 ve Sığır 5 olarak gruplanan sığır yüzlerinin ayrımı yüksek bir başarımla sınıflandırılmıştır.

Tablo 2. Beş farklı sığır sınıfı üzerinde tahmin sonuçlarına ait doğruluk matrisi

Doğruluk Matrisi		T A H M İ N					Toplam
		Sığır1	Sığır2	Sığır3	Sığır4	Sığır5	
G E R Ç E K	Sığır1	95 (A)	0	0	2	0	97
	Sığır2	0	80 (B)	1	0	0	81
	Sığır3	0	0	72 (C)	0	0	72
	Sığır4	0	0	0	108 (D)	0	108
	Sığır5	0	0	4	0	88 (E)	92
Toplam		95	80	77	110	88	450 (F)

Ayrıca test işlemlerinin başarımını ölçmek için doğruluk parametrik ölçüm kriteri (accuracy, DOG), kullanılmıştır. DOG parametresinin doğru pozitif, doğru negatif, yanlış negatif ve yanlış pozitif değerlerine bağlı olarak hesaplanması Eşitlik (1)'de gösterilmiştir.

$$\text{DOG: } \frac{DP+DN}{DP+DN+YN+YP} = \frac{A+B+C+D+E}{F} \quad (1)$$

Tablo 3'te ağ başarım metrikleri için elde edilen DOG sonucu sunulmuştur. Test veriseti üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde, Tablo 2'de elde edilen DP, FN, YN ve YP değerlerine göre Doğruluk (DOG)=%98.44 sınıflandırma doğruluğu başarım sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 3. Sınıf bazında ağ başarım metriklerinin ölçümü

Başarım Kriteri	Oran (%)
Doğruluk (DOG)	98.44

V. SONUÇLAR

Bu çalışmada, sığırların yüz görüntülerine göre kimliklendirilmesi için derin öğrenmenin DHB-ESA modeline göre bir yaklaşım önerilmiştir. Test veriseti üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, %98.44 oranında doğruluk ile sınıflandırma başarım sonucuna ulaşılmıştır. Sistemde sığır yüzlerinin dikey olarak bir kısmının görüldüğü durumlarda tahmin oranı %80'lere düşse de model doğru şekilde sınıflandırma yaptığı tespit edilmiştir. Böylece, önerilen bilgisayar destekli bu yaklaşımın, sığırların yüzlerinin tanınmasında ikincil bir araç olarak uzmanlar tarafından farklı amaçlar için kullanılabileceği öngörülmektedir. Sonuç olarak, uygun derin öğrenme modellerinin, çiftlik sığırlarının biyometrik özelliklerinin tanınması, sığırların içinde bulunduğu kötü bakım ve besleme koşullarının daha kısa zamanda belirlenmesi amacıyla kullanılabileceği gösterilmiştir.

Derin öğrenme kütüphaneleri kullanılarak oluşturulan model ile sığırlar kolaylıkla sınıflandırılabilmesinin yanında, yeterli sayıda görüntüye sahip bir veriseti olması durumunda sığırların duygularının tanınması da sağlanabilir. Bu durum hayvanların içinde bulunduğu stres ortamının daha kısa zamanda belirlenmesini sağlayabilecektir. Bu amaçla sığır görüntülerinden hayvanların içinde bulunduğu refah durumlarını tanıma amacıyla bir veritabanı oluşturulup derin öğrenme ağlarına uygulanabilir. Ayrıca, derin öğrenme modelleri farklı evcil hayvanların biyometrik özelliklerini tanımak amacıyla da kullanılabilir. Daha hızlı çalışan bir model elde edilmek istenirse daha performanslı çalışan modeller eğitilebilir.

Bu çalışmada kullanılan yöntemde kimlik tanıma modeline yeni sığırlar ilave edilmesi modelin yeniden eğitimini gerektirdiğinden zaman alıcı bir işlemdir. Bundan sonraki çalışmalarda bu eksikliğin giderilmesi sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Kumar, S., Singh, S. K., Singh, A. K., Tiwari, S., & Singh, R. S. (2018). Privacy preserving security using biometrics in cloud computing. *Multimedia Tools and Applications*, 77, pp. 11017-11039.
- [2] Gaber, T., Tharwat, A., Hassanien, A. E., & Snasel, V. (2016). Biometric cattle identification approach based on weber's local descriptor and adaboost classifier. *Computers and Electronics in Agriculture*, 122, 55-66.
- [3] Marchant, J. (2002). Secure animal identification and source verification. *JM Communications, UK*, 1-28.
- [4] Allen, A., Golden, B., Taylor, M., Patterson, D., Henriksen, D., & Skuce, R (2008). Evaluation of retinal imaging technology for the biometric identification of bovine animals in Northern Ireland. *Livestock science*, 116, 42-52.
- [5] Shanahan, C., Kernan, B., Ayalew, G., McDonnell, K., Butler, F., & Ward, S. (2009). A framework for beef traceability from farm to slaughter using global standards: an Irish perspective. *Computers and electronics in agriculture*, 66, 62-69.

- [6] Noviyanto A., & Arymurthy, A. M. (2013). Beef cattle identification based on muzzle pattern using a matching refinement technique in the SIFT method. *Computers and Electronics in Agriculture*, 99, 77-84.
- [7] Rojas-Olivares, M., Caja, G., Carné, S., Salama, A., Adell, N., & Puig, P. (2011). Retinal image recognition for verifying the identity of fattening and replacement lambs. *Journal of animal science*, 89, 2603-2613.
- [8] Barry, B., Corkery, G., Gonzales-Barron, U., Mc Donnell, K., Butler, F., & S. Ward, (2008). A longitudinal study of the effect of time on the matching performance of a retinal recognition system for lambs. *Computers and electronics in agriculture*, 64, 202-211.
- [9] Kühl H. S., & T. Burghardt, (2013). Animal biometrics: quantifying and detecting phenotypic appearance. *Trends in ecology & evolution*, 28, 432-441.
- [10] Kumar S., & Singh, S. K. (2016). Visual animal biometrics: survey. *IET Biometrics*, 6, 139-156.
- [11] Boğa M., Burğut, A. (2018). Görüntü İşleme Yöntemi Kullanılarak Kümes Hayvanlarında Davranışlarının Tahmini, *International Congress on Domestic Animal Breeding Genetics and Husbandary (ICABGEH-2018)*, Antalya.
- [12] Kashiha, M. A., Bahr, C., Vranken, E., Hong, S., & Berckmans, D. (2017). Monitoring system to detect problems in broiler houses based on image processing. *Int. Conf. Agric. Eng.*, 2014, pp. 6-10.
- [13] Shalika A. U., & Seneviratne, L. (2016). Animal Classification System Based on Image Processing & Support Vector Machine. *Journal of Computer and Communications*, 4, 12.
- [14] Parikh, M., Patel, M., & Bhatt, D., Animal detection using template matching algorithm. *International Journal of Research in Modern Engineering and Emerging Technology*, 1, 26-32.
- [15] Awad, A. I. (2016). From classical methods to animal biometrics: A review on cattle identification and tracking. *Computers and Electronics in Agriculture*, 123, 423-435.
- [16] Awad, A. I., Zawbaa, H. M., Mahmoud, H. A., Nabi, E. H. H. A., Fayed, R. H., & A. E. Hassanien, (2013). A robust cattle identification scheme using muzzle print images. *Federated Conference on Computer Science and Information Systems*, 2013, 529-534.
- [17] Kumar, S., Tiwari, S., & Singh, S. K. (2015). Face recognition for cattle. *Third International Conference on Image Information Processing (ICIIP)*, 2015, 65-72.
- [18] Barron, U. G., Corkery, G., Barry, B., Butler, F., McDonnell, K., & Ward, S., (2008). Assessment of retinal recognition technology as a biometric method for sheep identification. *Computers and electronics in agriculture*, 60, 156-166.
- [19] Minagawa, H., Fujimura, T., Ichiyangi, M., Tanaka, K., & Fangquan, M., (2002). Identification of beef cattle by analyzing images of their muzzle patterns lifted on paper. *Publications of the Japanese Society of Agricultural Informatics*, 8, 596-600.
- [20] Tharwat, A., Gaber, T., Hassanien, A. E., Hassanien, H. A., & Tolba, M. F., (2014). Cattle identification using muzzle print images based on texture features approach. *Fifth International Conference on Innovations in Bio-Inspired Computing and Applications IBICA 2014*, 217-227.
- [21] Kumar, S., Pandey, A., Satwik, K. S. R., Kumar, S., Singh, S. K., Singh, A. K., *et al.*, (2018). Deep learning framework for recognition of cattle using muzzle point image pattern. *Measurement*, 116, 1-17.
- [22] Mahmoud, H. A., & Hadad, H. M. R. E., (2015). Automatic cattle muzzle print classification system using multiclass support vector machine. *International Journal of Image Mining*, 1, 126-140.
- [23] Zin, T. T., Phyoo, C. N., Tin, P., Hama, H., & Kobayashi, I., (2018). Image technology based cow identification system using deep learning. *International MultiConference of Engineers and Computer Scientists*.

- [24] Kim, H. T., Choi, H. L., Lee, D. W., & Yoon, Y. C., (2005). Recognition of individual Holstein cattle by imaging body patterns. *Asian-australasian journal of animal sciences*, 18, 1194-1198.
- [25] Sun, S., Yang, S., & Zhao, L., (2013). Noncooperative bovine iris recognition via SIFT. *Neurocomputing*, 120, 310-317.
- [26] Lu, Y., He, X., Wen, Y., & Wang, P. S. (2014). A new cow identification system based on iris analysis and recognition. *International Journal of Biometrics*, 6, 18-32.
- [27] Faster R-CNN Inception V2 Coco. *Faster RCNN Inception V2 Coco*, (2019) https://github.com/tensorflow/models/blob/master/research/object_detection/g3doc/detection_model_zoo.md, (13.07.2019).
- [28] Andrew, N., (2018). *Unsupervised Feature Learning and Deep Learning Tutorial*, <http://deeplearning.stanford.edu/tutorial/supervised/ConvolutionalNeuralNetwork/>, (07.07.2019)
- [29] Koppula H. S., & Saxena, A., (2015). Anticipating human activities using object affordances for reactive robotic response. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 38, 14-29.
- [30] Lu, Y., Yi, S., Zeng, N., Liu, Y., & Zhang, Y., (2017). Identification of rice diseases using deep convolutional neural networks. *Neurocomputing*, 267, 378-384.
- [31] Ali A., & Hanbay, D., (2018). Bölgesel evrişimsel sinir ağları tabanlı MR görüntülerinde tümör tespiti. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2018.
- [32] Özkan İ., & Ülker, E., (2017). Derin Öğrenme ve Görüntü Analizinde Kullanılan Derin Öğrenme Modelleri. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 6, 85-104.
- [33] Ren, S., He, K., Girshick, R., & Sun, J., (2015). Faster r-cnn: Towards real-time object detection with region proposal networks. *Advances in neural information processing systems*, 2015, 91-99.
- [34] Rohith. G., (2018). *R-CNN, Fast R-CNN, Faster R-CNN, YOLO—Object Detection Algorithms*. <https://towardsdatascience.com/r-cnn-fast-r-cnn-faster-r-cnn-yolo-object-detection-algorithms-36d53571365e>, (07.07.2019).
- [35] LabelImage. <https://github.com/tzutalin/labelImg>, (13.07.2019).

Araştırma Makalesi / Research Article

Şırnak İli İdil ilçesinde Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinin Bazı Ampelografik Özelliklerinin Tespiti

Determination of Some Ampelographic Characteristics of Grape Varieties Grown in Idil District of Sirnak Province

Mehmet Settar Ünal^{1*}, Murat Yıldırım²

Geliş / Received: 28/07/2019

Reviz / Revised: 10/09/2019

Kabul / Accepted: 26/09/2019

Özet - 2017-18 yıllarında yapılan bu çalışmada, ilk aşamada Şırnak ili idil ilçesinde yetiştirilen 20 üzüm çeşidine ait sürgün ucu, sürgün, genç ve olgun yaprak özellikleri, kullanım amacı, salamura yaprak üretimine uygunluğu ve çeşit sinonimleri olmak üzere toplam 40 karakter belirlenmiştir. İncelemeye alınan özelliklerin değerlendirilmesinde IBPGR, OIV ve UPOV tarafından hazırlanıp 1983 yılında yayınlanan 'Descriptors for Grape' adlı yayın ile 1989 yılında yayınlanan 'Minimal Descriptor List for Grapevine Varieties' adlı yayından yararlanılmıştır. İncelenen çeşitlerde sürgün ucunun açık, sülüklerin sürgün üzerindeki dizilişinin kesikli bulunması bu çeşitlerin *V. vinifera* L. türüne ait olduklarını göstermiştir. Tüm çeşitlerde olgun yaprak diş şekli testere; olgun yaprak üst yüzü yatık tüysüz olarak bulunmuştur. Sürgün ucu, sürgün, genç ve olgun yaprağa ait diğer özellikler çeşitler arasında farklılıklar göstermiş; bunların aynı çeşitte, hatta aynı ovcada bile değişebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bağcılık, Üzüm, Ampelografi, Şırnak, İdil

Abstract – In this study carried out in between 2017-2018, in the first stage, the shoot end of 20 grape Varieties grown in the idil district of Şırnak province, 40 shoot characteristics were determined, shoot characteristics, young and mature leaf characteristics, usage purpose, suitability for pickled leaf production and variety synonym. In the evaluation of the features, IBPGR, OIV and UPOV published 'Descriptors for Grape' in 1983 and 'Minimal Descriptor List for Grapevine Varieties' published in 1989. In the studied varieties, the end of the shoot was open, and the tendrils were found to be discrete on the shoot, indicating that these Varieties belong to *V. vinifera* L. species. Mature leaf tooth shape saw in all varieties; The upper surface of the mature leaf prostrate hair was in "none". Shoot tip, shoot, other characteristics of young and mature leaf showed differences between varieties; it has been found that they can vary in the same variety, even in the same vine.

Keywords: Viticulture, Grape, Ampelography, Sirnak, Idil

¹ Sorumlu yazar iletişim: munal62@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-5903-0157>)

Bahçe Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Şırnak Üniversitesi, İdil-ŞIRNAK

² İletişim: yildirim.murat@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-9982-4621>)

Kuvai Milliye Cad. Atakent Mah. No: 6/A İdil-ŞIRNAK

I. GİRİŞ

Dünyada; Vavilov tarafından belirlenen 8 gen merkezi arasında olan Ülkemizin, yürütülen arkeolojik çalışmalara ve elde edilen bulgulara göre M.Ö 3500 yılı aşan bir bağcılık kültürü olduğu tespit edilmiştir [1, 2].

*V. vinifera*ssp. *sativa*; *Vitis* cinsinin de içinde yer aldığı *Vitaceae* familyansa dahildir. Bu familyanın bitkilerinin yeryüzündeki yayılım alanları oldukça geniş olup, her iki yarımkürede de bulunmaktadır. *V. vinifera* 'nın kökeni olarak Karadeniz ile Hazar denizi arasında kalan alan (Trans-Kafkasya) gösterilmektedir [1].

Ülkemiz toplam üretim alanı 4.170.410 da, üretim miktarı 3.933.000 ton olup, bu üretimin % 49.5'i sofralık, % 38.7'si kurutmalık ve % 11.8'i ise şaraplık-şıralık olarak değerlendirilmekte, çalışmanın yürütüldüğü İdil yöresinde ise aynı değerler sırayla 19.067 da ve 10.449 tonu bulmakta [3], ancak elde edilen ürünün oran olarak değerlendirme şekline dair resmi bir veri ise bulunamamıştır.

Ekonomisi büyük ölçüde tarım ve hayvancılığa dayalı olan ilçede yetiştirilen ürünlerin başında arpa, buğday, karpuz, kavun, mercimek, nohut ve üzüm gelmektedir. İlçe, Süryanilerin yoğun olarak yaşadığı dönemlerde bağları ile ün kazanmıştır [4].

Bu çalışma ile önemli bir bağcılık potansiyeline sahip olan Şırnak ili İdil ilçesinde yetiştiriciliği yapılan üzüm çeşitlerini uluslararası normlara göre tanımlayarak bir standardizasyona ulaşmak amaçlanmıştır.

II. MATERYAL VE METOD

Bu araştırma da, materyal olarak Şırnak ili İdil ilçesinde yetiştirilen üzüm çeşitleri kullanılmıştır.

2017 yılı başlangıcında, henüz vegetasyon başlamadan önce, yetiştirilen üzüm çeşitlerinin belirlenmesi amacıyla İlçe Tarım ve Orman Müdürlüğü ile yazışmalar yapılmış; yöre bağcılığı ve yetiştirilen üzüm çeşitleri hakkında bilgi edinilmiş; bu bilgiler ışığı altında bağ bölgelerine gidilerek yetiştiricilerle ayrıntılı bir şekilde görüşülerek alınan bilgiler kaydedilmiştir. Bu şekilde yerinde belirlenen çeşitlerin değişik veya aynı bağda olmak üzere sağlıklı ve verimli omcalanndan yeterli (10 adet) sayıda işaretlenerek etiketlenmiş, krokisi çıkarılmıştır.

Araştırmada; İdil ilçesine bağlı köylerde yetiştirildiği belirlenen Mazrone, Mısabık, Bahdo, Bakari, Şikari, Kerküş, Raşe kewnar (Gewdone), Raşe gurnık, Zeynebi, Zeyti, Hasani, Beytilhamam, Zerine, Bılbızeki, Gewre, Payizi, Tayifi (Beleki), Nasiri, Sinceri ve Goglani olmak üzere toplam 20 üzüm çeşidi 2 yıl boyunca (2017-18) ayrıntılı olarak incelenmişlerdir.

Çalışmada; yöntem birliği sağlamak ve olabilecek karışıklıkları gidermek için "Descriptors for Grape" adlı "Üzüm Tanımlayıcıları" esas alınmış [5] aynı zamanda 'Minimal Descriptor List for Grapevine Varieties' adlı bir diğer 'Üzüm Tanımlayıcıları'ndan yararlanılmıştır [6].

Yöntemde; OIV, UPOV ve IBPGR 'Üzüm Tanımlayıcıları'nın kod no'ları, bunlara karşılık gelen ampelografik özellikler (Tablo 1), bu özelliklerin açıklamaları ile skala numaraları verilmiştir. Özelliklerin verilmesinde konular benzerliklerine göre sınıflandırılmış; sınıf içerisindeki özelliklerin metod kod no'ları sayısal büyüklüklerine göre küçükten büyüğe doğru sıralanmıştır.

Numunelerin alınma yerleri, alınma zamanları ve miktarları verilmiş; adı geçen metodlarda incelenmesi istenmeyen veya metoda uygun olarak incelenemeyen özellikler için ise herhangi bir kod ve skala no'su kullanılmamıştır.

Bu çalışmada; sürgün ucu antosiyanin yoğunluğu ve dağılımı, boğumlar arası sırt ve karın rengi, genç ve olgun yaprak üst yüz rengi, sürgün ucu şekli, sürgün habitusu, sülüklerin sürgün üzerindeki dizilişi, olgun yaprak profili ve dilim sayısı, sürgün ucu, sürgün, genç ve olgun yapraktaki tüy yoğunluğu bağda merccek ile; olgun yaprağın eni ve boyu, yaprak sapı boyu cetvelle bağda belirlenmiştir.

Olgun yaprakta aya şekli, ceplerin esas ve genel şekli, diş şekli; olgun yaprakta N2 ve N4 dişlerinin eni ve boyu, N2/N4 oranı, dijital kumpas ile laboratuarda yapılmıştır.

İdil yöresinde yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan ve ayrıntılı tanımlamaları gerçekleştirilen 20 üzüm çeşidine ait kullanım şekilleri, çeşitlerin yöredeki genel kullanımı dikkate alınarak belirlenmiş; sınıf aralık değerleri verilmeyen olgun özelliklerin sınıf aralığı değerlerinin belirlenmesinde [7]'den yararlanılmıştır.

Her üç yöntemde de kod no ve sınıf aralık değerlerine yer verilmeyen özelliklerden çeşit sinonimi kullanım amacına yer verilmiştir.

Tablo 1. Üzüm çeşitlerinde incelenen özellikler, izlenen metodlar ve kod no'ları

Metod Kod No			İncelenen Özellikler	Metod Kod No			İncelenen Özellikler
OIV	IBPGR	UPOV	Sürgün Ucu Öz.	OIV	IBPGR	UPOV	Olgun Yaprak Öz. (Devam)
001	4.1.1.	3	Sürgün Ucu Şekli	067	6.1.20.	31	Aya Şekli
002	6.1.1.	4	Antosiyanin Dağılımı	068	4.1.7.	32	Dilim Sayısı
004	4.1.3.	6	Yatık Tüy Sıklığı	069	6.1.21.	33	Üstyüz Rengi
005	6.1.2.	7	Dik Tüy Sıklığı	074	6.1.26.	34	Aya Profili
Sürgün Öz.				077-1	-	-	N2 Dişi Boyu(mm)
006	6.1.3.	8	Habitus	077-2	-	-	N4 Dişi Boyu(mm)
007	6.1.4.	9	Boğumlararası Sırt Rengi	078-1	-	-	N2 Dişleri Boy/En Oranı
008	6.1.5.	10	Boğumlararası Karın Rengi	078-2	-	-	N4 Dişleri Boy/En Oranı
012	6.1.8.	14	Boğumlararası Dik Tüy Sık.	079	4.1.9.	41	Sap Cebi Genel Şekli
014	6.1.10.	-	Boğumlararası Yatık Tüy Sık.	080	6.1.30.	42	Sap Cebi Esas Şekli
016	4.1.5.	22	Sülüklerin Dizilişi	062	6.1.32.	44	Üstyan Cep Genel Şekli
Genç Yaprak Öz.				083	6.1.33	45	Üstyan Cep Esas Şekli
051	6.1.13.	24	Üstyüz Rengi	086	6.1.34.	51	Altyüz Yatık Tüy Sık.
053	6.1.15.	26	Damarlar Arası Yatık Tüy Sık.	087	6.1.35.	52	Altyüz Dik Tüy Sık.
054	6.1.16.	27	Damarlar Arası Dik Tüy Sık.	088	6.1.36.	-	Üstyüz Dik Tüy Varlığı
055	6.1.17.	26	Ana Damar Yatık Tüy Sık.	089	6.1.37.	50	Üstyüz Yatık Tüy Varlığı
056	6.1.18.	29	Ana Damar Dik Tüy Sık.	090	6.1.38.	54	Yaprak Sapı Yatık Tüy Sık.
Olgun Yaprak Öz.				091	6.1.39.	55	Yaprak Sapı Dik Tüy Sık.
076-1	-	-	Diş Şekli	092	6.1.40.	-	Yaprak Sapı Boyu(cm)
065	4.1.6.	30	Aya Büyüklüğü (cm ²)	-	-	-	Kullanım Amacı
066	6.1.19.	-	Boy(cm)	-	-	-	Sinonim

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırmada incelenen üzüm çeşitlerinin sürgün ucunun açık, sülüklerin kesikli olması incelenen çeşitlerin *V.vinifera L.* türüne ait olduğunu göstermiştir [8, 9, 10]. Ayrıca olgun yaprakta diş şekli ve yaprak üstyüzde yatık tüyler hiçbir çeşitte tespit edilememiştir.

Sürgün uçlarındaki antosiyanin renginin çeşit tanımlamada önemli bir kriter olduğu ve bu antosiyanin renk tonunun çeşitlerde farklı olabileceği birçok bilim adamı tarafından bildirilmiştir [14-16]. Bu bağlamda incelenen çeşitlerde, sürgün ucu antosiyanin dağılımı bakımından farklılıklar görülmüştür.

Sürgün ucunda antosiyanin dağılımı bakımından; Bılbızeki, Beytilhamam, Raşe kewnar ve Mısabık çeşitleri "Tamamen"; Bakari, Raşe gurnık, Bahdo, Şikari, Sinceri, Goglani, Hasani ve Tayifi (Beleki) çeşitleri "Kısmen"; Zeynebi, Zeyti, Gawre, Nasiri, Payizi, Kerküş, Mazrone ve Zerine çeşitleri ise "Yok" sınıfında yer almıştır.

Zamanla sürgün ucundaki antosiyanin dağılımı ve yoğunluğunun uçlardan itibaren azaldığı görülmüş, bu tespit [12] ve [18]'in araştırmalarıyla da desteklenmiştir. Bir araştırmada sürgün ucundaki ilk üç yaprakta antosiyanin renginin daha stabil olduğunu, dolayısıyla bu özelliğin ilk üç yaprakta araştırılması tavsiye edilmiştir [16]. Bu yüzden sürgün ucunda renk belirlenmesinin metod'da belirtilen zaman aralığında tamamlanması önem arz eder.

Genç yaprak üst yüz rengi açısından; Şikari, Gawre, Beytilhamam, Bılbızeki, Kerküş, Hasani, Tayifi, Zerine, Goglani, (Beleki), Bahdo ve Mazrone çeşitlerinin "Bronz-Benekli Yeşil"; Raşe gurnık çeşidinin "Bronz-

Benekli Sarı”; Payizi, Zeyti ve Zeynebi çeşitlerinin “Bakır Sarısı”; Bakari ve Sinceri çeşitlerinin “Kırmızımsı”; Raşe kewnar, Nasiri ve Mısabık çeşitlerinin ise “Yeşil” sınıfında yer aldığı gözlenmiştir.

Sürgünde boğumlar arası karın ve sırt tarafının rengi ve olgun yaprakta yaprağın üst yüzünün rengi bakımından çeşitler değişik grupta yer almışlardır. Ancak bu durumun bakım ve çevre şartlarına bağlı olarak değişkenlikten kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu görüş, [13] ve [19]’un görüşleriyle de uyumaktadır.

Olgun yaprak üst yüz rengi Bılbızeki ve Kerküş çeşitlerinde “Açık Yeşil”, Bakari, Payizi, Şikari, Sinceri, Nasiri, Beytilhamam, Hasani, Tayifi (Beleki), Bahdo, Mazrone, Zerine, Raşe gurnık, Raşe kewnar, Gawre, Goglanı, Zeyti, Zeynebi ve Mısabık çeşitlerinde ise “Yeşil” olarak tespit edilmiştir.

İncelenen çeşitlerde genç yaprakta sürgün ucunda, boğumlar arası sırt ve karın kısımları ile kışık gözlerdeki antosiyanin renklenmesi açısından herhangi bir ilişki belirlenmemiştir. Bu durum [13] ve [17]’nin sonuçlarıyla desteklenmektedir.

En güncel haliyle kullanılan ve uluslararası bir kavram bütünlüğüne yönelik olan bu yöntemle göre ise tüy tipleri “Yatık” ve “Dik” olarak iki şekilde sınıflandırılıp her biri altı yoğunluk derecesine göre belirlenmiştir. Bununla beraber IBPGR’nin tespit etmiş olduğu yöntemde; dal, sürgün ve yapraklarda incelenen tüylere ilaveten genç sürgünde yaprak ve boğumlar arası yanı sıra olgun yaprakta sap, alt ve üst yüzdeki ana damarlar ile bunların aralarının da araştırılması gerektiği kanaatine varılmıştır.

Araştırmaya konu olan çeşitlerin tümünde değişik yoğunlukta bulunmasına karşılık dik tüylerin tespit edilmemesi, bazı çalışmalarla benzerlikler göstermiştir [19]. Bundan dolayı asma da yatık tüylerin, dik tüylere göre daha önem arz ettiği düşüncesi ağırlık kazanmaktadır. Bu durum, yapılmış bazı çalışmalarla da paralellik göstermektedir [18].

Genç yaprakta damarlar arası yatık tüy bakımından; Bılbızeki, Bakari, Şikari, Sinceri, Raşe kewnar, Gawre, Beytilhamam, Nasiri ve Tayifi (Beleki) çeşitleri “Yok”, Payizi, Goglanı, Kerküş, Zerine, Raşe gurnık, Hasani, Zeyti, Mısabık ve Mazrone çeşitleri “Seyrek”; Bahdo ve Zeynebi çeşitleri “Orta” sınıfına girmektedirler. Damar aralarındaki dik tüyler bakımından Bakari, Bılbızeki, Şikari, Sinceri, Gawre, Raşe kewnar, Beytilhamam, Tayifi (Beleki), Zerine, Nasiri, Raşe gurnık, Payizi, Hasani, Mısabık, Goglanı, Kerküş, Mazrone, Zeynebi ve Bahdo çeşitleri “Yok”, Zeyti çeşidi ise “Seyrek” sınıfında yer almaktadır.

Ana damar üzerindeki yatık tüyler incelendiğinde; Raşe kewnar, Beytilhamam, Tayifi (Beleki), Şikari çeşitleri “Çok Seyrek”; Bakari, Nasiri, Zerine, Raşe gurnık, Bılbızeki, Sinceri, Goglanı, Kerküş, Gawre, Payizi, Zeyti, Hasani ve Mazrone çeşitleri “Seyrek”; Mısabık, Zeynebi ve Bahdo çeşitleri ise “Orta” sınıfında yer almaktadırlar. Ana damar üzerindeki dik tüyler bakımından; Şikari, Gawre, Beytilhamam, Raşe kewnar, Tayifi (Beleki), Raşe gurnık, Payizi, Goglanı, Zerine, Mısabık, Mazrone, Kerküş, Hasani, Zeynebi ve Bahdo çeşitleri “Yok” sınıfında yer alırken Sinceri, Nasiri, Bakari, Zeyti ve Bılbızeki çeşitleri ise “Seyrek” sınıfına girmiştir.

Olgun yaprağın alt yüzünde ana damarlar arasındaki yatık tüyler incelendiğinde; Bılbızeki, Şikari, Bakari, Nasiri, Goglanı, Kerküş, Sinceri, Gawre, Zeyti, Zeynebi, Tayifi (Beleki), Bahdo ve Mısabık çeşitleri “Yok”; Hasani çeşidinin “Çok Seyrek”; Zerine, Raşe gurnık, Payizi, Beytilhamam, Raşe kewnar, ve Mazrone çeşitlerinin ise “Seyrek” sınıfında yer aldıkları belirlenmiştir.

Yaprak altı ana damarlar arası dik tüyler incelendiğinde ise; Sinceri, Mısabık, Şikari, Beytilhamam, Hasani ve Mazrone çeşitleri “Yok”; Raşe kewnar, Payizi, Nasiri, Zerine, Raşe gurnık, Goglanı, Tayifi (Beleki), Zeyti, Kerküş ve Zeynebi çeşitleri “Seyrek”; Bılbızeki, Gawre, Bakari ve Bahdo çeşitlerinin ise “Çok Seyrek” sınıfında olduğu bulunmuştur.

Yaprak üst yüz anadamarlar arasında yatık tüylerin tüm çeşitlerde bulunmadığı; buna karşılık dik tüylerin Bakari, Bılbızeki, Şikari, Sinceri, Gawre, Nasiri, Goglanı, Kerküş, Tayifi (Beleki), Zeyti, Zeynebi, Bahdo, Mısabık, Hasani, Raşe kewnar, Payizi, Beytilhamam ve Mazrone çeşitlerinde olmadığı, ancak Raşe gurnık çeşidinde “Seyrek”, Zerine çeşidinde ise “Çok Seyrek” olduğu tespit edilmiştir.

Yaprak alt yüz damarlar üzerinde bulunan dik tüylerin damar ayırım yerlerinde daha çok yoğunlaştığı gözlenmiş; bu ayrımı yapılan bazı çalışmalarla da desteklenmiştir [7, 13, 19]. Yukarıda yapılan gözlemler ele alındığında “Ampelografi açısından olgun yaprağın üst yüzünün alt yüze göre daha az öneme sahip olduğu” tezini desteklemektedir [16].

Sürgün ucunda bulunan yatık tüylerle genç ve olgun yapraklardaki yatık tüyler arasında da bir ilişki olabileceği düşünülmektedir. Bununla beraber yapılan çalışmalar yatık tüylerin zaman içerisinde seyrekleştiğini göstermiştir. Bu hal, [22]'e göre de uyum sağlamaktadır.

Genç yapraklarda damarlar arasında yatık ve dik tüyler genellikle “Yok” ve “Çok Seyrek” olarak gözlemlenirken, ana damarlarda yatık ve dik tüyler farklı gruplarda yer almışlardır. Genç yaprakların ana damarlar arasındaki tüyler ile olgun yaprak alt yüz ana damarlar arasındaki tüyler de ayrı gruplarda yer almış olup, bu durum [13]'ün görüşüyle paralellik göstermektedir.

Genç sürgünlerde boğumlar arasındaki yatık ve dik tüyler genellikle görülmezken, bir kısmı “Çok Seyrek” olarak gözlenmiş, aynı şekilde [18]'e göre boğumlar arasındaki tüylere rastlamazken, [15] ve [19]'a göre bu tüylere rastlanmıştır.

Olgun yaprakların alınmasında da değişik yöntemler kullanılmıştır. [23]'a göre 8.-10. boğumlardaki veya salkımların karşısındaki yapraklar “Olgun Yaprak” olarak belirtilirken, [19]'a göre 9.-12. boğumlardaki yapraklar “Olgun Yaprak” olarak belirtilmiştir. Gerçekte bu görüşler arasında temel bir farklılık bulunmamakla beraber yöntem birliği sağlamak amacıyla [5]'in ileri sürdüğü metottan faydalanılmıştır.

Ölçüme dayalı özelliklerden bir tanesi de yaprak büyüklüğü (cm^2)'dür (Şekil 2). Bu zamana kadar üzüm çeşitlerinde yaprak alanının tespit edilmesinde Planimetre veya Alan ölçer, bilgisayar, yaprak alan katsayıları gibi farklı metodlar kullanılmıştır. Bu çalışmada yaprak alan ölçümleri, enxboy çarpımları ile tespit edilmiştir. Yapılan incelemelerde çeşitler “Küçük”, “Orta”, “Büyük” ve “Çok Büyük” sınıfında yer almışlardır. [16]'a göre yaprak büyüklüğünün çevre ve iklim şartları, terbiye sistemleri, toprak verimliliği gibi şartlarda farklı şekillerde gelişme gücü gösterebileceğinden söz etmiştir.

Dilim sayısı açısından ise sadece Bakari çeşidi “Üç Dilimli” iken geriye kalan diğer bütün çeşitler “Beş Dilimli” olarak belirlenmiştir. [21]'e göre bu durum toprak yapısı ve omcanın gelişme gücüne bağlı olmakta; [12]'e göre ise aynı çeşit veya klon için çevre şartlarından en az etkilenen ölçütlerden birinin dilim sayısı olduğu ifade edilmiştir. Yaprak ayası şekli yönünden çeşitler, “Yuvarlak” ve “Beşgen” iki değişik sınıfta yer alırken yaprak profili yönünden ağırlıklı olarak “Dalgalı”, iki çeşidin ise “Düze Yakın” olduğu tespit edilmiştir.

Olgun yaprak dış şekli yöredeki bütün çeşitlerde “Testere (Sivri)” tipi; N2 ve N4 dişlerinin uzunlukları ise genellikle “Orta” ve “Uzun” olarak tespit edilmiştir. [20]'e göre Sap cebi şekilleri “U” veya “V” şeklinde belirtilmekte iken IBPGR ise, sap cebini ve yan cepleri daha ayrıntılı bir şekilde incelemiştir. Araştırmaya konu olan çeşitlerde sap cepleri “V” ve “U” şeklinde belirlenmişse de bunların açıklık durumları ve üst yan ceplerin genel şekli bakımından bazı farklılıklar görülmüştür. Sap cebinin açıklık derecesi yönünden de bazı farklılıklar görülmekle beraber genellikle “Açık” grubunda bir dağılımın söz konusu olduğu görülmüştür.

Yaprak sapı uzunluğu bakımından on dokuz çeşit “Kısa”, Tayifi (Beleki) çeşidi ise “Orta” sınıfta yer almıştır. Üzüm çeşitlerinde incelenen organlara ilişkin ampelografik bulgular Tablo 2'de, resimler ise Şekil 1-20'de sunulmuştur.

Tablo2. Üzüm çeşitlerinde incelenen organlara ilişkin ampelografik bulgular

İncelenen Özellikler	<i>Sürgün Boyu 20-30 cm Olduğunda 10 Sürgünde Gözlenen Sürgün Ucu Özellikleri</i>				
SürgünUcu Öz.	Bakari	Bilbizeki	Zerine	Raşe gurnik	Raşe kewnar
S.U. Ant. Dağılımı	Kısmen	Kısmen	Yok	Kısmen	Tamamen
S.U. Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek
S.U. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
SürgünÖz.	<i>Çiçeklenme Döneminde 10 Sürgünün 1/3'lük Orta Kısımında Gözlenen Özellikler</i>				
B.A. Sırt Rengi	Kırmızımsı	Kırmızımsı	Kırmızımsı	Kırmızımsı	Kırmızımsı
B.A. Karın Rengi	Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil
B.A. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
B.A.Yatık Tüy Sık.	Yok	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek
Habitus	Dik	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik
Genç Yaprak Öz.	<i>Çiçeklenme Öncesi 10 Sürgünde Uçtan İtibaren Alınan 6 Yaprakta Gözlenen Özellikler</i>				
Üstyüz Rengi	Brz. Bn. Kır.	Brz. Bn.Yeşil	Brz. Bn.Yeşil	Brz. Bn. Sarı	Yeşil
<i>Çiçeklenme Öncesi 10 Sürgünde Uçtan İtibaren 4. Yaprığın Alt yüzünde Gözlenen Özellikler</i>					
D.A.Yatık Tüy Sık.	Yok	Yok	Seyrek	Seyrek	Yok
D.A. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
A.D.Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Çok Seyrek
A.D. Dik Tüy Sık.	Seyrek	Seyrek	Yok	Seyrek	Yok
Olgun Yaprak Öz.	<i>Tane Tutumu-Ben Düşme Döneminde Sürgünün Orta Kısımında 10 Yaprakta İncelenen Özellikler</i>				
Aya Büyüklüğü (cm ²)	Orta (170.75±9.83)	Orta (169.08±12.95)	Büyük (273.2±19.22)	Büyük (237.3±16.81)	Çok Büyük (300.08±32.87)
Boy(cm)	Kısa (13.3±0.42)	Kısa (13.2±0.57)	Orta (16.90±0.55)	Orta (15.8±0.59)	Orta (17.25±0.98)
Aya Şekli	Yuvarlak	Beşgen	Beşgen	Beşgen	Beşgen
Dilim Sayısı	5	5	5	5	5
Üstyüz Rengi	Yeşil	Açık Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil
Aya Profili	Dalgalı	Dalgalı	Dalgalı	Dalgalı	Dalgalı
N2 Dişi Boyu(mm)	Orta (12.6 ± 0.98)	Uzun (15.1 ± 0.91)	Uzun (13.04± 0.69)	Orta (13.05 ± 0.89)	Uzun (14.70 ± 1.24)
N4 Dişi Boyu(mm)	Uzun (14.1 ± 0.99)	Uzun (12.6 ± 1.22)	Uzun (13.20± 0.71)	Orta (13.00 ± 1.04)	Orta (12.30 ± 1.01)
N2 Dişleri Boy/En Or.	Orta (0.99 ± 0.04)	Orta (0.92 ± 0.06)	Uzun (1.02 ± 0.02)	Orta (0.95 ± 0.04)	Uzun (1.01 ± 0.05)
N4 Dişleri Boy/En Or.	Uzun (0.97 ± 0.05)	Uzun (1.04 ± 0.08)	Uzun (1.05 ± 0.03)	Uzun (1.03 ± 0.04)	Uzun (1.01±0.04)
Sap Cebi Genel Şekli	Açık	Açık	Fazla Açık	Geniş Açık	Geniş Açık
Sap Cebi Esas Şekli	V	U	U	U	U
Ü.Y.Cep Genel Şekli	Açık	Açık	Dilimler Az Üst Üste	Dilimler Az Üst Üste	Dilimler Az Üst Üste
Ü.Y.Cep Esas Şekli	V	V	V	V	U
A.Y.Yatık Tüy Sık.	Yok	Yok	Seyrek	Seyrek	Seyrek
A.Y.Dik Tüy Sık.	Çok Seyrek	Çok Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek
Üstyüz Dik Tüy Varlığı	Yok	Yok	Çok Seyrek	Seyrek	Yok
Yaprak Sapı Yatık Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Çok Seyrek	Yok
Yaprak Sapı Boyu(cm)	Kısa (8±0.60)	Kısa (9.05±0.58)	Kısa (10.6±0.79)	Kısa (10.30±0.49)	Kısa (10.20±0.62)
Kullanım Amacı	Sofralık	Sofralık, Kurutmalık	Sofralık	Sofralık, Şıralık	Sofralık, Şıralık, Kurutmalık
Sinonimi	-	-	-	-	-

Tablo 3.Üzüm çeşitlerinde incelenen organlara ilişkin ampelografik bulgular

İncelenen Özellikler	<i>Sürgün Boyu 20-30 cm Olduğunda 10 Sürgünde Gözlenen Sürgün Ucu Özellikleri</i>				
Sürgün Öz.	Payizi	Şikari	Sinceri	Gawre	Nasiri
S.U. Ant. Dağılımı	Yok	Kısmen	Kısmen	Yok	Yok
S.U. Yatık Tüy Sık.	Çok Seyrek	Yok	Seyrek	Seyrek	Seyrek
S.U. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
<i>Çiçeklenme Döneminde 10 Sürgünün 1/3'lük Orta Kısımında Gözlenen Özellikler</i>					
B.A. Sırt Rengi	Kırmızımsı	Kırmızımsı	Kırmızımsı	Kırmızımsı	Kırmızımsı
B.A. Karın Rengi	Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil
B.A. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
B.A. Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek
Habitus	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik
Genç Yaprak Öz.	<i>Çiçeklenme Öncesi 10 Sürgünde Uçtan İtibaren Alınan 6 Yaprakta Gözlenen Özellikler</i>				
Üstyüz Rengi	Brz. Bn. Bakır	Brz. Bn. Yeşil	Brz. Bn. Kır.	Brz. Bn. Yeşil	Açık Yeşil
<i>Çiçeklenme Öncesi 10 Sürgünde Uçtan İtibaren 4. Yaprığın Alt yüzünde Gözlenen Özellikler</i>					
D.A. Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Yok	Yok	Yok	Yok
D.A. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
A.D. Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Çok Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek
A.D. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Seyrek	Yok	Seyrek
Olgun Yaprak Öz.	<i>Tane Tutumu-Ben Düşme Döneminde Sürgünün Orta Kısımında 10 Yaprakta İncelenen Özellikler</i>				
Aya Büyüklüğü (cm ²)	Orta (209.25±8.23)	Orta (170.98±15.01)	Orta (199.33±11.20)	Çok Büyük (316.4±23.01)	Orta (161.080±11.36)
Boy(cm)	Kısa (14.35±0.27)	Kısa (12.9±0.60)	Kısa (14.35±0.40)	Orta (17.5±0.41)	Kısa (12.95±0.54)
Aya Şekli	Beşgen	Beşgen	Beşgen	Beşgen	Beşgen
Dilim Sayısı	5	5 Adet	5 Adet	5 Adet	5 Adet
Üstyüz Rengi	Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil
Aya Profili	Düze Yakın	Dalgalı	Dalgalı	Dalgalı	Dalgalı
N2 Dişi Boyu(mm)	Orta (13.90 ± 0.94)	Orta (10.5 ± 0.69)	Orta (13.20 ± 0.70)	Uzun (17.7 ± 0.97)	Orta (12.10 ± 0.94)
N4 Dişi Boyu(mm)	Orta (12.00 ± 0.73)	Orta (9.30 ± 0.86)	Uzun (13.20 ± 0.80)	Orta (14.0 ± 10.19)	Orta (10.90 ± 0.89)
N2 Dişleri Boy/En Or.	Orta (0.795± 0.07)	Uzun (1.08 ± 0.05)	Orta (0.98 ± 0.03)	Uzun (1.01± 0.07)	Orta (1.22 ± 0.08)
N4 Dişleri Boy/En Or.	Uzun (1.07 ± 0.08)	Uzun (0.98±0.09)	Orta (0.86 ± 0.05)	Uzun (1.12±0.03)	Uzun (1.05± 0.04)
Sap Cebi Genel Şekli	Açık	Geniş Açık	Geniş Açık	Açık	Kapalı
Sap Cebi Esas Şekli	U	U	V	V	U
Ü.Y.Cep Genel Şekli	Kapalı	Kapalı	Açık	Açık	Dilimler Az Üst Üste
Ü.Y.Cep Esas Şekli	V	V	V	V	V
A.Y. Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Yok	Yok	Yok	Yok
A.Y. Dik Tüy Sık.	Seyrek	Yok	Yok	Çok Seyrek	Seyrek
Üstyüz Dik Tüy Var.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
Yaprak Sapı Yatık Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
Yaprak Sapı Boyu(cm)	Kısa (8.85±0.34)	Kısa (7.4±0.60)	Kısa (8.75±0.42)	Kısa (11.3±0.53)	Kısa (9.80±0.70)
Kullanım Amacı	Sofralık	Sofralık	Sofralık, Şaraplık	Sofralık	Sofralık, Kurutmalık
Sinonimi	-	-	-	-	-

Tablo4.Üzüm çeşitlerinde incelenen organlara ilişkin ampelografik bulgular

İncelenen Özellikler	<i>Sürgün Boyu 20-30 cm Olduğunda 10 Sürgünde Gözlenen Sürgün Ucu Özellikleri</i>				
Sürgün Öz.	Beytilhamam	Goglani	Kerküş	Hasani	Tayifi
S.U. Ant. Dağılımı	Tamamen	Kısmen	Yok	Kısmen	Kısmen
S.U. Yatık Tüy Sık.	Çok Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Yok
S.U. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
<i>Çiçeklenme Döneminde 10 Sürgünün 1/3'lük Orta Kısımında Gözlenen Özellikler</i>					
B.A. Sırt Rengi	Kırmızımsı	Yeşil	Kırmızımsı	Kırmızımsı	Kırmızımsı
B.A. Karın Rengi	Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil
B.A. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
B.A. Yatık Tüy Sık.	Yok	Seyrek	Çok Seyrek	Seyrek	Seyrek
Habitus	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik
Genç Yaprak Öz. <i>Çiçeklenme Öncesi 10 Sürgünde Uçtan İtibaren Alınan 6 Yaprakta Gözlenen Özellikler</i>					
Üstyüz Rengi	Brz. Bn. Yeşil	Brz. Bn. Yeşil	Brz. Bn. Yeşil	Brz. Bn. Yeşil	Brz. Bn. Yeşil
<i>Çiçeklenme Öncesi 10 Sürgünde Uçtan İtibaren 4. Yaprığın Alt yüzünde Gözlenen Özellikler</i>					
D.A. Yatık Tüy Sık.	Yok	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Yok
D.A. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
A.D. Yatık Tüy Sık.	Çok Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Çok Seyrek
A.D. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
Olgun Yaprak Öz. <i>Tane Tutumu-Ben Düşme Döneminde Sürgünün Orta Kısımında 10 Yaprakta İncelenen Özellikler</i>					
Aya Büyüklüğü (cm ²)	Orta (180.64±14.60)	Orta (170.17±19.66)	Büyük (251.08±15.67)	Küçük (117.10±9.75)	Çok Büyük(343.35±32.68)
Boy(cm)	Kısa (11.20±0.46)	Kısa (13.80±0.57)	Orta (16.85±0.50)	Kısa (9.91±0.41)	Kısa (18.65±0.97)
Aya Şekli	Beşgen	Beşgen	Beşgen	Beşgen	Beşgen
Dilim Sayısı	5 Adet	5 Adet	5 Adet	5 Adet	5 Adet
Üstyüz Rengi	Yeşil	Yeşil	Açık Yeşil	Yeşil	Yeşil
Aya Profili	Dalgalı	Dalgalı	Dalgalı	Dalgalı	Dalgalı
N2 Dişi Boyu(mm)	Uzun (15.40 ± 1.11)	Orta (9.40 ± 0.91)	Çok Uzun (20.70±1.34)	Orta (11.20±0.68)	Uzun (15.60±1.42)
N4 Dişi Boyu(mm)	Uzun (15.90 ± 1.01)	Kısa (8.30 ± 0.88)	Uzun (15.30±0.72)	Orta (11.00±0.72)	Orta (12.00 ± 1.33)
N2 Dişleri Boy/En Or.	Orta (0.86 ± 0.04)	Uzun (1.13 ± 0.13)	Orta (0.87±0.04)	Orta (0.93±0.04)	Uzun (1.04 ± 0.03)
N4 Dişleri Boy/En Or.	Uzun (0.93 ± 0.05)	Çok Uzun (1.23 ± 0.14)	Uzun (1.06±0.10)	Uzun (1.04±0.07)	Çok Uzun (1.22 ± 0.22)
Sap Cebi Genel Şekli	Açık	Açık	Açık	Açık	Açık
Sap Cebi Esas Şekli	U	U	V	U	U
Ü.Y.Cep Genel Şekli	Dilimler Az Üst Üste	Dilimler Az Üst Üste	Dilimler Az Üst Üste	Dilimler Az Üst Üste	Dilimler Üst Üste
Ü.Y.Cep Esas Şekli	U	V	V	V	U
A.Y.Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Yok	Yok	Çok Seyrek	Yok
A.Y.Dik Tüy Sık.	Yok	Seyrek	Seyrek	Yok	Seyrek
Üstyüz Dik Tüy Var.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
Yaprak Sapı Yatık Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
Yaprak Sapı Boyu(cm)	Kısa (8.85±0.52)	Kısa (7.85±0.75)	Kısa (8.45±0.26)	Kısa (8.78±0.43)	Orta (12.70±0.70)
Kullanım Amacı	Sofralık	Sofralık, Şıralık	Şıralık, Kurutmalık	Sofralık, Kurutmalık	Sofralık
Sinonimi	-	-	-	-	-

Tablo5. Üzüm Çeşitlerinde İncelenen Organlara İlişkin Ampelografik Bulgular

İncelenen Özellikler	<i>Sürgün Boyu 20-30 cm Olduğunda 10 Sürgünde Gözlenen Sürgün Ucu Özellikleri</i>				
Sürgün Öz.	Zeyti	Zeynebi	Bahdo	Misabık	Mazrona
S.U. Ant. Dağılımı	Yok	Yok	Kısmen	Tamamen	Yok
S.U. Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek
S.U. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
<i>Çiçeklenme Döneminde 10 Sürgünün 1/3'lük Orta Kısımında Gözlenen Özellikler</i>					
B.A. Sırt Rengi	Kırmızımsı	Kırmızımsı	Kırmızımsı	Kırmızımsı	Kırmızımsı
B.A. Karın Rengi	Yeşil	Yeşil	Kırmızımsı	Yeşil	Yeşil
B.A. Dik Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
B.A. Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek
Habitus	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik	Yarı Dik
Genç Yaprak Öz.	<i>Çiçeklenme Öncesi 10 Sürgünde Uçtan İtibaren Alınan 6 Yaprakta Gözlenen Özellikler</i>				
Üstyüz Rengi	Bakır Sarısı	Bakır Sarısı	Brz. Bn. Yeşil	Yeşil	Brz. Bn. Yeşil
<i>Çiçeklenme Öncesi 10 Sürgünde Uçtan İtibaren 4. Yaprığın Alt yüzünde Gözlenen Özellikler</i>					
D.A. Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek
D.A. Dik Tüy Sık.	Seyrek	Yok	Yok	Yok	Yok
A.D. Yatık Tüy Sık.	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek	Seyrek
A.D. Dik Tüy Sık.	Seyrek	Yok	Yok	Yok	Yok
Olgun Yaprak Öz.	<i>Tane Tutumu-Ben Düşme Döneminde Sürgünün Orta Kısımında 10 Yaprakta İncelenen Özellikler</i>				
Aya Büyüklüğü (cm ²)	Orta (166.10 ± 2.58)	Orta (205.250±14.39)	Orta (173.00±11.82)	Büyük (243.15±16.59)	Orta (194.23±6.67)
Boy(cm)	Kısa (13.20±0.49)	Orta (15.30±0.56)	Kısa (13.35±0.44)	Orta (16.00±0.58)	Kısa (14.25±0.23)
Aya Şekli	Yuvarlak	Beşgen	Beşgen	Beşgen	Beşgen
Dilim Sayısı	5 Adet	5 Adet	5 Adet	5 Adet	5 Adet
Üstyüz Rengi	Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil	Yeşil
Aya Profili	Dalgalı	Dalgalı	Dalgalı	Düze Yakın	Dalgalı
N2 Dişi Boyu(mm)	Orta (11.1±1.03)	Orta (15.0 ± 1.08)	Orta (12.00 ± 0.94)	Orta (12.20 ± 1.00)	Orta (11.90 ± 0.50)
N4 Dişi Boyu(mm)	Orta (11.90 ± 1.15)	Orta (12.80 ± 0.74)	Orta (11.90 ± 0.80)	Uzun (13.80 ± 1.37)	Orta (10.40 ± 0.48)
N2 Dişleri Boy/En Or.	Orta (0.87 ± 0.07)	Orta (0.95 ± 0.04)	Orta (1.06 ± 0.04)	Orta (1.06 ± 0.07)	Orta (1.05 ± 0.06)
N4 Dişleri Boy/En Or.	Uzun (0.98 ± 0.11)	Uzun (1.01 ± 0.04)	Uzun (1.11 ± 0.07)	Uzun (0.95 ± 0.08)	Uzun (1.05 ± 0.06)
Sap Cebi Genel Şekli	Tam Açık	Geniş Açık	Geniş Açık	Geniş Açık	Açık
Sap Cebi Esas Şekli	V	U	U	U	V
Ü.Y.Cep Genel Şekli	Dilimler Üst Üste	Dilimler Az Üst Üste	Açık	Açık	Dilimler Üst Üste
Ü.Y.Cep Esas Şekli	V	V	V	V	V
A.Y. Yatık Tüy Sık.	Yok	Yok	Yok	Yok	Seyrek
A.Y. Dik Tüy Sık.	Seyrek	Seyrek	Çok Seyrek	Yok	Yok
Üstyüz Dik Tüy Var.	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
Yaprak Sapı Yatık Tüy Sık.	Yok	Yok	Çok Seyrek	Yok	Yok
Yaprak Sapı Boyu(cm)	Kısa (8.85±0.65)	Kısa (11.2±0.42)	Kısa (8.90±0.55)	Kısa (8.85±0.66)	Kısa (7.60±0.40)
Kullanım Amacı	Sofralık, Kurutmalık	Sofralık, Kurutmalık	Sofralık	Sofralık	Sofralık, Şıralık
Sinonimi	-	-	Bahdoki	-	-

Öz.: Özellik S.U.: Sürgün ucu Ant.: Antosiyanin Sık.: Sıklık D.A.: Damarlararası A.D.: Anadamar Or.: Oran Ü.Y.: Üst yan A.Y.: Alt yan Sar.: Sarımsı Kah.: Kahverengi Brz.Bn.: Bronz benekli Kır.: Kırmızı Var.: Varlığı



Şekil 1. Bakari üzüm çeşidi



Şekil 2. Bilbizeki üzüm çeşidi



Şekil 3. Zerine üzüm çeşidi



Şekil 4. Raşе gurnik üzüm çeşidi



Şekil 5. Raşе kewnar üzüm çeşidi



Şekil 6. Payizi üzüm çeşidi



Şekil 7. Şikari üzüm çeşidi



Şekil 8. Sinceri üzüm çeşidi



Şekil 9. Gawre üzüm çeşidi



Şekil 10. Nasiri üzüm çeşidi



Şekil 11. Beytilhimam üzüm çeşidi



Şekil 12. Goglani üzüm çeşidi



Şekil 13. Kerküş üzüm çeşidi



Şekil 14. Hasani üzüm çeşidi



Şekil 15. Tayifi üzüm çeşidi



Şekil 16. Zeyti üzüm çeşidi



Şekil 17. Mazrone üzüm çeşidi



Şekil 18. Bahdo üzüm çeşidi



Şekil 19. Misabık üzüm çeşidi



Şekil 20. Zeynebi üzüm çeşidi

IV. SONUÇ

Üzüm çeşitlerinin gruplandırılmasında ve tanımlanmalarında kullanılan renk, şekil, tüylülük, en, boy, ağırlık gibi araştırmada büyük önem arz eden morfolojik özelliklerin ve fenolojik dönemlerin; bulunduğu çevre şartlarının, bakım işlemleri, arazinin konumu ve zamana bağlı olarak önemli farklılıklar gösterebildikleri belirlenmiştir.

Tüylülük bakımından incelenen çeşitlerde; yaprak altının, yaprak üstüne göre daha önemli olduğu görüşüne varılmıştır. Tüylülüğün; daha çok sürgün ucu, genç yaprak ve olgun yaprakta önem arz ettiği; buna karşılık yaprak sapı, sürgün ve çubukta çok fazla bir öneme sahip olmadığı; renk ve şekille ilgili özelliklere göre daha az değişebilir olduğu tespit edilmiştir.

Şekil yönünden ele alındığında tanelerde oluşan değişimlerin diğer organlara ve renge nazaran daha az olduğu; renk bakımından ise çeşitlerin tanımlanmasında özellikle antosiyaninlerin varlığı ve yoğunluğunun önemli olduğu gözlemlenmiştir.

Araştırmaya konu olan çeşitlerin tamamının *V. vinifera* L. türüne ait çeşitler oldukları; yörede yetiştirilen çeşitlerde ortak olarak bulunan karakterlerin bu türe has çeşitlerde daha yaygın olarak bulunduğu kanaati oluşmuştur.

Çalışmada çeşitlerin tanımlanmasında kullanılan metod bazında değerlendirme yapılacak olursa; biyokimyasal yöntemler (moleküler markörler) çeşitlerin tanımlanmasında daha güvenilir metod olarak kabul edilmekle birlikte araştırmacılar biyokimyasal ve klasik yöntemlerin bir arada yapılmasının daha sağlıklı sonuçlar verebileceğini ifade etmektedirler [24].

KAYNAKLAR

- [1] Ağaoğlu, Y.S.(1999). Bilimsel ve Uygulamalı Bağcılık. AnkaraÜni. Zir. Fak., Ankara, 205s.
- [2] Çelik, S.(2011). Bağcılık (Ampeloloji). Namık KemalÜni. Zir. Fak., Tekirdağ, 428s.
- [3] Türkiye İstatistik Kurumu. (2019). [https:// biruni. tuik. gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr](https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr) 16.5.2019
- [4] Anonim (2018). İdil İlçesi Brifing Raporu. Tarım ve Orman Bak., Tarım ve Orman İl Müd., İdil Tarım ve Orman İlçe Müdürlüğü.
- [5] Anonim (1983). Descriptor for Grape. IBPGR Secretariat. Rome Symposium on Grape Breeding, Geilwerlerhof.
- [6] Anonim (1989). Minimal Descriptor List For Grapevine Varieties. 5th International Symposium on Grape Breeding, Geilwerlerhof.
- [7] Uzun, H.İ. (1986). Bazı Üzüm Çeşitlerinin Ampelografik Özellikleri, Kateşol Oksidaz İzoenzim Bantlarından Teşhisleri ve Sıcaklık Toplamları Üzerinde Araştırmalar (Doktora Tezi), Ege Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bit. Anabilim Dalı, İzmir.
- [8] Çoban, H., Küey, E. (2006). Manisa’da (Yuntdağı) Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinin Ampelografik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Araştırmalar. *Ege Üniv. Ziraat Fak. Dergisi*, 43 (2): 41–52.
- [9] Yıldırım, M. (2019). Şırnak İli İdil İlçesinde Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinin Ampelografik Özelliklerinin Belirlenmesi..(Yüksek Lisans Tezi), ŞırnakÜni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Şırnak.
- [10] Dilli, Y., Ünal, A., Kesgin, M., Ğnan, M.S. and Söylemezoğlu, G. (2014). Comparison Of Ampelographic Characteristics Of Some İmportan tGrape Varieties Are Grown İn The Aegean Region, Rootstock and Clones. *Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences*, Special Issue: 2: 1546-1553.
- [11] Ünal, M.S. (2018). İdil Bölgesi Üzüm Çeşitlerinin Salamura Yaprak Yapımına Uygunluğunun Araştırılması. *Şehri Nuh Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi*, 1, 6 (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum), s.183-188.
- [12] Güler, B. (2007). Pervari (Siirt) Yöresinde Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinin Ampelografik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. (Yüksek Lisans Tezi), Yüzüncü Yıl Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [13] Hızarcı, Y. (2010). Yusufeli İlçesinde Yetiştiriciliği Yapılan Üzüm Çeşitlerinin Ampelografik Özelliklerinin Tanımlanması Ve Çeşitler Arasındaki Genetik Farklılığın Ssr Markörlerle Tespiti. (Doktora Tezi), Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bit. Anabilim Dalı, Erzurum.
- [14] Kılıç, M. F. (2009). Gevaş (Van) Yöresinde Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinin Ampelografik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. (Yüksek Lisans Tezi), Yüzüncü Yıl Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [15] Doğan, A., Uyak, C., Saday, M. (2017). Hizan (Bitlis) Yöresinde Yetiştirilen Yerel Üzüm Çeşitlerinin Ampelografik Tanımlanması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, Cilt: 27, Sayı 3, s. 424-435
- [16] Morton, L.T.(1979). A Practical Ampelography (Translated and Adapted From P. Galet). Cornell University Pres, Ithaca and London. 248s.
- [17] Anonim(2001). 2.Edition Of TheOIV Descriptor List For Grape Varieties and Vitis Species. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, Paris.
- [18] Altın, H.(1991). Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Araştırma Bağında Yetiştirilen Bazı Üzüm Çeşitlerinde Ampelografik Özellikler ve Fenolojik Safhaların Belirlenmesi Üzerinde Bir Araştırma. (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bit. Anabilim Dalı, Adana.
- [19] Uyak, C., Doğan, A., Kazankaya, A. (2011). Siirt (Merkez)’de Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinin Ampelografik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Dergisi*, 1(3): 15-26, 2011
- [20] Oraman, N.(1959). Ampelografi. Ankara Üni. Zir. Fak. Yayın No:154, Ankara, 154 s.

- [21] Demir, İ. (1987). Ankara Şartlarında Yetiştirilen Yabancı Kökenli Bazı Üzüm Çeşitlerinin Ampelografik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Araştırmalar. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bit. Anabilim Dalı, Ankara.
- [22] Uyak, C., (2010). Siirt Yöresinde Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinin Ampelografik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. (Doktora Tezi), Yüzüncü Yıl Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bit. Anabilim Dalı, Van.
- [23] Fidan, Y. (1985). Özel Bağcılık. A. Ü. Zir. Fak., Ankara, 400s.
- [24] Sabır, A. (2008). Bazı Üzüm Çeşit ve Anaçlarının Ampelografik ve Moleküler Karakterizasyonu. (Doktora Tezi), Çukurova Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bit. Anabilim Dalı, Adana.

Araştırma Makalesi / Research Article

İnsan Prostat Kanseri Hücrelerinde D-e-MAPP kaynaklı Sitotoksitenin Araştırılması

Investigation of D-e-MAPP-derived Cytotoxicity on Human Prostate Cancer Cells

Hüseyin İzgördü¹, Canan Veyselova Sezer², Emre Çömlekçi³, Hatice Mehtap Kutlu^{4*}

Geliş / Received: 29/07/2019

Revize / Revised: 28/08/2019

Kabul / Accepted: 11/09/2019

Öz- Sfingolipidler, birçok kanserde hücre ölümü, hayatta kalma ve ilaç direnci gibi biyolojik işlemlerde kritik rol oynamaktadır. Seramid ve dihidroseramid, proliferasyon ve ölüme bağlı olan sfingolipidlerdir. Son kanser araştırmaları, kanser-sfingolipid metabolizmasının netleştirilmesine odaklanmıştır. Son yıllarda, sfingolipid metabolizması ilişkisinde kilit bir molekül olarak seramid, antikanser aktivitesi için seramidaz inhibitör uygulaması ile hücre içi seviyesini artırarak araştırılmıştır. Prostat kanseri, en sık görülen insan kanserleri arasındadır ve kansere bağlı en yaygın ikinci ölüm nedeni olarak rapor edilmektedir. Prostat kanseri, 65 yaşından büyüklerde yaygındır. Bu çalışmanın amacı, bir seramidaz inhibitörü olan (1S,2R)-D-erythro-2-(N-Myristoylamino)-1-phenyl-1-propanol'un (D-erythro-MAPP) insan prostat kanseri DU-145 hücreleri üzerindeki potansiyel sitotoksik aktivitesini MTT (3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide) testi, akış sitometrisi, konfokal ve TEM mikroskopisi kullanarak araştırmaktır. MTT bulguları D-erythro-MAPP'nin DU-145 hücrelerinde düşük dozlarda toksisiteye neden olduğunu göstermiştir. Konfokal ve TEM mikroskopi bulguları, hücre iskeletinde delik oluşumunu, kromatin yoğunlaşmasını, morfolojik değişiklikler olarak at nalı şeklindeki hücre çekirdeklerini ve hücre zarı üzerindeki tomurcuklanmaları, çekirdeklerin parçalanmasını, kromatin yoğunlaşmasını ve ultra yapısal değişiklikler olarak krista kaybını göstermiştir. Akış sitometrisi bulguları, D-erythro-MAPP'in DU-145 hücrelerine 24 saatlik kısa süreli uygulamasında apoptozu tetiklediğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre, D-erythro-MAPP'in DU-145 hücrelerinin canlılığını doza bağlı bir şekilde azalttığı söylenebilir. Bulgularımız, D-erythro-MAPP'in DU-145 hücreleri üzerindeki anti-kanser ve sitotoksik potansiyelini ortaya koymuştur ve bu ajanın, in vitro ve in vivo çalışmalardan sonra kanser tedavisi için ilaç geliştirmede kullanılabileceği belirtilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Sfingolipid, DU-145, Konfokal Mikroskopisi, Akış Sitometrisi

Abstract- Sphingolipids play critical role in biological processes such cell death, survival and drug resistance in many cancers. Ceramide and dihydroceramide are proliferation and death associated sphingolipids. Recent cancer research are focused on clarifying cancer-sphingolipid metabolism. In last years, ceramide as a key molecule in sphingolipid metabolism relationship has been investigated for its anticancer activity via augmenting its intracellular level by ceramidase inhibitor application. Prostate cancer is among the most frequent human cancers and is reported as second most common cancer-related death cause. Prostate cancer is common at ages older than 65. The aim of this study was to investigate the potential cytotoxic activity of a ceramidase inhibitor (1S,2R)-D-erythro-2-(N-Myristoylamino)-1-phenyl-1-propanol (D-erythro-MAPP) on human prostate cancer DU-145 cells by using MTT (3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide) assay, flow cytometry, confocal and TEM microscopy. MTT findings showed that D-erythro-MAPP caused toxicity in low doses on DU-145 cells. Confocal and TEM microscopy findings indicated hole formation in cytoskeleton, chromatin condensation, horseshoe-shaped cell nuclei as morphological changes and blebbings on cell membrane, fragmentation of nuclei, chromatin condensation and loss of cristae as ultrastructural changes, respectively. Flow cytometry findings showed that D-erythro-MAPP triggered apoptosis in short-term application of 24 hours on DU-145 cells. According to results it can be concluded that D-erythro-MAPP decreased viability of DU-145 cells in dose-dependent manner. Our findings stated the anti-cancer and cytotoxic potential of D-erythro-MAPP on DU-145 and this agent might be used in drug developing for cancer treatment after the further in vitro and in vivo studies.

Keywords- Sphingolipid, DU-145, Confocal Microscopy, Flow Cytometry.

*Corresponding author e-mail: hmkutlu@eskisehir.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8816-1487>)

¹ E-Mail: huseyinizgordu@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-1377-2988>)

² E-Mail: cananveyselova@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-3792-5993>)

³ E-Mail: emrecomlekci26@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-7597-0381>)

Eskisehir Technical University, Faculty of Science, Department of Biology, Eskişehir, Turkey

I. INTRODUCTION

Therapeutic development has been focused on targets of sphingolipid metabolism, recently. Bioactive sphingolipids analogues are reported to have a great potential for therapy of cancer disease as well as immune and metabolic disorders. These sphingolipids have been claimed to be main regulators for major characteristics of cancer disease and cancer cells. These bioactive molecules are a class of membrane lipids with structural roles as well as they have functional roles in the regulation of lipid bilayers and fluidity. Furthermore, sphingolipid members such ceramide, glycosylceramide, sphingosine and sphingosine-1-phosphate also are claimed to have various important biological functions as apoptosis, proliferation and migration. On the basis of their roles in that biological processes, sphingolipids are directly important for the development and progression of many cancer types. Thus, these molecules are emerged in regulation of the effectiveness of the anticancer therapeutic agents [1]. The biological roles of the different sphingolipids on cancer cells is dependent on the type of the molecule. Sphingosine and its bases are declared to target actins of cell skeleton, cell cycle, and apoptotic cell death whereas ceramide serve as regulator of cell growth, differentiation, senescence as well as cancer cell apoptosis [2,3].

In addition, ceramide as a major member of sphingolipids, mediates apoptosis, growth arrest, susceptibility to chemotherapeutic agents and aging of cancer cells [4]. Ceramide sources of cells derives from three pathways, by *de novo* biosynthesis, sphingomyelin degradation and salvage. *De novo synthesis* by serine and palmitate condensation [5].

De novo biosynthesis is critical for membrane structure, cell-cell and cell-matrix interactions [6]. Moreover, the biosynthesis and catabolism pathways include a wide range of intermediate metabolites with different biological roles. The relationships of the mentioned metabolites are shown in Figure 1 [5].

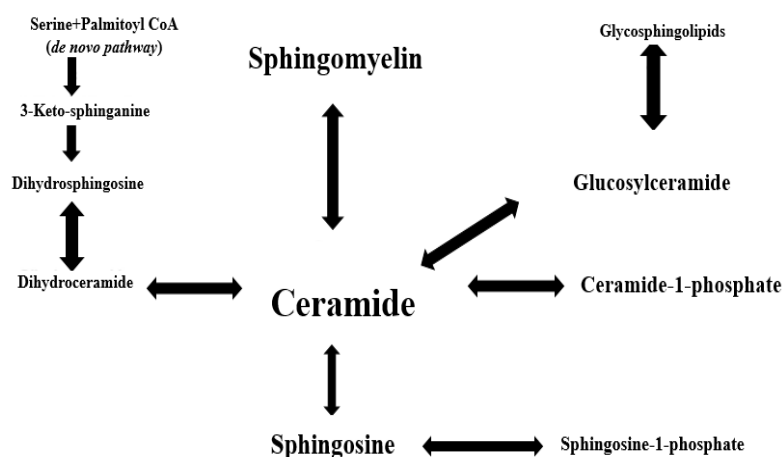


Figure 1: Sphingolipid metabolism pathways [7].

Ceramide pathway has been shown to have significant effect on drug resistance and cell survival [8,9]. In addition, recent cancer research results showed that ceramide has been related directly to cell death and survival [9]. The intracellular level of this molecule, is known to decrease by inhibiting the activity of ceramidase enzyme responsible for the conversion of ceramide to sphingosine. Sphingosine and sphingosine-1-phosphate are emerged molecules in inducing cell proliferation, survival and migration. Thus, the ceramide and sphingosine-1-phosphate ratio is critical for balance of apoptosis and proliferation. Briefly, increased intracellular ceramide levels lead to death, whereas increased sphingosine-1-phosphate levels lead to cell proliferation [10].

In last decades, cancer research emerged about how sphingolipid metabolism survives cells and/or cause cell death. The results of these studies mostly indicate ceramidases and their inhibition as major targets for cancer therapy. Ceramidase inhibitors such ceranib-2, D-e-MAPPD and D-e-MAPP have been started to be investigated for their drug developmental potential based on their anticancer properties. The cytotoxic and anticancer properties of D-erythro-MAPP on human prostate cancer cells does not investigated in details, yet.

Therefore, this study aimed in investigation of cytotoxic, antiproliferative and proapoptotic abilities of D-erythro-MAPP on human prostate cancer DU-145 cells.

II. EXPERIMENTAL STUDY

A. Materials

DU-145 human prostate cancer cells were obtained from the American Type Culture Collection. D-erythro-MAPP, foetal bovine serum, penicillin-streptomycin, dimethyl sulfoxide (DMSO), and 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-2H-tetrazolium bromide (MTT) were obtained from Sigma-Aldrich (USA), and Roswell Park Memorial Institute medium (RPMI-1640) was obtained from GIBCO (USA).

B. Cell Culture

Human DU-145 cells were cultured in RPMI medium containing 10% fetal bovine serum (v/v) and penicillin-streptomycin (100 units / mL) at 37°C under humidified incubator conditions with 5% CO₂. The medium of cell was changed with complete RPMI medium at each third day and cells were passaged thrice at week. Cell culture flasks with a confluence of 80% were used for the tests.

C. MTT Assay

The cytotoxicity of D-e-MAPP on DU-145 cells was tested by using MTT colorimetric assay. For this manner, D-e-MAPP stock solution (100 mM) was prepared in DMSO. The concentrations starting from 100 µM were prepared in 96-well plates by serial dilution with final concentration of DMSO of 0,01% per well and cells (5x10³/well) were incubated in the same plates at 37°C for 24 hours. At the end of the incubation, 20 µL/well of MTT dye was added in each well and incubated for a further 4 hours. After incubation time, 100 µL of DMSO per well was added and absorbances were read in an ELISA reader at 570 nm wavelength (HTX Synergy, Bio-Tek, USA) [11]. The viability percentages were calculated from the absorbances obtained and the IC₅₀ value was determined.

D. Evaluation of Morphological Changes by Confocal Microscopy

DU-145 cells were seeded on sterilized coverslips in six-well plates and exposed to IC₅₀ value of D-e-MAPP for 24 hours at 37°C. Then, the cells were washed with PBS and stained with acridine orange and Alexa fluor p488 phalloidine. The preparations were determined by using Leica TCS-SP5 II laser scanning confocal microscope and morphological changes were imaged.

E. Evaluation of Structural Changes Using TEM Microscopy

In order to examine the fine structural changes by transmission electron microscope (TEM), DU-145 cells at a density of 1x10⁶ / mL were seeded in three replicates in cell culture flasks and exposed to D-e-MAPP IC₅₀ concentration for 24 hours at at 37°C incubator conditions. Another 3 flask of DU-145 cells were incubated without treatment and used as control group. After the incubation, the cells were fixed with glutaraldehyde and in osmium tetroxide. The fixed cells were dehydrated in the ethyl alcohol series (50%, 70%, 90%, 96% and absolute ethyl alcohol). Dehydrated cell samples were treated with propylene oxide, then embedded in resin. Resin embedded samples were polymerised at 60°C for 48 hours and 80-100 nm thin sections were obtained from the blocks. The sections were stained in lead citrate and uranyl acetate photographed under a transmission electron microscope (Biotwin FEI, USA).

F. Apoptosis Determination by Annexin V-PE Staining Technique in Flow Cytometry

This experiment was done according to user manual instructions of the used kit Muse® Annexin V and Dead Cell Assay Kit. For this manner DU-145 cells were seeded (5x10⁵/well) in 6-well plates and applied with IC₅₀ value of D-e-MAPP for 24 hours at 37 °C in a 5% CO₂ incubator conditions. After 24 hours, cell samples were collected and centrifuged twice with PBS at 1200rpm for 5 minutes. Washed cell samples were resuspended in PBS and 100 µL of prepared cell samples were transferred to eppendorf tubes. 100 µL of annexin was added to each tube and incubated for 15 minutes at room temperature in the dark. Following the incubation samples were analyzed on a cell analyzer (Muse™ Cell Analyzer Merck, Millipore, Hayward, California, USA). For the evaluation this terms were taken in consideration;

Living cells: [Annexin V-PE (-) and Dead Cell Marker (-)]

Early apoptotic cells: [Annexin V-PE (+) and Dead Cell Marker (-)]

Late apoptotic cells: [Annexin V-PE (+) and Dead Cell Marker (+)]

Necrotic cells: [Annexin V-PE (-) and Dead Cell Marker (+)]

G. Statistical Analysis

Statistical comparison of the groups was made by using one-way analysis of variance for multiple comparisons using GraphPad Prism 6.0 and $p < 0.0001$ and $p < 0.005$ were considered significant.

III. RESULTS

A. Cytotoxicity Results of D-e-MAPP in DU-145 Cells

D-e-MAPP was shown to reduce the proliferation of DU-145 cells significantly in a dose-dependent manner. The IC_{50} value of D-e-MAPP on DU-145 cells for 24 hours detected to be $36.9 \mu\text{M}$.

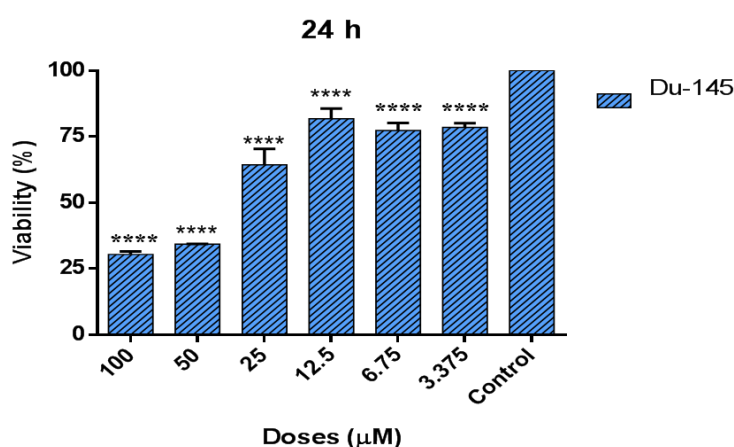


Figure 2: Viability percentages of DU-145 cells exposed to different concentrations of D-e-MAPP for 24 hours. (****; $p < 0.0001$)

B. TEM Analysis Results

TEM findings of DU-145 cells showed that untreated cells were with unchanged cytoskeleton, nucleus and cell membrane (Figure 3). Ultrastructural changes detected in D-e-MAPP-treated DU-145 cells for 24 hours, cell skeleton, chromatin condensation, membrane blebbing, and disintegrated mitochondrion (Figure 4).

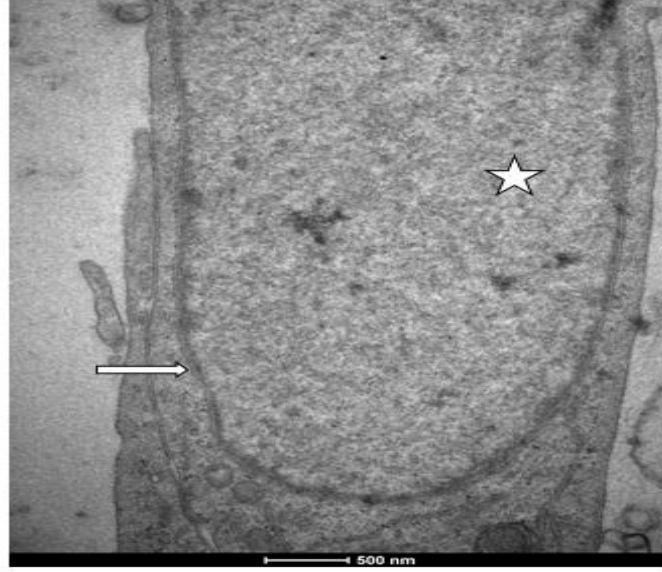


Figure 3: Du-145 cells control group without D-e-MAPP application; Asteriks-compact nucleus, Arrow-compact nuclear membrane.

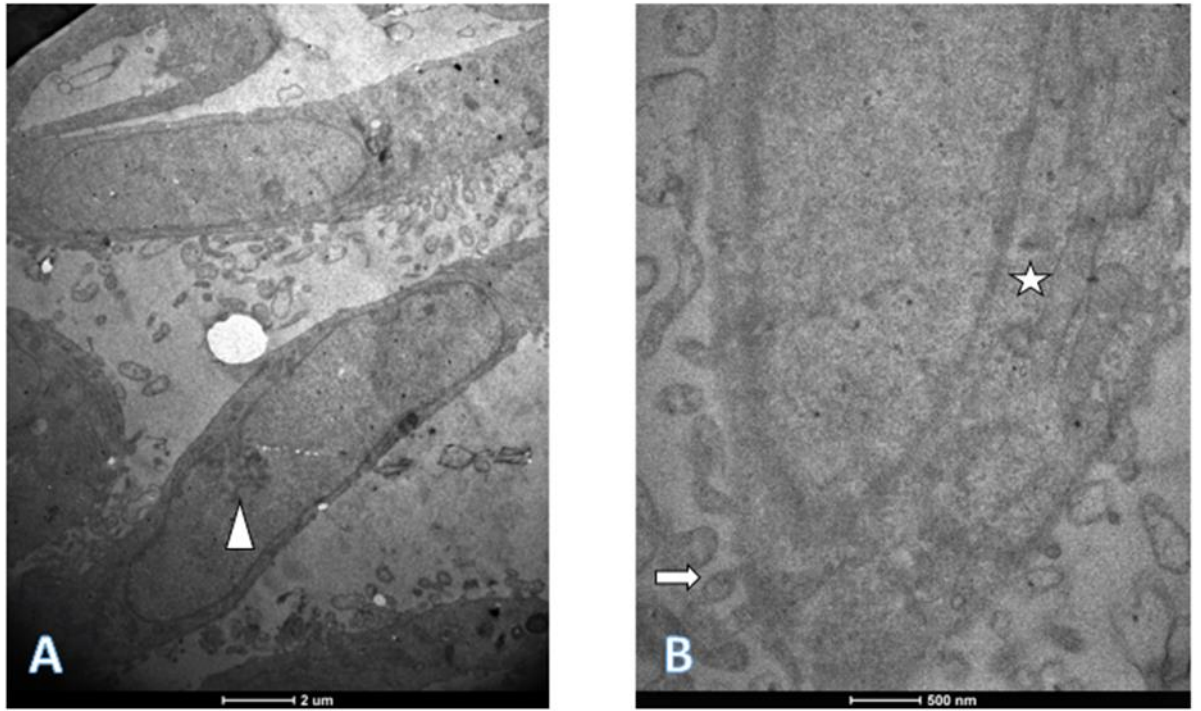


Figure 4: DU-145 cells exposed to IC₅₀ value of D-e-MAPP for 24 hours; A) Arrowhead-Chromatin condensation B) Asteriks-loss of cristae, Arrow- membrane blebbing.

C. Confocal Microscopy Results

The morphology of DU-145 cells exposed to IC₅₀ value of D-e-MAPP for 24 hours was found to change significantly compared to untreated cells. The nuclei of the control DU-145 cells and the cell skeleton had a compact structure (Figure 5). However, morphological changes were detected in DU-145 cells treated with D-e-MAPP. These changes were chromatin condensation, holes and fragmentation on the cell skeleton, shrunken cells (Figures 6 A and B).

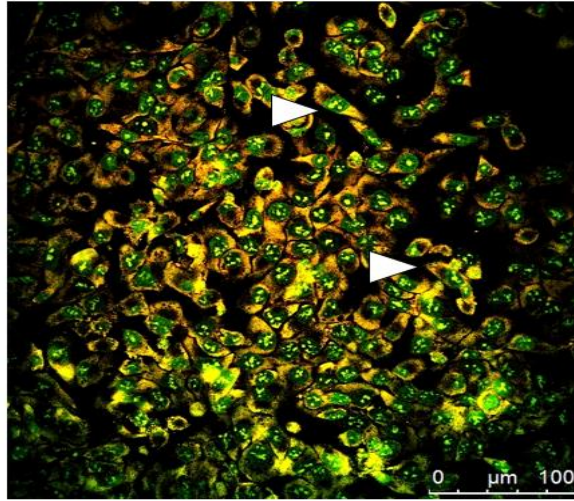


Figure 5: Du-145 cells control group without D-e-MAPP application; Arrow heads-normal cells.

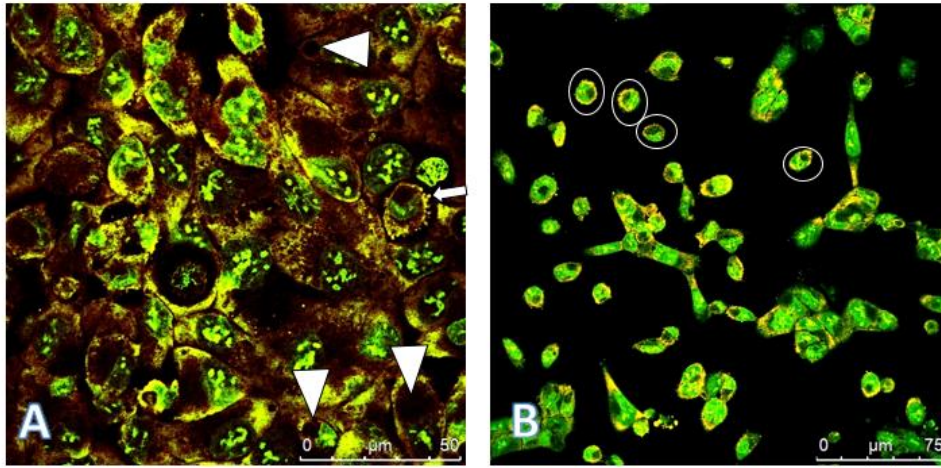


Figure 6: DU-145 cells treated with IC_{50} value of D-e-MAPP for 24 hours; A) Arrowhead-holes in the cell, Arrow-membrane blebbings B) Circle-Shrunken cells (circular cell shape).

D. Annexin V-PE Results

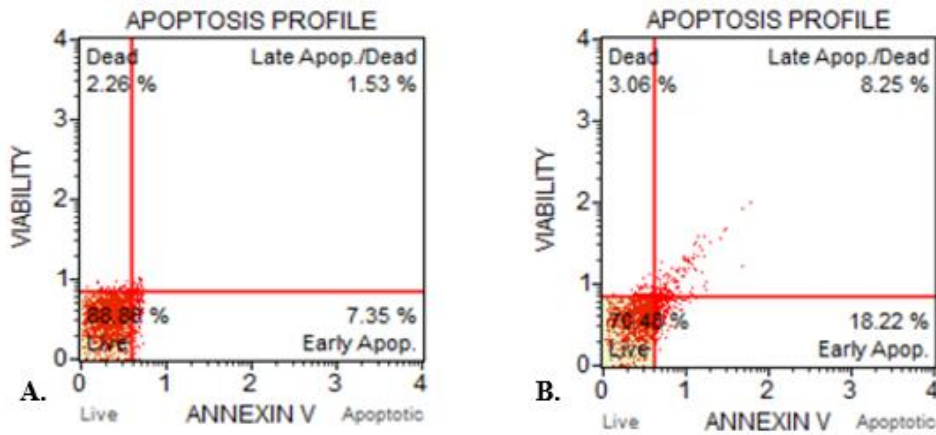


Figure 7: A. Untreated DU-145 cells stained with annexin V. (88% viable cells, 2.6% dead cells, 7.35% early apoptosis and 1.53% late apoptosis cells were determined total 12% dead cells.). B. D-e-MAPP applied DU-145 cells stained with annexin V. (70% viable cells, 3.6% dead cells, 18.22% early apoptosis and 8.25% late apoptosis cells, total dead cells of 29.52% were determined).

IV. DISCUSSION

Sphingolipids as bioactive molecules are shown to be involved in the survival, growth, and differentiation of cells, as well as in pathophysiological process such as inflammation and neuropathic pain [2, 12, 13, 14, 15]. Cell survival and proliferation can be augmented by sphingosine-1-phosphate, while ceramides exert proapoptotic activity both in normal and cancerous cells [16]. Intracellular ceramide levels can be increased by chemotherapeutics, DNA damage, via *de novo* synthesis, hydrolysis of sphingomyelin, or the salvage pathway. On the other hand, cytotoxicity of certain anticancer drugs depend on the same pathway [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Based on that roles of ceramide and sphingosine in cells these sphingolipids have become critical targets in cancer therapy [28]. Lastly, several cancer therapy strategies have been focused on ceramidases in order to augment the intracellular ceramide level via their inhibition in turn triggering apoptosis in cancer cells. This activity was shown with overexpression of ceramidases in murine L929 fibrosarcoma cells suppressed apoptotic cell death induced by tumor necrosis factor alpha (TNF α). In addition, inhibitors of the activity of this enzyme can lead to increased intracellular ceramide levels and promote apoptotic cell death. For example, a ceramidase inhibitor N-oleylethanolamine, increased ceramide formation and enhanced apoptosis in L929 cells [29].

In a study, D-e-MAPP was reported to selectively inhibit ceramidases isolated from HL-60 human promyelocytic leukemia cells. The IC₅₀ concentration and time-dependent growth suppression of the agent arrested cell cycle at the G₀/G₁ stage [30]. Choi et al. (2003) showed that the expression of neutral ceramidase in a high level of mesengial cells in a study. The researchers stated that the inhibition of neutral ceramidase by D-erythro-MAPP increases the level of ceramide in cultured mesengial cells and cells in certain regions of the mouse small intestine and consequently apoptotic cell death occurs [31]. In 2008, Zdzislaw et al. (2008) synthesized analogues of D-e-MAPP in their studies aimed to find more effective ceramidase inhibitors [32]. Our MTT results of the and their study results were found to be similar. The IC₅₀ value of D-e-MAPP for 24 hours of administration was detected to be 36.9 μ M in DU-145 cells on prostate cancer cells. When compared with other research findings the total apoptosis percentage of D-e-MAPP applied DU-145 cells for 24 hours were determined to be 29%. This finding indicate the apoptosis triggering effect of the agent on human prostate cancer cells. On the other hand, TEM and confocal microscopy findings are indicators of high cytotoxic potential of D-e-MAPP on DU-145 cells. The ultrastructural and morphological changes detected on D-e-MAPP applied cells such as chromatin condensation, membrane blebbings, fragmentation of the nuclei and cytoskeleton as well as disintegration of membranous organelns like mithochondria are clear structural signs of programmed cell death.

Taken all together, our finding underline the cytotoxic and proapoptotic activities of D-e-MAPP on DU-145 human prostate cancer cells and based on our findings we suggest this agent for further experimentations on drug designing for cancer therapy.

V. CONCLUSION

Recent cancer research have been focused on clearing the relation of ceramide metabolism and cancer treatment. Current cancer therapeutics has high level side effects on whole body of the patients. Thus, novel applications and agent to cure cancer disease are requiried. From our results we can conclude that D-e-MAPP, as a ceramidase inhibitor has a valuable potential of anticancer activity via causing cytotoxicity and being antiproliferative and proapoptotic on human prostate cancer cells, DU-145. Consequently, D-e-MAPP is a strong candidate to be evaluated for its further anticancer activities on different cancer cell lines and *in vivo*.

REFERENCES

- [1] Ogretmen, B. (2006). Sphingolipids in cancer: Regulation of pathogenesis and therapy. *FEBS Letters*, 580, 5467–5476.
- [2] Ogretmen, B., & Hannun, Y. A., (2004). Biologically active sphingolipids in cancer pathogenesis and treatment. *Nat. Rev. Cancer* 4, 604–616.
- [3] Cowart, A. L., & Obeid L. M., (2007). Yeast sphingolipids: Recent developments in understanding biosynthesis, regulation, and function. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1771, 421–431.
- [4] Hannun, Y. A. & Obeid, L.M., (2018). Sphingolipids and their metabolism in physiology and disease. *Nat Rev Mol Cell Biol.* 19,(3), 175-191.

- [5] Hannun, Y. A. & Obeid L.M., (2008). Principles of bioactive lipid signaling: lessons from sphingolipids. *Molecular Cell Biology*, 9,139-150.
- [6] Hirabayashi, Y., Igarashi Y. & Merrill, A. H., (2006). Sphingolipid Biology. *Springer*, New York.
- [7] Saieda E. M., & Arenza, C., (2016). Inhibitors of Ceramidases. *Chemistry and Physics of Lipids*, 197, 60–68.
- [8] Voelkel-J. C., Norris J. S., & White, G.S., (2018). Interdiction of sphingolipid metabolism revisited: focus on prostate cancer. *Adv Cancer Res*, 140, 265-293.
- [9] Realini, N., Solorzano, C., Pagliuca, C., Pizzirani, D., Armirotti, A., Luciani, R., Costi, M.P., Bandiera, T., & Piomelli, D., (2013). Discovery of highly potent acid ceramidase inhibitors with in vitro tumor chemosensitizing activity. *Sci. Reports*, 3, 1-7.
- [10] Shaw, J., Costa, P. P., Patterson, L., Drews, K., Spiegel, S., & Kester, M., (2018). Novel sphingolipid-based cancer therapeutics in the personalized medicine era. *Adv. Cancer Res.*, 140, 327-366.
- [11] Eroglu, O., Celik, E., Kaya, H., Celen, M., Karabicici, M. & Karacoban, E., (2019). Investigation of Methylation Profiles of TP53, Caspase 9, Caspase 8, Caspase 3 Genes Treated with DNA Methyl Transferase Inhibitor (DNMTi) Zebularine (ZEB) and Caffeic Acid Phenethyl Ester (CAPE) on MCF-7 and MDA-MB-231 Breast Cancer Cell Lines. *Journal of Cancer Therapy*, 10, 69-85.
- [12] Gangoiti, P., Camacho, L., Arana, L., Ouro, A., Granado, M. H., Brizuela, L., Casas, J., Fabrias, G., Abad, J. L., Delgado, A., & Gomez, M. A., (2010). Control of metabolism and signaling of simple bioactive sphingolipids: Implications in disease. *Prog. Lipid Res.*, 49, 316– 334.
- [13] Dimanche-Boitrel, M. & T., Dimanche-Boitrel, A., (2013). Sphingolipids and response to chemotherapy. *Handb. Exp. Pharmacol.*, 216, 73–91.
- [14] Salvemini, D., Doyle, T., Kress, M., & Nicol, G., (2013). Therapeutic targeting of the ceramide-to-sphingosine 1-phosphate pathway in pain. *Trends Pharmacol. Sci.*, 34, 110–118.
- [15] Patti, G.J., Yanes, O., Shriver, L.P., Courade, J.P., Tautenhahn, R., Manchester, M., & Siuzdak, G., (2012). Metabolomics implicates altered sphingolipids in chronic pain of neuropathic origin. *Nat Chem Biol. Jan* 22;8, (3), 232-4.
- [16] Mao, C., & Obeid, L. M., (2008). Ceramidases: regulators of cellular responses mediated by ceramide, sphingosine, and sphingosine-1-phosphate. *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Biol. Lipids*, 1781, 424–434.
- [17] Spiegel, S., & Milstien, S., (2003). Sphingosine-1-phosphate: an enigmatic signalling lipid. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, 4, 397–407.
- [18] Takabe , K., & Spiegel, S., (2014). Export of sphingosine-1-phosphate and cancer progression. *J. Lipid Res.*, 55, 1839–1846.
- [19] Huang, W. C., Chen, C. L., Lin, Y. S., & Lin, C. F., (2011). Apoptotic sphingolipid ceramide in cancer therapy. *J. Lipids*, 565316.
- [20] Bielawska, A., Linardic, C. M., & Hannun, Y. A., (1992). Ceramide-mediated biology. Determination of structural and stereospecific requirements through the use of N-acylphenylaminoalcohol analogs. *J. Biol. Chem.*, 267, 18493–18497.
- [21] Maceyka, M. (2014). Spiegel, S. Sphingolipid metabolites in inflammatory disease. *Nature*, 510, 58–67.
- [22] Pettus, B. J., Chalfant, C. E., & Hannun, Y. A., (2002). Ceramide in apoptosis: an overview and current perspectives. *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Biol. Lipids*, 1585, 114–125.
- [23] Morales, A., Lee, H., Goni, F. M., Kolesnick, R., & Fernandez-Checa, J. C., (2007). Sphingolipids and cell death. *Apoptosis*, 12, 923–939.

- [24] Nussbaumer, P. (2008). Medicinal chemistry aspects of drug targets in sphingolipid metabolism. *ChemMedChem*, 3, 543–551.
- [25] Adan-Gokbulut, A., Kartal-Yandim, M., Iskender, G., & Baran, Y., (2013). Novel agents targeting bioactive sphingolipids for the treatment of cancer. *Curr. Med. Chem.*, 20, 108–122.
- [26] Wymann, M. P., & Schneider, R., (2008). Lipid signalling in disease. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, 9, 162–176.
- [27] Morad, S. A., & Cabot, M. C., (2013). Ceramide-orchestrated signalling in cancer cells. *Nat. Rev. Cancer*, 13, 51–65.
- [28] Kolesnick, R. (2002). The therapeutic potential of modulating the ceramide/ sphingomyelin pathway. *J. Clin. Invest.*, 110 3–8.
- [29] Strelow, K., Bernardo, S., Adam-Klages, T., Linke, K., Sandhoff, M., & Kronke, D. A., (2000). Overexpression of acid ceramidase protects from tumor necrosis factor-induced cell death. *J. Exp. Med.*, 192 601–612.
- [30] Bielawska, A., Greenberg, M. S., Perry, D., Jayade, S., Shayman, J. A, McKay, C., & Hannun Y. A., (1996). (1S,2R)-D-erythro-2-(N-Myristoylamino)-1-phenyl-1-propanol as an Inhibitor of Ceramidase. *The Journal Of Biological Chemistry*, (271), 21,12646–12654.
- [31] Choia, M. S., Mary A. A., Zhongjian, Z., Drazen B. Z., Nicolae, P., & Anil, M., (2003). Neutral ceramidase gene: role in regulating ceramide-induced apoptosis. *Gene*, 315, 113–122.
- [32] Zdzislaw M. S., Nalini, M., AiPing, B., Bielawska, J., Xiang, L., James, S. N., Yusuf A. H., & Alicja B., (2008). Novel Analogs of D-e-MAPP and B13. Part 1. Synthesis and Evaluation as Potential Anticancer Agent. *Bioorg Med Chem.*, 15, 16(2), 1015–1031.

Conflict of Interest: Authors claim no conflicts of interest for this study.

Araştırma Makalesi / Research Article

Seramid Metabolizmasının HNSCC Hücrelerinde Primer Silia Uzunluğu ve Tümör Metastazına Etkisi

Impact of the Ceramide Metabolism on Primary Cilia Length and Tumor Metastasis in HNSCC Cells

Salih Gencer^{1*}

Geliş / Received: 05/08/2019

Revize / Revised: 22/08/2019

Kabul / Accepted: 23/08/2019

Öz- Son on yılda, belirli sfingolipitler, hücre zarı fonksiyonlarına katılımları ve çok çeşitli hücrel davranış sistemini düzenleyen sinyalizasyon işlemleriyle önemli hale gelmiştir. Seramid, sfingolipid metabolizmasının ana molekülüdür. Hücre farklılaşması, hücreden hücreye iletişim, apoptoz ve proliferasyon gibi temel hücrel fonksiyonlara aracılık etmede hayati rol oynar. Son zamanlarda yapılan çalışmalar seramid metabolizmasının ve metabolik enzimlerinin hücre göçü ve hücre mobilitesi sürecinde önemli rol oynadığını göstermiştir. Bununla birlikte, söz konusu sfingolipidlerin moleküler mekanizması bilinmemektedir. Mekanik olarak sistemi anlamaya çalışsan bu çalışmadaki verilerimiz bu bilinmeyene ışık tutacaktır. Bu çalışmada, özellikle, seramid sentezlerinin UM-SCC-22A baş ve boyun skuamöz karsinom hücrelerinin göç kabiliyeti üzerindeki etkisine baktık. Kısaca, biyoaktif seramidleri azaltan, farmakolojik inhibitör fumonisin B1 ile seramid metabolizmasındaki değişikliklerin, TGF-β reseptör tip I ve II (TBRI / II) hücre yüzeyine lokalizasyonunun aktifleşmesine ve hücre göçünün / yayılımının artmasına yol açtığını tespit ettik. Öte yandan, UM-SCC-22A hücrelerinde primer silia uzunluğu, seramid miktarında azalma ile değişmedi. Bu nedenle, bu veriler seramid sentezlerinin / seramidin, TBRI / II'yi primer siliuma taşınımını düzenleyen, hücre göçünü ve kanser metastazını kontrol eden yeni bir faktör olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Seramid, Metastaz, Primer Silia, Baş ve Boyun Skuamöz Karsinomu

Abstract- In the last decade, particular sphingolipids have become renowned for their participation in cell membrane functions and signaling proceedings that regulate a wide array of cellular manners. Ceramide is a major molecule of sphingolipids metabolism. It plays vital roles in mediating the major cellular functions such as cell differentiation, cell-to-cell communication, apoptosis, and proliferation. Recent studies have shown that ceramide metabolism and their metabolic enzymes take important role during migration and cell mobility process. However, the molecular mechanism of sphingolipids involved is unknown. Our efforts in this study, which are serving mechanistically the understanding of ceramide, will be shade some light on this unknown. In this work, particularly, we looked at the effect of ceramide syntheses on migration ability of UM-SCC-22A head and neck squamous carcinoma cells. Briefly, we identified that alterations in ceramide metabolism by pharmacological inhibitor fumonisin B1, reducing bioactive ceramides, results in activation of the TGF-β receptor type I and II (TBRI/II) cell surface localization and, leading to increased cell migration/invasion in UM-SCC-22A head and neck squamous carcinoma cells. On the other hand, primary cilia length in UM-SCC-22A cells did not changed by decreased ceramide amount. Thus, these data reveal that ceramide syntheses/ceramide is a novel factor that regulates TBRI/II to the primary cilium, controlling cell migration and cancer metastasis.

Keywords- Ceramide, Metastasis, Primary Cilia, Head and Neck Squamous Carcinoma

^{1*} Corresponding author: sgencer@medipol.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0002-7412-5610>)

Istanbul Medipol University, International School of Medicine. Department of Medical Biology, Beykoz, İstanbul

I. INTRODUCTION

Head and neck cancers originates from the malignancies in nasopharynx, oropharynx, larynx, hypopharynx, oral cavity, nasal cavity, paranasal sinuses, cervical lymph nodes, and salivary glands [1]. Head and neck squamous cell carcinoma (HNSCC) is the sixth leading cause of cancer related morbidity and mortality worldwide [2]. Nearly 600,000 new cases diagnosed with HNSCC each year [3]. The most common risk factors of HNSCC is human papillomavirus (HPV) and carcinogens like alcohol and tobacco. HNSCC can be segregate into two depending on HPV status. HPV negative tumors are associated with tobacco and alcohol consumption. HPV positive tumors are associated with HPV infection and harbored fewer mutations compared to HPV negative tumors. The mutations in HPV positive tumors are driven by E6 and E7 viral proteins on the other hand HPV negative tumors have TP53 mutations [3, 4]. HNSCC patients suffer from poor prognosis with almost (40-50 %) survival rate over 5 years in most cases. From a molecular point of view, there are variety of genetic mutations drive the initiation and the progression of HNSCC. The genetic variations had been identified in both tumor suppressors and oncogenes. There are multiple signaling pathways taking role in formation of the mutations including EGFR, TP53, and NOTCH signaling [2]. One of the most common genetic mutation that cause it; is TGF- β /SMAD genetic mutations [5, 6]. It is important to find new alternative therapeutic strategies to cure head and neck squamous cell carcinoma.

Ceramide, the central molecule of sphingolipids, is an important tumor suppressor also act as a regulator of differentiation, proliferation and apoptotic processes. Regulation of ceramide metabolism plays a key role in the anticancer activities [7, 8]. Ceramide-mediated processes are differentially regulated dependently localization of ceramide, cell and tissue type [9].

Metastasis is the common term used for the process of spreading cancer cells from where they first formed (primary tumor) to surrounding tissues and distant organs. Ceramide directly or indirectly has an important role on invasion and metastasis [8]. For example, matrix metalloproteinases (MMPs) are enzymes that can induce metastasis with its proteolytic activation on extracellular matrix. It has been shown that MMPs, especially MMP-2 and MMP-9, are over expressed in cancer cells compared to normal cells. Ceramide inhibits MMP-2 and MMP-9's expression leading to reduced metastatic activities [10]. Recent studies show that TGF- β signaling also has a connection with primary cilia and has an important role in cell migration. Activation of T β RI/II signaling in the primary cilium leads to the induction of Sonic Hedgehog signaling and activation of Smo. Eventually increasing cell migration and metastasis [6, 8, 10].

Ceramide is excessively regulated with metabolic enzymes and their activity has crucial roles in promoting cancer cell survival or death. There are six mammalian ceramide synthase enzymes, CerS 1-6. CerS's control salvage pathway and de novo pathway of ceramide metabolism [11]. Ceramide synthase enzyme is responsible of generating ceramide with different fatty acyl chain lengths as a consequence has an important role in cancer cell signaling. For example, C18-Ceramide is generated by CerS1, it has 18 carbon-long fatty acid chain. CerS2 generates very long chain ceramides such as C22-, C24 and C26-Ceramides. CerS4 mainly generates C18-Ceramide and C20-Ceramide. Different fatty acyl chain long ceramides have different biological functions. C18-Ceramide induces cancer cell death and suppression of head and neck tumor growth but on the other hand, C16-Ceramide induce head and neck cancer proliferation [10, 12, 13].

The primary cilia is an organelle that serves as an antenna for signaling factors and sensing both biophysical and biochemical changes in the extracellular environment. [14] It occurs singly on numerous cells such as neurons, epithelial, stem and muscle cells. It has been reported that the primary cilia play key role on signaling pathways, cell polarity and in tissue homeostasis such as the liver and kidney. In addition, primary cilia is essential for important biological processes like differentiation, proliferation and cell migration. Defects on primary cilia or ciliopathies can result in various disorders including polycystic kidney disease, skeletal malformations, obesity, von Hippel-Lindau syndrome and retinopathies. [15, 16]. Ciliogenesis, formation of primary cilia, can occur via two different mechanisms, intracellular pathway and extracellular pathway [17]. Ciliogenesis is directly associated with many factors such as starvation, injury or bioactive sphingolipids, ceramides. It has been shown that the inhibition of ceramide results primary cilia loss and C16-, C24-Ceramide is important for formation of the cilia [15, 18]. Similarly, various factors effect primary cilia elongation. The importance of cilia's length is known yet not fully understood. A well-known example of the length control is via intracellular cAMP level. Decrease intracellular cAMP level results shortening of primary cilia [19]. In addition, kinesins and dyneins play an important role in ciliary length regulation. Decreasing the expression of dynein leads to shortening cilia. [20, 21]. Primary cilia is essential for various signaling pathways like PDGFR α , Wnt and Sonic hedgehog. These signaling pathways have crucial roles such as cell survival, growth, differentiation and migration. In addition, the length of primary cilia is also dynamically changed in the cells, as

a result and/or cause, during the progression of various diseases including cancer and neurological disorders [22].

Studies that are more recent have presented bioactive sphingolipids and their metabolic enzymes show important role during migration and cell mobility process. However, the molecular mechanism of sphingolipids involved is unknown. Our efforts in this study, which is serving mechanistically the understanding of bioactive lipids, will be shade some light on this unknown. In this work, particularly, we looked at the effect of ceramide syntheses on migration by focusing on primary cilia length and TGF-beta signal pathway, in head and neck squamous cell carcinoma (HNSCC). Therefore, here we are investigating how this mechanism lead to the abrogation of metastasis and invasion of UM-SCC-22A cells.

II. EXPERIMENTAL STUDY

A. Cell Culture

UM-SCC-22A cells were cultured in Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM; Cellgro) supplemented with 10% fetal bovine serum (Atlanta Biologicals) and 1% penicillin and streptomycin (Cellgro). UM-SCC-22A cells were provided from Medical University of South Carolina by Prof. Dr. Besim Ogretmen.

B. Fumonisin B1

Fumonisin B1 (FB1) was purchased from Sigma (St. Louis, MO, USA). A stock solution of FB1 for cellular assays was set in phosphate-buffered saline (PBS) and then diluted in the optimal medium ($\leq 10 \mu\text{l/ml}$). UM-SCC-22A cells were treated with $50 \mu\text{M}$ FB1 for 24h [23, 24].

C. Total RNA Isolation and RT-PCR

Total RNA were isolated from cells to detect changes in the expression levels of the ceramide synthase 1-6 genes (Qiagen, RNeasy Mini Kit). 500 ng of total RNA were translated into complementary DNA (cDNA) by using the Reverse Transcriptase enzyme kit. Q RT-PCR was used to quantitatively determine the real-time changes in the expression levels of the CerS 1-6 genes. Beta-actin was used as an internal positive control. The PCR reaction was performed in an automatic thermocycler programmed as shown in Table 1. Primers used in this study are described in Table 2.

Table 1: Polymerase chain reaction steps

PCR step	Temperature (in °C)	Time
Pre-denaturation	95°C	5 minutes
Denaturation	95°C	20 seconds
Annealing	56-60 °C	30 seconds
Extension	72°C	45 seconds
Final Extension	72°C	5 minutes

Table 2: Primers Sequence

Gene	Primers	Orientation Sequence
Actin	Forward	5' - ATTGG AATGAGCGGTTCC -3'
	Reverse	5' - GGTAGTTT GTGGATGCCACA -3'
CerS1	Forward	5' - ACGCTACGCTATACATGGACAC -3'
	Reverse	5' - AGGAGGAGACGATGAGGATGAG -3'
CerS2	Forward	5' - CCGATTACCTG TGGAGTCAG -3'
	Reverse	5' - GGCGAAGACGAGAAGATGTTG -3'
CerS3	Forward	5' - ACATTCCACAAGGCAACCATTG -3'
	Reverse	5' - CTCTTGATTCCGCCGACTCC -3'
CerS4	Forward	5' - CTTCGTGCGGTCATCCTG -3'
	Reverse	5' - TGTAACAGCAGCACCAGAGAG -3'
CerS5	Forward	5' - TGTAACAGCAGCACCAGAGAG -3'
	Reverse	5' - GCCAGCACTGTCGGATGTC -3'
CerS6	Forward	5' - GGGATCTTAGCCTGGTTCTGG -3'
	Reverse	5' - GCCTCTCCGTGTCTTCAG -3'

F. Migration Assay

For the migration assay, the cells were seeded into 6 well plates. Plates were incubated for about 24 hours at 37°C, allowing cells to adhere and spread on the substrate completely. After 24 hours, cells seated in the wells were scratched with a p1000 pipette tip. Cell debris was removed, and the edge of the scratch was smoothed by washing the cells once with 1 ml of the growth medium. In order to obtain the same area during image acquisition, markings were made close to the drawn region. The determined reference points were imaged at 0 and 24 hours under a microscope (Olympus CKX41). Images were analyzed with Wimasis image analysis software.

G. Flow Cytometry

Cell were suspended in 0.5–1 ml 1X PBS and added formaldehyde to obtain a final concentration of 4%. After fixing for 15 minutes at 25°C the cells washed by centrifugation with excess 1X PBS. Supernatant was discarded and cells were resuspended in 0.5-1 ml 1X PBS. To permeabilize the cells ice-cold 100% methanol was added slowly to pre-chilled cells to a final concentration of 90% methanol. Cells were incubated 30 minutes on ice. Desired number of cells were added into tubes. To remove methanol, cells washed by centrifugation in excess 1X PBS and supernatant was discarded. Cells were resuspended in 100 µl of diluted primary antibody and incubated for 1 hour at 25°C. Cells washed by centrifugation in incubation buffer and supernatant was discarded. Then, cells were resuspended in 100 µl of diluted fluorochrome-conjugated secondary antibody and incubated for 30 minutes at 25°C. Cells washed by centrifugation in incubation buffer supernatant was discarded. Lastly, cells were resuspended in 1X PBS and analyzed on flow cytometry.

H. Confocal Microscopy

Following immunohistochemistry, sections were initially checked for labelling quality using the fluorescence settings on an Olympus AX70 light microscope, equipped with epi-fluorescence capabilities. All subsequent imaging work was carried out using a Zeiss LSM 510 upright laser scanning confocal microscope with a 100X oil immersion objective at the Medipol University Microscopy. Detector gain and amplification settings were adjusted to reduce the signal-to-noise ratio, and at least ten alveoli, from all four quarters of each section were imaged. Cilia were imaged as a series of Z slices obtained using immunofluorescence specific laser excitation lines 488 nm and 543 nm, according to the staining protocol employed. Nuclei were imaged from the midsection of the selected Z-slice using standard fluorescence excitation. In cases where digital zoom was used to enhance the view of individual cilia, the corresponding field view was recorded to maintain information of ciliary orientation in relation to lumina. All LSM image files were processed in ImageJ to create composite micrographs. Images from each of the red and green detector channels were stacked to create a single image.

Where necessary, minor adjustments to colour threshold levels were made to optimise signal-to-noise ratio. The single-colour images were then merged to create single composite RGB micrographs, and scale bars added.

I. Ceramide analysis by HPLC/MS

UM-SCC-22A cells were harvested with a scraper into 10 ml of ice-cold PBS, than they were pelleted. Total ceramide were measured by the Lipidomics Core facility at the Medical University of South Carolina, using liquid chromatography and mass spectrometry as described previously [25]. Molecular species of ceramide were semisynthetically prepared as described in Materials and Methods. Each species was reacted with 1-anthroyl cyanide, and the resultant anthroyl derivative was purified by silicic acid column chromatography. Seventeen species of purified anthroyl derivatives were mixed and separated by HPLC on a reversed-phase column (Merck LiChrosorb RP-18, 4 mm x 250 mm) with the mobile phase of acetonitrile–methanol–ethyl acetate 12:1:7 (by vol) at a flow rate 1.2 ml/min. Each peak was detected using a spectrofluorometer with excitation at 365 nm and emission at 412 nm [25].

J. Statistical Analysis

Experiments were performed in three sets independent of each other and the results were expressed as mean \pm standard error. Statistical comparisons were determined according to Student's t-test assuming equal variance. Differences were considered as statistically significant at $p \leq 0.05$. Data are expressed as \pm SEM.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Ceramide is an important bioactive sphingolipid that acts as a tumor suppressor and a regulator of differentiation, proliferation and apoptosis processes. Regulation of ceramide metabolism plays a key role in the anticancer activities. Recent studies have shown that ceramide and primary cilia collaborate in some instances. Primary cilia known as the new organelle that has multiple functions about cell physiology and pathology such as biological processes like differentiation, proliferation and metastasis [14-16]. Metastasis is the common term used for the process of spreading cancer cells from where they first formed to surrounding tissues and distant organs. Ceramide and primary cilia directly or indirectly have an important role on invasion and metastasis. Thus, lipid metabolism and primary cilia overlaps at this point. In our study, we wanted to illuminate their effects on tumor metastasis by targeting primary cilia via ceramide.

It has been demonstrated that increased amount of ceramide induces cancer cell apoptosis. To see ceramide's anticancer activities, we used a clinical inhibitor named fumonisin B1. Fumonisin B1, mycotoxin produced by *Fusarium verticillioides*, is a specific inhibitor of ceramide synthase [11]. We tested whether ceramide synthase (CerS) inhibition by fumonisin B1 alters the cell migration in head and neck cancer cell line 22A.

UM-SCC-22A cells were treated with 50 μ M FB1, right amonut of solution in view of the fact that its toxicity, for 24h. Afterwards we used PCR to see the change in CerS expressions. As a result, it has seen that CerS(1-6) mRNA expression levels did not changed by treatment of 50 μ M FB1 (Figure 1a). However, the total ceramide level was decreased by fumonisin B1 treatment almost 50% percentage compared to untreated control. Thus, resulting in decreased intracellular ceramide level (Figure 1b).

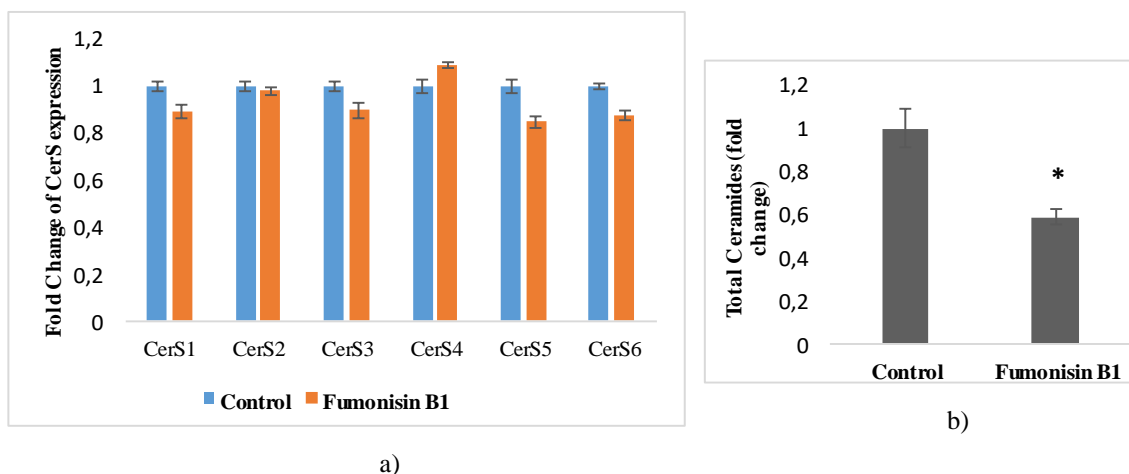


Figure 1. a) PCR results after treating cells with 50 μ M FB1 for 24h. Orange bars are fumonisin B1 treated cells, blue bars are untreated controls. **b)** Ceramide analysis by HPLC/MS.

In order to see the metastatic change we performed wound healing scratch assay. When the cells are confluent enough, a straight line scraped through the cell monolayer with a pipet tip. Cell debris was removed, and the edge of the scratch was smoothed by washing the cells once with 1 ml of the growth medium. We checked the cells every 6-12 hours. The pictures shows the tumor metastasis of the control and fumonisin B1 treated cells. After 48 hours, fumonisin B1 treated cells have showed more metastatic activity then control.

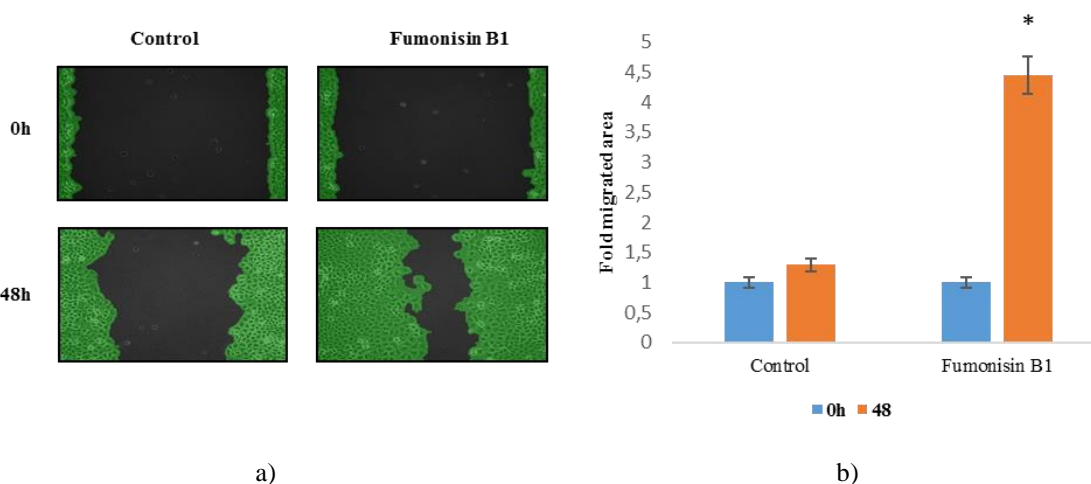


Figure 2. a) Wound healing assay images in UM-SCC-22A cells after 48 hours. **b)** Fold change of the fumonisin B1 treated cells and controls after 48 hours.

The images were analysed by Wimasis program and quantitative results were obtained. While control cells hve showed a fold change of 1,25 after 48h, fumonisin B1 treated cells have showed a fold change of 4,20 (Figure 2). This results has also proved that ceramide might has a key role in metastasis and decreased level of ceramide induces tumor metastasis.

Various signal pathways involve in the biological process called metastasis but the molecular mechanism is not fully understood. In order to understand this mechanism we focused on the very known TGF- β pathway. It has been demonstrated that TGF- β pathway is one of the most crucial pathways on tumor metastasis [10]. Thus, we examine the to T β RI/II internalization via flow cytometry. The results showed that fumonisin B1 treated cells had more than two folds T β RI/II localization on the membrane (Figure 3). In other

words, decreased number of ceramide leads to the localization of TβRI/II on the membrane and induce tumor metastasis.

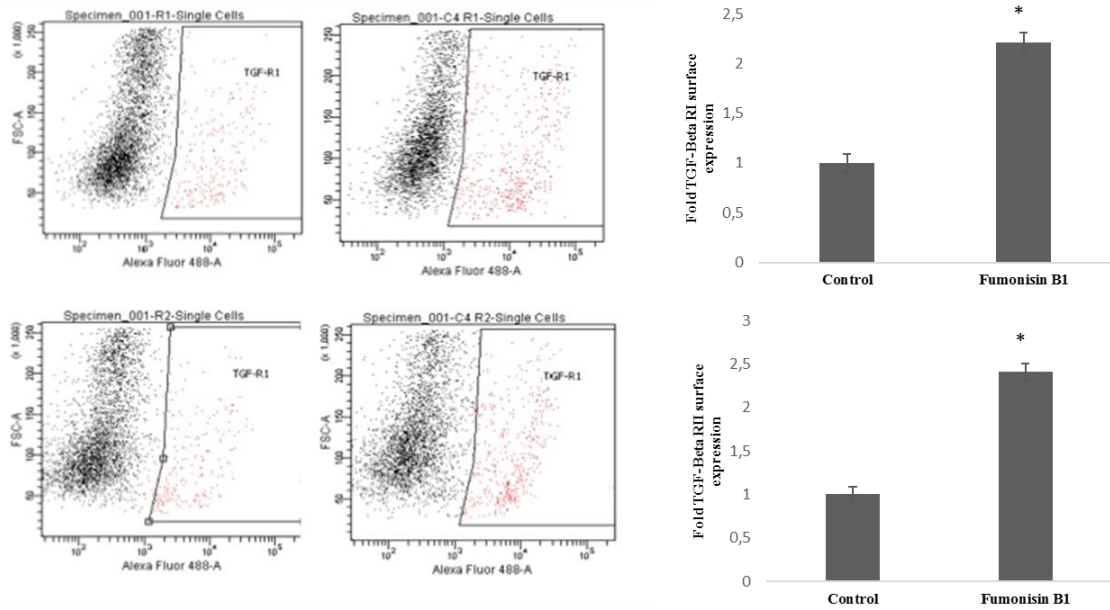
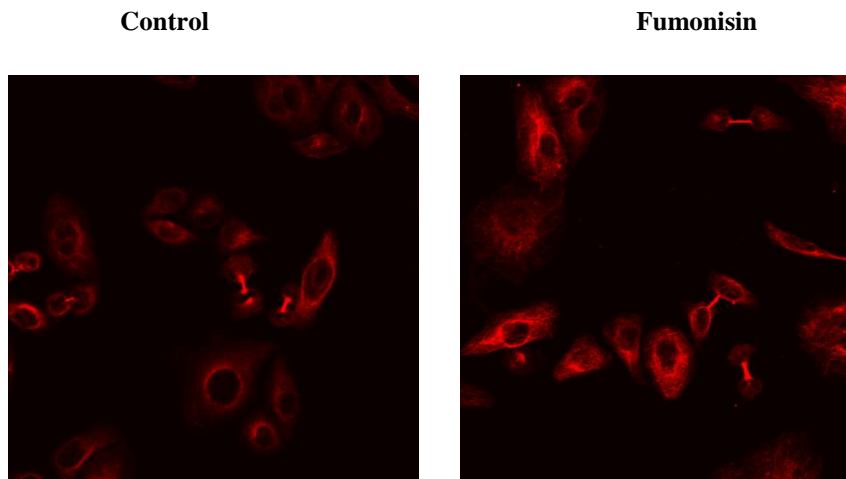


Figure 3. TβRI and TβRII surface 2expression levels was measured by flow cytometry.

Recent studies shows that TGF-β also localize on the primary cilia [20-22]. To investigate whether ceramide metabolism has an important effect on the primary cilia length, we used confocal microscopy to indicate primary cilia by using acetylated alpha-tubulin antibody. Results show that there were not particular differences such as primary cilia length and number between untreated control cells and fumonisin B1 treated cells (Figure 4).



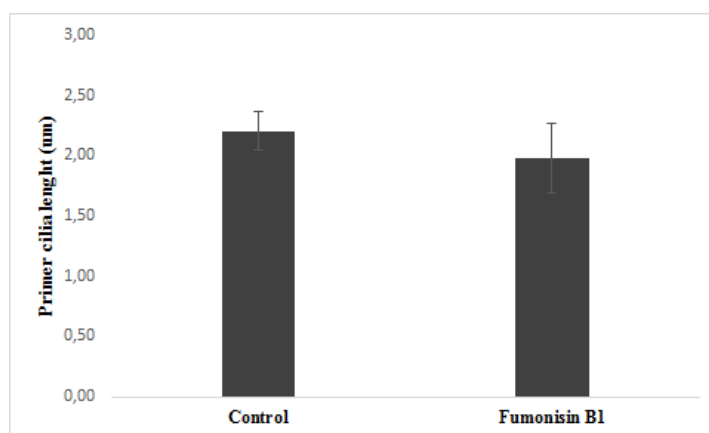


Figure 4. Confocal microscopy images of primary cilia in UM-SCC-22A cells. To image of primary cilia was used antibodies against acetylated alpha-tubulin (labeling primary cilia, red). (Magnification 63X, Scale bar 5µm).

IV. CONCLUSION

Our goal was to see whether ceramide metabolism has an impact on primary cilia length and tumor metastasis in head and neck squamous carcinoma cells. In order to investigate this aim, we first inhibit the expressions of ceramide synthases (CerS). Therefore, we used a clinical inhibitor named Fumonisin B1 and did RT-PCR to quantify the mRNA expression levels of CerS. As a result of the study, CerS's expressions did not change in UM-SCC-22A cells after treatment of Fumonisin B1 but total ceramide level decreased significantly. We then did wound healing assay to see whether ceramide levels affect the UM-SCC-22A cell migration. The results have shown that fumonisin B1 treated cells show significantly increased migration ratio compare to the untreated controls. Herewith fumonisin B1 treated cells have become more aggressive and metastatic cells. Also, we showed that decreased ceramide level leads to the localization of TβRI/II on the membrane surface and induce tumor metastasis as well. We used confocal microscopy to see the changes in primary cilia length but there were not significantly changes between untreated control and fumonisin B1 treated cells. The overall goal of these results are to define the mechanisms by which ceramide metabolism regulates TGF-β receptor type I/II (TβRI/II)-signaling at the primary cilia to limit cancer cell migration/ invasion, and use this information for the development of mechanism-based strategies to inhibit tumor metastasis.

REFERENCES

- [1] Schoenfeld, J. D. (2015). Immunity in head and neck cancer, *Cancer immunology research*, 3(1), 12-17.
- [2] Suh, Y., Amelio, I., Urbano, T. G., & Tavassoli, M. (2015). Clinical update on cancer: molecular oncology of head and neck cancer, *Cell death & disease*, 5(1), e1018.
- [3] Puram, S. V., & Rocco, J. W. (2015). Molecular aspects of head and neck cancer therapy. *Hematology/Oncology Clinics*, 29(6), 971-992.
- [4] Guo, T., & Califano, J. A. (2015). Molecular biology and immunology of head and neck cancer, *Surgical Oncology Clinics*, 24(3), 397-407.
- [5] Radisky, D. C., Levy, D. D., Littlepage, L. E., Liu, H., Nelson, C. M., Fata, J. E., & Werb, Z. (2005). Rac1b and reactive oxygen species mediate MMP-3-induced EMT and genomic instability, *Nature*, 436 (7047), 123.
- [6] Colotta, F., Allavena, P., Sica, A., Garlanda, C., & Mantovani, A. (2009). Cancer-related inflammation, the seventh hallmark of cancer: links to genetic instability, *Carcinogenesis*, 30 (7), 1073-1081.
- [7] Li, F., & Zhang, N. (2016). Ceramide: therapeutic potential in combination therapy for cancer treatment, *Current drug metabolism*, 17(1), 37-51.
- [8] Galadari, S., Rahman, A., Pallichankandy, S., & Thayyullathil, F. (2015). Tumor suppressive functions of ceramide: evidence and mechanisms, *Apoptosis*, 20(5), 689-711.

- [9] Dany, M., & Ogretmen, B. (2015). Ceramide induced mitophagy and tumor suppression, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research*, 1853(10), 2834-2845.
- [10] Egeblad M, Werb Z (2002) New functions for the matrix metalloproteinases in cancer progression, *Nat Rev Cancer* 2:161–174
- [11] Brodowicz, J., Przegaliński, E., Müller, C. P., & Filip, M. (2017). Ceramide and its related neurochemical networks as targets for some brain disorder therapies, *Neurotoxicity research*, 1-11.
- [12] Ogretmen, B. (2018). Sphingolipid metabolism in cancer signalling and therapy, *Nature Reviews Cancer*, 18(1), 33.
- [13] Mullen, T. D., Hannun, Y. A., & Obeid, L. M. (2012). Ceramide synthases at the centre of sphingolipid metabolism and biology, *Biochemical Journal*, 441(3), 789-802.
- [14] He, Q., Wang, G., Dasgupta, S., Dinkins, M., Zhu, G., & Bieberich, E. (2012). Characterization of an apical ceramide-enriched compartment regulating ciliogenesis, *Molecular biology of the cell*, 23(16), 3156-3166.
- [15] Michaud, E. J., & Yoder, B. K. (2006). The primary cilium in cell signaling and cancer, *Cancer research*, 66(13), 6463-6467.
- [16] Satir, P., Pedersen, L. B., & Christensen, S. T. (2010). The primary cilium at a glance, *J Cell Sci*, 123(4), 499-503.
- [17] Keeling, J., Tsiokas, L., & Maskey, D. (2016). Cellular mechanisms of ciliary length control, *Cells*, 5(1), 6.
- [18] He, Q., Wang, G., Wakade, S., Dasgupta, S., Dinkins, M., Kong, J. N., ... & Bieberich, E. (2014). Primary cilia in stem cells and neural progenitors are regulated by neutral sphingomyelinase 2 and ceramide, *Molecular biology of the cell*, 25(11), 1715-1729.
- [19] Miyoshi, K., Kasahara, K., Miyazaki, I., & Asanuma, M. (2011). Factors that influence primary cilium length, *Acta medica Okayama*, 65(5), 279-285.
- [20] Besschetnova, T. Y., Kolpakova-Hart, E., Guan, Y., Zhou, J., Olsen, B. R., & Shah, J. V. (2010). Identification of signaling pathways regulating primary cilium length and flow-mediated adaptation, *Current Biology*, 20(2), 182-187.
- [21] Avasthi, P., & Marshall, W. F. (2012). Stages of ciliogenesis and regulation of ciliary length, *Differentiation*, 83(2), S30-S42.
- [22] Park, KM. (2018). Can Tissue Cilia Lengths and Urine Cilia Proteins Be Markers of Kidney Diseases? *Chonnam Med J.*, 54(2): 83–89.
- [23] Nicholas C. Zitomer, Trevor Mitchell, Kenneth A. Voss, et al. (2009). Ceramide Synthase Inhibition by Fumonisin B1 Causes Accumulation of 1-Deoxysphinganine, *J Biol Chem*. 284(8): 4786–4795.
- [24] Alfred H. Merrill Jr., M. Cameron Sullards, Elaine Wang, Kenneth A. Voss, and Ronald T. Riley, (2001). Sphingolipid Metabolism: Roles in Signal Transduction and Disruption by Fumonisin, *Environmental Health Perspective*, 109 -2
- [25] Bielawski J., Szulc ZM., Hannun YA, and Bielawska A., (2006). Simultaneous quantitative analysis of bioactive sphingolipids by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Methods*, 39: 82 – 91.

Araştırma Makalesi - Research Article

o-Tipi Orc-Binary Jeotermal Güç Santrali Optimizasyonu: EATWOS Analizi

Optimization of *o*-Type Orc-Binary Geothermal Power Plant: EATWOS Analysis

Aslı Ergenekon Arslan¹, Merve Şentürk Acar², Oğuz Arslan*

Geliş / Received: 05/08/2019

Revize / Revised: 02/09/2019

Kabul / Accepted: 02/09/2019

Öz- Bu çalışmada, Simav jeotermal kaynaklarının değerlendirilmesi amacıyla *o*-Tipi Organic Rankine Cycle (ORC) güç santrali analitik olarak dizayn edilmiştir. Güç santralinin tasarımlarında enerji kaynağı olarak Simav jeotermal sahasına ait potansiyel değerlendirilmiştir. Elde edilen tasarımların çalışma koşulları ele alınarak en efektif tasarımın belirlenmesi amacıyla çok kriterli karar verme tekniklerinden biri olan Tatminsel Odak Çıktılı Etkinlik Analiz Tekniği (EATWOS) kullanılmıştır. Sonuç olarak, *o2*-tipi santrale ait en uygun modeller sırasıyla enerji verimi, net elektrik enerjisi üretimi ve her ikisini birlikte analiz eden durum için Model 10 olarak bulunmuştur. Bu durumda, santral parametreleri $T_{1b}=80$ °C, $T_{2c}=22$ °C ve $T_{2d}=137$ °C olarak belirlenmiş olup, net elektrik enerjisi üretimi 594,12 MWh ve santral verimi % 16,36 olarak tespit edilmiştir. *o3*-tipi santrale ait en uygun modeller sırasıyla enerji verimi, net elektrik enerjisi üretimi ve her ikisini birlikte analiz eden durum için Model 31 olarak bulunmuştur. Bu duruma ait santral parametreleri $T_{1b}=80$ °C, $T_{2c}=22$ °C, $T_{2d}=117$ °C ve $P_{2d}=2000$ kPa olarak belirlenmiş, net elektrik enerjisi üretimi 559,90 MWh ve santral verimi % 14,75 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: EATWOS, Jeotermal Enerji, *o*-Type ORC

Abstract- In this study, taking the different parameters into account, different designs of *o*-Type Organic Rankine Cycle (ORC) power plant have analytically conducted. In the designs, Simav geothermal resources were taken into consideration as the source of plant. Then, the most efficient design was evaluated by using Efficiency Analysis Technique with Output Satisficing (EATWOS) which is one of Multi-Criteria Decision-Making Technique (MCDMT) in the viewpoint of the working conditions. As a conclusion, the most available models of *o2*-tipi ve *o3*-tipi were determined as Model 10, Model 31, respectively. For Model 10, the design parameters of T_{1b} , T_{2d} , T_{2c} , net electricity generation and plant energy efficiency were determined as 80 °C, 22 °C, 137 °C, 594.12 MWh and % 16.36, respectively. For Model 31, the design parameters of T_{1b} , T_{2c} , T_{2d} , P_{2d} , net electricity generation and plant energy efficiency were determined as 80 °C, 22 °C, 117 °C, 2000 kPa, 559.895 MWh and % 14.75, respectively.

Keywords- EATWOS, Geothermal Energy, *o*-Type ORC

*Sorumlu yazar iletişim: oguz.arslan@bilecik.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0001-8233-831X>)

Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

¹İletişim: asli.arslan@bilecik.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0001-8052-8566>)

Üretimde Kalite ve Kontrol Prog. Makine ve Metal Teknolojileri Böl. MYO, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

²İletişim: merve.senturkacar@bilecik.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0003-1442-4560>)

Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

I. GİRİŞ

Fosil yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, limitli rezervleri ve çevresel etkileriyle birlikte değerlendirildiklerinde enerji üretimindeki yüksek maliyetleri nedeniyle, özellikle güç üretimi konusunda daha az zararlı veya zararsız kaynakların kullanımı zaruri hale gelmiştir. Bu bağlamda, yenilenebilir enerji kaynakları en etkin çözüm olarak karşımıza çıkmakta ve gerek ticari gerekse akademik anlamda çalışmalar bu yöne kaymaktadır. Meteorolojik koşullardan bağımsız ve kesintisiz olması sebebiyle jeotermal enerji bu amaç doğrultusunda diğer yenilenebilir enerji kaynakları arasında bir adım daha öne çıkmaktadır. Jeotermal enerji kaynaklarının değerlendirmenin birçok yolu bulunmakta olup, elektrik üretimi, bölgesel ısıtma ve sağlık amaçlı kullanımı bunlardan en çok öne çıkanlarıdır. Özellikle düşük-orta entalpili kaynaklardan elektrik üretimi konusundaki çalışmalar son yıllarda tüm dünyada önem kazanmıştır. Bu amaçla yapılan ve farklı çevrim esaslarına dayanan birçok çalışma mevcut olup, Organik Rankine Çevrimi (ORC) esasına dayalı soğutucu akışkanların kullanıldığı ve hatta jeotermal enerjinin güneş enerjisi gibi diğer yenilenebilir enerji kaynakları ile melezlenerek oluşturulduğu santral tasarımları bunların en yaygın olanlarıdır. Bu çalışmalarda, farklı çalışma parametrelerinin değerlendirilerek oluşturulduğu pek çok tasarım ortaya koyulmuştur [1-6]. Bu doğrultuda, oluşturulan tasarımlar açısından bölge koşulları da dikkate alındığında hangi tasarımın en etkin tasarım kararını vermek oldukça zor ve karmaşık bir işlemdir.

Tek-kriterli karar verme teknikleri minimum maliyet ve maksimum kazanç üzerine odaklanırken, çok-kriterli karar verme teknikleri (ÇKKVT) daha gerçekçi senaryolarla, daha fazla kriterin birlikte ele alındığı çok boyutlu karar verme problemlerinin çözümüne olanak sağlamaktadır. ÇKKVT alınan kararların daha açık, daha rasyonel ve daha etkin olmalarına olanak sağlayarak bu kararların hassasiyetlerinin artırılmasına yardımcı olurlar [7]. ÇKKVT genellikle, karar şamasında birden çok kriterin ele alındığı problemler için kullanılmakta olup, literatürde özellikle enerji problemlerinin çözümünü ele alan çalışmalar mevcuttur [7-9]. Mirasgedis ve Diakoulaki [10] çalışmalarında, farklı enerji kaynaklarını kullanan termik güç santralinin çevresel etkilerine ait dışsal maliyetleri ÇKKVT ile değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak dışsal maliyetlerin her ne kadar bireysel karar vericilerin tercihlerini tam olarak ifade edemese de enerji sektöründe fiyat ve olası sorunlar açısından farklı bir bakış açısı getirdiği ifade edilmiştir. ÇKKVT değerlendirme sürecinde çevresel unsurlara ait endeksleri daha hassas işlemesi nedeniyle ÇKKVT hasar skoru ECE (external cost estimates)'den yüksek olduğu belirtilmektedir. Cavallaro and Ciraolo [11] çalışmalarında Salina adasında kurulması planlanan rüzgâr enerjisi türbinlerinin fizibilitesi kapsamında önerilen farklı seçeneklerin değerlendirilmesi amacıyla ÇKKVT uygulayarak fizibilite yapmıştır. Çalışmada, yerel çevre koşulları ve enerji analizleri yapılmasından sonra 4 rüzgâr tribünü seçenekler olarak değerlendirilmiştir. Goumas vd. [12] çalışmalarında jeotermal kaynaklarının optimal kullanımı için ÇKKVT'den faydalanmıştır. Çalışmada, jeotermal enerji projesinin belirsiz şartlarda stokastik analiz yaklaşımı kullanılarak ekonomik değerlendirmesi ve ÇKKVT kullanılarak düşük entalpili bir jeotermal alanın optimum şekilde geliştirilmesi için alternatif kullanım şemalarının değerlendirilmesi olmak üzere iki temel problem ele alınmıştır. Çalışma sonucunda, hesaplamalı yöntemlerin bir jeotermal enerji projesinin planlanması ve değerlendirilmesinde değerli araçlar olduğu, stokastik analiz yöntemlerinin girdi verilerinin makul bir doğruluk derecesi dahilinde bilinmediği durumlarda projelerin ekonomik değerlendirmesiyle ilgili bilgi verebildiği ancak ÇKKVT kullanır iken değerlendirme dahilinde seçilecek kriterlerin karar verici tarafından dikkatle seçilmesi gerektiği belirtilmiştir. Afgan ve Carvalho [13] çalışmalarında, seçilen sürdürülebilirlik kriterleri ile ölçümlendirilen bazı karakteristiklerin özellikleri dikkate alınarak yeni enerji kaynaklarını değerlendirilmiştir. Çalışmada kömür, güneş, jeotermal, biokütle, nükleer, PV solar, rüzgâr, okyanus, hidro ve gaz santrallerinin verimlilik, kurulum, elektrik maliyeti, CO₂ ve alan değerleri açısından ÇKKVT ile değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Diakoulaki vd. [14] çalışmalarında, enerji kullanımının çevre üzerindeki olumsuz etkileri, bu konuda alınabilecek tedbirleri ve etkinliklerin sebep-sonuç ilişkilerini ÇKKVT yöntemi kullanarak değerlendirmişlerdir. Dargam ve Perz [15] çalışmalarında, bakım-onarım ve enerji maliyetlerindeki veya talep oranlarındaki değişiklikler gibi söz konusu temel konular dahilinde, santral tasarım süreci için gerekli nitel sentezi sağlamak ve aynı zamanda tasarım mühendislerinin daha iyi bir seçim değerlendirmesi yapabilmelerine yardımcı olmak için, bir enerji santralini ÇKKVT ile incelemişlerdir. Georgopoulou vd. [16] çalışmalarında, artan enerji tüketimine istinaden yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılabilirliğini ÇKKVT ile analiz etmişlerdir. Çalışma kapsamında ilgili aktörlerin tanımlanması, kriterlerin seçimi, alternatif stratejilerin oluşturulması, yöntemin uygulanması, sonuçların ve aktörlerin reaksiyon analizi yapılmıştır. Bell vd. [17] çalışmalarında, elektrik endüstrisinin serbestleşmesi ve elektrik üretiminin çevresel etkileri konusundaki artan endişeler nedeni ile, enerji sistemleri planlamasındaki belirsizliklere bağlı en iyi planlama stratejisini ÇKKVT yardımı ile belirlemeyi hedeflemişlerdir.

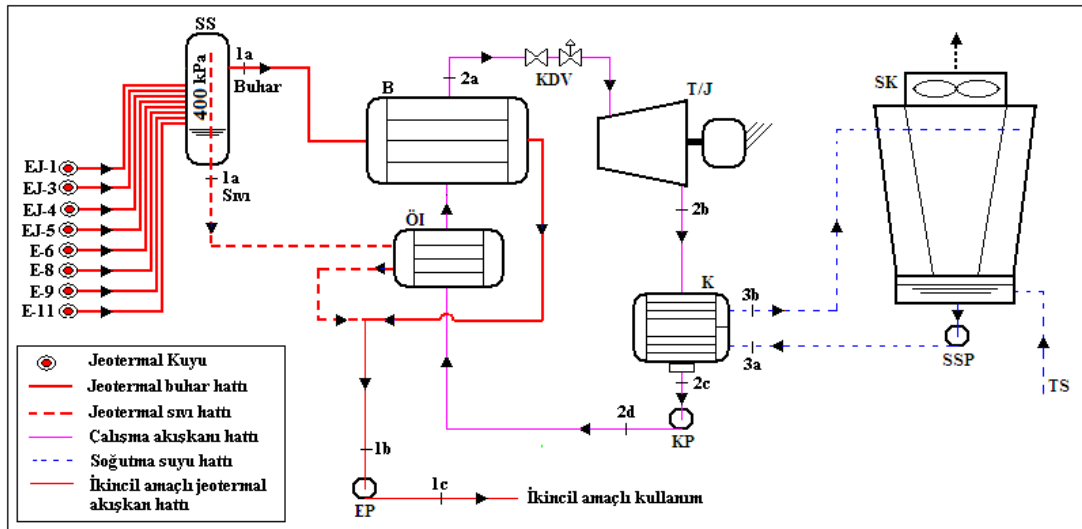
Tasarım parametrelerinin baz alınarak en etkin çözümün karar verildiği problemlerde Veri Zarflama Analizi (VZA) ve Tatminsiz Odak Çıktılı Etkinlik Analiz Tekniği (EATWOS) çok-kriterli karar verme teknikleri arasında sık kullanılanlarıdır. Bu tür teknikler, şirket performanslarının değerlendirilmesi, üniversite

performanslarının değerlendirilmesi, işletmelerin finansal performanslarının değerlendirilmesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [18-21]. VZA, lineer programlamaya dayalı bir matematiksel prosedür olup, karar verme birimlerinin etkinliklerini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Oluşturulan karar verme birimleri girdi ve çıktı odaklarına bağlı olarak kendi içlerinde değerlendirilerek, minimum girdi ve maksimum çıktı esasında analiz edilir. Elde edilen analiz sonuçları 0-1 aralığında puanlanarak en etkin tasarım/sistem belirlenir. Temel olarak, VZA kaynak kullanımının performans değerlendirmelerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ergenekon Arslan vd. [22, 23] yapmış olduğu çalışmada, analitik olarak tasarlanan b-tipi ORC ve entegre jeotermal sistemleri VZA ile değerlendirerek, en etkin tasarımı belirlemeyi hedeflemişlerdir. Şentürk Acar vd. [24], Ranque-Hilsch vortex tüpü entegrasyonu ile oluşturulan buhar sıkıştırma soğutma sistemine ait deneysel sonuçların enerji ve ekserji analizlerini VZA ile inceleyerek, en etkin çalışma koşullarını belirlemeye çalışmışlardır. Şentürk Acar ve Arslan [25] bir diğer çalışmada, Ranque-Hilsch vortex tüpü entegrasyonu ile oluşturulan kurutma sistemine ait deneysel sonuçların enerji ve ekserji analizlerini VZA ile inceleyerek, en etkin çalışma koşullarını belirlemeye çalışmışlardır.

VZA'da elde edilen birden fazla etkin sonucun teke düşürülmesi ve kendi içerisinde öz değerlendirme yaparak nihai bir karar mekanizması olması nedeniyle EATWOS enerji sistemlerinde daha güçlü bir analiz tekniği olarak değerlendirilebilir [26]. Arslan vd. [27, 28], yapmış olduğu çalışmada, analitik olarak tasarlanan s-tipi ORC ve jeotermal entegre sistemleri EATWOS ile değerlendirmişler, ve en etkin tasarımı belirlemeyi hedeflemişlerdir. Şentürk Acar vd. [29], Ranque-Hilsch vortex tüpü entegrasyonu ile oluşturulan buhar sıkıştırma soğutma sistemine ait deneysel sonuçların enerji ve ekserji analizlerini EATWOS ile inceleyerek, en etkin çalışma koşullarını belirlemeye çalışmışlardır. Şentürk Acar ve Arslan [30] bir diğer çalışmada, Ranque-Hilsch vortex tüpü entegrasyonu ile oluşturulan kurutma sistemine ait deneysel sonuçların enerji ve ekserji analizlerini EATWOS ile inceleyerek, en etkin çalışma koşullarını belirlemeye çalışmışlardır. Bu çalışmada, Simav jeotermal kaynaklarının değerlendirilmesi amacıyla tasarlanmış o-tipi ORC santraline ait enerji üretimi ve santral verimleri dahilinde giriş parametrelerine dayalı EATWOS çok-kriterli karar verme tekniği kullanılarak en efektif santral tasarımı belirlenmeye çalışılmıştır.

II. ORC GÜÇ SANTRALI TASARIMI

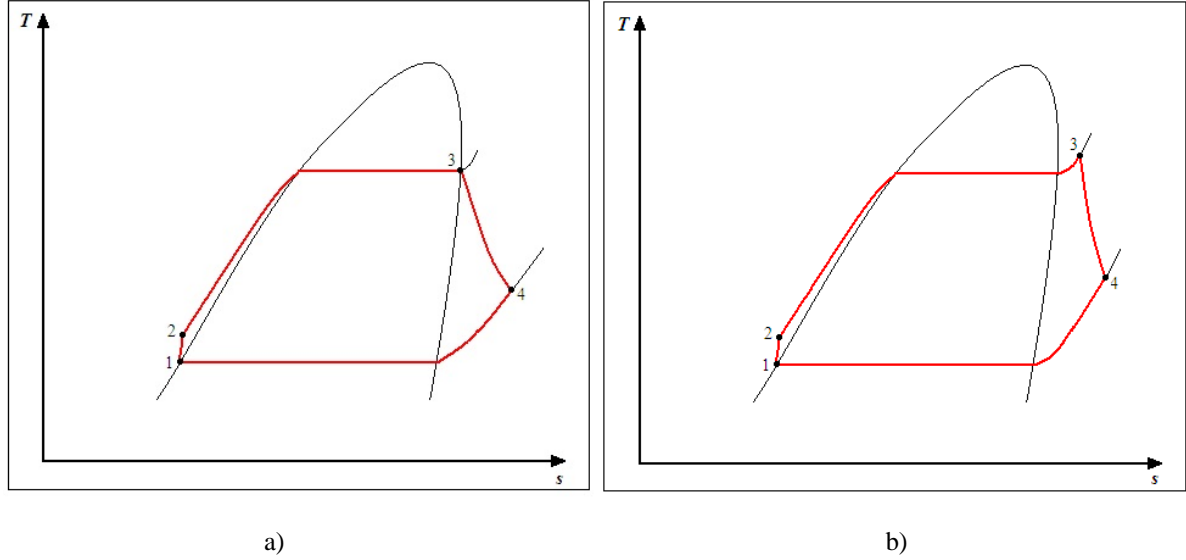
Tasarımı yapılan ORC güç santraline ait akış diyagramı Şekil 1'de verildiği gibidir. Buna göre santral, siklon seperatör (SS), ön ısıtıcı (Öİ), buharlaştırıcı (B), sirkülasyon pompası (SP), yoğuşurucu (Y), kontrol vanası (KV) ve türbin-jeneratör (T/J) grubu olmak üzere 7 temel bileşenden oluşmaktadır [2 ,3]. Jeotermal akışkanların 400 kPa basınç altına karışımı sonucu elde edilen çevrim akışkanı sıcaklığı 143,6 °C'dir.



Şekil 1. ORC-Binary jeotermal güç santrali akış diyagramı [1].

Çevrimin işleyişinin belirlenmesi açısından çalışma akışkanının seçimi oldukça fazla önem teşkil etmektedir. Çünkü, akışkanın termodinamik özelliklerine bağlı olarak santrale ait kapalı çevrim bu doğrultuda şekillenmekte ve tasarım çıktılarına doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada, çalışma akışkanı olarak piyasada

oldukça fazla kullanımı olan R-600 soğutucu akışkanı dikkate alınmıştır. Çevrime ait T-s diyagramı Şekil 2’de verildiği gibidir [1].



Şekil 2. ORC-Binary santraline ait T-s diyagramı; a) o2-Tipi çevrim b) o3-Tipi çevrim [1].

Buna göre, türbin girişinde soğutucu akışkanın doymuş buhar çizgisi üzerinde veya ıslak buhar veya kızgın buhar bölgesinde bulunmasına bağlı olarak *o-Tipi* çevrim *o2* ve *o3* olmak üzere iki farklı model olarak ele alınır. Sistemde kullanılan ısı eşanjörleri, türbin, jeneratör ve pompa verimleri sırasıyla % 98, % 85, % 99 ve % 90 olarak hesaplamalara dahil edilerek güç üretimleri ve santral verimleri hesaplanmıştır. Oluşturulan *o2-Tipi* dizaynlara ait hesaplama sonuçları Tablo 1’de, *o3-Tipi* dizaynlara ait hesaplama sonuçları Tablo 2’de verildiği gibidir [1].

Tablo 1. *o2-Tipi* çevrim tasarımları.

Model No	T_{1b} (°C)	T_{2a} (°C)	T_{2c} (°C)	W_{net} (kWh)	η (%)
1	110	137	22	524286,85	16,36
2	110	117	22	460663,61	14,38
3	110	97	22	388321,62	12,12
4	100	137	22	547634,41	16,36
5	100	117	22	481177,89	14,38
6	100	97	22	405614,37	12,12
7	90	137	22	570904,62	16,36
8	90	117	22	501624,21	14,38
9	90	97	22	422849,83	12,12
10	80	137	22	594119,58	16,36
11	80	117	22	522021,99	14,38
12	80	97	22	440044,37	12,12
13	110	137	26	507823,65	15,85
14	110	117	26	444286,99	13,86
15	110	97	26	368629,65	11,50
16	100	137	26	530438,07	15,85
17	100	117	26	464071,99	13,86

18	100	97	26	385045,48	11,50
19	90	137	26	552977,56	15,85
20	90	117	26	483791,44	13,86
21	90	97	26	401406,92	11,50
22	80	137	26	575463,55	15,85
23	80	117	26	503464,08	13,86
24	80	97	26	417729,52	11,50
25	110	137	30	487036,27	15,20
26	110	117	30	421289,37	13,15
27	110	97	30	344173,59	10,74
28	100	137	30	508724,98	15,20
29	100	117	30	440050,24	13,15
30	100	97	30	359500,34	10,74
31	90	137	30	530341,84	15,20
32	90	117	30	458748,96	13,15
33	90	97	30	374776,31	10,74
34	80	137	30	551907,37	15,20
35	80	117	30	477403,28	13,15
36	80	97	30	390016,02	10,74
37	110	137	36	458365,43	14,30
38	110	117	36	391717,14	12,22
39	110	97	36	315466,47	9,84
40	100	137	36	478777,38	14,30
41	100	117	36	409161,10	12,22
42	100	97	36	329514,83	9,84
43	90	137	36	499121,69	14,30
44	90	117	36	426547,27	12,22
45	90	97	36	343516,65	9,84
46	80	137	36	519417,71	14,30
47	80	117	36	443892,16	12,22
48	80	97	36	357485,23	9,84

Tablo 2. *o3-Tipi* çevrim tasarımları.

Model No	T_{1b} (°C)	T_{2a} (°C)	T_{2c} (°C)	P_{2d} (kPa)	W_{net} (kWh)	η (%)
1	110	137	22	2500	519204,87	15,40
2	110	137	22	2000	499195,43	14,98
3	110	137	22	1500	449045,88	13,60
4	110	117	22	2000	494085,33	14,75
5	110	117	22	1500	427016,57	12,87
6	110	117	22	1000	370535,14	11,29
7	110	107	22	1500	438465,28	13,20
8	110	107	22	1000	362779,11	11,04
9	110	107	22	800	306838,65	9,37
10	100	137	22	2500	542326,11	15,40

11	100	137	22	2000	521425,61	14,98
12	100	137	22	1500	469042,81	13,60
13	100	117	22	2000	516087,95	14,75
14	100	117	22	1500	446032,48	12,87
15	100	117	22	1000	387035,82	11,29
16	100	107	22	1500	457991,02	13,20
17	100	107	22	1000	378934,39	11,04
18	100	107	22	800	320502,80	9,37
19	90	137	22	2500	565370,76	15,40
20	90	137	22	2000	543582,15	14,98
21	90	137	22	1500	488973,48	13,60
22	90	117	22	2000	538017,67	14,75
23	90	117	22	1500	464985,39	12,87
24	90	117	22	1000	403481,83	11,29
25	90	107	22	1500	477452,08	13,20
26	90	107	22	1000	395036,16	11,04
27	90	107	22	800	334121,68	9,37
28	80	137	22	2500	588360,69	15,40
29	80	137	22	2000	565686,09	14,98
30	80	137	22	1500	508856,84	13,60
31	80	117	22	2000	559895,34	14,75
32	80	117	22	1500	483893,31	12,87
33	80	117	22	1000	419888,80	11,29
34	80	107	22	1500	496866,94	13,20
35	80	107	22	1000	411099,70	11,04
36	80	107	22	800	347708,22	9,37
37	110	137	26	2500	501546,84	14,84
38	110	137	26	2000	481860,77	14,43
39	110	137	26	1500	431390,80	13,04
40	110	117	26	2000	474698,83	14,14
41	110	117	26	1500	407100,82	12,24
42	110	117	26	1000	342889,86	10,43
43	110	107	26	1500	420429,78	12,63
44	110	107	26	1000	333642,89	10,13
45	110	107	26	800	282002,69	8,60
46	100	137	26	2500	523881,73	14,84
47	100	137	26	2000	503319,00	14,43
48	100	137	26	1500	450601,51	13,04
49	100	117	26	2000	495838,13	14,14
50	100	117	26	1500	425229,84	12,24
51	100	117	26	1000	358159,44	10,43
52	100	107	26	1500	439152,37	12,63
53	100	107	26	1000	348500,68	10,13
54	100	107	26	800	294560,84	8,60
55	90	137	26	2500	546142,64	14,84

56	90	137	26	2000	524706,15	14,43
57	90	137	26	1500	469748,57	13,04
58	90	117	26	2000	516907,40	14,14
59	90	117	26	1500	443298,81	12,24
60	90	117	26	1000	373378,43	10,43
61	90	107	26	1500	457812,93	12,63
62	90	107	26	1000	363309,26	10,13
63	90	107	26	800	307077,39	8,60
64	80	137	26	2500	568350,69	14,84
65	80	137	26	2000	546042,52	14,43
66	80	137	26	1500	488850,18	13,04
67	80	117	26	2000	537926,65	14,14
68	80	117	26	1500	461324,88	12,24
69	80	117	26	1000	388561,30	10,43
70	80	107	26	1500	476429,19	12,63
71	80	107	26	1000	378082,67	10,13
72	80	107	26	800	319564,22	8,60
73	110	137	30	2500	483298,81	14,26
74	110	137	30	2000	461526,57	13,79
75	110	137	30	1500	403732,81	12,18
76	110	117	30	2000	457326,79	13,59
77	110	117	30	1500	381250,31	11,44
78	110	117	30	1000	314253,45	9,54
79	110	107	30	1500	393470,32	11,79
80	110	107	30	1000	306043,52	9,28
81	110	107	30	800	251006,75	7,64
82	100	137	30	2500	504821,09	14,26
83	100	137	30	2000	482079,28	13,79
84	100	137	30	1500	421711,85	12,18
85	100	117	30	2000	477692,48	13,59
86	100	117	30	1500	398228,16	11,44
87	100	117	30	1000	328247,79	9,54
88	100	107	30	1500	410992,35	11,79
89	100	107	30	1000	319672,25	9,28
90	100	107	30	800	262184,59	7,64
91	90	137	30	2500	526272,06	14,26
92	90	137	30	2000	502563,91	13,79
93	90	137	30	1500	439631,33	12,18
94	90	117	30	2000	497990,69	13,59
95	90	117	30	1500	415149,76	11,44
96	90	117	30	1000	342195,77	9,54
97	90	107	30	1500	428456,33	11,79
98	90	107	30	1000	333255,84	9,28
99	90	107	30	800	273325,40	7,64
100	80	137	30	2500	547672,11	14,26

101	80	137	30	2000	522999,90	13,79
102	80	137	30	1500	457508,27	12,18
103	80	117	30	2000	518240,72	13,59
104	80	117	30	1500	432031,19	11,44
105	80	117	30	1000	356110,64	9,54
106	80	107	30	1500	445878,85	11,79
107	80	107	30	1000	346807,18	9,28
108	80	107	30	800	284439,76	7,64
109	110	137	36	2500	456045,39	13,40
110	110	137	36	2000	429724,12	12,80
111	110	137	36	1500	373807,86	11,25
112	110	117	36	2000	427240,67	12,64
113	110	117	36	1500	350046,32	10,46
114	110	117	36	1000	277053,67	8,39
115	110	107	36	1500	363779,32	10,87
116	110	107	36	1000	266688,64	8,06
117	110	107	36	800	215690,18	6,55
118	100	137	36	2500	476354,02	13,40
119	100	137	36	2000	448860,60	12,80
120	100	137	36	1500	390454,28	11,25
121	100	117	36	2000	446266,56	12,64
122	100	117	36	1500	365634,59	10,46
123	100	117	36	1000	289391,43	8,39
124	100	107	36	1500	379979,15	10,87
125	100	107	36	1000	278564,83	8,06
126	100	107	36	800	225295,30	6,55
127	90	137	36	2500	496595,36	13,40
128	90	137	36	2000	467933,69	12,80
129	90	137	36	1500	407045,55	11,25
130	90	117	36	2000	465229,42	12,64
131	90	117	36	1500	381171,22	10,46
132	90	117	36	1000	301688,32	8,39
133	90	107	36	1500	396125,32	10,87
134	90	107	36	1000	290401,67	8,06
135	90	107	36	800	234868,60	6,55
136	80	137	36	2500	516788,65	13,40
137	80	137	36	2000	486961,50	12,80
138	80	137	36	1500	423597,44	11,25
139	80	117	36	2000	484147,27	12,64
140	80	117	36	1500	396670,96	10,46
141	80	117	36	1000	313956,01	8,39
142	80	107	36	1500	412233,15	10,87
143	80	107	36	1000	302210,41	8,06
144	80	107	36	800	244419,17	6,55

III. EATWOS ANALİZİ

Çıktı bazlı tatmin edici çözümlerin elde edilmesi açısından EATWOS 2006 yılında geliştirilen yeni bir tekniktir. Girdi değerlerine bağlı olarak, çıktılarda bağıl sonuçlar vermesi ve bu sonuçların birbirleriyle kıyas edilebilmesi ve enerji sistem tasarımı problemlerinde optimum sonuca karar verme açısından oldukça kullanılabilir bir tekniktir. EATWOS uygulama adımları aşağıda özetlenmiştir [30-32]. Giriş ve çıkış değerlerine bağlı olarak girdi ve çıktı matrisleri sırasıyla aşağıda verildiği gibidir;

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{I1} & \cdots & x_{IK} \end{bmatrix} \quad x_{ik} \in \mathbb{R}_{\geq 0} \quad \forall i = 1, \dots, I \quad \forall k = 1, \dots, J \quad (1)$$

$$\underline{Y} = \begin{bmatrix} y_{11} & \cdots & y_{1J} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{I1} & \cdots & y_{IJ} \end{bmatrix} \quad y_{ij} \in \mathbb{R}_{\geq 0} \quad \forall i = 1, \dots, I \quad \forall j = 1, \dots, K \quad (2)$$

İkinci adım olarak bu matrisler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak normalize edilmiştir;

$$s_{ik} = \frac{x_{ik}}{\sqrt{\sum_{i=1}^K x_{ik}^2}} \quad (3)$$

$$r_{ij} = \frac{y_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^I y_{ik}^2}} \quad (4)$$

Üçüncü adım olarak giriş ve çıkış değerleri için uzaklık matrisleri hesaplanır. Bu bağlamda, giriş ve çıkış değerleri için sırasıyla aşağıda verilen uzaklık ölçüm ifadeleri kullanılmıştır.

$$ip_{ik} = 1 + s_{ik} - s_k^* \quad (5)$$

$$op_{ik} = 1 + r_{ij} - r_j^* \quad (6)$$

Burada, s_k^* ve r_j^* sırasıyla normalize edilmiş maksimum girdi ve çıktı değerleri olup aşağıdaki gibi verilir.

$$s_k^* = \min_i \{s_k\} \quad (7)$$

$$r_j^* = \max_i \{r_j\} \quad (8)$$

Son adım olarak, karar verme mekanizmalarında girdi (w_k) ve çıktı (v_j) parametrelerinin ağırlık değerlerine bağlı olarak ele alınan tasarımları etkinli değerleri;

$$E_i = \frac{\sum_{j=1}^J v_j op_{ij}}{\sum_{k=1}^K w_k ip_{ik}} \quad (9)$$

bağıntısıyla hesaplanır.

IV. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada jeotermal akışkanın çok amaçlı kullanımını da dikkate alan entegre sistemde kullanımını belirleyen sıcak değerlerine bağlı olarak *o2-Tipi* için 48 ve *o3-Tipi* için 144 adet tasarım oluşturulmuştur. *o2-Tipi* için T_{1b} , T_{2d} T_{2c} , ve *o3-Tipi* için T_{1b} , T_{2d} T_{2c} ve P_{2d} değerleri EATWOS analizi için girdi değerlerini oluştururken, hesaplanan enerji verimi (η) ve net elektrik üretimi (W_{net}) çıktı değerlerini oluşturmuştur. Girdilere ve çıktılara ait modellemede kullanılan ağırlıklar, her bir girdi ve çıktının kendi içerisindeki normalize uzaklık toplamının tüm parametrelerin ağırlık toplamına oranı şeklinde hesaplanmıştır. *o2-Tipi* çevrim için, ağırlık değerlerine ait bulgular Tablo 3'de, hesaplanan ağırlık değerleri baz alınarak hesaplanan etkinlik değerleri Şekil 3-5'de verilmiştir.

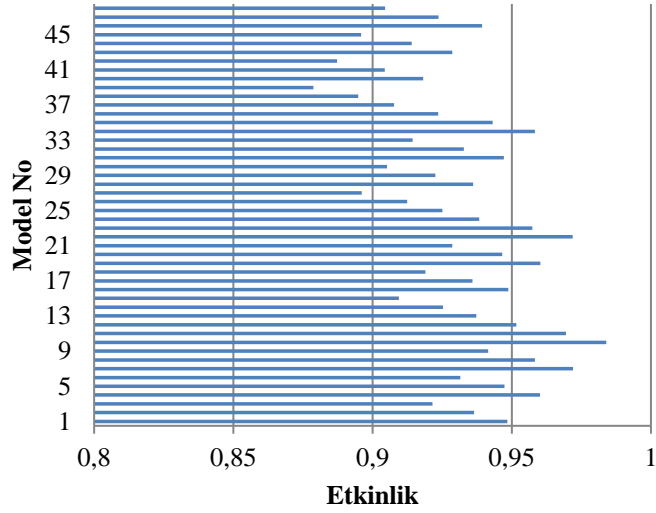
Tablo 3. *o2-Tipi* santral için hesaplanan ağırlık değerleri.

Ağırlık Değerleri	w_k			v_j	
	T_{1b}	T_{2d}	T_{2c}	W_{net}	η
Parametre toplamı	49,086	49,173	49,555	45,895	46,419
Genel Toplam		147,814			92,314
Ağırlık	0,332082	0,332667	0,33525	0,497163	0,502837

o3-Tipi çevrim için, ağırlık değerlerine ait bulgular Tablo 4’te, hesaplanan ağırlık değerleri baz alınarak hesaplanan etkinlik değerleri Şekil 6-8’de verildiği gibidir.

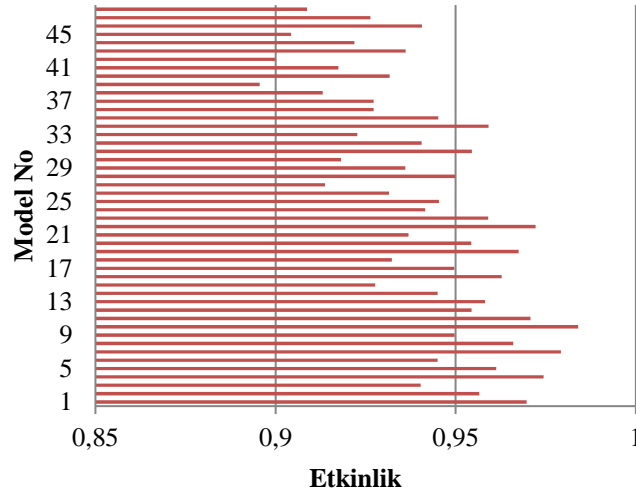
Tablo 3. *o3-Tipi* santral için hesaplanan ağırlık değerleri.

Ağırlık Değerleri	w_k			v_j	
	T_{1b}	T_{2d}	T_{2c}	P_{2d}	W_{net}
Parametre toplamı	145,882	145,323	146,693	149,430	139,264
Genel Toplam		587,327			279,669
Ağırlık	0,248383	0,24743	0,249764	0,254423	0,497959



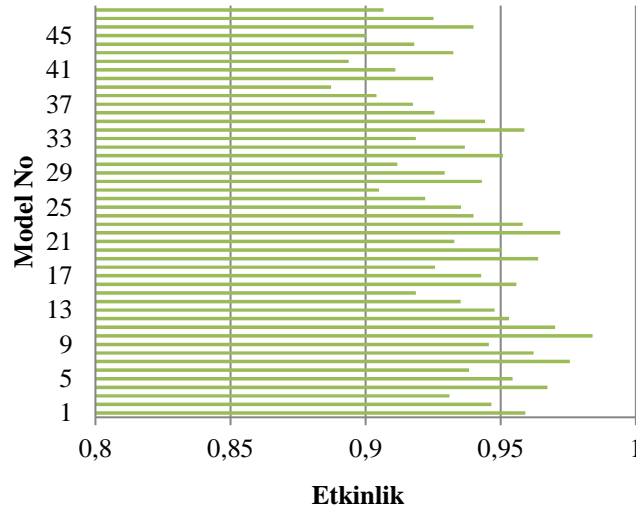
Şekil 3. *o2-Tipi* santral için W_{net} bazlı etkinlik değerleri.

Şekil 3 incelendiğinde, oluşturulan tasarımlara ait etkinliklerin 0,878 ile 0,984 arasında değiştiği hesap edilmiştir. Bu durumda, karar verme açısından en etkin tasarım 10 nolu modele ait tasarım olarak belirlenmiştir.



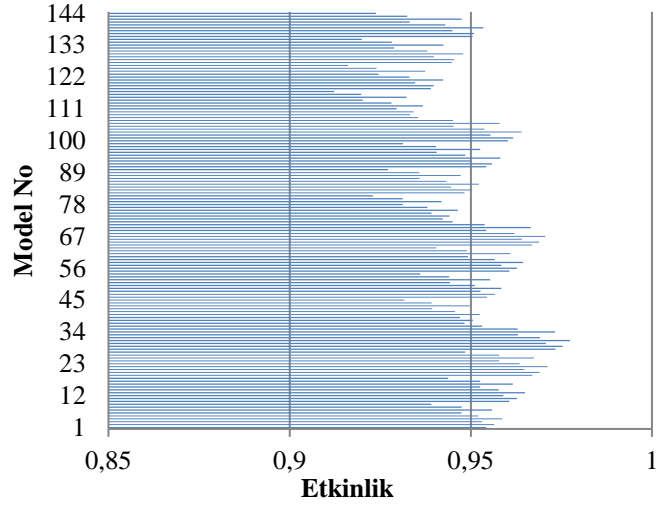
Şekil 4. o2-Tipi santral için η bazlı etkinlik değerleri.

Şekil 4 incelendiğinde, oluşturulan tasarımlara ait etkinliklerin 0,896 ile 0,984 arasında değiştiği hesap edilmiştir. Bu durumda, karar verme açısından en etkin tasarım 10 nolu modele ait tasarım olarak belirlenmiştir.



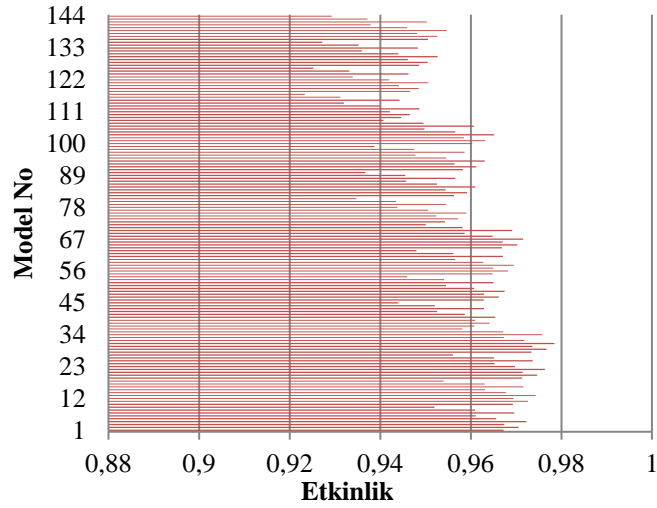
Şekil 5. o2-Tipi santral için W_{net} ve η bütünlük bazlı etkinlik değerleri.

Şekil 5 incelendiğinde, oluşturulan tasarımlara ait etkinliklerin 0,887 ile 0,984 arasında değiştiği hesap edilmiştir. Bu durumda, karar verme açısından en etkin tasarım yine 10 nolu modele ait tasarım olarak belirlenmiştir.



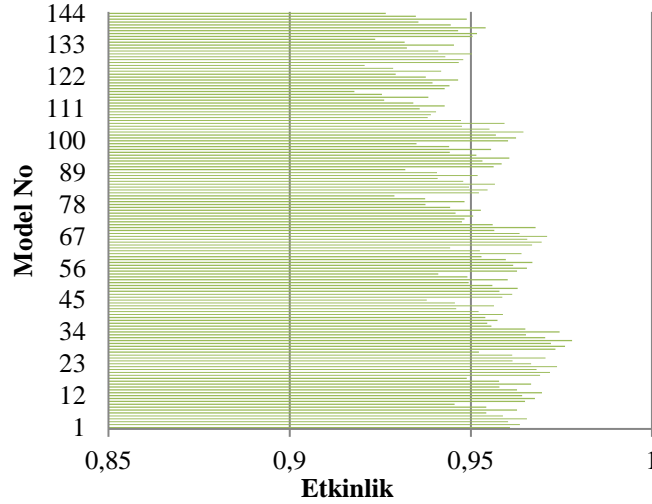
Şekil 6. *o3-Tipi* santral için W_{net} bazlı etkinlik değerleri.

Şekil 6 incelendiğinde, oluşturulan tasarımlara ait etkinliklerin 0,912 ile 0,977 arasında değiştiği hesap edilmiştir. Bu durumda, karar verme açısından en etkin tasarım 31 nolu modele ait tasarım olarak belirlenmiştir.



Şekil 7. *o3-Tipi* santral için η bazlı etkinlik değerleri.

Şekil 7 incelendiğinde, oluşturulan tasarımlara ait etkinliklerin 0,923 ile 0,978 arasında değiştiği hesap edilmiştir. Bu durumda, karar verme açısından en etkin tasarım 31 nolu modele ait tasarım olarak belirlenmiştir.



Şekil 8. o3-Tipi santral için W_{net} ve η bütünlüştürme bazlı etkinlik değerleri.

Şekil 8 incelendiğinde, oluşturulan tasarımlara ait etkinliklerin 0,918 ile 0,978 arasında değiştiği hesap edilmiştir. Bu durumda, karar verme açısından en etkin tasarım 31 nolu modele ait tasarım olarak belirlenmiştir.

Tasarımlara ait etkinlik değerleri incelendiğinde, eşanjör çıkışında soğutucu akışkan sıcaklığının (T_{2a}) düşmesiyle birlikte etkinlik değeri önce azalmakta sonrasında ise artan bir eğilim göstermektedir. Termodinamik değerlendirmeye göre T_{2a} sıcaklığının azalmasıyla birlikte sistemde dolaşan soğutucu akışkan debisinin azalması ve buna bağlı olarak üretilen enerji değerinin düşmesi beklenen sonuçtur. Bu olay sistem etkinliğini direkt olarak etkileyecektir. Ancak sıcaklık düşüşündeki bir noktadan sonra etkinlik değerinin artışı soğutucu akışkanın termodinamik özellikleri ve sıkıştırma gereksinimindeki enerji değişimiyle izah edilebilir.

Yüksek eşanjör giriş soğutucu akışkan sıcaklıklarında (T_{2d}) sıkıştırma basıncının (P_{2d}) düşmesiyle birlikte etkinlik önce artış göstermekte sonrasında ise düşmektedir. Düşük eşanjör giriş soğutucu akışkan sıcaklıklarında (T_{2d}) sıkıştırma basıncının (P_{2d}) düşmesiyle birlikte etkinlik de düşmektedir. Bu husus da yine soğutucu akışkanın termodinamik özellikleri ile alakalı olup olası beklenen durum yüksek sıkıştırma basıncındaki güç gereksinimlerinin ve üretilen net enerjinin daha fazla oluşuna bağlı olarak etkinliğin değişmesi yönündedir.

Jeotermal akışkan eşanjör çıkış sıcaklığının (T_{1b}) düşmesiyle birlikte etkinlik değeri artmaktadır. Termodinamik değerlendirme açısından sisteme verilen enerjinin artması ile birlikte sistemden elde edilecek enerjinin artma eğilimi göstermesi ve buna bağlı olarak etkinliğin artması beklenen bir sonuçtur.

Soğutucu akışkan yoğunlaştırıcı çıkış sıcaklığının (T_{2c}) artmasıyla birlikte etkinlik değeri azalmaktadır. Termodinamik değerlendirme açısından jeotermal akışkandan çekilecek enerji miktarının azalması ile birlikte sistemden elde edilecek enerjinin de azalma eğilimi göstermesi ve buna bağlı olarak etkinliğin azalması da yine beklenen bir sonuçtur.

V. SONUÇLAR

Bu çalışmada, çeşitli tasarım parametreleri dikkate alınarak o-Tipi ORC jeotermal güç santralleri analitik olarak incelenmiştir. Elde edilen tasarımlar daha sonra EATWOS çok kriterli karar verme modeliyle değerlendirilerek en etkin tasarım belirlenmiştir.

Sonuç olarak, o2-Tipi santral için üretilen net elektrik enerjisi ve santral verimi baz alındığında 10 nolu model en etkin sistem olarak belirlenmiştir. Her iki çıktı durumunun belirlendiği durum için yine en etkin sistem tasarımı 10 nolu model olarak belirlenmiştir. Tasarımı yapılan 10 nolu model için, santral parametreleri $T_{1b}=80$ °C, $T_{2c}=22$ °C ve $T_{2d}=137$ °C olup, net elektrik enerjisi üretimi 594,12 MWh ve santral verimi % 16,36 olarak tespit edilmiştir.

o3-Tipi santral için üretilen net elektrik enerjisi ve santral verimi açısından 31 nolu model en etkin sistem olarak belirlenmiştir. Her iki çıktının birlikte ele alındığı durum için yine en etkin sistem tasarımı 31 nolu model olarak belirlenmiştir. Tasarımı yapılan 31 nolu modele ait santral parametreleri $T_{1b}=80$ °C, $T_{2c}=22$ °C, $T_{2d}=117$ °C ve $P_{2d}=2000$ kPa olup, net elektrik enerjisi üretimi 559,90 MWh ve santral verimi % 14,75 olarak tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Arslan, O., (2008). *Simav-Eynal Jeotermal Kaynaklarının Hassas Değerlendirilmesi: Entegre sistem tasarım ve enerji-ekserji analizleri*. Eskisehir Osmangazi Üniversitesi. Doktora Tezi.
- [2] Arslan, O., Yetik, O., (2014). ANN modeling of an ORC-binary geothermal power plant: Simav case study. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36 (4), 418-428.
- [3] Arslan, O., Ozgur, M.A., Kose, R., (2012). Electricity generation ability of the Simav geothermal field: A technoeconomic approach. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 34 (12), 1130-1144.
- [4] Arslan, O., (2011). Power generation from medium temperature geothermal resources: ANN-based optimization of Kalina cycle system-34. *Energy* 36 (5), 2528-2534.
- [5] Arslan, O., (2010). Exergoeconomic evaluation of electricity generation by the medium temperature geothermal resources, using a Kalina cycle: Simav case study. *International journal of Thermal Sciences* 49 (9), 1866-1873.
- [6] Arslan, O., Ozgur, M.A., Kose, R., Tugcu, A., (2009). Exergoeconomic evaluation on the optimum heating circuit system of Simav geothermal district heating system, *Energy and Buildings* 41: 1325-1333.
- [7] Pohekar, S.D. and Ramachandran, M., (2004), Application of Multi-Criteria Decision Making to Sustainable Energy Planning-A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 8 (4); 365-381.
- [8] Siksnelyte, I., Zavadskas, E.K., Streimikiene, D., Sharma D., (2018). An Overview of Multi-Criteria Decision-Making Methods in Dealing with Sustainable Energy Development Issues, *Energies* 11(10); 2754. DOI: <https://doi.org/10.3390/en11102754>.
- [9] Taha, R.A. and Daim, T., (2013). Multi-Criteria Applications in Renewable Energy Analysis, a Literature Review, Research and Technology Management in the Electricity Industry, *Green Energy and Technology*, Springer-Verlag, London.
- [10] Mirasgedis S. and Diakoulaki D., (1997). Multicriteria Analysis vs. Externalities Assessment for the Comparative Evaluation of Electricity Generation Systems. *European Journal of Operational Research* 102; 364-379.
- [11] Cavallaro, F. and Ciraolo, L., (2005). A Multicriteria Approach To Evaluate Wind Energy Plants On An Italian Island, *Energy Policy* 33, 235-244.
- [12] Goumas M.G., Lygerou V.A., Papayannakis L.E., (1999). Computational methods for Planning and Evaluating Geothermal Energy Projects, *Energy Policy* 27; 147-154.
- [13] Afgan, N.H. and Carvalho, M.G., (2002). Multi-Criteria Assessment of New And Renewable Energy Power Plants, *Energy* 27; 739-755.
- [14] Diakoulaki D., Zopounidis C., Mavrotas G., Doumpos M., (1999). The Use Of A Preference Disaggregation Method in Energy Analysis and Policy Making, *Energy* 24; 157-166.
- [15] Dargam, F.C.C. and Perz, E.W., (1998). A Decision Support System For Power Plant Design, *European Journal of Operational Research* 109, 310-320.
- [16] Georgopoulou E., Lalas D., Papagiannakis L., (1997). A Multicriteria Decision Aid Approach For Energy Planning Problems: The Case Of Renewable Energy Option, *European Journal of Operational Research* 103 (9); 38-54.

- [17] Bell, M.L., Hobbs, B.F., Elliott, E.M., Ellis, H. and Robinson, Z., (2001). An Evaluation Of Multi-Criteria Methods In Integrated Assessment Of Climate Policy, *J. Multi-Crit. Decis. Anal.* 10: 229–256.
- [18] Arslan, A. E., Güven, Ö.Z., (2018). Veri Zarflama Analizi ile Üniversite Etkinliklerinin Belirlenmesine Yönelik Bir Çalışma: Türkiye Örneği, *Uluslararası Afro-Avrasya Araştırmaları Dergisi*, 3(6), 86-105.
- [19] Huang, W., Eling, M., (2013). An efficiency comparison of the non-life insurance industry in the BRIC countries, *European Journal of Operational Research* 226(3), 577-591.
- [20] Kundakcı, N., (2018). Efficiency Evaluation of State Universities in Turkey with EATWOS Method, *Proceedings of International Congress on Afro - Eurasian Research IV*, pp.:226-238, 27-29 April 2018, Budapest, Hungary.
- [21] Özbek, A., (2015). Efficiency Analysis of Non-Governmental Organizations Based in Turkey, *International Business Research*, 8(9), 1-11.
- [22] Ergenekon Arslan, A., Senturk Acar, M., Arslan O., (2018). Effectiveness Analysis of ORC-Binary Geothermal Power Plant Using Data Enveloping, *Proceedings of International Congress on Afro - Eurasian Research IV*, pp.:110-118, 27-29 April 2018, Budapest, Hungary.
- [23] Ergenekon Arslan, A., Senturk Acar, M., Arslan O., (2018). Data Enveloping Based Effectiveness Analysis of Integrated Geothermal System: Simav Case Study, *Proceedings of International Congress on Afro - Eurasian Research IV*, pp.:119-125, 27-29 April 2018, Budapest, Hungary.
- [24] Senturk Acar, M., Ergenekon Arslan, A., Arslan O., (2018). Determination of the Effective Parameters of Ranque-Hilsch Vortex Tube Integrated Vapour Compression Cooling System Using Data Enveloping Analysis, *Proceedings of International Congress on Afro - Eurasian Research IV*, pp.:370-377, 27-29 April 2018, Budapest, Hungary.
- [25] Senturk Acar, M. and Arslan O., (2018). Data Enveloping Analysis of Ranque-Hilsch Vortex Tube Aided Drying System, *Proceedings of International Congress on Afro - Eurasian Research IV*, pp.:410-416, 27-29 April 2018, Budapest, Hungary.
- [26] Arslan, O., Ergenekon Arslan, A., Senturk Acar, M., (2019). Multi-Criteria Making-Decision Modeling of b-type ORC-Binary Geothermal Power Plant: EATWOS Analysis, *BSEU Journal of Science* 6(1); 29-48. DOI: 10.35193/bseufbd.561668.
- [27] Arslan O., Ergenekon Arslan, A., Yerel Kandemir, S., (2019). EATWOS Analysis of S-Type ORC-Binary Geothermal Power Plant, *International Congress on Afro-Eurasian Research V*, 19-22 April 2019, Nicosia, Cyprus.
- [28] Senturk Acar, M., Arslan O., (2019). Optimization of Ranque-Hilsch VortexTube Integrated Vapor Compression Cooling Cycle by EATWOS Modeling, *International Congress on Afro - Eurasian Research V*, 19-22 April 2019, Nicosia, Cyprus. April 2019, Nicosia, Cyprus.
- [29] Senturk Acar, M., Arslan O., (2019). Optimization of Ranque-Hilsch Vortex Tube Integrated Drying System by EATWOS, *International Congress on Afro - Eurasian Research V*, 19-22 April 2019, Nicosia, Cyprus.
- [30] Peters, M. L., Zelewski. S., (2006). Efficiency analysis under consideration of satisficing levels for output quantities. *Proceedings of the 17th Annual Conference of the Production and Operations Management Society – Operations Management in the New World Uncertainties*, CD-ROM-Proceedings, April 28-May 1, Boston (Mass.), USA.
- [31] Peters, M. L., Zelewski. S., (2016). Benefits and Risks of Satisficing Levels for Input and Output Quantities in Efficiency Analyses from A Corporate Social Responsibility Perspective. *International Journal of Management and Sustainability*, Vol. 5, No. 12, 94-101.
- [32] Peters, M. L., Zelewski S., (2018). Some Thoughts on Operationalizing The Concept of Sufficiency in Efficiency Analysis. *International Journal of Management and Sustainability*, Vol. 7, No. 1, 63-71.

Araştırma Makalesi / Research Article

Reactive RED 120 Boyarmaddesinin Silika Esaslı Gözenekli Malzeme Üzerine Adsorpsiyon Koşullarının İncelenmesi

Adsorption Conditions Investigation of Reactive RED 120 Dyes on the Silica-Based Porous Material

Veli Şimşek¹, Zerrin Pat², Kırallı Murtezaoğlu³

Geliş / Received: 07/08/2019

Revize / Revised: 24/08/2019

Kabul / Accepted: 24/08/2019

Öz- Gerçekleştirilen bu çalışmanın temel amacı: Reactive RED 120(RR120) boyarmaddesinin silika esaslı malzeme üzerine adsorpsiyon koşullarının incelenmesidir. Endüstriyel atık sular içerisindeki kimyasal boyarmaddeler nedeniyle insan ve çevre sağlığını ciddi ölçüde tehdit etmektedirler. Bu proje kapsamında doğaya deşarj edilen tekstil atık suları içerisinde bulunan RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Tekstil üretiminde kullanılan bu tür boyalar çevre üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Bu boyaların adsorpsiyonunda kullanılacak silika esaslı malzemeler; yüksek termal kararlılık, düzenli gözenek dağılımları ve yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, sorpsiyon, katalizör vb. gibi alanlarda endüstriyel olarak kullanılan maddelerdir. Bu kapsamda ilk olarak silika esaslı malzemelerin(MCM-41, SBA-15) sentezi hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra malzemelerin kalsinasyonları literatüre göre belirlenen 500-600°C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Sentezlenen ve kalsinasyon işlemleri tamamlanan malzemelerin yüzey yükü, gözenek dağılımı, gibi bazı fiziksel özellikleri BET, ZETA, XRD ve SEM analiz yöntemleriyle incelenmiş ve RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda, optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla kesikli sistemde pH, adsorban miktarı, süre ve başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi araştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre en iyi sonuçlar, MCM-41 malzemesiyle elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Silika, Hidrotermal Yöntem, Adsorpsiyon, Reactive RED120

Abstract- The main aim of this project is the investigation of adsorption conditions of Reactive RED 120 dye on the silica-based material. Chemical dyes in the industrial waste waters threaten significantly the environment and human health. In this study, it was investigated that RR120 dye in the textile waste water removed by adsorption method and reduced to harmful effects of discharged wastewater to the environment. These dyes used in the textile products which have the negative impact on the habitat. Silicate structured mesoporous materials are used to adsorption of dyes due to its larger surface areas, narrow pore size distributions and high thermal stability. In addition, they have industrial applications such as catalyst, sorption etc., In this context firstly, study synthesis of silica-based materials(MCM-41, SBA-15) were carried out by hydrothermal. Then, calcination of materials were carried out between 500-600°C determined according to literature. Surface charge, pore size distribution etc. physical properties of the synthesized and calcined materials were determined by BET, ZETA, XRD and SEM analysis methods and they optimization studies were conducted by adsorption of RR120 dye. For this purpose, in the batch system, pH, amount of adsorbent, effect of the time and start concentration of dye were investigated. According to the analysis results, the best results were obtained by the MCM-41 material.

KeyWords-Silica, Hydrothermal Method, Adsorption, Reactive RED 120

¹*Sorumlu yazar iletişim: veli.simsek@bilecik.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0002-3518-1572>)
Department of ChemicalEngineering, Bilecik Şeyh Edebali University, 11230 Bilecik, Turkey

² İletişim: zerrin.pat@bilecik.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0001-9317-8657>)
Department of Chemistry, Bilecik Şeyh Edebali University, 11230 Bilecik, Turkey

³İletişim: kiralli@gazi.edu.tr, (<https://orcid.org/0000-0002-0810-2816>)
Department of ChemicalEngineering, Gazi University, Maltepe, 06570 Ankara /Turkey

I. GİRİŞ

Günümüzde gözenekli malzemelerin sentezinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Literatür araştırmalarında gözenekli katalizörlerin sentezinde emdirmeye ve çöktürme/birlikte çöktürme yöntemlerinin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Emdirme yöntemi katalizör hazırlamada kolay uygulanabilmesi nedeniyle tercih edilmektedir[1,2]. Özellikle yüksek metal oranına sahip katalizörlerde kararlılık, nano-büyükölçekte metal kristallerin elde edilmesi ve ürünün homojenliği bakımından, katalizör sentezleme yöntemlerinden birlikte çöktürme yönteminin daha uygun olduğu söylenebilir[1,2]. Diğer yöntemlerden bazıları ise; sol-gel, iyon değişimi, ısı füzüyon, katı-sıvı özütleme ve ıslak emdirme. Fakat söz konusu bu yöntemlerin uygulama alanları diğer yöntemlere kıyasla daha sınırlıdır[1]. Son zamanlarda termal dayanım ve sentez sonrası elde edilen malzeme miktarına bağlı olarak hidrotermal yöntemle malzeme sentezleri gerçekleştirilmektedir. Bilim insanlarının kullanım amaçlarına yönelik hidrotermal yöntemle malzemelerin sentezi diğer bazı yöntemlerde olduğu gibi yüksek madde kullanımı olmadan gerçekleştirilmektedir. Örneğin: Simsek ve arkadaşları tarafından hidrotermal yöntemle silika esaslı katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiş ve düşük yüklenme oranlarına bağlı olarak katalizörlerin yüksek termal kararlılığa ve katalitik aktiviteye sahip oldukları gözlenmiştir[2,3]. Tekstil üretiminin sonucu oluşan atık sular içerisindeki boyalar; alıcı ortamdaki suyu ve su içerisindeki yaşamı olumsuz etkiler. Alıcı ortamdaki boyaların su içerisindeki organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin oluşmasına neden olur [4]. Atık su içerisindeki boyaların zararlı etkileri bazı yöntemler kullanılarak azaltılır. Bu yöntemlerden birisi de adsorpsiyon yöntemidir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması adsorpsiyon olarak tanımlanır. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir[5]. Adsorpsiyon yöntemiyle boyaların su ortamından uzaklaştırılması için bazı optimal koşulların sağlanması gerekir. Adsorpsiyon yöntemi, kullanılan malzemenin türünden, ortamın sıcaklığından ve çözelti pH'ı gibi fizikokimyasal faktörlerden etkilenmektedir[6]. Sulu çözeltiden adsorpsiyonda katı ve sıvı fazların teması söz konusudur. Adsorplayıcı katı, hem çözüneni hem de çözücüye adsorplayabilir. Yalnızca çözünenin adsorplandığı durumlardaki adsorpsiyona pozitif adsorpsiyon denir. Bazı durumlarda adsorplayıcı katı çözücüye de adsorplayabilir. Bu durumda çözeltinin derişimi artar. Bu olay negatif adsorpsiyon olarak adlandırılır[7,8]. Reaktif boyarmaddeler ise tekstil elyafı ile bir kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Yapılarında bulunan reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyon verebildiğinden bu elyaf sınıflarında kullanılır. Reaktif grup molekülünün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif ve bir de moleküle çözümlülük sağlayan grup içermesidir[9].

Gerçekleştirilen bu projenin temel amacı: RR120 boyarmaddesinin silika esaslı malzemelerin adsorpsiyon koşullarının incelenmesidir. Endüstriyel atık sular içerisindeki kimyasal boyarmaddeler nedeniyle insan ve çevre sağlığını ciddi ölçüde tehdit etmektedirler. Tekstil endüstrisinde 10,000'den fazla boyarmadde kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler tekstil endüstrisinde bir yılda yaklaşık olarak 280,000 ton boyalı atık suyun oluşmasına neden olmaktadır[10]. Bu çalışma kapsamında doğaya deşarj edilen tekstil atık sularında bulunan RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Tekstil üretiminde kullanılan bu tür boyalar çevre üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Bu boyaların adsorpsiyonunda kullanılacak silika esaslı malzemeler; yüksek termal kararlılık, düzenli gözenek dağılımları ve yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, sorpsiyon, katalizör vb. gibi alanlarda endüstriyel olarak kullanılan maddelerdir. Ayrıca gerçekleştirilen bu çalışmada silika esaslı malzemelerle adsorpsiyon sonrası ikincil atıkların azaltılması amaçlanmıştır.

Bu kapsamda ilk olarak, yüksek termal kararlılığa, yüksek yüzey alanına ve düzenli gözenek yapısına sahip silika esaslı malzemelerin hidrotermal yöntemle sentezleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra silika esaslı malzemelerin kalsinasyonları literatüre göre belirlenen 500-600°C[2,3] sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Sentezlenen ve kalsinasyon işlemleri tamamlanan silika esaslı malzemelerin yüzey yükü, gözenek dağılımı gibi bazı fiziksel özellikleri BET, ZETA, XRD ve SEM vb. gibi analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Ayrıca, kalsinasyon sıcaklığının adsorpsiyona etkisi de araştırılmıştır. Bunun için belirtilen boyarmadde adsorpsiyonunda kalsine edilmiş ve edilmemiş silika esaslı adsorbanın her ikisi de kullanılacak ve adsorpsiyona kalsinasyon sıcaklığının etkisinin olup olmadığı belirlenmiştir. Bu malzemeler üzerinde adsorpsiyon işlemi optimizasyonu tamamlandıktan sonra, SEM gibi bazı fiziksel ve kimyasal analizler yapılarak adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen bu çalışmanın son aşamalarında silika esaslı gözenekli malzemelerle RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda, optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla kesikli sistemde pH, adsorban miktarı, süre ve başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi araştırılmıştır. RR120 boyarmaddesi adsorpsiyon sonuçları silika esaslı gözenekli malzemelerin sonuçları karşılaştırılarak incelenmiştir.

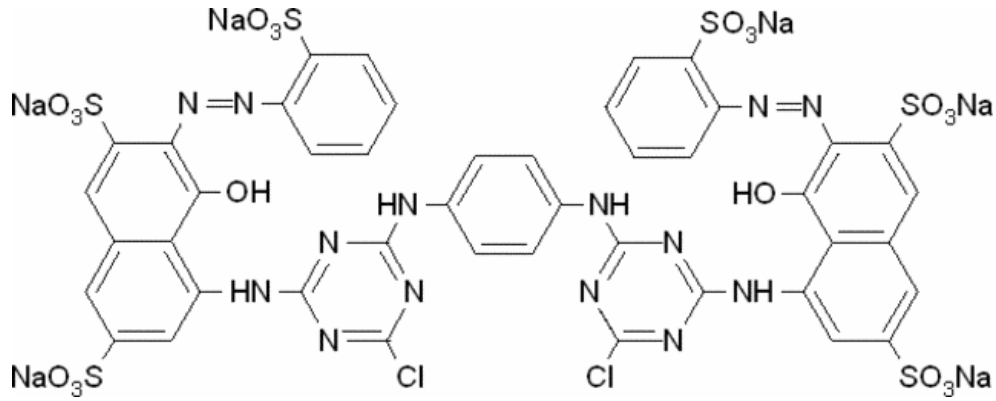
II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. Direk-Hidrotermal Yöntemiyle MCM-41 Silika-Esaslı Destek Malzemesinin Sentezi

Endüstriyel atık su içerisinde (özellikle tekstil üretiminde) bulunan ve alıcı ortamdaki suyu ve su içerisindeki yaşamı olumsuz etkileyen boyalardan biri olan RR120 boyarmaddesinin özellikleri ve yapısal gösterimi sırasıyla Tablo 2.1 ve Şekil 2.1.'de verilmiştir..

Tablo 2.1. RR120 boyarmaddesinin fiziksel özellikleri[11].

Kimyasal formülü	$C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$
Moleküler ağırlığı	1469.98 g/mol



Şekil 2.1. RR120 boyarmaddesinin yapısal gösterimi[11].

MCM-41 sentezinde yer alan bileşenler yapı belirleyici yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü ve katalizör (asit ya da baz) olmak üzere 4 adettir[12,13]. Kullanılan bileşenler[12,13]:

- Yüzey aktif madde; setiltrimetil amonyum bromür (CTMABr:Merck)
- Silika kaynağı; sodyum silikat çözeltisi (Kütlece %27 SiO₃:Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- Sentez çözeltisinin pH'ı ayarlamak için H₂SO₄(Merck)

Diğer bir destek maddesi olan MCM-41'in sentezinde uygulanan yöntemin temeli Güçbilmez(2005) Şener, Doğu ve Doğu(2006) tarafından yapılan iki ayrı çalışmadan yararlanılarak oluşturulmuştur[14,15]. Destek maddelerinin sentezinde uygulanan reçete söz konusu çalışmalardan yararlanılarak yapılan modifikasyonlar sonucunda belirlenmiştir.

Sentez Aşamaları:

1. Yüzey aktif maddesi saf suda çözüldü.

2. Elde edilen çözelti sıcaklığı 30°C'de sabit tutularak berrak bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırıldı. Berrak çözelti oluştuktan sonra karışma işlemi ile beraber çözeltiye silika kaynağı olarak kullanılan sodyum silikat damla damla ilave edildi. Bu işlemler sonunda elde edilen çözeltinin pH değeri 11'e ayarlanır. pH değeri ayarlanan çözelti yaklaşık 1 saat daha karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava aktarılan çözelti 96 saat boyunca 120°C'de etüvde bekletildi. Bu işlem sonucunda sentezlenen numune jel halini alır. Jel numune filtrelenerek katı içerik elde edildi. Elde edilen katı sentez numunesi pH değeri 7'ye yakın bir değerde sabitleninceye kadar vakumlu filtrasyonla üzerinden saf su geçirilerek yıkandı.

3. İstenen pH değerine ulaşıldıktan sonra elde edilen katı ürün oda koşullarında kurutuldu.

Sentezlenen katı ürün içerisinde membran filtre bulunan kuvars cam tüpü kullanılarak 550°C'de 6 saat boyunca kalsine edildi (tüpün çapı-boyu; 1,5 cm -100cm). kalsinasyon işlemi cam tüpün tüp fırınında yatay konumda yerleştirilmesiyle yapılır. Kalsinasyon sırasında ısıtma oda sıcaklığından başlayarak 1°C/dak. ısıtma hızıyla 550°C'ye kadar sürdürüldü[13].

B. Direk-Hidrotermal Yöntemiyle SBA-15 Silika-Esaslı Malzemesinin Sentezi

SBA-15 gözenekli malzemelerin sentezinde kullanılan ana bileşenler aşağıda sıralanmıştır[13];

- Yüzeysel aktif madde; pluronic p123(Aldrich)
- Silika kaynağı; tetraethylorthosilicate(TEOS:Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- pH'ı ayarlamak için; HCl asit(Merck)

Sentez Aşamaları:

1. İlk olarak yüzeysel aktif madde çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözelti 4 saat boyunca 40°C'de karıştırıldı. Sentezde silika kaynağı olarak kullanılan tetraetilortosilikat (TEOS) çözeltiye TEOS/Pluronic p123 oranı "2" olacak şekilde eklenir ve 2 saat süresince karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava yerleştirilerek 48 saat boyunca 100°C'de etüvde bekletildi. Bu işlem sonucunda sentezlenen numune jel halini alır. Numuneyi jel halinden ayırmak için karışım deiyonize su ile yıkılarak filtreledi.

2. Yukarıdaki işlemler sonucunda elde edilen katı ürün 12 saat süresince 80°C'de kurutuldu.

3. Sentezlenen katı ürün, içerisinde membran filtre bulunan kuvars cam tüpü kullanılarak 540°C'de 5 saat boyunca kalsine edildi. Bu amaçla, 1,5 cm çapında 100cm boyundaki cam tüp yatay konumda tüp fırına yerleştirilir. Isıtma işlemi kuru hava akışı altında oda sıcaklığından başlatılarak 1°C /dk. ısıtma hızıyla belirlenen kalsinasyon sıcaklığına getirildi[13].

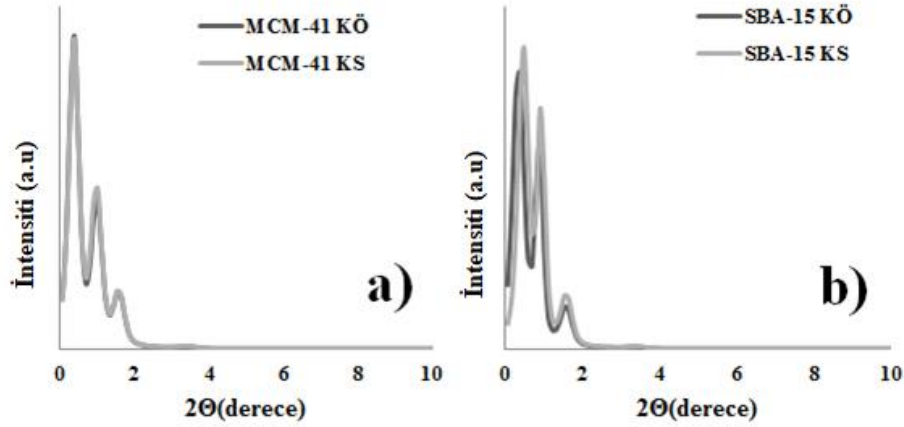
C. Sentezlenen Silika Esaslı Malzemelerle RR120 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu İncelenmesi

Gerçekleştirilen bu projenin son aşamasında, sentezleri tamamlanan MCM-41 ve SBA-15 maddelerinin, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi için adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyona kalsinasyon sıcaklığının etkisinin olup olmadığı, bu çalışma kapsamında parametrelerden birisi olarak incelenmiştir. Bu amaçla sentezlenen ve kalsinasyon işlemleri yapılan MCM-41 ve SBA15 maddelerinden 0.05'er gram alınarak, 25mL pH'ı ayarlanmış (asidik-nötral ve bazik pH'larda) 100 ppm RR120 boyarmaddesi içeren çözeltilerle 1 saat süreyle muamele edilmiştir. Daha sonra boya çözeltisi ve adsorbantı ayırmak için 4000 rpm'de (1 dakikada 4000 devir karıştırma hızında) 4 dakika süreyle santrifüjleme işlemi yapılmıştır. Santrifüjleme sonrasında adsorbandan ayrılan boyarmaddelerin derişimleri UV(Ultra visible) spektrofotometre kullanılarak 522nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçlarına göre kalsinasyon sonrası MCM-41 maddesinin ait sonuçların, kalsinasyon öncesi ve sonrası SBA-15 maddesine ait sonuçlardan çok daha iyi olduğu belirlenmiştir. Derişimin, sıcaklığın ve adsorbent miktarının RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimine etkisi, kalsinasyon sonrası MCM-41 silika esaslı malzemesiyle incelenmiştir. Ayrıca, MCM-41 silika esaslı malzemelerle RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi, belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

III. ANALİZ VE SONUÇLAR

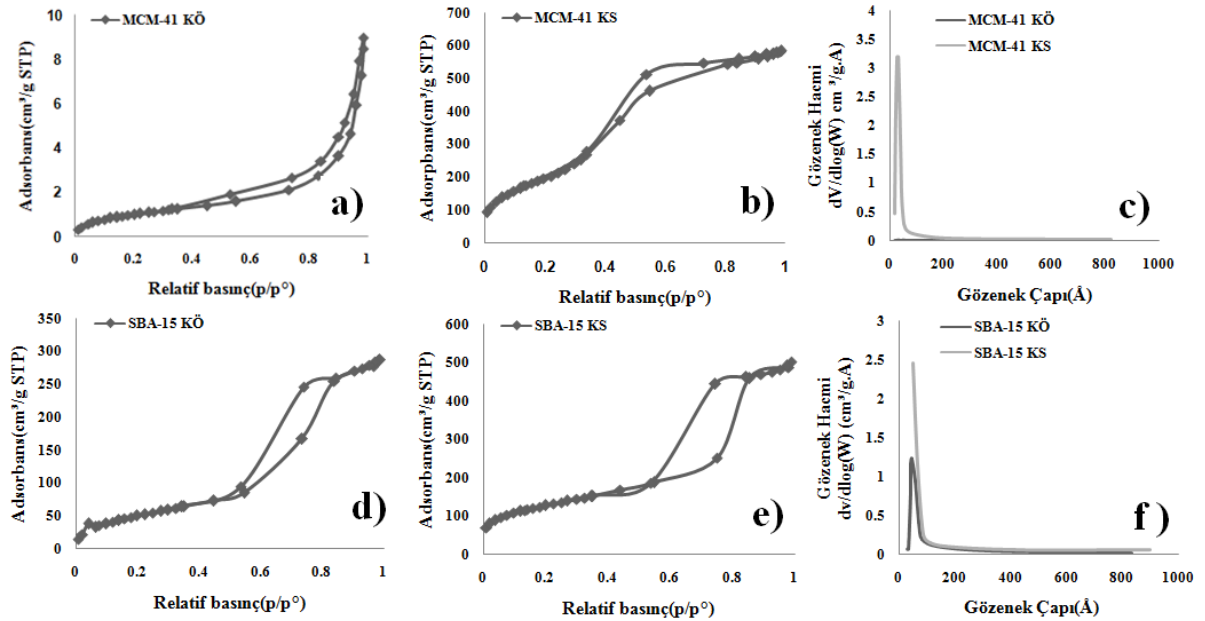
Bu çalışma kapsamında sentezlenen silika esaslı gözenekli malzemelerin kalsinasyon öncesi-sonrası fiziksel özellikleri XRD, SEM ve BET analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. MCM-41, SBA-15 kalsinasyon öncesi örneklerle silika esaslı malzemelerin (MCM-41 ve SBA-15) yüzeysel yükleri ZETA analiz yöntemiyle belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının silika esaslı gözenekli malzeme üzerindeki etkisi XRD, BET ve SEM analizleriyle incelenmiştir.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen silika esaslı malzemelerin moleküler faz yapılarını için kullanılan XRD analizleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki PANALYTICAL EMPYREAN HT-XRD cihazı ile $2\theta=0^{\circ}$ - 70° aralığında yapılmıştır. Sentezlenen silika esaslı gözenekli malzemelere ait geniş ve düşük açı XRD analiz sonuçları Şekil 3.1,2’de verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre, sentezlenen silika bazlı gözenekli malzemelerin sentezinde hidrotermal yönteminin başarıyla uygulandığı gözlenmiştir. Yani literatüre uygun olarak temel Bragg piklerinin elde edildiği belirlenmiştir[2,3].



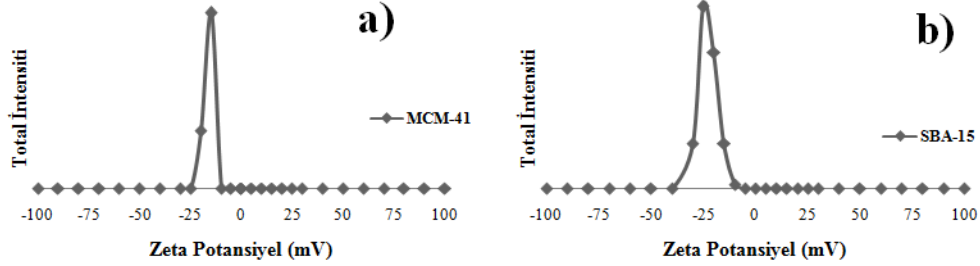
Şekil 3.1. (a)Kalsinasyon öncesi-sonrası(KÖ-KS) silika esaslı gözenekli MCM-41 ve SBA-15 malzemelerine ait XRD kırınım diyagramları(a) MCM-41 "Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 550°C, 6 s", (b) SBA-15 "Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 540°C, 5 s".

Çalışma kapsamında sentezlenen silika esaslı gözenekli malzemelerin(MCM-41, SBA-15) yüzey alanları, adsorpsiyon/desorpsiyon davranışları ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi için BET ve BJH metodları kullanılmış ve analizler Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan ASAP2020 Micromeritics cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir. Kalsinasyon öncesi MCM-41 ve SBA-15 gözenekli malzemelerine ait adsorpsiyon/desorpsiyon N_2 izoterm eğrileri Şekil 3.2’de verilmiştir. BET analiz sonuçlarına göre, kalsinasyon öncesi ve sonrasında "SBA-15" ve kalsinasyon sonrası "MCM-41" silika esaslı gözenekli destek malzemelerine ait izoterm eğrileri literatüre uygun olarak elde edildiği belirlenmiştir(IV. Tip, Şekil 3.2(d,e).



Şekil 3.2.Kalsinasyon öncesi - sonrası silika esaslı gözenekli MCM-41, SBA-15 malzemelerine ait N_2 (MCM-41 (a, b)), (SBA-15 (d, e))ve karşılaştırmalı BJH desorpsiyon gözenek hacim dağılımı (MCM-41 (c)), (SBA-15 (f)).

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında sentezlenen silika esaslı MCM-41, SBA-15 gözenekli malzemelerin yüzey yükleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan MALVERN NANO-ZS cihazıyla gerçekleştirilmiştir. MCM-41 ve SBA-15 malzemelerine ait ZETA analiz sonuçları Şekil 3.3'de verilmiştir. Silika esaslı malzemelere ait yüzey yükleri sırasıyla -16,9, -21,8 ve mV olarak belirlenmiştir.



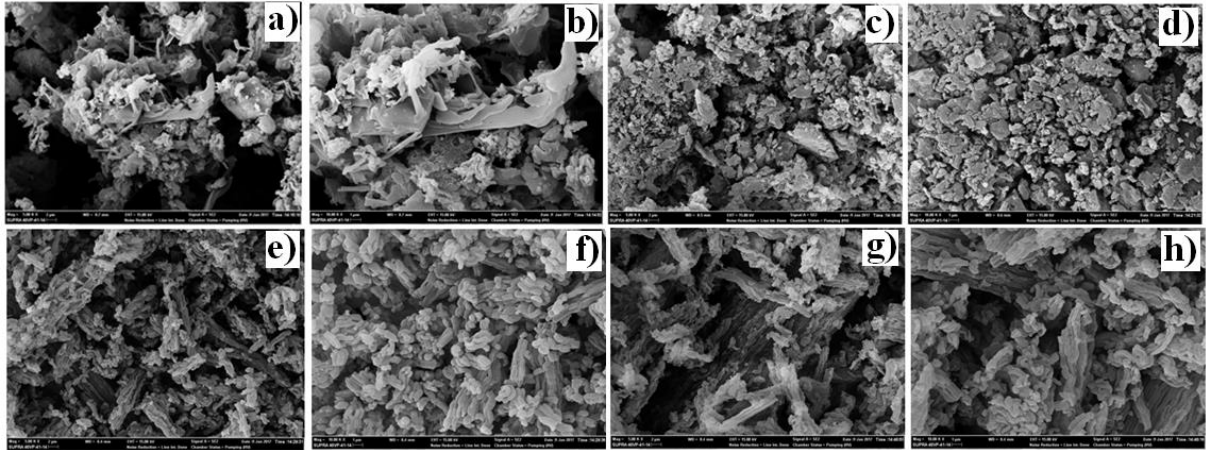
Şekil 3.3. Kalsinasyon öncesi MCM-41(a) ve SBA-15(b) malzemelerine ait ZETA analizleri

Tablo 3.1. Sentezlenen silika esaslı gözenekli malzemelerin yapısal ve fiziksel özellikleri.

Malzeme	BET yüzey alanı	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Gözenek çapı
MCM-41	3.54	0.014	16190.1
MCM-41*	732.67	0.94	77.8
SBA-15	179.7	0.4389	317.97
SBA-15*	440.85	0.747	136.1

* Kalsinasyon sonrası

Sentezlenen silika esaslı MCM-41, SBA-15 malzemelerinin kalsinasyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 3.4'de verilmiştir. Elde edilen SEM analizi sonuçlarına göre, MCM-41[13] ve SBA-15(hekzagonal yapıya sahip oldukları)[2] malzemelerine ait yapısal özelliklerin literatüre uygun olarak elde edildiği gözlenmiştir. Kalsinasyon sonrasında silika esaslı malzemelerin yapılarında önemli değişimler gözlenmemiştir(Şekil 3.4).



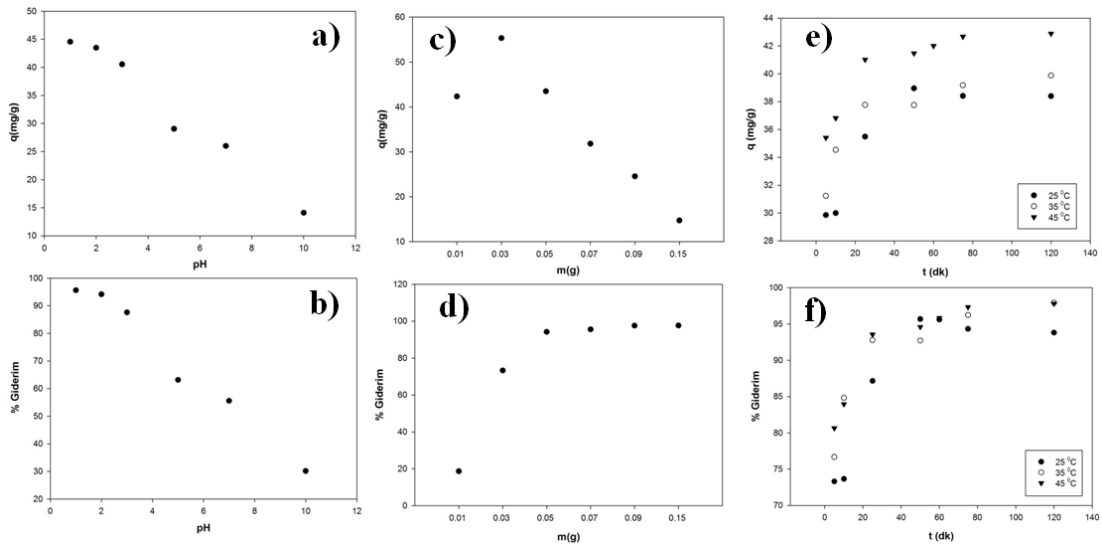
Şekil 3.4. Kalsinasyon öncesi-sonrası MCM-41, SBA-15 malzemelerine ait SEM görüntüleri(MCM-41 kalsinasyon öncesi (a,b):5-10 kx, kalsinasyon sonrası (c,d):5-10 kx), (SBA-15 kalsinasyon öncesi (e,f):5-10 kx, kalsinasyon sonrası (g,h):5-10 kx).

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen karakterizasyon işlemleriyle kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası sentezlenen silika esaslı gözenekli malzemelerin fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. XRD sonuçlarına göre kalsinasyon işleminin katalizörlerin sahip olduğu faz yapılarındaki değişimler sınırlı olmasına

rağmen BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinde büyük değişimler gözlenmiştir (Tablo 3.1). Özellikle MCM-41 maddesi SBA-15 maddesine göre yüzey alanı ve gözenek hacim değerindeki artışın çok daha fazla olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen silika esaslı malzemelerin kalsinasyon öncesi yüzey alanları ve gözenek hacim değerleri sırasıyla: MCM-41, SBA-15; 3.5447 m²/g, 0.01403 cm³/g- 179.6372 m²/g, 0.448458 cm³/g olarak elde edilmiştir. Kalsinasyon sonrası ise bu değerler, 732.6629 m²/g, 0.942611 cm³/g- 438.9320 m²/g, 0.746753 cm³/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen malzemelerin mezogözenekli yapıya sahip oldukları hem SEM hem de XRD ve BET analiz sonuçlarıyla desteklenmiştir.

Sentezleri gerçekleştirilen MCM-41 ve SBA-15 silika esaslı malzemelerle, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderim işlemleri, kalsinasyon öncesi ve sonrası MCM-41 ve SBA-15 malzemeleri üzerinde yapılmıştır. Deneysel çalışmalar, kütlece 0.05 gram adsorbent, 25mL (pH'ı ayarlanmış, asidik-nötral ve bazik pH'larda) 100 ppm RR120 boyarmaddesi içeren çözelti varlığında 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen karışımdan boya çözeltisi ve adsorban, 4000 rpm'de 4 dakika süreyle santrifüj yöntemiyle birbirlerinden ayırma işlemi yapılmıştır. Santrifüj işlemi sonrasında adsorbandan ayrılan boyarmaddelerin derişimleri, UV spektrofotometre cihazı kullanılarak 522nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Sentezlenen malzemelerle, kalsinasyon öncesi-sonrası ve farklı pH değerlerinde (pH: 1, 7.14, 10) gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 3.2'de verilmiştir. Tablo 3.2'deki sonuçlara göre, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden gideriminin de, MCM-41 maddesinin daha etkili bir adsorban olabileceği öngörülmüştür. Analiz sonuçları, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi, sentez sonrası kalsinasyon işleminin önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, kalsinasyon işlemi sonrasında her iki maddenin de adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum, kalsinasyon sonrası artan yüzey alanı ve gözenek hacmindeki değişimle ilişkilendirilmektedir. Dahası, MCM-41'in RR120 boyarmaddesinin gideriminin de, SBA-15'den çok daha etkili bir adsorban olabileceği görülmüştür. Yani, RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonla gideriminin işleminde kalsinasyon sonrası MCM-41 malzemesinin SBA-15 malzemesinden daha etkili bir adsorban olduğu belirlenmiştir. MCM-41 maddesi için optimizasyon işlemleri yapılarak sonraki deneyler MCM-41 malzemesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, RR120 boyarmaddesinin 1000 ppm'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözeltisinden hazırlanan 100ppm RR120 boyarmaddesi içeren çözeltilerle optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

RR120 boyarmaddesinin MCM-41 destek maddesiyle giderimin için ilk olarak pH optimizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla pH'ı 1,2,3,5,7 ve 10 'a ayarlanmış, 25 mL RR120 boyarmaddesinin çözeltileri 50mL'lik beherlere konulmuş ve 0.05'er gram MCM-41 maddesiyle 1 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra adsorban ve boya çözeltileri 4000 rpm'de 4 dakika boyunca santrifüj işlemiyle birbirlerinden ayrılmış ve adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimleri 522nm'de UV spektrofotometre kullanılarak tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5'te verilmiştir.

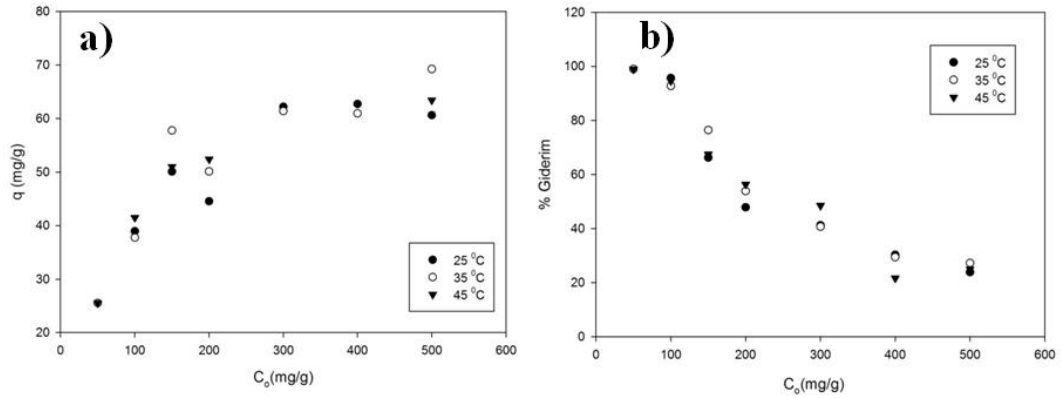


Şekil 3.5. (a) RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyon kapasitesinin pH'a bağlı değişimi, (b) RR120 boyarmaddesinin pH'a bağlı % giderimi, (c) Adsorpsiyon kapasitesinin adsorban miktarına bağlı değişimi, (d) RR120 boyarmaddesinin adsorban miktarına bağlı % giderimi, (e) Adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisinin sıcaklıkla değişimi, (f) Temas süresi etkisinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyona etkisini belirlemek için deneyler, önce optimizasyonu yapılan uygun çözelti pH'ında, adsorban miktarında ve optimum temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi de temas süresinde olduğu gibi yine üç farklı sıcaklık da (25, 35 ve 45 °C'de) yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi başlangıç boyarmadde derişimine bağlı olarak bir miktar artış göstermiştir. Ancak, belirli bir boyarmadde derişimden sonra adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla değişmediği ve adsorpsiyonun dengeye geldiği gözlenmiştir. Bu sonuçların yanında sıcaklık değişiminin de adsorpsiyon kapasitesi üzerinde çok büyük etkiye neden olmadığı belirlenmiştir(Şekil 3.6).

Tablo 3.2. MCM-41 ve SBA-15'in RR120 adsorpsiyonunda pH ve kalsinasyon etkisi

	Kalsinasyon Öncesi		Kalsinasyon Sonrası		
	pH=1		pH=1		
	q(mg/g)	%	q(mg/g)	%	
MCM-41	16.6	35.49	45.05	96.31	
SBA-15	7.96	17.01	15.77	33.72	
		pH=7.14		pH=7.14	
	q(mg/g)	%	q(mg/g)	%	
MCM-41	0	0	26.00	55.58	
SBA-15	0	0	0	0	
		pH=10		pH=10	
	q(mg/g)	%	q(mg/g)	%	
MCM-41	0	0	14.10	30.14	
SBA-15	0	0	0	0	



Şekil 3.6. (a) Adsorpsiyon kapasitesinde başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi, **(b)** Başlangıç boyarmadde derişimi etkisi.

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında MCM-41 adsorbanıylaRR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden giderimi için deneyler; 100 ppm RR120, pH=2, 25 mL boya çözeltisi, 0.05g adsorban varlığında ve 50dk. boyunca gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre en iyi sonuç kalsinasyon sonrası MCM-41 malzemesinin RR120 boyarmaddesinin giderimi %94.73 olarak elde edilmiştir(q(mg/g)=47.36).

Elde edilen deneysel çalışmalar sonucunda, sentezlenen silika esaslı malzemelerden MCM-41 maddesinin diğer maddelere göre çok daha iyi sonuçlar elde ettiği belirlenmiştir. Sonuç olarak MCM-41 silika esaslı adsorbanın atıksulardan RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için etkili ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabilirliği öngörülmektedir.

IV. TARTIŞMA VE YORUM

Günümüzde bilim insanlarının ilgisi " endüstride kullanılacak malzemelerin", termal dayanıma ve gerçekleştirilen işlemler sonrası geri kazanımları ve hatta tekrar kullanımları kolay olan malzemelerin elde edilmesine yönelmektedir. Bu amaçla, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden giderimi için adsorban olarak kullanılacak silika bazlı MCM-41 ve SBA-15 malzemelerin sentezi, direk hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen bu çalışmada, sentezlenen silika esaslı malzemelerin (kalsinasyon öncesi ve sonrası MCM-41 ve SBA15) fiziksel özellikleri "RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderim işlemleri öncesi " XRD, BET, SEM, ve ZETA analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Silika esaslı mezogözenekli malzemeler üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon işlemlerinin sonuçlarına göre, kalsinasyon işleminin malzemelerin yüzey alanları, gözenek boyut dağılımları ve gözenek hacim değişimlerinde çok önemli etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Kalsinasyon öncesi ve sonrası BET analiz sonuçları, (Tablo 3.1). Kalsinasyon öncesi ve sonrası sentezlenen maddelere ait BET yüzey alanı ve gözenek hacim değerleri sırasıyla, 3.54 m²/g, 732.66 m²/g, 0.014cm³/g, 0.94cm³/g(MCM-41), 179.6 m²/g, 438.85 m²/g, 0.448cm³/g, 0.747cm³/g(SBA-15) olarak edilmiştir.

Yapılan bu çalışmanın ikinci aşamasında, MCM-41 ve SBA-15 silika esaslı malzemelerle, RR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderim işlemleri, kalsinasyon öncesi ve sonrası MCM-41 ve SBA-15 malzemeleri üzerinde yapılmıştır. RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonla giderimin de kalsinasyon sonrası MCM-41 malzemesinin SBA-15 malzemesinden daha etkili bir adsorban olduğu belirlenmiştir. MCM-41 maddesi için optimizasyon işlemleri yapılarak sonraki deneyler MCM-41 malzemesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, pH optimizasyon deneyleri yapılmış, pH: 1, 2 değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerlerinin maksimum olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesine, boya ile adsorbanın temas süresi ve başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri belirlemek için deneyler pH:2 değerinde gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre 50. dakika sonrası adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla değişmediği, boyarmadde miktarına bağlı olarak bir miktar artışın gözlenmesine rağmen belirli bir boyarmadde miktarı sonrasında değişmeyerek dengeye geldiği belirlenmiştir. Ayrıca, deney sıcaklıklarının (özellikle 25,35 ve 45°C) adsorpsiyon kapasitesi üzerinde çok büyük etkiye sahip olmadığı gözlenmiştir.

Gerçekleştirilen bu çalışmanın son aşamasında MCM-41 adsorbanı, SBA-15 adsorbanıylaRR120 boyarmaddesinin sulu çözeltilerinden giderimi kıyaslanmıştır. Deney sonuçlarına göre sentezlenen MCM-41 malzemesinin çok daha fazla etkili olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak, MCM-41 silika esaslı mezogözenekli maddesinin SBA-15 malzemesine göre çok daha iyi sonuçlara sahip olduğu gözlenmiştir. MCM-41 silika esaslı adsorbanın atık sulardan RR120 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için etkili ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabilceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

Mali desteklerinden dolayı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi BAP'a teşekkür ederiz. Proje Numarası: 2016-01-BŞEÜ.03-06.

KAYNAKLAR

- [1] Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., (2003)“ Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts”, *CatalysisToday*, 77,299-314.
- [2] Şimşek, V., Değirmenci, L., Mürtezoğlu, K. (2015),”Synthesis of silicotungstic acid SBA-15 catalyst for selective monoglyceride production”. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 17-11.
- [3] Şimşek, V., Mürtezoğlu, K. (2019), "Investigation of Lauric Acid Conversion with the STA Incorporated Heterogeneous Catalysts in the Liquid Phase Reaction". *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 6(1),91-103.
- [4] Kocaer, F., O., Alkan, U, (2002)., “Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri” *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 47-55.
- [5] Burcu UÇAR, (2007)Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı *Yüksek Lisans Tezi*.
- [6] Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A., B., Duman-Cansaran, D., Aras, S., (2012) “Biosorption, adsorption, phytoremediation methods and applications” *TurkHij Den BiyolDerg*: 69(4): 235 – 253.
- [7] Kipling, I. I. (1965),Adsorption from solutions of Non – *Electdytes*, *Academic Pres*, N. Y., London.
- [8] Gülbahar Akkaya,(2012), Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*.
- [9] Başer İ, İnancı YB .(1991), Boyarmadde Kimyası. *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil EğitimiBölümü Yayını*, İstanbul.

- [10] Mass, R., Chaudhari, S. (2005) Adsorption and biological decolorization of azo dye Reactive Red-2 in semi continuous anaerobic reactors. *Process Biochem.* 40, 699–705.
- [11] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r0378?lang=en®ion=TR>
(Ziyaret Tarihi:17/10/2017).
- [12] Zhao, O., Zhou, X., Li, Y., Li, M., Jiang, T., Yin, H., Li, C. (2009), Effect of the thermal and hydrothermal treatment on textural properties of Zr-MCM-41 mesoporous molecular sieve. *Applied Surface Science*, 255, 6397-6403.
- [13] Şimşek, V. (2015), 'Asidik katalizör sentezi, karakterizasyonu, katalitik aktivitesinin gliserol esterleşme reaksiyonunda incelenmesi'. *Doktora Tezi*. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [14] Güçbilmez, Y. (2005), Vanadium and molybdenium incorporated MCM-41 catalysis for selective oxidation. *Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 27-33.
- [15] Sener, C., Dogu, T., Dogu, G. (2006), Effects of synthesis conditions on the structure of Pd incorporated MCM-41 type mesoporous nano composite catalytic materials with high Pd/Si ratios. *Microporous and mesoporous materials*, 94, 89–98.

Araştırma Makalesi / Research Article

Yeşil Mercimek (*Lens culinaris* Medik.) Çeşitlerinde Farklı Priming Uygulamalarının Çimlenme ve Fide Gelişimi Üzerine Etkileri

Effects of Different Priming Techniques on Germination and Seedling Growth of Green Lentil (*Lens culinaris* Medik.) Cultivars

Özge Doğanay Erbaş Köse^{1*}, Yusuf Murat Kardeş¹, Murat Karaer², Zeki Mut¹

Geliş / Received: 21/08/2019

Reviz / Revised: 06/09/2019

Kabul / Accepted: 08/09/2019

Öz- Mercimek insan gıdası ve hayvan yemi olarak kullanılan ve toprak verimliliğini arttıran çok önemli bir yemeklik tane baklagil bitkisidir. Kurak bölgelerde mercimeğin çimlenme ve fide gelişimi verimi etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Mercimek tarımında yüksek verim için bölgeye uygun yüksek verimli çeşitlerin seçiminin yanında, yetiştirme tekniklerinin de iyileştirilmesi diğer önemli bir yöntemdir. Son yıllarda üzerinde durulan konulardan birisi ekim öncesi tohum uygulamaları (priming) dir. Yeşil mercimek çeşitlerinde farklı priming uygulamalarının çimlenme özellikleri ile fide gelişimi üzerine etkisinin araştırıldığı bu çalışma; kontrollü bitki büyütme odasında iki kışık (Ankara Yeşili ve Ceren), bir yazlık (Sultan) ve bir yerel olmak üzere 4 yeşil mercimek genotipi ile 2019 yılında yürütülmüştür. Araştırmada kullanılan çeşitlerin tohumları ekimden önce; priming uygulamaları, saf su, gibberellik asit (50 ve 100 ppm), hümitik asit (2000 ve 4000 ppm) ile muamele edilmiştir.

Sonuç olarak, mercimek çeşitlerinin tohumlarına farklı ön uygulamalar yapılarak yürütülen çalışmada uygulanan bütün ön uygulamaların kontrole göre çimlenme oranını arttırdığı belirlenmiştir. Gibberellik asit dozlarının sürgün uzunluğu, hümitik asit dozlarının ise kök uzunluğu artışında daha etkili olduğu belirlenmiştir. Priming uygulamalarının incelenen çimlenme ve fide özelliklerine genellikle olumlu etki ettiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mercimek, Genotip, Priming, Çimlenme, Fide

Abstract- Lentil is a very important edible legume plant used for human food and animal feed. Germination and seedling development of lentils in arid regions is one of the most important factors determining yield. In lentil farming, besides the selection of yielding cultivars suitable for that region, improvement of agricultural practices and methods are highly effective for high yield. One of these practices is the pre-sowing seed applications (priming) which have been focused on in recent years.

This study was conducted to investigate the effect of different priming treatments on germination characteristics and seedling growth of green lentil varieties. The study was carried out in 2019 in a controlled plant growing room with 4 green lentil genotypes: two winter cultivars (Ankara Yeşili and Ceren), one spring cultivar (Sultan) and one local genotype. Seeds were primed with control, pure water, gibberellic acid 50 ppm, gibberellic acid 100 ppm, humic acid 2000 ppm and humic acid 4000 ppm before planting. As a result, it was determined that all pretreatments applied to the lentil cultivars increased germination rate compared to control. It was determined that gibberellic acid doses were more effective on shoot length and humic acid doses were more effective on root length. Priming applications generally had a positive effect on the germination criteria examined.

Keywords: Lentil, Genotype, Priming, Germination, Seedling

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: ozgedoganay.erbasm@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-0429-3325>)

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik

¹İletişim: yusufmurat.kardes@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7144-9612>)

¹İletişim: zeki.mut@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-1465-3630>)

²İletişim: murat.karaer@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-1920-181X>)

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Bilecik

I. GİRİŞ

Dünya’da mercimek 6.6 milyon ha alanda ekilmekte ve bu alandan 7.6 milyon ton ürün elde edilmektedir. Türkiye’de ise mercimek 277 bin ha alanda ekilmekte olup, bu alandan 353 bin ton ürün alınmaktadır [1, 2]. Türkiye’de toplam mercimek üretiminin sadece % 12.1’lik (43 bin ton) kısmını yeşil mercimek oluşturmaktadır. Mercimek (*Lens culinaris* Medik.) sulanmadan yetiştirilebilen ve kuraklığa dayanıklı önemli yemeklik baklagillerden biridir [3]. Mercimek, yağışın sadece düşük olduğu değil aynı zamanda değişken olduğu Türkiye’nin İç Anadolu bölgesi ve geçit bölgelerinde de yetişen önemli bir baklagildir. Mercimek tarımının yapıldığı alanlardaki topraklarda kaymak tabakasının oluşması, suyun sınırlı olması, toprak organik maddesinin düşük olması ve tuzluluk gibi önemli abiyotik stresler tek tek veya birlikte çimlenmeyi olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Kurak ve yarı kurak bölgelerde, çimlenme için gereken su kısıtlı olduğundan, başarılı bir yetiştiricilik için çimlenme kabiliyeti yüksek, hızlı ve homojen çimlenebilen tohumlar gerekmektedir [4, 5]. Çimlenme ve fide gelişimi bitki yaşam döngüsünün kritik safhalarındandır [6]. Özellikle olumsuz çevresel koşullar altında verimi arttırmak için farklı teknikler kullanılabilir. Sağlıklı fide oluşumu ve verimi arttıracak basit tekniklerden biri de tohum ön uygulamaları (priming) dir [7, 8]. Priming, kökçük çıkışı hariç metabolizmayı başlatacak kadar bir dizi kimyasal olayların gerçekleşmesi için tohumun kimyasal bir bileşikle, herhangi bir enerji formuyla veya ıslatma, kurutma gibi işlemler ile muamele edilmesi işlemidir [9-11]. Priming ile tohum kabuğu yüzeyinin daha geçirgen hale gelmesi sağlanmaktadır [12, 13]. Yapılan çalışmalarda çimlenme oranının artırılması, üniform büyüme ve güçlü fide gelişiminin ön uygulamalarla sağlanarak, tohumun tarla performansını arttırabileceği bildirilmiştir [14-16]. Ön uygulama işleminin en basit tekniklerinden biri DNA ve RNA sentezini, alfa amilaz aktivitelerini ve daha iyi embriyo büyümesini sağlayan su ile ön uygulama (hidro-priming) işlemidir [17].

Yeşil mercimek’in yabancı otlara rekabetinin zayıf olması, hastalıklara hassas olması, sertifikalı tohumluk bulunamaması veya kullanımının yaygın olmaması, çıkışın az olması yetiştiriciliğinin azalmasının temel nedenlerindedir [18]. Çalışmada kullandığımız, gibberellik asit, bitki büyüme ve gelişmesinde, dormansinin ortadan kaldırılmasında, çimlenmenin kontrolü ve uyarılmasında etkili olan önemli bir bitki hormonudur [19]. Hümkik asit ise bitki fizyolojisi, bitki gelişimi ve beslenmesi üzerine olumlu ve tuzluluğa dayanımı arttıran organik bir maddedir [20, 21]. Bu çalışmada, dört farklı yeşil mercimek çeşidine beş farklı ön uygulamanın (saf su, Gibberelik asit (50 ve 100 ppm), Hümkik asit (2000 ve 4000 ppm)) çimlenme ve fide gelişimi üzerine etkileri incelenmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

Bu çalışma, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan iklimlendirme odasında yürütülmüştür. Çalışmada aynı yıl üretilen ve aynı depolarda saklanan iki kışlık (Ankara Yeşili ve Ceren), bir yazlık (Sultan) ve bir yerel olmak üzere 4 yeşil mercimek genotipi kullanılmıştır. Tohumlar % 5’lik Sodyum hipoklorit çözeltisi ile 30 dakika yüzey sterilizasyonuna tabi tutulmuş ve ardından saf suyla birkaç defa yıkanmıştır. Ön uygulama (priming) olarak; saf su, gibberellik acid (GA), hümkik asit (HA) kullanılmıştır. Denemede kullanılmak üzere kontrol ile birlikte saf su, GA₁ (50 ppm), GA₂ (100 ppm), HA₁ (2000 ppm), HA₂ (4000 ppm) dozları hazırlanmış ve tohumlar 24 saat bu sıvılarda bekletilmiştir. Daha sonra saf su ile üç kez yıkanmış tohumlar oda sıcaklığında 24 saat havlu kağıtlar üzerinde kurutulmuştur. Kurutulmuş tohumlardan her çeşit için uygulanan işlemlerden ayrı ayrı 30 tohum sayılmış ve bu tohumlar iki filtre kağıdının üzerine plastik büyüme kaplarına yerleştirilmişlerdir. Her kaba 15 ml saf su ilave edilmiştir. Buharlaşmayı önlemek için kaplar kilitli torbalar içerisine yerleştirilmiştir [22]. Hazırlanan uygulamalar kontrollü şartlarda 20 °C oda sıcaklığında karanlık ortamda faktöriyel düzenlemede tesadüf parselleri deneme desenine göre 4 tekrarlı olarak kurulmuştur. Çimlenme kriteri olarak 2 mm’lik kökçük çıkışı kabul edilmiş ve 10 gün boyunca sayımlara devam edilmiştir. Onuncu günün sonunda çimlenme yüzdesi, sürgün uzunluğu, kök uzunluğu, sürgün yaş ve kuru ağırlığı, kök yaş ve kuru ağırlığı belirlenmiştir [19]. Elde edilen veriler MSTAT-C paket programı kullanılarak analiz edilmiştir, farklılık gruplandırılması Duncan testine göre yapılmıştır.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada incelenen bütün özellikler için; çeşit, doz ve çeşit × doz interaksyonları istatistiki olarak önemli bulunmuş ve işlemlere ait gruplandırılmalar ve ortalama değerler Tablo 1 ve Tablo 2’de verilmiştir.

Çeşitler arasında en yüksek çimlenme oranı % 88.09 ile Ceren çeşidinden, en düşük çimlenme oranı ise % 77.16 ile yerel genotipten elde edilmiştir. Uygulanan dozlara göre çimlenme oranı % 72.52 (Kontrol) ile 89.35 (HA₂) arasında değişmiştir. Çimlenme yüzdesi en yüksek HA₂’den elde edilmiş ve bunu sırasıyla saf su

(% 85.08), HA₁ (% 83.72), GA₂ (% 80.80), GA₁ (% 79.45) ve kontrol (% 72.52) dozları takip etmiştir (Tablo 1, Şekil 1). Priming uygulaması çimlenme oranını kontrole göre HA₂ uygulamasında % 23.2, saf su uygulamasında % 17.3 oranında arttırmıştır. Çeşit × doz interaksyonunda çimlenme oranı en düşük % 67.33 ile Sultan çeşidinin Kontrol uygulamasında, en yüksek % 93.80 ile Ceren çeşidinin HA₂ uygulamasında elde edilmiştir (Tablo 2). Ön uygulama yapılan bütün tohumlar kontrole göre daha yüksek çimlenme oranına sahip olmuştur. Yapılan çalışmalarda hümitik asit'in bitki fizyolojisi, bitki gelişimi ve beslenmesi üzerine olumlu etkileri olduğu [20, 23] ve tuzluluğa dayanımı arttırdığı belirlenmiştir [5, 21, 24]. Türkmen ve ark [25]'nin domates bitkisinde hümitik asit uygulamasının çimlenme üzerine olumlu etki gösterdiğini, Westwood [26] gibberellik asitlerin tohumlarda dormansiyi kırarak çimlenmeyi arttırdığını, Yamaguchi ve Kamiya [29] gibberellinlerin enzimleri etkileyerek çimlenmeyi arttırdığını, Çokkızgın [22] ise üç bezelye çeşidinde yaptığı çalışmada hidro priming uygulamasının çimlenmeyi arttırdığını bildirmiştir. Yemelik tane baklagillerde çıkış oranının düşük olması verimin azalmasına neden olan temel faktörlerdendir [18]. Ön uygulamaların çimlenmeyi başlatacak dereceye kadar (kökçük çıkışı hariç) tohumun içine su alınımını sağladığından [12, 28] çimlenme oranını arttırdığı ve daha güçlü fideler elde edildiği [11] bildirilmiştir.

Ele alınan çeşitler arasında Ceren 5.13 cm ile en yüksek sürgün uzunluğuna sahip olmuştur. Farklı uygulamalarda elde edilen sürgün uzunluğuna ilişkin ortalamalar incelendiğinde ise kontrol uygulamasında 3.75 cm olan sürgün uzunluğunun GA₂ uygulamasında 5.40 cm'e yükseldiği belirlenmiştir (Tablo 1). Çeşit × doz interaksyonuna göre en uzun sürgün uzunluğuna 6.49 cm ile Ceren çeşidinin GA₂ dozundan elde edilmiş ve bu interaksyonla 5.99 ile Ceren çeşidinin GA₁ uygulaması aynı istatistiki grupta yer almıştır (Tablo 2). Hümitik maddelerin çimlenme sürecinde sürgün büyümesini arttırdığı [5, 29] gibberellinlerin ise hücre büyüme ve bölünmelerini arttırarak boy ve boğum aralarının dolayısıyla sürgünlerin uzun olmasına neden olduğu [30] bildirilmiştir.

Çeşitler ve priming uygulamaları kök uzunluğunu önemli derece etkilemiştir. Kök uzunluğu bakımından çeşitler arasında istatistiki olarak önemli fark belirlenmiş ve 5.10 cm ile en yüksek Sultan çeşidinde en düşük ise 3.73 cm ile yerel mercimek çeşidinde ölçülmüştür. Uygulamalar arasında da kök uzunluğu bakımından istatistiki olarak önemli fark belirlenmiş olup, sırasıyla HA₂ (5.17 cm), HA₁ (4.92 cm), GA₂ (4.77 cm), GA₁ (4.33 cm), saf su (4.07 cm) ve kontrol (3.27 cm) uygulamalarından elde edilmiştir. Kök uzunluğu bakımından yapılan bütün uygulamalar kontrole göre daha yüksek değerler göstermiştir (Tablo 1, Şekil 1). Çeşitlerin değişen uygulamalardaki durumları incelendiğinde en kısa kök uzunluğu 2.47 cm ile yerel genotipten Kontrol uygulamasında, en uzun 6.05 cm ile Sultan çeşidinden HA₂ uygulamasında elde edilmiştir (Tablo 2). Yapılan çalışmalarda kök uzamasına ön uygulamalardan hümitik maddelerin [5] ve gibberellinlerin [30- 32] olumlu etki ettiği bildirmiştir. Birçok araştırmacı tohum ön uygulamaların uygulanınan yöntemine göre kök uzunluğuna farklı derecede olmak üzere çoğunlukla olumlu etki gösterdiğini bildirmişlerdir [33-36].

Tablo 1. Çalışmada kullanılan mercimek çeşitleri ve dozlara ait ortalama çimlenme oranı, sürgün ve fide özellikleri*

	Çimlenme Oranı (%)	Sürgün Uzunluğu (cm)	Kök Uzunluğu (cm)	Sürgün (mg bitki ⁻¹)		Kök (mg bitki ⁻¹)	
				Yaş Ağırlık	Kuru Ağırlık	Yaş Ağırlık	Kuru Ağırlık
Çeşitler							
Ankara Yeşili	79.33 c	3.61 c	4.64 b	40.97 bc	3.27 b	33.63 b	2.79 b
Ceren	88.09 a	5.13 a	4.21 c	39.89 b	3.39 b	35.85 b	2.99 a
Sultan	82.70 b	4.43 b	5.10 a	49.51 a	4.38 a	43.51 a	3.00 a
Yerel	77.16 d	4.33 b	3.73 d	35.18 c	3.38 b	31.07 c	2.81 b
Dozlar							
Kontrol	72.52 d	3.75 d	3.27 d	42.50 bc	2.90 c	37.05 b	2.37 c
Saf su	85.08 b	3.77 d	4.07 c	46.85 a	3.82 ab	43.22 a	3.65 a
GA ₁	79.45 c	4.90 b	4.33 c	34.45 c	3.46 bc	31.79 d	2.52 bc
GA ₂	80.80 c	5.40 a	4.77 b	36.75 c	3.78 b	31.79 d	2.78 b
HA ₁	83.72 b	4.33 c	4.92 ab	42.17 bc	3.75 b	33.85 c	2.70 bc
HA ₂	89.35 a	4.11 c	5.17 a	45.58 ab	3.92 a	38.39 b	3.35 a

GA₁: 50 ppm, GA₂: 100 ppm, HA₁: 2000 ppm, HA₂: 4000 ppm, * Her sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında 0.01 önem düzeyine göre fark yoktur.

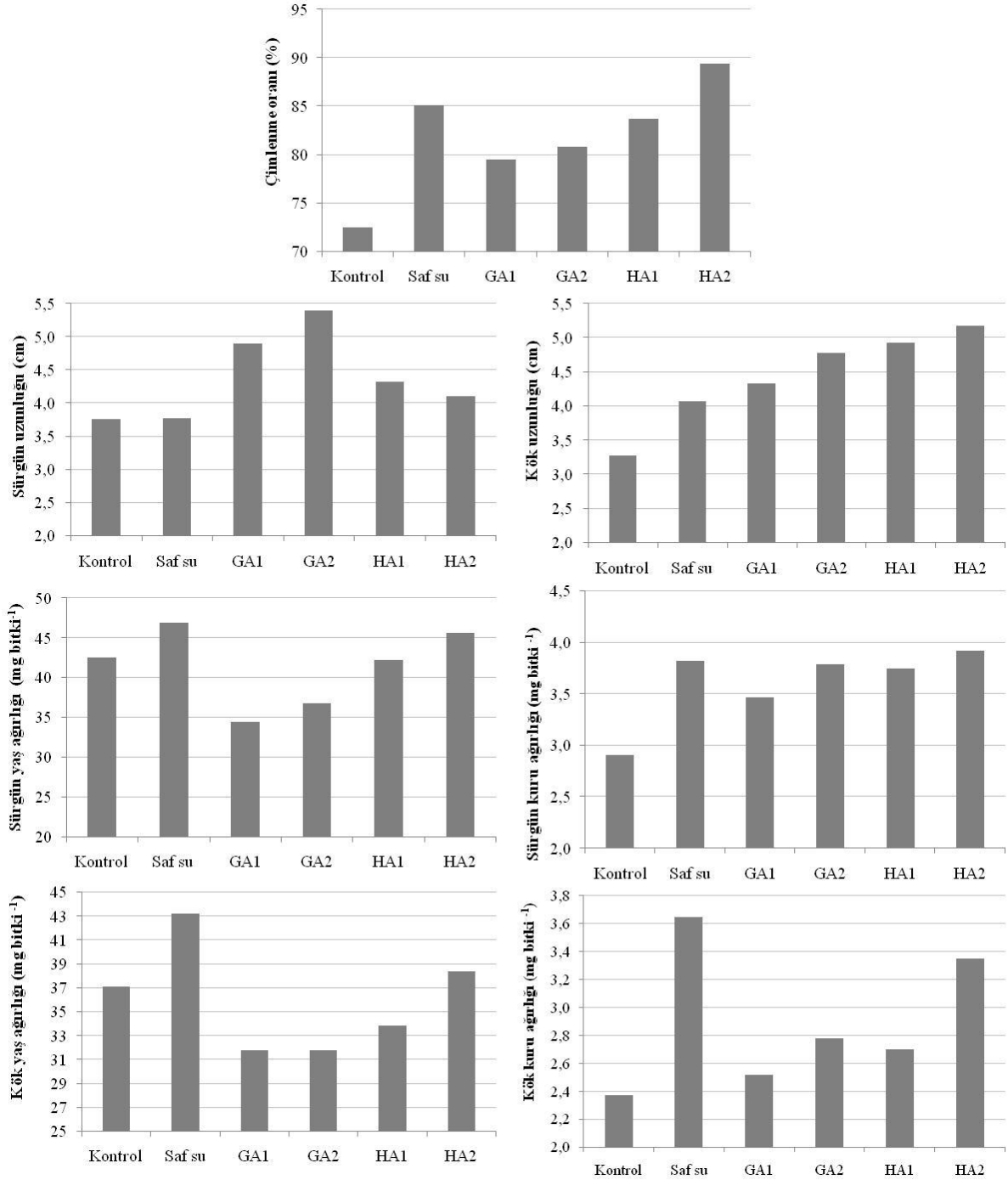
Çeşitler arasında en fazla yaş ve kuru sürgün ağırlığı (sırasıyla 49.51 ve 4.38 mg bitki⁻¹) Sultan çeşidinden elde edilmiştir. Uygulanan dozlar arasında en fazla yaş sürgün ağırlığı 46.85 mg bitki⁻¹ ile Saf su uygulamasından elde edilmiş, HA₂ dozu (45.58 mg bitki⁻¹) saf su uygulaması ile aynı istatistiki grupta yer almıştır. En fazla kuru sürgün ağırlığı ise HA₂ (3.92 mg bitki⁻¹) ve saf su (3.82 mg bitki⁻¹) uygulamasından elde edilmiştir (Tablo 1, Şekil 1). Çeşit × doz interaksyonu incelendiğinde yaş sürgün ağırlığı en az 25.95 mg bitki⁻¹ ile Yerel genotipin GA₁ uygulamasından, en fazla ise 57.60 mg bitki⁻¹ ile Sultan çeşidinin saf su uygulamasından elde edilmiştir. Kuru Sürgün ağırlığı en az 2.58 mg bitki⁻¹ ile Ceren çeşidinin kontrol uygulamasında, en fazla 5.39 mg bitki⁻¹ ile Sultan çeşidinin saf su uygulamasında elde edilmiştir (Tablo 2). Farklı bitkilerde yapılan çalışmalarda ön uygulamaların yaş ve kuru sürgün ağırlığını kontrole göre arttırdığı bildirilmiştir [19, 31, 32, 37-39].

Çalışmada kullanılan çeşitler arasında en fazla kök yaş ve kuru ağırlığına (sırasıyla 43.51 ve 3.00 mg bitki⁻¹) Sultan çeşidi sahip olmuştur. Ele alınan dozlar arasında en fazla kök yaş ve kuru ağırlığı sırasıyla 43.22 ve 3.65 mg bitki⁻¹ ile saf su uygulamasında elde edilmiştir (Tablo 1, Şekil 1). Çeşitlerin değişen uygulamalardaki durumları incelendiğinde en fazla yaş (54.06 mg bitki⁻¹) ve kuru (4.29 mg bitki⁻¹) kök ağırlığı Sultan çeşidinin saf su uygulamasında elde edilmiştir. En düşük kök yaş ağırlığı 24.53 mg bitki⁻¹ ile yerel genotipin GA₁ uygulamasında, en az kuru kök ağırlığı ise 1.95 mg bitki⁻¹ ile Ankara yeşili çeşidinin Kontrol uygulamasında elde edilmiştir (Tablo 2). Yapılan çalışmalarda yaş ve kuru kök ağırlığının uygulanan ön uygulamalara bağlı olarak azaldığı [35] veya arttığı [19, 32, 38, 39] belirlenmiştir.

Tablo 2. Mercimek çeşitlerinde tohum ön uygulamalarının çimlenme ve fide özelliklerine etkileri

Çeşitler	Uygulamalar	Çimlenme		Sürgün	Kök	Sürgün (mg bitki ⁻¹)		Kök (mg bitki ⁻¹)								
		Oranı (%)		Uzunluğu (cm)	Uzunluğu (cm)	Yaş Ağırlık	Kuru Ağırlık	Yaş Ağırlık	Kuru Ağırlık							
Ankara Yeşili	Kontrol	70.07	hi	<u>2.96</u> <u>k</u>	3.27	j	38.68	ij	2.83	ij	28.15	g-j	<u>1.95</u> <u>i</u>			
	Saf su	81.27	cde	3.00	k		3.89	f-j	44.93	def	3.35	def	38.06	b-e	3.03	c-h
	GA ₁	73.53	fgh	3.59	h-k		4.26	d-h	33.14	kl	2.88	hi	28.01	hij	2.63	f-j
	GA ₂	77.93	def	5.12	cde		5.40	ab	31.93	kl	2.93	hi	28.97	ghi	2.89	d-h
	HA ₁	84.60	bc	3.40	ijk		5.48	ab	53.82	bc	3.81	bc	36.60	de	2.64	f-j
	HA ₂	88.60	ab	3.61	h-k		5.55	ab	43.31	e-h	3.85	ab	42.01	b	3.57	bcd
Ceren	Kontrol	82.20	cd	4.61	def		3.41	ij	39.83	f-i	<u>2.58</u> <u>j</u>		37.36	cde	2.14	ij
	Saf su	84.40	bc	3.99	f-j		4.15	e-h	39.25	f-i	3.17	efg	39.69	bcd	3.40	b-e
	GA ₁	89.73	ab	5.99	ab		4.43	c-f	35.76	jk	2.78	ij	34.72	ef	2.76	e-i
	GA ₂	89.53	ab	<u>6.49</u> <u>a</u>		4.63	c-f	41.52	e-h	3.23	efg		31.11	fgh	2.96	c-h
	HA ₁	88.87	ab	5.53	bc		4.04	e-i	36.52	ijk	4.79	ab	32.43	fg	3.05	c-g
	HA ₂	<u>93.80</u> <u>a</u>		4.19	fgh		4.61	c-f	46.44	def	3.81	bc	39.75	bcd	3.69	abc
Sultan	Kontrol	<u>67.33</u> <u>i</u>		3.68	g-k		3.95	e-j	56.28	ab	3.59	cd	51.37	a	3.00	c-h
	Saf su	89.93	ab	3.88	f-j		4.69	cde	<u>57.60</u> <u>a</u>		<u>5.39</u> <u>a</u>		<u>54.06</u> <u>a</u>		<u>4.29</u> <u>a</u>	
	GA ₁	82.27	cd	5.06	cde		4.98	bcd	42.95	e-h	5.21	a	39.90	bcd	2.28	hij
	GA ₂	82.72	cd	5.65	bc		5.09	bc	45.21	def	3.84	ab	41.21	bc	2.44	f-j
	HA ₁	85.47	bc	4.10	f-i		5.81	a	38.75	ij	3.34	def	37.05	cde	2.78	e-
	HA ₂	88.93	ab	4.20	fgh		<u>6.05</u> <u>a</u>		56.16	ab	4.88	ab	37.44	cde	3.13	c-f
Yerel	Kontrol	70.47	ghi	3.78	f-j		<u>2.47</u> <u>k</u>		33.89	jk	2.61	ij	31.32	fgh	2.40	f-j
	Saf su	84.73	bc	4.20	fgh		3.53	hij	46.93	def	4.92	a	41.07	bc	3.88	ab
	GA ₁	72.47	f-i	4.94	cde		3.63	g-j	<u>25.94</u> <u>l</u>		2.98	gh	<u>24.53</u> <u>j</u>		2.32	g-j
	GA ₂	73.27	fgh	5.29	bcd		3.95	e-j	28.35	l	3.59	cd	25.85	ij	2.84	d-i
	HA ₁	75.93	efg	3.31	jk		4.35	d-g	39.60	f-i	3.06	fg	29.31	ghi	2.39	f-j
	HA ₂	86.07	bc	4.43	efg		4.46	c-f	36.40	ijk	3.13	fg	34.35	ef	3.01	c-h

* Her sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında 0.01 önem düzeyine göre fark yoktur.



Şekil 1. Mercimek çeşitlerinde tohum ön uygulamalarının incelenen özelliklere etkilerine etkileri

IV. SONUÇ

Türkiye’de başta mercimek olmak üzere yemeklik tane baklagillerin ekim alanı ve üretimi giderek azalmaktadır. Mercimeğin ekim sonrası çıkışın az olması yetiştiriciliğinin azalmasının temel nedenlerindedir. Yetiştiricilikte daha üniform ve hızlı bir çıkışı sağlayarak bitkilerden birim alandan elde edilecek verimi arttırmak amacıyla priming gibi farklı uygulamalara yer verilmektedir. Tohumun çimlenmeye alınmadan önce suda, büyüme düzenleyicileri gibi maddelerde bekletmenin çimlenmeyi olumlu etkilediği bilinmektedir. Sonuç olarak, mercimek çeşitlerine farklı ön uygulamalar yaparak yürüttüğümüz çalışmada uygulanan bütün ön uygulamaların kontrole göre çimlenme oranını arttırdığı belirlenmiştir. Kontrole kıyaslandığında çimlenme oranında en fazla artış % 23.2 ile HA₂ ve % 17.3 ile saf su uygulamasından elde edilmiştir. Gibberellik asit

dozlarının sürgün uzunluğuna, hümitik asit dozlarının kök uzunluğuna daha etkili olduğu ve priming uygulamalarının incelenen çimlenme kriterlerine genellikle olumlu etki ettiği belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu maddelerin pratikte, yani yetiştirici bazında nasıl uygulanabilir olduğunu ve nelere dikkat edilmesi gerektiği ortaya koymak gerekmektedir. Böylece yetiştiricinin fazla tohum atarak ulaşmaya çalıştığı bitki sıklığını sağlarken, fazla tohum masrafından kurtulmasını sağlamak hedeflenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] FAO, 2017. Statistical Databases, <http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor>. (01.07.2019).
- [2] TUIK, 2018. Agricultural Statistics database. *Turkish Statistical Institute*, Ankara, www.tuik.gov.tr (01.07.2019)
- [3] Sarker, A., Erskine, W., & Singh, M. (2003). Regression models for lentil seed and straw yields in Near East. *Agri and Forest Meteor*, 116: 61-72.
- [4] Fischer, R.A., & Turner, N.C. (1978). Plant productivity in the arid and semiarid zones. *Ann Rev Plant Physiol*, 29,277-317.
- [5] Ghasemi-Golezani, K., Japparpour-Bonyadi, Z., Shafagh-Kolvanagh, J., & Nikpour-Rashidabad, N. (2013). Effects of water stress and hydro-priming duration on field performance of lentil. *International Journal of Farming and Allied Sciences*, 2, 922-925.
- [6] Ghassemi-Golezani, K., Aliloo, A. A., Valizadeh, M., & Moghaddam, M. (2008). Effects of hydro and osmo-priming on seed germination and field emergence of lentil (*Lens culinaris Medik.*). *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 36(1), 29-33.
- [7] Finch-Savange, W.E. (2000). Influence of seed quality on crop establishment, growth and yield. In Seed quality: Basic mechanisms and agricultural implications. *The Haworth Press*, 361-384.
- [8] Halmer P. (2004). *Methods to improve seed performance in the field*. In: Benech- Arnold RL, Sanchez R (eds) Handbook of Seed Physiology Food Product Press, New York, 125-156.
- [9] Asgedom, H., & Becker, M. (2001). Effect of seed priming with nutrient solutions on germination, seedling growth and weed competitiveness of cereals in Eritrea. *Margraf Publishers Press*, p.282.
- [10] Ashraf, M., & Foolad, M.R. (2005). Pre-sowing seed treatment: A shotgun approach to improve germination, plant growth and crop yield under saline and non-saline conditions. *Advances in Agron.*, 88, 223-271.
- [11] Tiryaki, I., Korkmaz, A., Ozbay, N., & Nas, N.M. (2005). Effect of Priming Supplemented With Plant Growth Regulators On Sorghum (*Sorghum Bicolor L. Moench*) Seed Germination And Seedling Emergence at Low Temperature. *Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi*. 5-9 Eylül, Antalya.
- [12] Bradford, K. J. (1996). Population-based models describing seed dormancy behaviour: implications for experimental design and interpretation. in G. A. Lang, ed. *Plant Dormancy: Physiology, Biochemistry and Molecular Biology*. Wallingford, U.K., 313-339.
- [13] Khan, A.A. (1992). Preplant physiological seed conditioning. *Horticultural Reviews*, 13, 131-181.
- [14] Ruan, S., Xue, Q., & Tylkowska, K. (2002). Effects of seed priming on germination and health of rice (*Oryza sativa L.*) seeds. *Seed Sci & Technology*, 30: 451-458.
- [15] Basra, S.M.A., Afzal, I., Rashid, R.A., & Farooq, M. (2005). Pre-sowing seed treatments to improve germination and seedling growth in wheat (*Triticum aestivum L.*). *Caderno de Pesquisa Serie Biologia*, 17 (1), 155- 164
- [16] Abdulrahmani, B., Ghassemi-Golezani, K., Valizadeh, M., & Feizi-Asl, V. (2007). Seed priming and seedling establishment of barley (*Hordeum vulgare L.*). *J. Food. Agri. Environ.*, 5 (3&4),179-184.

- [17] Farooq, M., Basra, S.M.A., & Rehman, H. (2006). Seed priming enhances emergence, yield, and quality of direct-seeded rice. *Crop Manag & Physiol*, 3(42-44.35),15-29.
- [18] Ünver, S., Kaya, M., & Atak, M. (1999). Geçmişten günümüze yemeklik tane baklagiller tarımı. *Türk Koop. Ekin Dergisi*, 3(7), 40-44.
- [19] Rezaei F. (2012). *Nohut (Cicer arietinum L.)'ta tohumla ön uygulamanın ilk gelişme, nodülasyon ve tane verimi üzerine etkileri*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [20] Litterick, A.M., Harrier Wallace, P., Watson, C.A., & Wood, M. (2004). The rol of uncomposted materials, composts, manures and compost extract in reducing pest and disease incidence and severity in sustainable temperate agricultural and horticultural crop production – a review. *Crit. Rev. Plant Sci.*, 23: 453-479.
- [21] Jarošová, M., Klejdus, B., Kováčik, J., Babula, P., & Hedbavny, J. (2016). Humic acid protects barley against salinity. *Acta Physiologiae Plantarum*, 38(6), 161.
- [22] Çokkızgın, A., (2013). Effects of hydro and osmo-priming on seed vigor of pea (*Pisum sativum* L). *Agriculture, Forestry and Fisheries*, 2 (6), 225-228.
- [23] Tüfenkçi, S., Türkmen, Ö., Sönmez, F., Erdinc, C., & Sensoy, S. (2006), “Effects of humic acid doses and application times on the plant growth, nutrient and heavy metal contents of lettuce grown on sewage sludgeapplied soils”, *Fresenius Environmental Bulletin* 15(4), 295-300.
- [24] Gulser, F., Sonmez, F., & Boysan, S. (2010). Effects of calcium nitrate and humic acid on pepper seedling growth under saline condition. *Journal of Environmental Biology*, 31(5), 873.
- [25] Türkmen Ö., Bozkurt, M. A., Yıldız, M., & Çimrin, K. M. (2004) Effects of nitrogen and humic acid applications on the head weight, nutrient and nitrate contents in lettuce. *Advances in Food Science*, 26 (2): 59-63.
- [26] Westwood, M.N. (1993). *Hormones and Growth Regulators, Temperate Zone Pomology: Physiology and Culture*. Timber Press Inc, Portland, Oregon, 364-381.
- [27] Yamaguchi, S., & Kamiya, Y. (2002). Gibberellins and light-stimulated seed germination. *J. Plant Growth Regul.* 20, 369–376.
- [28] Halmer, P., & Bewley J.D. (1984). A physiological perspective on seed vigor testing. *Seed Sci: and Technol.*, 8, 562-575.
- [29] Rauthan, B.S., & Schnitzer, M. (1981). Effect of soil fulvic acid on the growth and nutrient content of cucumber (*Cucumis sativus*) plants. *Plant Soil*, 63:491-495.
- [30] Seçer, M. (1989). Doğal büyüme düzenleyicilerin bitkisel hormonların bitkilerdeki fizyolojik etkileri ve bu alanda yapılan araştırmalar. *Derim*, 6 (3),109-124.
- [31] Iqbal, M. (2004). *Inducing Salt tolerance in wheat by pre-sowing seed treatment with plant growth regulators or inorganic salts*. Phd. Thesis, University of Agriculture, Institute of Science, Faisalabad, Pakistan.
- [32] Avcı, S. (2013). *Tuzlu koşullarda bazı güncel buğday çeşitlerinin çimlenme ve bitki gelişimine büyüme düzenleyicilerinin etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
- [33] Kabar, K. (1987). Alleviation of salinity stress by plant growth regulators on seed germination. *Journal of Plant Physiology*, 128(1-2), 179-183.
- [34] Jeyabal, A., & Kuppaswamy, G. (1998). Effect of seed soaking on seedling vigour, growth and yield of rice. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 180(3), 181-190.
- [35] Afzal, I., Basra, S.M.A., Farooq, M., & Nawaz, A. (2006). Alleviation of salinity stress in spring wheat by hormonal priming with ABA, salicylic acid and ascorbic acid. *Int. J. Agric. Biol.*, 8: 23-28.

- [36] Salehzade, H., Shishvan, M.I., Ghiyasi, M., Forouzin, F., & Siyahjani, A. (2009). Effect of seed priming on germination and seedling growth of wheat (*Triticum aestivum L.*). *Research Journal of Biological Sciences*, 4 (5), 629- 631.
- [37] Iqbal, M., & M. Ashraf. (2005). Changes in growth, photosynthetic capacity and ionic relations in spring wheat (*Triticum aestivum L.*) due to pre-sowing seed treatments with polyamines. *Plant Growth Regulation*, 46:19-30.
- [38] Kaya, M.D., Okcu, G., Atak, M., Çıkılı, Y., & Kolsarıcı, Ö. (2006). Seed treatment to overcome salt and drought stress during germination in sunflower. *Europ.J.Agron.*, 24(4), 291-295.
- [39] Moradi, A., & Younesi, O. (2009). Effects of osmo-and hydro-priming on seed parameters of grain sorghum (*Sorghum bicolor L.*). *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(3), 1696-1700.