

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

insac



gece
kitaplığı

Editörler

Doç. Dr. Selmin Ener Ruşen

Doç. Dr. Aydın Ruşen

Yazarlar

- Chapter 1: Ahmet Sertac Karakas,
- Chapter 2: Ali Demir Keskiner, Mahmut Çetin,
- Chapter 3: Betül Şahin,
- Chapter 4: Adem Yılmaz, Muhammed Calp, Fırat Hamarat, Hakan Karakaya,
- Chapter 5: Nurettin Baran, Flavien Shimira, Fildaus Nyirahabimana,
- Chapter 6: Pakize Uygun,
- Chapter 7: M. Raşit Atelge,
- Chapter 8: Ece Büyükgümüş, Merve Özcan, Selda Bulca,
- Chapter 9: Tarık Serhat Bozkurt,
- Chapter 10: Tuğba Mert,
- Chapter 11: Zeynep Çetinkaya,
- Chapter 12: Muhammet Aydın,
- Chapter 13: Nazlı Aybar Yalınkılıç, Nurettin Baran, Şilan Çiçek,
- Chapter 14: Ayşegül Sümer, Öznur Demirtaş.
- Chapter 15: Furkan Dinçer



ISBN: 978-625-430-153-7



INSAC World

Natural and Engineering Sciences

Editörler

Doç. Dr. Selmin Ener Ruşen

Doç. Dr. Aydın Ruşen



ISBN: 978-625-430-153-7



İmtiyaz Sahibi / Publisher • Yaşar Hız
Genel Yayın Yönetmeni / Editor in Chief • Eda Altunel
Kapak & İç Tasarım / Cover & Interior Design • Gece Kitaplığı

Birinci Basım / First Edition • © HAZİRAN 2022

Yayıncı Sertifika No: 15476

ISBN • 978-625-430-153-7

© Copyright

Bu kitabın yayın hakkı Gece Kitaplığı'na aittir.
Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin
almadan hiç bir yolla çoğaltılamaz.

The rights to publish this book belong to Gece Kitaplığı.
Citation can not be shown without the source, reproduced in any way
without permission.

Gece Kitaplığı / Gece Publishing
Türkiye Adres / Turkey Address: Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1 Sokak
Ümit Apt. No: 22/A Çankaya / Ankara / TR
Telefon / Phone: +90 312 384 80 40
web: www.gecekitapligi.com
e-mail: geceakademi@gmail.com



Baskı & Cilt / Printing & Volume
Sertifika / Certificate No: 47083



INSAC World

Natural and Engineering Sciences

Editörler

Doç. Dr. Selmin Ener Ruşen

Doç. Dr. Aydın Ruşen

Yazarlar

- Chapter 1: Ahmet Sertac Karakas,
- Chapter 2: Ali Demir Keskiner, Mahmut Çetin,
 - Chapter 3: Betül Şahin,
- Chapter 4: Adem Yılmaz, Muhammed Calp, Fırat Hamarat, Hakan Karakaya,
- Chapter 5: Nurettin Baran, Flavien Shimira, Fildaus Nyirahabimana,
 - Chapter 6: Pakize Uygün,
 - Chapter 7: M. Raşit Atelge,
- Chapter 8: Ece Büyükgümüş, Merve Özcan, Selda Bulca,
 - Chapter 9: Tarık Serhat Bozkurt,
 - Chapter 10: Tuğba Mert,
 - Chapter 11: Zeynep Çetinkaya,
 - Chapter 12: Muhammet Aydın,
- Chapter 13: Nazlı Aybar Yalınkılıç, Nurettin Baran, Şilan Çiçek,
 - Chapter 14: Ayşegül Sümer, Öznur Demirtaş,
 - Chapter 15: Furkan Dinçer



www.insackongre.com
insackongre@gmail.com

Editörün Notu

Bu kitapta yer alan bölümlerde kullanılan kaynakların, görüşlerin, bulguların, sonuçların, tablo, şekil, resim ve her türlü içeriğin sorumluluğu yazar veya yazarlarına ait olup ulusal ve uluslararası telif haklarına konu olabilecek mali ve hukuki sorumluluğu yazarlara aittir.

Contents

Yazarlar	1
Yazarlar	5
Editörün Notu	6
Contents	7
Chapter 1.....	17
The Effect of Using Basic Oxygen Slag in Aggregate on the Engineering Properties of Porous Asphalt Mixtures (Ahmet Sertac Karakas)	17
1. Introduction.....	19
2. Literature Study.....	20
3. Objective.....	26
4. Scope.....	26
5. Material and Method	26
6. Experimental Study	27
6.1. Design method.....	27
6.2. Skid resistance	27
6.3. Moisture Susceptibility	28
6.4. Permanent deformation	28
6.5. Sound absorption coefficient measurement	29
7. Findings	29
7.1. Aggregate Properties.....	29
7.2. Modified Binder Properties	29
7.3. Mix Properties.....	30
7.4. Mix Performance.....	31
7.5. Sound absorption	33
8. Discussion and Conclusion.....	35

9. References.....	36
Chapter 2.....	39
Eksik Yağış Kayıtlarının Farklı Yöntemlerle Tamamlanması ve Karşılaştırılması	39
(Ali Demir Keskiner, Mahmut Çetin)	39
1. Giriş	41
2. Materyal ve Yöntem.....	43
2.1. Materyal	43
2.2. Yöntem.....	44
2.2.1. Korelasyon analizi	44
2.2.2. Çift Kütle yöntemi.....	44
2.2.2.1. Temel istasyon olarak bir istasyonun kullanılması	44
2.2.2.2. Birden fazla istasyonun temel istasyon olarak kullanılması hali	45
2.2.3. Regresyon analizi.....	46
2.2.3.1. Regresyon analizinin çift kütle yönteminde kullanılması	46
2.2.3.2. Regresyon analizi ile eksik yağış serilerinin tamamlanması	47
2.2.4. İstatistiksel test ölçütleri ile yapılan kıyaslamalar	47
3. Araştırma Bulguları	48
3.1. Temel İstasyonun Seçilmesi	48
3.2. Çift kütle yönteminde temel istasyon olarak bir istasyonun kullanılması	48
3.3. Çift kütle yönteminde temel istasyon olarak birden fazla istasyonun kullanılması	50
3.4. Regresyon analiziyle Dicle istasyonunun eksik gözlemlerinin tahmini	52
3.5. Yöntemlerin tahmin doğruluklarının karşılaştırılması	53
4. Sonuç ve Öneriler	54
5. Referanslar	55
Chapter 3.....	59
Biyokütle ve Biyokütlenin Yakacak Olarak Değerlendirilmesi	59
(Betül Şahin)	59

1. Giriş	61
2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	62
3. Biyokütle.....	63
3.1. Biyokütle Kaynakları	64
3.2. Biyokütleninin Avantajları & Dezavantajları.....	67
4. Bir Yakacakta Olması Gereken Özellikler	69
4.1. Biyokütlenin Termal Özellikleri	70
4.1.1. Nem içeriği.....	71
4.1.2. Kül İçeriği	71
4.1.3. Uçucu Madde İçeriği	72
4.1.4. Elemental Kompozisyon (Bileşimi)	72
4.1.5. Isıl Değeri.....	72
4.1.6. Kütle yoğunluğu (Bulk density)	73
5. Biyokütlenin Yakıt Olarak Değerlendirilmesi	73
6. Biyokütlenin Yanması ve Yakıcılar	75
7. Referanslar	76
Chapter 4.....	79
Hidrojen Gazı'nın Bor Minerallerinde Depolanma Verimliliğinin Araştırılması	79
(Adem Yılmaz, Muhammed Calp, Fırat Hamarat, Hakan Karakaya)	79
Özet.....	81
Abstract	81
1. Giriş	82
2-Hidrojen	83
3. Hidrojenin Depolanması	85
3.1. Fiziksel Hidrojen Depolama Yöntemleri.....	86
3.1.1. Sıkıştırılmış Gaz Halinde Depolama.....	86
3.1.2. Sıvı Hidrojen.....	87
3.1.3. Kriyojenik Sıkıştırma ile Hidrojen Depolama (Cryo-Compressed)	87

3.2. Hibrit Yöntemler	88
3.2.1. Kriyojenik Adsorpsiyon	88
3.3. Kimyasal Hidrojen Depolama Yöntemler	88
3.3.1. Katı Halde Hidrojen Depolama	88
3.3.2. Kimyasal Olarak Hidrojen Depolama	90
4. Sonuç	95
5. Kaynakça	96
Chapter 5.....	101
Marker-Assisted Selection and Traits of Interest in Cotton Breeding.....	101
(Nurettin Baran, Flavien Shimira, Fildaus Nyirahabimana)	
.....	101
1. Introduction.....	103
2. Marker Assisted Selection in Cotton Breeding	104
2.1. General Background and Molecular Markers.....	104
2.2. Significant molecular markers and tarits of interest in cotton.....	105
3. Trait of interst in cotton selection and breeding	106
3.1. Background	106
3.2. Yield and Fiber Quality-related Traits.....	107
3.3. Drought Tolerance-related trait	110
3.4. Pollination-related And Nectariless-related Traits	110
3.5. Diseases Resistance-related Traits	111
3.6. Salt Tolerance-related Traits.....	112
4. Summary and Perspectives	112
5. Abbreviations	113
6. References.....	114
Chapter 6.....	123
Some Curvature Results on P-Sasakian Manifolds.....	123
(Pakize Uygun).....	123
1. Introduction.....	125
2. Preliminary.....	126

3. Some Curvature Results On P-Sasakian Manifolds	127
4. Referanslar	131
Chapter 7.....	135
Nanopartiküllerin Dizel Motorlarda Katkı Maddesi Olarak Kullanımı ve Performansa Etkilerinin Araştırılması	135
(M. Raşit Atelge).....	135
Özet.....	137
Abstract	137
1. Giriş	138
1.1. Modern İçten Yanmalı Motor Teknolojileri	139
2. Nano Katkılı Yakıtın Stabilitesi ve Önemi.....	141
2.1. Nanopartiküllerin Eldesi ve Yakıtlarla Karıştırılarak Hazırlanması	142
2.2. Modifiye Edilmiş Yakıtın Stabilitesi.....	143
3. Nanopartikül Yakıt Katkı Maddelerin Yanma Sürecindeki Mekanizmaları ve Teorileri	144
3.1. İkincil Yakıt Atomizasyonu ve Mikro Patlama Teorisi	146
3.2. Katalizör Etkisi	148
3.3. Reaktivite Katılımı	149
3.4. Termal İletkenlik.....	150
4. Nanopartikül Yakıt Katkı Maddelerin Dizel Motor Performansı Üzerine Etkileri.....	151
4.1. Ateşleme Gecikmesine Etkileri	152
4.2. Basınç Artışına ve Maksimum Silindir İçi Basıncına Etkileri	152
4.3. Fren Termal Verimliliği Üzerindeki Etkileri	153
4.4. Fren Özgü Yakıt Tüketimine Etkileri	155
5. Sonuçlar.....	156
6. Referanslar	157
Chapter 8.....	167
Mikroenkapsülasyon Ve Nanoenkapsülasyon Tekniklerinin Süt Teknolojisinde Kullanımı.....	167
(Ece Büyükgümüş, Merve Özcan, Selda Bulca)	167

1. Giriş	169
1.1. Enkapsülasyon Tekniğinin Tarihi Gelişimi ve Önemi	170
1.2. Enkapsülasyon Uygulamaları	170
1.3. Gıda Teknolojisinde Sık Kullanılan Enkapsülasyon Teknikleri	171
1.4. Enkapsülasyon Tekniğinde Kullanılan Kaplama Materyalleri	173
2. Mikroenkapsülasyon	174
3. Nanoenkapsülasyon	175
4. Süt ve Süt Ürünlerinde Enkapsülasyon Uygulamaları	176
5. Sonuç	183
6. Referanslar	183
Chapter 9	191
Analysis of Sound Insulation Performance in Double-Layer Wall Systems	191
(Tarık Serhat Bozkurt)	191
1. Introduction	193
1.1. Calculation of sound insulation level in single-layer wall systems .	194
1.1.1. Region I: Stiffness-Controlled Region	196
1.1.2. Region II: Mass-Controlled Region	196
1.1.3. Region III: Damping Region	197
1.2. Calculation of sound insulation level in double-layer wall systems	197
1.2.1. Double-layer wall systems - no mineral wool in the airgap between walls	198
1.2.2. Double-layer wall systems - the existence of mineral wool in the airgap between walls	200
2. Methodology and a sample of application	201
3. Numerical analysis of double-layer wall systems	204
4. Conclusion	211
5. References	212
Chapter 10	215
Behavior of Three Dimensional para-Sasakian Manifold Under Certain Curvature Conditions	215

(Tuğba Mert)	215
1. Introduction.....	217
2. Preliminary.....	218
3. Para-Sasakian Manifolds On W_0 –Curvature Tensor	220
4. Referanslar	225
Chapter 11.....	227
Kırmızı Çamurdan Üretilen Nanoiplikler ile Arsenik Arıtımının Uygulanması	227
(Zeynep Çetinkaya)	227
1. Giriş	229
2. Deneysel Yöntem	231
2.1. Kullanılan Malzemeler.....	231
2.2. Kırmızı Çamurun Liç Edilmesi	231
2.3. Nanoipliklerin Hazırlanması	233
2.4. Nanoiplik ile Sudan Arsenik Arıtımı	234
3. Sonuçlar.....	235
4. Değerlendirme.....	240
5. Referanslar	240
Chapter 12.....	245
Real-Time PID Control of Three Degrees of Freedom RRR Type Robot Arm	245
(Muhammet Aydın).....	245
1. Introduction.....	247
2. Material and Method	248
2.1. Kinematics of RRR-type robot arm	248
2.2. RRR robot arm design	251
2.3. Manufacturing of RRR robot arm	251
2. Results	252
3. Conclusion	255
4. Referanslar	255

Chapter 13.....	259
Şeker Pancarında Kullanılan Moleküler Markörler ve Önemi	259
(Nazlı Aybar Yalınkılıç, Nurettin Baran, Şilan Çiçek) ..	259
1. Giriş	261
2. Şeker Pancarı Tohumluğu ve Genetik Yapısı	261
3. Şeker Pancarı Islahında Markör Destekli Seleksiyon	262
4. Şeker Pancarı Islahında Kullanılan Moleküler Markörler ve Önemi	263
4.1. Restriksiyon fragmenti uzunluk polimorfizmi (RFLP Markörleri)	263
4.2. Rastgele çoğaltılan polimorfik DNA (RAPD Markörleri)	264
4.3. Çoğaltılmış parça uzunluğu polimorfizmi (AFLP Markörleri).....	265
4.4. Tek nükleotit polimorfizmi (SNP Markörleri)	266
4.5. Basit Dizi Tekrarları (SSR Markörleri)	268
5. Sonuç ve Öneriler.....	268
6. Kaynaklar.....	269
Chapter 14.....	273
Thermogenic Adipocytes and Pathophysiological Conditions.....	273
(Ayşegül Sümer, Öznur Demirtaş).....	273
1. Thermogenic Adipocytes And Pathophysiological Conditions.....	275
1.1. Obesity	275
1.2. Diabetes and Insulin Sensitivity.....	277
1.3. Nonalcoholic Steatohepatitis (NASH).....	280
1.4. Atherosclerosis	280
1.5. Cancer-Related Cachexia.....	283
2. References.....	286
Chapter 15.....	291
Afşin-Elbistan Lokasyonunda Bulunan Bir Güneş Enerjisi Santrali için Saha Analizi ve Değerlendirilmesi.....	291

(Furkan Dinçer)	291
1. Giriş	293
2. Monoblok Konumu	293
3. Paneller Arası Mesafe	294
4. Kırık Fotovoltaik Paneller	294
5. Taşıyıcı Sistem.....	297
6. DC Kablolama ve Topraklama.....	297
7. İnvertör Üretim Değerleri.....	300
8. Gölge Sorunu.....	301
9. Panel Tutucu Bağlantıları.....	302
10. Panel Termal Görüntüler	304
11.Değerlendirme ve Sonuç	305

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 1



**The Effect of Using Basic Oxygen Slag in Aggregate on the
Engineering Properties of Porous Asphalt Mixtures
(Ahmet Sertac Karakas)**

The Effect of Using Basic Oxygen Slag in Aggregate on the Engineering Properties of Porous Asphalt Mixtures

Ahmet Sertac Karakas

*Istanbul University, Construction and Maintenance Department,
E-mail: skarakas@istanbul.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-0840-2878>*

1. Introduction

In recent years, the increasing population and the increase in the need for building stock caused the spread of urbanization to large areas. Industrialization, commercial and tourism activities affect people's travel transportation conditions. Therefore, in parallel with the population increase, there is a great increase in the rates of transportation by land, air, and sea. Most of the freight and passenger transportation in our country is provided by highways. The increase in city populations increases vehicle traffic and creates the need for road routes and capacity that help to provide connections between cities within the scope of increasing needs. In addition, depending on the processing of raw materials and the production of building materials, a serious increase in the rate of waste materials is observed and causes environmental pollution. To ensure sustainability, it is important to evaluate the waste materials that occur and cause environmental disasters. It is essential for roads to show the expected performance throughout their service life, to increase their strength, and to extend their service life in order to reduce maintenance and repair costs. In this respect, additive materials such as polymers and fibers have been used in recent years to evaluate the materials as recycling and the effect of the use of additives on-road performance. As traces of global climate changes, effects such as heavy rainfall and drought are observed in some regions. Excessive rainfall causes flood disasters with infrastructure problems such as drainage in some regions. The roads have hydrophobic properties that do not penetrate the water, but the effects of water are removed from the road with art structures such as good drainage, canals, and, culverts. Porous asphalts have a high one-dimensional coarse aggregate and bitumen ratio, and due to the 20-25% void ratio, they are especially suitable for open car parks, pedestrian pavements, walking paths, etc. areas are also preferred. Due to its cavity structure, it can act as good water drainage and water resources can be evaluated. In addition, porous asphalt has high stability, and high slip resistance, and absorbs traffic noise due to its high coarse aggregate ratio. Oxygen furnace slag waste is generated during the production of raw steel. Since basic oxygen furnace slag

(BOF) and Electric arc furnace slag (EAF) do not cause environmental pollution as raw material waste and it is difficult to maintain the waste stock, such waste materials should be evaluated in terms of sustainability. Construction materials should be evaluated in terms of sustainability, and raw material and construction material wastes related to production should not cause pollution to the environment. The slag is obtained during the main production stage in the steelmaking procedure, during the production of processed iron in the blast (oxygen furnace) of iron ores. 300 kg of BOF slag is achieved during the production of 1 ton of cast steel, and 130 kg of BOF slag is acquired during the production of 1 ton of crude steel. BOF slag leftover from production in many countries is used as aggregate in road pavement. The physical properties of BOF slag produced by the Hot Mix Asphalt production procedure are high durability, good peel strength, and excellent shear strength. The physical properties of BOF slags used in the Hot Mix Asphalt production procedure are high durability, good peel strength, and excellent slip resistance. On the other hand, natural aggregates have higher sound absorption due to their porous structure. Porous asphalt not only drains water but also reduces traffic noise on the road surface. Additives such as polymers and fibers are used to show the expected performance of the road under the effect of repeated loads, to increase its resistance against low and high-temperature deterioration and fatigue, to prevent rutting, and to improve its properties against moisture sensitivity. Additives such as polymers and fibers are used to show the expected performance of the road under the effect of repeated loads, to increase its resistance against low and high-temperature deterioration and fatigue, to prevent rutting, and to improve its properties against moisture sensitivity. In recent years, Styrene Butadiene Styrene (SBS) polymers have been widely used as additives to improve the performance properties of roads. SBS polymer added to the HMA mixture increases the rigidity of the HMA mixture against environmental factors such as traffic and climate and provides significant contributions to the strength of flexible road pavements in terms of its positive effect on service life.

In this study, using the literature, the performance of BOF slag as a mixture and sound absorption data according to the mixing ratio of BOF slag were evaluated. this study aimed to investigate the effects of different proportions of BOF slag mixtures and SBS polymer additives on porous asphalt.

2. Literature Study

According to the data released by the World Steel Association (World crude steel production in 2021 reached 1 billion 951 million tons with an increase of 3.7% (70 million tons). The production of the European Union

reached 152.5 million tons with an increase of 15.4%. The world's largest steel producer China's crude steel production decreased by 3% from 1 billion 65 million tons to 1 billion 33 million tons. Among the top 10 producers, the highest production growth was observed in the USA (18.3%), India (17.8%), and Japan (14.9%). With a steel production of 40.4 million tons in Turkey in 2021, it has ranked first in Europe (URL 1). According to the World Steel Association (Worldsteel, 2014) regarding the by-products of the steel industry; It is stated that some of the steel slags (BOF and EAO slags) can be recovered and used in the furnace or sinter, and approximately 50% of the recovered slag is used primarily on roads in construction applications (URL 2). It is important to use our natural resources efficiently by using industrial wastes (secondary aggregates) in construction works such as road construction that require massive amounts of building materials. If the industrial by-products that can be used in road construction are listed; steelwork slags, fly ash, construction and demolition wastes, demolished concrete road pavements, dismantled asphalt road pavements, and fertilizer factory wastes are the leading ones (URL 2).

American Federal Highway Administration (FHWA,2012) Positive properties of hot mix asphalt with steelwork slag aggregate; it is noted as good friction and scraping resistance, high stability, and rutting resistance. There is no volume change problem in the use of steelwork slags in asphalt superstructures and railway ballast, where they show a superior slip resistance feature. The American National Slag Association (NSA, 1992) used 35% of the steelworks slag as road foundation, 16% as filler, 13% as asphalt aggregate, and 3% as railway ballast in the USA (URL 2). According to the data of the European Slag Association (2012), Steel slag; While it is used as aggregate in road construction with a rate of 43%; It is used for metallurgical purposes at a rate of 11%, and in hydraulic structures, fertilizer production, and cement production at lower rates (URL 2). ASTM D2940: Standard Specification for Progressive Aggregate Material for Foundations and Sub-foundations on Highways or Airports” and “ASTM D5106-15: Standard Specification for Steel Slag Aggregates for Bituminous Paving Mixes”, provided that it meets the limits of base and sub-base (URL 2). It is used as road construction aggregate as a product conforming to TS EN 13242 standard in Turkey (URL 2). Zhang and Kevern (2021) carried out a study on the design, construction, and maintenance applications of porous asphalt pavements (PAPs) specific to cold regions. It used case studies of PAPs to address the design, construction, and maintenance concerns of PAPs in cold regions. Considering the case studies to address the design, implementation, and maintenance concerns of PAPs, they have shown success in using PAPs in cold regions (Zhang & Kevern; 2021). Wang et al. (2021) discussed the adhesive and cohesive degradation mechanisms of the PA mixture under different temperature and humidity damage. The results show that the

adhesive/cohesive properties of asphalt, mastic, and mortar should be considered simultaneously when improving the durability of PA mixtures (Wang et al.; 2021). Cai et al. (2022) performed research on the grading of limestone-aggregate-based porous asphalt concrete under dynamic fracture testing (DCT): Composition, disintegration, and stability. The long-term performance and stability under repeated stresses were analyzed in the study, composition, fragmentation, and stability of porous asphalt concrete (PAC) gradation based on limestone aggregate. Aggregate size has a critical influence on the stability of the PAC rating. Under the DCT test applied on porous asphalt pavements, the 4.75 mm aggregate had a critical effect on the structural system stability, while the 2.36 mm and 9.5 mm aggregates also played important roles in improving the stability of the systems (Chai et al.; 2022). Kusumawardani et al. (2020) defined three shape parameters sphericity, shape factor, and roundness to measure the shape properties of aggregates. In the study, the effect of aggregate shape on the packaging of porous asphalt mix (PAM) was evaluated by discrete element method (DEM) algorithmic simulations with comparative studies of the mechanical properties of PAM in laboratory measurements. The results indicated that the aggregate filling structure was greatly affected by the aggregate shape properties in terms of volumetric properties and mechanical properties (Kusumawardani et al.; 2020). Wu et al. (2020) focused on the mechanical performance of porous asphalt mixtures under laboratory aging and moisture actions. The results depicted that aging has a positive effect on the rutting resistance of asphalt mixtures at an early stage and further hardening will lead to deterioration of the adhesion between bitumen and aggregates (Wu et al.; 2020). Hu et al. (2021) performed a DEM-CFD simulation on the clogging and deterioration of air voids in a double-layer porous asphalt pavement under the rain. In the study, the discrete element method combined with the computational fluid dynamics (DEM-CFD) model was used to numerically reveal the clogging development in the porous asphalt pavement under precipitation, considering the pavement structure, and climate, air voids of the pavement, fouling material, flow rate, mass. The results demonstrated that fouling develops in four stages of pavement under the rain: fast clogging, slow clogging, partial recovery, and fouling stability. The effects of climate, air spaces, mass of obstruction material, and pavement structure on the development of obstruction are significant (Hu et al.; 2021). Chen et al. (2018) estimated the tire-pavement noise of a porous asphalt mixture based on the mix surface texture level and distributions. This prediction model has been validated by a laboratory experiment showing its effectiveness in predicting tire tread noise levels. The model is expected to serve as an advanced tool that can be considered by practitioners in the design of an optimized porous asphalt mix that includes evaluating the noise produced by the asphalt pavement. The model is expected to serve as an

advanced tool that can be considered by practitioners in the design of an optimized porous asphalt mix that includes evaluating the noise produced by the asphalt pavement (Chen et al.; 2018). Hu et al. (2021) high-viscosity modified asphalt mixtures for double-layer porous asphalt pavement: examined in terms of design optimization and evaluation criteria. Basic asphalt binder (PG64-22) and modified asphalt with crumb rubber (CR) were selected to prepare high viscosity asphalt binder. A methodology is proposed to design two types of high viscosity modified porous asphalt mixtures with target air voids of 20% and 22% (PAC-10 and PAC-16) for double-layer porous asphalt pavement (Hu et al.; 2021). Basic oxygen furnace (BOF) slag was used as aggregate in porous asphalt concrete to increase heavy metal removal capacity. Road flow solution was synthesized artificially with a copper concentration of 0.533 mg/L and a zinc concentration of 0.865 mg/L. The results showed that BOF slag porous asphalt concrete had a better lifting effect on copper. It provides evidence for the environmentally friendly reuse of BOF slag as a road material and improved heavy metal removal by porous asphalt concrete (Yang et al.; 2021). Cui et al. (2021), steel slag was used instead of natural aggregate in thin asphalt pavement, and the precarious properties and internal microstructure of this pavement were investigated. The resistance of the coating containing the steel slag to hydrodynamic damage was also evaluated and compared with the conventional coating. It is pointed out that the volumetric properties of steel slag added to asphalt pavements are less affected by hydrodynamic pressure. The results demonstrated that steel slag has a potential filtration risk that can lead to environmental hazards in long-term filtration processes (Cui et al.; 2021). Pathak et al. (2022) evaluated the frictional properties of OGAFc mixtures with basic oxygen furnace (BOF) and electric arc furnace (EAF) steel slag aggregates in their research. It was determined that the frictional resistance of the mixtures increased with the increase in the steel slag content. OGAFc mixtures consisting of polished steel slag aggregates also inferred promising results with the increase in steel slag content. The findings also depicted that OGAFc-CRMB blends outperformed OGAFc-PMB blends (Pathak et al.; 2022). Li et al. (2022), investigating the performance degradation of asphalt mixture containing various steel slag under heavy loading, some large-size basalt hot-mix asphalt mixture (BHMA) and steel slag hot-mix asphalt mixture (SHMA) samples were prepared, and a heavy loading wheel tracking test was done. Consequently, it explains the degradation mechanism of SHMA under heavy loading: the large aggregate is crushed and forms a new aggregate skeletal structure (Li et al.; 2022). Hu et al. (2021) evaluated the long-term slip resistance of a multi-content basic oxygen furnace (BOF) steel slag and asphalt mixture using a circular vehicle simulator (CVS). In particular, asphalt mix with 50% BOF steel slag content has the best long-term anti-slip performance (Hu et al.; 2021). Xie et al. (2017) examined

material characterization and performance evaluation of asphalt mixture prepared with basic oxygen furnace slag (BOF). The indirect tensile strength test and three-point bending test, respectively, showed that asphalt mixtures with BOF mud added acceptable and better moisture and low-temperature crack resistance than mixtures with limestone powder (Xie et al.; 2017). Basic oxygen furnace slag (BOF) is widely used in road construction, but there are characteristic deficiencies in different asphalt mixtures. The properties of stone mastic asphalt (SMA), porous asphalt (PA), and hot mix asphalt (HMA) containing dense grades of BOF as partial replacements for natural aggregates are compared. The test results showed that BOF slag has a lipophilic property so that it can be adsorbed by asphalt cement, thus reducing the asphalt cost. The stability value of all asphalt mixtures increased with the BOF slag substitution rate (Huang; 2017). In the literature study, porous asphalt can reduce the noise level that provides sound absorption thanks to its porous structure. Yonar et al. (1996) investigated the use of Steelworks Slag as aggregate in HMA mixtures in their study. It has been observed that electric arc furnaces (EAO) steelworks slag can be used as artificial aggregate in HMA mixtures, it does not pose a danger to environmental health, the insufficient physical properties can be brought to the desired limits with mechanical arrangements and it contributes economically (Yonar et al., 1996). The effect of Isdemir steelworks (BOF) slag on the freeze-thaw behavior of soils was investigated by Ongu (2017). (BOF) slag was added to the clayey soil samples at the rates of 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, and 20%. It made a significant contribution to the improvement of 90% of clay soils (Ongu, 2017). According to the results of the feasibility study on the economic and ecological evaluation of steel slags, it has been determined that the use of steel slag as asphalt concrete aggregate in and around Karadeniz Ereğli is 11-12% more economical than the use of crushed stone as aggregate (URL 3).

In the literature study, porous asphalt can reduce the noise level that provides sound absorption thanks to its porous structure. With its porous structure, it can reduce the noise level and further improve the conditions of auditory comfort. This situation is seen in Shen (2009) literature study (Shen et al.; 2009)

Basic Oxygen Furnace (BOF) slag and Electric Arc Furnace (EAF) Slag are expressed as steel slags (TCUD; 2015, Uysal & Bahar 2018). BOF and EAF are seen in Figure 1.

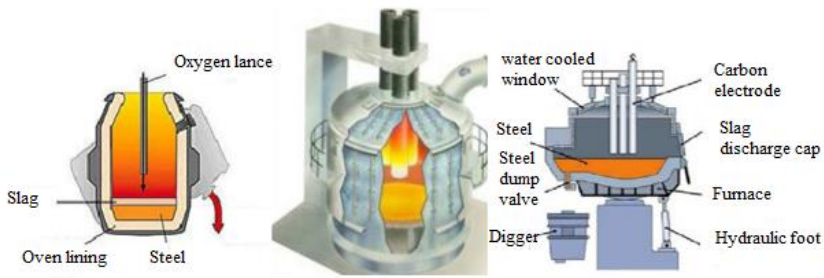


Figure 1: BOF and EAF overview (Dundar; 2006)

The usage rates of steel slags in Europe are illustrated in Figure 2 in line with the data of the European Slag Union (Euroslag, 2014), (URL 2).

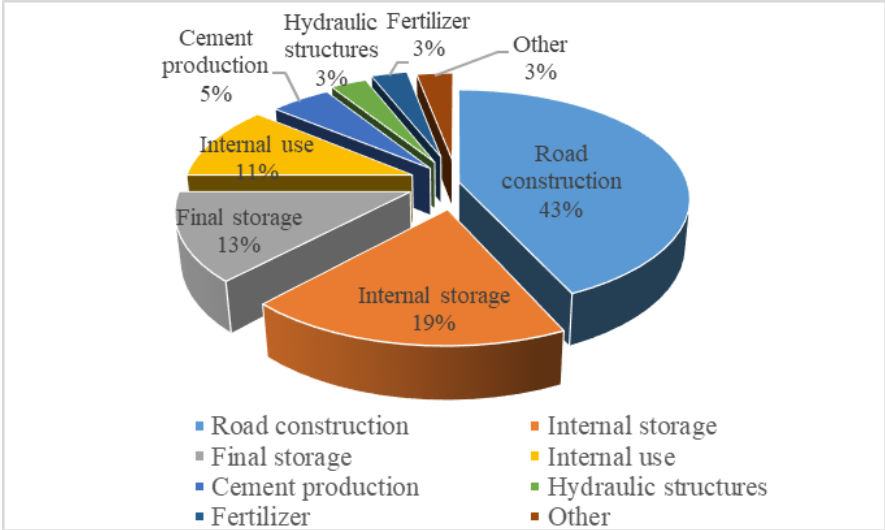


Figure 2: Steel Slag (Bof and Eaf Slag) usage areas, 2012 (URL 2)

A comparison of the chemical composition of basic oxygen furnace slag and electric arc furnace slag is demonstrated in Figure 3.

Table 1: Comparison of the chemical composition of basic oxygen furnace slag and electric arc furnace slag (Yi et al., 2012)

Oxides (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	P ₂ O ₅
BOF	45-60	10-15	1-5	3-9	7-20	3-13	2-6	1-4
EAF	30-50	11-20	10-18	5-6	8-22	8-13	5-10	2-5

3. Objective

The study aims to take into account the environmental conditions such as noise and rain in areas such as parking lots and pedestrian traffic where there is no heavy vehicle traffic, and the strength and performance characteristics of the use of porous asphalt are discussed by making use of the literature study. Within the scope of the study, the effects of the use of basic oxygen furnace slag (BOF) and SBS additives at different rates in the porous asphalt mixture on the mixing performance and sound absorption properties were investigated to prevent environmental pollution by evaluating the waste building materials. Prospective estimates have been made on the properties of porous asphalt based on the use of additives and recycling materials.

4. Scope

First of all, It was considered the physical properties of aggregates used in porous asphalt, and its usability as road pavement was investigated. The use of binder material properties with SBS additive material was evaluated. The effects of the BOF recycling material used in different ratios on the porous asphalt performance were considered. In this direction, experiments involving the physical properties and mechanical properties of the mixture are discussed. The effects of BOF recycling and SBS additives on the usability measure, strength, drainage, and sound properties of the porous asphalt mixture were examined.

5. Material and Method

Crushed stone aggregate was used in the porous asphalt design study. Ground river stones and processed stones were used as mineral fillers and were obtained from local aggregate producers. All mixes have a nominal maximum size aggregate of 19 mm. Coarse and fine aggregates are classified as material passing through a 4.75 mm sieve, respectively. SBS modified asphalt binder (styrene–butadiene–styrene) was supplied from commercial asphalt manufacturers. BOF slag was used as a recycling additive in the mixture. Mixtures were prepared according to the presence of BOF slag in the aggregate mixture at 0%, 25%, 50%, 75%, and 100% by volume. The packing design method (PGMDM) has been applied in porous asphalt design. The physical properties of the bitumen used in porous asphalt pavement were evaluated together with the use of SBS additives. For the properties of aggregates used in the mixture; BOF slag specific gravity, flatness index, water absorption rate, and wear loss properties were compared with crushed stone aggregate. The optimum bitumen ratio of the porous asphalt mixture was determined, and slip resistance, moisture sensitivity, rutting resistance, and sound absorption were investigated for performance

properties. Two main issues were investigated in this study. The first issue is the mixing performance considering the literature study, and the second main issue is the sound absorption character. The sound absorption coefficients of different BOF slag mixtures were measured to define the sound absorption character (Shen et al.; 2009). The use of BOF slag as a mixture instead of coarse aggregate was made to obtain the correct volumetric mixing ratio on a volume basis. Shear resistance, moisture susceptibility, and permanent deformation tests were used to define mix performance. Based on laboratory test results, static analyzes were performed to define the optimum mixing ratio and to evaluate significant differences (Shen et al.; 2009).

Basix Oxygen Furnace Slag (BOFS) and Electric Arc Furnace Slag (EAFS) materials are seen in the following Figure 3

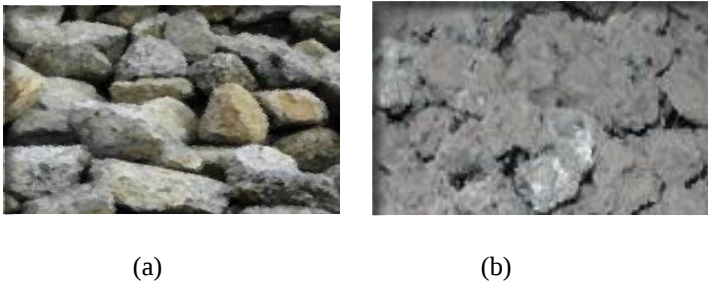


Figure 3: Basix Oxygen Furnace Slag (BOFS) (a) and Electric Arc Furnace Slag (EAFS)

6. Experimental Study

6.1. Design method

Porous asphalt mixtures with different contents were prepared in 5% increments for uncompressed asphalt mixtures. Water discharge tests were performed on uncompressed asphalt at 175 °C by the AASHTO T305 (Standard Method of Test for Determination of Drain down Characteristics in Uncompacted Asphalt Mixtures). Porous asphalt mixtures were designed by applying the Marshall test method to different BOF slag content (Shen et al.; 2009).

6.2. Skid resistance

Tests were conducted according to ASTM E303 (Standard Test Method for Measuring Surface Frictional Properties Using the British Pendulum Test (BPT)) standard procedures and skid resistance tests were performed (Shen et al.; 2009). The experiment test set and working principle are shown in Figure 4.

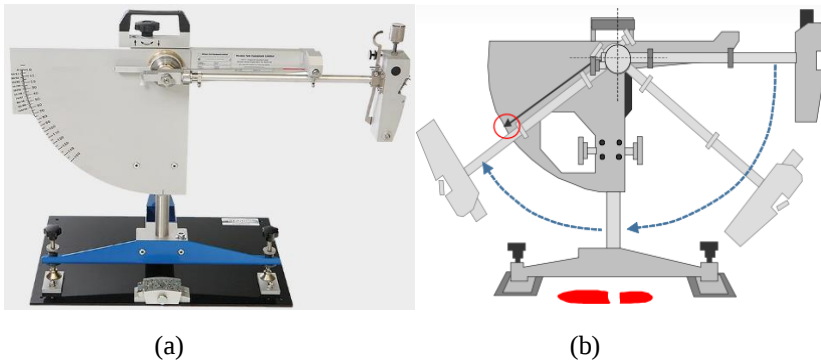


Figure 4: BPT test set (a) and BPT work principle (b), (URL 4 & URL 5)

6.3. Moisture Susceptibility

Moisture causes a loss of adhesion between the asphalt binder and the aggregate and accelerates the development of distressing events such as potholes, cracks, and rips. Moisture sensitivity tests were conducted according to AASHTO T283 procedures (Standard Method of Test for Resistance of Compacted Asphalt Mixtures to Moisture-Induced Damage). Moisture susceptibility is evaluated based on a comparison of the average indirect tensile strength (Shen et al.; 2009).

$$\text{TSR} = S2 / S1 \text{ (Tensile Strength Ratio)} \quad (1)$$

$$S1 = \text{Average ITS (Indirect tensile strength) control subset (kPa)} \quad (2)$$

$$S2 = \text{Average ITS (Indirect tensile strength) continued subset (kPa)} \quad (3)$$

6.4. Permanent deformation

Permanent deformation tests are carried out with a wheel tracking device. The potential to leave marks on the asphalt mix was evaluated. The tests were carried out with the aid of a repetitive wheel load of 1.65 and 2.18 MPa at 60 °C. Horizontal deformations are measured at 45 and 60 minutes. Dynamic stability is achieved by the formula given below. (Shen et al.; 2009).

$$\text{DS} = 15N / (d60 - d45) \quad (4)$$

DS: Dynamic Stability

N: Wheel speed, 42 revolutions per minute

d45, d60: Horizontal deformations occurring at 45 and 60 minutes.

6.5. Sound absorption coefficient measurement

Sound absorption coefficient measurements of the sound produced were carried out by ASTM E1050. (ASTM E1050= Standard Test Method for Impedance and Absorption of Acoustical Materials Using a Tube, Two Microphones, and a Digital Frequency Analysis System)

To calculate the sound absorption coefficient, the equipment used must have

- Multi-analysis analyzer (Pulse)
- Impedance tube (with an internal volume of 10 cm diameter and obtainable frequency range from 100 Hz to 1.6 kHz)
- Two identical microphones measuring sound source and sound pressure with an amplifier

The sound absorption coefficient was measured for 10cm (Shen et al.; 2009).

7. Findings

7.1. Aggregate Properties

The physical properties of BOF slag and CS crushed stone aggregate are presented in Table 2. Aggregate properties provide specification limits.

Tablo 2: Physical properties of BOF slag and CS aggregates (Shen et al.;2009)

Properties	BOF cüruf	CS (kırmı taş)	Standard Limit
L.A. abrasion, %	20.96	23.52	40 Max
Freeze and thaw (NaSO4 stability), %	1.35	3.16	12 Min
Water absorption, %	2.2	1.3	-
Fracture surface ratio, %			
One or more	100	100	90 Min
Two or more	95	92	75 Min
Roundness index	0.60	0.52	

7.2. Modified Binder Properties

Polymer-modified asphalt binder is widely used in porous asphalt mixtures to increase mixture durability and removal resistance. The properties of the SBS polymer-modified asphalt binder are shown in Table 3. It is seen that ensured the specification limits.

Table 3: Polymer-modified asphalt binder properties (Shen et al.;2009)

Properties	Test Result	Spesifikasyon
Specific gravity (g/cm ³)	1.034	–
Penetration (25 °C, 1/10 mm)	42	35 Min
Viscosity (60 °C)	8753	8000 Min
Viscosity (135 °C)	2850	3000 Max
Flashpoint (°C)	297	232 Min

7.3. Mix Properties

Tightly packed aggregate gradations are designed by PGMDM (packing grading mixture design method). Aggregate mix gradation prepared at different BOF percentages is shown in Figure 5 and the mix design result is indicated in Table 4, respectively.

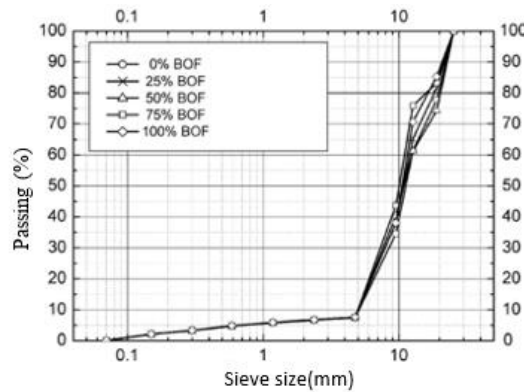


Figure 5: Aggregate mix gradation (Shen et al.;2009)

Table 5: Mix design result (Shen et al.;2009)

Mix Properties	BOFslag (%)					Standard limit
	0	25	50	75	100	
Opt. asphalt content (%)	5.50	5.55	5.60	5.64	5.75	-
Stability (kN)	4.19	4.74	5.10	5.33	5.36	3.5 min
Flow (0.01 cm)	34.5	35.2	35.8	34.8	34.6	20-40
Air voids (%)	20.2	19.7	20.5	20.8	20.7	20 ± 1%
Specific gravity (kg/m ³)	2065	2125	2207	2281	2348	-
VCA min ^b (%)	36.9	37.8	37.5	39.8	40.1	-
VCA mix (%)	26.7	28.8	30.4	32.4	35.0	-
Water outlet (%)	0.16	0.18	0.21	0.15	0.20	0.3 max
Permeability (cm / s)	0.34	0.38	0.32	0.35	0.37	0.01 min

As the BOF slag percentage increases, the wear percentage decreases. The results show that the BOF slag forms an excellent bond with the asphalt binder thanks to its angular shape and rough surface. BOF slag mix has higher Marshall stability than CS mixes for similar reasons. The permeability

test was carried out by a fixed main permeability meter. The minimum permeability coefficient value of 10^{-2} cm/s generally meets the adequate water drainage performance on the road surface. The results show that all mixtures have good drainage with permeability.

7.4. Mix Performance

The test results of the slip resistance are shown in Figure 6. The increase in the BOF slag mixture causes an increase in the slip resistance. Furthermore, dry condition increase rates are higher than the wet condition

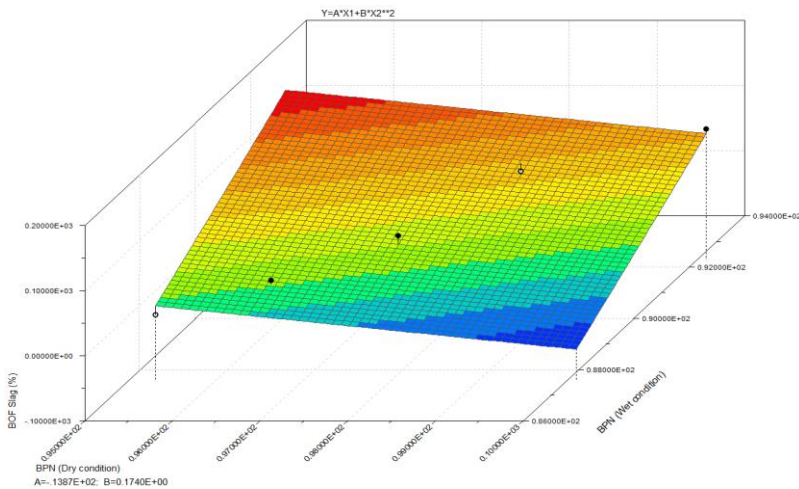


Figure 6: Slip resistance for Porous Asphalt mixes (Shen et al.;2009)

Regarding humidity sensitivity, indirect tensile strength (ITS) and tensile strength ratio (TSR) calculation results are shown in Figure 7 and Figure 8, respectively.

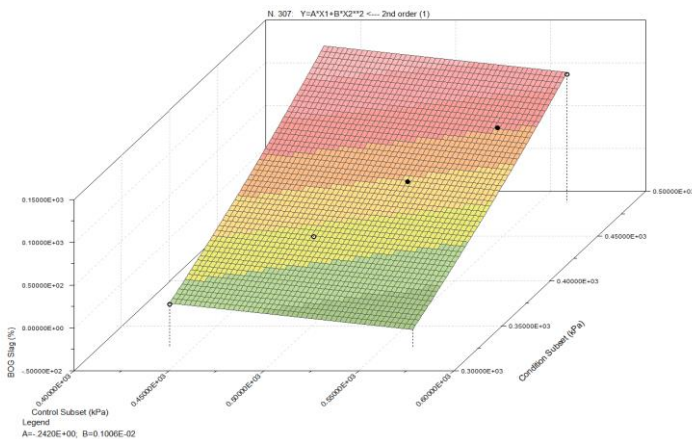


Figure 7: ITS result with different BOF slag ratios (Shen et al.;2009)

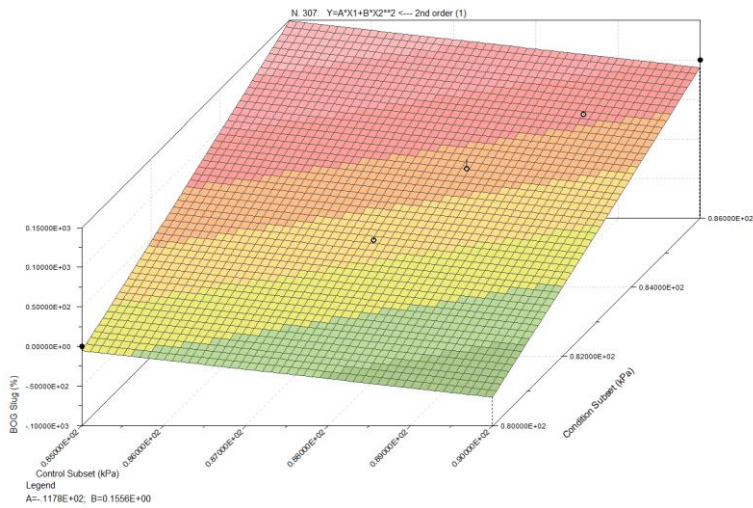


Figure 8: TSR result with different BOF slag ratios (Shen et al.;2009)

The results showed that for all TSR mixtures, the required minimum values of 70% were exceeded and the mixtures had sufficient resistance to moisture damage. In addition, the presence of BOF slag increases resistance to stripping. Besides, SBS polymer contributed to the mixing strength.

In this study, wheeled tracking test results for all mixtures were evaluated. Test results are given below in Figure 9 and Figure 10, respectively.

With the increase of the wheel load and the BOF ratio, the rutting depth decreased.

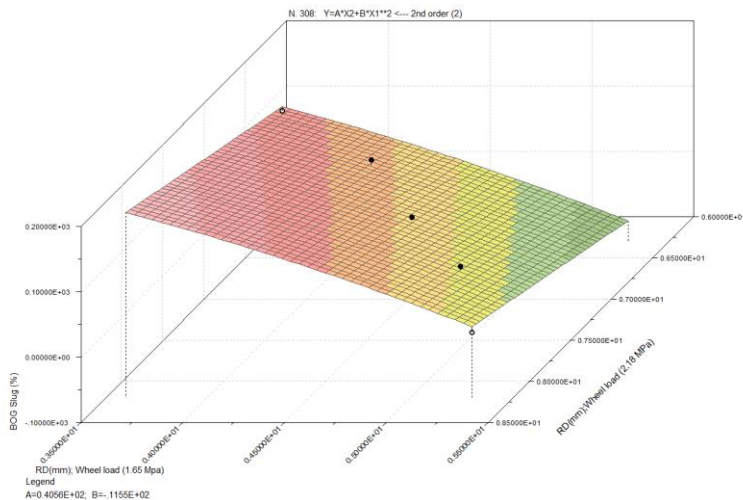


Figure 9: Wheel Tracking test result (wheel load 1.65 MPa); (Shen et al.;2009)

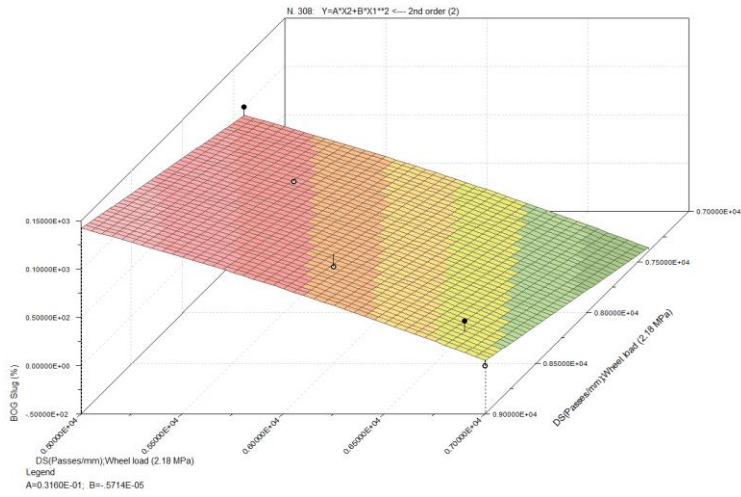
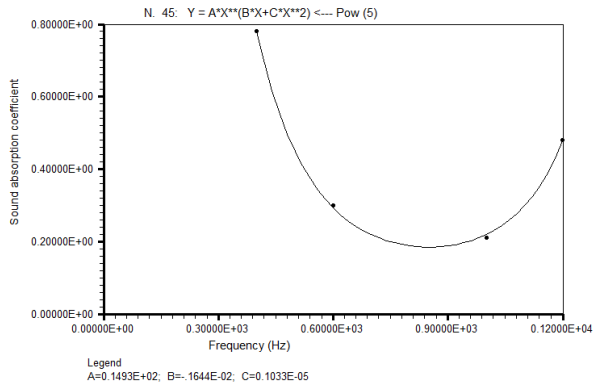


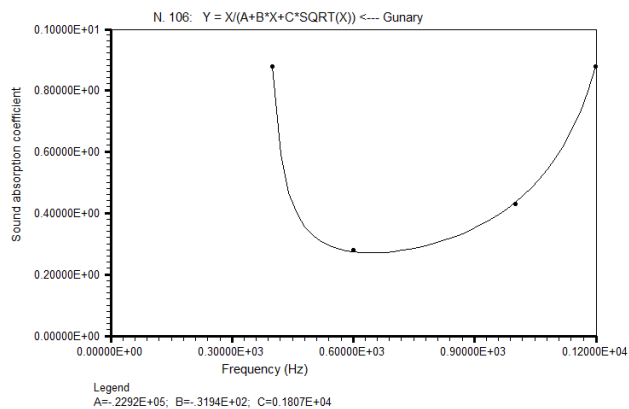
Figure 10: Wheel Tracking test result (wheel load 1.65 MPa); (Shen et al.;2009)

7.5. Sound absorption

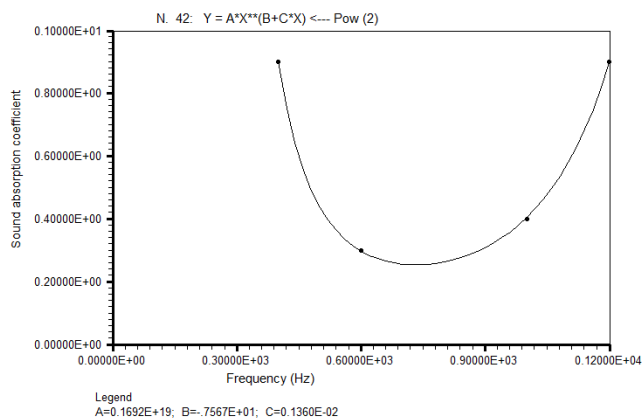
Sound absorption measurements were performed with the impedance tube. Sound absorption was evaluated at 10 cm coating thickness (Figure 10). The measurement results showed that there is a correlation between the thickness of the material and the sound absorption. As the thickness increases, sound absorption is actively observed at low frequencies. It has been determined as a result of the measurement that sound absorption is more effective at high frequencies if the thickness is thinner.



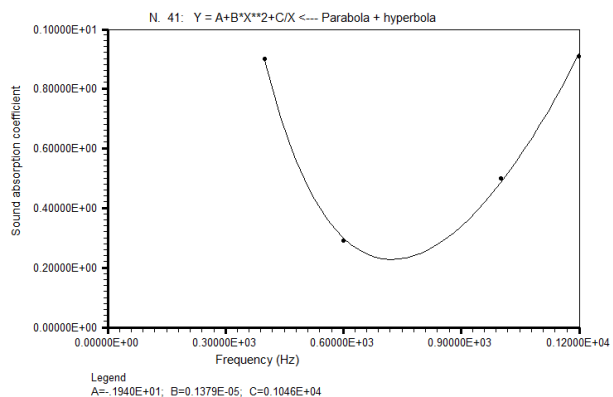
(a)



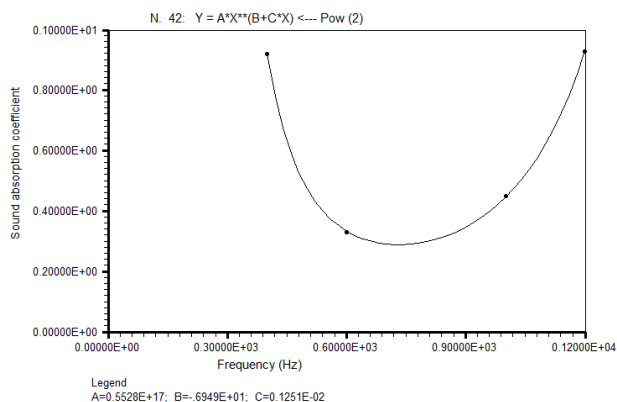
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 10: Sound absorption measurement with different BOG ratio (0% (a), 25% (b), 50% (c), 75% (d), 100% (e)); (Shen et al., 2009).

8. Discussion and Conclusion

Hot mix asphalt (HMA) indicated hydrophobic properties due to the binder bitumen forming its structure. Since the pavement layer of the road superstructure is exposed to environmental factors such as traffic and climate, the transmission of snow and rainwater to the lower layers in rainy weather is prevented due to its hydrophobic feature. Since this prevents free water from remaining on the road surface, it may pose a danger to traffic safety. Therefore, it is important to remove the water from the road surface by creating sufficient slope and drainage features in the pavement layer that forms the road superstructure. Porous asphalts exhibit good strength and drainage properties due to their high coarse aggregate ratio and high void ratio in this regard. According to KTS 2013 limits on normal asphalt; While a void ratio of 3-5% is desired, the air void ratio in porous asphalt varies between 20-25%. It has a high one-dimensional coarse aggregate ratio and therefore a high bitumen ratio. SBS polymer additive is used to increase the binding property so that the bitumen binder does not flow during the production, transportation, storage, and application stages. Therefore, porous asphalts may have higher costs compared to normal mixtures in economic terms. Porous asphalts provide ease of production at low temperatures and absorb traffic noise. Since the coarse aggregate ratio is high in its structure, it has the feature of easy drainage of water due to its high strength and high void ratio. If the drainage of the water descending on the porous asphalt substrates is not provided well, it can damage the road if its pores are blocked. Test results showed that BOF slag has a high specific gravity, high absorption, high angularity, low L.A. wear, and low noise level compared to

crushed stone (CS). BOF slag mix improves slip resistance, moisture susceptibility, track strength, and sound absorption. It is understood that the rough surface holes and surface coatings of BOF slag have excellent interfacial zone and strong bond character for asphalt binder. In different types of mixing performance, the BOF slag mixing ratio is very important. In this study, the effects of using different ratios of oxygen slag and SBS polymer additives in porous asphalt on the engineering properties of porous asphalt were investigated, and prospective predictions were made by the curve fitting method. As a result, it has been seen that the increase in the oxygen slag ratio and the use of SBS polymer additives make a significant contribution to the strength and shear resistance of porous asphalts, improvement of drainage properties, and sound absorption properties. SBS polymer modifiers increase the rigidity of the HMA mixture against environmental factors such as traffic and climate and contribute significantly to the strength of flexible road pavements in terms of their positive effect on service life.

Acknowledgment

The author would like to thank Prof.Dr. Firat Kacar and Dr. Tarik Serhat Bozkurt for their contribution to the study.

9. References

- Cai, J., et al. (2022). Gradation of limestone-aggregate-based porous asphalt concrete under dynamic crushing test: Composition, fragmentation, and stability." *Construction and Building Materials* 323: 126532.
- Chen, D., Ling, C., Wang, T., Su, Q., & Ye, A. (2018). Prediction of tire-pavement noise of porous asphalt mixture based on mixture surface texture level and distributions. *Construction and Building Materials*, 173, 801-810., <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.062>
- Cui, P., Wu, S., Xiao, Y., Liu, Q., & Wang, F. (2021). Hazardous characteristics and variation in internal structure by hydrodynamic damage of BOF slag-based thin asphalt overlay. *Journal of Hazardous Materials*, 412, 125344, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125344>.
- Dundar, H. (2006). Farklı sogutma hizlarinda sogutulan celikhane curuflarının ogütme parametrelerinin incelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara

- Hu, J., Ma, T., Zhu, Y., Huang, X., Xu, J., & Chen, L. (2021). High-viscosity modified asphalt mixtures for double-layer porous asphalt pavement: Design optimization and evaluation metrics. *Construction and Building Materials*, 271, 121893., <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121893>
- Hu, J., Ma, T., & Ma, K. (2021). DEM-CFD simulation on clogging and degradation of air voids in double-layer porous asphalt pavement under rainfall. *Journal of Hydrology*, 595, 126028., <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126028>
- Hu, L., Wang, S., & Zhang, Q. (2021). Evaluation of Long-term Skid Resistance of Asphalt Mixture with Multi-content Basic Oxygen Furnace (BOF) Steel Slag Using the Circular Vehicle Simulator (CVS). In *E3S Web of Conferences* (Vol. 248, p. 01044). EDP Sciences.
- Huang, L. S. (2017). Evaluation of the cooling and pavement performance of basic oxygen furnace slag used in asphalt mixture. *Applied Sciences*, 7(12), 1226.
- Kusumawardani, D. M., & Wong, Y. D. (2020). The influence of aggregate shape properties on aggregate packing in porous asphalt mixture (PAM). *Construction and Building Materials*, 255, 119379
- Li, J., Yu, J., Wu, S., & Xie, J. (2022). The Mechanical Resistance of Asphalt Mixture with Steel Slag to Deformation and Skid Degradation Based on Laboratory Accelerated Heavy Loading Test. *Materials*, 15(3), 911.<https://doi.org/10.3390/ma15030911>
- Pathak, S., Choudhary, R., Kumar, A., & Pattanaik, M. L. (2022). Friction Characteristics of Open Graded Asphalt Friction Courses with BOF and EAF Steel Slag Aggregates. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 34(6), 04022087.
- Shen, D.H., Wu, C.M., Du, J.C., (2009), *Construction and Building Materials*, Volume 23, Issue 1, Pages 453-461, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.11.001>
- Ongu, K. T. (2017). Isdemir celikhane (BOF) curufunun zeminlerin donma cozunme davranisina etkisinin arastirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Iskenderun Teknik Universitesi / Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- TCUD. (2015). Celik curuf raporu, Türkiye Celik Ureticileri Dernegi
- Uysal, F., Bahar, S. (2018). Curuf cesitleri ve kullanım alanlari, *Trakya University Journal of Engineering Sciences*, 19(1): 37-52.

- Wang, X., et al. (2021). Investigation of the adhesive and cohesive properties of asphalt, mastic, and mortar in porous asphalt mixtures, *Construction and Building Materials* 276, 122255, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122255>
- Wu, J., Wang, Y., Liu, Q., Wang, Y., Ago, C., & Oeser, M. (2020). Investigation of the n mechanical performance of porous asphalt mixtures treated with laboratory aging and moisture actions. *Construction and Building Materials*, 238, 117694. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117694>
- Xie, J., et al. (2017). Material characterization and performance evaluation of asphalt mixture Incorporating basic oxygen furnace slag (BOF) sludge. *Construction and Building Materials*, 147, 362-370, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.131>
- Yang, T., Chen, M., & Wu, S. (2021). Removal Effect of Basic Oxygen Furnace Slag Porous Asphalt Concrete on Copper and Zinc in Road Runoff. *Materials*, 14(18), 5327.<https://doi.org/10.3390/ma14185327>
- Yi, H., Xu G., Huigao, C., Wang, J., Nan, Y., Chen, H. (2012). Overview of Utilization of Steel Slag, *Pocedia Environmental Sciences*, 16: 791-801
- Yonar, F., Dikbas, A., Sağlık, A., ve Komut M. (1996). Celikhane curufunun bitümlü sıcak karışımlarda agrega olarak kullanılmasına ilişkin inceleme ve öneriler, 7. Ulusal Asfalt Sempozyumu ve Sergisi
- Zhang, K., Kevem, J. (2021). Review of porous asphalt pavements in cold regions: the state of practice and case study repository in design, construction, and maintenance, *J. Infrastruct Preserve Resil* 2, (4) <https://doi.org/10.1186/s43065-021-00017-2>
- URL 1 (date:13.05.2022). <https://www.steel-data.com/post/155/2021de-dunya-celik-uretimi-37-artisla>
- URL 2 (date:13.05.2022). <https://www.tobb.org.tr/Documents/yayinlar/2021/2021/demir21.pdf>
- URL 3 (date:13.05.2022). <https://docplayer.biz.tr/202692515-Erdemir-celikhane-curuflarinin-ekonomik-ve-ekolojik-degerlendirilmesi.html>
- URL 4 (date: 13.05.2022). <https://www.humboldtmg.com/portable-skid-resistance-tester.html>
- URL 5 (date: 13.05.2022). <http://www.pendulum-test.co.uk/>

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 2



**Eksik Yağış Kayıtlarının Farklı Yöntemlerle Tamamlanması
ve Karşılaştırılması
(Ali Demir Keskiner, Mahmut Çetin)**

Eksik Yağış Kayıtlarının Farklı Yöntemlerle Tamamlanması ve Karşılaştırılması

Ali Demir Keskiner¹, Mahmut Çetin²

¹Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Yapılar ve Sulama Bölümü,
E-mail:adkeskiner@harran.edu.tr

²Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Yapılar ve Sulama Bölümü,
E-mail:mcet64@cu.edu.tr

1. Giriş

Yerkürenin, diğer bir tanımıyla dünyanın yaklaşık dörtte üçünü Hidrosfer (Su Küre) kaplamaktadır. Hidrosferde bulunan 1.386 milyar km³ su varlığının %97.5'i okyanuslarda ve denizlerde tuzlu sudur. Geriye kalan suyun %2.5'lik (34.65 milyon km³) kısmı katı, sıvı ve gaz halinde tatlı su olarak bulunur. Ne yazık ki 34.65 milyon km³luk tatlı su varlığının %69.5'i kutuplarda buzul veya donmuş toprak tabakasında bulunurken, %30.1'i yeraltı suyundadır ve sadece %0.4'lük kısmı yağış, atmosferdeki su buharı ve yüzeysel sulardan oluşmaktadır. Bu sular, farklı sektörler tarafından kullanılmaktadır. Kullanılabilir yüzeysel suların %69'u tarım sektöründe, %22 endüstriyel ve %9'u içme-kullanma amaçlı tüketilmektedir (KB, 2014; Du Plessis, 2017). Dünyadaki su varlığı dağılımı bu şekilde tanımlanmışken; Türkiye'deki teknik olarak kullanılabilir 112 km³ su potansiyelinin 98 km³'ünü yüzeysel sular, 14 km³'ünü de yer altı suları oluşturmaktadır. Bu miktarın 44 milyar m³'ü (%77) sulamada, 7 milyar m³'ü (%12) içme-kullanma suyu olarak ve 6 milyar m³'ü (%11) ise endüstriyel amaçlı kullanılmaktadır (Cetin, 2020). Dünyada ve ülkemizde kullanılabilir su potansiyelinin yaklaşık dörtte üçünün tarım sektöründe kullanılmasının gelecekte bazı sıkıntılara yol açacağı açıktır. Zira su kıtlığı ile mücadelede, ilk yaptırımların tarım sektöründe kullanılan suyun azaltılmasına yönelik olması beklenmektedir. Ayrıca, mevcut 112 milyar m³ su potansiyelimiz olmasına karşın; nüfus projeksiyonlarına göre 2040'lı yıllarda Türkiye nüfusunun 100 milyona ulaşacağı (TÜİK, 2022) ve kişi başına düşen ortalama kullanılabilir su potansiyelinin 1120 m³ yıl⁻¹ düzeyine düşeceği öngörülmektedir. Kişi başına düşen ortalama kullanılabilir su miktarının 1000 m³ yıl⁻¹ 'dan az olan ülkeler (ÇŞB, 2022) "*su fakiri*" ülke sayılmaktadır. Bu ifadeden anlaşılacağı üzere, yakın gelecekte Türkiye'nin su fakiri ülke olma olasılığı da hızla artmaktadır.

Ülkemiz açısından kıt bir kaynak olan suyun yönetimi, hidroloji çalışmaları bakımından oldukça önemli bir konudur (KB, 2018). Veri ölçümleri, verilerin işlenmesi, modelleme yaklaşımı, istatistik ve olasılık

yöntemlerin uygulamalarını kapsayan hidrolojik çalışmalarda karşılaşılan en önemli sorun ise planlama hedeflerini belirleyecek olan yeterli uzunlukta ve güvenilir verilerin bulunamamasıdır (Çetinkaya ve ark., 2002; Ataseven, 2012; Keskiner ve ark., 2020). Oysa, su kaynaklarının yönetimi, planlanması ve modellenmesi için eksiksiz hidrolojik zaman serilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak, çalışılan serilerde sıklıkla rastlanan en büyük sorunların başında, seride süreksizliğe neden olan eksik verilerin bulunmasıdır. Personel yetersizliği, gözlem istasyonunun yerinin değişmesi, doğal afetler, gözlem metodundaki farklılıklar vb. çok sayıdaki faktör gözlemlerin yapılmamasına, homojenliğin bozulmasına veya eksik verilerin oluşmasına sebep olabilmektedir (Çetin, 1996; Keskiner ve ark., 2019). Dolayısıyla, eksik veriler kullanılarak herhangi bir alan veya yörede yapılan çalışmalarda etkisiz model kalibrasyonu, yanlış tahminler ve taraflı istatistikler dahil olmak üzere birçok olumsuz sonuçlarla karşılaşmak olasıdır (Demebe ve ark., 2019). Çalışmalarda veri eksikliğinden kaynaklanan olası sorunlarla karşılaşmamak için eksik gözlemlerin tamamlanabilmesi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Yüzde Yöntemi (MGM, 2005), Normal Oran Yöntemi (Tülücü, 2011), Genetik Algoritmalar (Fulufhelo ve ark., 2007; Shahzad ve ark., 2017), Yapay Sinir Ağları (Keskiner ve ark., 2011; Terzi ve Köse, 2012; Smieja ve ark., 2018), Korelasyon-Regresyon Analizi (Çilingirtürk ve Altaş, 2010; Usta, 2011; Keskiner ve ark., 2020) ve Çift Kütle Yöntemi (Searcy ve Hardison, 1960; Çetin, 1996; Changnon ve ark., 1997; Eriş ve Ağralıoğlu, 2012; Shahid ve ark., 2014) eksik verilerin tamamlanmasında en çok kullanılan yöntemler arasında sayılabilir.

Küresel ısınma ile birlikte iklim değişikliğine bağlı olarak su kaynaklarının azalması, sürdürülebilir yaşamı engelleyecek boyutlara ulaşmıştır (Karaman ve Gökalp, 2010). İklim değişikliği yanında, zaman zaman tekrarlayan kuraklık olayları da su kaynakları üzerine olumsuz etki etmektedir. Bu bağlamda, Türkiye'nin iklim ve coğrafi koşulları dikkate alındığında Güney Doğu Anadolu Bölgesi önemli derecede kuraklık eğilimindedir (Cebeci ve ark., 2019; Keskiner ve Çetin, 2022). Diyarbakır ili, Güneydoğu Anadolu Projesi (GAP) uygulama alanında yer almaktadır. Diyarbakır ilinde de kuraklığın etkili olduğu bilinmektedir. Kuraklık araştırmalarında, su kaynaklarının geliştirilmesi vb. diğer çalışmalarda meteorolojik verilerin eksiksiz olması önem arz etmektedir. Diyarbakır ili kapsamında birçok meteoroloji gözlem istasyonunda 1990'lı yıllardan günümüze noktasal olarak ölçümlerin yapılamadığı, yağış vd. iklim elemanlarının gözlemlerinin eksik olduğu dikkati çekmektedir. Bununla birlikte, kuraklık, su kaynaklarının geliştirilmesi vb. hidrolojik araştırmalarda, noktasal gözlem değerlerinden alansal değerlerin elde edildiğini ve alansal değerlere göre yorumlamaların yapıldığını vurgulamak gerekir (Creutin ve Obled, 1982). Meteorolojik gözlem istasyonlarında gözlenen noktasal değerlerden faydalanılarak, bazı yöntemlerle o değişkenin

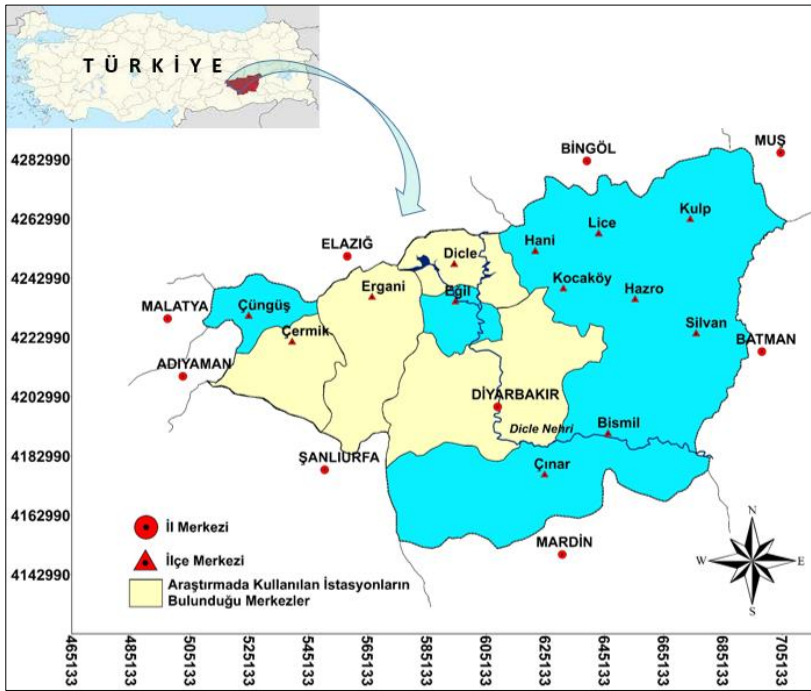
alansal değerleri elde edilebilmektedir. Diyarbakır’da yürütülecek hidrolojik çalışmalarda, iklim verilerinin alansal dağılımını elde edebilecek eksiksiz veriye sahip noktasal istasyon yoğunluğunun yeterli olmadığı dikkati çekmektedir. Bu durum, hidrolojik araştırmalarda incelenen değişkenlerin alansal ve zamansal dağılımlarının sağlıklı bir şekilde ortaya konulamamasına neden olabilmektedir. Nitekim küresel iklim değişikliği sonucunda kuraklık, taşkın vb. doğal afetlerin frekansları artmıştır (Keskiner ve etin, 2022). Su kaynakları ve risk yönetimi bakımından Diyarbakır ili kapsamında eksik gözlem serilerine sahip meteoroloji gözlem istasyonlarındaki eksik verilerin tamamlanması, yapılacak olan çalışmaların isabetliliği açısından oldukça önem arz etmektedir. Diyarbakır ilinde yürütülen bu çalışma ile:

1. Çift Kütle yönteminde iki farklı yaklaşım kullanılarak Dicle meteoroloji gözlem istasyonunun 1995-2013 yılları arasındaki eksik yağış değerlerinin tamamlanması,
2. Geleneksel regresyon analizi yöntemi ile Dicle meteoroloji gözlem istasyonunun 1995-2013 yılları arasındaki eksik yıllık toplam yağış miktarlarının tamamlanması,
3. Dicle istasyonunda 2014-2020 yılları arasında gözlenen yıllık toplam yağışlar esas alınarak iki farklı *ift Kütle* yaklaşımının ve *Geleneksel Regresyon Analizi* yönteminin tahmin performanslarının kıyaslanması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Güneydoğu Anadolu Projesi (GAP) alanında yer alan, 15 101 km²’lik yüz ölçüme (HGM, 2022) sahip Diyarbakır ilinde yürütülen bu araştırmada; eksik gözlemi olmayan Diyarbakır (1931-2020), Ergani (1965-2020) ve ermik (1972-2020) meteoroloji istasyonları ile 1985-1994 yılları arasında verisi tam olan, 1995-2013 yılları arasında ise hiç verisi olmayan (verileri eksik olan), 2014-2020 yıllarında ise gözlemi bulunan Dicle istasyonunun uzun yıllar yıllık toplam yağış değerleri ile çalışılmıştır. Araştırmada kullanılan meteoroloji istasyonları ve Diyarbakır ilinin Türkiye’deki konumu şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1: Meteoroloji gözlem istasyonlarının Türkiye’deki konumu

2.2. Yöntem

2.2.1. Korelasyon analizi

İki sayısal değişken arasındaki ilişkinin yönü ve derecesi korelasyon analizi ile saptanabilir. Korelasyon analizi ile ilgili matematiksel eşitlikler ve tanımlamalar, Kesici ve Kocabaş (1985), Ryan ve Cryer (2005) tarafından ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Çalışma kapsamında; Diyarbakır, Dicle, Ergani ve Çermik meteoroloji istasyonlarının yıllık toplam yağış serileri arasındaki Pearson korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Çift Kütle yönteminde *bir istasyon kullanılması* durumunda temel istasyon seçimi ve Regresyon Analizi ile eksik gözlemlerin tamamlanmasında bağımsız değişkenin belirlenmesi, Pearson korelasyon katsayısına göre yapılmıştır.

2.2.2. Çift Kütle yöntemi

2.2.2.1. Temel istasyon olarak bir istasyonun kullanılması

Çift Kütle yönteminde, yöreyi temsil eden ve uzun yıllar eksiksiz verisi olan bir istasyon ya da istasyonlar **temel istasyon**, kontrol edilecek ya da eksik verisi tamamlanacak olan istasyon ise **yardımcı istasyon** olarak seçilir (Çetin, 1996; MGM, 2005). Tek istasyonun temel istasyon olarak seçildiği

istasyon ile eksik gözlemleri olan istasyonun eş zamanlı gözlemlenen eksiksiz verilerinin yığışimli toplamı Eşitlik 1'de verilen denklem takımıyla tanımlanabilir (Hou ve ark., 2018).

$$\left. \begin{aligned} X_k &= \sum_{i=1}^k X_i \\ Y_k &= \sum_{i=1}^k Y_i \end{aligned} \right\}, k = 1, \dots, n \quad (1)$$

Burada; n : Temel istasyon (X) ve eksik gözlemleri olan istasyonun (Y) eş zamanlı gözlenen eksiksiz yıllık toplam yağış serisindeki kayıt (seri) uzunluğunu (yıl), k : Ardışık yağış toplamının kaç yıl yapıldığını, X_i ve Y_i : Sırasıyla temel ve eksik verisi olan istasyonların i 'inci gözlem değerlerini (mm), X_k ve Y_k : Sırasıyla temel ve eksik gözlemleri olan istasyonun k -yıl yığışimli yağış miktarlarını (mm) temsil etmektedir. Bu çalışmada, uzun yıllar eksiksiz gözlemi olan Diyarbakır (1931-2020), Ergani (1965-2020) ve Çermik (1972-2020) istasyonları potansiyel temel istasyon olarak saptanmış; 1995-2013 yılları arasında eksik verisi olan Dicle (1985-2020) istasyonu yardımcı istasyon olarak belirlenmiştir. Eksik verisi olmayan ve Dicle istasyonu ile en yüksek korelasyona sahip olan meteoroloji istasyonu, Çift Kütle analizinde *temel istasyon* olarak seçilmiştir.

2.2.2.2. Birden fazla istasyonun temel istasyon olarak kullanılması hali

Çift Kütle yönteminde; bölgeyi temsil eden uzun yıllar eksiksiz verisi olan birden fazla istasyon kullanılarak da eksik gözlemleri olan istasyonun gözlemleri tamamlanabilmektedir. Bu durumda, temel istasyona dahil edilen istasyonların çift kütle ortalamaları alınarak **temel istasyon verisi** oluşturulmaktadır. Bu nedenle, temel istasyonların ve eksik gözlemleri olan istasyonun seri uzunlukları ve gözlem yılları aynı olmalıdır. Temel istasyonların ve eksik gözlemleri olan istasyonun eş zamanlı gözlemlenen eksiksiz serilerinin yığışimli yağış miktarları Eşitlik 1'de verilen denklem takımıyla ayrı ayrı hesaplanmalıdır. Temel istasyonların her yıl için hesaplanan yığışimli yağış ortalamaları (M_k) Eşitlik 2 yardımıyla hesaplanarak temel istasyonları temsil eden her yıla ait **ortalama yığışimli değerler** elde edilir (Çetin, 1996; MGM, 2005). Araştırma kapsamında eksik verisi olmayan Diyarbakır, Ergani ve Çermik istasyonları Çift Kütle analizinde temel istasyon olarak seçilmiştir. Dicle istasyonu ise yardımcı istasyon olarak belirlenmiştir.

$$M_k = m^{-1} \sum_{j=1}^m X_{jk}, k = 1, \dots, n \quad (2)$$

Burada; m : Temel istasyona dahil edilen istasyon sayısını (bu çalışmada $m=3$), X_{jk} : j istasyonunun k -yıl yığışlımlı yağış miktarlarını (mm), M_k : Temel istasyona dahil edilen istasyonların k -yıl yığışlımlı yağış ortalamasını, k : Temel istasyona dahil olan istasyonlarda ardışık yağış toplamının kaç yıl yapıldığını göstermektedir.

2.2.3. Regresyon analizi

2.2.3.1. Regresyon analizinin çift kütle yönteminde kullanılması

Çift Kütle analizinde, temel istasyon/istasyonlar ve test (yardımcı) istasyonun verileri arasında doğrusal veya eğrisel bir ilişki olduğu varsayılır (MGM, 2005). Çift Kütle yönteminde temel istasyon olarak tek bir istasyon kullanılacaksa; en yüksek korelasyona sahip temel istasyonun her k ($k=1,2,3,...,n$) değeri için elde edilen yığışlımlı yağış değerleri (X_k) ile verisi tamamlanacak olan istasyonun gözlemi olan yıllardaki her k değeri için elde edilen yığışlımlı yağış değerleri kullanılarak (Y_k) Eşitlik 3'te verilen doğrusal regresyon modeli kurulabilir (Ryan ve Cryer, 2005) ve model parametreleri $\alpha=0.05$ önem düzeyinde belirlenebilir. Eğer, Çift Kütle yönteminde temel istasyon olarak birden fazla istasyon kullanılacaksa her k değeri için elde edilen yığışlımlı yağış miktarları ortalaması M_k ile Y_k arasında Eşitlik 4'te verilen regresyon modeli tanımlanabilir.

$$Y_k = b_0 + b_1 X_k + e \quad (3)$$

$$Y_k = b_0 + b_1 M_k + e \quad (4)$$

Burada; b_i : Regresyon katsayılarını, e : Hata terimini göstermektedir. Y_k , X_k değişkenleri için Eşitlik 1; Y_k, M_k değişkenlerine ilişkin veriler ise Eşitlik 1 ve Eşitlik 4 kullanılarak elde edilir. Eksik gözlemleri olan istasyonun ilgili yıllardaki eksik değerleri, X_{k+l} ve M_{k+l} değerleri ve regresyon katsayılarından yararlanılarak Eşitlik 3 ve Eşitlik 4 yardımı ile Y_{k+l} bulunarak hesaplanır. Buradaki l ($l=1,2,3,...$) değeri, eksik gözlemi hesaplanacak takvim yılı ile $k=n$ olduğundaki takvim yılı arasındaki fark alınarak hesaplanır. Eksik verisi olan istasyonun (Dicle istasyonunun (Y)) eksik olan Y_l değerleri hesaplanırken, öncelikle Eşitlik 3 ve Eşitlik 4 kullanılarak yığışlımlı Y_{k+l} hesaplanır. Bu işlemlerden sonra, ilgili istasyonun eksik gözlemi olan yıllık toplam yağış miktarı Eşitlik 5 ile hesaplanabilir.

$$Y_l = Y_{k+l} - Y_{k+l-1} \quad (5)$$

2.2.3.2. Regresyon analizi ile eksik yağış serilerinin tamamlanması

Eksik gözlemleri olan istasyon (Y) ile eş zamanlı gözlenen en yüksek korelasyona sahip temel istasyon (X) belirlenerek yıllık toplam yağış serisinde yer alan eksik veriler, Eşitlik 6'da verilen geleneksel doğrusal regresyon modeli kullanılarak hesaplanabilir. Araştırmada kapsamda Dicle (Y) istasyonu ile eksik verisi olmayan Ergani (X) meteoroloji istasyonu arasında doğrusal regresyon modeli kurulmuştur. Geleneksel regresyon modelinde, istasyonlarda eş zamanlı olarak gözlenen yıllık yağış değerleri kullanılmıştır.

$$Y = b_0 + b_1X + e \quad (6)$$

Burada; Y , X , b_i ve e sırasıyla bağımlı ve bağımsız değişkeni (istasyonlarda eş zamanlı gözlenen yıllık yağış yükseklikleri); regresyon katsayılarını ve hata terimini göstermektedir.

2.2.4. İstatistiksel test ölçütleri ile yapılan kıyaslamalar

Araştırma kapsamında Dicle istasyonunun eksik gözlem serilerinin tahmin edilmesinde Çift Kütle ve Regresyon Analizi yöntemleri kullanılmıştır. Çift Kütle yönteminde temel istasyonun tek bir istasyon ve birden çok istasyon seçilerek yapıldığı iki farklı yaklaşım benimsenerek Dicle istasyonunun eksik gözlem serileri tahmin edilmiştir. Yöntemlerin tahmin performanslarının belirlenmesinde, Dicle meteoroloji istasyonunun 2014-2020 yılları için gözlenen yıllık toplam yağış değerleri (Y_i) ile yöntemler kullanılarak tahmin edilen yıllık toplam yağış değerleri ($\hat{Y}_i$) kıyaslanmıştır. Kullanılan yaklaşımların/modellerin doğrulanmasında Eşitlik 7 ile verilen Oransal Taraflılık (Bias) (Burn ve Boorman, 1993), Eşitlik 8 ile verilen Yüzde Tahmin Hatası ($PE\%$) ve Eşitlik 9 ile verilen Hata Kareler Ortalamasının Karekökü (RMSE) (Mimikou ve Gordios, 1989) ve Eşitlik 10 ile verilen Ortalama Mutlak Fark (MAD) (Tasker ve ark., 1996) istatistiksel test ölçütleri kullanılmıştır. Sıfıra en çok yakınsayan yöntemin, daha uygun olduğuna karar verilmektedir.

$$Bias = n^{-1} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\hat{Y}_i - Y_i}{Y_i} \right) \quad (7)$$

$$PE\% = n^{-1} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\hat{Y}_i - Y_i}{Y_i} \right| 100 \quad (8)$$

$$RMSE = \left[n^{-1} \sum_{i=1}^n \left(Y_i - \hat{Y}_i \right)^2 \right]^{0.5} \quad (9)$$

$$MAD = n^{-1} \sum_{i=1}^n \left| Y_i - \hat{Y}_i \right| \quad (10)$$

Burada; $\hat{Y}_i$: Göz önüne alınan yöntemle her bir istasyon için tahmin edilen yıllık toplam yağış değerini, Y_i : İstasyonlardaki gözlenen yıllık toplam yağış değerini, n : Gözlem sayısını göstermektedir.

3. Araştırma Bulguları

3.1. Temel İstasyonun Seçilmesi

Araştırmada, eksik gözlemi olmayan Diyarbakır, Ergani, Çermik istasyonları ile eksik gözlemleri olan Dicle istasyonu arasında korelasyon analizi yapılmış ve Pearson korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Ergani ve Dicle istasyonlarının yıllık toplam yağış serileri arasında $r=0.90$ oranında yüksek korelasyon saptanmıştır (Tablo 1). Temel istasyon ve bağımsız değişkenin seçiminde Pearson korelasyon katsayısı (r), istasyonlar arasındaki yükseklik farkı (m), enlem farkı (Derece) ve ara mesafe (km) ölçütleri dikkate alınmıştır. Bu ölçütlere göre Dicle istasyonunun eksik gözlemlerinin tamamlanmasında Ergani istasyonunun; Çift Kütle yönteminde tek istasyonun kullanılması durumunda temel istasyon olarak, Regresyon Analizinde ise bağımsız değişken olarak seçilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Tablo 1: Eksik gözlemi olan Dicle meteoroloji gözlem istasyonu ile eksik gözlemi olmayan istasyonlar arasındaki korelasyon, yükseklik ve enlem farkı ile uzaklık matrisi

Değişkenler		Dicle	Diyarbakır	Ergani	Çermik
Korelasyon (r)		1.00	0.69	<u>0.90</u>	<u>0.90</u>
Yükseklik Farkı (m)		0.00	205	<u>107</u>	184
Enlem Farkı (Derece)		0.00	0.46	<u>0.09</u>	0.22
Uzaklık (km)	Dicle	0.00	68	<u>32</u>	67

3.2. Çift kütle yönteminde temel istasyon olarak bir istasyonun kullanılması

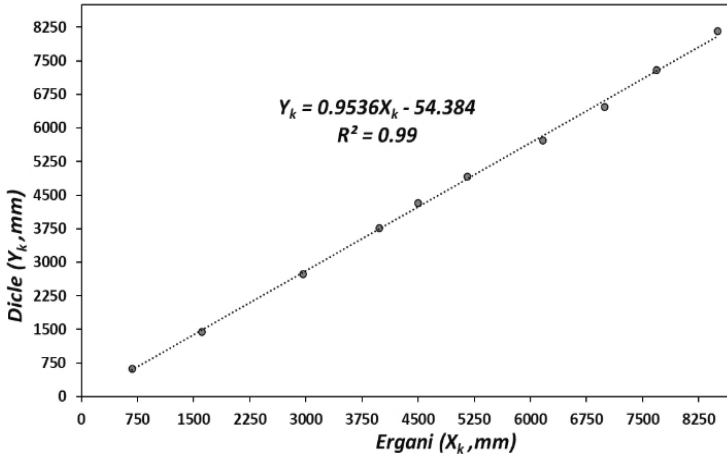
Korelasyon analizi sonucu Dicle istasyonu ile Ergani istasyonu arasında yüksek korelasyon olduğu; uzaklık, yükseklik ve enlem farkının en küçük olduğu belirlenmiştir (Tablo 1). Bu sonuçlara göre, Dicle istasyonundaki eksik gözlemlerin tahmininde Ergani istasyonu temel istasyon olarak seçilmiştir. Eksik gözlemleri olan Dicle istasyonunun (Y) gözlemi olmayan

yıllara kadar olan eksiksiz serisi (1985-1994) ile korelasyon analizi sonucu en yüksek ilişkiye sahip temel istasyonun (Ergani) (X) eş zamanlı gözlemlenen eksiksiz serilerinin yığışımli yıllık yağış toplamaları Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2: Dicle ve Ergani istasyonları yıllık toplam ve yığışımli yağışları (mm)

Yıllar	Ergani İstasyonu		Dicle İstasyonu	
	Yıllık Toplam Yağış	Yığışımli Yağış	Yıllık Toplam Yağış	Yığışımli Yağış
1985	675.7	675.7	628.2	628.2
1986	934.8	1610.5	817.6	1445.8
1987	1351.9	2962.4	1296.4	2742.2
1988	1020.3	3982.7	1019	3761.2
1989	520.0	4502.7	555.6	4316.8
1990	652.5	5155.2	594.7	4911.5
1991	1013.6	6168.8	808.4	5719.9
1992	821.1	6989.9	746.9	6466.8
1993	696.6	7686.5	830.6	7297.4
1994	811.1	8497.6	863.3	8160.7

Tablo 2’de Ergani (X) ile eksik gözlemleri olan Dicle (Y) istasyonunun eş zamanlı gözlemlenen eksiksiz serilerinin (1985-1994) yığışımli toplamaları regresyon analizine tabi tutulmuştur. İki istasyonun yığışımli yıllık toplam yağış miktarları arasındaki regresyon modeli, Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2: Dicle (Y_k) ve Ergani (X_k) istasyonlarına ilişkin “Çift Kütle” eğrisi ve regresyon modeli

Şekil 2’de verilen regresyon modeli ile Dicle istasyonunda her eksik yıla (1995-2013) ilişkin yığışımli yıllık toplam yağış miktarları elde edilmiştir. Elde edilen sonuç ile bir önceki yılın yığışımli yağış miktarları arasındaki fark alınarak (Eşitlik 5) Dicle istasyonunun eksik yıllara ait yıllık toplam

yağış miktarları tahmin edilmiştir. Tahmin edilen yıllık yağışlar Tablo 3'te sunulmuştur.

Tablo 3: Dicle istasyonunun gözlemi olmayan yıllara ait tahmin edilen yıllık toplam yağış miktarları (mm)

Yıllar	Tahmin Edilen		Yıllar	Tahmin Edilen	
	Yığılımlı Yağış	Yıllık Yağış		Yığılımlı Yağış	Yıllık Yağış
*1994	8160.7	863.3	2004	14868.7	699.3
1995	8585.1	424.4	2005	15457.4	588.7
1996	9489.0	903.8	2006	16228.6	771.3
1997	10183.4	694.4	2007	16855.4	626.8
1998	10954.4	771.0	2008	17430.4	575.0
1999	11380.3	426.0	2009	18241.7	811.2
2000	11953.5	573.2	2010	18888.1	646.4
2001	12717.8	764.3	2011	19554.1	666.0
2002	13315.3	597.4	2012	20242.4	688.3
2003	14169.4	854.1	2013	20654.4	412.0

* Dicle istasyonunun yağış gözlemi olan yılı

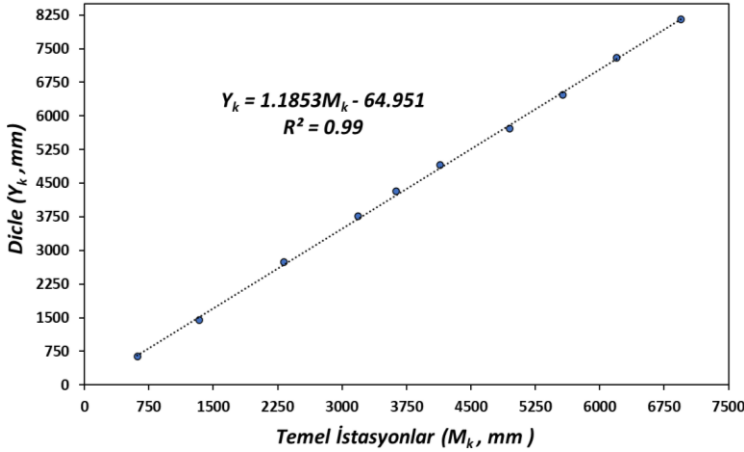
3.3. Çift kütle yönteminde temel istasyon olarak birden fazla istasyonun kullanılması

Diyarbakır ilinde uzun yıllar eksik gözlemi olmayan Diyarbakır (1931-2020), Ergani (1965-2020) ve Çermik (1972-2020) meteoroloji istasyonları kullanılarak 1995-2013 yılları arasında eksik veriye sahip Dicle (1985-2020) istasyonunun gözlemleri tamamlanmıştır. Temel istasyona dahil edilen Diyarbakır, Ergani ve Çermik istasyonları ile eksik gözlemi olan Dicle istasyonunun eş zamanlı gözlemlenen yağış ve yığılımlı yağış değerleri, temel istasyon yığılımlı yağış ortalamaları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4: Dicle ve temel istasyona dahil edilen Diyarbakır, Ergani ve Çermik istasyonlarının gözlenen (P_i) ve yığılımlı yağışları ($\sum P_i$) ile temel istasyon verileri. Birimler mm'dir.

Yıllar	Diyarbakır		Ergani		Çermik		Temel İstasyon	Yıllar	Dicle	
	Yağış	$\sum P_i$	Yağış	$\sum P_i$	Yağış	$\sum P_i$			Yağış	$\sum P_i$
1985	555.5	555.5	675.7	675.7	614.8	614.8	615.3	1985	628.2	628.2
1986	397.5	953.0	934.8	1610.5	832.2	1447.0	1336.8	1986	817.6	1445.8
1987	603.2	1556.2	1351.9	2962.4	1002.2	2449.2	2322.6	1987	1296.4	2742.2
1988	622.0	2178.2	1020.3	3982.7	949.9	3399.1	3186.7	1988	1019.0	3761.2
1989	288.8	2467.0	520.0	4502.7	524.4	3923.5	3631.1	1989	555.6	4316.8
1990	369.9	2836.9	652.5	5155.2	499.3	4422.8	4138.3	1990	594.7	4911.5
1991	569.6	3406.5	1013.6	6168.8	851.6	5274.4	4949.9	1991	808.4	5719.9
1992	428.5	3835.0	821.1	6989.9	619.0	5893.4	5572.8	1992	746.9	6466.8
1993	517.1	4352.1	696.6	7686.5	650.6	6544.0	6194.2	1993	830.6	7297.4
1994	577.1	4929.2	811.1	8497.6	865.8	7409.8	6945.5	1994	863.3	8160.7

Temel istasyona dahil olan istasyonların yığışımli yağış ortalamaları ile eksik gözlemleri olan Dicle (Y) istasyonun eş zamanlı gözlemlenen eksiksiz serilerinin (1985-1994) yığışımli yağış miktarları arasındaki regresyon modeli Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3: Dicle (Y_k) ve temel istasyonlara (M_k) ilişkin “Çift Kütle” eğrisi ve regresyon modeli

Şekil 3’te verilen regresyon modeli ile Dicle istasyonunun eksik yıllara (1995-2013) ait yığışımli yıllık toplam yağış miktarları hesaplanmıştır; Eşitlik 5 yardımıyla Dicle istasyonunun eksik yıllara ait tahmin edilen yıllık yağış miktarları Tablo 5’te sunulmuştur.

Tablo 5: Üç farklı gözlem istasyonunun ortalama çift kütle değerleri kullanılarak Dicle istasyonunun eksik yıllık yağışlarının (mm) tahmin edilmesi

Yıllar	Tahmin Edilen		Yıllar	Tahmin Edilen	
	Yığışımli Yağış	Yıllık Yağış		Yığışımli Yağış	Yıllık Yağış
1994*	8160.7	863.3	2004	15851.6	749.3
1995	8832.4	671.7	2005	16493.5	641.9
1996	9878.6	1046.2	2006	17342.0	848.5
1997	10653.5	774.9	2007	18070.4	728.3
1998	11465.3	811.8	2008	18705.7	635.3
1999	11927.9	462.6	2009	19589.4	883.7
2000	12590.0	662.1	2010	20261.0	671.6
2001	13481.5	891.5	2011	21051.9	790.9
2002	14165.6	684.1	2012	21963.0	911.1
2003	15102.3	936.7	2013	22435.4	472.4

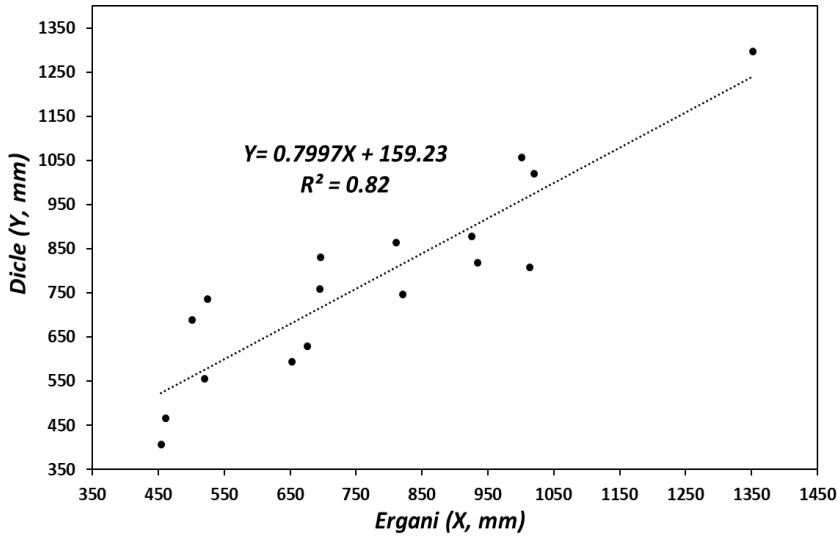
* Dicle istasyonunun gözlemi olan yılı

3.4. Regresyon analiziyle Dicle istasyonunun eksik gözlemlerinin tahmini

Verisi tamamlanacak eksik gözlemi olan Dicle (Y) istasyonu ile eş zamanlı gözlenen en yüksek korelasyona sahip Ergani (X) istasyonunun yıllık toplam yağış değerleri Tablo 6’da verilmiştir. Yüksek korelasyonlu Ergani ve Dicle istasyonlarının gözlenen yağışları kullanılarak regresyon modeli oluşturulmuştur (Şekil 4).

Tablo 6: Ergani ve Dicle istasyonları arasındaki regresyon modelinin kurulmasında kullanılan yıllık toplam yağışlar (mm)

Yıl	Ergani (X)	Dicle (Y)	Yıl	Ergani (X)	Dicle (Y)
1985	675.7	628.2	1994	811.1	863.3
1986	934.8	817.6	2014	460.6	466.1
1987	1351.9	1296.4	2015	695.4	759.4
1988	1020.3	1019.0	2016	501.4	688.5
1989	520.0	555.6	2017	454.0	406.7
1990	652.5	594.7	2018	925.6	877.3
1991	1013.6	808.4	2019	1001.0	1056.7
1992	821.1	746.9	2020	525.0	736.0
1993	696.6	830.6			



Şekil 4: Dicle (Y) ve Ergani (X) istasyonlarına ilişkin regresyon modeli

Şekil 4’te verilen regresyon modeli ile Dicle istasyonunun eksik yıllara (1995-2013) ait yıllık toplam yağış miktarları hesaplanarak Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7: Regresyon analizi ile Dicle istasyonunun eksik gözlemi olan yıllara ait tahmin edilen yıllık toplam yağış miktarları (mm)

Yıllar	Tahmin Edilen Yıllık Toplam Yağış	Yıllar	Tahmin Edilen Yıllık Toplam Yağış
1995	608.9	2005	652.9
1996	917.2	2006	806.0
1997	741.5	2007	684.8
1998	805.8	2008	641.4
1999	516.4	2009	839.5
2000	639.9	2010	701.3
2001	800.2	2011	717.7
2002	660.2	2012	736.4
2003	875.5	2013	504.7
2004	745.6		

3.5. Yöntemlerin tahmin doğruluklarının karşılaştırılması

Yöntemlerin tahmin doğruluklarının belirlenebilmesi için Dicle meteoroloji istasyonunun 2014-2020 yılları için gözlenen yıllık toplam yağış değerleri (Y_i) ile bu çalışmada benimsenen yöntemler kullanılarak tahmin edilen yıllık toplam yağış değerleri ($\hat{Y}_i$) kullanılmıştır. Dicle istasyonunun *Çift Kütle* yönteminin iki farklı yaklaşımıyla ve geleneksel *Regresyon Analizi* yöntemiyle gözlemi olan yıllara ait tahmin edilen yıllık toplam yağış miktarları Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8: Dicle istasyonunda 2014-2020 yılları arasında gözlenen (Y_i) yıllık toplam yağış miktarları ve yöntemlere göre aynı yıllar için tahmin ($\hat{Y}_i$) edilen yıllık yağışlar (mm)

Yıllar	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Gözlenmiş Yıllık Yağışlar	466.1	759.4	688.5	406.7	877.3	1056.7	736.0
Yöntemler	Tahmin Edilen Yıllık Toplam Yağışlar						
Temel İstasyonun Tek Olması	439.2	663.1	478.1	432.9	882.7	954.6	500.6
Temel İstasyonda Ortalamaların Kullanılması	588.9	739.6	608.6	469.6	1018.5	1116.3	664.9
Regresyon Analizi (Bağımsız Değişken Ergani İstasyonu)	527.5	715.3	560.2	522.3	899.4	959.7	579.0

Yöntemlerin tahmin doğruluğu; *Bias*, *Yüzde Tahmin Hatası (PE%)*, *Hata Kareler Ortalamasının Karekökü (RMSE)* ve *Ortalama Mutlak Fark (MAD)* test ölçütlerine göre saptanmıştır. Dicle istasyonunun gözlenen yıllık toplam yağış değerleri ile yöntemler kullanılarak tahmin edilen yıllık toplam yağışların istatistik test ölçütlerine göre belirli oranlarda tahmin hatalarına sahip olduğu bulunmuştur (Tablo 9). Yöntemler arasında gözlenen değerlere en yakın sonuç veren yöntemin temel istasyon olarak Diyarbakır, Ergani ve

Çermik istasyonlarının kullanıldığı **Çift Kütle yöntemi** olmuştur. **Çift Kütle** yönteminde kullanılan bu yaklaşımın; *PE%*, *RMSE* ve *MAD* ölçütleri dikkate alındığında **Çift Kütle yönteminde** sadece bir istasyon kullanılarak yapılan tahminlere ve Regresyon Analizi ile yapılan tahminlere üstünlük sağladığı görülmektedir (Tablo 9). İklim elemanları noktasal olarak gözlenmektedir. Halbuki hidro-meteorolojik çalışmalarda, alansal ortalama değerlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda, eksiksiz veriye sahip noktasal istasyon yoğunluğu önem arz etmektedir. Diyarbakır ili özeli dikkate alındığında, istasyon yoğunluğu azdır ve birçok meteorolojik gözlem serisi kesiklidir. Tablo 9'dan açıkça görüleceği üzere; ortalamaları esas alan **Çift Kütle yöntemi** *PE%*, *RMS* ve *MAD* tahmin performans ölçütlerinde birinci sırada; Oransal Taraflılık (*Bias*) ölçütüne göre ikinci sırada yer almıştır. Bu sonuçlara göre, Diyarbakır ilindeki eksik verilerin tamamlanmasında, ortalamaları esas alan **Çift Kütle yönteminin** kullanılmasının daha sağlıklı sonuçların elde edilmesine katkı sağlayacağı söylenebilir. Eksik verilerin tamamlanmasında bir yöntem kullanıldığında, yöntemle elde edilen tahminlerin isabetliliğini gösteren bir ölçütün kullanılması yararlı olacaktır.

Tablo 9 Dicle istasyonunda 2014-2020 yılları arasında gözlenen ve tahmin edilen yıllık yağış toplamalarının istatistik test ölçütlerine göre kıyaslanması

Yöntemler	Bias	PE%	RMSE	MAD
Çift Kütle (Temel İstasyon Ergani)	-0.12	13.96	131.36	100.37
Çift Kütle (Temel İstasyonlar Diyarbakır, Ergani ve Çermik)	0.06	12.49	88.13	79.61
Regresyon Analizi (Bağımsız Değişken Ergani İstasyonu)	-0.02	14.15	100.05	89.35

4. Sonuç ve Öneriler

Diyarbakır ili, GAP projesi içerisinde yer alan en büyük illerden birisidir. İl kapsamında birçok meteoroloji gözlem istasyonunda 1990'lı yıllardan günümüze farklı nedenlerden dolayı gözlem yapılamamıştır. Diyarbakır ilinde sadece Diyarbakır, Ergani ve Çermik istasyonlarında eksiksiz iklim elemanlarına ulaşılması söz konusudur. Dolayısıyla bu durum, Diyarbakır ilinde iklim verilerinin kullanılacağı araştırmalarda ve projelerde incelenen değişkenlerin alansal ve zamansal dağılımlarının belirlenmesini engelleyecek boyuttadır. Ayrıca, su yapılarının hidrolojik ve hidrolik tasarımlarının yapılabilmesi için bu tür eksik verilerin bir şekilde tamamlanması ve yapılan tahminlerin güvenilirliğinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışma, yaygın olarak kullanılan Regresyon Analizi yöntemi yanında, **Çift Kütle yönteminin** de eksik verilerin tamamlanmasında etkin olarak kullanılabileceğine işaret etmiştir. **Çift Kütle yönteminde**, temel istasyona birden daha çok istasyonun dahil edilmesi yapılan tahminlerin doğruluğuna katkı yapmıştır. Bu nedenle, temel istasyon seçiminde birden çok istasyonun kullanılması halinde, **Çift Kütle yönteminin** gözlemi olmayan istasyonların eksik verilerinin

tamamlanmasında etkili bir teknik olabileceği ortaya konulmuştur. Uygulanan bu yöntem; sıcaklık, rüzgar hızı, güneş radyasyonu vb. iklim elemanları serilerindeki olası eksik gözlemlerin tamamlanmasında kullanılabilir.

5. Referanslar

- Ataseven, B. (2012). Nitel bilimsel araştırmalarda veri kalitesinin önemi, Marmara Üniversitesi İ.İ.B. Dergisi, 33(2), 543-564.
- Burn, D.H., & Boorman, D.B. (1993). Estimation of hydrological parameters at ungauged catchments. *Journal of Hydrology*, 143, 429-454.
- Cebeci İ., Demirkıran O., Doğan O., Karagöz Sezer K., Öztürk Ö., & Elbaşı F. (2019). Türkiye'nin iller bazında kuraklık değerlendirmesi. *Toprak Su Dergisi, Özel Sayı*, 169-176.
- Changnon, S.A., Winstanley, D., & Kunkel, K.E. (1997). An Investigation of historical temperature and precipitation data at climate benchmark stations in Illinois State Water Survey. A Division of the Illinois Department of Natural Resources, p.77.
- Creutin, J. D., & Obled, C. (1982). Objective analysis and mapping techniques for rainfall fields; An objective comparison. *Water Resources Research*, 18(2), 413-431.
- Çetin, M. (1996). Hidrolojik veri analizlerinde bazı ön istatistiksel analiz teknikleri ve uygulamaları, *DSİ Teknik Bülten*, 86, 53-63.
- Cetin, M., 2020. Agricultural Water Use. In N. B. Harmancıoğlu, D. Altınbilek (eds.), *Water Resources of Turkey*, Chapter 9, *World Water Resources 2*, https://doi.org/10.1007/978-3-030-11729-0_9, Springer Nature Switzerland AG 2020, ISBN 978-3-030-11728-3, pp. 257-302.
- Çetinkaya, C.P., Barbaros, F., & Harmancıoğlu, N.B. (2002). Hidrometrik veri yönetimi. *Türkiye Mühendislik Haberleri*, Sayı, 420-421-422 / 2002/4-5-6.
- Çilingirtürk, A.M., & Altaş, D. (2010). Makro iktisat verilerinde kayıp verilerin regresyona dayalı en yakın komşu "Hot Deck" yöntemi ile tamamlanması. *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 25(2), 73-83.
- ÇŞB, (2022). Su, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. 22 Nisan 2022 tarihinde <https://webdosya.csb.gov.tr/db/bolu/icerikler/su-20180222083149.pdf> adresinden erişildi.

- Dembele, M., Oriani, F., Tumbulto, J., Mariethoz, G., & Schaepli, B. (2019). Gap-filling of daily streamflow time series using direct sampling in various hydroclimatic settings. *Journal of Hydrology*, 569, 573-586.
- DSİ, (2022). Toprak ve Su Kaynakları, 22 Nisan 2022 tarihinde <https://www.dsi.gov.tr/Sayfa/Detay/754> adresinden erişildi.
- Du Plessis, A. (2017). *Freshwater Challenges of South Africa and its Upper Vaal River-Global Context of Freshwater Resources*. Springer International Publishing, p.164.
- Eris, E., & Agiralioglu, N. (2012). Homogeneity and trend analysis of hydrometeorological data of the Eastern Black Sea Region, Turkey. *Journal of Water Resource and Protection*, 4, 99-105.
- Fulufhelo, V. N., Mohamed, Ş., & Marwala, T. (2007). Missing data: A comparison of neural network and expectation maximization technique. *Current Science*, 93(11), 1514-1521.
- HGM, 2022. Türkiye'nin İl ve İlçe Yüz Ölçümleri. 22 Nisan 2022 tarihinde <https://www.harita.gov.tr/urun/il-ve-ilce-yuzolcumleri/176> adresinden erişildi.
- Hou, J., Ye, A., You, J., Ma, F., & Duan, Q. (2018). An estimate of human and natural contributions to changes in water resources in the upper reaches of the Minjiang River. *Science of the Total Environment*, 635, 901-912.
- Karaman, S., & Gökalp, Z. (2010). Küresel ısınma ve iklim değişikliğinin su kaynakları üzerine etkileri. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 3 (1), 59-66.
- KB, (2014). Su Kaynakları Yönetimi ve Güvenliği Kalkınma Bakanlığı Özel İhtisas Komisyonu Raporu. 10. Kalkınma Planı (2014-2018), KB: 2886 - ÖİK: 730, Ankara, p.72.
- KB, (2018). Su Kaynakları Yönetimi ve Güvenliği Kalkınma Bakanlığı Özel İhtisas Komisyonu Raporu. 11. Kalkınma Planı (2019-2023), KB: 3012- ÖİK: 793, Ankara, p.94.
- Kesici, T., & Kocabaş, Z. (1998). *Biyoistatistik*. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayın No:79, Ankara, p.359.
- Keskiner, A.D., İbrikçi, T., & Çetin, M. (2011). Yapay sinir ağlarıyla coğrafi bilgi sistemi ortamında olasılıklı sıcaklık tahmini ve karşılaştırılması. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 17, 241- 252.

- Keskiner, A. D., Cetin, M., Simsek, M., Akin, S., & Cetiner, I. (2019). Probabilistic regional meteorological drought analysis with Standardized Precipitation Index and Normal Precipitation Index methods in geographic information systems environment: A case Study in Seyhan Basin. *Fresenius Environmental Bulletin (FEB)*, 28(7), 5675-5688.
- Keskiner, A., Cetin, M., Şimşek, M., & Akın, S. (2020). Kuraklık riski altındaki havzalarda gölet haznelerinin tasarımı: Seyhan Havzasında bir uygulama. *Teknik Dergi*, 31(5), 10189-10210.
- Keskiner A. D., & Çetin, M. (2022). Kuraklık gidiş ve büyüklüğünün zaman ve mekan boyutunda belirlenmesi: Güneydoğu Anadolu Projesi (GAP) alanında bir uygulama. *Politeknik Dergisi*, <https://doi.org/10.2339/politeknik.1000596>.
- MGM, (2005). Hidrometeoroloji. Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Ankara, p.194.
- Mimikou, M., & Gordios, J. (1989). Predicting the mean annual flood and flood quantiles for ungauged catchments in Greece. *Hydrological Sciences Journal*, 34 (2), 169-184.
- Ryan, B.F., & Cryer, J. (2005). Minitab Handbook. Fifth Edition, Regression and Correlation, in: 313-349, Belmont, California, p.505.
- Searcy, J.K., & Hardison, C.H. (1960). Double Mass Curves. Manual of Hydrology: Part 1. General Surface Water Techniques," US Geological Survey, Water-Supply Paper 1541-B, p.65.
- Shahid, M., Gabriel, H.F., Nabi, A., Haider, S., Khan, S.A., & Shah, S.M.A. (2014). Evaluation of development and land use change effects on rainfall-runoff and runoff-sediment relations of catchment area of Simly Lake Pakistan. *Life Science Journal*, 11(7), 11-15.
- Shahzad, W., Rehman, Q., & Ahmed, E. (2017). Missing data imputation using genetic algorithm for supervised learning. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 8(3), 438-445.
- Smieja, M., Struski, L., Tabor, J., Zielinski, B., & Spurek, P. (2018). Processing of missing data by neural networks. 32nd Conference on Neural Information Processing Systems, pp. 1–17, 03–08 December, Montreal, Canada.
- Tasker, D.G., Hodge, A.C., & Barks, S.C. (1996). Region of influence regression for estimating the 50-year flood at ungauged sites. *Water Resources Bulletin*, 32(1), 163-170.

- Terzi, Ö., & Köse, M. (2012). Yapay sinir ağları yöntemi ile Göksu Nehri'nin akım tahmini. SDU International Journal of Technologic Sciences, 4(3),1-7.
- TÜİK, (2022). Nüfus Projeksiyonları, 2018-2080. 22 Nisan 2022 tarihinde <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Nufus-Projeksiyonlari-2018-2080-30567> adresinden erişildi.
- Tülücü, K. (2011). Hidroloji. ÇÜ. Ziraat Fakültesi Genel Yayın No:139, p.351.
- Usta, G. (2011). Doğu Karadeniz Bölgesi'nde yağışın akım verileri ile belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 3



**Biyokütle ve Biyokütlenin Yakacak Olarak
Değerlendirilmesi
(Betül Şahin)**

Biyokütle ve Biyokütlenin Yakacak Olarak Değerlendirilmesi

Betül Şahin

*Trabzon Üniversitesi, Beşikdüzü MYO,
Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Trabzon, Türkiye
E mail: btluran@gmail.com*

1. Giriş

Dünya nüfusu hızla artmaktadır. Artan nüfus ile birlikte yükselen endüstri enerji talebinde büyük bir artış meydana getirmektedir. Günümüzde en çok kullanılan enerji kaynağı fosil enerji kaynaklarıdır. Ancak, hem rezervlerinin kısıtlılığı hem de çevreye verdiği zarar sebebiyle fosil yakıt kullanımı artık istenmemektedir. Bu sebeple dünya, yaşanan enerji krizi sonrasında, artan enerji talebini karşılayabilecek, çevreyle dost, sürdürülebilir enerji kaynakları arayışına hız vermiştir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle, her tür organik madde olarak tanımlanabilir ve enerjisini güneşten alır. Biyokütle, dünyanın her yerinde mevcudiyeti, güneş var olduğu sürece var olacak olması, ekonomikliği ve ulaşılabilirliği ile güçlü bir alternatif enerji kaynağıdır.

Tarihin en eski yakacağı olan biyokütle, zaman içerisinde basit soba sisteminden, biyokütle ile fosil yakıtların birlikte yandığı (co-firing) ve sadece biyokütle yakan yakıcılara (kazanlara) evrilmiştir. Geliştirilen biyokütle kazanları, gerek yakacak özellikleri gözetilerek tasarlanan konstrüksiyonlarıyla gerekse yakacağı uygun yanma şartlarının sağlanmasıyla bir hayli yol kat etmiştir. Ancak, uzun yıllardır kullanılan fosil yakıtlara ait yanma sistemlerinin yerini alması hem zaman hem de maliyet gerektirecektir. Ayrıca, birçok biyokütlenin fosil yakıtlar kadar yüksek kalorifik değerlerinin olmadığı düşünülürse fosil yakıtlar kadar hızlı enerji elde edemeyeceğimiz de açıktır. Bu durum, yanma veriminin artırılması ve yakıcı sistemlerinin geliştirilmesi ile giderilerek biyokütleden maksimum verim alınabilir. Fosil yakıtların önümüzdeki birkaç yüzyıl içerisinde tükeneceği öngörüsünün yanında çevreye verdiği zararı düşünürsek alternatif enerji kaynakları dünya için tek yoldur.

Biyokütle enerjisi, büyük oranda biyokütle yakarak elde edilmektedir. Verimli bir yanma için uygun konstrüksiyon ve yanma şartları sağlanmalıdır. Bunun için yakacak özellikleri iyi bilinmelidir. Bu amaçla çalışmada, iyi bir yanmanın en temel problemi olan bir yakacağın sahip olması gereken

özellikleri üzerine bilgiler derlenmiştir. Devamında yenilenebilir enerji kaynaklarının gözdesi olan biyokütlenin, yakacak özellikleri artı ve eksileriyle tartışılmış, yanmasıyla ilgili bilgi verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir enerji kaynakları, Biyokütle, Biyokütle yakacak özellikleri, Biyokütle yanması

2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Sanayi devriminin ardından sanayileşmede hızlı bir artış olmuştur. Bu büyüme fosil yakıt kullanımının artışı da beraberinde getirmiştir. Büyüyen sanayi fosil yakıtların çevreye verdiği zararı göz ardı etmiş olsa da artık göz ardı edilebilecek noktayı çoktan geçmiştir. Enerji talebi fosil yakıt kaynaklarına sahip ülkeleri zenginleştirirken fosil yakıt kaynaklarına sahip olmayan ülkeleri bağımlı hale getirmiştir. Yükselen ve sürekliliğini koruyabilen bir büyüme için en temel girdinin enerji olması, enerjinin her daim önemini korumasına sebep olmaktadır.

Artan enerji talebini karşılayabilecek, doğayla dost, sürdürülebilir enerji kaynakları arayışı adını alternatif enerji kaynakları olarak almıştır. Hidrolik enerji, Jeotermal enerji, Güneş enerjisi, Biyokütle enerjisi, Rüzgar enerjisi alternatif enerji kaynaklarıdır.

Alternatif enerji kaynaklarının kısaca tanımlarını yapacak olursak;

Hidrolik enerji, akan sular üzerine yerleştirilen barajlar ile suyu biriktirir. Ardından birikmiş haldeki suyun potansiyel enerjisinden faydalanarak türbinlerle elektrik enerjisi üretir. Dünya hidrolik enerji üretiminde Çin %24.1 ile birinci sırada yer almaktadır. Ardından Kanada ve Brezilya gelmektedir.

Jeotermal enerji, yer kürenin doğal ısıyı olarak tanımlanabilir. Yer kabuğunun derin kısımlarında birikmiş basınç altında ki sıcak akışkan (gaz ve ya sıvı şekilde) ve sıcak kayaların içerdiği termal enerjidir. Isıtma ve elektrik enerjisi üretmek amacıyla kullanılır. Jeotermal enerjiyi en çok kullanan ülke ABD'dir. Sonra sırasıyla Filipinler ve Endonezya gelmektedir.

Güneş enerjisi, güneşteki füzyon reaksiyonu sonucu oluşan enerjidir. Bu enerjiyi (güneş ışınlarını) kullanmak için güneş kollektörleri, güneş santralleri, güneş pilleri gibi teknolojiler geliştirilmiştir. Geliştirilen mekanizmalarla ısı ve elektrik enerjisi üretilebilmektedir. Dünyada güneş enerjisinden, en çok Almanya faydalanmaktadır. Ardından Çin ve Japonya gelmektedir.

Rüzgar enerjisi, rüzgar olarak tanımlanan hava hareketini kullanarak enerji üretir. Mekanik ve elektrik enerjisi üretebilir. Rüzgar enerjisinden en çok faydalanan ülke başta Çin olmak üzere sırasıyla ABD ve Almanya'dır.

Türkiye geçtiğimiz 10 yılda rüzgar enerjisi ile ilgili önemli bir yol kat etmiştir.

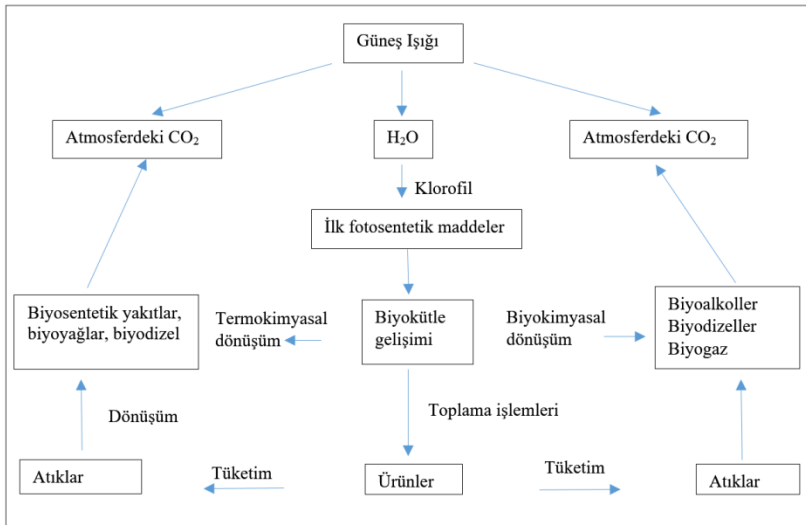
Biyokütle enerjisi, içeriğinde karbonhidrat bileşiklerine sahip bitki – hayvan kökenli maddeler olarak tanımlanabilir. Enerjisini güneşten alması ve yandığında karbon döngüsünü tamamlamasıyla çevreyle dost bir yakıt olan biyokütle, umut vaat eden alternatif enerji kaynaklarından biridir. Biyokütle özellikle tarım yoğun toplumlar için önem arz etmektedir. Biyokütle enerjisinden en çok faydalanan ülke başta ABD olmak üzere sırasıyla Brezilya ve Almanya'dır (Kademli: 2020, Yarımkaya: 2021, Öztürk: 2013, Koç ve Kaya, 2015: 36-47, Saraçoğlu: 2018).

3. Biyokütle

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde dördüncü sırada yer alan biyokütle, çevreyle dost, sürdürülebilir ve yenilenebilir. Her tür organik madde biyokütle olarak tanımlanabilir. Şehir atıkları, orman atıkları, hayvan gübresi, vb. biyokütle enerji kaynakları arasındadır.

Biyokütleden enerji elde etme süreci ateşin keşfi kadar eskidir denilebilir. Bugün, profesyonel kullanımının yanında hala özellikle köy gibi küçük yerleşim yerlerinde yaz aylarında kurutulan hayvan gübrelere (tezek) ısınma amaçlı yakılması, orman ve bitki atıklarının kullanılması sürmektedir.

Biyokütle enerjisi, bitki ya da hayvan kökenli olabilir. Bitkisel kaynağa sahip biyoküteller, selüloz, hemiselüloz, lignin içerirler. Ayrıca, nem ve mineral madde içeriğine sahip kompozit bir yapıya sahiptirler.



Şekil 1: Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımı (Demirbaş, 2008: 834)

Biyokütle, büyüdüğü sırada güneşten aldığı enerjiyi (fotosentez yoluyla aldığı enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek) depolar. Enerji elde etmek için yakıldığında salınan karbondioksit, karbon döngüsünü tamamlar. Karbon döngüsünü tamamlayacak kadar karbondioksit saldığından çevreye zarar vermez. Doğayla dosttur. Güneş var olduğı sürece var olacağından sürdürülebilir. Dünyanın her yerinde var olduğundan ulaşılabilir. Her yerde yetiştirilebilir ve sürdürülebilir olması sosyoekonomik yapı açısından büyük bir avantajdır. Bu nedenle özellikle gelişmemiş ve gelişmekte olan ülkelerin kalkınması için önemlidir.

Fosil yakıt kaynaklarına sahip olan ülkeler, daha çok zenginleşme istekleri, nüfus artışının enerji talebini artırması, fosil yakıt kaynaklarının azalması gibi sebeplerle enerji fiyatlarını yükseltmektedirler. Bu durum, gelişmemiş ve gelişmekte olan ülkeler için ciddi bir ekonomik çıkmazdır. Biyokütle gibi alternatif enerji kaynaklarının enerji üretiminde aktifleşmesiyle bu eşitsizlik giderilerek dünya üzerinde ki bütün insanların daha eşit bir hayat yaşayabilmesi umulmaktadır. Türkiye, büyük oranda enerjisini ithal eden bir ülke olduğundan biyokütle enerjisinin kullanımı ülkemiz açısından da oldukça önemlidir.

Gelişmekte olan ülkelerde biyokütle kaynaklarının kullanımının çeşitli ekonomik faydaları vardır. Ülkelerdeki döviz kuru, onları yakıt ithalatı ihtiyacını azaltan yerli, uygun maliyetli yakıt ikameleri aramaya zorlamaktadır. Mahsul artıklarının enerjiye dönüştürülmesi, tarımsal çıktının değerini artırmaktadır. Öte yandan kalkınma için gerekli olan enerji miktarı, en büyük biyokütle kaynaklarına sahip ülkelerde bile genellikle yetersizdir. Bunun nedeni biyokütle potansiyelinin tam olarak kullanılamamasındandır (Öztürk: 2012, Öztürk: 2016, Doğanay & Coşkun: 2020, Şahin, 2021: 360).

3.1. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle, bitki, hayvan, biyolojik olarak parçalarına ayrılabilen, vs. her tür organik maddeyi ifade eder. Odun biyokütlesi, orman atıkları, endüstri atığı ya da direkt olarak enerji üretimi için yetiştirilmiş ağaçlar olabilir. Bunun yanında tarla atıkları da önemlidir (Şahin, 2021: 10)

Tablo 1: Bazı biyokütle kaynakları ve hammaddeleri (Kaya, 2019: 77)

Biyokütle kaynakları	Hammadde
Orman ürünleri	Odun, tomruk artıkları, ağaçlar, çalılar ve odun artıkları, talaş, ağaç kabuğu, vb.
Biyolojik olarak yenilenebilir atıklar	Tarımsal atıklar, mahsul artıkları, öğütülmüş odun artıkları, kentsel odun
Enerji bitkileri	Kısa rotasyonlu odunsu ürünler, otsu odunsu ürünler, otlar
Su bitkileri	Yosun, su otu, su sümbülü, saz
Besin bitkileri	Tahıllar, yağ bitkileri
Şeker bitkileri	Şeker kamışı, şeker pancarı, pekmez, sorgum
Organik atıklar	Belediye katı atıkları, endüstriyel organik atıklar, belediye atık suları
Algler	Prokaryotik algler, ökaryotik algler, yosunlar

Pek çok tarımsal kalıntı yakıt olarak kullanılabilir. Bunlar arasında tahıllardan elde edilen saman, pirinç, hindistancevizi veya kahveden elde edilen kabuklar, mısır, buğday veya pamuktan elde edilen saplar bulunur. Ek olarak, ormancılık ve peyzaj koruma çalışmalarında seyreltme ve kenar otu gibi biyolojik atık kütleler mevcuttur. Bu biyokütle kalıntılarının yakıt olarak kullanılması, bunların nasıl bertaraf edileceğine ilişkin çevresel sorunu da çözebilir. Dahası, artıkları bir enerji kaynağı olarak kullanılma potansiyeli, şu anda yalnızca marjinal olarak kârlı olan mahsulleri yetiştirmek için yeni teşvikler de yaratabilir.

"Enerji mahsulü olarak bilinen" bir yakıt olarak özellikle doğrudan kullanım için biyokütle ekimi, özellikle mahsulün aşırı üretiminden muzdarip ülkelerde tarım sektörü için yeni teşvikler yaratabilir. Gelecekteki enerji mahsulü faaliyetleri, orta iklimlerde kavak, söğüt veya miskantus gibi hızlı büyüyen ağaç türlerinin ve tropik bölgelerde şeker kamışı veya tatlı sorgum veya diğer uygun türlerin yetiştirilmesini içerebilir (Meteoğlu, 2006: 39, Öztürk, 2012: 60).

Tablo 2.'de bazı tarım ürünlerinin Türkiye'deki yıllık üretim potansiyelleri verilmiştir.

Tablo 2: Bazı Tarım Ürünlerinin Türkiye’deki Yıllık Üretim Potansiyelleri (Meteoğlu, 2006: 39)

Ürün Adı	Yıllık Üretim
Badem	50000
Ceviz	136000
Kayısı	517000
Erik	200000
Şeftali	460000
Zeytin	1800000
Fındık	600000
Kestane	50000
Patates	5250000
Üzüm	3850000
Nohut	630000
Yerfıstığı	80000
Mısır	2200000
Pirinç	400000
Susam	220000
Ayçiçeği çekirdeği	570000
Çay (Kuru)	150000
Soya fasulyesi	75000
Pamuk	922000
Fasulye	460000

Tablo 3’de Türkiye’deki biyokütle kuru atık potansiyelleri verilmiştir.

Tablo 3: Türkiye’deki biyokütle kuru atık potansiyelleri (Meteoğlu, 2006: 39)

Tarımsal atıklar	Miktar (ton/yıl)
Pirinç	198000
Mısır	690000
Tütün	44000
Şeker kamışı	956000
Pamuk	1500000
Ayçiçeği	3750000
Fındık	300000
HAYVANSAL ATIKLAR	46000000
KENTSEL ATIKLAR	
Çöpler	2200000
Kanalizasyon çamuru	1500000
GIDA VE DİĞER ENDÜSTRİ	
Mezbaha atıkları	3108000
Süt işletme atıkları	76000
Meyve ve sebze işletmeleri	4500
Yağ Endüstrisi	56100000
Şeker endüstrisi	1300000
Alkollü içecekler	46000
Diğer endüstriler (ağaç işleme)	649000
Orman atıkları	1417000

En önemli biyokütle yakıtlarından biri de odundur. Ağaçlar ormanlardan toplanabilir ve doğrudan yakıt olarak kullanılmak üzere uygun boyutlara kolayca getirilebilir. Ancak odun genellikle yakılmayacak kadar değerlidir ve ağaç işleme endüstrileri ağaçları işleyerek inşaat malzemelerine dönüştürerek onlardan daha iyi faydalanabilirler. Kabuk, talaş ve şekilsiz veya tek boyutlu parçalar gibi gerçek artıkların yakıt olarak kullanılması genellikle daha ekonomiktir. Bununla birlikte, bir inşaat malzemesi olarak hizmet verdikten sonra, ahşap "yıkım ahşabı" olarak geçen inşaat atıkları yakıt olarak kullanılabilir. Endüstrisi gelişmiş ülkelerde, bu tür ahşapların miktarı çoktur ve düşük fiyatlara alınabilir.

Odun, ateşin bulunmasından günümüze kadar uzanan en eski yakacaktır. Hala köylerde, küçük yerleşim yerlerinde, evsel ısınmada çokça kullanılmaktadır. Odun, hızlı tutuşur. Alev boyu yüksektir. Az kül bırakır ve kâfi derecede kalorisi yüksektir. Özellikle Rusya, Almanya, İsviçre gibi ormanı bol ülkelerde odun miktarı fazladır. Ağaçlar içerisinde en büyük ısı enerji kaynı ağacıdır.

Yeni kesilmiş bir ağacın nem miktarı çok yüksektir. Yakılmak istendiğinde içerisindeki nemi kurutmak için çok fazla enerji emeceğinden alınacak enerjiden çok enerji harcanacaktır. Ayrıca salacağı ısı miktarı oldukça yüksek olacaktır. Bu nedenle yeni kesilmiş bir ağaç endüstriyel bir yakacak olarak kullanılamaz.

Odunun tutuşma sıcaklığı üç yüz santigrat derecedir. Maksimum yanma sıcaklığı bin beş yüz santigrat derecedir. Rendelenmiş haldeki bir talaş, iki bin beş yüz civarında kaloriye sahiptir. Gevrek ve ak renkli ağaçlardan olan, kavak, söğüt, ıhlamur ve reçineli olan çam ağaçları hızlı tutuşur, alev boyları yüksektir ve külleri azdır. Meşe kayın, ceviz ağaçları ise sert ağaçlardır, yanmaları yavaş ve uzun sürelidir. Külleri ise çoktur. Kül bırakma oranı sırasıyla yapraklar, ağaç kabuğu, son olarak ağaç gövdesidir (Meteoğlu, 2006: 39, Koç & Kaya: 2015, Demirbaş, 2008: 840, Quak vd., 1999: 422, Oğulata, 2007: 65, Atılğan, 2000: 35).

3.2. Biyokütleninin Avantajları & Dezavantajları

Fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi, çevreye ve canlılara verdiği zarar, fosil yakıt kaynaklarına sahip ülkelerin fiyat manipülasyonları, artan nüfusla birlikte artış gösteren enerji arzı gibi sebepler bilim insanlarını alternatif enerji kaynaklarına yönlendirmiştir.

Alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyokütle, dünyanın her yerinde bulunabildiği için adil ve ekonomiktir. Enerji elde etmek amacıyla yakıldığında güneşten aldığı enerjiyi dönüştürerek saldığı için çevreyle

dosttur. Güneş var olduğu sürece varlığı süreceğinden sürdürülebilir. Fosil yakıtların elde edilmesi ile kıyaslandığında ekonomiktir.

Biyokütle enerjisinin birçok avantajının yanı sıra dezavantajları da mevcuttur. Fosil yakıt kaynakları ile kıyaslandığında kalorifik gücünün ve kütle yoğunluğunun daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun yanında, birçok biyokütle yakacak olarak değerlendirildiğinde, içeriğinde daha yüksek oksijen oranına, nem oranına & tutuculuğuna sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca biyokütle yakacaklarının yüksek uçucu madde miktarı oranına da sahip olduğu görülmektedir. Yüksek orandaki uçucu miktarı dezavantaj gibi görünse de tutuşma sıcaklığı ve hızını daha düşük noktalara çekebileceği için bir noktada avantaj olarak kabul edilebilir.

Endüstri hala fosil yakıt kaynaklarının ağırlıklı olarak kullanıldığı bir sistem içerisinde. Yenilenebilir enerji kaynakları arayışları özellikle enerji krizi sonrasında artmış olsa da tam kullanılmamaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının çevre, ekonomi, sürdürülebilirlik gibi bir çok açıdan çok önemli olduğu fark edilmiş olsa da bugün hala enerji elde etmede fosil yakıt odaklı bir sistem hakimdir. Bunun böyle olmasının en büyük sebeplerinden biri neredeyse tüm enerji sistemlerinin fosil yakıtla çalışabilecek şekilde tasarlanmış – kurulmuş olmasıdır.

Biyokütleden enerji birçok farklı yolla elde edilebilir. Ancak diğer yakıtlarda olduğu gibi en çok yakılarak enerji sağlanır. İlk ateşleme sırasında biyokütle yakacakları içerisindeki yüksek uçucu miktarı kullanılarak yanmanın daha rahat ve daha homojen bir şekilde başlamasını sağlamaktadır. Ayrıca alev hızının azaldığı, yanmanın yönlendirilmek istendiği noktalarda takviye girişlerle yanma üzerindeki manipülasyonlarda da etkin olarak kullanılmaktadır. Biyokütle yakmak için tasarlanmış kazanların yanı sıra biyokütle + fosil yakıt yakan kazanlarda mevcuttur. Yüksek uçuculuğa sahip bir yakacak olduğundan yanmanın başlatılması, yanmanın sürdürülmesi gibi noktalarda birlikte yanma (co-firing) ile enerji elde edilen endüstri kazanlarında kullanımı mümkündür. Fosil yakıtlarla birlikte yakıldığında yanma veriminde iyileşme olduğu, emisyon salınımlarında ise düşme olduğu birçok çalışma da görülmüştür (Meteoğlu, 2006: 39, Sahu, vd., 2014: 575, Demirbaş, 2003: 1465, Haykırı Acma & Yaman, 2008: 2077, Özgür, 2014: 161, Turan, 2009: 133, Külah, 2010: 646).

Biyokütle enerjisinin endüstride de aktif kullanılmasıyla enerji sağlamasında ki önemi daha da artmıştır. Fosil yakıt yakan kazanlar modifiyelerle biyokütle yakan kazanlara dönüştürülebilirken dünyadaki birçok ülke ile birlikte ülkemizde de biyokütle yakan kazanlar imal edilmiş, enerji elde etmek üzere hayata geçirilmişlerdir. Zaman içerisinde fosil yakıtların yerini biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına bırakıldığı bir endüstri hedeflenmektedir. Muhakkak bu dönüşüm yüksek yatırım

maliyetleri de getirecektir. Ancak gerek biyokütle yakacaklarının üzerinde yapılan iyileştirme çalışmaları (nem alma, kurutma, vb.) gerekse yakacak kazanların geliştirilmesi gibi hedeflerle bu durum yumuşak bir zeminde gerçekleşebilecektir (Quaak vd., 1999: 422, Oğulata, 2007: 65, Atılğan, 2000: 35).

4. Bir Yakacakta Olması Gereken Özellikler

Biyokütleden enerji üretimi büyük oranda yakılarak elde edilmektedir. Bu nedenle yakacak olarak irdelenmesi önemlidir. Böylece buna uygun kazanlar tasarlanabilecek, üretilbilecektir.

Bir yakıtın yakacak olarak kullanılabilmesi için belirli şartları sağlaması gereklidir. Aşağıda bunlar tartışılacaktır.

Tutuşma yeteneğinin olması; bir kez yakılınca kendiliğinden yanması sürebilmelidir. Bir yakacakta bu özelliğin olması için endüstri de çeşitli işlemler yapılmaktadır. Örneğin kömürlerde bunun için nem alma, kurutma gibi yakıt zenginleştirme işlemleri yapılabilmektedir.

Bir yakacağın içinde ki nem miktarı yüzde elliden fazla olmamalıdır ve tutuşma noktası sekiz yüz dereceden düşük olmalıdır.

Katı yakacaklar ile gaz yakacakların tutuşma noktası birbirinden farklılık gösterir. Katı yakacakların tutuşma noktası daha düşük seyretmektedir. Bu durum katı yakacaklarda hidrojen ve oksijenin bulunması sebebiyledir. Şayet kısmi bir oksitlenme varsa yanma daha hızlı başlayacaktır. Bu noktada katalizörler kullanılırsa yanma daha da hızlı olabilecektir. Bir yakacağın tutuşma kabiliyetinin olması çok önemlidir. Yakacak, çok fazla enerji veriyor olsa bile tutuşma noktasına gelinceye kadar verilen enerji, tutuşmasıyla birlikte alınan enerjiden yüksekse yakacak olarak kullanmak, yatırım yapmak mantıklı olmayacaktır.

Yanabilme yeteneği, bir kez tutuşan bir yakacağın yanmayı devam edebilmesi için ısı iletkenliğinin olması gerekmektedir. Ayrıca yanmanın iyi bir şekilde ilerlemesi için yeterli miktarda oksijenin ortamda bulunması gerekmektedir.

Uygun havalandırma koşulları özellikle kapalı alanlarda yanmanın gerçekleştiği büyük endüstriyel kazanlar için oldukça önemlidir. Aksi halde tam yanma gerçekleşemez ve emisyon salınımında (başta karbon ve karbon monoksit olmak üzere) büyük artış görülür. Küllerin tahliye edilmesi de önemlidir. Yetersiz tahliye, küllerin ergiyerek kazanların cidarlarına yapışmasına sebep olur. Eriyerek cidarlara yapışan küller yanma da ani patlamalarına, hava ve yanma akışının kötüleşmesine sebep olur. Bu sebeple özellikle biyokütle gibi kül oranı yüksek olan yakacakların yanması sırasında havalandırma iyileştirilmeli ve kül atımı düzgün bir şekilde ilerlemelidir.

Endüstride bu problem için hareketli ızgaralı kazanlar iyi bir seçenek olabilir. Çünkü hareketli ızgaralı kazanlar cürufu hareketiyle tahliye ederek daha iyi bir hava dolaşımına dolayısıyla daha iyi bir yanmaya sebep olur (Şahin & Öztop, 2018: 20, Şahin, 2018: 132).

Termojen yeteneği, yakacağın verdiği sıcaklığın arzu edilen sıcaklığa erişebilir olması gerekmektedir (Örneğin su buharı elde etmek isteniyorsa beş yüz derece sıcaklık yeterli olacaktır). Yakacak yanmaya başladığı sırada, yanma reaksiyonuna katılmayan, yanma reaksiyonundan doğan ısı miktarını da alıp götüren gaz ne kadar az ise verdiği sıcaklık o kadar yüksek olur. Bu nedenle bir yakacak değerlendirilirken yanma reaksiyonuna katılanlar kadar katılmayanlarda önemsenmelidir. Yanma sonu sıcaklığını, yanma için gönderilen gereğinden fazla havanın yanında yanmadaki azot miktarı, nem miktarı da düşürür. Bu sebeple, turba gibi, odun talaşı gibi yanma kalitesi bakımından düşük nem tutma bakımından yüksek kabiliyette ki yakacaklar aşırı miktarda fazla hava ile yakıldıklarında yanma sonu sıcaklıkları düşük olur. Ayrıca hava yerine oksijen göndererek yanma işlemi ve yanma verimliliği iyileştirilebilir.

Katı yakacaklardan daha verimli bir yanma isteniyorsa ön ısıtma, kurutma gibi işlemlerden geçirilebilirler. Bu işlemler kömür zenginleştirme için yapılan işlemler arasındadır. Ancak, bu işlemler gaz ve sıvı yakıtlar için yapılamamaktadır. Çünkü ısıtıldıklarında ayrışır ve is bırakabilirler.

Katı yakacağın yanma hızı; yakacağın gözenekli olması, yanma kalitesi ve hızı bakımından önemlidir. Reaksiyona giren yakıtın alanı ne kadar geniş ise yanma hızı o kadar yüksek olacaktır. Hızlı yanmanın gerektiği yerlerde ya da yanmaya hız katmak istenen yerlerde toz halinde yakacaklar bu şartı sağlayacaktır. Yanma hızı ayrıca yakacak sıcaklığına bağlı olarak da değişir. Belli bir sıcaklığa erişmiş olan katı yakacak daha hızlı reaksiyona girecektir. Bunun için bazı endüstriyel kazanlarda ön ısıtma yapılmaktadır. Yakacağın uçucu madde miktarının yüksek olması hızlı tutuşmasına sebep olacaktır. Uçucu madde miktarı düşük, küçük gözenekli, büyük kütleli yakacaklar, hem daha zor tutuşacaklar hem de yanmaya daha zor devam edeceklerdir (Cıvaoglu, 1963: 42, Böke: 2014, Kural: 1998).

Bir yakacağın yukarı da bahsedilen teknik sınırları ile birlikte ekonomik ve çevreci olması da önemlidir. Çevreyle dost, sürdürülebilir ve amacına uygun koşulları sağlayabilmeli, ucuz olmalıdır.

4.1. Biyokütlenin Termal Özellikleri

Biyokütle türleri yanma veya gazlaştırma çalışmalarında ve ya her ikisinde kullanılmak istendiğinde yakıt olarak kullanılabilmeleri için belirli

özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Biyokütlenin termal dönüşümü ile ilgili en önemli özellikler şunlardır:

- İçerdiği nem oranı
- Kül miktarı
- Uçucu madde içeriği ve oranı
- Elemental bileşimi
- Isıl değeri
- Yığın yoğunluğu (bulk density)

4.1.1. Nem içeriği

Biyokütlenin nem içeriği, malzemenin ağırlığının yüzdesi olarak ifade edilen malzemedeki su miktarıdır. Bu ağırlık, ıslak bazda, kuru bazda ve kuru ve külsüz olarak ifade edilebilir.

Nem içeriği "ıslak" (wet) bir temelde belirlenirse, suyun ağırlığı, su, kül ve kuru ve külsüz maddenin ağırlığının toplamının yüzdesi olarak ifade edilir. Benzer şekilde, nem içeriği "kuru" esasa göre hesaplanırken suyun ağırlığı kül ve kuru ve kül içermeyen maddenin ağırlığının yüzdesi olarak ifade edilir. Son olarak, nem içeriği "kuru ve külsüz" madde içeriğinin yüzdesi olarak ifade edilebilir. Bu son durumda, suyun ağırlığı kuru biyolojik kütlenin ağırlığı ile ilişkilidir. Nem içeriği, bir yakıt olarak biyokütlenin değerini etkilediğinden, nem içeriğinin ölçüldüğü esas her zaman belirtilmelidir. Bu özellikle önemlidir. Çünkü, biyokütle malzemeleri, tahıl samanı için yüzde 10' dan az, orman kalıntıları için yüzde 50 ila 70 arasında değişen çok çeşitli nem içeriği barındırır (Cıvaoğlu, 1963: 42, Böke, 2014, Kural: 1998).

4.1.2. Kül İçeriği

İnorganik bileşen (kül içeriği), nem içeriği ile aynı şekilde ıslak, kuru veya kuru ve külsüz olarak ifade edilebilir. Genel olarak kül içeriği kuru bazda ifade edilir.

Çok çeşitli elementlerden oluşan bitki yapısının ayrılmaz bir parçası olan doğal kül değeri, ahşapta yüzde 0,5'ten az, çeşitli tarımsal ürün malzemelerinde yüzde 5 ila 10 ve pirinç kabuklarında yüzde 30 ila 40'a kadar temsil eder.

Biyokütlerdeki toplam kül içeriği ve külün kimyasal bileşimi önemlidir. Kül bileşimi, yüksek yanma ve gazlaşma sıcaklıkları altındaki davranışını etkiler.

Örneğin; erimiş kül, hem yanma hem de gazlaştırma reaktörlerinde sorunlara neden olabilir. Bu sorunlar, cüruf külünün neden olduğu tıkanmış külü gideren akışkan yataklı sistemlerle ciddi oranlarda giderilebilir (Cıvaoğlu, 1963: 42, Şahin, 2018, Böke: 2014, Kural: 1998).

4.1.3. Uçucu Madde İçeriği

Uçucu madde, biyokütle ısıtıldığında (400° ila 500°C'ye kadar) salınan kısmı ifade eder. Bu ısıtma işlemi sırasında biyokütle, uçucu gazlara ve katı kömüre ayrışır. Biyokütle tipik olarak yüksek uçucu madde içeriğine (yüzde 80'e kadar) sahipken, kömürün uçucu madde içeriği düşük (yüzde 20'den az) veya antrasit kömürü söz konusu olduğunda ihmal edilebilir düzeydedir (Cıvaoğlu, 1963: 42, Böke: 2014, Kural: 1998).

4.1.4. Elemental Kompozisyon (Bileşimi)

Katı yakacakların elemental analizi yanma ve emisyon analizi için önemli bir değerdir. Elemental analiz yakacak içerisinde ki karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt miktarının tespit edilmesidir. Biyokütlenin kül içermeyen organik bileşeninin bileşimi nispeten tekdüzedir. Başlıca bileşenleri karbon, oksijen ve hidrojenidir. Çoğu biyokütle aynı zamanda az miktarda N içerir (Cıvaoğlu, 1963: 42, Böke: 2014, Kural: 1998, Demirbaş, 2005: 180).

Tablo 4: Kömür ve biyokütle numunelerinin nihai analizleri ve kül içerikleri (Demirbaş, 2005: 180)

	C	H	N	O	S	Cl	Kül
Kömür	81.5	4.0	1.2	3.3	3.0	0.3	7.0
Linyit	65.2	4.5	1.3	17.5	4.1	0.4	7.4
Ladin ağacı	51.4	6.1	0.3	41.2	0.0	0.1	0.9
Fındık kabuğu	50.8	5.6	1.0	41.1	0.0	0.2	1.3
Buğday samanı	42.8	5.5	0.7	35.5	0.0	1.5	15.5
Mısır koçanı	49.0	5.4	0.4	44.2	0.0	0.2	1.0
Tütün yaprağı	41.2	4.9	0.9	33.9	0.0	0.3	19.2
Badem kabuğu	47.9	6.0	1.1	41.7	0.0	0.1	3.3
Ceviz kabuğu	53.6	6.6	1.5	35.5	0.0	0.2	2.8

4.1.5. Isıl Değeri

Bir yakıtın ısı değeri, standartlaştırılmış bir ortama göre yakıtta kimyasal olarak bağlı enerjinin bir göstergesidir. Standardizasyon, sıcaklığı, suyun durumunu (buhar veya sıvı) ve yanma ürünlerini (CO₂, H₂O, vb.) içerir.

Yakıtta kimyasal olarak bağlı olan enerji, madde miktarı (kg) başına enerji (1) cinsinden yakıtın ısı değeri ile verilir. Bu enerji doğrudan ölçülemez, sadece bir referans durumuna göre ölçülebilir. Referans durumları farklı olabilir, bu nedenle bir dizi farklı ısıtma değeri mevcuttur.

Biyokütle ısıtıldığında buhar olarak açığa çıkan bir miktar su içerir. Bu, kimyasal reaksiyonlar sırasında açığa çıkan ısıнын bir kısmının buharlaşma işlemi tarafından emildiği anlamına gelir. Bu nedenle, değer biyokütlenin nem içeriği arttıkça azalır. Yaklaşık yüzde 87'lik bir nem içeriğinde alt ısı değeri sıfır olacaktır. Pratikte, yakıtı tutuşturmak ve ondan enerji elde etmek için izin verilen maksimum nem içeriği yüzde 55 olmalıdır.

Nem içeriğinin üst ısı değeri üzerindeki tek etkisi, biyokütle yakıtının kilogramı başına daha düşük yanıcı madde içeriğidir. Baca gazları üst ısı değeri ait referans duruma getirildiğinde, su buharının yoğunlaşmasıyla buharlaşma ısısı tamamen geri kazanılır. Pratikte, ısıtma değerleri yaş, kuru veya kuru ve külsüz olarak verilmektedir (Cıvaoglu, 1963: 42, Böke, 2014, Kural, 1998).

4.1.6. Kütle yoğunluğu (Bulk density)

Kütle yoğunluğu, birim hacim başına malzemenin ağırlığını ifade eder. Biyokütle için bu, genellikle kuru ağırlık bazında (nem içeriği, yüzde 0) veya olduğu gibi, nem içeriğinin göstergesine bağlı olarak bir korelasyonla ifade edilir. Biyokütle nem içeriğine benzer şekilde, biyokütle kütle yoğunlukları, tahıl tane samanları için 150 ila 200 kg/m³ ve masif ahşap için talaşlar için 600 ila 900 kg/m³ arasında büyük farklılıklar gösterir.

Isıtma değeri ve kütle yoğunluğu birlikte, enerji yoğunluğunu, yani biyokütlenin birim hacmi başına mevcut potansiyel enerjiyi belirler. Genel olarak, biyokütle enerji yoğunlukları, petrol veya yüksek kaliteli kömür gibi fosil yakıtların yaklaşık onda biri kadardır (Cıvaoglu, 1963: 42, Böke, 2014, Kural, 1998).

5. Biyokütlenin Yakıt Olarak Değerlendirilmesi

Odun ve diğer biyokütle çeşitlerinin kullanımı, ateşin bulunmasından günümüze kadar süregelmiştir. Ayrıca, elektrik ve ısı üretmek için kullanılabilir olmalarıyla ilgi odağındadırlar. Biyokütle, yerli, genellikle ucuz ve hepsinden önemlisi yenilenebilir bir yakıttır.

Yakıt olarak fosil yakıtlar yerine biyokütle kullanmak, CO₂ emisyonlarını azaltmaktadır. Bunun nedeni, biyokütlenin büyürken bir karbon yutağı görevi görmesidir. Fosil yakıtları sürdürülebilir bir yakıt olan biyokütle ile değiştirmek ülkelerin CO₂ emisyonlarını düşürmek için tercih edebilecekleri bir seçenektir.

Biyokütle malzemeleri, kömür gibi geleneksel katı yakıtlardan farklı özelliklere sahiptir. Önemli bir farkı, biyokütle malzemelerindeki yüksek uçucu madde içeriğidir (yüzde 80'e kadar), oysa kömür yüzde 20'den azdır (antrasit kömürü ihmal edilebilir bir uçucu içeriğe sahiptir). Bir yakma veya gazlaştırma sisteminin tasarımı, büyük ölçüde spesifik biyokütle malzemesine - morfolojisine, nem içeriğine ve kirleticilerin karışımına bağlıdır. Sonuncusu hangi baca gazı temizleme sisteminin uygulanacağını belirlemektedir.

Biyokütle yapı itibarıyla organik maddeler içerir. İçerisinde karbon, hidrojen, oksijen, azot ve az da olsa kükürt bulundurulur. Bu bileşenler biyokütleden enerji elde edilmesi amacıyla yakıldığında tepkimeye girerek enerji verir. Biyokütle yapısında değişik oranlarda reaksiyona girmeyen inert maddeler de barındırabilir. Bu maddeler tepkimeye girmezler ve kül olarak atılırlar. Buna bağlı olarak biyokütlenin yapısındaki inorganik madde çokluğu, kül oranını artırır.

Biyokütle, büyük miktarlarda NO_2 yaymadan yakılabilir. Ayrıca, biyokütlenin kükürt içeriği çok düşük olduğundan, SO_2 emisyonları da, özellikle kömür yakıtlı yanmadan kaynaklanan emisyonlarla karşılaştırıldığında düşük olacaktır. Ek olarak, biyokütlenin yakıt olarak kullanılması, daha önce rahatsız edici veya çevresel olarak zararlı kaynakları (tarımsal kalıntılar ve ağaç işleme endüstrilerinden kalıntılar gibi) yararlı hale getirecektir.

Biyokütlenin yakıt olarak kullanımının değerlendirilmesi, uygun biyokütle türleri ve kaynakları ile bunların temel bileşimi, özellikleri ve performansı hakkında temel bir anlayış gerektirir. Son zamanlarda gelişen teknolojilerle birlikte biyokütle, verimli ve düşük emisyon seviyelerine sahip, cazip bir yakıt haline gelmiştir. Ancak, biyokütlenin bir enerji kaynağı olarak kullanılmasının önünde birçok engel vardır. Bu engeller, mevsimlik bulunabilirlik, yüksek taşıma maliyetleri, rekabet halindeki yakıtların maliyetleri, vb.'dir.

Daha yüksek ısıtma değerleri açısından benzer olmasına rağmen, biyokütle yakıtları fiziksel (nem içeriği ve kütle yoğunluğu), kimyasal (uçucu madde içeriği ve kül içeriği) ve morfolojik (boyut ve boyut dağılımı) özellikleri bakımından büyük farklılıklara sahiptir. Bu yakıt özellikleri dönüştürme teknolojisini seçimini etkiler: odun blokları gibi "kolay" yakıtlar çok çeşitli ekipmanlarda çalıştırılabilirken, pirinç kabuğu veya küspe gibi "zor" yakıtlar çok özel ve pahalı bir teknolojiye ihtiyaç duyarlar.

Azot oksitler (NO ve NO_2 , topluca NO_x olarak anılır) asit yağmuru oluşumuna katkıda bulunur. Yanma sırasında iki tip NO oluşumu gerçekleşir: Termal NO , yanma havasında bulunan azottan 950°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir. Yakıt NO , yakıtın içerdiği nitrojenden daha düşük

sıcaklıklarda oluşur. Genel olarak, oluşan NO miktarları, daha düşük yanma sıcaklıkları ve kademeli yanma kullanılarak sınırlandırılabilir.

Uçucu Hidrokarbonlar; yanma ve gazlaştırma işlemlerinde, topluca C_xH_y olarak adlandırılan uçucu hidrokarbonlar oluşur. Bu bileşenler, zamanla bir sıcak yanma bölgesinde tutulduklarında yakılabilir. İyi tasarlanmış yakma sistemlerinde C, H emisyonları çok düşüktür. Bununla birlikte, iyi tasarlanmamış yanma cihazlarında veya açık yangınlarda, C, H emisyonları önemli derecede yüksektir (Quaak vd., 1999: 422).

6. Biyokütlenin Yanması ve Yakıcılar

Dünya enerji üretiminin büyük bir kısmını yanma (fosil yakıtlar, alternatif yakıtlar, vb.) yoluyla sağlamaktadır. Bu nedenle yakıtlar kadar yanma araştırmalarındaki ilerlemelerde, topluma fayda sağlayacaktır. Bu üç ana yolla gerçekleştirilebilir. Enerji verimliliğinin iyileştirilmesi yakıt tüketimini azaltabilir. Emisyonların iyileştirilmesi, iklim değişikliğini ve olumsuz sağlık etkilerini azaltabilir. Yangın ve patlama güvenliğinin iyileştirilmesi insanları, mülkü ve çevreyi koruyabilir.

Yanmanın zaman içerisinde daha iyi anlaşılması ve geliştirilmesi umulmaktadır. Ancak bu şekilde, daha iyi yakıcılar, daha temiz bir çevre, yeni yakıtlar ve iyileştirilmiş güvenlik ve enerji güvenliği sağlanabilir.

Biyokütleyi yakarak biyokütle enerjisinden faydalanmak insanın bildiği en eski kullanım yöntemlerinden biridir. Bugün hala biyokütlenin en yaygın kullanım şekli yakmadır. Günümüzde geliştirilen ve gelişmekte olan yakıcılarla biyokütle yakılmakta, en verimli ve düşük emisyon hedefiyle geliştirilmeye devam etmektedir.

Biyokütle, yakıcı ile tepkimeye girerek (hava, oksijen, vb.) ısı ve ışık açığa çıkarır. Biyokütle içerisindeki organik maddeler oksitlenir. Kimyasal tepkime sonucunda ısı ve ışık ortaya çıkar. Biyokütlenin ideal bir şekilde yanması için stokiometrik şartlara uygun şekilde oksijen veya hava (yakıcı) sağlanması çok önemlidir. Bu durum diğer yanma türlerinde olduğu gibi biyokütle içinde yanmanın verimini ve kalitesini belirleyen temel unsurların başında gelir. Biyokütle yandığında sırasıyla önce bünyesinde bulunan nem buharlaşarak ayrılır. Ortalama olarak 450 K de biyokütlenin ısı olarak parçalanması gerçekleşir ve uçucu maddeler açığa çıkar. Sıcaklık arttıkça 673-1073 K aralığında ve daha yüksek sıcaklıklarda oksijen difüzyonu marifetiyle yanma devam eder. İyi bir yanmanın gerçekleşebilmesi için, yakıcıya fazla hava gönderilebilir. Ayrıca iyi bir karışım (yakıcı ve yanıcının homojen dağılması) ve düşük nem oranı yanmayı iyileştirecektir.

İyi bir yanmanın gerçekleşebilmesi için en temelde iyi bir yakıcıya ihtiyaç duyulur. İyi bir yakıcı, yanmayı güvenli koşullar altında başlatabilen, uygun

konstrüksiyona sahip, yanma sonu kirleticileri uygun şekilde tahliye edebilen, yanma başladıktan sonra yanma yönünü ve alev sıcaklığını kontrol edebilen, yakıcı ve yanıcıyı iyi karıştırabilen sistemlerdir.

Yanma için genellikle hava kullanılsa da havanın içerisinde bulunan yüksek miktarda ki azot, baca gazlarında azotu önemli emisyon kaynaklarından biri yapar. Yanma sonu sıcaklığı, açığa çıkan ısıyla birlikte, ısı transferi ve yanma sonu gazlarına da bağlı olduğundan hava kullanımıyla oksijen kullanımı karşılaştırıldığına daha düşük olacaktır (Quaak vd., 1999: 422, Şahin, 2018: 132, Şahin, 2021: 360).

7. Referanslar

- Kademli M. (2020). Temel Enerji Kaynakları, Nobel Yayınevi, Ankara.
- Yarımkaya D. (2021). Alternatif Enerji Kaynakları, Nobel Yayınevi, Ankara.
- Öztürk H. (2012). Enerji Bitkileri ve Biyoyakıt Üretimi, Hasad Yayıncılık, İstanbul.
- Öztürk, H. (2013). Yenilenebilir enerji kaynakları, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Öztürk H. (2016). Biyoyakıt Üretimi, Umuttepe Yayınları, Kocaeli.
- Kural O. (1998). Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, Özgün Yayıncılık, İstanbul.
- Böke E. (2004). Endüstri Kazanları, Doğa Yayınları, İstanbul.
- Cıvaoglu İ. (1963). Yanma Kimyası ve Tabii Katı Yakacaklar, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Doğanay H., Coşkun O. (2020). Enerji Kaynakları, Pegem Akademi, Ankara.
- Saraçoğlu N. (2018). Küresel İklim Değişimi Biyoenerji Enerji Ormanlığı ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Efil Yayınevi, İstanbul.
- Quaak P., Knoef H., Stassen H. (1999). Energy from Biomass: A review of Combustion and Gasification Technologies, World Bank Technical Paper, 422, Washington.
- Kaya M. (2019). Kayın Ağacı Odun Peletinin Torrefaksiyonu ve Torrefiye Peletlerin Yanma davranışı, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği ABD, Yüksek Lisans Tezi, 77 Sayfa.

- Koç E., Kaya K. (2015). Enerji Kaynakları – Yenilenebilir Enerji Durumu, Mühendis ve Makine Dergisi, Cilt 56, Sayı 668, 36-47.
- Oğulata, R. (2007). Potential of Renewable Energies in Turkey, Energy Engineering, Vol. 133 (1), p. 63-68.
- Atılğan, İ. (2000). Türkiye'nin enerji potansiyeline bakış, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, 15(1): 31-47.
- Meteoğlu M. (2006). Çeşitli biyokütle numunelerinin yanma özelliklerinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 39.
- Sahu S.G. Chakraborty N. ve Sarkar P., (2014). Coal-biomass co-combustion: An review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39, 575 – 586.
- Demirbaş A. (2003). Sustainable cofiring of biomass with coal, Energy Conversion and Management, 44, 1465 – 1479.
- Demirbaş A. (2005). Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, Progress in Energy and Combustion Science, 31, 171-192.
- Demirbaş, A. (2008). Importance of Biomass Energy Sources for Turkey, Energy Policy, 36, 834-842.
- Haykiri-Acma H. ve Yaman S. (2008). Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study, Waste Management, 28, 2077 – 2084.
- Özgür E. (2014). Combustion performance of oil shale and biomass fuels and their blends, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Doktora tezi, Fen bilimleri enstitüsü, 161.
- Turan A. Z. (2009). Linyit biyokütle karışımlarının oksijen ortamında yakılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Fen bilimleri enstitüsü, 133.
- Kulah G. (2010). Validation of a FBC model for co-firing of hazelnut shell with lignite against experimental data, Experimental Thermal and Fluid Science, 34, 646 – 655.
- Şahin B. (2018). Katı Yakıt Yakan Hareketli Izgaralı Kazanların Sayısal Akışkanlar Dinamiği ile Analizi, Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 132 Sayfa.

- Şahin B. & Öztop H. F. (2018). A computational analysis of lignite coal combustion in a moving grate boiler: Emission results, International Science and Engineering Congress, 04-06 September 2018, Girne, Kıbrıs
- Şahin B. (2021). Bir Biyokütle Değeri Olarak Fındık Kabuğu, 12th International Congress on Mathematic, Engineering and Natural Sciences, 1, 357-364.

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 4



**Hidrojen Gazı'nın Bor Minerallerinde Depolanma
Verimliliğinin Araştırılması
(Adem Yılmaz, Muhammed Calp, Fırat Hamarat, Hakan
Karakaya)**

Hidrojen Gazı'nın Bor Minerallerinde Depolanma Verimliliğinin Araştırılması

Adem Yılmaz¹, Muhammed Calp², Fırat Hamarat², Hakan Karakaya²

¹Batman Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

²Batman Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü

Özet

Yirmi birinci yüzyılda enerji, insanlık için vazgeçilmez bir yaşam kaynağıdır. Artan nüfus doğrultusunda enerjiye olan ihtiyaç da artmaktadır. Fosil kökenli yakıtların tükenebilir olması ve kullanımından kaynaklanan çevresel etkiler göz önüne alındığında, insanoğlu yeni enerji kaynakları arayışı içine girmiştir (Hilooğlu , Sözen, 2018). Birçok alternatif enerji kaynağı var olmasına rağmen, en çok gelecek vadeden enerji kaynaklarından biri “hidrojen”dir. Hidrojen üretildikten sonra, son kullanıcıya veya dağıtım tesisine taşınması gerekir ve son olarak hidrojenin daha sonra kullanılmak üzere depolanması gerekir. Bu üç aşama; hidrojenin üretimi, taşınması ve depolanması olarak sınıflandırılır. Enerjinin üretilmesi kadar üretilen enerjinin depolanması da önem arz etmektedir (Koşar, 2021).

Bu çalışmada Hidrojenin Depolanması hakkında araştırmalar yapılmış olup, hidrojen depolanmasında Depolama yöntemleri hakkında bilgiler elde edilmiştir ve bu bilgiler doğrultusunda sodyumborhidrür'ün hidrojen depolama kabiliyetinin diğer depolama yöntemlerinden daha verimli olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Enerji, Hidrojen, Hidrojen depolama, Borhidrür

Abstract

In the twenty-first century, energy is an indispensable source of life for mankind. In line with the increasing population, the need for energy is also increasing. Considering the depletion of fossil fuels and the environmental effects caused by their use, mankind has entered into the search for new energy sources (Hilooğlu, Sözen, 2018). Although there are many alternative energy sources, one of the most promising energy sources is “hydrogen”. After hydrogen is produced, it needs to be transported to the end user or distribution facility, and finally, the hydrogen needs to be stored for later use.

These three stages are classified as the production, transportation and storage of hydrogen. As much as the production of energy, the storage of the energy produced is also important (Koşar, 2021).

In this study, research has been conducted on Hydrogen Storage, information has been obtained about storage methods in hydrogen storage, and in accordance with this information, it has been determined that the hydrogen storage ability of sodium borohydride is more efficient than other storage methods.

Keywords: Energy, Hydrogen, Hydrogen storage, Borhydride

1. Giriş

Günümüzde, tüketimin hızla artması ile birlikte, insanlarda yaşam kalitesini yükseltme isteği, teknolojinin sürekli gelişmesi ve buna bağlı olarak enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç ta fazlalaşmıştır. Gelişen teknolojiyle birlikte dünyanın enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan petrol ve doğalgaz rezervleri her geçen gün tükenmektedir. Önümüzdeki 2050’li yıllar içerisinde petrolün dünya enerji ihtiyacını karşılayamaz seviyeye gelmesi tahmin edilmektedir. Aynı zamanda bu durum, doğanın kirlenmesi, küresel ısınma, asit yağmurları gibi sonuçları meydana getirerek global bir sorun haline almıştır. Bütün bu gelişmeler, insanoğlunu alternatif enerji kaynağı arama yoluna sevk etmiştir (Uğurlu, 2010). Artan enerji ve yakıt ihtiyacının karşılanabilmesi için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalar arasında gelecekte dünyanın enerji ihtiyacını karşılayabilme konusunda potansiyeli en yüksek olan yakıt hidrojenidir (Koşar, 2021). Birçok alternatif enerji kaynağı var olmasına rağmen, en çok gelecek vadeden enerji kaynaklarından biri “hidrojen”dir. Bu durum hidrojeni geleceğin yakıtı olarak öne çıkarmaktadır. Hidrojenin, dünya üzerinde var olan en yaygın element olması, diğer enerji kaynağı yakıtlara nazaran çok daha ucuz olması, ideal bir enerji taşıyıcısı olması, fosil yakıtlar gibi sera gazlarına ve çevresel problemlere neden olmaması, dolayısıyla çevre dostu olması, depolanabilirliği ve enerji üretimi için yakıldığında atık olarak suyun ortaya çıkması, onun geleceğin yakıtı olarak görülmesini sağlamıştır (Uğurlu, 2010).

Tablo 1 . Dünyanın hızla hidrojene dönüş planları(IEA, 2015)

Hidrojen Kaynakları	Yıl 2015	Yıl 2050
Doğal Gaz	% 48	% 37
Petrol Rafineri	% 30	————
Kömür	% 18	% 33
Elektroliz	% 4	% 22
Biyokütle	————	% 22

2-Hidrojen

Hidrojen, periyodik tablonun 1.periyodunun 1.grubunda yer alan elementtir.Hidrojen atom numarası 1'dir. H sembolü ile gösterilir ve ametaldır.Hidrojen bolluğu, yüksek enerji yoğunluğu ve çevresel açıdan zararlı olmaması nedeniyle artan verimli ve temiz enerji talebini karşılamak için alternatif bir enerji kaynağıdır. Hidrojen, bir enerji kaynağı değil bir enerji taşıyıcısıdır.Bütün klasik yakıtların ağırlığı başına en yüksek enerji içeriğine sahip olması ile birlikte evrende en çok bulunan elementtir. Hidrojen elementinin dağılımı atmosferde %0.07 ve yer kabuğunda %0.14 şeklindedir. En hafif element olan hidrojenin 1 litrelik (L) hacmi 0.09 grama (g) tekabül eder. Hidrojen, yakıt olarak kullanıldığında atmosfere atılan ürün sadece su veya su buharı olduğundan enerji taşıyıcısı olarak kullanımı uygun görülmüştür. Hidrojen sayesinde üretilen enerji bir yerden başka bir yere güvenli bir şekilde taşınabilmektedir. Hidrojeni ideal bir enerji taşıyıcısı yapan bir diğer özellik ise yüksek enerji içeriğine sahip olmasıdır (Wendlervd, 2010). Kütle bazında hidrojen, benzinin enerji içeriğinin yaklaşık üç katına sahiptir. Hidrojen 120 MJ/kg, iken benzin 44 MJ/kg enerji içeriğine sahiptir. Hacim bazında ise durum tersinedir; sıvı hidrojenin yoğunluğu 8 MJ/L iken benzinin yoğunluğu 32 MJ/L'dir (Koşar, 2021).

Tablo 2. Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri (Finegold vd., 1973)

Özellik	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk, kg/m ³	4,40	0,65	0,084
Hava içindeki difüzyonu, cm ² /s	0,05	0,16	0,061
Sabit basınçta özgül ısı, J/gK	1,20	2,22	14,89
Sabit basınçta özgül ısı, J/gK	1,0-7,65	3 -15,0	4,0-75,0
Havada ateşleme enerjisi, mJ	0,24	0,29	0,02
Ateşleme sıcaklığı, °C	228-471	540	585
Havada alev sıcaklığı, °C	2197	1875	2045
Patlama enerjisi, g TNT kJ	0,25	0,19	0,17
Alev yayılması , %	34 - 42	25 - 33	17 - 25

Tablo 3. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri (Küçükkaya, 2018)

Özellik	Birim	Değer
Kaynama noktası	K	20,41
Donma Noktası	K	13,97
Yoğunluk (sıvı)	Kg/m ³	70,80
Sabit basınçta özgül ısı	Kj/kgK	14,89
Havadaki patlama sınırları	% (Hacim)	4-75
Havada tutuşma enerjisi	mj	0,02
Ateşleme sıcaklığı	K	585
Havadaki alev sıcaklığı	K	2318
Alev yayıcılığı	%	17-25
Havada stokiometrik karışım	%	29,3
Stokiometrik hava/karışım	Kg/kg	34,3/1
Alev hızı	cm/s	2,75
HHV ve LHV	Mj/kg	141,90-119,90

Tablo 4. Hidrojen elementinin yakıt özellikleri (Demirbaş, 2009)

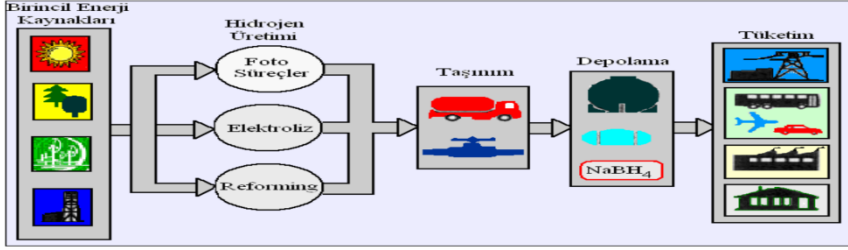
Maddenin hali	GAZ
Yoğunluk	(0 °C, 101.325 KPA) 0.00008988 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	2.267 g/cm ³
Ergime Noktası	-252.77 °C
Kaynama Noktası	-252.77 °C
Ergime Isısı	0.117 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	0.904 kJ/mol
Isı Kapasitesi	28.836 J/mol.K

Hidrojen Enerji Sisteminin Özellikleri Sadece bir proton ve elektrondan oluşan en basit konfigürasyona sahip hidrojen evrendeki atomların % 90'ından fazlasını ve toplam kütlenin dörtte üçünü oluşturmaktadır. Yeryüzünde gaz olarak çok az bulunmasına rağmen diğer elementler ile bileşik yapmaktadır. Oksijen ile su formunu oluşturmakta ve okyanus, göl, nehirlerde yüksek oranda; ayrıca petrol, doğal gaz ve metanol gibi birçok organik maddelerde de bulunmaktadır (Noyan, 2003). Doğal bir yakıt olmayan hidrojenin eldesi, geleneksel olarak su ve hidrokarbon içeren yakıtlardan üretim yöntemlerine dayanmaktadır. Hidrojenin % 95'i hidrokarbonlardan üretilmektedir (Baykara, 2002). Günümüzde hidrojen üretimi için çoğunlukla, suyun elektrolizi, doğal gazın buharla bozunumu ve endüstriyel atık gazların saflaştırılması teknikleri kullanılmaktadır. Ayrıca foto süreçler ile biyokütleden, sudan ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından üretim metodları üzerindeki geliştirme çalışmaları devam etmektedir (Dinçer, 2002). Hidrojen enerji sistemi üretim, taşınım, depolama ve tüketim kısımlarından oluşmaktadır. Hidrojen birincil enerji kaynaklarından üretildikten sonra enerji taşıyıcı olarak öncelikle boru hatlarıyla ya da araçlar ile taşınmaktadır. Gaz/sıvı olarak tanklarda ya da kimyasal olarak hidrürlerde depolanan hidrojen enerji tüketim sektörlerinde kullanılmaktadır (Momirlan, M. ve Veziroğlu, T.N., 2005).

Hidrojen aşağıda belirtilen avantajlara sahip olmasından dolayı geleceğin ideal bir enerji taşıyıcısıdır (Sherif vd, 2005)

- Hidrojen yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak üretilir.
- Hidrojen elektrik kullanılarak üretilir ve yüksek verimle elektrığe çevrilebilir.
- Hidrojen gaz şeklinde (büyük ölçekli depolamada), sıvı şeklinde (hava ve uzay ulaşımında) veya metal hidrit şeklinde (araçlar ve diğer küçük ölçekli depolamada) depolanabilir
- Hidrojen boru hatları veya tankerler ile uzak mesafelere taşınabilir.

- Değişik enerji formlarına, diğer yakıtlara oranla daha yüksek verimle çevrilebilir.
- Hidrojen üretilirken, taşınırken, depolanırken veya son kullanımda çevreye zararlı herhangi bir etkisi yoktur. Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su üretilir. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden NOx oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir.



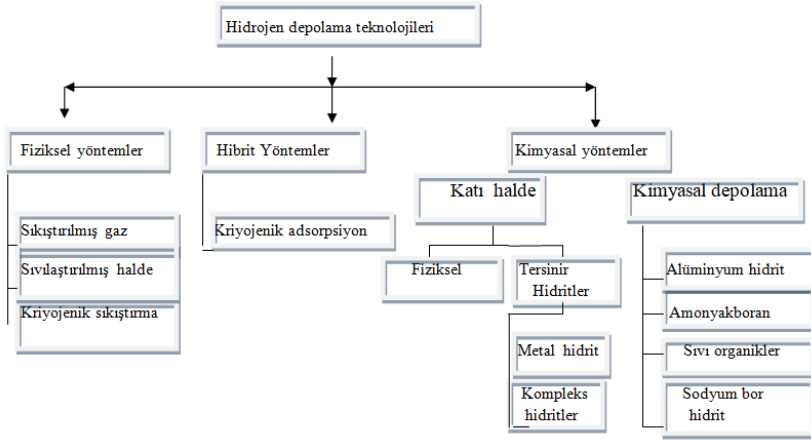
Şekil11. Hidrojen enerji sistemi (Momirlan ve Veziroğlu, 2005)

3. Hidrojenin Depolanması

Artan nüfus beraberinde enerjiye olan ihtiyacı da arttırmıştır. Günümüz dünyasında enerji küresel bir güç unsurudur. Enerjinin üretilmesi kadar üretilen enerjinin depolanması da önem arz etmektedir. Bu çalışmada hidrojenin üretim metotları açıklanmaya çalışılmış olup, bu kısımda hidrojenin depolanma çeşitlerinden bahsedilecektir. Hidrojenin depolanma çeşitleri boyutlara ve uygulama şekillerine bağlı olarak farklılık göstermektedir (Tarkowski, 2019). Hidrojen yüksek enerji kapasitesine sahip olmasına karşın düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Sıkıştırma ve sıvılaştırma enerji yoğunluğunu artırabilir, fakat bu işlem oldukça maliyetlidir. Hidrojenin ucuz ve güvenli şekilde depolanması günümüzün önemli bir sorunudur. Özellikle yakıt pili ile çalışan elektrikli araçlarda hidrojenin depo edilmesi oldukça zordur. Günümüz itibarıyla, DOE(U.S. Department of Energy) 2020 hedeflerini karşılayabilecek bir hidrojen depolama teknolojisi yoktur. Hidrojen düşük yoğunlukta olduğu için depolanmasında da zorluklar ortaya çıkmaktadır. Hidrojenin belli başlı depolama çeşitleri şunlardır: Fiziksel yöntemlerle, Kimyasal yöntemlerle ve Hibrit yöntemlerle depolama olarak gruplandırılabilir.

Mevcut yakıtlar içerisinde kalorisi en yüksek yakıt olan hidrojendir. Hidrojenin hafif bir element olması ve 1 gram hidrojen gazının normal atmosfer basıncında yaklaşık 11 litrelik bir hacim kaplaması hidrojen depolamanın zorluğunu arttırmaktadır (Sabaz, 2018). Günümüzde yüksek miktarda hidrojen depolanması için hala uygun bir depolama yöntemi

bulunamamış olması, bu konu hakkında daha fazla araştırmalar yapılmasını gerektiğini bizlere gösteriyor.



Şekil 2. Hidrojen depolama teknolojileri (Demirocak, 2017)

3.1. Fiziksel Hidrojen Depolama Yöntemleri

3.1.1. Sıkıştırılmış Gaz Halinde Depolama

Hidrojen konusunda en bilinen depolama yöntemi, gaz olarak basınçlı tanklarda depolamaktır. Hidrojen, günümüzde genellikle 50 litrelik silindirik depolarda 200-250 barlık basınç altında depolanmaktadır (bu basınç değeri 600-700 bar'a kadar çıkabilir). Ancak hidrojen çok hafif olduğundan dolayı hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Bunun dışında, yüksek basınç sebebiyle depolama tankları çok ağır olmaktadır. Bu durum, hidrojenden alınacak olan verimi düşürmektedir (Sabaz, 2018). Örneğin, basınçlı depo malzemesi olarak ostenitik çelik ve bazı alüminyum türleri kullanıldığında, depolanan hidrojenin, tüm depo ağırlığına oranı %2-3 civarında kalmaktadır. Ancak bu malzemelerin yerine karbon kompozit kullanılmasıyla, ağırlık oranı daha da artmış ve %11,3 seviyesine yükselmiştir. Tanklar genellikle çelik, kompozitle kaplanmış alüminyum ve kompozitle kaplanmış plastik malzemeden yapılmaktadır. Taşıtlarda ise hafif kompozit kullanılmaktadır. Sıkıştırılmış gaz halindeki hidrojen depolamanın dezavantajlarından biri, sıkıştırma işi sırasında harcanan enerjidir. Hidrojeni 35 MPa' da depolamak için hidrojenin %12'si harcanır. 70 MPa' lık tanklarda bu oran %15' e kadar çıkmaktadır. Sıkıştırma esnasında, sıcaklığı ve basıncı güvenli seviyelerde tutmak ve mümkün olduğunca çok hidrojen depolamak için hidrojen tankının soğutulması gerekir. Soğutma işlemi de enerji sarfiyatını artıracaktır. Hem

sıkıştırma hem de soğutmanın enerji sarfıyatı dikkate alındığında, sıkıştırma maliyetinin hidrojen sıvılaştırma maliyetinden daha yüksek olacağı tahmin edilmektedir (Zhou, 2005)(Demirocak, 2017)

3.1.2. Sıvı Hidrojen

Diğer fiziksel depolama yöntemi, sıvılaştırılmış hidrojen depolamadır. Sıkıştırılmış gaz halinde depolamaya kıyasla bu yöntem kullanılarak yüksek gravimetrik ve hacimsel yoğunluk elde edilebilir. Sıvılaştırılmış hidrojen depolama tankı basıncı, sıkıştırılmış hidrojen depolamaya kıyasla çok daha düşüktür (<1 MPa). Bu da sıkıştırılmış hidrojen depolamada kullanılan karbon fiber takviyeli kompozit tank maliyetini ortadan kaldırır. Öte yandan, sıvılaştırma için gerekli enerji ve kaynama kayıpları bu depolama yönteminin dezavantajlarıdır (Sabaz,2018). Sıvı hidrojen 71 kg/m^3 yoğunluğa sahiptir. Hidrojeni sıvı hale getirip depolayabilmek için -253°C ' ye soğutmak gerekir. Mevcut teknolojiyle hidrojeni -253°C ' ye soğutup depolamak oldukça maliyetli ve uzun zaman almaktadır. Ayrıca sıvı depolarının çok iyi ısı yalıtımına sahip olması gerekmektedir. Ayrıca depolama tankı ile sıvı hidrojenin ağırlık oranı %26 civarındadır. Sıvı hidrojen günümüzde uzay teknolojisi ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamalarında kullanılmaktadır (Sabaz, 2018).

3.1.3. Kriyojenik Sıkıştırma ile Hidrojen Depolama (Cryo-Compressed)

Kriyojenik sıkıştırılmış hidrojen depolaması, hidrojeni yüksek basınçlarda ve kriyojenik sıcaklıklarda (yani -140°C ve altı sıcaklıklar) depolamaya dayanır. Bu yöntem, sıkıştırılmış gaz ve sıvılaştırılmış hidrojen depolama teknolojilerinin en kritik dezavantajlarının üstesinden gelir. Sıkıştırılmış hidrojen depolamasının eksikliklerinden biri, yüksek basınçlarda (yani 70 MPa) bile hidrojenin düşük gravimetrik ve hacimsel yoğunluğudur. Sıvılaştırılmış hidrojen depolaması düşünüldüğünde, hidrojenin kaynama kaybı da önemli bir konudur. Sıvı hidrojen tankları düşük basınçlı tanklardır ve maksimum çalışma basıncı 1 MPa civarındadır; dolayısıyla, sıvı hidrojen tanklarının en fazla birkaç günlük bir uyku süresi vardır. Yüksek basınç kabiliyetine sahip kriyojenik tanklar kullanılarak uyku süresi önemli ölçüde artırılabilir.(Aceves, 2009). Kriyojenik sıkıştırmalı hidrojen depolaması, mevcut yöntemler arasında en yüksek gravimetrik ve hacimsel yoğunluğa sahiptir (Koşar, 2021). Buna ek olarak, sıvılaştırılmış hidrojen depolamasının önemli bir eksikliği olan kaynama kayıplarını önemli ölçüde azaltır. Bu nedenle kriyojenik sıkıştırmalı hidrojen depolama, gelecek vaat eden bir hidrojen depolama teknolojisi olarak kabul edilir.

3.2. Hibrit Yöntemler

3.2.1. Kriyojenik Adsorpsiyon

Kriyojenik adsorpsiyon, hem fiziksel hem kimyasal bir yöntemdir. Kriyojenik adsorpsiyonlu hidrojen depolama, hidrojeni poroz bir materyalde kriyojenik sıcaklıklarda ve yüksek basınç altında depolama prensibine dayanır. Sistemin hidrojen depolama kapasitesi, gözenekli malzemenin adsorpsiyon kabiliyetine bağlıdır. Bunun yanında yüzey alanı, gözenek hacmi ve adsorpsiyon ısısı, kriyojenik adsorpsiyon sistemlerinin depolama kapasitesini maksimize etmek için belirleyici faktörlerdir. (Frost, Düren, Snurr, 2006)

3.3. Kimyasal Hidrojen Depolama Yöntemler

3.3.1. Katı Halde Hidrojen Depolama

Katı halde hidrojen depolama yöntemleri, hidrojen ile depolama malzemesi arasındaki etkileşimin gücüne, yani tersinir hidrürlerle (güçlü etkileşimlere dayalı) ve fiziksel adsorpsiyon malzemelerine (zayıf etkileşimlere dayalı) dayalı olarak ikiye ayrılabilir. Ayrıca tersinir hidritler kendi aralarında metal hidritler ve kompleks hidritler olarak ikiye ayrılabilir.

Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon yöntemi bazı kaynaklarda karbon nanotüplerde hidrojen depolama olarak anılmaktadır. Poroz malzemeler, düzenli (yani zeolitler) ve amorf (yani aktif karbon) yapılara sahip çok çeşitli organik ve inorganik malzemelerdir. Poroz malzemeler, tersinirlik, ümit verici gravimetrik depolama kapasitesi ve hızlı soğurma kinetikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Hidrojenin fiziksel adsorpsiyon ile depolanması olayı, zayıf van der Waals kuvvetlerine dayanan adsorpsiyon yoluyla poroz malzeme yüzeyiyle etkileşimi sonucu depolanması şeklinde olur. Gözenekli malzemelerin hidrojen depolama kapasitesini belirleyen en önemli parametreler yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve adsorpsiyon entalpisidir (Demirocak, 2017). Fiziksel adsorpsiyon, aktif karbon, karbon nanofiberler ve karbon nanotüpler şeklinde yapılabilir. Aktif karbon, oldukça yüksek gözenek yapısına sahip karbonlu malzemeler olarak tanımlanabilmektedir. Hidrojen, yüksek gözenek hacmine sahip aktif karbonun mikro gözenekleri arasında depolanmaktadır. Fakat bu gözeneklerde depolama için yüksek basınç gereklidir. Karbon nanofiberler, belirli bir yönde yerleştirilmiş grafit parçalardan oluşmaktadır. Boyları 5- 100 µm ve çapları 5-500 nm arasında değişmektedir. Karbon nanotüplerin enerji depolamada kullanılmasını düşündüren temel avantajları boyutlarının küçük olması, düzgün yüzey topolojisi ve mükemmel yüzey özellikleridir. Özellikle hidrojen depolama konusunda karbon nanotüplerin kapiler etkilerin yardımı

ile iç boşluklarında sıvı veya gaz halde hidrojeni depolayabileceği düşünülmektedir.(Şenyer, 2013).

Tersinir Hidritler

Metal Hidritler

Metal hidritler, hidrojen molekülünün metal yüzey üzerinde ayrışması ve ardından hidrojen atomlarının kristal kafese geçmesi ile oluşur (Chandra, Reilly, and Chellappa, 2006). Metal hidritlerin başlıca dezavantajları, düşük gravimetrik yoğunlukları, yüksek çalışma sıcaklıklarıdır. Metal hidritler arasında MgH^2 , yüksek gravimetrik kapasitesinden (ağırlıkça% 7,6) dolayı büyük ilgi görmüştür. MgH^2 'deki kimyasal bağ hem iyonik hem de kovalent karakter gösterir. Bu nedenle, MgH^2 oldukça yüksek bir çalışma sıcaklığına sahiptir(Noritake, 2002)

Tablo 5 .En çok çalışılan metal hidritlerin bazı özellikleri(Principi, Agresti,Maddalena ve Russo, 2008)

Metaller	Hidritler	Kapasite(Wt .%)	1 bar H_2 için sıcaklık (C^0)
$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	1,37	12
$FeTi$	$FeTiH_2$	1,89	-8
Mg_2Ni	Mg_2NiH_4	3,59	255
$ZrMn_2$	$ZrMn_2H_2$	1,77	440
Mg	MgH_2	7,60	279

Kompleks Hidritler

Kompleks hidritler (alanatlar), yüksek hidrojen içeriklerine rağmen geri dönüşümlü olmadıkları düşünüldüğünden hidrojen depolaması için kullanılmamıştır. 1997'de Bogdanovic ve Schwickard'ın keşfi $NaAlH_4$ 'ün geçiş metali bazlı katalizörlerin eklenmesiyle dehidre edilebilir olduğunu keşfetmişlerdir. Borohidritler, Li-N tabanlı ve magnezyum bazlı nanokompozitler, hidrojen depolama araştırmalarının en aktif alanıdır (Demirocak, 2017). Özellikle son 10 yıldır depolama kapasitelerinin yüksek olması sebebi ile alüminyum ve bor içeren kompleks hidritler yoğun olarak

çalışılmaktadır. Çalışmalar ağırlıklı olarak sodyum alüminyum hidrit üzerinde yoğunlaşmakla beraber $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ gibi daha kompleks alanatları konu alan çalışmalarda da mevcuttur (Güvendiren, Öztürk, 2003) .

3.3.2. Kimyasal Olarak Hidrojen Depolama

Kimyasal hidrojen depolama yöntemleri sodyum borohidrit(NaBH_4), alüminyum hidrit(AlH_3), amonyak boran($\text{NH}_3 - \text{BH}_3$) ve sıvı organikler olarak dört kısma ayrılabilir. Kimyasal hidrojen depolama yöntemleri katı halde depolama yöntemlerinin aksine tersinir değildir (Koşar, 2021).

Alüminyum Hidrit

Alüminyum hidrit, hidrojen yakıtlı araçlarda hidrojenin depolanması için tartışılmıştır. 148g/L'ye karşılık gelen AlH_3 , ağırlıkça %10'a kadar hidrojen içerir. Ancak, AlH_3 geri dönüşümlü bir hidrojen depolayıcısı değildir (Graetz, Reilly, Sandroek, vd., 2006).

AlH_3 az miktarda ısı girişi ($\sim 7 \text{ kJ} / \text{mol}$) ile aşağıdaki endotermik reaksiyona göre hidrojen salgılar:



AlH_3 'ün ana sorunu rejenerasyondur. AlH_3 'ün doğrudan rejenerasyonu oda sıcaklığında ciddi basınçlar ($\sim 700 \text{ MPa}$) gerektirir(Graetz, 2009)

Amonyak Boran

Amonyak boran (AB), yanıcı olmayan ve patlayıcı olmayan beyaz katı bir kristaldir. AB Kütlece %19,6 hidrojen içermektedir. Suda çözünürlüğü yüksektir ve sulu çözeltilerde uzun süre kararlıdır. Toksik olmaması ve molekül ağırlığının (30,87g/mol) düşük olmasından dolayı katı hidrojen depolama malzemesi olarak tercih edilmiştir. Oda sıcaklığında uygun katalizör ile 1mol AB'den 3mol $\text{H}_2(\text{g})$ açığa çıkar. AB'den hidrojen farklı yöntemlerle açığa çıkarılabilir. Bun yöntemler; termoliz, dehidrojenlenme ve solvoliz (hidroliz ve metanoliz) yöntemleridir (Güngörmez, 2015)

Sıvı Organikler

Hidrojeni ortam koşullarında depolamak için başka bir yöntem Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcılarıdır (LOHC). Bir hidrojen taşıyıcı olarak katı yerine sıvı kullanımının önemli avantajları vardır. Birincisi, mevcut altyapıları kullanarak son kullanıcılara kolaylıkla ulaştırılabilmesidir. İkincisi, gereken miktar kadar ısıtılıp reaksiyon odasına pompalanabilmesidir. Bu şekilde, hidrojen depolama malzemesinin tamamını ısıtmaya gerek kalmaz. Tipik bir LOHC teorik olarak ağırlıkça % 6-8 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Düşük depolama kapasitesi nedeniyle LOHC hidrojen depolama için nispeten daha az çalışılmış bir

alandır (Demirocak, 2017). Bir LOHC içindeki hidrojenin depolaması genel olarak karbon çift bağlarının tersine çevrilebilir hidrojenasyonuna ve dehidrojenasyonuna dayanır. Hidrojenasyon işlemi sırasında çift sınırlar hidrojen ile doyurulur. Bu süreç ekzotermiktir. Ayrıca yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleşmektedir. Dehidrojenasyon işlemi ise tam tersi ve endotermik reaksiyondur (Niermann, Beckendorff, Kaltschmitt, ve Bonhoff, 2019)

Sodyum Borohidrit (NaBH_4)

Bor Mineralleri

Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali mevcuttur fakat ekonomik açıdan önemli olanlar ise kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunan bor mineralleridir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki % B_2O_3 ile ölçülmekte ve yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. En zengin borat yatakları kimyasal çökeltme sonucu gölsel ortamlarda meydana gelmektedir. Volkanik etkinlik, birikim oluşturabilecekleri bir havza olması ve bölgede kurak, yarı kurak iklim olması önemli koşullardır. Borat oluşumu gölsel ortamlar dışında denizde oluşan tuz yatakları içinde de görülmektedir. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar genellikle ekonomik değere sahip değildir. Bor mineralleri yeraltındaki mağmanın yeryüzüne doğru yükselirken kristallenmesi sonucu da oluşmaktadır. Bunların dışında bir başka oluşum biçimi ise mağmanın yer altından yükselirken sokulum yapması ve yüzeye yaklaşırken soğuma sırasında çevredeki farklı kayaçların yüksek ısı ve basınçtan etkilenmesi ve bu değişimle birlikte bor elementinin oluşmasıdır. Ülkemizde yer alan borat yatakları; Miyosen yaşlı playa-göl ortamlarında oluşmuştur (Kantürk, 2006). Yataklara bor minerallerinin çökelişi Ca-boratlar ile başlayarak Ca-Na ve Na-boratlar olarak devam etmektedir. Borat yataklarını oluşturan playa göllerindeki tortulların litolojisi, birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın, genellikle çakıtaşı, kumtaşı, tüf, tüfit, kıltaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşur (veziroğlu, 2004).

NaBH_4 ' Ün Enerji Taşıyıcısı Olarak Kullanılması Ve Hidrojen Enerjisi

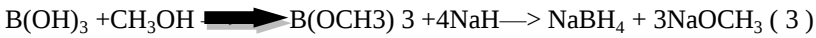
Hidrojen, yüksek ısı değeri ve çevreyi kirletmemesi nedeniyle gittikçe tükenmekte olan hidrokarbon içereklili yakıtların yerini alacak en önemli alternatif enerji kaynağıdır. Hidrojen oldukça verimli ve temiz bir yakıttır. Yanması sera gazları, ozon delikleri, asit yağmurları ve kirlilik gibi küresel sorunlar doğurmayacaktır. Hidrojen enerji sisteminin bugünkü kullanılan sistem ile maliyet, çevre zararları ve kullanım verimliliği açısından karşılaştırıldığında 21. yüzyılın sonunda fosil yakıt sistemlerinin yerini alması gerektiği sonucu pek çok mühendis ve bilim adamı tarafından öngörülmektedir (Veziroğlu, 2003). Hidrojenin en hafif element olması nedeniyle verimli bir şekilde depolanması sorunlar oluşturmamasından dolayı

kullanımı günümüzde istenilen düzeyde değildir. Özellikle mobil uygulamalarda kullanılan hidrojen taşıyıcısının, hafifliği ve güvenliği en önemli parametrelerdir. Diğer taraftan yakıt deposunun taşıtın toplam ağırlığının %16'sından fazla olmaması istenen bir özelliktir. Bu nedenle, son yıllarda hidrojenin alkali ve toprak alkali metal hidrürlerde depolanması ile ilgili araştırmalar ön plana çıkmıştır (Mat, 2003). NaBH_4 , benzer amaçlı diğer bileşiklere oranla daha fazla hidrojen depolayabilmesi ve kolay kontrol edilebilir bir hidroliz reaksiyonu ile saf hidrojen vermesi nedeniyle yakıt hücreleri için güvenli ve uygun bir hidrojen

kaynağı olarak kabul edilmektedir(Amendola vd, 2000, Kojima vd, 2002, Kim vd, 2004). Yakıt pilleri, alternatif enerji kaynaklarından elde edilen hidrojenin oksijen ile reaksiyona girmesi sonucu elektrik üreten elektrokimyasal cihazlardır. (Shaller,Guber, Ogdenvd, 2000). Sodyum borhidrit (NaBH_4), hidroliz reaksiyonu yoluyla hidrojeni serbest bırakır. Reaksiyonda görüldüğü gibi hidrojenin yarısı sudan gelir:



İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan borhidrürler içerisinde en çok bilineni sodyum borhidrürdür (NaBH_4). Sodyum borhidrür, güçlü bir indirgeyici olup, birçok organik ve inorganik bileşikler ile reaksiyona girebilmektedir. Sodyum borhidrür, ilk olarak Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntem ile aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi borik asidin metanol ile trimetil borata ($6(00-13)3$) dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir.



Stokiyometrik oranlar incelendiğinde, gerekli sodyumun %75'inin bir yan ürün olan sodyum metoksida dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçekte uygulanabilirliğini engellemektedir (Ortega at al, 2003). 1 mol sodyum borhidrür üretmek için 4 mol sodyum metale gereksinim duyulması sodyum borhidrür üretim maliyetini etkileyen en büyük faktördür. Yapılan araştırmalar ABD'de metalik sodyumun en çok kullanıldığı alanın sodyum borhidrür üretimi olduğunu ortaya koymuştur. Sodyum metali, ergimiş sodyum klorür ve kalsiyum klorür tuzları karışımının enerji yoğun bir proseste elektroliz edilmesi sonucunda elde edilmektedir. Sodyum hidrür ise sodyum metali ile hidrojenin mineral yağı ortamında tepkimeleri sonucunda üretilmektedir. Periyodik tablonun aktinitler dışındaki tüm elemanlarının borhidrürleri bulunmakla birlikte, ticari önemi olanlar alkali metallerin borhidrürleridir. Bu ürünler, ABD ve Avrupa'da endüstriyel ölçekte üretilip satılmaktadırlar. Hidrürler, özellikle indirgeme işlemlerinin büyük oranda kullanıldığı gelişmiş kimya sanayiine sahip ülkelerde en önemli indirgeyiciler olarak kullanılmaktadırlar. Bunlardan sodyum

borhidrür de kullanım kolaylığı, stabilitesi ve diğerlerine göre daha ekonomik oluşu nedeni ile indirgeme, ağartma ve atık suların temizlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkali metal borhidrürlerin özellikleri tablo 6.'de görülmektedir. Borhidrürler içinde en kararlı olanlar, alkali metal borhidrürlerdir. Sodyum borhidrür, kuru havada 3000°C'de, vakumda ise 4000°C'de kararlıdır. Sodyum ve potasyum borhidrürler vakum ortamında 4000°C'nin üstünde çok az bir bozunma ile süblimleşmektedirler. NaBH_4 , ticari önemi en fazla olan tetrahidroboratlar grubunda yer alan alkali metal borhidrürlerin bir üyesidir. NaBH_4 , aldehit ve ketonları da içeren birçok organik kimyasal fonksiyonel gruplar ile ilaç üretim proseslerinde kullanılan metal tuzları için önemli bir indirgeyicidir (Ortega vd, 2003). Hidrokarbon temelli enerji kaynaklarına alternatif ve çevreyle dost yakıtlar günümüzde enerji eldesi alanında gerçekleştirilen araştırmalarının temelini oluşturmaktadır. Borhidrür tuzları yakıt hücresinde doğrudan anot yakıtı olarak ya da hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabilir. NaBH_4 'ün su ile reaksiyonuyla hidrojen üretilirken NaBO_2 yan ürün olarak elde edilmektedir (Amendola vd, 2003).

NaBH_4 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

NaBH_4 en dengeli alkali metal borhidrürlerden olup nemli havada çok yavaş reaksiyon verirken kuru havada kararlıdır. 400°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ve vakum altında ısıtıldığında yapısında fark edilebilir bir bozunma gözlenmez. Suyla reaksiyonu ile yapısındaki hidrojen serbest kalmaktadır. Su, oda sıcaklığında veya altında ise hidrojenin serbest kalması yavaştır (Schlesinger ve Brown, 1950). NaBH_4 'ün bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 6'da verilmektedir.

Tablo 6. NaBH_4 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bilici, 2004)

Formülü	NaBH_4
Molekül ağırlığı, g/mol	37,84
Teorik H_2 içeriği, % (ağırlıkça)	10,6
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik ($a=6.15 \text{ \AA}$)
Kaynama noktası, °C	505
Bozunma sıcaklığı, °C	315
Erime noktası, °C (2-6 atm H_2 basıncında)	500
Bozunma sıcaklığı, °C (vakum altında)	400
Oluşum entalpisi (25°C), kJ.mol ⁻¹	-188,6
Oluşum Gibbs enerjisi (25°C), kJ.mol ⁻¹	-123,9
Entropi, J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	101,3
Isı kapasitesi (25°C), J.K ⁻¹ .h	86,8

NaBH_4 'ün çözünürlüğü

Genel olarak NaBH_4 , hidroksi veya amin grubu içeren polar bileşiklerde çözünmektedir. Glikol eterli çözücülerdeki çözünürlüğü diğer çözücülerden

farklı olarak sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Tablo 7' de NaBH_4 'ün farklı çözücülerdeki ve farklı sıcaklık değerlerindeki çözünürlük değerleri verilmektedir (Schlesinger vd , 1953). NaBH_4 'ün 25°C 'deki çözünürlüğü için en fazla kullanılan çözücüler sıvı amonyaktır. NaBH_4 'ün farklı sıcaklıklarda sudaki çözünürlük değerleri Tablo 7'de verilmektedir.

Tablo 7. NaBH_4 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri (Schlesinger vda, 1953)

Çözücü	Sıcaklık	Çözünürlük (g NaBH_4 /100 g çözücü)
Çözünürlük (g NaBH_4 /100 g çözücü)	-25	104,0
Etanol	20	4,0
Metanol	20	16,4
Metilamin	-20	27,6
Etilamin	17	20,9

Tablo 8. Alkali Metal Borhidrürlerin Bazı Özellikleri (Bilici, 2004)

Özellik	LiBH_4	NaBH_4	KBH_4	RbBH_4	CsBH_4
Kaynama Noktası	268	505	585	-	-
Bozunma sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	380	315	584	600	600
Yoğunluk (g/cm^3)	0,68	1,03	1,17	1,71	1,71
Refraktif İndeks	-	1,547	1,490	1,487	1,498
Kristal enerjisi(kJ/mol)	792,0	697,5	657	648	630,1
AHO(kJ/mol)	-184	-183	-243	-246	-264

Sodyum Borhidrürün Hidrojen Tüketen Sistemlerde Kullanımı Organik ve inorganik kimya alanında kullanılmakta olan indirgeyicilere göre daha iyi bir hidrojen kaynağı olması nedeniyle özel bir kullanım üstünlüğüne sahip olan sodyum borhidrür ile ilgili son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu bileşiğin yüksek hidrojen depolama kabiliyetinden dolayı bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Örneğin, NaBH_4 ağırlıkça %10,6 hidrojen içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı birçok bileşikten çok daha yüksektir.(Bilici, 2004)

Tablo 9. Bazı Bileşiklerin Hidrojen Depolama Kapasiteleri (Becker, 2001)

Malzeme	Hidrojen(H_2 $\text{tom} \cdot 1022/\text{cm}^3$)	Hidrojen Miktarı(%Ağırlıkça)
Gaz H_2 (200 bar)	0,99	100
Sıvı H_2 (-253 $^\circ\text{C}$)	4,2	100
Katı H_2 (- 269 $^\circ\text{C}$)	5,3	100
MgH_2	6,5	7,6
Mg_2NiH_4	5,9	3,6
FeTiH_2	6,0	1,89
LaNi_5H_6	5,5	1,37
NaBH_4	6,8	10,60

NaBH_4 , ağırlıkça ve hacimce yüksek seviyede hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptir. Tablo 10 'da ağırlıkça depolama yöntemleri ve hacimsel depolama verimi açısından NaBH_4 , sıvı H_2 ve sıkıştırılmış H_2 karşılaştırılmaktadır. NaBH_4 'ün diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı olduğu açıkça görülmektedir.

Tablo 10. H_2 hacimsel depolama verimliliği karşılaştırılması (Yılmaz ve Şevik, 2017).

Depolama Metodu	Depolama Özellikleri	Hacimsel Depolama Verimi
NaBH_4	Ağırlıkça %30'luk çözelti	~ 63 g H_2 /L
Sıvı H_2	Kriyojenik	~ 71 g H_2 /L
Sıkıştırılmış H_2	5000 psi 10000 psi	~ 23g H_2 / L ~ 39 g H_2 /L

4. Sonuç

Yapılan çalışmalar, NaBH_4 'ün yüksek H_2 içeriğinden dolayı hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. NaBH_4 ağırlıkça % 10.6 H_2 içermekte olup bu değer, hidrojen depolayıcı bir çok bileşikten çok daha yüksektir (Shlesinger vd, 1953, Levy vd, 1960, Kaufman ve Sen, 1985, Aillo vd, 1999, Amendola vd, 2000, Kim vd, 2004).

Hidrojen tüketen sistemlerde sodyum borhidrür kullanımının avantajları aşağıdaki gibi maddelenebilir (Mat, 2003, Baykara ve Figen, 2003).

- Hidroliz reaksiyonu çok hızlı gerçekleşir ve kontrol edilebilirliği çok yüksektir. Katalizörün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır. Katalizör pek çok kez kullanılabilir.

- Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında oluşmakta ve ekzotermik olması nedeniyle hidrojenin 44 serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim yoktur.

- Küçük miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir.

- Tepkime ürünleri çevreye zararsızdır. Yan ürün olarak su buharı ve NaBO_2 oluşmaktadır.

- NaBO_2 , yeniden NaBH_4 üretiminde kullanılabilir.

- NaBH_4 çözeltisi yanıcı değildir.

- NaBH_4 çözeltisi açık havada bile bozunmadan aylarca bekleyebilir.

5. Kaynakça

- A. Şenyer, “Metal katkılı karbon nanotüplerde hidrojen adsorpsiyonu,” 2013
- Adem YILMAZ, Seyfi ŞEVİK, Batman University Journal of Life Volume 7, Issue 2/2 (2017) Sodyum Borhidrür (NaBH₄) Destekli Bir Hidrojen/Hava PEM Yakıt Hücresi İle Elektrik Üretiminin Deneysel Analizi
- Amendola, S. C. , Kelly, M.T. ve Wu Y. , (2003), “Process of Synthesizing Borohydride Compounds”, United State Patent No: 6,524,542.
- Baykara, S.Z., (2002) “Sudan Hidrojen Üretimi ve Enerji Sektöründe Hidrojen”, 1. Ulusal Hidrojen Kongresi, 16 Temmuz 2002, Ankara.
- Baykara, Z.S. ve Figen, H.E., (2003), "Seyir halinde hidrojen üretimi", II. Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, 99-105.
- Bilici, M. S.Ü., (2004), “Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri”, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, Eskişehir, 119-125.
- Borakstan sodyum borhidrür üretimi ve üretimi etkileyen parametrelerin incelenmesi/ Production of sodium borohydride from borax and investigation of reaction parameters Aysel KANTÜRK, 2006
- D. Chandra, J. J. Reilly, and R. Chellappa, “Metal Hydrides for Vehicular Applications: The State of the Art,” no. February, 2006.
- D. E. Demirocak, “Hydrogen Storage Technologies,” Nanostructured Mater. Next-Generation Energy Storage Convers. Hydrog. Prod. Storage, Util., pp. 117–142, 2017, doi: 10.1007/978- 3-662-53514-1
- Demirbaş A. (2009). Biohydrogen for Future Engine Fuel Demands, Springer-Verlag London Limited, London, New York.
- Demirocak, DE (2017). Hidrojen Depolama Teknolojileri. İçinde: Chen, YP., Bashir, S., Liu, J. (eds) Yeni Nesil Enerji Depolama ve Dönüşüm için Nanoyapılı Malzemeler. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Dinçer, İ., (2002), "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", International Journal of Hydrogen Energy, 27:265-285.
- Finegold, J.G., Lynch, F.E., Baker, N.R., Takahashi, R. And Bush, A.F., The UCLA Hydrogen Car: Design, Construction and Performance, SAE Paper No.73 0507, 1973

- G. Principi, F. Agresti, A. Maddalena, and S. Lo Russo, "The problem of solid state hydrogen storage," *Energy*, vol. 34, no. 12, pp. 2087–2091, 2009, doi: 10.1016/j.energy.2008.08.027.
- H. Frost, T. Düren, and R. Q. Snurr, "Effects of Surface Area, Free Volume, and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal–Organic Frameworks," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 19, pp. 9565–9570, 2006, doi: 10.1021/jp060433+
- Helvacı, C., (2004), "Türkiye Borat Yatakları, Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası", 5.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs 2004, İzmir.
- Hidrojen depolanmasında Nanoteknolojinin kullanımının incelenmesi / Nanotechnology, nanotubes and hydrogen storage Yazar:Evşen UĞURLU, 2010
- Hilooğlu M. & Sözen E. (2018). Riskleri ve Ekonomik Kullanımları Açısından Türkiye'ye Geçiş Yapan İstilacı Sulak Alan Bitkisi *Eichhornia Crassipes* (Mart.) Solms, Barts University International Journal of Natural and Applied Sciences, 1(2), 128-137.
- J. Graetz, "2009 Renewable Energy issue energy research New approaches to hydrogen storage," no. 1, 2009, doi: 10.1039/b718842k.
- J. Graetz, J. Reilly, G. Sandrock, J. Johnson, W. M. Zhou, and J. Wegrzyn, "Aluminum Hydride, AlH_3 , As a Hydrogen Storage Compound," 2006.
- K. Güngörmez, "Amonyak Boran'ın dehidrojenlenmesi için oldukça aktif ve ekonomik bir katalizör olarak indirgenmiş grafit oksit desteklenmiş Cu_3Pd alaşım nanopartikülleri," 2015.
- Kim,J., Lee,H., Han, S., Kim, H., Song, M. ve Lee, J., (2004), " Production of Hydrogen from Sodium Borohydride in Alkaline Solution: Development of Catalyst with High Performance", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29:263-267.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. ve Hayashi, H., (2002), "Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27:1029-1034.
- L. BECKER, "Hydrogen Storage", June, 2001,
- L. Zhou, "Progress and problems in hydrogen storage methods," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 9, no. 4, pp. 395–408, 2005, doi: 10.1016/j.rser.2004.05.005.

- M. Niemann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, and K. Bonhoff, "Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 13, pp. 6631–6654, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.199.
- Mat, M.D., (2003), "Hidrojen Depolama Teknikleri", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, ankara, 123-155.
- Momirlan, M. ve Veziroğlu, T.N., (2005), " The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Suitable Energy System for Cleanar Planet", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:795- 802.demirocak
- Momirlan, M. ve Veziroğlu, T.N., (2005), " The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Suitable Energy System for Cleanar Planet", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:795- 802.
- Noyan, Ö.F., (2003), "Hidrojenin Özellikleri", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, ankara,41-55.
- Ogden, J.M., Kreutz,T.G. ve Steinbugler, M.M., (2000),"Fuels for Fuel Cell Vehicle", *Fuel Cell Bulletin*,16:5-13.
- Ortega, J.V., Wu, Y., Amendola, S. C. ve Kelly, M.T. , (2003), "Process of Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds", United State Patent No: 6,586,563.
- P. Sabaz, "Hidrojen depolama için mandalina kabuğundan aktif karbon üretimi," 2018
- s 6. M. GÜVENDİREN, T. ÖZTÜRK, "Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama", http://www.mmo.org.tr/muhendis-makina/arsiv/2003/agustos/makale_enerji.htm
- S. M. Aceves et al., "High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1219–1226, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.069.
- Sakarya University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Sakarya, Turkey Cihan KOŞAR, 2021
- Sherif,S.A., Barbir, F. ve Veziroğlu, T.N., (2005), "Towards a Hydrogen Economy", *The Electricity Journal*",18:62-76.
- T. Noritake et al., "Chemical bonding of hydrogen in MgH₂," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 11, pp. 2008–2010, 2002, doi: 10.1063/1.1506007.
- Tarkowski R. (2019). Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105, 86-94.

Veziroğlu T.N., (2003) "Hidrojen Enerji Sistemi, Türkiye ve Dünya",
II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara,1-24.

İnternet Kaynakları

<https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>

[https://www.enerjiportali.com/hidrojen-nedir-nerelerde-kullanilir/elif
küçükaya](https://www.enerjiportali.com/hidrojen-nedir-nerelerde-kullanilir/elif-kucukkaya) 2018

<https://www.iea.org/reports/hydrogen>,iea 2015

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 5



**Marker-Assisted Selection and Traits of Interest in Cotton
Breeding**
(Nurettin Baran, Flavien Shimira, Fildaus Nyirahabimana)

Marker-Assisted Selection and Traits of Interest in Cotton Breeding

Nurettin Baran¹, Flavien Shimira², Fildaas Nyirahabimana³

¹Department of Plant Production and Technologies,
Faculty of Applied Sciences, Muş Alparslan University, Muş, Turkey.
E-mail: nbaran47@hotmail.com

²Department of Horticulture, Faculty of Agriculture,
Çukurova University, Adana, Turkey.
E-mail: flavien.shimira@outlook.com

³Department of Biotechnology, Institute of Natural and Applied Sciences,
Çukurova University, Adana, Turkey.
E-mail: f.nyirahabimana@outlook.com

1. Introduction

Cotton fiber is the textile industry's most indispensable and sustainable natural raw material. Physical features like length, strength, fineness, and maturity are more often used to measure fiber quality. There is a huge demand for it and its consumption is on record higher all throughout the world, putting pressure on the current system of cotton production (Li et al., 2022; Meshram et al., 2022; Razzaq et al., 2022). Cotton is affiliated to the Malvaceae family and the genus *Gossypium*. There are approximately 45 diploid (with 8 genomic groups, from A to G and K) and 7 allotetraploid species in this genus. Allotetraploid species have $2n = 4 \times = 52$, while diploid species have $2n = 2 \times = 26$. *G. herbaceum* and *G. arboreum* are diploid species, but *G. hirsutum* and *G. barbadense* are allotetraploid. However, *G. hirsutum*, commonly known as Upland cotton, is by far the most widespread, accounting for almost 94-96% of cotton production (Li et al., 2022; Razzaq et al., 2022; Wang et al., 2022b).

Cotton selection and breeding are a priority due to the high demand for premium fiber in the textiles sector and the persistence of abiotic and biotic stresses such as soil salinity, drought, pests (such as soil-borne bacteria known as *Xanthomonas citri* pv. *malvacearum* (Xcm) and soil-borne fungus known as *Verticillium dahliae*) and hostile insects (such as Lygus and heliothines) (Abdelraheem et al., 2020; Ellassbli et al., 2021; Park et al., 2021; Anwar et al., 2022; Xu et al., 2021). Pests and insects alone were estimated to cause \$462 million in yield losses in 2019 (Park et al., 2021).

Breeders are using modern breeding methods such as marker-assisted selection (MAS) and its complementary methods in order to select and develop high-yielding, tolerant, and resistant cotton cultivars. Moreover, there are substantial benefits when using this method, including high efficiency selection despite the complexity of genes of interest, which can be structural or connected to other factors such as the interaction of the aforementioned genes with the environment. In addition, MAS allows for early selection without the need for phenotypic observations in progenies. In brief, MAS focuses on trait selection related to the presence and absence of polymorphisms in the population being studied (Nyirahabimana and Solmaz, 2021). This chapter gives an overview of marker-assisted selection and complementary methods in cotton, as well as their practical benefits.

2. Marker Assisted Selection in Cotton Breeding

This section enumerates all techniques used in cotton improvement for modern breeding, such as molecular markers for marker-assisted selection.

2.1. General Background and Molecular Markers

Previously, breeders estimated genetic diversity using morphological markers (morphological characters). However, the use of largest amount of morphological observations in a range crops was becoming time-consuming for characterization purposes in different plants. Currently, large numbers of molecular markers have emerged in recent years to overcome the limitations of morphological markers. These molecular techniques can speed up and improve the precision of breeding efforts in various crops, including cotton (Adawy et al., 2006).

The textile industry is critical to the world economy; nevertheless, local cotton production falls short of the countries' consumption requirements. The genetic improvement of cotton makes an immense contribution to cotton production methods and processing that globally have various challenges in cotton production (Basal et al., 2019). DNA markers have extensive uses for enhancing a plant's genetic makeup, such as detection of parents (kinship), the evaluation of variation on a genetic scale, genetic confirmation, and the development of genetic linkage groups with fine resolution. A wide variety of molecular markers are accessible for genetic analysis for crop improvement (Younis et al., 2020). **Figure 1** illustrates some key molecular markers and relevant abbreviations are listed in sub-section 5.

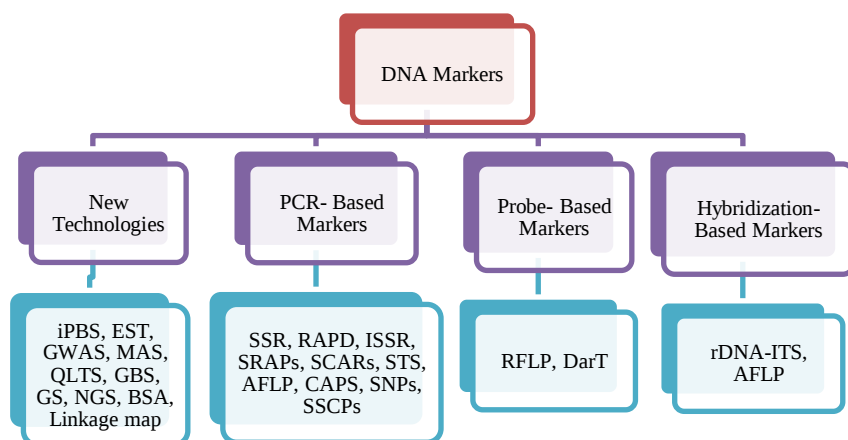


Figure 1: The summary of usable DNA markers techniques for modern plant breeding.

2.2. Significant molecular markers and traits of interest in cotton

The recent and current employed of molecular markers techniques in various marker assisted breeding method for cotton breeding studies are summarized in **Table 1**.

Table 1. Molecular Markers and marker assisted breeding for cotton improvement

Nº	Trait of interest	Employed Techniques	References
1	Genetic diversity	AFLP SRAPs SSRs	(Adawy et al., 2006) (Hou et al., 2018) (Kamran et al., 2019; Aslam et al., 2020; Çelik et al., 2022)
2	Heterosis and genetic distance analysis	SSRs, QTLs	(Li et al., 2019)
3	Fiber strength Fiber quality and yield	RAPD and SSR, QTLs, MAS GWAS, SNPs cottonSNP80K and QTLs cottonSNP63K (SNPs) and QTLs GS, SSR, GBS-based SNP QTLs QTLs and GWAS	(Zhang et al., 2003) (Ma et al., 2018) (Tan et al., 2018) (Zhang et al., 2019) (Islam et al., 2020) (Ijaz et al., 2019; Wang et al., 2021a; Patel et al., 2022) (Feng et al., 2021)
4	Salt tolerance	GBS, SNP, BSA, QTLs	(Xu et al., 2021; Zheng et al. 2022)
5	Drought tolerance	QTLs	(Ulloa et al., 2020)
6	Drought and salt tolerance and thrips tolerance	SNPs, GWAS, QTLs	(Abdelraheem et al., 2021)
7	Lint percentage: major component of cotton yield	SLAF-seq, SNPs, QTLs, SSRs	Wang et al., 2021b
8	Fiber quality traits under salt stress	QTLs, SNPs and SSRs	(Gu et al., 2020)
9	Short fruiting branch traits	dCAPs, SNPs, SSR, BSA	Zhang, et al. 2018
10	Oil content	SSR and SNPs; QTLs, GWAS	(Zhao et al., 2019)
11	Cotton genome research i.e potential quantitative traits	RAPD, AFLP, RGA, SSR, SNP, SRAP	(Zhang et al., 2003; Shukla et al., 2021)

3. Trait of interest in cotton selection and breeding

Only traits or genes for which Marker-Assisted Selection is a suitable option in ongoing cotton breeding efforts will be highlighted in this section. In the vast majority of situations, the aforementioned traits of interest, QTLs, and genes have been recently identified and described. This section emphasizes the importance of key breeding objectives in cotton.

3.1. Background

Marker-assisted selection (MAS) in combination with novel molecular breakthroughs such as high-throughput molecular markers and fine mapping

quantitative trait locus (QTLs) is becoming helpful to improve cotton fiber quality (Razzaq et al., 2022). Cotton breeding's main goal is to boost yield while also enhancing fiber quality and establishing pest and disease resistant cotton cultivars. Furthermore, in comparison to traditional breeding methods, modern breeding offers a benefit in addressing the apparent inverse correlation between fiber quality and yield. Thus, it was found that yield and quality traits in cotton are interconnected. Fiber quality implies features like fiber strength, length, uniformity, micronaire, and fineness, whereas cotton yield is measured by the number of plants per unit area, number of bolls per plant, single boll weight, and lint percentage (Islam et al., 2020; Razzaq et al., 2022; Patel et al., 2022; Zhao et al., 2022).

The fiber yield trait is under epigenetic control, whereas the fiber quality is mostly regulated by the gene cumulative effect (Razzaq et al., 2022). According to the same authors, candidate genes for fiber quality have been found on chromosomes 12, 11, 9, 7, and 3 of sub-genomes D and A. The key relevant traits in cotton breeding are shown in Figure 2. Through “CottonGen” (<https://www.cottongen.org>), an online search tool, the scientific community and cotton breeders all over the world are sharing vast datasets of cotton genomic and breeding data. After all, this repository collects details on QTLs and markers that assist marker-assisted breeding in cotton (Yu et al., 2021).

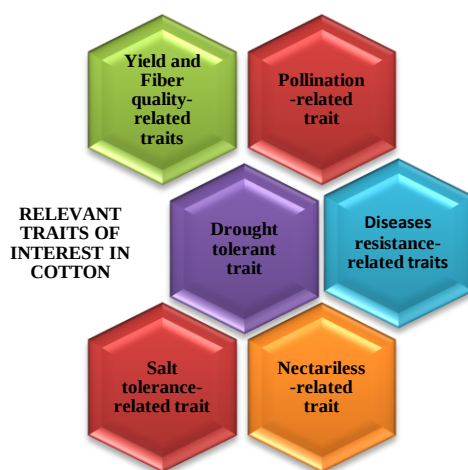


Figure 2: Key relevant traits of interest in cotton breeding.

3.2. Yield and Fiber Quality-related Traits

Plant architectural attributes are fundamental for cotton plants. QTLs do provide significant information about yield and quality traits. Furthermore, QTLs in allotetraploid and diploid cotton species have been uncovered in

several chromosomes, according to several reports (Razzaq et al., 2022; Wang et al., 2022a). Cotton fiber yield is a sophisticated trait that is influenced by a variety of agronomic factors (Guo et al., 2021b).

For instance, Feng et al. (2021) uncovered 81 co-quantitative trait loci (QTLs) for fiber quality and high productivity in *Gossypium arboreum* and *G. hirsutum* that will be substantial in future breeding. They discovered 91 QTLs for high productivity and 68 QTLs for fiber quality, accounting for 1.17–24.78 percent of phenotypic variation, with a mean of 4.55 percent. As a result, the majority of QTLs (17) for yield attributes were discovered on A08. The major part of QTLs (12) for fiber quality traits were found on A06. Similarly, Wang et al. (2022a) found advantageous candidate genes and haplotypes/alleles (FHs/FAs) for target variables like fruit branch length (FBL), plant height (PH), and fruit branch angle (FBA) in 315 accessions of the Upland cotton population. Altogether, 68, 34, and 55 prominent polymorphism linkage disequilibrium blocks (SNPLDBs) loci were found to be linked to PH, FBA, and FBL, respectively.

The sophisticated nature of cotton fiber QTL was demonstrated by Patel et al. (2022) when they developed two distinct populations by intercrossing mutant lines with enhanced fiber quality in which the first population (R) was dedicated to enhancing four fiber properties (micronaire, strength, elongation, and length), while the second population (S) focused on outstanding fiber length alleles. Substantial results were reported for 39 lines in population R and 71 lines in population S, with considerable enhancement for four or more attributes in both populations. As anticipated, the mean fiber length of population S was 4.2 percent longer than that of population R. Impressively, population S performed much better in micronaire, short fiber content, fiber strength, and uniformity than population R. These mutant lines have brought new allele combinations that have the potential to improve fiber quality.

Additionally, Wang et al. (2022b) undertaken two complementary GWAS techniques; IBD-based haplotype GWAS (hGWAS) and SNP-based GWAS (sGWAS) in order to establish a genome map via tracking the source of haplotypes that share identity-by-descent (IBD) within a multiple-parent advanced-generation inter-cross (MAGIC) population, comprising of 550 recombinant inbred lines (RILs) generated by inter-crossing 11 founders. They uncovered a total of 25 sQTLs and 14 hQTLs related to cotton fiber quality, of which 26 were newly QTLs. Furthermore, two essential QTLs uncovered by set of GWAS techniques were in control of fiber length and strength. The gene *Ghir_D11G020400* (GhZF14) encrypting the MATE efflux family protein was determined as a new candidate gene for fiber length. Additionally, they discover prevailing epistatic interactions that participated to the genetics of fiber quality and phenotypic variance, denoting that epistasis is crucial for fiber-quality attributes. The genetic basis of cotton

fiber yield-related traits has been investigated by Guo et al. (2021b). Moreover, 140 SSR markers substantially linked with ten fiber productivity-related attributes were uncovered in the association mapping and domestication analysis performed on 503 Upland cotton varieties.

Nonetheless, Gu et al. (2020) used a high-density linkage map of an intraspecific recombinant inbred line (RIL) population to detect QTLs for fiber quality and yield-related traits in recombinant inbred lines of *G. hirsutum*. They discovered 58 unique QTLs and 25 QTL clusters containing 94 QTLs, as well as 119 previously unknown QTLs regulating 13 fiber quality and yield traits in eight different environments. They also detected 12 stable QTLs for yield traits and 24 stable QTLs for fiber quality. Four new significant stable QTLs for fiber length, fiber strength, and lint percentage were discovered, as well as seven previously unknown candidate genes with considerably varied expression amongst the two parents. Likewise, Zhang et al. (2020) developed a RIL population to uncover quantitative trait loci (QTLs)/genes relevant to Upland cotton fiber quality and yield. Six fiber yield and quality traits were assessed in 17 setting conditions, delivering 983 QTLs, 198 of which were consistent and largely spread on chromosomes 25, 21, 13, 7, 6, and 4. Six key QTL clusters with different cumulative effects directions on chromosome 13 (qClu-chr13-2) were detected, and those on chromosome 13 (qClu-chr13-2) could enhance fiber quality while diminishing yield. Hu et al. (2022) uncovered 69 supposed candidate genes behind early plant biomass in Asian cotton (*Gossypium arboreum*) when they assessed 11 seedling biomass-related attributes such as the root/shoot ratio, dry weight, fresh weight, and water content. The same researchers also reported that from the transcriptome profile, 5 candidate genes (*Ga09G2054*, *Ga03G1298*, *Ga10G1342*, *Ga11G2490*, and *Ga11G0096*) were highly expressed.

One of the cotton's quality features is its height and color. In their study, Ma et al. (2022) attempted to find QTL for the plant height feature in the semi-dwarf mutant Ari1327 *G. hirsutum*. In two F2 groups, they were able to find a potential QTL on the D01 chromosome. Furthermore, the *Gh_D01G0592* gene has been identified as the cause of dwarfness. Genes responsible for red-foliated cotton in *G. hirsutum* have been identified by Wang et al. (2022c). This dominant mutation gene, known as red-foliated mutant gene (Re) was described as an MYB113 transcription factor. When expressed, it was found to activate the whole anthocyanin metabolism pathway. These findings are promising in the development of brown cotton fiber.

Genes responsible for heterosis were explored by Sarfraz et al. (2021) in Upland Cotton germplasm. They identified through the association analyses and subsequent genome-wide predictions a variety of 298 highly crucial

SNPs/Quantitative Trait Nucleotides (QTNs) and 271 heterotic QTNs (hQTNs) responsible for some agricultural and fiber quality attributes. Briefly, 54 supposed candidate genes associated to heterosis of the said attributes, including lint percentage and fiber micronaire, were uncovered. Moreover, Wen et al. (2021) assessed the genetic foundation of the nulliplex-branch attributes in Sea-island cotton (*Gossypium barbadense* L.). They were able to uncover the nulliplex-branch locus (qD07-NB) on the D07 chromosome in which eleven pertinent candidate genes were detected. At the same locus, a missense SNP variation was corroborated in the *Gbar_D07G011870* candidate gene. They also confirmed that nulliplex-branch varieties had superior fiber quality. Finally, current studies on fiber quality traits involve Genomic selection (GS) particularly the BayesB-based GS tool that was employed by Islam et al. (2020) in Upland cotton to predict genomic estimated breeding value of relevant fiber quality traits.

3.3. Drought Tolerance-related trait

Drought has been shown to have a substantial and negative impact on cotton growth and lint yield, as well as fiber quality. Drought damage may be exacerbated in this period of climate change. Cotton cultivars that produce higher yields in drought situations must be selected for long-term production. This method could potentially include breeding to enhance tolerance to drought stress. Drought-tolerant cultivars, on the other hand, strive to manage their water requirements in order to bridge the gap between vegetative and reproductive growth (Anwar et al., 2022; Meshram et al., 2022; Eid et al., 2022). Furthermore, Anwar et al. (2022) discovered one high-performing cotton variety that could be used as a genetic basis for heat and drought tolerance in cotton breeding by performing molecular characterization on 25 cotton genotypes in Pakistan and assessing a variety of essential transcription factors regulating drought/heat stress tolerance. Similarly, to assess drought tolerance, Ulloa et al. (2020) employed two cotton recombinant inbred line (RIL) populations in marker-assisted and omics-based selection. The findings from high-density genotyping uncovered 21 QTLs linked with productivity, as well as 22 other QTLs connected with fiber quality genomic regions associated with plant stress/drought responses. These breakthroughs will be helpful in the breeding program for drought-tolerant cotton.

3.4. Pollination-related And Nectariless-related Traits

Hybrid crop cultivars are well recognized for their great yielding potential. However, because hybrid crop production through seed is expensive, breeders are focusing on increasing yield through more effective insect pollination. Abid et al. (2022) described the molecular cloning and

characterization of the beauty mark (BM) gene. BM gene is responsible for the purple spot development at the bottom of flower petals in *Gossypium barbadense*. This purple spot in this close relative of *G. hirsutum* is recognized to attract a high number of pollinators, like honeybees. *G. barbadense*-beauty mark (GbBM) acts on the promoters of four flavonoid biosynthesis genes involved in spot formation, according to the researchers. Honeybees increased their visits significantly as a result of the marker-assisted introgression of the GbBM allele in Upland cotton (*G. hirsutum*). Thus, it increases hybrid seed yield by raising the level of insect-mediated pollination.

Additionally, it was reported that cotton's nectaries on the leaves and calyces, particularly in *G. Hirsutum*, their nectar can attract not only pollinators, but also predatory insects such as *Lygus* and heliothines species that are detrimental to cotton production. Cotton appears to be undesirable to predator insects due to the mutation that removes the nectaries. The nectar is no longer formed in this situation, and these "nectariless" cottons can be employed as a biocontrol. Park et al. (2021) discovered SNP and SSR markers that could be used in nectariless trait studies. The nectariless (ne) attribute is linked to a recessive double mutation in two genes (*ne1* and *ne2*) on homeologous chromosomes 12 and 26. Differential (epistatic) expression of the two genes controlling the nectariless attribute is a hypothesis that will need to be confirmed by more research.

3.5. Diseases Resistance-related Traits

Verticillium wilt, Bacterial blight, and Fusarium wilt are just a few of the diseases that have been linked to poor cotton yields around the world. For instance, *Xanthomonas citri* pv. *malvacearum* (Xcm), particularly its most virulent race, "Xcm race 18", is one of the most damaging bacteria to cotton production and the primary source of bacterial blight (BB). Ellassbli et al. (2021) employed GWAS based on multiple SNP markers in Upland cotton germplasm to uncover 11 QTLs that are responsible for BB resistance on five main chromosomes (D10, D08, D02, A05, and A01). This research lays the foundations for a better understanding of cotton resistance to Xcm race 18. Verticillium wilt (VW) is provoked by the soil-borne fungus *Verticillium dahliae* (V. *dahliae*), which mostly affects the vascular system of cotton. Cotton breeders have proposed using marker-assisted breeding to select disease-resistant varieties as one of their strategies for managing the disease (Aini et al., 2022). *Fusarium oxysporum* f.sp. *vasinfectum* Atk. Sny & Hans is another essential soil-borne fungus that provokes Fusarium wilt in cotton (FOV). Abdelraheem et al. (2020) employed GWAS utilizing high-density genotyping in US Upland cotton made up of several accessions and reported conclusive QTL mapping results for both soil-borne disease resistances. As

an outcome, 15 QTLs for VW resistance were detected on five chromosomes, whereas 13 QTLs for FOV resistance were encountered on six chromosomes. They also noticed two genomic regions/QTL clusters on c19 and c16 that may contain genes that contribute to resistance to both diseases.

3.6. Salt Tolerance-related Traits

Cotton cultivars that are salt tolerant are being developed as they can help to speed up and enhance cotton production. During the seedling stage, Xu et al. (2021) used the GBS system to conduct an SNP-based GWAS assessment in order to establish a QTL map of salt tolerance in 217 Upland cotton cultivars. They discovered a total of 25 QTLs on 12 chromosomes that were closely linked with three salt tolerance attributes in two different environments. The 12 salt-induced candidate genes were uncovered using a combination of GWAS and transcriptome analysis, and it was confirmed that the expression of the *GH_A13G0171* gene negatively regulates the salt stress response. Similarly, Guo et al. (2021a) evaluated fiber quality traits in *G. hirsutum* under salt stress using a recombinant inbred line population in a QTL mapping study. Three QTL for fiber length (qFL-Chr5-5, qFL-Chr1-1, and qFL-Chr24-4) were discovered, and seven genes located in between of two stable QTL (qFL-Chr5-5 and qFL-Chr1-1) were shown to be strongly expressed in accordance with incredibly long fiber. Zheng et al. (2022) used 149 different accessions of the elite *G. hirsutum* cultivar in a structure and genetic diversity study followed by GWAS analysis. They reported the detection of 27 SNP markers directly linked to the salt tolerance attributes and uncovered 15 SNP markers directly linked to the salt tolerance index. These potential candidate genes (*Gh_D01G0945*, *Gh_D01G0943*, *Gh_A01G0906*, *Gh_D08G1308*, *Gh_D08G1309* and *Gh_A01G0908*) were found to be related to salt tolerance.

4. Summary and Perspectives

Breeders can utilize these linkage maps to find markers connected to a trait of interest and employ them in a marker-assisted breeding program. Molecular markers are widely used in the selection of low-heritability traits as well as the detection and introduction of complex fiber high-yielding and quality attributes from native or exotic germplasm into elite cultivars using MAS. Furthermore, molecular markers have a greater contribution in crop breeding. For instance, GWAS has been applied to fruits (Zahid et al., 2021); other studies have been performed by using MAS and complementary methods in vegetables (Solmaz et al., 2016; Nyirahabimana and Solmaz, 2021; Shimira et al., 2021). Based on the employed DNA markers observed in several breeding studies, further research are required by using new

technologies such as NGS, GWAS, GBS, and BAS in distinct cotton traits (quality and yield, drought, salinity tolerance, and genetic relationships) for crop improvement. High-resolution linkage maps in plant species have been created thanks to advances in biotechnological approaches. It also allowed for the advancement of a variety of new molecular markers.

Considerable progress has been achieved in comprehension of cotton germplasm's phenotypic and molecular diversity, as well as the detection of QTLs connected to fiber yield and quality. Nonetheless, the use of molecular marker-assisted breeding methods to boost cotton yield has only started, and there is a huge opportunity in this avant-garde technology. The use of next-generation sequencing (NGS) technologies has resulted in significant breakthroughs in whole genome sequencing, which delivers ultra-high-throughput sequences that are altering plant modern breeding and genotyping. Additionally, genotyping-by-sequencing (GBS) has been employed in sequencing multiplexed samples that combine molecular marker reveal and genotyping to more distinct NGS applications to large scale crop genomes such as fruits, vegetables, and wheat.

The knowledge obtained by RNA sequencing or transcriptomics analysis will help to accelerate progress in cotton breeding studies to develop its productivity. Moreover, as previously said, the use of novel tactics, increasing the genetic resource, and deployment of marker-assisted breeding in cotton would ultimately lead to the development of cotton cultivars that are more productive and high in quality.

5. Abbreviations

The key abbreviations in Figure 1 and Table 1 are listed as follows;

AFLP: Amplified fragment length polymorphism

BSA: Bulk segregant analysis

CAPS: Cleaved amplified polymorphic sequence

DarT: Diversity Array Technology

EST: Expressed sequence tag

GBS: Genotyping-By-Sequencing

GS: Genome Selection

GWAS: Genome wide association studies

iPBS: Inter-Primer Binding Site

ISSR: Inter-Simple Sequence Repeats

MAS Marker assisted selection

NGS: Next- Generation Sequencing

PCR: Polymerase Chain Reaction

QTL: Quantitative trait loci

RAPD: Random Amplified Polymorphic DNA

rDNA-ITS: Ribosomal-DNA Internal Transcribed Spacer

RFLP: Restriction fragment length polymorphism

SCAR: Sequence Characterized Amplified Region

SNPs: Single Nucleotide Polymorphism

SRAP: Sequence Related Amplified Polymorphism

SSCPs: Single Strand Conformation Polymorphism

SSR: Simple Sequence Repeats

STS: Sequence Tagged Site

6. References

- Abdelraheem, A., Elassbli, H., Zhu, Y., Kuraparthi, V., Hinze, L., Stelly, D., Wedegaertner, T., & Zhang, J. (2020). A genome-wide association study uncovers consistent quantitative trait loci for resistance to Verticillium wilt and Fusarium wilt race 4 in the US Upland cotton. *Theoretical and Applied Genetics*, 133(2), 563-577. Doi: 10.1007/s00122-019-03487-x
- Abdelraheem, A., Kuraparthi, V., Hinze, L., Stelly, D., Wedegaertner, T., & Zhang, J. (2021). Genome-wide association study for tolerance to drought and salt tolerance and resistance to thrips at the seedling growth stage in US Upland cotton. *Industrial Crops and Products*, 169, 113645. Doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113645
- Abid, M. A., Wei, Y., Meng, Z., Wang, Y., Ye, Y., Wang, Y., He, H., Zhou, Q., Li, Y., Wang, P., Li, X., Yan, L., Malik, W., Guo, S., Chu, C., Zhang, R., & Liang, C. (2022). Increasing Floral Visitation and Hybrid Seed Production Mediated by Beauty Mark in *Gossypium hirsutum*. *Plant Biotechnology Journal*. Doi: 10.1111/pbi.13805
- Adawy, S. S., Hussein, E. H. A., & El-itriby, H. A. (2006). Molecular characterization and genetic relationships among cotton genotypes 2-AFLP Analysis. *Arab Journal of Biotechnology*, 9(3), 477-492.

- Aini, N., Jibril, A. N., Liu, S., Han, P., Pan, Z., Zhu, L., & Nie, X. (2022). Advances and prospects of genetic mapping of Verticillium wilt resistance in cotton. *Journal of Cotton Research*, 5(1), 1-11. Doi: 10.1186/s42397-021-00109-0
- Anwar, M., Saleem, M. A., Dan, M., Malik, W., Ul-Allah, S., Ahmad, M. Q., Qayyum, A., Amjid, M. W., Zia, Z. U., Afzal, H., Asif, M., Rahman, M. A. U., & Hu, Z. (2022). Morphological, physiological and molecular assessment of cotton for drought tolerance under field conditions. *Saudi journal of biological sciences*, 29(1), 444-452. Doi: 10.1016/j.sjbs.2021.09.009
- Aslam, S., Iqbal, H. ., Hussain, M., & Baber, M. (2020). Molecular diversity of Pakistani Upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.) varieties based on microsatellite markers. *Pakistan Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 1(2). Doi: 10.52700/pjbb.v1i2.18
- Basal H., Karademir E., Goren H. K., Sezener V., Dogan M. N., Gencsoylu I., and Erdogan O. (2019). Cotton Production in turkey and Europe. In: Jabran, K., Chauhan, B.S. (eds) *Cotton Production*. John Wiley & Son Inc.: New York, NY, USA. pp. 297–321. Doi: 10.1002/9781119385523.ch14
- Çelik, S. Genetic Diversity Analysis of Some Upland Cotton (*Gossypium hirsutum* L.) Genotypes Using SSR Markers (2022). *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 11(1), 80-89. Doi: 10.46810/tdfd.995786
- Eid, M. A., El-hady, M. A. A., Abdelkader, M. A., Abd-Elkrem, Y. M., El-Gabry, Y. A., El-temsah, M. E., El-Areed, S. R. M., Rady, M. M., Alamer, K. H., Alqubaie, A. I., & Ali, E. F. (2022). Response in Physiological Traits and Antioxidant Capacity of Two Cotton Cultivars under Water Limitations. *Agronomy*, 12(4), 803. Doi: 10.3390/agronomy12040803
- Elassbli, H., Abdelraheem, A., Zhu, Y., Teng, Z., Wheeler, T. A., Kuraparthi, V., Hinze, L., Stelly, D. M., Wedegaertner, T., & Zhang, J. (2021). Evaluation and genome-wide association study of resistance to bacterial blight race 18 in US Upland cotton germplasm. *Molecular Genetics and Genomics*, 296(3), 719-729. Doi: 10.1007/s00438-021-01779-w
- Feng, L., Chen, Y., Xu, M., Yang, Y., Yue, H., Su, Q., Zhou, C., Feng, G., Ai, N., Wang N., & Zhou, B. (2021). Genome-wide introgression and quantitative trait locus mapping reveals the potential of Asian cotton (*Gossypium arboreum*) in improving Upland cotton (*Gossypium hirsutum*). *Frontiers in Plant Science*, 12, 1521. Doi: 10.3389/fpls.2021.719371

- Gu, Q., Ke, H., Liu, Z., Lv, X., Sun, Z., Zhang, M., Chen, L., Yang, J., Zhang, Y., Wu, L., Li, Z., Wu, J., Wang, G., Meng, C., Zhang, G., Wang, X., & Ma, Z. (2020). A high-density genetic map and multiple environmental tests reveal novel quantitative trait loci and candidate genes for fibre quality and yield in cotton. *Theoretical and Applied Genetics*, 133(12), 3395-3408. Doi: 10.1007/s00122-020-03676-z
- Guo, A. H., Su, Y., Huang, Y., Wang, Y. M., Nie, H. S., Zhao, N., & Hua, J. P. (2021a). QTL controlling fiber quality traits under salt stress in Upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *Theoretical and Applied Genetics*, 134(2), 661-685. Doi: 10.1007/s00122-020-03721-x
- Guo, C., Pan, Z., You, C., Zhou, X., Huang, C., Shen, C., Zhao, R., Yang, Q., Zhu, L., Shahzad, R., Meng, F., Lin, Z., & Nie, X. (2021b). Association mapping and domestication analysis to dissect genetic improvement process of Upland cotton yield-related traits in China. *Journal of Cotton Research*, 4(1), 1-12. Doi: 1186/s42397-021-00087-3
- Hou, Jinna; An, Sufang; Liu, Yongjuan; Lei, Li; Li, Baoquan (2018). Sequence-related amplified polymorphisms (SRAPs) reveal genetic diversity and variation regions in Upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.) in China. *Crop Breeding and Applied Biotechnology*, 18(2), 155–160. Doi: 10.1590/1984-70332018v18n2a22
- Hu, D., He, S., Jia, Y., Nazir, M. F., Sun, G., Geng, X., Pan, Z., Wang, L., Chen, B., Li, H., Ge, Y., Pang, B., & Du, X. (2022). Genome-wide association study for seedling biomass-related traits in *Gossypium arboreum* L. *BMC Plant Biology*, 22(1), 1-12. Doi: 10.1186/s12870-022-03443-w
- Ijaz, B., Zhao, N., Kong, J., & Hua, J. (2019). Fiber quality improvement in Upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.): quantitative trait loci mapping and marker assisted selection application. *Frontiers in plant science*, 10:1585. Doi: 10.3389/fpls.2019.01585
- Islam, M. S., Fang, D. D., Jenkins, J. N., Guo, J., McCarty, J. C., & Jones, D. C. (2020). Evaluation of genomic selection methods for predicting fiber quality traits in Upland cotton. *Molecular Genetics and Genomics*, 295(1), 67-79. Doi: 10.1007/s00438-019-01599-z
- Jiang, J., Shi, Z., Ma, F., & Liu, K. (2022). Identification of key proteins related to high-quality fiber in Upland cotton via proteomics analysis. *Plant Cell Reports*, 1-12. Doi: 10.1007/s00299-021-02825-y

- Kamran, S., Khan, T. M., Bakhsh, A., Hussain, N., Mahpara, S., Manan, A., & Iqbal, M. (2019). Assessment of morphological and molecular marker based genetic diversity among advanced Upland cotton genotypes. *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*, 56(3). Doi: 10.21162/pakjas/19.8267.
- Li, X., Shahzad, K., Guo, L., Qi, T., Zhang, X., Wang, H., & Xing, C. (2019). Using yield quantitative trait locus targeted SSR markers to study the relationship between genetic distance and yield heterosis in Upland cotton (*Gossypium hirsutum*). *Plant Breeding*, 138(1), 105-113. Doi: 10.1111/pbr.12668
- Li, Y., Mo, T., Ran, L., Zeng, J., Wang, C., Liang, A., Dai, Y., Wu, Y., Zhong, Z., & Xiao, Y. (2022). Genome resequencing-based high-density genetic map and QTL detection for yield and fiber quality traits in diploid Asiatic cotton (*Gossypium arboreum*). *Molecular Genetics and Genomics*, 1-14. Doi: 10.1007/s00438-021-01848-0
- Ma, C., Rehman, A., Li, H. G., Zhao, Z. B., Sun, G., & Du, X. M. (2022). Mapping of dwarfing QTL of Ari1327, a semi-dwarf mutant of Upland cotton. *BMC plant biology*, 22, 1-14. Doi: 10.1186/s12870-021-03359-x
- Ma, Z., He, S., Wang, X., Sun, J., Zhang, Y., Zhang, G., & Du, X. (2018). Resequencing a core collection of Upland cotton identifies genomic variation and loci influencing fiber quality and yield. *Nature genetics*, 50(6), 803-813. Doi: 10.1038/s41588-018-0119-7
- Meshram, J. H., Singh, S. B., Raghavendra, K. P., & Waghmare, V. N. (2022). Drought stress tolerance in cotton: progress and perspectives. In *Climate Change and Crop Stress* (pp. 135-169). Academic Press.
- Nyirahabimana, F., Solmaz, İ. (2021). Contributions of Marker Assisted Selection Method in Melon Breeding. 6th International Congress on Applied Biological Science- (6th ICABS). Ed. Korkmaz G., H. Anatolia Academy of Sciences, Çukurova University, Turkey. E-ISBN: 978-605-73778-0-7.
- Park, S. H., Scheffler, J. A., Ray, J. D., & Scheffler, B. E. (2021). Identification of simple sequence repeat (SSR) and single nucleotide polymorphism (SNP) that are associated with the nectariless trait of *Gossypium hirsutum* L. *Euphytica*, 217(4), 1-17. Doi: 10.1007/s10681-021-02799-8
- Patel, J., Chandnani, R., Khanal, S., Adhikari, J., Brown, N., Chee, P. W., Jones, D. C., & Paterson, A. H. (2022). Pyramiding novel EMS-generated mutant alleles to improve fiber quality components of elite Upland cotton germplasm. *Industrial Crops and Products*, 178, 114594. Doi: 10.1016/j.indcrop.2022.114594

- Razzaq, A., Zafar, M. M., Ali, A., Hafeez, A., Sharif, F., Guan, X., Deng, X., Pengtao, L., Shi, Y., Haroon, M., Gong, W., Ren, M., & Yuan, Y. (2022). The Pivotal Role of Major Chromosomes of Sub-Genomes A and D in Fiber Quality Traits of Cotton. *Front. Genet.* 12: 642595. Doi: 10.3389/fgene.2021.642595
- Said, J. I., Lin, Z., Zhang, X., Song, M., & Zhang, J. (2013). A comprehensive meta QTL analysis for fiber quality, yield, yield related and morphological traits, drought tolerance, and disease resistance in tetraploid cotton. *BMC genomics*, 14(1), 1-22. Doi: 10.1186/1471-2164-14-776
- Sarfraz, Z., Iqbal, M. S., Geng, X., Iqbal, M. S., Nazir, M. F., Ahmed, H., He, S., Jia, Y., Pan, Z., Sun, G., Ahmad, S., Wang, Q., Qin, H., Liu, J., Liu, H., Yang, J., Ma, Z., Xu, D., Yang, J., Zhang, J., Li, Z., Cai, Z., Zhang, X., Zhang, X., Huang, A., Yi, X., Zhou, G., Li, L., Zhu, H., Pang, B., Wang, L., Sun, J., & Du, X. (2021). GWAS mediated elucidation of heterosis for metric traits in cotton (*Gossypium hirsutum* L.) across multiple environments. *Frontiers in plant science*, 12. Doi: 10.3389/fpls.2021.565552
- Shimira, F., Boyaci, H. F., Çilesiz, Y., Nadeem, M. A., Baloch, F. S., & Taşkin, H. (2021). Exploring the genetic diversity and population structure of scarlet eggplant germplasm from Rwanda through iPBS-retrotransposon markers. *Molecular Biology Reports*, 48(9), 6323-6333. Doi: 10.1007/s11033-021-06626-0
- Shukla, R. P., Tiwari, G. J., Joshi, B., Jena, S. N., & Tamta, S. (2021). Tightly Linked Molecular DNA Markers with High Predictive Trait Value: A Current Increasing Demand in the Breeding Program of Upland Cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *International Journal of Plant and Environment*, 7(02), 101-118. Doi: 10.18811/ijpen.v7i02.1
- Solmaz, I., Kaçar, Y., Sari, N., & Şimşek, Ö. (2016). Genetic diversity within Turkish watermelon [*Citrullus lanatus* (Thunb.) Matsumura & Nakai] accessions revealed by SSR and SRAP markers. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 40(3), 407-419. Doi:10.3906/tar-1511-26
- Tan, Zhaoyun; Zhang, Zhiqin; Sun, Xujing; Li, Qianqian; Sun, Ying; Yang, Peng; Wang, Wenwen; Liu, Xueying; Chen, Chunling; Liu, Dexing; Teng, Zhonghua; Guo, Kai; Zhang, Jian; Liu, Dajun; Zhang, Zhengsheng (2018). Genetic Map Construction and Fiber Quality QTL Mapping Using the CottonSNP80K Array in Upland Cotton. *Frontiers in Plant Science*, 9: 225. Doi:10.3389/fpls.2018.00225

- Ujjainkar, V. V., & Patil, V. D. (2020). Marker-assisted selection in American cotton genotypes using biochemical and molecular profiling techniques. *International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology*, 6 (3), 989-993.
- Ulloa, M., De Santiago, L. M., Hulse-Kemp, A. M., Stelly, D. M., & Burke, J. J. (2020). Enhancing Upland cotton for drought resilience, productivity, and fiber quality: comparative evaluation and genetic dissection. *Molecular Genetics and Genomics*, 295(1), 155-176. Doi: 10.1007/s00438-019-01611-6
- Wang, C., Ma, Q., Xie, X., Zhang, X., Yang, D., Su, J., Ma, X., & Su, J. (2022a). Identification of favorable haplotypes/alleles and candidate genes for three plant architecture-related traits via a restricted two-stage multilocus genome-wide association study in Upland cotton. *Industrial Crops and Products*, 177, 114458. Doi: 10.1016/j.indcrop.2021.114458
- Wang, H., Jia, X., Kang, M., Li, W., Fu, X., Ma, L., & Yu, S. (2021a). QTL mapping and candidate gene identification of lint percentage based on a recombinant inbred line population of Upland cotton. *Euphytica*, 217(6), 1-12. Doi: 10.1007/s10681-021-02823-x
- Wang, L., He, S., Dia, S., Sun, G., Liu, X., Wang, X., & Du, X. (2021b). Alien genomic introgressions enhanced fiber strength in Upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *Industrial Crops and Products*, 159, 113028. Doi: 10.1016/j.indcrop.2020.113028
- Wang, M., Qi, Z., Thyssen, G. N., Naoumkina, M., Jenkins, J. N., McCarty, J. C., Xiao, Y., Li, J., Zhang, X., & Fang, D. D. (2022b). Genomic interrogation of a MAGIC population highlights genetic factors controlling fiber quality traits in cotton. *Communications Biology*, 5(1), 1-12. Doi: 10.1038/s42003-022-03022-7
- Wang, N., Zhang, B., Yao, T., Shen, C., Wen, T., Zhang, R., Li, Y., Le, Y., Li, Z., Zhang, X., & Lin, Z. (2022c). Re enhances anthocyanin and proanthocyanidin accumulation to produce red foliated cotton and brown fiber. *Plant Physiology*. Doi: 10.1093/plphys/kiac118
- Wen, T., Liu, C., Wang, T., Wang, M., Tang, F., & He, L. (2021). Genomic mapping and identification of candidate genes encoding nulliplex-branch trait in sea-island cotton (*Gossypium barbadense* L.) by multi-omics analysis. *Molecular Breeding*, 41(5), 1-12. Doi: 10.1007/s11032-021-01229-w

- Xu, P., Guo, Q., Meng, S., Zhang, X., Xu, Z., Guo, W., & Shen, X. (2021). Genome-wide association analysis reveals genetic variations and candidate genes associated with salt tolerance related traits in *Gossypium hirsutum*. *BMC genomics*, 22(1), 1-14. Doi: 10.1186/s12864-020-07321-3
- Younis, Adnan; Ramzan, Fahad; Ramzan, Yasir; Zulfiqar, Faisal; Ahsan, Muhammad; Lim, Ki Byung (2020). Molecular Markers Improve Abiotic Stress Tolerance in Crops: A Review. *Plants*, 9(10), 1374. Doi: 10.3390/plants9101374
- Yu, J., Jung, S., Cheng, C. H., Lee, T., Zheng, P., Buble, K., Crabb, J., Humann, J., Hough, H., Jones, D., Campbell, J. T., Udall, J., & Main, D. (2021). CottonGen: The Community Database for Cotton Genomics, Genetics, and Breeding Research. *Plants*, 10(12), 2805. Doi: 10.3390/plants10122805
- Zahid, G., Aka Kaçar, Y., Dönmez, D., Küden, A., & Giordani, T. (2022). Perspectives and recent progress of genome-wide association studies (GWAS) in fruits. *Molecular Biology Reports*, 1-12. Doi: 10.1007/s11033-021-07055-9
- Zhang, J., Fang, H., Zhou, H., Sanogo, S., & Ma, Z. (2014). Genetics, breeding, and marker-assisted selection for *Verticillium* wilt resistance in cotton. *Crop Science*, 54(4), 1289-1303. Doi: 10.2135/cropsci2013.08.0550
- Zhang, K., Kuraparthi, V., Fang, H., Zhu, L., Sood, S., & Jones, D. C. (2019). High-density linkage map construction and QTL analyses for fiber quality, yield and morphological traits using CottonSNP63K array in Upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *BMC genomics*, 20(1), 1-26. Doi: 10.1186/s12864-019-6214-z
- Zhang, T., Yuan, Y., Yu, J., Guo, W., & Kohel, R. J. (2003). Molecular tagging of a major QTL for fiber strength in Upland cotton and its marker-assisted selection. *Theoretical and Applied Genetics*, 106(2), 262-268. Doi: 10.1007/s00122-002-1101-3
- Zhang, Y., Feng, C., Bie, S., Wang, X., Zhang, J., Xia, S., & Qin, H. (2018). Analysis of short fruiting branch gene and Marker-assisted selection with SNP linked to its trait in Upland cotton. *Journal of Cotton Research*, 1(1), 1-7. Doi: 10.1186/s42397-018-0001-2
- Zhang, Z., Li, J., Jamshed, M., Shi, Y., Liu, A., Gong, J., & Yuan, Y. (2020). Genome-wide quantitative trait loci reveal the genetic basis of cotton fibre quality and yield-related traits in a *Gossypium hirsutum* recombinant inbred line population. *Plant biotechnology journal*, 18(1), 239-253. Doi: 10.1111/pbi.13191

- Zhao, W., Kong, X., Yang, Y., Nie, X., & Lin, Z. (2019). Association mapping seed kernel oil content in Upland cotton using genome-wide SSRs and SNPs. *Molecular Breeding*, 39(7), 1-11. Doi: 10.1007/s11032-019-1007-2
- Zhao, Z., Liu, Z., Zhou, Y., Wang, J., Zhang, Y., Yu, X., Wu, R., Guo, C., Qin, A., Bawa, G., & Sun, X. (2022). Creation of cotton mutant library based on linear electron accelerator radiation mutation. *Biochemistry and biophysics reports*, 30, 101228. Doi: 10.1016/j.bbrep.2022.101228
- Zheng, J., Zhang, Z., Gong, Z., Liang, Y., Sang, Z., Xu, Y., Li, X., & Wang, J. (2022). Genome-Wide Association Analysis of Salt-Tolerant Traits in Terrestrial Cotton at Seedling Stage. *Plants*, 11(1), 97. Doi: 10.3390/plants11010097

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 6



**Some Curvature Results on P-Sasakian Manifolds
(Pakize Uygun)**

Some Curvature Results on P-Sasakian Manifolds

Pakize Uygun

*Tokat Gaziosmanpaşa University, Faculty of Science, Department of Mathematics
E-mail: pakizeuygun@hotmail.com*

1. Introduction

In 1985, Kaneyuki and Kozai defined the almost paracontact structure on a pseudo-Riemannian manifold M of dimension $(2n + 1)$ and constructed the almost para-complex structure on $M^{2n+1} \times \mathbb{R}$ (Kaneyuki et al., 1985). In 2009, Zamkovoy defined para-Sasakian manifolds as a normal paracontact metric manifold. Thus a para-Sasakian manifold is a subclass of paracontact metric manifolds (Zamkovoy, 2009).

A. Barman researched the relation of the curvature tensor between the Levi-Civita connection and the semi-symmetric metric connection of a P-Sasakian manifold. They introduced locally ϕ -projectively symmetric P-Sasakian manifolds with respect to the semi-symmetric metric connection (Barman, 2014).

P. Majhi and G. Ghosh proved that if a para-Sasakian manifold satisfies $P \cdot R = 0$ then the manifold is an Einstein manifold. They showed that if a para-Sasakian manifold satisfies the curvature condition $P \cdot Q = 0$, then the square of the Ricci tensor S^2 is the linear combination of the Ricci tensor S and the metric tensor g (Majhi et al., 2017). Since then several geometers studied curvature conditions and obtain various important properties (Mert et al., 2021). Motivated by the work of many geometers using different manifolds and different curvature tensors such as (Özgür et al., 2007), (De et al., 1993), (Yıldız et al., 2011). This paper deals with some curvature properties of the P-Sasakian manifold.

The aim of this chapter is to study properties of the some certain curvature tensor in a P-Sasakian manifold we research $W_1 \cdot W_9 = 0$ and $W_1^* \cdot \tilde{Z} = 0$, where W_1, W_9, W_1^* and $\tilde{Z}$ denote the curvature tensors of manifold, respectively. In addition, we research W_1^* -pseudo symmetry and W_1^* -Ricci pseudo symmetry for a P-Sasakian manifold.

2. Preliminary

An $(2n + 1)$ -dimensional differentiable manifold M is said to admit an almost paracontact manifold Riemannian structure (ϕ, ξ, η) , where ϕ is a $(1,1)$ –tensor field, ξ is a vector field and η is a 1-form on M such that:

$$\phi^2(x_1) = x_1 - \eta(x_1)\xi, \quad (1)$$

for any vector field $x_1 \in \chi(M)$, where $\chi(M)$ the set of all differential vector fields on M ,

$$\eta(\xi) = 1, \eta \circ \phi = 0, \phi\xi = 0. \quad (2)$$

Let g be a compatible Riemannian metric with (ϕ, ξ, η) , that is,

$$g(\phi x_1, \phi x_2) = g(x_1, x_2) - \eta(x_1)\eta(x_2), \quad (3)$$

or equivalently,

$$g(x_1, \phi x_2) = g(\phi x_1, x_2) \quad \text{and} \quad g(x_1, \xi) = \eta(x_1), \quad (4)$$

for all vector fields $x_1, x_2 \in \chi(M)$. Then, M becomes an almost paracontact Riemannian manifold equipped with an almost paracontact Riemannian structure (ϕ, ξ, η, g) .

An almost paracontact Riemannian manifold is called a P-Sasakian manifold if it satisfies

$$(\tilde{\nabla}_{x_1} \phi)x_2 = -g(x_1, x_2)\xi - \eta(x_2)x_1 + 2\eta(x_1)\eta(x_2)\xi, \quad (5)$$

for all $x_1, x_2 \in \chi(M)$, where $\tilde{\nabla}$ denotes the Levi-Civita connection of g , then we have the following relation

$$d\eta = 0, \quad \tilde{\nabla}_{x_1} \xi = \phi x_1, \quad (6)$$

$$(\tilde{\nabla}_{x_1} \phi)x_2 = -g(x_1, x_2)\xi + \eta(x_2)x_1 \quad (7)$$

for any $x_1, x_2 \in \chi(M)$. In a P-Sasakian manifold the following relation hold:

$$R(x_1, x_2)\xi = \eta(x_1)x_2 - \eta(x_2)x_1, \quad (8)$$

$$R(\xi, x_1)x_2 = \eta(x_2)x_1 - g(x_1, x_2), \quad (9)$$

$$R(\xi, x_1)\xi = x_1 - \eta(x_1)\xi, \quad (10)$$

$$S(x_1, \xi) = -2n\eta(x_1), \quad (11)$$

$$S(\phi x_1, \phi x_2) = S(x_1, x_2) + 2n\eta(x_1)\eta(x_2), \quad (12)$$

$$Q\xi = -2n\xi, \quad (13)$$

$$\eta(R(x_1, x_2)x_3) = g(x_1, x_3)\eta(x_2) - g(x_2, x_3)\eta(x_1), \quad (14)$$

for all $x_1, x_2, x_3 \in \chi(M)$, where Q and S denotes the Ricci operator and Ricci tensor of (M^{2n+1}, g) , respectively.

A P-Sasakian manifold M is said to be η -Einstein if its Ricci tensor S of type $(0,2)$ is of the form

$$S(x_1, x_2) = ag(x_1, x_2) + b\eta(x_1)\eta(x_2),$$

where a, b are smooth functions on M . If $b = 0$, then the manifold is also called Einstein .

The concept of W_1^* -curvature tensor was defined by G. Pokhariyal and R. S. Mishra. W_1 -curvature tensor, W_9 -curvature tensor and concircular-curvature tensor of a $(2n + 1)$ -dimensional Riemannian manifolds are, respectively, defined

$$W_1^*(x_1, x_2)x_3 = R(x_1, x_2)x_3 - \frac{1}{2n}[S(x_2, x_3)x_1 - S(x_1, x_3)x_2], \quad (15)$$

$$W_1(x_1, x_2)x_3 = R(x_1, x_2)x_3 + \frac{1}{2n}[S(x_2, x_3)x_1 - S(x_1, x_3)x_1], \quad (16)$$

$$W_9(x_1, x_2)x_3 = R(x_1, x_2)x_3 + \frac{1}{2n}[S(x_1, x_2)x_3 - g(x_2, x_3)Qx_1] \quad (17)$$

and

$$\tilde{Z}(x_1, x_2)x_3 = R(x_1, x_2)x_3 - \frac{r}{2n(2n+1)}[g(x_2, x_3) - g(x_1, x_3)x_2] \quad (18)$$

for all $x_1, x_2, x_3 \in \chi(M)$

3. Some Curvature Results On P-Sasakian Manifolds

In this section, we obtain necessary and sufficient conditions for P-Sasakian manifolds satisfying the derivation conditions $W_1 \cdot W_9 = 0$, $W_1^* \cdot \tilde{Z} = 0$.

Let M be $(2n + 1)$ -dimensional P-Sasakian manifold and we denote W_1 -curvature tensor by W_1 , then from (16), we have for later

$$W_1(\xi, x_2)x_3 = (\frac{3n-1}{2n})\eta(x_3)x_2 - g(x_2, x_3)\xi + \frac{1}{2n}S(x_2, x_3)\xi. \quad (19)$$

Putting $x_3 = \xi$, in (19)

$$W_1(\xi, x_2)\xi = \left(\frac{3n-1}{2n}\right)(x_2 - \eta(x_2)\xi). \quad (20)$$

In (15), choosing $x_1 = \xi$ and using (9), we obtain

$$W_1^*(\xi, x_2)x_3 = \left(\frac{n+1}{2n}\right)\eta(x_3)x_2 - g(x_2, x_3)\xi - \frac{1}{2n}S(x_2, x_3)\xi. \quad (21)$$

In (21), it follows

$$W_1^*(\xi, x_2)\xi = \left(\frac{n+1}{2n}\right)(x_2 - \eta(x_2)\xi). \quad (22)$$

Again, if we choose $x_3 = \xi$, in equation (17), we have

$$W_9(x_1, x_2)\xi = \eta(x_1)x_2 - \eta(x_2)x_1 + \frac{1}{2n}S(x_1, x_2)\xi - \frac{1}{2n}\eta(x_2)Qx_1 \quad (23)$$

Here, if we put $x_1 = \xi$, we obtain

$$W_9(\xi, x_2)\xi = x_2 - \eta(x_2)\xi. \quad (24)$$

Finally, if we choose $x_3 = \xi$ in equation (18), then it reduces the form

$$\tilde{Z}(x_1, x_2)\xi = \left(1 + \frac{r}{2n(2n+1)}\right)(\eta(x_1)x_2 - \eta(x_2)x_1). \quad (25)$$

It follows in (25), we arrive

$$\tilde{Z}(\xi, x_2)\xi = \left(1 + \frac{r}{2n(2n+1)}\right)(x_2 - \eta(x_2)\xi) \quad (26)$$

Theorem 3.1 Let M be an $(2n+1)$ -dimensional P-Sasakian manifold. Then $W_1.W_9 = 0$, if and only if M is an η -Einstein manifold.

Proof. Assume that $W_1.W_9 = 0$. This implies that

$$\begin{aligned} (W_1(x_1, x_2)W_9)(x_3, x_4)x_5 = \\ W_1(x_1, x_2)W_9(x_3, x_4)x_5 - W_9(W_1(x_1, x_2)x_3, x_4)x_5 - \\ W_9(x_3, W_1(x_1, x_2)x_4)x_5 - W_9(x_3, x_4)W_1(x_1, x_2)x_5 = 0, \end{aligned} \quad (27)$$

for any $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 \in \chi(M)$. Taking $x_1 = x_5 = \xi$ in (27) and using (19), (20), (23), for $A = -\frac{1}{2n}$ and $B = \frac{3n-1}{2n}$, we obtain

$$\begin{aligned} (W_1(\xi, x_2)W_9)(x_3, x_4)\xi = W_1(\xi, x_2)(\eta(x_3)x_4 - \eta(x_4)x_3 - AS(x_3, x_4)\xi + \\ A\eta(x_4)Qx_3) - W_9(B\eta(x_3)x_2 - g(x_2, x_3)\xi - AS(x_2, x_3)\xi, x_4)\xi - \\ W_9(x_3, B\eta(x_4)x_2 - g(x_2, x_4)\xi - AS(x_4, x_2)\xi)\xi - W_9(x_3, x_4)(B(x_2 - \\ \eta(x_2))\xi) = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Again, taking into account that (20), (23), (24) in (28), we get

$$\begin{aligned} & BW_9(x_3, x_4)x_2 + ABS(x_3, x_4)x_2 + 2nAB\eta(x_3)\eta(x_4)x_2 + \\ & A^2\eta(x_4)S(x_2, Qx_3)\xi - AB\eta(x_3)S(x_2, x_4)\xi + AB\eta(x_3)\eta(x_4)Qx_2 - \\ & g(x_2, x_3)x_4 - AS(x_3, x_2)x_4 - AB\eta(x_4)S(x_3, x_2)\xi + g(x_2, x_4)x_3 + \\ & A\eta(x_4)S(x_3, x_2)\xi - AS(x_2, x_4)x_3 = 0. \end{aligned} \quad (29)$$

Choosing $x_3 = \xi$, inner product both sides of in (29) by $\xi \in \chi(M)$ and using (11), (17), we have

$$S(x_2, x_4) = \left(\frac{n^2 - 2n + 1}{1 - 5n} \right) g(x_2, x_4) + \left(\frac{3n^2 + 2n - 1}{1 - 5n} \right) \eta(x_2)\eta(x_4).$$

So, M is an η -Einstein manifold. Conversely, let M^{2n+1} be an η -Einstein manifold, i.e. $S(x_2, x_4) = \left(\frac{n^2 - 2n + 1}{1 - 5n} \right) g(x_2, x_4) + \left(\frac{3n^2 + 2n - 1}{1 - 5n} \right) \eta(x_2)\eta(x_4)$,

then from equations (29), (28) and (27), we obtain $W_1 \cdot W_9 = 0$.

Theorem 3.2 Let M be an $(2n+1)$ -dimensional P-Sasakian manifold. Then $W_1^* \cdot \tilde{Z} = 0$ if and only if M is an η -Einstein manifold.

Proof. Assume that $W_1^* \cdot \tilde{Z} = 0$. This implies that

$$\begin{aligned} & (W_1^*(x_1, x_2)\tilde{Z}(x_3, x_4)x_5 = \\ & W_1^*(x_1, x_2)\tilde{Z}(x_3, x_4)x_5 - \tilde{Z}(W_1^*(x_1, x_2)x_3, x_4)x_5 - \\ & \tilde{Z}(x_3, W_1^*(x_1, x_2)x_4)x_5 - \tilde{Z}(x_3, x_4)W_1^*(x_1, x_2)x_5 = 0, \end{aligned} \quad (30)$$

for any $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 \in \chi(M)$. Setting $x_1 = x_5 = \xi$ in (30) and making use of (21), (22), (25), for $A = 1 + \frac{r}{2n(2n+1)}$, $B = \frac{n+1}{2n}$, $C = -\frac{1}{2n}$, we obtain

$$\begin{aligned} & (W_1^*(\xi, x_2)\tilde{Z})(x_3, x_4)\xi = W_1^*(\xi, x_2)(A(\eta(x_3)x_4 - \eta(x_4)x_3)) - \\ & \tilde{Z}(B\eta(x_3)x_2 - g(x_2, x_3)\xi + CS(x_3, x_2)\xi, x_4)\xi - \tilde{Z}(x_3, B\eta(x_4)x_2 - \\ & g(x_2, x_4)\xi + CS(x_4, x_2)\xi)\xi - \tilde{Z}(x_3, x_4)(B(x_2 - \eta(x_2)\xi)) = 0. \end{aligned} \quad (31)$$

Using of (31), (25), (26) and (21), we get

$$\begin{aligned} & B\tilde{Z}(x_3, x_4)x_2 - AB\eta(x_3)S(x_4, x_2)\xi + AB\eta(x_4)S(x_2, x_3)\xi - Ag(x_3, x_2)x_4 + \\ & ACS(x_3, x_2)x_4 - AC\eta(x_4)S(x_3, x_2)\xi - AB\eta(x_4)\eta(x_2)x_3 + Ag(x_4, x_2)x_3 - \\ & ACS(x_4, x_2)x_3 + AC\eta(x_3)S(x_4, x_2)\xi + AB\eta(x_3)\eta(x_2)x_4 = 0. \end{aligned} \quad (32)$$

Putting $x_3 = \xi$ and inner product both sides of (32) by $\xi \in \chi(M)$ and using (18), we have

$$S(x_2, x_4) = \frac{1}{n+1} [(n-1)g(x_2, x_4) + (2n^2 + n + 1)\eta(x_2)\eta(x_4)].$$

This tell us, M is an η –Einstein manifold. Conversely, let M^{2n+1} be an η –Einstein manifold, i.e.

$$S(x_2, x_4) = \frac{1}{n+1} [(n-1)g(x_2, x_4) + (2n^2 + n + 1)\eta(x_2)\eta(x_4)],$$

then from equations (32), (31) and (30), we get $W_1^* \cdot \tilde{Z} = 0$.

Theorem 3.3 Let M be an $(2n+1)$ -dimensional P -Sasakian manifold. Then W_1^* -pseudo symmetric if and only if M is an η -Einstein manifold.

Proof. Lets assume that the manifold M is a W_1^* pseudo symmetric manifold. Then, we can write

$$(R(x_1, x_2)W_1^*)(x_3, x_4, x_5) = \lambda_1 Q(g, W_1^*)(x_3, x_4, x_5; x_1, x_2) \quad (33)$$

for each $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 \in \chi(M)$. In this case, we have

$$\begin{aligned} & R(x_1, x_2)W_1^*(x_3, x_5)x_4 - W_1^*(R(x_1, x_2)x_3, x_5)x_4 - \\ & W_1^*(x_3, R(x_1, x_2)x_5)x_4 - W_1^*(x_3, x_5)R(x_1, x_2)x_4 = \\ & -\lambda_1 \{W_1^*((x_1 \wedge_g x_2)x_3, x_4)x_5 + W_1^*(x_3, (x_1 \wedge_g x_2)x_5)x_4 + \\ & W_1^*(x_3, x_5)[(x_1 \wedge_g x_2)x_4]\}. \end{aligned} \quad (34)$$

for each $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 \in \chi(M)$. In equation (34), if $x_1 = x_3 = \xi$ is written and (9), (21), (22) are used, for $A = \frac{n+1}{2n}$ and $B = -\frac{1}{2n}$, we get

$$\begin{aligned} & -W_1^*(x_2, x_5)x_4 - A\eta(x_4)g(x_5, x_2)\xi - g(x_4, x_5)x_2 + \eta(x_2)g(x_4, x_5)\xi + \\ & BS(x_4, x_5)x_2 - \eta(x_2)g(x_5, x_4)\xi + \eta(x_5)g(x_5, x_2)\xi - B\eta(x_5)S(x_2, x_4)\xi + \\ & \eta(x_4)g(x_2, x_5)\xi - B\eta(x_4)S(x_2, x_5)\xi + Ag(x_2, x_4)x_5 - A\eta(x_5)g(x_2, x_4)\xi = \\ & -\lambda_1 \{\eta(x_2)g(x_5, x_4)\xi + B\eta(x_2)S(x_5, x_4)\xi - W_1^*(x_2, x_5)x_4 - \\ & B\eta(x_5)S(x_4, x_2)\xi + Ag(x_2, x_4)x_5 + \eta(x_4)g(x_5, x_2)\xi - A\eta(x_5)\eta(x_4)x_2 - \\ & B\eta(x_4)S(x_2, x_5)\xi\}. \end{aligned} \quad (35)$$

If we choose $x_4 = \xi$ and using (15), taking inner product on both sides of the last equation by $\in \chi(M)$, we arrive

$$S(x_2, x_5) = \frac{1}{\lambda_1 + 1} [(2n\lambda_1 + n - 1)g(x_2, x_5) + \lambda_1(n + 1)\eta(x_2)\eta(x_5)].$$

So, M is an η –Einstein manifold. Conversely, let M^{2n+1} be an η –Einstein manifold, i.e.

$$S(x_2, x_5) = \frac{1}{\lambda_1 + 1} [(2n\lambda_1 + n - 1)g(x_2, x_5) + \lambda_1(n + 1)\eta(x_2)\eta(x_5)],$$

then from equations (35), (34) and (33), we obtain W_1^* -pseudo symmetric.

Theorem 3.5 Let M be an $(2n+1)$ -dimensional P-Sasakian manifold. Then W_1^* –Ricci–pseudo symmetric if and only if M is an η –Einstein manifold.

Proof. Lets assume that the manifold M is a W_1^* –Ricci–pseudo symmetric manifold. Then, we can write

$$(R(x_1, x_2)W_1^*)(x_3, x_4, x_5) = \lambda_2 Q(g, W_1^*)(x_3, x_4, x_5; x_1, x_2) \quad (36)$$

for each $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 \in \chi(M)$. In this case, we obtain

$$\begin{aligned} & (R(x_1, x_2)W_1^*)(x_3, x_5)x_4 - W_1^*(R(x_1, x_2)x_3, x_5)x_4 - \\ & W_1^*(x_3, R(x_1, x_2)x_5)x_4 - W_1^*(x_3, R(x_1, x_2)x_5)x_4 - \\ & W_1^*(x_3, x_5)R(x_1, x_2)x_4 = \\ & -\lambda_2 \{W_1^*((x_1 \wedge_S x_2)x_3, x_4)x_5 + W_1^*(x_3, (x_1 \wedge_S x_2)x_5)x_4 + \\ & W_1^*(x_3, x_5)[(x_1 \wedge_S x_2)x_4]\}. \end{aligned} \quad (37)$$

for each $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 \in \chi(M)$. In equation (37), if $x_1 = x_3 = \xi$ is written and (9), (11), (21), (22) are used, for $A = \frac{n+1}{2n}$ and $B = -\frac{1}{2n}$, we arrive

$$\begin{aligned} & -W_1^*(x_2, x_5)x_4 - A\eta(x_4)g(x_5, x_2)\xi - g(x_4, x_5)x_2 + \eta(x_2)g(x_4, x_5)\xi + \\ & BS(x_4, x_5)x_2 - \eta(x_2)g(x_5, x_4)\xi + \eta(x_5)g(x_5, x_2)\xi - B\eta(x_5)S(x_2, x_4)\xi + \\ & \eta(x_4)g(x_2, x_5)\xi - B\eta(x_4)S(x_2, x_5)\xi + Ag(x_2, x_4)x_5 - A\eta(x_5)g(x_2, x_4)\xi = \\ & -\lambda_2 \{2n\eta(x_2)g(x_5, x_4)\xi + 2nW_1^*(x_2, x_5)x_4 + A2n\eta(x_5)\eta(x_4)x_2 - \\ & 2n\eta(x_5)g(x_4, x_2)\xi + B2n\eta(x_5)S(x_4, x_2)\xi + AS(x_2, x_4)x_5 - \\ & A\eta(x_5)S(x_2, x_4)\xi - 2n\eta(x_4)g(x_2, x_5)\xi + B2n\eta(x_4)S(x_2, x_5)\xi\}. \end{aligned} \quad (38)$$

If we choose $x_4 = \xi$ and putting (15), taking inner product on both sides of the last equation by $\xi \in \chi(M)$, we arrive

$$S(x_2, x_5) = \frac{1}{1-2n\lambda_2} [(n-1+4n^2\lambda_2)g(x_2, x_5) + \lambda_2 2n(n+1)\eta(x_2)\eta(x_5)].$$

So, M is an η –Einstein manifold. Conversely, let M^{2n+1} be an η –Einstein manifold, i.e.

$$S(x_2, x_5) = \frac{1}{1-2n\lambda_2} [(n-1+4n^2\lambda_2)g(x_2, x_5) + \lambda_2 2n(n+1)\eta(x_2)\eta(x_5)],$$

then from equations (38), (37) and (36), we obtain W_1^* –Ricci–pseudo symmetric.

4. Referanslar

Adati, T. & Matsumoto, K. (1997). On conformally recurrent and conformally symmetric P-Sasakian manifolds, TRU Math., 13, 25-32.

- Adati, T. & Miyazawa, T. (1977). Some properties of P-Sasakian manifolds, TRU Math. 13, 25-32.
- Adati, T. & Miyazawa, T. (1979). On P-Sasakian manifolds satisfying certain conditions, Tensor (N.S.), 33, 173-178.
- Atçeken, M. & Dirik, S. (2014). On the geometry of Pseudo-slant submanifolds of a Kenmotsu manifold, Gulf J. Math. 2 (2), 51-66.
- Barman, A. (2014). On para-Sasakian manifolds admitting semi-symmetric metric connection, Publication De l'institut mathématique, 95, 239-47.
- De, U.C. & Tarafdar, D. (1993). On a type of P-Sasakian manifold, Math. Blkanica (N.S), 7, 211-215.
- Kaneyuki, S. & Kozai, M. (1985). Paracomplex structure and affine symmetric spaces, Tokyo J. of Math., 8, 301-318.
- Majhi, P. & Ghosh, G. (2017). On a classification of a Para- Sasakian manifolds, Facta Universitatis., 32 (5), 781-788.
- Mert, T. (2022). Characterization of some special curvature tensor on Almost $C(a)$ -manifold, Asian Journal of Math. and Computer Research, 29 (1), 27-41.
- Mert, T. & Atçeken, M. (2021). Almost $C(a)$ -manifold on W_0^* –curvature tensor, Applied Mathematical Sciences, 15 (15), 693-703.
- O'Neill, B. (1983). Semi-Riemannian Geometry with Applications to Relativity, Academic Press, New York.
- Özgür, C. & Tripathi, M. (2007). On P-Sasakian manifolds satisfying certain conditions on the concircular curvature tensor, Turk J. Math., 31, 171-179.
- Pokhariyal, G.P. (1982). Relativistic significance of curvature tensors, Internat. J. Math. Sci., 5 (1), 133-139.
- Pokhariyal, G.P. & Mishra, R.S. (1971). Curvature tensors and their relativistic significance II, Yokohama Math. J., 19 (2), 97-103.
- Prasad, B. (2002). A pseudo projective curvature tensor on a Riemannian manifold, Bull. Calcutta Math. Soc., 94 (3), 163-166.
- Sato, I. (1976). On a structure similar to the almost contact structure, 30, 219-224.
- Sato, I. & Matsumoto, K. (1979). On P-Sasakian manifolds satisfying certain conditions, Tensor (N.S), 33, 173-178.

- Szabo, S.I. (1982). Structure theorems on Riemannian spaces satisfying $R(X, Y) \cdot R = 0$, I: The local version, J. Differential Geom., 17 (4), 531-582.
- Tripathi, M. & Gupta, P. (2011). T -curvature tensor on a semi-Riemannian manifold, 4 (1), 117-129.
- Uygun, P. & Atçeken, M. (2021). On (k, μ) -paracontact metric spaces satisfying some conditions on the W_0^* -curvature tensor, NTMSCI, 9 (2), 26-37.
- Uygun, P., Atçeken, M. & Dirik, S. (2022). Some curvature results on Kenmotsu metric spaces, Bull. Int. Math. Virtual Inst, 12 (2), 243-251.
- Uygun, P., Atçeken, M. & Dirik, S. (2022). On Kenmotsu metric spaces satisfying some conditions on the W_1^* -curvature tensor, Filomat, 36 (5).
- Yano, K. (1940). Concircular Geometry I. Concircular transformations, Math. Institute, Tokyo Imperial Univ. Proc., 16.
- Yano, K. & Kon, M. (1984). Structures on manifolds, Series in Pure Math., World Sci., 3.
- Yildiz, A., Turan, M. & Acet, B.E. (2011). On para-Sasakian manifolds, Dumlupınar Uni. Fen bilimleri Enstitüsü Dergisi, 24.
- Zamkovoy, S. (2009). Canonical connection on paracontact manifolds, Ann. Glob. Anal. Geom., 36, 37-60.

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 7



**Nanopartiküllerin Dizel Motorlarda Katkı Maddesi Olarak
Kullanımı ve Performansa Etkilerinin Araştırılması
(M. Raşit Atelge)**

Nanopartiküllerin Dizel Motorlarda Katkı Maddesi Olarak Kullanımı ve Performansa Etkilerinin Araştırılması

M. Raşit Atelge

*Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Bölümü, Siirt, Türkiye,
(ORCID: 0000-0002-0613-2501),
E mail: rasitatelge@gmail.com, rasitatelge@siirt.edu.tr*

Özet

Artan sanayileşmeye ve nüfusa paralel olarak araç ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Günümüzde ve yakın gelecekte, bu araçlarda kullanılan içten yanmalı motorlara ve ağırlıklı olarak tüketilen dizel yakıtına olan ihtiyaç göz ardı edilemez bir gerçektir. Fakat bu teknolojin kullanılması, emisyonlarının insan sağlığı ve sera gazları, küresel ısınma ve asit yağmurları gibi çevresel riskler üzerinde olumsuz etkileri olduğu kabul edilmektedir. Katkı maddesi olarak nanopartiküllerin dizel yakıtlarda kullanılması, egzoz emisyonlarının azaltılması ve motor performansının artmasıyla sonuçlanan yeni ve gelecek vaat eden bir katkı maddesi olarak ortaya çıkmıştır. Bu bölüm, şimdiye kadar elde edilen sonuçların bir incelemesini ve dizel motorlarda nanopartikül katkı maddesinin kullanımının mevcut durumunu sunmayı amaçlamıştır. Ayrıca, nanopartikül katkı yakıtların elde edilmesinde kullanılan yöntemlere ve nanopartikül katkı maddesinin yanma sırasındaki olumlu etkilerine sebep olan temel çalışma mekanizmaları ve teorilerinin anlaşılması hedeflenmiştir. Dahası, bu katkı maddelerin dizel motorlardaki performans etkilerine odaklanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dizel motor, nanopartikül, katkı malzemesi, motor performansı

The Utilization of Nanoparticles as Additives in Diesel Engines and Investigation of their Effects on Performance

Abstract

With the increasing industrialization and population, the need for vehicles is increasing day by day. Today and in the near future, the need for internal combustion engines and predominantly diesel fuel consumption in these

vehicles is an undeniable fact. However, the use of this technology is considered to have negative effects on human health and environmental risks such as greenhouse gases, global warming, and acid rain. The use of nanoparticles in diesel fuels as additives has emerged as a new and promising additive that results in reduced exhaust emissions and increased engine performance. This section aims to present a review of the results obtained so far and the current status of the use of nanoparticle additives in diesel engines. In addition, it is aimed to present methods of the production of nanoparticle additive fuels and to understand the basic working mechanisms and theories that cause the positive effects of the nanoparticle additive during combustion. Moreover, the effects of these additives on diesel engine performance are focused on.

Keywords: Diesel engine, nanoparticle, additive, engine performance

1. Giriş

Artan nüfus ve sanayileşmeye bağlı olarak enerji talebi her gün artmaya devam etmektedir. İnsanoğlu şimdiye kadar üretilen tüm ham petrolün yaklaşık %25'ini son 20 yıl içerisinde kullanmıştır (Olofin ve ark., 2020). Artan nüfusa ve ihtiyaçlara paralel olarak ulaşım sektöründe kullanılan araç sayısı da her geçen gün artmaktadır. Ulaşım sektörü, karbondioksit (CO₂) emisyonu üretimi açısından dikkate alındığında son kullanıcı olarak üretilen CO₂ emisyonunun sektörlere göre dağılımında %37'lik bir orana sahiptir ve ulaşım sektörü genel olarak fosil yakıtları kullanmaktadır (IEA, 2021). Uluslararası Motorlu Araç Üreticileri Birliğine göre, otomobil ve ticari araç üretimi 2011-2019 yılları arasında %17 artarak 2019'da 91,7 milyona ulaşmıştır (OICA, 2019). Artan bu talebin ve alternatif yakıtların sınırlı kullanımının bir sonucu olarak, ulaşım sektörü, son yıllarda CO₂ emisyon üretiminde diğer sektörlerden üretilen emisyonlara göre en fazla artışa sahiptir (IEA, 2021).

Dizel yakıt, 2016 yılında %67 pazar payı ile karayolu taşımacılığında en çok satılan yakıt olmuştur (EEA, 2018). Avrupa birliğinde 2018 yılında, toplam taşımacılık sektöründe sıvı yakıtlar %52,6 pazar payına sahiptir (Statistics-Eurostat, 2020). Biyodizel gibi yenilenebilir alternatif yakıtların kullanılmasına yönelik teşviklere ve zorlamalara rağmen, Avrupa Birliğinde yenilenebilir enerji kullanımının payı taşımacılık sektöründe 2018 yılında sadece %8,4 oranlarına ulaşabilmiştir (Statistics-Eurostat, 2020). Yolcu taşımacılığı sektöründeki yenilenebilir enerjinin çoğu, biyoyakıtların geleneksel yakıtlarla küçük oranlarda karıştırılmasıyla elde edilmiştir (Lešnik ve ark., 2020). Ayrıca ulaşım sektöründe, 2030 yılında enerji talebinin hala %80'inin petrol ürünlerinden karşılanacağı öngörülmektedir (IEA, 2021).

Yakıtı, enerjiye dönüştürmek için farklı sistemler kullanılmaktadır. Yakıt ve yakıt dönüşüm teknolojisinin değerlendirilmesi geçtiğimiz yüzyılda ulaşım sektöründe önemli bir faktör haline gelmiştir. Yakıt dönüşüm teknolojisinde kullanılan içten yanmalı motorlar, tarihlerinde performanslarını artırmak, yakıt tüketimini ve zararlı egzoz gazı emisyonlarının oluşumunu azaltmak için uygulanan çok sayıda modifikasyondan geçmişlerdir. Günümüzde birçok araştırmacının elektrikli araçlar gibi alternatif araç sistemlerinin geliştirilmesine odaklanmasına rağmen, geleneksel içten yanmalı motorların verimliliğinin nasıl iyileştirileceği, egzoz gazı emisyonlarının nasıl azaltılacağı ve araç sistemlerinin nasıl optimize edileceği konusunda hala önemli araştırmalar yapılmaktadır. Modern ve yeni motor teknolojileri, daha düşük yakıt tüketimini, daha iyi bir yanma sürecini ve daha yüksek motor verimliliğini etkiler.

1.1. Modern İçten Yanmalı Motor Teknolojileri

İlk içten yanmalı motorların verimliliği yüzde birkaç oranındayken, günümüzde bu verim, valf açma sistemleri, yağlama sistemleri, soğutma sistemleri, enjeksiyon sistemleri vb. gibi içten yanmalı motorlardaki mevcut sistemlerin optimizasyonları ile ağır hizmet, düşük hızlı deniz dizel motorları için yaklaşık olarak %50'lere kadar yükselmiştir (Lešnik ve ark., 2020). Motor sistemlerindeki sürtünmelerin azaltılması, sıkıştırma oranı artışı, tüm çalışma rejimlerinde değişken valf kontrolü, iki aşamalı turbo-şarjlar, start/stop sistemlerinin uygulanması ve daha verimli şanzıman sistemleri ile birlikte binek araçlarda kullanılan motor sistemlerinin de verimi artırılmıştır. Yapılan çalışmalar, araç ağırlığı, aerodinamik dizaynlar ile hava sürtünme direnci ve sistem içindeki sürtünmelerinin azaltılması, önümüzdeki 10-15 yıl içinde binek araç yakıt tüketimini %20 oranında azaltılabileceğini öngörmektedir (Heywood ve ark., 2015).

Günümüzde kullanılan motor sistemleri Kıvılcım Ateşlemeli (*Spark Ignition* (SI)) ve Sıkıştırma Ateşlemeli Motorlar (*Compression Ignition* (CI)) olarak iki çalışma prensibine sahiptir. Doğrudan yakıt enjeksiyonlu sıkıştırma ateşlemeli dizel motorunun çalışma konsepti, benzinli motorlara kıyasla daha yüksek sıkıştırma oranlarında çalışmasına ve daha yüksek verim elde etmesine olanak tanır. Geleneksel Kıvılcım Ateşlemeli benzinli motorlarda, Sıkıştırma Oranı (*Compression Ratio* (CR)), yakıt vuruntusu ve motor hasarını önlemek için yaklaşık 8 ila 13 arasında bir oranla sınırlandırılmıştır (Safgönül ve ark., 2013). Son yıllarda, karbüratörlerden çok portlu enjeksiyon sistemlerine ve Doğrudan Enjeksiyonlu Benzin Motorlara (*Gasoline Direct Injection* (GDI)) geçişi deneyimlediğimiz benzin enjeksiyon sistemleri ve yakıt dozajlama konusunda çalışmalar ile SI motorların da verimleri artırılmıştır.

Sıkıştırma oranı yüksek olduğundan dolayı SI motorlardan daha yüksek termal verimliliğe sahip dizel motorlarda son yıllarda enjeksiyon sistemleri üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. CI motorlarında daha yüksek enjeksiyon basıncı genellikle daha iyi püskürtme atomizasyonuna yol açar, yakıt ve havanın karışma sürecini iyileştirir ve motor performansını artırmada çok etkili bir yaklaşımdır (Lešnik ve ark., 2020). Daha yüksek enjeksiyon basıncı, aynı zamanda yakıtta daha homojen bir atomizasyonun olmasını da etkiler. Yüksek enjeksiyon basıncı, püskürtme memesinin içinde daha iyi bir püskürtme sürecini ve meme çıkışında daha yüksek yakıt hızını etkileyen kavitasyon oluşumunu artırır (Wang ve ark., 2019). Yakıt püskürtme oluşumu ve parçalanma süreçleri, enjeksiyon deliklerinin sayısından ve şeklinden de etkilenmektedir (Huang ve ark., 2019). Yakıt atomizasyonu, yakıt-hava karışım süreci, termal verimliliğindeki artış ve emisyonlardaki azalma ve yanma odasının şekli ile daha da optimize edilebilir. Yanma odasının toroidal şeklinin motor çalışma parametreleri ve daha düşük emisyon üretimi üzerinde olumlu bir etkisi olduğu kanıtlanmıştır (Karthickeyan, 2019).

Ulaşım sektörünün yapısı ve kullanılan yakıtlar dikkate alındığında, fosil yakıtların yol uygulamaları için içten yanmalı motorlarda yakılmasının önemli miktarlarda CO₂ ve diğer egzoz gazı emisyonları ürettiğine şüphe yoktur (Atelge ve ark., 2022). Dizel motor, diğer motorlara göre daha yüksek enerji dönüşüm verimliliğine ve daha düşük hidrokarbon (HC) ve karbon monoksit (CO) emisyonlarına sahipken, daha yüksek nitrojen oksit (NO_x) emisyonları ve partikül madde (PM) üretmek gibi dezavantajlara sahiptir (Atelge, 2022). CI motor yakıt ekonomisi nedeniyle binek araçlar, toplu taşıma araçları, ağır hizmet araçları, tarım araçları ve elektrik üretim sistemlerinde en çok tercih edilen motor haline gelmiştir. Bununla birlikte, emisyonlarının insan sağlığı ve sera gazları, küresel ısınma ve asit yağmurları gibi çevresel riskler üzerinde daha olumsuz etkileri olduğu kabul edilmiştir (Nanthagopal ve ark., 2020). Yeni yakıtlar ve yeni motor konseptleri aynı anda geliştirilirse daha da yüksek motor verimliliği ve daha düşük emisyon oluşumunun sağlanması mümkündür. Fakat dizel motorda biyodizel gibi alternatif yakıtların kullanılması, artan yakıt tüketimi, motor gücünde azalma, ilk harekete geçme zorluğu, NO_x ve diğer egzoz emisyonların artması gibi istenmeyen sonuçlara yol açabilir (Atelge, 2022; Atelge ve ark., 2022; Heywood ve ark., 2015; Huang ve ark., 2019; Lešnik ve ark., 2020; Nanthagopal ve ark., 2020; Wang ve ark., 2019). Sayılan bu dezavantajların üstesinden uygun yakıt katkı maddelerinin kullanılmasıyla gelinebilir.

Dizel yakıtlarda son zamanlarda kullanılan katkı maddeleri arasında, nanopartiküller, egzoz emisyonlarının azaltılması ve motor performansının artmasıyla sonuçlanan yeni ve gelecek vaat eden bir katkı maddesi olarak ortaya çıkmıştır. Birçok araştırmacı, gelişmiş performans ve emisyon

özellikleri elde etmek için nano katkı maddelerini kullanarak dikkatlerini yakıt modifikasyon yöntemlerine odaklamıştır (Aalam ve ark., 2017; Atelge, 2022; Atelge ve ark., 2022; Basha, 2018; İlhak ve ark., 2018; Kegl ve ark., 2021; Kumar Sharma ve ark., 2020; Lakshmanan ve ark., 2010; Muftaba ve ark., 2020; Muralidharan ve ark., 2011; Ramesha ve ark., 2015; Sarıkoç ve ark., 2019; Shaafi ve ark., 2015b). CI motorlarından salınan emisyonlar için küresel olarak katı bir emisyon düzenlemesi uygulanmaktadır. Yakıtta yakıt katkı maddelerinin kullanılması, yakıt emisyonlarını etkileyen yoğunluk, kükürt içeriği ve uçuculuk gibi çok sayıda yakıt özelliğini değiştirebilir. Son yıllarda yoğun olarak yapılan araştırmalarda, nanopartikül katkı maddesinin sıvı yakıtlara eklenmesi potansiyeli, geliştirilmiş yanma özelliklerine sahip bu modifiye yakıtların dizel motorlarla uygulanabilirliğini ortaya koymuştur. Bakır (Cu), demir (Fe), seryum (Ce), platin (Pt), bor (B), alüminyum (Al) ve kobalt (Co)'ın metal oksitleri, dizel yakıtlarda katkı maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Balaji ve ark., 2014; Basha, 2018; Basha ve ark., 2011; Bazooyar ve ark., 2018; Bet-Moushoul ve ark., 2016)

Nanopartikül katkı maddesinin kullanımının çeşitli dizel motor özellikleri, özellikle zararlı emisyonlar ve motor performansı (fren özgül yakıt tüketimi, etkin güç, fren termal verimliliği) üzerindeki etkilerini incelemek için bugüne kadar çok miktarda laboratuvar testi yapılmıştır. Bu bölüm, şimdiye kadar elde edilen sonuçların bir incelemesini ve dizel motorlarda nanopartikül katkı maddesinin kullanımının mevcut durumunu sunmayı amaçlamıştır. Ayrıca,

- Nanopartikül katkı yakıtların elde edilmesinde kullanılan yöntemlere,
- Nanopartikül katkı maddesinin yanma sırasındaki olumlu etkilerine sebep olan temel çalışma mekanizmaları ve teorilerinin anlaşılmasına,
- Dizel motorlardaki performans etkilerine,

odaklanılmıştır.

2. Nano Katkılı Yakıtın Stabilitesi ve Önemi

Nano katkı maddelerinin eklenmesiyle yakıt zenginleştirme yöntemi, çok sayıda araştırmacı tarafından yaygın olarak kabul edilmektedir. Nano katkı maddeleri, belirli yakıt özelliklerini elde etmek, performans özelliklerini iyileştirmek ve herhangi bir modifikasyon yapmadan CI motorunda iyi bir emisyon kontrolü elde etmek için kullanılır. Literatürde belirli işlevleri yerine getirmek için ticari olarak mevcut dizel yakıtlara değişen miktarlarda eklenen yakıt katkı maddelerinden beklenen temel özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Ribeiro ve ark., 2007);

- Katkı maddeleri egzoz emisyonlarını azaltmalı,
- Yanma odasında ve partikül filtresindeki oksijen konsantrasyonunu artırmalı,
- Mevcut koşullarda sıvı stabilitesini iyileştirmeli,
- Viskozite indeksini arttırmalı,
- Tutuşma gecikme süresini ve parlama noktasını azaltmalıdır.

Nanoteknoloji, nanobilim ve malzeme teknolojisindeki ilerleme, daha büyük temas yüzeyi alanı, daha iyi stabilite, hızlı oksidasyon gibi aynı malzemenin mikron ölçekli elemanlarına göre fizikokimyasal özellikleri nispeten farklı olan nano ölçekli partikül maddelerin elde edilmesine yol açmıştır. Bu fizikokimyasal özelliklerine örnek olarak daha düşük erime noktası, yüksek yanma ısısı, düşük füzyon hızı ve yüksek kütle transfer oranları olarak sıralanabilir (Saxena ve ark., 2017; Soudagar ve ark., 2018). Yakıt modifikasyonu ve teknikleri, belirli yakıt özelliklerini geliştirmek için birçok araştırmacı tarafından yaygın olarak literatürde tartışılmış ve sıvılara nanopartikül ilavesinin etkisi birçok çalışmada araştırılmıştır. Motor soğutma sistemlerindeki yüksek ısıl iletkenliğe sahip modifiye edilmiş akışkanlar, tahrik sistemlerindeki daha yüksek yoğunluklu yağlar ve uygun ısı yayılım hızı nedeniyle yakıtların yanma hızının iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanılırlar. Yakıtı modifiye etmek için bir akışkana nanopartikül eklenmesi, termal iletkenlik, buharlaşma hızı, kısaltılmış gecikme süresi ve ikincil atomizasyon olgusu olarak fiziksel özelliklerini iyileştirebilir (Keskin ve ark., 2007).

Nanopartiküller genel olarak malzeme, şekil, boyut, köken ve oluşuma göre sınıflandırılır. Alüminyum (Al), manganez (Mn), titanyum (Ti), zirkonyum (Zr), seryum (Ce), bakır (Cu) ve çinko (Zn) metal oksit katkı maddeleri genellikle yakıtın tam yanması için katalizör görevi görür ve tüketilen yakıtı ve emisyonlarda azalmayı en aza indirmek için yakıt modifiyesinde kullanılmaktadır (Hatami ve ark., 2020; Kegl ve ark., 2021; Soudagar ve ark., 2018). Metalik katkı maddeleri dizel yakıt katkı maddesi olarak 2000 yılından beri kullanılmaktadır ve son zamanlarda metalik esaslı nanoparçacıklara olan ilgi artmıştır (Atelge, 2022; Yetter ve ark., 2009).

2.1. Nanopartiküllerin Eldesi ve Yakıtlarla Karıştırılarak Hazırlanması

Modifiye edilmiş yakıtların oluşturulması için ilk adım nanoparçacıkların elde edilmesidir. Örneğin, metallerin, nitrürlerin, metal karbürlerin, oksitlerin ve metal olmayan nanoparçacıklar, yağlar (dizel, biyodizel, bitkisel yağlar, mineral yağlar vb.), su, etilen ve glikol gibi sıvılar içerisinde askıda kalacak şekilde üretilir. Nanopartiküller, tek adımlı ve iki adımlı yaklaşımlar

olarak bilinen iki teknik kullanılarak hazırlanabilir. Nanoparçacıkların hazırlanmasının ön koşulları, baz sıvı ile nanoparçacıkların eşit ve kararlı süspansiyonunu, nanoparçacıkların düşük oranda birbirleriyle birleşerek yığılmasının az olması ve sıvının düşük kimyasal varyasyonunu içermesi olarak sıralanabilir (Lee ve ark., 1999). Nanopartiküller, istenilen nanoparçacığa göre değişen farklı birleşiklerin kimyasal reaksiyonlarını içeren sol-jel ve ıslak kimyasal yöntemler ile üretilir. Bu yöntemin kontrol edilmesi zordur ve diğer safsızlıkları içerebilir. Literatürde bu yöntem, tek adımlı yöntem olarak bilinmektedir. Lazer ablasyon pirolizi, lazer piroliz plazmaları veya kimyasal buhar biriktirme yoluyla nanoparçacıklar üretilmektedir. İki aşamalı yöntemde, nanoakışkanların sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntemdir ve nanoparçacıklar önce toz şeklinde üretilir ve daha sonra baz yakıtla karıştırılır.

Nanoteknoloji, nanobilim ve malzeme teknolojisindeki ilerleme, nano tozların ticari olarak ulaşılabilir olmasına olanak tanımıştır. CI motorlarında modifiye edilmiş yakıtların denenmesi için araştırmacılar, tercih edilen nanoparçacıkları piyasadan temin ederek yüksek hızlı homojetör kullanarak 20-35 kHz frekansta 15 dakika ila 1 saatlik bir süre boyunca nanoparçacık ve yakıtı karıştırmışlardır (Atelge ve ark., 2022; Yaqoob ve ark., 2022). Böylelikle homojen olarak karıştırılmış modifiye yakıtları elde etmişlerdir. Bazı guruplar yüksek hızlı homojetör yerine ultrasonik su banyosu kullanarak uygun modifiye edilmiş yakıtlar elde ettiklerini bildirmişlerdir (Soudagar ve ark., 2018).

2.2. Modifiye Edilmiş Yakıtın Stabilesi

Nanoparçacıkların yakıtın içerisine karıştıktan sonra homojen bir şekilde çökelme olmaksızın askıda kalması gerekmektedir. Bu modifiye edilmiş yakıtların ticari olarak kullanılması için önemli bir koşuldur. Modifiye edilmiş yakıtın stabilesini sağlamak için yüzey aktif maddeleri literatürde kapsamlı olarak araştırılmıştır. Yüzey aktif maddeleri kullanılması nanoparçacıkların çökmesini kontrol etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yüzey aktif madde ilavesi, nanoparçacıkların yüzeylerini hidrofobikten hidrofilik ve tersine sulu olmayan sıvılar için dönüştürme özelliklerini taşıdığı için sulu süspansiyonlarda nanoparçacıkların stabilesini artırabilir. Yüzey aktif maddelerin eklenmesi topaklaşma, birleşme ve yüzey gerilimini azaltır. Yüzey aktif maddeler, nanoparçacıkların ve sıvılar arasında bir derece süreklilik oluşturduğu yerde, nanoparçacıkların ve yakıt arasındaki ara yüzde kendilerini konumlandırma eğilimindedir (Angayarkanni ve ark., 2015). Manyetik nanoparçacıkların, atmosferik oksijenden kaynaklanan toplanma ve oksidasyonunu önlemek için yüzey aktif maddeler kullanılmıştır (Maaz ve ark., 2009). Hangi yüzey aktif maddelerin, hangi nanoparçacıklar ile kullanıldığına dair literatürdeki veriler Tablo 1'de sunulmuştur. Diğer

önemli bir konu ise, yüzey aktif maddelerle kullanılan nanoparçacıkların sıcaktan etkilenmesidir. Birçok araştırmacı, yüzey aktif maddeler ile nanoparçacıkların arasındaki bağın yüksek sıcaklıklarda stabiliteyi etkileyen bir kırılma olacağını, ancak bağlanmanın oda sıcaklıklarında güçlü olduğunu doğrulamıştır (Soudagar ve ark., 2018). Yüzey aktif madde kullanmanın olumsuz yönü, yakıt sıcaklığının artması durumunda duman oluşturmalarıdır. Ayrıca, fazla yüzey aktif maddenin eklenmesi, etkili termal iletkenliğin gelişimini sınırlayabilen termal direnci yükseltebilir (Chen ve ark., 2010).

Tablo 1: Nanopartiküllere göre kullanılan uygun yüzey aktif maddeleri (Hatami ve ark., 2020; Hwang ve ark., 2006; Kegl ve ark., 2021; Soudagar ve ark., 2018; Vadivel ve ark., 2015)

Nanopartikül	Yüzey Aktif Madde
Karbon nano tüp	Sodium dodecyl sulfate
Grafen	Sodium dodecylbenzenesulfonate
MgO ve Co ₂ O ₃	Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide
Fe ₃ O ₄	Tetramethylammonium hydroxide
Al	Sorbitan Oleate
Ag	Sorbitan monooleate
CeO ₂	Dodecenyl succinic anhydride
CeZrO ₄	Oleic acid
Al ₂ O ₃	Sorbitan monostearate (Span80) ve Polyethylene sorbitol ester (Tween80)
TiO ₂	Sodium dodecyl sulfate

3. Nanopartikül Yakıt Katkı Maddelerin Yanma Sürecindeki Mekanizmaları ve Teorileri

Yakıt kaynağı olarak dizel, dizel – biyodizel karışımları ve farklı alkol karışımları baz yakıt olarak literatürde kullanılmış ve bu yakıtlar farklı nanopartiküller ile modifiye edilerek yanma performanslarını artırmaya ve egzoz emisyonlarını azaltmaya yönelik yapılan çalışmalarda yer almıştır. Modifiye yakıt elde etmek için en sık kullanılan nanopartiküller; alüminyum oksit (Al₂O₃), seryum dioksit (CeO₂), bakır oksit (CuO), demir oksit (Fe₂O₃), titanyum oksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO), karbon nano tüpler (CNT), grafen, grafen oksit ve yüzeyleri kaplamalı çekirdek kabuk nanopartiküller olarak sıralanabilir (Kegl ve ark., 2021; Khond ve ark., 2016; Shaafi ve ark., 2015a).

Nanopartiküller yüksek bir spesifik yüzey alanına (yüksek yüzey alanı-hacim oranı) ve yüzey atomlarının aşırı enerjisine sahip olduklarından, mikron veya daha büyük boyutlu malzemelerinkinden önemli ölçüde farklı olabilen benzersiz fiziksel, kimyasal, termal, manyetik, elektriksel veya optik özellikler sergileyebilirler (Kegl ve ark., 2020; Sabourin ve ark., 2009; Yetter ve ark., 2009). Sonuç olarak, nanopartiküller mikron ve daha büyük boyutlu malzemelerle karşılaştırıldığında, artan reaktivite veya katalitik aktivite,

süper paramanyetik davranış, daha düşük erime sıcaklıkları ve daha yüksek teorik yoğunluklar sergileyebilir (Kegl ve ark., 2021; Yetter ve ark., 2009). Özellikleri ve davranışlarıyla ilgili olarak, nanopartiküller genellikle inert, katalitik ve reaktif nanopartiküller olarak sınıflandırılır (Kegl ve ark., 2021; Sundaram ve ark., 2017). Bununla birlikte, inert olduğu düşünülen Al_2O_3 nanopartiküller için bile, son araştırmalar, bunların bazı yakıtlarla kombinasyon halinde şaşırtıcı bir katalize edici etki sergilediklerini göstermişler ve ekzotermik reaksiyonları aktive etmek için gereken indüksiyon süresini ve enerjiyi büyük ölçüde azalttığını ortaya koymuşlardır (Hao ve ark., 2019).

Enerjik nanopartiküller olarak bilinen karbon bazlı CNT ve grafen gibi nanoparçacıklar toplam salınan enerjiyi artıran ekzotermik reaksiyonlarda reaktan olarak yer alır, böylece bu nanopartiküller oksijenli ortamda yanabilir ve ısı açığa çıkarılabilir (Atelge ve ark., 2022; Sim ve ark., 2020). Nagasawa ve ark. (2000) daha ince tek duvarlı CNT'lerin çok duvarlı CNT'lerden daha hızlı yandığını bildirmişlerdir. Ayrıca, metal bazlı çekirdek nanopartiküllerini kaplamak için kabuk malzemesi olarak organik malzemeler kullanılıyorsa, bu tür kaplamalı nanoparçacıkların kabuğu oksitleyici ortamlarda da yanabilir (Sundaram ve ark., 2017; Wu ve ark., 2018). Guo ve ark. (2007) karbon kaplamanın metal ve metal oksit nanopartiküllerin reaktivitesini ve enerji içeriğini arttırmanın etkili bir yolu olduğunu bildirmişlerdir. Bu durumda, yanma sırasında önce karbon kaplama yakılır, bu da parçacıkların ısı salınımına katkıda bulunur. İlaveten, oldukça aktif Al nanoparçacıklar karbon, hidrojen ve azot atomları ile orta derecede reaksiyona girme kabiliyeti ile birleştirilmiş güçlü bir oksijen destekleme kabiliyeti sergiler (Hao ve ark., 2019). Nanoparçacık boyutunun güçlü bir fonksiyonu olan Al nanoparçacıkların tutuşma sıcaklığı, genellikle 1000 K'den düşüktür ve dizel motor yanma odasında bulunan maksimum sıcaklıkların oldukça altındadır (Kegl ve ark., 2021; Sundaram ve ark., 2017; Yetter ve ark., 2009).

Enerjik olmayan nanopartiküller olarak sınıflandırılan Al_2O_3 , CeO_2 , CuO , SiO_2 , TiO_2 ve ZnO nanoparçacıklar gibi metal oksitler, dizel motor yanma odası içinde yanmazlar. Yanıcı olmamasına rağmen, bu nanoparçacıklar yanma odasında aktif bir role sahiptir (Hatami ve ark., 2020; Kegl ve ark., 2021; Soudagar ve ark., 2018). Yani, metal oksit nanopartiküller genellikle ara katalitik reaksiyonlara girerek kimyasal reaksiyonların daha düşük aktivasyon enerjisine katkıda bulunabilirler ve oksidasyon sıcaklığını düşürebilirler (Manigandan ve ark., 2020; Wang ve ark., 2020). Ayrıca, yakıtın reaktivite ve ısı/kütle transfer özelliklerini ve de yakıt damlacıkları ile çevreleyen hava arasındaki termal değişim sürecini iyileştirebilirler (Tyagi ve ark., 2008).

Bu iki sınıftaki nanopartiküller, nanopartiküllerin boyutu ve yakıtı karıştırma oranı ile ilgili olarak modifiye edilmiş yakıtın kimyasal ve termo-

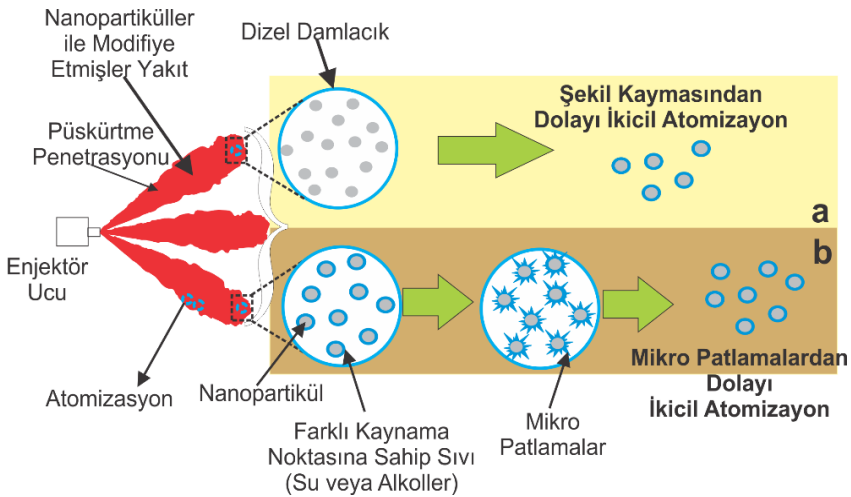
fiziksel özelliklerini etkiler (Sundaram ve ark., 2017; Yetter ve ark., 2009). Genel olarak, baz yakıtın ve modifiye edilmiş yakıtın kimyasal ve termofiziksel özelliklerinin karşılaştırıldığında nanopartiküllerin eklenmesinin yakıtın yoğunluğunu, viskozitesini, parlama noktasını, setan sayısını, termal iletkenliğini ve kalorifik değerini etkileyebileceği gösterilmiştir (Dhana Raju ve ark., 2018; Manigandan ve ark., 2020; Nanthagopal ve ark., 2020).

Dizel motorda, nanopartikül yakıt katkı maddeleri, çeşitli mekanik, kimyasal ve termal işlemlerle yanma sürecine katkıları farklı mekanizmalar ile açıklanabilir. Bu mekanizmalar; ikincil yakıt atomizasyonu ve mikro patlama, katalitik etkileşim, reaktivite katılımı ve termal iletkenlik olarak sınıflandırılabilir.

3.1. İkincil Yakıt Atomizasyonu ve Mikro Patlama Teorisi

Daha büyük yakıt damlacıklarını daha küçük ve daha ince yakıt damlacıklarına ayırma yöntemi, mikro patlama ve ikincil atomizasyon fenomeni nedeniyle ikincil atomizasyon olarak bilinir (Basha ve ark., 2010). Mikro patlamaya, damlacık yüzeyinde meydana gelen heterojen çekirdeklenme neden olur. Şekil – 1 (a)'da gösterildiği gibi, modifiye edilmiş yakıtın bileşenlerinin benzer kaynama noktaları ve uçuculuklar sergilemesi durumunda, gelişmiş ikincil atomizasyon, nanopartiküllerin bozulma davranışı ile açıklanmaktadır (Das ve ark., 2007; Li ve ark., 2009; Solero, 2012; Soudagar ve ark., 2018). Yani, yakıt damlacıkları içinde nanopartiküllerin varlığı, damlacıklar ve akış alanı arasında artan aerodinamik kayma ile sonuçlanır. Bu da sonunda modifiye edilmiş yakıt damlacıklarının ikincil atomizasyonuna neden olabilecek ciddi damlacık şekil deformasyonlarına neden olur (Lo ve ark., 2005). Bu yıkıcı davranışın yoğunluğu, nanopartiküllerin yoğunluğuna, yapısına ve gözenekliliğine ve baz yakıtın termofiziksel özelliklerine ve ayrıca nanopartiküllerin dozajına ve modifiye edilmiş yakıtların stabilitesine bağlıdır (Chang ve ark., 2007). Diğer taraftan şekil – 1 (b)'da gösterildiği gibi, modifiye edilmiş yakıt bileşenleri farklı kaynama noktaları ve uçuculuklar gösterdiğinde, ikincil atomizasyon mikro patlamalardan kaynaklanabilir (Aneggi ve ark., 2006). Düşük kaynama noktalı bileşenler, yüksek kaynama noktalı bileşenlerden daha erken kritik sıcaklığa ulaştığından, bu katmanlar içindeki düşük kaynama noktalı bileşenlerin patlamalarına yol açmaktadır. Ayrıca, nanopartiküllerin yüksek özgül yüzeyi aşırı ısıtılmış yakıt damlacıklarını ısıtır ve aşırı bir buharlaşma etkisi oluşturur (Kegl ve ark., 2021). Öylece, mikro patlamaları daha da güçlendirmekte ve çok ince boyutta bir dizi ikincil yakıt damlacıklarının oluşumu sağlanmaktadır (Lee ve ark., 2008; Praveen ve ark., 2018).

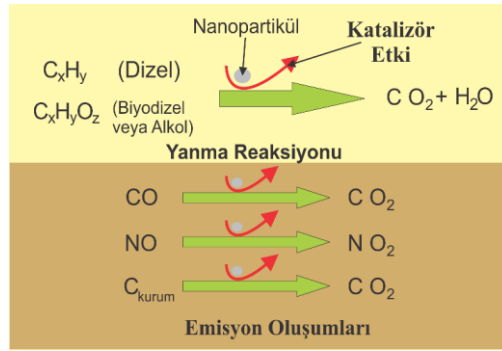
Sadhik Basha ve ark. (2011), Al nanopartikülleri kullanarak su-biyodizel emülsiyon yakıtındaki mikro patlama fenomenini açıklamıştır. Bu fenomen, su ve biyodizel arasındaki uçuculuk farkından dolayı ortaya çıkmaktadır. Su katkılı biyodizel emülsiyonunda bulunan Al nanopartiküllerin, motor silindirinde yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ortamına maruz kalan yakıt olduğunda, su damlacıkları, biyodizel ile karşılaştırıldığında suyun daha düşük kaynama noktası nedeniyle ısıyı hızla emmektedir. Bu etki, mikro patlama adı verilen çevredeki yağ tabakaları boyunca su damlacıklarının patlamasına yol açar. Sonuç olarak, çok ince boyutta bir dizi ikincil yakıt damlacıkları oluşur ve bunlar da hızla buharlaşır. Bu nedenle, yanma odasında ikincil damlacıkların oluşumu, potansiyel nanopartiküllerin varlığında yakıt-hava karışımını artırır. Sadhik ve ark. (2014), CNT ile modifiye edilmiş biyodizel emülsiyon yakıtları ile ilgili mikro patlama ve ikincil atomizasyon fenomeninin toplu etkileri nedeniyle, saf biyodizel ile karşılaştırıldığında egzoz gazlarında önemli ölçüde azalma olduğunu ve yanma hızının arttığını ortaya koymuştur. Başka bir araştırmada, CeO_2 nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş yakıtın ikincil atomizasyon teoremi üzerinde araştırmalar yapılmış, yakıtın hava ile yeterince iyi karıştığını ortaya konmuş ve böylece yanma odasındaki yakıt açısından zengin bölgelerin etkili bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Mikro patlama teorimi ile yakıt damlacıklarının ultra ince taneciklere doğru ikincil atomizasyonunu oluşturduğu ve böylece ateşlemeden önceki fiziksel hazırlık süresini azalttığı ortaya konulmuştur (Mei ve ark., 2016).



Şekil 1: Modifiye edilmiş yakıtın ikincil atomizasyon (a) ve mikro patlama (b) etkisinin şematik gösterimi ((Hatami ve ark., 2020; Kegl ve ark., 2021; Soudagar ve ark., 2018)'den modifiye edilerek çizilmiştir)

3.2. Katalizör Etkisi

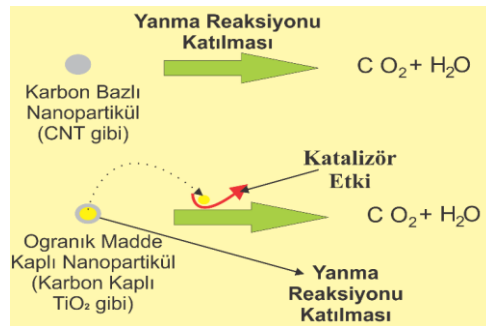
Pratik olarak, yakıt katkı maddesi olarak kullanılan tüm nanopartiküller, yanma işlemi sırasında ve yanma ürünlerinin işlenmesinden sonra kimyasal reaksiyonlarda katalizör görevi yaparlar (Atelge ve ark., 2022). Katalizör, kendisi değişmeksizin, kimyasal bir tepkimenin oluşmasını sağlayan ya da tepkimenin hızının değişmesine yol açan madde olarak tanımlanabilir. Nanopartiküllerin katalitik özelliğiyle, modifiye edilmiş yakıtların kimyasal reaksiyonlarını aktive etmek için gereken sürenin ve enerjinin azalmasına neden olur. Örneğin, 60–100 ppm konsantrasyondaki CeO_2 ve CuO nanopartiküllerin kurum tutuşma sıcaklığını yaklaşık 300°C 'ye kadar düşürebileceği ortaya konmuştur (Mohankumar ve ark., 2017). Genel olarak, nanopartiküllerin yakıt katkı maddelerinin katalitik yeteneği, nanopartiküllerin tipine, sıcaklığına ve nanopartiküllerin spesifik yüzey alanına bağlıdır. Örneğin 10 nm çapında bir nanoparçacıkta atomların %15'i yüzeyde yer alırken, 1 nm çapındaki nanoparçacıkta atomların tamamı yüzeyde yer almaktadır (El-Seesy ve ark., 2018a). Bu nedenle, daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip daha küçük boyutlu nanopartiküller, daha yüksek katalitik aktiviteye sahiptirler. Genel olarak, katalizör reaksiyona girer ve orijinal katalizörün reaksiyon sonunda elde edilmesi için ara reaksiyonlar ve ara ürünler oluşur. Metal oksit nanopartiküller için bu döngü tipik olarak redoks reaksiyonları ile elde edilir (Hatami ve ark., 2020; Kegl ve ark., 2021; Nanthagopal ve ark., 2020; Soudagar ve ark., 2018). Yakıt içerisindeki nanopartiküller, yapılarındaki oksijeni reaksiyon sırasında ortama verebilirler ve oksidasyon mekanizmalarıyla egzoz emisyonundaki CO ve HC molekülleri ve kurumda bulunan karbon atomları ile doğrudan reaksiyona girebilirler. Diğer yandan, azotun oksitlenmesi için gerekli olan oksijeni ortamdan emerek NO_x oluşumunu engelleyebilir ve zararlı emisyonların oluşmasını önlerler. Örneğin, CeO_2 nanopartiküllerin, Ce^{+4} ve Ce^{+3} arasında nispeten düşük bir redoks potansiyeli yoluyla, stokiyometrik CeO_2^{+4} değerlik durumundan $\text{Ce}_2\text{O}_3^{+3}$ durumuna ve bunun tersi yönünde gerçekleştirme yeteneğine de sahiptir (Zhang ve ark., 2019). Bazı metal oksit nanopartiküller redoks reaksiyonlarına kolayca girerken, bazıları da Al_2O_3 gibi son derece kararlıdır ve genellikle dizel yanma odasında bulunan sıcaklıklarda kolaylıkla ayrışamazlar (Yetter ve ark., 2009). Buna rağmen, bu nanopartiküllerin yine de şaşırtıcı katalitik etkiler gösterdiği literatürde ortaya konmuştur (Prabu, 2018; Venu ve ark., 2019). Şekil – 2'de modifiye edilmiş yakıttaki nanopartiküllerin katalitik etkisinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2: Modifiye edilmiş yakıttaki nanopartiküllerin katalitik etkisinin şematik gösterimi ((Hatami ve ark., 2020; Kegl ve ark., 2021; Soudagar ve ark., 2018)'den modifiye edilerek çizilmiştir)

3.3. Reaktivite Katılımı

Belirli koşullarda, enerjik nanopartiküller ekzotermik kimyasal reaksiyonlarda reaksiyona katılabilir. Genel olarak, karbon bazlı nanopartiküller oksijen bulunduğu ortamda yanabilir ve yanma odasında ısı açığa çıkarırlar (Atelge ve ark., 2022; Hatami ve ark., 2020; Kegl ve ark., 2021; Nanthagopal ve ark., 2020; Soudagar ve ark., 2018). Ayrıca, yanma odasında açığa çıkan toplam ısı, ekzotermik metalik oksidasyon reaksiyonu ile artırılabilir (Yetter ve ark., 2009). Metalik nanopartiküller metale bağlı olarak, yanma sırasında metal oksit nanopartiküller oluşturabilir ve daha sonra çeşitli reaksiyonlarda aktif katalizör görevi görebilir (Sundaram ve ark., 2017). Ayrıca metalik nanopartiküller, özellikle baz yakıt su veya alkol içerdiğinde, yakıt bileşenleri ile reaksiyona girebilir. Bu gibi durumlarda, belirli koşullar altında nanopartiküller, kurum oksidasyonunu artıran hidroksil radikalleri üretmek için su veya alkollerle reaksiyona girebilir (Kegl ve ark., 2020; Sundaram ve ark., 2017). Reaktivite etkisi şematik olarak Şekil – 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3: Modifiye edilmiş yakıttaki nanopartiküllerin reaktivite etkisinin şematik gösterimi ((Hatami ve ark., 2020; Kegl ve ark., 2021; Soudagar ve ark., 2018)'den modifiye edilerek çizilmiştir)

3.4. Termal İletkenlik

Nanopartiküller ile modifiye edilmiş yakıtın termal iletkenliği üzerindeki etkiler aşağıdaki parametrelere bağlıdır:

- Nanopartikül boyutu
- Nanopartikül şekli
- Nanopartikül malzemesi
- Baz yakıt türü

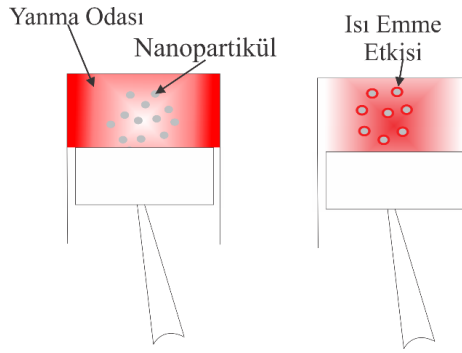
Modifiye edilmiş yakıtın termal iletkenliğinin iyileştirilmesindeki iki önemli mekanizma, nanopartiküllerin etrafındaki sıvı tabakalaşması ve nanopartiküllerin Brown hareketidir. Nanopartiküllerin kümelenmesi, termal iletkenliği arttırmada faydalıdır. Bununla birlikte, aşırı kümelenme, çökeltme oluşma nedeniyle termal iletkenlik üzerinde ters bir etki oluşturabilir.

Hwang ve ark. (2009) sabit ısı akısına sahip dairesel bir boruda, suya Al_2O_3 nanopartiküllerin eklenmesi nedeniyle taşınım ısı aktarım katsayısı ve basınç düşüşü açısından pompalama gücünün arttığını bildirmişlerdir. İlâveten, nanopartiküllerin %0,3'lük bir hacim konsantrasyonu için, taşınım ısı aktarım katsayısındaki iyileşmenin %8 olduğunu rapor etmişlerdir. Yu ve ark. (2011) grafen nano tabakalarını kullanarak etilen glikolu modifiye etmişlerdir. Bu sıvının termal iletkenliği, içindeki grafen nano tabakalarının çözülmesiyle artmıştır. Hacimce %5 grafen nanopartiküllerin eklenmesiyle termal iletkenliğin %86 arttığı bildirilmiştir. Sonuç olarak, grafen ve grafen oksidin iki boyutlu geometrisi, sertliği ve yüksek en boy oranı nedeniyle, karışım sıvısının termal iletkenliğini ve termal taşıma özelliğini artırmaya yardımcı olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil – 4'te gösterildiği gibi, çeşitli nanopartiküller, esas olarak bir ısı emici olarak hareket eder ve böylece silindir içi sıcaklığı düşürebilirler (Kegl ve ark., 2021; Soudagar ve ark., 2018). Bu özellik, yakıt damlacığının iç kısmından da ısınmasını sağlayarak daha hızlı buharlaşmasına yol açabilir. Ayrıca, nanopartikül yakıt katkı maddeleri, özellikle daha yüksek termal iletkenliğe sahip olanlar, alev önü ile yanmamış yakıt parçacıkları arasındaki ısı transferini de iyileştirebilir (Ahmed ve ark., 2020). Örneğin, karbon nanopartiküller, oda sıcaklığında baz yakıtlardan yaklaşık 2000 kat daha fazla olan termal iletkenlik sergilemektedir (Sharma ve ark., 2016). Artan termal iletkenlik ile yakıt buharlaşma hızı da artar. Bu özellikler silindir içindeki yanmayı ve dolayısıyla motor performansını iyileştirir.

Buharlaşma hızı, malzemenin buharlaştığı yani sıvıdan buhara dönüşmedeki hızı olarak tanımlanır. Buharlaşma hızını etkileyen faktörler sıcaklık, yüzey alanı ve nemdir. Gan ve ark. (2012), doğal ve zorlamalı konveksiyon altında nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş etanol ve n-dekanın

buharlaşma özelliklerini incelemiş ve nanopartiküllerin damlacıkların buharlaşma hızı üzerindeki etkisini sayısal modelleme kullanarak araştırmışlardır. Etanol ve n-dekan, farklı konsantrasyonlarda Al nanoparçacıklarıyla modifiye edilmiş ve baz yakıtlar olarak kabul edilmiş olup saf yakıt damlacıklarının serbest ve zayıf zorlanmış konveksiyon kullanarak Damlacık Buharlaşma Modelini (D^2 -yasasını) izlediği, etanol damlacığında asılı duran Al nanoparçacıkları buharlaştırma işleminin ise sadece doğal konveksiyonla D^2 yasasını izlediği rapor edilmiştir. Mehta ve ark. (2014) Al ve Fe ile modifiye edilmiş dizel yakıtın buharlaşma oranının arttığını ve alev sürdürülebilirliğini iyileştirdiğini bildirmişlerdir. Al ve Fe nanoparçacıklarına sahip dizel damlacığının, daha uzun alev sürdürülebilirliği sağlayacak şekilde uzun bir süre tutuştuğunu rapor etmişlerdir.



şekil 4: Modifiye edilmiş yakıtta nanopartiküllerin termal iletkenlik etkisinin şematik gösterimi ((Hatami ve ark., 2020; Kegl ve ark., 2021; Soudagar ve ark., 2018)'den modifiye edilerek çizilmiştir)

4. Nanopartikül Yakıt Katkı Maddelerin Dizel Motor Performansı zerine Etkileri

Dizel motorların performansları, büyük lde enjeksiyon basıncına, enjeksiyon zamanlamasına, enjeksiyon hızına, püskürtme penetrasyonuna, yakıt damlacıkların atomizasyonuna, ateşleme gecikmesine ve silindir içi basınca bağlıdır (Coniglio ve ark., 2013; Kegl ve ark., 2021; Musculus ve ark., 2002). Nanopartiküller ile modifiye edilmiş yakıtlar, yanma sürecinde önemli değişikliklere neden olurlar. Bu performans ltleri; nanopartiküllerin eklenmesi nedeniyle setan sayısı, kalorifik değer, viskozite, yoğunluk, parlama noktası gibi yakıtın fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirirler. Nanopartiküller, silindir içeresinde katalizör ve reaktan olarak görev yapmaları ile ateşleme gecikmesinin azaltılmasına neden olurlar ve yanma performanslarını önemli lde etkilerler. Örneğin, nanopartiküllerin eklenmesi, ateşleme gecikmesi ile setan sayısı arasında ters bir ilişki olduğundan, daha yüksek setan sayıları nedeniyle daha kısa ateşleme

gecikmeleriyle sonuçlanabilir (Westbrook, 2013). Bu bölümde, CI motorların performans kriterleri olarak; ateşleme gecikmesi, silindir içi basınç artışı ve maksimum silindir içi basıncı, fren termal verimliliği ve frene özgü yakıt tüketimi araştırılmış ve nanopartiküller ile modifiye edilmiş yakıtların bu performans kriterlerine etkileri incelenmiştir.

4.1. Ateşleme Gecikmesine Etkileri

Yanma odası içinde yakıt enjeksiyonunun başlaması ile yanmanın başlaması arasındaki süre tutuşma gecikmesi olarak bilinir ve basınç – krank açısı diyagramı ile bulunur (Atelge, 2022; Dorado ve ark., 2003). Ateşleme gecikmesi (*Ignition Delay* (ID)), motor verimini, dizel emisyonlarını ve motor çalışmasının düzgünlüğünü belirlemede önemli yanma özelliklerinden biri olarak kabul edilmektedir. Ateşleme gecikmesinin, yakıt damlacıklarının parçalanma hızı, buharlaşma hızı, püskürtme penetrasyonu ve yakıt-hava karışımı gibi fiziksel süreçlerden ve yakıtın özellikleri ve silindir içerisinde bir önceki çevrimden kalan artık gazların yanma reaksiyonuna katılması gibi kimyasal süreçlerden etkilendiği bildirilmiştir. Deneysel çalışmalarda, nano katkı maddeler ile modifiye edilmiş yakıtla çalışan motorda saf dizele kıyasla ateşleme gecikmesinde azalma olduğu ve böylece yanma verimliliğinde gelişme sağlandığı gözlemlenmiştir (Basha ve ark., 2012; Kannan ve ark., 2011).

Tyagi ve ark. (2008) bir ısıtıcı kullanarak, Al nanopartiküller ile modifiye edilmiş dizel yakıtın, normal dizel yakıtı göre daha kısa sürede ateşleme başlangıcının meydana geldiğini gözlemişlerdir. Kannan ve ark. (2011), biyodizel ile karıştırılan $FeCl_3$ nanopartiküllerinin, yakıtın daha iyi atomizasyonu ve uygun hava-yakıt karışımının bir sonucu olarak tutuşma gecikmesini kısalttığını ortaya koymuşlardır. Lenin ve ark. (2013) MnO ve CuO nanopartiküllerinin dizel yakıtla karıştırılmasının, yanma verimliliğinde artış sağlamaktan büyük ölçüde sorumlu olan ateşleme gecikmesinde önemli bir azalmaya neden olduğunu rapor etmişlerdir. Al nanopartiküller ile modifiye edilmiş n-dodekan (Jackson ve ark., 2008) ve etanol (Allen ve ark., 2011) kullanıldığında da benzer sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir. ID'deki azalmanın nedeni, sıvı damlacık içinde dağıtılan nanopartiküllerin radyasyon yoluyla emilmesi ve ek ısı nedeniyle buharlaşma hızının artmasıdır. Ayrıca, metal oksit nanopartiküller, yapılarındaki oksijeni katalizör etkinliği sırasında ortama vererek yakıt kaynaklı oksijen içeriği nedeniyle daha yüksek konsantrasyonlarda yanıcı karışımlar oluşmasına olanak sağlamışlardır.

4.2. Basınç Artışına ve Maksimum Silindir İçi Basıncına Etkileri

Dizel motorda yanma süreci, ilk tutuşma fazı, ana yanma fazı ve son yanma fazı olarak sınıflandırılır. Bu fenomenler, karmaşık mekanizmalardır

ve esas olarak yakıtta, yakıt enjeksiyon zamanlamasına, sıkıştırma oranına, motor yüküne, sıcaklığa ve basıncı artıran emmeye bağlıdır. Silindir basıncı, sıkıştırma strokunun sonunda ve genişleme strokunun ilk kısmı boyunca krank açısının bir fonksiyonudur. Maksimum basınç artış oranı, çeşitli motor bileşenleri tarafından direnilecek dinamik sınırları yansıtan önemli bir tasarım parametresidir. Silindir içi basınç, silindir kapağına yerleştirilen bir basınç sensörü ile veya enjektörlere monte edilmiş basınç sensörleriyle ölçülmektedir. Araştırma makalelerinde genelde krank mili açısının bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

Shaafi ve ark. (2014) dizel ve biyodizel karışımını Al nanopartiküller ile modifiye etmişler ve modifiye yakıtın, silindir içi basıncında iyileşme gözlemlendiğini vurgulamışlardır. Bu iyileşmenin nedenini, nanopartiküllerin yakıtın yüzey alanını arttırmasına ve biyodizelin yapısındaki zengin doğal oksijen içeriğine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Ek olarak, daha iyi hava ve yakıt karışımının, silindir içinde yakıtın hızlı yanmasına yol açtığını rapor etmişlerdir. El-Seesy ve ark. (2018a) dizel ve biyodizel karışımına Al_2O_3 katkı maddelerinin eklenmesi ile, yüksek motor yükünde ve hızında maksimum silindir içi basınçta iyileşme olduğunu bildirmişlerdir. Bu durumun, yüksek buharlaşma hızı ve daha kısa tutuşma gecikmesiyle sonuçlanan iyileşmiş hava-yakıt karışımının elde edilmesiyle olduğunu öne sürmüşlerdir. 20-30 ppm Al_2O_3 katkı ile modifiye edilmiş yakıtın maksimum silindir içi basıncının, dizel-biyodizel karışım yakıtına kıyasla %4,5 daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Chen ve ark. (2018) motor yarım ve tam yüklerinde CNT ile dizel yakıt karışımlarının deneysel çalışmasını yapmışlardır. Nanoparçacık-dizel yakıt karışımlarında, baz yakıtta göre silindir basıncında artış ve ateşleme gecikmesinde düşüş olduğunu gözlemlemişlerdir. Yazarlar, maksimum yanma basıncını, sıkıştırma basıncı ve termal iletkenlik ile arasında ters bir ilişki olduğuyla açıklamışlardır. 25 ppm CNT katkılı modifiye yakıt ile elde edilen en yüksek basınçların, sırasıyla yarım ve tam motor yükleri için 6,1 bar ve 7,2 bar olduğu bildirilmiştir.

4.3. Fren Termal Verimliliği Üzerindeki Etkileri

Motor tarafından üretilen gerçek güç ile motora aktarılan enerji arasındaki ilişki, fren termal verimliliği (*Brake Thermal Efficiency* (BTE)) olarak bilinir. Çeşitli yakıtların ve yakıt karışımlarının motor performansı üzerindeki etkileri BTE kullanılarak araştırılmaktadır. Dizel-biyodizel yakıt emülsiyonlarına nanopartiküllerin eklenmesi, daha iyi ısıtım ve ısı kütlesi taşıma özellikleri sayesinde hızlı ve kapsamlı yanma sürecini teşvik eder ve bu da yanma verimliliğinde önemli bir iyileşmeye yol açar. BTE, Denklem-2 kullanılarak hesaplanmaktadır ve yüzde olarak ifade edilmektedir. Fren gücü (*Brake Power* (BP)), BTE'nin hesaplanmasında kullanılır ve Denklem-1'e

göre hesaplanmaktadır (Atelge ve ark., 2022). Denklem-1’de n devir sayısını (dev/dak), T_e torku (N.m) ifade etmektedir. Denklem-2’de ise $\dot{m}_y$ yakıt tüketimini (kg/saat) ve LCV_y ise yakıtın alt ısı değerini (MJ/kg) ifade etmektedir. BP ve BTE;

$$BP = \frac{2 \times \pi \times n}{60} \times T_e \times 10^{-3} (kW) \quad (1)$$

$$BTE = \frac{BP \times 3600 \times 100}{\dot{m}_y \times LCV_y} (\%) \quad (2)$$

şeklinde hesaplanır.

Yakın zamanda yayınlanan bir raporda, dizel, biyodizel, su ve Al nanopartiküller ile oluşturulan yakıtlarda, su ve Al nanopartikül katkılarının BTE üzerine etkileri araştırılmış ve bu katkı biyodizellerin katkısız olanlara oranla BTE’de en yüksek %4,91’lik bir artış sağladığı belirtilmiştir. Bu artışın sebebini, geliştirilmiş yüzey alanına ve katalizör olarak yanma reaksiyonuna katılan nanopartiküllerin duyarlı yüzeylere sahip olmasıyla açıklanmıştır (Sadhik Basha and Anand, 2011) Başka bir çalışmada, dizel-biyodizel karışımına 25-50 ppm seviyesinde grafen nanoparçacıkların eklenmesi, fren termal verimliliğini %25 oranında artırmıştır (El-Seesy ve ark., 2018b). Bu çalışmayı destekler nitelikte diğer bir çalışmada ise grafen nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş biyodizel ve dizel karışımların modifiyesiz yakıtı göre BTE’de %9,14 oranında artış olduğu rapor edilmiştir (Paramashivaiah ve ark., 2018). Su-dizel emülsiyonu olarak hazırlanmış karışıma 150 ppm CNT eklenerek, CNT’nin yüksek yüzey alanı/hacim oranı sergilemesi ve yanmaya daha verimli katkı sağlaması nedeniyle, maksimum BTE %30,5 olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni, yanma sürecinde potansiyel bir katalizör görevi gören CNT’nin reaktif yüzeyleridir (Singh ve ark., 2015). Biyodizel karışımına 25 ppm gümüş nanopartiküllerin eklenmesi BTE’yi %51,44 arttırmıştır ve artışın sebebini, Ag’nin bir oksidatif katalizör olarak etkisinden kaynaklanmakta olduğu bildirilmiştir (Nireeksha ve ark., 2017). Dizel ve biyodizel yakıt karışımları ile Fe içerikli nanopartiküller kullanılarak, dizel motor performansının BTE açısından incelenmesini yapan çalışmalar da literatürde mevcuttur. Ferroakışkan emülsiyon yakıtları, yanma odasında hızlı alev yayılımı sağlar, bu da iyileştirilmiş bir ısı salımı modelleri ve tam yanma ile sonuçlanır. Yuvarajan ve ark. (2016), tüm motor yüklerinde, biyodizel ve Fe ile modifiye edilmiş biyodizelin termal verimlerinin, biyoyakıtlarda nem bulunması nedeniyle dizelden daha düşük olduğunu, dizeldeki sıfır nem içeriğine kıyasla biyoyakıtlardaki nemin %0,09 ila %0,12 arasında değiştiğini gözlemlemişlerdir. Biyoyakıtların yanması nedeniyle motorda daha yüksek nem içeriği olduğundan, dizel ile karşılaştırıldığında benzer gücü üretmek için gereken yakıtın daha fazla olduğu ve daha düşük verim elde edildiği belirtilmiştir. Fakat, Fe ile modifiye

edilmiş biyodizelin BTE'si normal biyodizel karışımına göre %2,27 artmıştır (Shafii ve ark., 2011).

4.4. Fren Özgü Yakıt Tüketimine Etkileri

Fren özgü yakıt tüketimi (*Brake Specific Fuel Consumption (BSFC)*), belirli bir çerçeveye göre motor tarafından harcanan yakıtın üretilen motor gücüne oranıdır. Motor, eşdeğer bir performans için daha fazla yakıt tükettiğinden, daha düşük bir BSFC değerine ulaşması beklenmektedir. BSFC genellikle yükteki artışla azalır, bu nedenle motor yükü ile karşılaştırma önemli bir parametredir. BSFC'yi etkileyen performans özellikleri viskozite, yoğunluk, hacimsel yakıt enjeksiyonu ve kalorifik değerdir (Qi ve ark., 2010). BSFC, Denklem-3'e göre hesaplanmaktadır (Atelge ve ark., 2022). Denklemde, $\dot{m}_y$ yakıt tüketimini (kg/saat) ve BP fren gücünü (kW) ifade etmektedir ve BSFC,

$$BSFC = \frac{\dot{m}_y}{BP} \times 3600 \text{ (g/kWh)} \quad (3)$$

şeklinde hesaplanır.

Kumar ve ark. (2017), biyodizele Fe içerikli nanopartiküller eklenmesinin saf biyodizel-dizel ile karşılaştırıldığında özgül yakıt tüketiminde bir azalmaya yol açtığını bildirmişlerdir. Fe nanopartiküllerinin dahil edilmesi, ateşleme gecikmesinin azalmasına neden olarak yakıtın tam bir şekilde yanmasını sağlamıştır. Ayrıca, eklenen nanopartiküller, ana yanma fazında yakıtın momentumunu ve yayılımını geliştirmiş ve yanma verimliliğini arttırmıştır. Dahası, su içeriği ve yakıtın daha yüksek viskozitesi nedeniyle enjeksiyon sırasında emülsiyon haline getirilmiş nemin bulut benzeri bir atomizasyonu desteklediği bildirilmiştir. Fe içerikli katkı maddesinin eklenmesi nedeniyle, saf %20 biyodizel ve %80 dizel yakıt karışımı ile karşılaştırıldığında, tam yük durumunda biyodizel-dizel için BSFC'de maksimum %11,1'lik bir azalma olduğu bildirilmiştir. Ganesh ve ark. (2011), biyodizel ile MgO ve Co₃O₄ nanoparçacıklarının BSFC üzerine etkisini araştırmışlar ve nanoparçacıkların yakıtta homojen dağılımları için bir yüzey aktif maddeyi kullanarak 100 ppm seviyesindeki nanoparçacıkları yakıtı karıştırmışlardır. Araştırmacılar, Co₃O₄ nanoparçacıklarının eklenmesiyle BSFC'nin tüm yük koşullarında azaldığını ve MgO nanoparçacıklarının eklenmesiyle enerji tüketiminin azaldığını ve termal verimliliği artırdığını ortaya koymuşlardır. Diğer bir araştırmada ise, biyodizel-dizel karışımlarına TiO₂ nanoparçacıklarının eklenmesi ile, tutuşma gecikme periyodunun azaldığı ve bu nedenle sade biyodizel-dizel karışım yakıtına göre BSFC değerlerinin düştüğü bildirilmiştir. Ek olarak, biyodizel karışımlarında egzoz gazının yeniden sirkülasyonu ve TiO₂ nano katkı maddelerinin toplu etkisinin, BSFC'yi arttırdığı rapor edilmiştir (Praveen ve ark., 2018).

Biyodizel emülsiyonlu Co_3O_4 ve TiO_2 nanoparçacık katkılı yakıtların katalitik oksidasyonundan dolayı, BSFC'de sırasıyla %4'lük ve %2'lik bir azalmaya neden olduğu bildirilmiştir. Nanopartiküller, tam yanmanın gerçekleşmesi için bir oksijen tamponu görevi görmüş ve bu nedenle, saf biyodizel ile karşılaştırıldığında yakıt tüketimini azalttığı rapor edilmiştir (Jeryraj Kumar ve ark., 2016).

5. Sonuçlar

Son yıllarda, elektrikli araçların, içten yanmalı motorlara sahip araçların yerini alacağına dair söylentiler geniş bir ilgi uyandırmıştır. Ancak, 2016 yılındaki istatistiklere göre, küresel olarak güneş ve rüzgâr enerjisinden üretilen elektrik enerjisinin, ulaşım sektörünün enerji ihtiyacının sadece 12 günlük enerjisini karşılayabileceğini göstermiştir. Bu da yakın zamanda elektrikli araçların içten yanmalı motorların yerini almasının, elektrik enerjisindeki arz-talep dengesini bozacağından mümkün olmayacağının bir göstergesidir. Bunun için bu bölümde, içten yanmalı motorlarda en çok kullanılan dizel yakıtının dezavantajlarını ortadan kaldırılması ve performanslarının artırılması için katkı malzemesi olarak nanopartiküllerin kullanılması üzerinde durulmuştur. Bahsi geçen nanopartiküller ile modifiye edilmiş yakıtların nasıl hazırlanacağından ve bu yakıtların stabilitesini artırmak için kullanılan yüzey aktif malzemelerden bahsedilmiştir.

Nanopartikül katkı maddelerinin, yanma sürecini etkileyen mekanizmaları ve teorileri incelenmiştir. Bu mekanizmalar; ikincil yakıt atomizasyonu ve mikro patlama, katalitik etkileşim, reaktivite katılımı ve termal iletkenlik olarak sınıflandırılmış ve bu mekanizmalarının temelini anlaşılmaları için detaylı olarak irdelenmiştir. Daha sonrasında, bu yakıtların CI motorların performans etkileri araştırılmış ve literatürdeki rapor edilen sonuçlar ile ortaya konmuştur. Performans kriterleri olarak; ateşleme gecikmesi, maksimum silindir içi basıncı, fren termal verimliliği ve frene özgü yakıt tüketimi olarak alt başlıklar şeklinde etraflıca incelenmiştir.

Sonuç olarak, nano katkı maddeleri, dizel motor performansını artırma üzerinde olumlu etkilere sahiptirler. Bu nanoparçacıkların yakıtta eklenmesi, ateşleme gecikme süresinin azalmasına, kalorifik değeri ve oksidasyon oranlarını artırmasına, böylece tam ve daha temiz bir yanmanın meydana gelmesine neden olduğu açıktır. Ancak literatürde, maliyet fizibilitesi, sıvı yakıtlarda çözünürlük, heterojen yanma kinetiği, kararsız nanoparçacıkların oluşumu ve yakıt süspansiyonu ile ilgili çalışmalarda yeterli bilginin bulunmadığı fark edilmiştir.

6. Referanslar

- Aalam, C. S., and Saravanan, C. (2017). Effects of nano metal oxide blended Mahua biodiesel on CRDI diesel engine. *Ain Shams Engineering Journal*, 8(4), 689-696.
- Ahmed, A., Shah, A. N., Azam, A., Uddin, G. M., Ali, M. S., Hassan, S., et al. (2020). Environment-friendly novel fuel additives: Investigation of the effects of graphite nanoparticles on performance and regulated gaseous emissions of CI engine. *Energy Conversion and Management*, 211, 112748.
- Allen, C., Mittal, G., Sung, C.-J., Toulson, E., and Lee, T. (2011). An aerosol rapid compression machine for studying energetic-nanoparticle-enhanced combustion of liquid fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2), 3367-3374.
- Aneggi, E., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., and Trovarelli, A. (2006). Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO₂ and CeO₂-ZrO₂. *Catalysis Today*, 114(1), 40-47.
- Angayarkanni, S. A., and Philip, J. (2015). Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments. *Advances in Colloid and Interface Science*, 225, 146-176.
- Atelge, M. R. (2022). Investigation of a ternary blend of diesel/ethanol/n-butanol with binary nano additives on combustion and emission: A modeling and optimization approach with artificial neural networks. *Fuel Processing Technology*, 229, 107155.
- Atelge, M. R., Arslan, E., Krisa, D., Al-Samaraae, R. R., Abut, S., Ünal, S., et al. (2022). Comparative investigation of multi-walled carbon nanotube modified diesel fuel and biogas in dual fuel mode on combustion, performance, and emission characteristics. *Fuel*, 313, 123008.
- Balaji, G., and Cheralathan, M. (2014). Experimental investigation to reduce emissions of CI (compression ignition) engine fuelled with methyl ester of cottonseed oil using antioxidant. *International Journal of Ambient Energy*, 35(1), 13-19.
- Basha, J. S. (2018). Impact of Carbon Nanotubes and Di-Ethyl Ether as additives with biodiesel emulsion fuels in a diesel engine—An experimental investigation. *Journal of the Energy Institute*, 91(2), 289-303.

- Basha, J. S., and Anand, R. (2010). Applications of nanoparticle/nanofluid in compression ignition engines—a case study. *International journal of applied engineering and research*, 5, 697-708.
- Basha, J. S., and Anand, R. B. (2011). An Experimental Study in a CI Engine Using Nanoadditive Blended Water–Diesel Emulsion Fuel. *International Journal of Green Energy*, 8(3), 332-348.
- Basha, S. A., and Raja Gopal, K. (2012). A review of the effects of catalyst and additive on biodiesel production, performance, combustion and emission characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 711-717.
- Bazooyar, B., Hosseini, S. Y., Moradi Ghojeh Begloo, S., Shariati, A., Hashemabadi, S. H., and Shaahmadi, F. (2018). Mixed modified Fe₂O₃-WO₃ as new fuel borne catalyst (FBC) for biodiesel fuel. *Energy*, 149, 438-453.
- Bet-Moushoul, E., Farhadi, K., Mansourpanah, Y., Nikbakht, A. M., Molaei, R., and Forough, M. (2016). Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production. *Fuel*, 164, 119-127.
- Chang, H., and Kao, M.-J. (2007). An innovative nanofluid manufacturing system. *Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers*, 28(2), 187-194.
- Chen, A. F., Akmal Adzmi, M., Adam, A., Othman, M. F., Kamaruzzaman, M. K., and Mrwan, A. G. (2018). Combustion characteristics, engine performances and emissions of a diesel engine using nanoparticle-diesel fuel blends with aluminium oxide, carbon nanotubes and silicon oxide. *Energy Conversion and Management*, 171, 461-477.
- Chen, L., and Xie, H. (2010). Surfactant-free nanofluids containing double- and single-walled carbon nanotubes functionalized by a wet-mechanochemical reaction. *Thermochimica Acta*, 497(1), 67-71.
- Coniglio, L., Bennadji, H., Glaude, P. A., Herbinet, O., and Billaud, F. (2013). Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling – Advances and future refinements. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(4), 340-382.
- Das, S. K., Choi, S. U., Yu, W., and Pradeep, T. (2007). *Nanofluids: science and technology*: John Wiley & Sons.

- Dhana Raju, V., Kishore, P. S., Nanthagopal, K., and B.Ashok. (2018). An experimental study on the effect of nanoparticles with novel tamarind seed methyl ester for diesel engine applications. *Energy Conversion and Management*, 164, 655-666.
- Dorado, M. P., Ballesteros, E., Arnal, J. M., Gómez, J., and López, F. J. (2003). Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil☆. *Fuel*, 82(11), 1311-1315.
- EEA. (2018). *Progress of EU transport sector towards its environment and climate objectives*.
- El-Seesy, A. I., Attia, A. M. A., and El-Batsh, H. M. (2018a). The effect of Aluminum oxide nanoparticles addition with Jojoba methyl ester-diesel fuel blend on a diesel engine performance, combustion and emission characteristics. *Fuel*, 224, 147-166.
- El-Seesy, A. I., Hassan, H., and Ookawara, S. (2018b). Effects of graphene nanoplatelet addition to jatropha Biodiesel–Diesel mixture on the performance and emission characteristics of a diesel engine. *Energy*, 147, 1129-1152.
- Gan, Y., Lim, Y. S., and Qiao, L. (2012). Combustion of nanofluid fuels with the addition of boron and iron particles at dilute and dense concentrations. *Combustion and Flame*, 159(4), 1732-1740.
- Ganesh, D., and Gowrishankar, G. (2011, 16-18 Sept. 2011). *Effect of nano-fuel additive on emission reduction in a biodiesel fuelled CI engine*. Paper presented at the 2011 International Conference on Electrical and Control Engineering.
- Guo, L., Song, W., Xie, C., Zhang, X., and Hu, M. (2007). Characterization and thermal properties of carbon-coated aluminum nanopowders prepared by laser-induction complex heating in methane. *Materials Letters*, 61(14), 3211-3214.
- Hao, W., Niu, L., Gou, R., and Zhang, C. (2019). Influence of Al and Al₂O₃ Nanoparticles on the Thermal Decay of 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazine (RDX): Reactive Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(22), 14067-14080.
- Hatami, M., Hasanpour, M., and Jing, D. (2020). Recent developments of nanoparticles additives to the consumables liquids in internal combustion engines: Part I: Nano-fuels. *Journal of Molecular Liquids*, 318, 114250.

- Heywood, J., MacKenzie, D., Akerlind, I. B., Bastani, P., Berry, I., Bhatt, K., et al. (2015). On the road toward 2050: Potential for substantial reductions in light-duty vehicle energy use and greenhouse gas emissions. *Massachusetts Institute of Technology*.
- Huang, W., Moon, S., Gao, Y., Wang, J., Ozawa, D., and Matsumoto, A. (2019). Hole number effect on spray dynamics of multi-hole diesel nozzles: An observation from three-to nine-hole nozzles. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 102, 387-396.
- Hwang, K. S., Jang, S. P., and Choi, S. U. S. (2009). Flow and convective heat transfer characteristics of water-based Al₂O₃ nanofluids in fully developed laminar flow regime. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(1), 193-199.
- Hwang, Y., Park, H. S., Lee, J. K., and Jung, W. H. (2006). Thermal conductivity and lubrication characteristics of nanofluids. *Current Applied Physics*, 6, e67-e71.
- IEA. (2021). *World Energy Outlook 2021* (<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>) Paris: IEA.
- İlhak, M. İ., Akansu, S. O., Kahraman, N., and Ünal, S. (2018). Experimental study on an SI engine fuelled by gasoline/acetylene mixtures. *Energy*, 151, 707-714.
- Jackson, D., Davidson, D., and Hanson, R. (2008). *Application of an aerosol shock tube for the kinetic studies of n-dodecane/nano-aluminum slurries*. Paper presented at the 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE joint propulsion conference & exhibit.
- Jeryraj Kumar, L., Anbarasu, G., and Elangovan, T. (2016). Effects on nano additives on performance and emission characteristics of calophyllum inophyllum biodiesel. *International Journal of ChemTech Research*, 9(4), 210-219.
- Kannan, G. R., Karvembu, R., and Anand, R. (2011). Effect of metal based additive on performance emission and combustion characteristics of diesel engine fuelled with biodiesel. *Applied Energy*, 88(11), 3694-3703.
- Karthickeyan, V. (2019). Effect of combustion chamber bowl geometry modification on engine performance, combustion and emission characteristics of biodiesel fuelled diesel engine with its energy and exergy analysis. *Energy*, 176, 830-852.

- Kegl, T., Koşak, A., Lobnik, A., Novak, Z., Kralj, A. K., and Ban, I. (2020). Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 386, 121632.
- Kegl, T., Kovač Kralj, A., Kegl, B., and Kegl, M. (2021). Nanomaterials as fuel additives in diesel engines: A review of current state, opportunities, and challenges. *Progress in Energy and Combustion Science*, 83, 100897.
- Keskin, A., Gürü, M., and Altıparmak, D. (2007). Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions. *Fuel*, 86(7), 1139-1143.
- Khond, V. W., and Kriplani, V. M. (2016). Effect of nanofluid additives on performances and emissions of emulsified diesel and biodiesel fueled stationary CI engine: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 1338-1348.
- Kumar, S., Dinesha, P., and Bran, I. (2017). Influence of nanoparticles on the performance and emission characteristics of a biodiesel fuelled engine: An experimental analysis. *Energy*, 140, 98-105.
- Kumar Sharma, P., Sharma, D., Lal Soni, S., Jhalani, A., Singh, D., and Sharma, S. (2020). Energy, exergy, and emission analysis of a hydroxyl fueled compression ignition engine under dual fuel mode. *Fuel*, 265, 116923.
- Lakshmanan, T., and Nagarajan, G. (2010). Experimental investigation of timed manifold injection of acetylene in direct injection diesel engine in dual fuel mode. *Energy*, 35(8), 3172-3178.
- Lee, J.-H., Hwang, K. S., Jang, S. P., Lee, B. H., Kim, J. H., Choi, S. U. S., et al. (2008). Effective viscosities and thermal conductivities of aqueous nanofluids containing low volume concentrations of Al₂O₃ nanoparticles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(11), 2651-2656.
- Lee, S., Choi, S. U. S., Li, S., and Eastman, J. A. (1999). Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles. *Journal of Heat Transfer*, 121(2), 280-289.
- Lenin, M. A., Swaminathan, M. R., and Kumaresan, G. (2013). Performance and emission characteristics of a DI diesel engine with a nanofuel additive. *Fuel*, 109, 362-365.

- Lešnik, L., Kegl, B., Torres-Jiménez, E., and Cruz-Peragón, F. (2020). Why we should invest further in the development of internal combustion engines for road applications. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles*, 75, 56.
- Li, Y., Zhou, J. e., Tung, S., Schneider, E., and Xi, S. (2009). A review on development of nanofluid preparation and characterization. *Powder Technology*, 196(2), 89-101.
- Lo, C.-H., Tsung, T.-T., Chen, L.-C., Su, C.-H., and Lin, H.-M. (2005). Fabrication of copper oxide nanofluid using submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS). *Journal of Nanoparticle Research*, 7(2), 313-320.
- Maaz, K., Karim, S., Mashiatullah, A., Liu, J., Hou, M. D., Sun, Y. M., et al. (2009). Structural analysis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. *Physica B: Condensed Matter*, 404(21), 3947-3951.
- Manigandan, S., Sarweswaran, R., Booma Devi, P., Sohret, Y., Kondratiev, A., Venkatesh, S., et al. (2020). Comparative study of nanoadditives TiO₂, CNT, Al₂O₃, CuO and CeO₂ on reduction of diesel engine emission operating on hydrogen fuel blends. *Fuel*, 262, 116336.
- Mehta, R. N., Chakraborty, M., and Parikh, P. A. (2014). Nanofuels: Combustion, engine performance and emissions. *Fuel*, 120, 91-97.
- Mei, D., Li, X., Wu, Q., and Sun, P. (2016). Role of cerium oxide nanoparticles as diesel additives in combustion efficiency improvements and emission reduction. *Journal of Energy Engineering*, 142(4), 04015050.
- Mohankumar, S., and Senthilkumar, P. (2017). Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1227-1238.
- Mujtaba, M. A., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Gul, M., Soudagar, M. E. M., Ong, H. C., et al. (2020). Comparative study of nanoparticles and alcoholic fuel additives-biodiesel-diesel blend for performance and emission improvements. *Fuel*, 279, 118434.
- Muralidharan, K., Vasudevan, D., and Sheeba, K. N. (2011). Performance, emission and combustion characteristics of biodiesel fuelled variable compression ratio engine. *Energy*, 36(8), 5385-5393.
- Musculus, M. P., Dec, J. E., and Tree, D. R. (2002). Effects of fuel parameters and diffusion flame lift-off on soot formation in a heavy-duty DI diesel engine. *SAE Transactions*, 1467-1489.

- Nagasawa, S., Yudasaka, M., Hirahara, K., Ichihashi, T., and Iijima, S. (2000). Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 328(4), 374-380.
- Nanthagopal, K., Kishna, R. S., Atabani, A. E., Al-Muhtaseb, A. a. H., Kumar, G., and Ashok, B. (2020). A compressive review on the effects of alcohols and nanoparticles as an oxygenated enhancer in compression ignition engine. *Energy Conversion and Management*, 203(August 2019), 112244-112244.
- Nireeksha, K., Sanjana, S., Jathhan, S. S., Nayak, S., Santhosh, G., and Rao, C. V. (2017). Ecofriendly synthesis of silver nanoparticles using oil seed cake and its application in biodiesel for performance evaluation of 4 stroke diesel engine. *Energy Power*, 7(3), 75-80.
- OICA. (2019). Production Statistics. International Organization of Motor Vehicle Manufacturers. Retrieved 15th November 2021, from <https://www.oica.net/production-statistics/>
- Olofin, S. O., Oloko, T. F., Isah, K. O., and Ogbonna, A. E. (2020). Crude oil price–shale oil production nexus: a predictability analysis. *International Journal of Energy Sector Management*, 14(4), 729-744.
- Paramashivaiah, B. M., Banapurmath, N. R., Rajashekhar, C. R., and Khandal, S. V. (2018). Studies on Effect of Graphene Nanoparticles Addition in Different Levels with Simarouba Biodiesel and Diesel Blends on Performance, Combustion and Emission Characteristics of CI Engine. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(9), 4793-4801.
- Prabu, A. (2018). Engine Characteristic Studies by Application of Antioxidants and Nanoparticles as Additives in Biodiesel Diesel Blends. *Journal of Energy Resources Technology*, 140(8).
- Praveen, A., Lakshmi Narayana Rao, G., and Balakrishna, B. (2018). Performance and emission characteristics of a diesel engine using Calophyllum Inophyllum biodiesel blends with TiO₂ nanoadditives and EGR. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 731-738.
- Qi, D. H., Chen, H., Geng, L. M., and Bian, Y. Z. (2010). Experimental studies on the combustion characteristics and performance of a direct injection engine fueled with biodiesel/diesel blends. *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2985-2992.
- Ramesha, D. K., Bangari, A. S., Rathod, C. P., and Samartha, C. R. (2015). Experimental investigation of biogas-biodiesel dual fuel combustion in a diesel engine. *Journal of Middle European Construction and Design of Cars*, 13(1), 12-20.

- Ribeiro, N. M., Pinto, A. C., Quintella, C. M., da Rocha, G. O., Teixeira, L. S. G., Guarieiro, L. L. N., et al. (2007). The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review. *Energy & Fuels*, 21(4), 2433-2445.
- Sabourin, J. L., Dabbs, D. M., Yetter, R. A., Dryer, F. L., and Aksay, I. A. (2009). Functionalized Graphene Sheet Colloids for Enhanced Fuel/Propellant Combustion. *ACS Nano*, 3(12), 3945-3954.
- Sadhik Basha, J., and Anand, R. (2011). Role of nanoadditive blended biodiesel emulsion fuel on the working characteristics of a diesel engine. *Journal of Renewable and Sustainable energy*, 3(2), 023106.
- Sadhik Basha, J., and Anand, R. B. (2014). Performance, emission and combustion characteristics of a diesel engine using Carbon Nanotubes blended Jatropha Methyl Ester Emulsions. *Alexandria Engineering Journal*, 53(2), 259-273.
- Safgönül, B., Ergeneman, M., Arslan, H. E., and Soruşbay, C. (2013). *İçten yanmalı motorlar*: Birsen Yayınevi.
- Sarıkoç, S., Ünalın, S., and Örs, İ. (2019). Experimental Study of Hydrogen Addition on Waste Cooking Oil Biodiesel-Diesel-Butanol Fuel Blends in a DI Diesel Engine. *BioEnergy Research*, 12(2), 443-456.
- Saxena, V., Kumar, N., and Saxena, V. K. (2017). A comprehensive review on combustion and stability aspects of metal nanoparticles and its additive effect on diesel and biodiesel fuelled C.I. engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 563-588.
- Shaafi, T., Sairam, K., Gopinath, A., Kumaresan, G., and Velraj, R. (2015a). Effect of dispersion of various nanoadditives on the performance and emission characteristics of a CI engine fuelled with diesel, biodiesel and blends—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 563-573.
- Shaafi, T., and Velraj, R. (2015b). Influence of alumina nanoparticles, ethanol and isopropanol blend as additive with diesel–soybean biodiesel blend fuel: Combustion, engine performance and emissions. *Renewable Energy*, 80, 655-663.
- Shafii, M. B., Daneshvar, F., Jahani, N., and Mobini, K. (2011). Effect of Ferrofluid on the Performance and Emission Patterns of a Four-Stroke Diesel Engine. *Advances in Mechanical Engineering*, 3, 529049.

- Sharma, S. K., Das, R. K., and Sharma, A. (2016). Improvement in the performance and emission characteristics of diesel engine fueled with jatropha methyl ester and tyre pyrolysis oil by addition of nano additives. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 38(7), 1907-1920.
- Sim, H. S., Yetter, R. A., Connell, T. L., Dabbs, D. M., and Aksay, I. A. (2020). Multifunctional Graphene-Based Additives for Enhanced Combustion of Cracked Hydrocarbon Fuels under Supercritical Conditions. *Combustion Science and Technology*, 192(7), 1420-1435.
- Singh, N., and Bharj, R. (2015). Effect of CNT-emulsified fuel on performance emission and combustion characteristics of four stroke diesel engine. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 5(1), 477-485.
- Solero, G. (2012). Experimental analysis of the influence of inert nano-additives upon combustion of diesel sprays. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(4), 129-133.
- Soudagar, M. E. M., Nik-Ghazali, N.-N., Abul Kalam, M., Badruddin, I. A., Banapurmath, N. R., and Akram, N. (2018). The effect of nano-additives in diesel-biodiesel fuel blends: A comprehensive review on stability, engine performance and emission characteristics. *Energy Conversion and Management*, 178, 146-177.
- Statistics-Eurostat, E. (2020). Energy, Transport and Environment Statistics 2020 Edition: Publications Office of the European Union Luxembourg.
- Sundaram, D., Yang, V., and Yetter, R. A. (2017). Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, 293-365.
- Tajudeen, S., and Velraj, R. (2014). Nanoadditives: enhancement of combustion and performance characteristics of a CI diesel engine. *International Journal of Applied Environmental Sciences*, 9(4), 1727-1741.
- Tyagi, H., Phelan, P. E., Prasher, R., Peck, R., Lee, T., Pacheco, J. R., et al. (2008). Increased Hot-Plate Ignition Probability for Nanoparticle-Laden Diesel Fuel. *Nano Letters*, 8(5), 1410-1416.
- Vadivel, M., Babu, R. R., Arivanandhan, M., Ramamurthi, K., and Hayakawa, Y. (2015). Role of SDS surfactant concentrations on the structural, morphological, dielectric and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. [10.1039/C5RA01162K]. *RSC Advances*, 5(34), 27060-27068.

- Venu, H., Raju, V. D., and Subramani, L. (2019). Combined effect of influence of nano additives, combustion chamber geometry and injection timing in a DI diesel engine fuelled with ternary (diesel-biodiesel-ethanol) blends. *Energy*, 174, 386-406.
- Wang, L., Lowrie, J., Ngaile, G., and Fang, T. (2019). High injection pressure diesel sprays from a piezoelectric fuel injector. *Applied Thermal Engineering*, 152, 807-824.
- Wang, X., Zhang, J., Ma, Y., Wang, G., Han, J., Dai, M., et al. (2020). A comprehensive review on the properties of nanofluid fuel and its additive effects to compression ignition engines. *Applied Surface Science*, 504, 144581.
- Westbrook, C. K. (2013). Biofuels Combustion. *Annual Review of Physical Chemistry*, 64(1), 201-219.
- Wu, Q., Xie, X., Wang, Y., and Roskilly, T. (2018). Effect of carbon coated aluminum nanoparticles as additive to biodiesel-diesel blends on performance and emission characteristics of diesel engine. *Applied Energy*, 221, 597-604.
- Yaqoob, H., Teoh, Y. H., Sher, F., Jamil, M. A., Ali, M., Ağbulut, Ü., et al. (2022). Energy, exergy, sustainability and economic analysis of waste tire pyrolysis oil blends with different nanoparticle additives in spark ignition engine.
- Yetter, R. A., Risha, G. A., and Son, S. F. (2009). Metal particle combustion and nanotechnology. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2), 1819-1838.
- Yu, W., Xie, H., Wang, X., and Wang, X. (2011). Significant thermal conductivity enhancement for nanofluids containing graphene nanosheets. *Physics Letters A*, 375(10), 1323-1328.
- Yuvarajan, D., and Ramanan, M. V. (2016). Effect of Magnetite Ferrofluid on the Performance and Emissions Characteristics of Diesel Engine Using Methyl Esters of Mustard Oil. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41(5), 2023-2030.
- Zhang, Z., Lu, Y., Wang, Y., Yu, X., Smallbone, A., Dong, C., et al. (2019). Comparative study of using multi-wall carbon nanotube and two different sizes of cerium oxide nanopowders as fuel additives under various diesel engine conditions. *Fuel*, 256, 115904.

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 8



**Mikroenkapsülasyon Ve Nanoenkapsülasyon Tekniklerinin
Süt Teknolojisinde Kullanımı
(Ece Büyükgümüş, Merve Özcan, Selda Bulca)**

Mikroenkapsülasyon ve Nanoenkapsülasyon Tekniklerinin Süt Teknolojisinde Kullanımı

Ece Büyükgümüş¹, Merve Özcan², Selda Bulca³

^{1,2,3} *Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Bölümü*

¹E-mail: ecebuyukgumus@hotmail.com

²E-mail: mervozcan@gmail.com, ³Email: sbulca@adu.edu.tr

1. Giriş

Enkapsülasyon teknikleri, gıdaların bileşenlerinin çeşitli etkenlerden korunması, bu bileşenlerin stabilize edilmesi, gerektiğinde yavaş veya kontrollü salınımını, kolay taşınması, depolanması sağlamak amacıyla çeşitli alanların yanı sıra gıda uygulamalarında da kullanılan nispeten yeni bir teknoloji olarak bilinmektedir. Kullanılan bu teknikler, çoğunlukla tükettiğimiz gıdaların besin değerine katkı sağlamak, gıdaların sindirilebilirliğini kolaylaştırmak, (istenmeyen/ arzu edilen) tat-kokuyu maskelemek, dayanım süresini etkileyerek raf ömrünü artırmak gibi birçok farklı amaç için uygulanabilmekte olup pratikte oldukça fazla yarar sağlamaktadır (Gökmen ve ark., 2012). Enkapsülasyon uygulamaları; bir maddenin veya karışımın (bunlar maddenin üç formu halinde bulunabilen gıda bileşenleri, hücreler, enzimler, aroma maddeleri vb. içerecek şekilde olabilir) kaplama materyali olarak geçen başka bir madde veya sistem ile kaplanarak hapsedilmesi, paketlenmesi olarak tanımlanmaktadır (Madene ve ark., 2006; Gökmen ve ark., 2012). Son birkaç yıldan beri, kapsülleme teknolojileri hakkında, özellikle de kapsülleme için kullanılan temel matrisler (karragenan, ligno-selülozik malzeme ve yenilebilir kaplamalar vs.), elektrospinning gibi yeni kapsülleme yöntemleri ve çeşitli alanlarda uygulamaları hakkında bilgilendirmeleri içeren literatür incelemeleri yayınlanmış olup bu tekniklerin geniş bir uygulama alanına sahip olmasından dolayı konuya olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Başta gıda endüstrisinin (özellikle gıda katkı maddelerinin yoğun olarak kullanıldığı gıdalar) yanı sıra ziraat, ilaç, eczacılık, kimya, yem, veterinerlik, tıp, biyoteknoloji gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Kınık ve ark., 2003; Poncelet, 2006; Chen ve ark., 2021).

Gıda alanında genel olarak başta katkı maddeleri olmak üzere aroma bileşenleri, antimikrobiyal bileşenler, vitaminler ve mineraller, esansiyel yağlar, mikroorganizmalar, enzimler ve fenolik bileşikler gibi biyoaktif

bileşenler enkapsüle edilmektedir(Goula ve Adamopoulos, 2012). Kapsüllenen madde biyoaktif bileşen veya karışım, “çekirdek”, “dolgu faz” veya “iç faz” olarak, dış kısımda yer alan kaplama materyali ise “kabuk”, “duvar” ‘kaplama”, “duvar materyali”veya“membran” gibi birçok farklı şekilde isimlendirilebilmektedir. Kapsüllemenin boyutuna göre nanoenkapsülasyon, mikroenkapsülasyon ve makroenkapsülasyon gibi bir sınıflandırma yapmak mümkündür, buna göre kullanılan kapsül büyüklükleri nanokapsül (<0,2 µm), mikrokapsül (0,2-5,000 µm) ve makrokapsül (>5,000 µm) boyutunda değişmektedir(Gharsallaoui ve ark., 2007; Santos ve Meireles, 2010).

1.1. Enkapsülasyon Tekniğinin Tarihi Gelişimi ve Önemi

Enkapsülasyon teknolojisi biyoteknolojiyi ilgilendiren ve gıda sanayinde de sıklıkla kullanılan bir teknolojidir ve 1954 yılında ilk kez ticari olarak kullanılmıştır. Bu teknolojinin yaklaşık 60 milyon yıl önce ortaya çıktığı belirtilmekle birlikte öncelikle ilaç sektöründe ilgi çekmeye başlamıştır. Enkapsülasyon tekniği bu alanlara ek olarak veterinerlik, kozmetik ve baskı gibi diğer teknolojik alanlarda da gelişimini sürdürmüştür. Önemli bir teknolojik alan olan ilaç sanayinde kullanımı son derece önemli olmakla birlikte birçok faydalar da sağlamakta olup bunlardan bazıları şu şekilde özetlenebilmektedir: Aroma maddelerinin baskılanması, toksik bileşenlerin güvenilir bir şekilde elde edilmesi, kullanımı ve ilaç üretimi için ilave edilen bileşenlerin vücutta uygun ve kontrollü bir şekilde dağılımıdır. Enkapsülasyon teknolojisiyle biyoaktif bileşenler de dahil olmak üzere elde edilen ürünler olumsuz çevre koşullarından (nem, sıcaklık, oksijen ve serbest radikaller) korunabilmekte ve bu şekilde ürünlerin raf ömrü uzatılmaktadır. Ayrıca ilaç sanayisinde olduğu gibi ilaç etken maddelerinin vücutta kontrollü bir şekilde salımı gerçekleştirilmektedir. Böylece kapsül içinde bulunan bileşen istenilen yerde ve istenilen zamanda açığa çıkabilmektedir(Nedovic ve ark., 2011; Coşkun, 2021).

1.2. Enkapsülasyon Uygulamaları

Gıda sanayinde kaplanacak materyalin istenilen özellikleri sağlayabilmesi için enkapsülasyon tekniğinin seçimi oldukça önemlidir. Bu yöntem ile öncelikle ne istenildiği net olarak belirlenmeli ve daha sonra uygulanacak olan enkapsülasyon tekniğinin bu özelliği sağlayıp sağlamayacağı etraflıca araştırılmalıdır. Genel olarak gıda bileşenlerine uygulanan enkapsülasyon tekniklerinin amaçları şekil 1’de gösterilmektedir.



Şekil 1. Gıda bileşenlerinin kapsüllenmesinin amaçları(Gomez ve ark., 2018).

Şekil 1’de de görüldüğü gibi bu önemli avantajlar etken maddenin olumsuz çevre koşullarından minimum etkilenmesi, hedeflenen bölgeye kontrollü salınımı, kapsüle edilen bileşenlerin uçuculuğunun önlenmesi ve kaplanan materyalin diğer bileşenlerle reaksiyona girmesinin engellenmesi olarak özetlenebilmektedir (Varhan ve Koç, 2018).

1.3. Gıda Teknolojisinde Sık Kullanılan Enkapsülasyon Teknikleri

Enkapsülasyon tekniklerinin uygulanmasında yaygın olarak bazı teknikler mevcuttur ve herhangi bir gıda bileşenini enkapsüle etmek amacıyla geliştirilmiş birçok teknik bulunmaktadır. Bu tekniklerden hangisinin kullanılacağına; uygulanmak istenen prosese bağlı olarak, çekirdekte bulunan aktif maddenin yapısına, mikro veya nanokapsül elde etmek amacıyla uygulanmasına, elde edilmek istenen son parçacığın boyutuna, çekirdek ve çekirdeği kaplayacak olan duvar materyalinin fiziksel-kimyasal özelliklerine, arzu edilen salınım mekanizmasına, ne kadar üretileceğine ve maliyeti gibi kriterler göz önünde bulundurularak karar verilmektedir(Atak ve ark., 2017).

Kapsüllenmek istenilen maddeler genel olarak sıvı formda bulunurlar, bu nedenle yöntemlerin prensibi kurutma işlemine dayanmaktadır. Püskürterek kurutma, püskürterek dondurma, akışkan yatakta kaplama, santrifüjle suyun uzaklaştırılması, koaservasyon, kokristalizasyon yöntemleri gibi farklı teknikler, yaygın uygulanan teknikler arasında sıralanabilmektedir(Madene ve ark., 2006; Peker ve Arslan, 2011; Açı ve ark., 2014).

Püskürterek Kurutma: Su aktivitesinin azaltılmasına dayalı bir yöntemdir. Böylece mikrobiyel gelişim en aza indirilir ve kaliteli ürün elde

edilmektedir. Ek olarak depolama veya taşıma esnasında maliyet azaltılmış olmaktadır(Boza ve ark., 2004). Bu yöntem sayesinde son üründe spesifik özellikler korunabilmektedir. Süt sanayiinde daha çok süt tozu üretiminde kullanımı mevcuttur(Gökmen ve ark., 2012). Dezavantajları ise şu şekildedir: Partikül boyutlarının kontrolü zor olabilir, bileşenlerin hassasiyeti farklı olduğundan bileşenlerde farklı şekilde bozulmalar meydana gelebilir(Suganya ve Anuradha., 2017).

Dondurarak Kurutma: Diğer adı liyofilizasyon olarak da geçmektedir. Temel prensibi gıdalarda bulunan suyun süblimasyonu şeklindedir. Uygulanan sıcaklık $-80^{\circ}\text{C}/-40^{\circ}\text{C}$ 'dir. Basit bir teknik olmakla birlikte maliyeti oldukça yüksektir. Bu teknikte daha çok peyniraltı suyu proteini, jelatin, pullulan gibi polimerler kullanılmaktadır(Çinkır ve ark., 2019).

Ekstrüzyon Yöntemi: Maliyeti düşük ve formülasyonu basit olduğu için son derece yüksek kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Temel olarak hidrokolloit içeren çözeltinin katılaştırılması esasına dayanmaktadır. Uygulanan sıcaklık derecesi oldukça düşüktür. Oksidasyona karşı son derece koruyucu bir özelliğe sahiptir. Böylelikle gıda bileşenlerinin kaybolması minimuma inmekte ve raf ömrü korunmaktadır. Dezavantajı ise kapsül oluşum hızının düşük olmasıdır (Geniş ve Tuncer., 2019).

Emülsifikasyon Yöntemi: Bu yöntemde çekirdek materyali kaplama materyalinin bulunduğu organik çözücüde çözündürülüp, ardından emülsiyon stabilizörü içeren su ya da yağ çözeltisinde emülsifiye edilmektedir. Kaplama materyali olarak daha çok hidrokolloitler, karragenanlar kullanılmaktadır (Gökbulut ve Öztürk, 2018).

Sprey Soğutma Yöntemi: Nispeten ucuz bir teknoloji olan spray soğutma yöntemi, iki adımda gerçekleşir. İlk adım biyoaktif bileşiğin çoğunlukla lipoaktif bir bileşiğin kapsülleyici materyale ilave edilmesinden oluşur. Bunu takiben ikinci aşamada eriyen malzeme atomize edilir ve soğutularak $20-200\ \mu\text{m}$ boyut aralığında enkapsüle partiküller oluşur(Okuro ve ark., 2013). Kaplama materyallerinde yağlar kullanıldığından suda çözünmezler. Depolama veya taşınma sırasında içerisinde bulunan çekirdeğin dışarı çıkması gibi bazı dezavantajlara sahiptir(Poshadri ve Aparna., 2010; Kanat ve Gülel, 2021).

Koaservasyon: Faz ayrımı olarak bilinmektedir. Temel prensibi kaplama materyalindeki çekirdeğin sıvı fazdan ayrılmasına ve bu sıvı fazın çekirdeğin etrafında homojen bir şekilde dağıtılmasına dayanmaktadır(Çinkır ve ark., 2019). Yüksek sıcaklık ve/veya organik çözücü kullanımına gerek duyulmayan, nispeten ucuz bir tekniktir. Çoğu zaman aroma yağlarının enkapsüle edilmesinde tercih edilen bir uygulamadır(Kanat ve Gülel, 2021).

1.4. Enkapsülasyon Tekniğinde Kullanılan Kaplama Materyalleri

Gıda endüstrisinde enkapsül oluşumu için birçok farklı kaplama materyalinden yararlanılmaktadır. Bunlar arasında peynir altı suyu, kazein, jelatin gibi proteinler; nişasta, maltodekstin, selüloz ve türevleri gibi karbonhidratlar; gliseritler, yağ asitleri, alkoller, mumlar gibi lipidler olmak üzere; ağaç sakızı, arap zıncı gibi bitkisel sıvılar; bitkisel, mikrobiyal ve hayvansal kaynaklı ekstraktlar, çeşitli inorganik maddeler vb. birçok farklı kaynak kaplama materyalleri arasında sayılabilmektedir. Bunlar arasında en sık kullanılanlar karbonhidratlardır(Aloğlu ve Öner, 2010; El-Abbassi ve ark., 2015). Karbonhidrat kaynağı olarak kullanılan kaplama materyalleri arasında maltodekstrin, nişasta, pektin, gamlar, mısır şurubu tozu, pullulan yer almaktadır. Karbonhidrat kaynaklı kaplama materyalleri daha çok sprey kurutma prosesinde kullanılmaktadır. Karbonhidratlar katı materyal içinde düşük viskozite özellik gösterdiğinden ve çözünürlükleri iyi olduğundan tercih edilebilmektedirler(Madene ve ark., 2006; Coşkun, 2021). Sık kullanılan bazı karbonhidrat bazlı materyaller ve bunların özellikleri ise şu şekilde belirtilmektedir:

1) Nişasta: α -1,4 ve α -1,6 glikozit bağına sahip polisakkarittir. Mikroenkapsülasyon teknolojisinde kullanıldığında bakterilerin canlılığının sabit kalmasında etkin bir rol oynadığı belirtilmekte ve aynı zamanda oksidasyona karşı son derece stabil davranarak uçucu aroma bileşenlerinin yapısını koruduğu bildirilmektedir(Kavitate ve ark., 2018; Coşkun, 2021).

2) Aljinat: Enkapsülasyon teknolojisinde sıklıkla kullanılan bir polimerdir. Biyouyumluluk özelliğinin ve jel oluşturma kapasitesinin yüksek olması, düşük maliyetli aljinatın enkapsülasyon teknolojisinde kullanılabilirliğini artırmıştır. Ek olarak aljinatın jel matriksi bakteri hücrelerinin yapısına benzerlik göstermektedir. Böylelikle bakterilerin mikroenkapsülasyonunda rahatlıkla kullanılabilir(Kavitate ve ark., 2018).

3) Jelatin: Jelatinler heterojen bir yapıya sahiptir. Gerek tekli gerek çoklu bağa sahip oldukları bilinmektedir. Probiyotiklerin enkapsülasyonunda kullanımları yaygınlık göstermektedir. Tek başına polimer olarak kullanılabildiği gibi gımlarla birlikte de kullanılabilir(Kavitate ve ark., 2010; Kavitate ve ark., 2018).

4) Maltodekstrin: Oksidatif stabiliteyi sağlamaktadır. Ancak emülsifiye edici özelliklerinin zayıf olması ve yağ tutma kapasitesinin zayıf olması dezavantajları arasında görülmektedir(Gharsallaoui ve ark., 2007).

5) Pektin: Pektin molekülü düşük konsantrasyonda bile emülsiyon stabilitesini sağlamaktadır. Emülsifiye edici özelliğinin nedeni yapısında bulunan protein kalıntılarından ve yüksek oranda asetil gruplarının

bulunmasındandır. Söz konusu enkapsülasyon prosesi olan püskürtmeli kurutma için ideal bir kaplama materyali olduğu bildirilmektedir (Gharsallaoui ve ark., 2007; Coşkun, 2021).

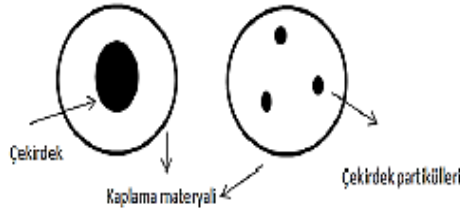
2. Mikroenkapsülasyon

Mikroenkapsülasyon tekniklerinin gıda endüstrisinde kullanılmaya başlaması oldukça eskiye dayanmaktadır. Özellikle de son yıllarda fonksiyonel gıdaların giderek önem kazanmaya başlaması, diyet takviyelerinin kullanımının artması gibi nedenlerden dolayı mikroenkapsülasyon uygulamalarının gıda endüstrisi için önemi artmıştır(Kunz ve ark., 2003).

Mikroenkapsülasyon, aktif çekirdek materyal olarak geçen aktif bir bileşenin çevresinin bir ya da birden fazla duvar materyali olarak geçen bir kaplama maddesi ile kaplanması sonucunda mikrometre büyüklüğünde kapsüllerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Elde edilen kapsül mikrokapsül olarak adlandırılmaktadır. Bu mikro kapsüllerin görünüşleri, çekirdek materyalinin birtakım fiziko-kimyasal özelliklerine, kaplama için seçilen materyalin kompozisyonuna ve kullanılan mikroenkapsülasyon tekniğine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Mikroenkapsülasyonun temel amacı, çekirdek bileşenin zorlu koşullara dayanımını sağlayarak mevcut besin değerinin korunmasını sağlamaktır(Koç ve ark., 2010).

Bunun yanı sıra mikroenkapsülasyon bakteri hücrelerinin hidrokoloitler ile veya antimikrobiyal kimyasallarla kaplanmasına dayalı bir tekniktir. Bu kaplama materyalleri sayesinde yüksek asitlik veya düşük pH'dan bakterilerin korunması sağlanabildiği gibi dondurarak kurutma ya da püskürterek kurutma gibi proseslerde soğuk ya da ısı şoklarından bakterinin korunması da sağlanabilmektedir. Mikroenkapsülasyonla, gıda ürünlerini işleme, depolama ve bu ürünlerin gastrointestinal sistemden geçişleri sırasında probiyotiklerin canlılığını korumak amacıyla uygulanabilir olduğu ve bakteri hücresinde meydana gelecek kayıpları en aza indirmektir(Iravani ve ark., 2015). Bir diğer avantaj ise bakteri hücresinin örneğin probiyotiklerin enkapsüle edilmesiyle bakteriyofajlara karşı korumanın da sağlanabilmesidir. Ayrıca, bu şekilde liyofilizasyon, soğutma, kurutma gibi işlemlerinin oluşturabileceği yan etkiler de engellenebilmektedir(Dias ve ark., 2017).

Mikroenkapsülasyon uygulaması sonrasında elde edilen mikro kapsüllerin morfolojisi düzensiz şekle sahip çekirdek materyallerin, çok katmanlı bir kaplama materyali ile çevrelenmesi şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bir mikrokapsülün morfolojisi Şekil 2'de gösterilmektedir.



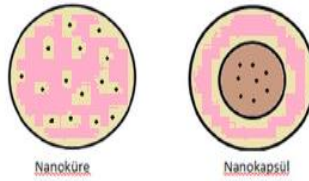
Şekil 2. Bir mikrokapsülün yapısı (Kuang ve ark., 2010)

Mikroenkapsülasyon uygulamalarında düşük viskozite ve yüksek çözünürlüğe sahip olmaları, ucuz ve kolay bulunabilmeleri nedeniyle nişasta, mısır şurubu ve maltodekstrin gibi karbonhidratlar diğer kaplama materyallerine nazaran daha sık tercih edilen kaplama materyalleri arasında yer almaktadır. Ancak emülsifiye edici özelliklerinin yetersiz olması nedeniyle uygulamada proteinler ya da farklı kaplama materyalleri ile kombine kullanımları yaygın olarak öne çıkmaktadır (Mol, 2008; Koç ve ark., 2010; Peker ve Arslan, 2011).

3. Nanoenkapsülasyon

Nanoenkapsülasyon, kaplanacak maddeleri minyatür biçimde kapsüllemek amacıyla uygulanan bir teknoloji olarak tanımlanmaktadır. Nano ölçekte biyoaktif paketlemeyi sağlar (Lopez-Rubio ve ark., 2006). Kapsüllenen nano-partiküllerin çapları 10-1000 nm arasında değişmekte olup, bu parçacıklar nanokapsül veya nanoküre olarak adlandırılmaktadır. Biyoaktif bileşenin üniform olarak dağılım gösterdiği matris nanoküre, biyoaktif bileşiğin membranla sınırlı olduğu matris ise nanokapsül olarak adlandırılmaktadır (Konan ve ark., 2002). Şekil 3'te bir nanokapsül ve nanokürenin yapısı gösterilmektedir.

Nanoenkapsülasyon tekniği, kapsüllenecek olan biyoaktif bileşeni oksidasyon, pH değişimleri, istenmeyen enzimatik bozulma reaksiyonları gibi olumsuz etkiler ve çevresel koşullara karşı korumaktadır (Fang ve Bhandari, 2010). Nanopartiküller, geleneksel kapsülleme yöntemleriyle kıyaslandığında daha yüksek bir salınım verimliliği göstermektedir, böylece etkili dağıtım sağlamaktadır (Gharibzahedi ve ark., 2019).



Şekil 3. Bir nanokapsül ve bir nanokürenin yapısı(Suganya ve Anuradha, 2017)

Nanokapsülleme teknikleri, nano-malzemelerin elde edilmesinde ve geliştirilmesinde aşağıdan yukarıya ya da yukarıdan aşağıya yaklaşımlardan yararlanmaktadır(Augustin ve Sanguansri, 2009). Aşağıdan yukarıya bir yaklaşımda malzemeler; pH, konsantrasyon, sıcaklık ve iyonik kuvvet gibi farklı pek çok faktörden etkilenen moleküllerin kendi kendine bir araya gelerek toplanmasıyla yani termodinamik bir yolla kontrollü olarak oluşan bir yöntemi kapsamaktadır. Süper kritik akışkan tekniği, koaservasyon, nano çökeltme gibi teknikler olup yaygın karşılaşılan aşağıdan yukarıya yaklaşımlardır.

Yukarıdan aşağıya yaklaşım ise, geliştirilen nano-malzemenin arzu edilen uygulaması için boyutta değişiklik (küçültme olarak) ve yapısını şekillendirmeye olanak tanıyan hassas araçların uygulanmasını kapsamaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı altında emülsifikasyon ve emülsifikasyon-çözücü buharlaştırma gibi tekniklerle sıkça karşılaşılmaktadır(Augustin ve Sanguansri, 2009; Mishra ve ark., 2010; Ezhilarasi ve ark., 2013).

4. Süt ve Süt Ürünlerinde Enkapsülasyon Uygulamaları

Yapılan çalışmalar, süt ve süt ürünleri teknolojisi kapsamında özellikle peynir teknolojisi, yoğurt, dondurma, süt tozu gibi diğer süt ürünlerinde kalite kriterlerinin oluşturulması ve oluşan bu kriterlerin istikrarlı şekilde belirli bir süre korunmasını sağlamak noktasında enkapsülasyon tekniklerinin önemli bir yere sahip olduğunu göstermektedir(Peker ve Arslan,2011).

Enkapsülasyon teknolojisi süt endüstrisi bakımından ele alındığında süt proteinlerine de uygulanabilmektedir. Süt proteinleri kazeinler ve serum proteinleri olmak üzere iki temel gruba ayrılmaktadır. Kazeinler kalsiyum fosfatla bağ yapmış halde bulunurlar. Sütte bulunan kazeinler α_{s1} , α_{s2} , β -kazein ve κ -kazeinden oluşmaktadır. Serum proteinleri arasında ise β -laktoglobulin, α -laktalbumin, laktoferrin ve serum albümininden oluşmaktadır. Serum proteinleri yağ asitleri veya vitaminlerle bağ yapabilmektedir. Süt proteinlerinin emülsifiye edici, çözünürlük, jelleşme ve film oluşumu gibi fonksiyonel özelliklere sahip olmasından dolayı enkapsülasyon teknolojisinde etkili kaplama materyali olarak kullanıldığı bilinmektedir. Serum proteini konsantratu ve serum proteini izolatları yağ oksidasyonunu

engellemek için kullanılan kaplama materyalleridir. Sodyum kazeinat yağ-su emülsiyonlarının spreyle kurutulması için üstün bir kapsüleyicidir. β -laktoglobulinin hidrofobik özelliğinden dolayı kolesterol, D vitamini, aroma maddeleri (aldehitler, ketonlar), konjuge linoleik asit gibi yağ asitleri bileşenleri bu hidrofobik bağa tutunup enkapsüle edilebilmektedirler(Zuidam ve Nedovic, 2010; Augustin ve Oliver, 2014; Tavares ve ark., 2014).

Enkapsülasyon ayrıca peynir, yoğurt, kefir, krema gibi çeşitli fermente süt ürünlerinin üretiminde laktik asit bakterilerinin paketlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Peynirlerde enkapsülasyon uygulamaları genel olarak istenen düzeyde tat, lezzet ve aroma oluşumunun sağlanması, olgunlaştırılan peynirlerde olgunlaştırma süresinin kısaltılması, enzimin direkt ilavesinden kaynaklanabilecek problemlerin azaltılması ve/veya bertaraf edilmesi, hızlı ve aşırı proteolizin engellenmesi gibi amaçlar doğrultusunda fayda sağlamaktadır.

Tablo 1: Peynir üretiminde enkapsülasyon tekniğinin peynir teknolojisinde kullanımı konusunda son 20 yılda yapılmış bazı çalışmalar

Çalışma	Bulgular	Yazar, Yıl
Probiyotiklerin mikroenkapsüle edilmesi sonucunda, Chami peynirindeki stabilite ve canlılıkları üzerindeki etkilerini araştırılmıştır.	Deve sütü proteinleri ve buğday nişastasına kapsüllenen probiyotiklerin, Chami matrisinde özellikle deve sütü proteinleri kullanılarak daha yüksek hücre canlılığına sahip olduğu belirtilmiştir.	Mudgil ve ark., 2022
Ricotta peynirine değişen konsantrasyonlarda kapsülünmüş safran ekstraktı eklenerek peynirin fizikokimyasal ve tekstürel özellikleri incelenmiştir.	Nanolipozomlar içine kapsüllenen safran ekstraktı, stabiliteyi sağlamış, depolama süresinde safran biyoaktiflerini iyi bir şekilde korumuş ve çoğu bileşim parametresini önemli ölçüde etkilememiştir.	Siyar ve ark., 2022
<i>Lactobacillus plantarum</i> probiyotik bakterisini serum proteini izolatu ve gam arabik kullanarak enkapsüle edilmiştir. Bu enkapsüle forma fitosteroller de ilave edilmiş/edilmemiştir. Enkapsülasyon tekniklerinden spray kurutma ve dondurarak kurutma tekniğini kullanmışlardır.	Enkapsüle edilen <i>L. plantarum</i> bakterisinin her iki teknikle de canlı kaldığı tespit edilmiştir. <i>L. plantarum</i> bakterisinin dondurarak kurutma tekniğinde daha canlı kalabildiği ve depolama süresi boyunca bakterinin canlı kalmasının enkapsülasyonda kullanılan fitosterollere bağlı olarak arttığı belirtilmiştir.	Sharifi ve ark.,2021
Enkapsülasyon materyalleri olarak inek ve manda peyniri kaynaklı serum proteinlerini kullanılmıştır. Bu materyallerin içine <i>Lactobacillus pentous</i> ve <i>Lactobacillus palntarum</i> spray kurutma tekniğini kullanarak enkapsüle edilmiştir	İnek sütü serum proteinleri kaplama materyalinin bakterilerin canlılığı için manda serum proteinlerinin nem çekme özelliğinden dolayı daha stabil bir çevre sağladığı saptanmıştır.	Rama ve ark.,2020

Çalışma	Bulgular	Yazar, Yıl
İnfrared kurutma tekniğiyle kurutulan üvez üzümü bitki ekstraktını enkapsüle ederek süzme peynir tatlısında kullanmışlardır.	Kapsülleyici materyaller olarak konjak zımkı ve guar zımkı kullanılmış olup. kapsüllenmiş toz, katma değerli fonksiyonel süzme peynir tatlısı üretmek için kullanılabileceği saptanmıştır	Matseychik ve ark., 2019
Toz formdaki domates özütlerinin mikroenkapsüle edilerek Queso Blanco peynirine ilavesi sonucunda fizikokimyasal, mikrobiyal ve duyuşsal özellikler araştırılmıştır.	Mikrokapsül ilaveli peynirlerdeki laktik asit bakterileri sayısı ve likopen konsantrasyonları, kontrol grubundan daha yüksek olup mikrokapsül konsantrasyonunun artışı peynirdeki sakızimsılık, çiğneme ve sertlik parametrelerini artırmıştır.	Jeong ve ark., 2017
Yumuşak keçi peynirinde <i>L. plantarum</i> 564'ün canlılığını artırmak için enkapsülasyon tekniği araştırılmıştır.	Püskürterek kurutmanın, soğuk depolama sonrasında canlı probiyotik hücrelerin sayısını artırmak için başarıyla kullanılabileceğini belirtilmiştir.	Radulović ve ark., 2017
Yeşil çay kateşinlerinin lipozomal nanokapsülasyon ile fonksiyonel tam yağlı sert peynir üretimi yapılmış, olgunlaştırma sonrasında toplam fenolik içeriğini (TPC) ve antioksidan aktivitesi gibi parametreler araştırılmıştır.	Enkapsüle edilen (+)-kateşin veya yeşil çay özütünün olgunlaştırılan peynirde toplam fenolik içeriğini (TPC) ve antioksidan aktivitesini artırdığı saptanmıştır	Rashidinejad ve ark., 2016
Enzimler nanolipozom içine enkapsüle edilerek peynir üretiminde kullanılmıştır.	Enkapsüle edilen enzimlerin peynirlerde 3 temel kriter olan peynirin raf ömrü, peynirin olgunlaşması ve peynirin aromasını artırmada etkin rol oynadığını belirtilmiştir.	Mohammadi ve ark., 2015
Cheddar peynirinin olgunlaşmasını hızlandırmak için aminopeptidaz enzimi mikroenkapsüle edilerek ilave edilmiştir.	Enkapsüle enzim içeren peynirlerin tat, aroma ve tekstürel değerleri, kontrole göre daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca depolama boyunca toplam serbest aminoasit miktarının en fazla enkapsüle enzim içeren peynir örneğinde olduğu saptanmıştır.	Açı ve ark., 2014
<i>Lactococcus lactis</i> supsb. <i>lactis</i> 'den izole edilen serbest hücre ekstraktı lipozomlarda enkapsüle edilmiş ve bunlar Cheddar peynirinde kullanılmıştır.	Peynirde nem içeriği artış görülmüş ve bu da lipozomların su bağlama kapasitesine bağlanmıştır. Aroma gelişiminin enkapsüle edilen peynirlerde daha da gelişmiştir	Nongonierma ve ark., 2013
Ekstrüzyon -emülsiyon tekniği ile mikrokapsüllenen <i>Bifidobacterium bifidum</i> BB-12 ve <i>Lactobacillus acidophilus</i> LA-5'in, beyaz salamura peynirde canlılığı araştırılmıştır.	Mikroenkapsül kullanılan peynirlerin, kontrolden duyuşsal açıdan farklı olmamasına rağmen, hücre canlılığı bakımından sınırlı bir azalış göstermiştir.	Özer ve ark., 2009

Çalışma	Bulgular	Yazar, Yıl
Süt yağı, κ-karregenan ve gellan enkapsüle edici materyaller aroma enzimini enkapsüle etmekte kullanılmış ve Cheddar peynirinin üretilmiştir.	Enkapsülantların peynir pıhtısında tutulma oranlarına bakarak pıhtıda en yüksek tutulan enkapsülantların κ-karregenan(%90) ve gellan(%91,5) olduğu belirtilmiştir. Süt yağı kapsülüyle işlenen peynirlerde yağ oranının yüksek olduğu bildirilmiştir.	Kailasapath ve Lam, 2005
spray kurutma tekniğiyle farklı karbonhidrat materyallerini kullanımı(oktenil süksinat nişastası, maltodekstrin) sonucu elde edilen enkapsülasyonu peynir üretimine kullanmışlardır.	Çalışma sonucunda en iyi peynir aromasının maltodekstrinin kullanıldığı enkapsüller olduğu sonucuna varmışlardır. Emülsiyon stabilitesi için en iyi yöntemin ise ultrases tekniği olduğunu bildirmişlerdir.	Mongenot ve ark., 2000
Mantar bazı proteinez-peptitaz enzimi (aroma enzimi) aljinat, aljinat-nişasta ve aljinat-pektin solüsyonlarıyla enkapsüle edilmiş ve Cheddar peyniri üretiminde kullanılmıştır.	Aljinat kaplı kapsüllerin peynir üretiminde daha kontrollü ve homojen bir salınım yaptığı belirtilmiştir. Aynı şekilde peynir üretiminde sineresizin gerçekleşmesi için uygulanan baskı sırasında enkapsüle edilen enzimin 16 saat sonra bile % 70 inin tutulduğu belirtilmiştir.	Anjani ve ark., 2000

Tablo 1’de farklı peynir çeşitlerinde enkapsülasyon tekniklerinin kullanımının gösterdiği sonuçlar görülmektedir.

Bir diğer önemli süt ürünü olan yoğurt, canlı bakteri kültürü içerdiği için yoğurt üretiminde bu kültürlerin canlılığı ve laktik asit oluşumuna bağlı olarak raf ömründe ortaya çıkabilecek sorunlar da süt endüstrisi için problem teşkil etmektedir(Değirmenci, 2017). Bu problemlerin giderilmesinde ve yoğurdun bazı fizikokimyasal özelliklerin iyileştirilmesinde enkapsülasyon tekniklerinin kullanılması tercih edilmektedir. Enkapsülasyon uygulaması ile kültür olarak kullanılacak bakterilerin dış ortama karşı koruması sağlanmış olup bu şekilde bu bakterilerin literatürde gösterildiği gibi %80-95 oranlarında canlılıklarını koruyabildikleri belirtilmektedir. Yoğurdun fonksiyonel özelliklerini artırmak amacıyla probiyotik canlı hücrelerin ilave edilmesi de söz konusudur. Ancak, ürünün düşük pH (4,2-4,6) değerine sahip olması, ilave edilen bu probiyotiklerin canlılıkları üzerinde çoğu zaman olumsuz etki yapmaktadır. Enkapsülasyon teknikleri, bu noktada da kullanılan probiyotiklerin kapsüle edilerek kullanılmasının, canlılıklarının devamı için faydalı bir uygulama olduğunu ortaya koymaktadır(Altun ve Özcan, 2013).

Ayrıca son zamanlardaki çalışmalar değerlendirilirse, probiyotik bakterilerin tek başına kapsüle edilmesinin yanı sıra prebiyotik besinleriyle bir arada kapsüle edilmesinin, probiyotiklerin dış etkenlere karşı dayanımını ve canlılığını artırdığı ortaya konulmuştur(Peker ve Arslan,2011).

Mikroenkapsülasyon uygulanan *Lactobacillus acidophilus* LA-5'in canlılığı ve ilave edildiği yoğurdun fizikokimyasal özellikleri üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, bu mikroorganizmanın mikroenkapsüle edilmesi sonucunda gastrointestinal sistemde çok zarar görmeden yüksek oranda canlı kaldığı; ayrıca elde edilen yoğurdun tekstürünü iyileştirdiği, su salınımını yani sineresizi önemli derecede azaltarak yoğurdun fizikokimyasal özelliklerinin gelişimine de katkı sağladığı tespit edilmiştir(Wang ve ark.,2018).

Probiyotik yoğurt üretmek için spreylendirme ile probiyotik bir bakteri olan *Lactobacillus acidophilus*'un peynir altı suyu tozu kullanılarak kapsüllendiği bir çalışmada, kapsüle edilmiş probiyotikler ve probiyotiksiz kontrol yoğurt örnekleri üretilmiş ve depolama analizlerine tabi tutulmuştur. 28 günlük depolama süreci boyunca hatta 50 gün sonunda dahi örneklerde küf ve maya oluşumu görülmemiş olup enkapsüle edilen probiyotik mikroorganizmaların yoğurtta 28 günlük depolama süreci boyunca hayatta kalabildiği rapor edilmiştir(Değirmenci, 2017).

Stirred (pıhtısı kırılmış/karıştırılmış) tipte meyveli yoğurt üretiminde probiyotiklerin kaplanması materyal olarak sodyum aljinat kullanılarak enkapsülasyon yapılmıştır. Çalışma sonucunda enkapsüle edilen probiyotik bakterilerin, gastrointestinal sistem koşullarından daha az etkilendiği, serbest hücrelere göre daha yüksek terapötik etkiye ve canlı hücre sayısına sahip oldukları tespit edilmiştir(Palamutoğlu ve Sariçoban, 2013).

Benzer bir çalışmada *Bifidobacterium breve* R070 peynir altı suyu proteinleri ile enkapsüle edildikten sonra yoğurda ilave edilmiş ve 28 günlük depolama süresince bu prosedürün bazı parametreler üzerine olan etkileri incelenmiştir. *Bifidobacterium breve*'inin, kapsülasyon uygulanmayan kontrol grubuna göre 2,6 log düzeyinde daha fazla canlılığını koruduğu rapor edilmiştir(Madene ve ark., 2006).

Kalsiyum aljinat ve mısır nişastasından oluşan bir karışım ile kaplanan *Lactobacillus acidophilus* ve *Bifidobacterium bifidum* kültürleri yoğurt üretiminde kullanılmış ve yoğurtlardaki bu bakterilerin canlılık düzeyleri yapay gastrointestinal koşullarda araştırılmıştır. Kaplama uygulamasının gastrointestinal sistemin zor koşullarına dayanımı açısından çok önemli bir etki göstermediği belirtilmiş olup, kapsüle edilen bakterilerin depolama süreci sonunda canlılıklarını 0,5 log birim kaybederken, kapsüle edilmeyen serbest hücrelerde ise bu miktarın 1 log'luk bir azalma gösterdiğini rapor etmişlerdir (Sultana ve ark.,2000).

Taşıyıcı matris olarak ayran (içilebilir yoğurt) kullanılan bir çalışmada ise kakao kabuğu fenolik bileşikler nanolipozomal sistemler kullanılarak kitosan kaplı lipozomlar ile enkapsüle edilmiş, sonrasında ayrana ilave edilerek zenginleştirme sağlanmıştır. Bu kakao kabuğu fenolik bileşikler hem

dispersiyon hem de spray ile kurutulmuş toz lipozomal sistemler olarak elde edilmiştir. Sonrasında kakao kabuğu fenoliklerinin kullanımıyla üretilen enkapsülasyonla korunma seviyeleri ve biyoyararlılıklarının taşıyıcı matris olarak uygulanan ayranın raf ömrü boyunca takip edilmiştir. Çalışmada, toz formdaki lipozomların yüksek enkapsülasyon verimliliği sağladığı belirlenmiş olup, püskürterek kurutma ile kapsüllenen lipozomlardaki kakao fenolik bileşenlerinin raf ömrü süresi boyunca biyoyararlılıklarının en az 7 kat arttığı ortaya konulmuştur. Ayrıca, kapsüle edilen fenolik bileşenlerin; enkapsüle edilmeyen fenolik bileşenlere göre in-vitro şartlarda sindirim öncesi ve sindirim sonrasında daha iyi korunduğu da belirtilmiştir(Altın ve ark.,2018).

Bir başka çalışmada *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii*, ekstrüzyon tekniği ile mikroenkapsüle edilmiş ve kefir formülasyonuna dâhil edilmiştir. Elde edilen probiyotik kefirlerin bazı kalite parametreleri belirlenmesi ve bunların probiyotik özellikte fermente süt ürünleri formülasyonunda kullanılabilirliğinin uygun olup olmadığının araştırılması hedeflenmiştir. Elde edilen probiyotik kefirler, 28 gün 4°C’de depolandıktan sonra yapılan analizler sonucunda mikroenkapsülasyon uygulanan *S. boulardii*’yi içeren kefir örneklerinin mikrobiyolojik ve kimyasal özelliklerinin, standart kefirin sahip olması olduğu standart değerlerin aralığında bulunduğu, probiyotik fermente süt ürünlerinde kullanılabilme potansiyeli olması nedeniyle tüketime uygun olduğu ortaya konulmuştur(Kalkan, 2019).

Dondurma ve dondurulmuş süt ürünlerinde, üretim sırasında laktik asit bakterilerini korunması önem taşımaktadır. Üretim sırasında laktik asit bakterilerinde gözlenebilecek olumsuz etkileri önleyebilmek amacıyla pek çok yöntem bulunsun da bu yöntemlerden uygulanabilirliği kolay ve düşük maliyetli olan yöntemin kalsiyum aljinat jel kaplama matrisine laktobasillerin hapsedilmesiyle enkapsülasyon uygulanması olduğu belirtilmiştir(Homayouni ve ark., 2008). Dondurma gibi üretim prosesine sahip ürünlerin üretiminde enkapsülasyon tekniklerinin uygulanması, kullanılan bakterilerin dondurma ve/veya dondurarak depolama prosesleri esnasında serbest bakteri hücrelerine nazaran daha dayanıklı, uzun ömürlü olmalarını sağlamakla birlikte, daha iyi bir aktivite göstermelerini sağlamak açısından etkili ve önemli bir uygulama olduğu belirtilmiştir(Peker ve Arslan, 2011).

Kataria ve ark., (2018) çalışmalarında, *Bifidobacterium longum* CFR815j’nin kapsüllenecek dondurma formülasyonuna dahil edilip bakterinin canlılığı ve dondurmanın fizyolojik özellikleri üzerine etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Çalışma sonucunda inceledikleri tüm özelliklerin, normal dondurmadan farksız yani karşılaştırılabilir olduğunu belirtmişler, ayrıca kapsülasyon uygulamasının, dondurmanın duyu özelliklerini etkilemeden son ürün için gerekli olan minimum biyolojik değere sahip probiyotik

Bifidobacterium'ların canlılığını iyi düzeyde koruyabildiği ortaya konulmuştur.

Antosiyanince zengin bir bitki meyvesi olan karamuk meyvesinin ekstrakte edilerek iyonik jelasyon yöntemiyle enkapsüle edildiği bir çalışmada, elde edilen antosiyanince zengin kapsüller dondurma formülasyonuna dâhil edilmiştir. Araştırma sonucunda bu kapsüllerin dondurma üretimi için kullanılabilirliği ve pH, antioksidan aktivite vb. çeşitli parametreler üzerine etkileri incelenmiştir. Dondurmaya ilave edilen antosiyanince zengin karamuk ekstraktlı kapsüllerin depolama analizleri sonucunda antosiyanin ekstraktının dondurmada stabilitesini tam olarak koruyamadığı, ancak kapsül ilaveli dondurmaların antosiyanin içeriğinin stabilitesini oldukça iyi koruduğu ve dondurma üretiminde kullanılabilirliğinin olumlu olduğu belirtilmiştir(Okurkan, 2018).

Yapılan bir başka çalışmada, iki probiyotik bakteri olan *Lactobacillus casei* (Lc-01) ile *Bifidobacterium lactis* (Bb-12) kültürlerine mikroenkapsülasyon işlemi uygulanmış ve dondurma formülasyonuna dâhil edilerek mikroenkapsülasyonun bu iki probiyotik bakteri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Mikroenkapsülasyon uygulanmayan bakteri içeren dondurma ile kalsiyum aljinat ile mikroenkapsülasyon uygulanan bakteri içeren dondurma örnekleri aynı sıcaklık ve sürede depolamaya tabi tutularak bakterilerin canlı kalma oranları incelenmiştir. İnceleme sonucunda enkapsüle edilen bakterilerin dondurmalarındaki canlı bakteri sayısının bir önceki günün değerlerinden %30 daha fazla olduğu saptanmıştır. Buna bağlı olarak da mikroenkapsülasyon uygulamasının, dondurma matrisinde canlı probiyotik bakteri sayısını artırmak amacıyla kullanılabilir bir yöntem olduğu belirtilmiştir(Homoyouni ve ark., 2008; Peker ve Arslan, 2011).

Süt yağı, özellikle süt ve süt ürünlerinin organoleptik özelliklerini önemli ölçüde etkileyen önemli bir bileşendir. Diğer süt bileşenlerine kıyasla çok hassas bir madde olması sebebiyle raf ömrü kısa, buna bağlı olarak da oksidasyona karşı oldukça duyarlı bir maddedir. Ancak mikroenkapsülasyon uygulamasıyla, hızlı bozulabilir gıdaların korunması, dış etkenlere karşı daha dayanıklı, daha stabil ürünlerin elde edilmesi mümkündür, ki bu tarz ürünlerde de mikroenkapsülasyon tekniğinin uygulanmasıyla ürünün daha kararlı olması sağlanarak raf ömrünün artırıldığı çalışmalarda olumlu sonuçlar olduğu bilinmektedir(Açu ve ark.,2014; Himmetağaoğlu ve ark.,2019).

Süt yağının enkapsülasyonu ile ilgili bir çalışmada, süt yağı peynir altı suyu protein konsantresi ve izolatu ile püskürterek kurutma yöntemi kullanılarak mikroenkapsüle edilmesi üzerinde mikroenkapsülasyon uygulaması için kullanılacak kaplama materyali ve kaplanacak bileşen miktarının, uygulanacak mikroenkapsülasyonun verimini araştırmışlardır.

Sonucunda uygulamanın başarılı olduğunu, enkapsülasyon veriminin %90'dan yüksek olduğunu saptamışlardır(Peker ve Arslan, 2011).

5. Sonuç

Gıda endüstrisinde özellikle son yıllarda O₂, sıcaklık, ışık, nem gibi dış ortam şartlarına karşı aktif bir koruma bariyeri görevi gören ve korunan aktif bileşenin doğru yer ve zamanda kontrollü salınımının gerçekleştirilmesini sağlamak amacıyla kullanılan enkapsülasyon teknikleri ile ilgili çalışmalar gittikçe yaygınlaşmaktadır. Son zamanlarda, enkapsülasyon teknikleri süt endüstrisinde özellikle peynir teknolojisinde büyük başarı sağlamıştır. Bu nedenle, tüketicilere nispeten daha uzun raf ömrüne sahip daha besleyici, güvenilir ürünler sunmak mümkün olmuştur. Enkapsülasyon teknikleri uygulamanın ekonomik fizibilitesine rağmen, çok külfetli olmadığı, sınırlı olduğu ve yine de büyük yatırımlar gerektirmediği bilinmektedir. Özellikle gıda sanayisinde gelecekte büyük bir potansiyel olduğu ve ülkemizde bu gelişmelerin artırılması ve daha kapsamlı araştırmaların yapılması gıda endüstrisinde bu uygulamaların artırılmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

6. Referanslar

- Açu, M., Yerlikaya, O. & Kınık, Ö. (2014). Mikroenkapsülasyon ve Süt Teknolojisindeki Yeri. Akademik Gıda, 12 (1) , 97-107.
- Aloğlu, H. Ş., & Zübeyde, Ö. N. E. R. (2010). Peyniraltı suyu proteinlerinin mikroenkapsülasyon teknolojisinde kaplama materyali olarak kullanım olanakları. Akademik Gıda, 8(3), 38-42.
- Altın, G., Gültekin-Özgüven, M., & Özcelik, B. (2018). Liposomal dispersion and powder systems for delivery of cocoa hull waste phenolics via Ayran (drinking yoghurt): Comparative studies on in-vitro bioaccessibility and antioxidant capacity. *Food hydro colloids*, 81, 364-370.
- Altun, B., & Özcan, T. (2013). Süt ürünlerinde probiyotik bakterilerin mikroenkapsülasyonu II: kaplama materyalleri ve süt ürünlerinde uygulamalar. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 27(2), 105-114.
- Anjani, K., Kailasapathy, K., & Phillips, M. (2007). Microencapsulation of enzymes for potential application in acceleration of cheese ripening. *International Dairy Journal*, 17(1), 79-86.

- Atak, E. , Yıldız, E. & Uslu, M. E. (2017). Fenolik bileşiklerin enkapsülasyonu. Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi, 2 (24) , 82-92 .
- Augustin, M. A., & Oliver, C. M. (2014). Use of milk proteins for encapsulation of food ingredients. Microencapsulation in the food industry, 211-226.
- Augustin, M. A., & Sanguansri, P. (2009). Nanostructured materials in the food industry. Advances in food and nutrition research, 58, 183-213.
- Chen, S., Arnold, W. A., & Novak, P. J. (2021). Encapsulation technology to improve biological resource recovery: recent advancements and research opportunities. Environmental Science: Water Research & Technology, 7(1), 16-23.
- Coşkun, N. Ö. (2021). Püskürtmeli Kurutma Yöntemi İle Propolis Enkapsülasyonu (Master's thesis, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Çınkır, N. İ., Ağçam, E., & Akyıldız, A. (2019). Microencapsulation of Carotenoid Components and Recent Developments in Used Methods. Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 7(12), 2170-2183.
- Değirmenci, C. (2017). Utilization of whey powder in the encapsulation of lactobacillus acidophilus by spray drying for the production of probiotic yogurt (Master's thesis).
- Dias, D. R., Botrel, D. A., Fernandes, R. V. D. B., & Borges, S. V. (2017). Encapsulation as a tool for bioprocessing of functional foods. Current Opinion in Food Science, 13, 31-37.
- El-Abbassi, A., El-Fadeli, S., El-Bouzidi, L., Lahrouni, M., & Nauman, K. (2015). Recent advances in microencapsulation of bioactive compounds. Analytical and Processing Techniques, 41, 129-146.
- Ezhilarasi, P. N., Karthik, P., Chhanwal, N., & Anandharamakrishnan, C. (2013). Nanoencapsulation techniques for food bioactive components: a review. Food and Bioprocess Technology, 6(3), 628-647.
- Fang, Z., & Bhandari, B. (2010). Encapsulation of polyphenols—a review. Trends in Food Science & Technology, 21(10), 510-523.
- Geniş, B., & Tuncer, Y. (2019). Probiyotik Kültürlerin Mikroenkapsülasyonunda Kullanılan Farklı Kaplama Materyalleri Ve Yöntemler. *Gıda*, 44(6), 1222-1236

- Gharibzahedi, S. M. T., Hernández-Ortega, C., Welte-Chanes, J., Putnik, P., Barba, F. J., Mallikarjunan, K., & Roohinejad, S. (2019). High pressure processing of food-grade emulsion systems: Antimicrobial activity, and effect on the physicochemical properties. *Food Hydrocolloids*, 87, 307-320.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., & Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food research international*, 40(9), 1107-1121.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., & Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food research international*, 40(9), 1107-1121.
- Ghorbanzade, T., Jafari, S. M., Akhavan, S., & Hadavi, R. (2017). Nano-encapsulation of fish oil in nano-liposomes and its application in fortification of yogurt. *Food chemistry*, 216, 146-152.
- Gómez, B., Barba, F. J., Domínguez, R., Putnik, P., Kovačević, D. B., Pateiro, M., ... & Lorenzo, J. M. (2018). Microencapsulation of antioxidant compounds through innovative technologies and its specific application in meat processing. *Trends in Food Science & Technology*, 82, 135-147.
- Goula, A. M., & Adamopoulos, K. G. (2012). A new technique for spray-dried encapsulation of lycopene. *Drying Technology*, 30(6), 641-652.
- Gökbulut, İ., & Öztürk, F. S. (2018). Gıda mikrokapsülasyonunda aljinat kullanımı. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 8(1/2), 16-28
- Gökmen, S., Palamutoğlu, R., & Sarıçoban, C. (2012). Gıda endüstrisinde enkapsülasyon uygulamaları. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 36-50.
- Himmetağaoğlu, A. B., Erbay, Z., & Mustafa, Ç. A. M. (2019). Süt yağının toza dönüştürülmesi ve krema tozu. *Akademik Gıda*, 17(1), 72-80.
- Homayouni, A., Azizi, A., Ehsani, M. R., Yarmand, M. S., & Razavi, S. H. (2008). Effect of microencapsulation and resistant starch on the probiotic survival and sensory properties of synbiotic ice cream. *Food chemistry*, 111(1), 50-55.
- Iravani, S., Korbekandi, H., & Mirmohammadi, S. V. (2015). Technology and potential applications of probiotic encapsulation in fermented milk products. *Journal of food science and technology*, 52(8), 4679-4696.

- Jeong, H. J., Lee, Y. K., Ganesan, P., Kwak, H. S., & Chang, Y. H. (2017). Physicochemical, microbial, and sensory properties of queso blanco cheese supplemented with powdered microcapsules of tomato extracts. *Korean journal for food science of animal resources*, 37(3), 342.
- Kailasapathy, K., & Lam, S. H. (2005). Application of encapsulated enzymes to accelerate cheese ripening. *International Dairy Journal*, 15(6-9), 929-939.
- Kalkan, S. (2019). Mikroenkapsüle *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii* kullanılarak üretilen kefirin bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(1), 572-580.
- Kanat, S. & Terzi Gülel, G. (2021). Mikroenkapsülasyon ve Gıda Endüstrisinde Kullanım Alanları. *Aydın Gastronomi*, 5 (1) , 81-89 .
- Kataria, A., Achi, S. C., & Halami, P. M. (2018). Effect of encapsulation on viability of *Bifidobacterium longum* CFR815j and physiochemical properties of ice cream. *Indian journal of microbiology*, 58(2), 248-251.
- Kavitate, D., Kandasamy, S., Devi, P. B., & Shetty, P. H. (2018). Recent developments on encapsulation of lactic acid bacteria as potential starter culture in fermented foods—A review. *Food Bioscience*, 21, 34-44.
- Kınık, Ö., Kavas, G., Yılmaz, E., 2003. Mikroenkapsülasyon tekniği ve süt teknolojisindeki kullanım olanakları. *Gıda*, 28(4), 401-407.
- Koç, M., Sakin, M., & Kaymak Ertekin, F. (2010). Microencapsulation and its Applications in Food Technology. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 16(1), 77-86.
- Konan, Y. N., Gurny, R., & Allémann, E. (2002). Preparation and characterization of sterile and freeze-dried sub-200 nm nanoparticles. *International journal of pharmaceutics*, 233 (1-2), 239-252.
- Kuang, S. S., Oliveira, J. C., Crean, A. M., 2010. Microencapsulation as a tool for incorporating bioactive ingredients into food. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 50: 951–968.
- Kunz, B., Krückeberg, S., & Weißbrodt, J. (2003). Chancen und Grenzen der Mikroverkapselung in der modernen Lebensmittelverarbeitung. *Chemie Ingenieur Technik*, 75(11), 1733-1740.
- Lopez-Rubio, A., Gavara, R., & Lagaron, J. M. (2006). Bioactive packaging: turning foods into healthier foods through biomaterials. *Trends in Food Science & Technology*, 17(10), 567-575.

- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J. and Desobry, S. 2006. Flavour encapsulation and controlled release a review. *Int. J. Food Sci. Tech.* (41), 1–21.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., & Desobry, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release—a review. *International journal of food science & technology*, 41(1), 1-21.
- Matseychik, I. V., Korpacheva, S. M., Martynova, E. G., & Lomovsky, I. O. (2019, October). Application of the technology of encapsulation of rowanberry extract to develop a functional cottage cheese dessert. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 346, No. 1, p. 012066). IOP Publishing.
- Mishra, B. B. T. S., Patel, B. B., & Tiwari, S. (2010). Colloidal nanocarriers: a review on formulation technology, types and applications toward targeted drug delivery. *Nanomedicine: Nanotechnology, biology and medicine*, 6(1), 9-24.
- Mohammadi, R., Mahmoudzadeh, M., Atefi, M., Khosravi-Darani, K., & Mozafari, M. R. (2015). Applications of nanoliposomes in cheese technology. *International journal of dairy technology*, 68(1), 11-23.
- Mol, S. (2008). Balık yağı tüketimi ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Journal of Fisheries Sciences*. com, 2(4), 601-607.
- Mongenot, N., Charrier, S., & Chalier, P. (2000). Effect of ultrasound emulsification on cheese aroma encapsulation by carbohydrates. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 48(3), 861-867.
- Mudgil, P., Aldhaheri, F., Hamdi, M., Punia, S., & Maqsood, S. (2022). Fortification of Chami (traditional soft cheese) with probiotic-loaded protein and starch microparticles: Characterization, bioactive properties, and storage stability. *LWT*, 113036.
- Nedovic, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., & Bugarski, B. (2011). An overview of encapsulation technologies for food applications. *Procedia Food Science*, 1, 1806-1815.
- Nongonierma, A. B., Abrlova, M., & Kilcawley, K. N. (2013). Encapsulation of a lactic acid bacteria cell-free extract in liposomes and use in Cheddar cheese ripening. *Foods*, 2(1), 100-119.
- Okurkan, M. (2018). Karamuk (*Berberis crataegina*) antosiyaninlerinin enkapsülasyonu ve dondurma üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

- Okuro, P. K., de Matos Junior, F. E., & Favaro-Trindade, C. S. (2013). Technological challenges for spray chilling encapsulation of functional food ingredients. *Food Technology and Biotechnology*, 51(2), 171.
- Özer, B., Kırmacı, H. A., Şenel, E., Atamer, M., & Hayaloğlu, A. (2009). *Bifidobacterium bifidum* BB-12 ve *Lactobacillus acidophilus* LA-5'in beyaz salamura peynirde mikroenkapsülasyon ile canlılığının artırılması. *Uluslararası Süt Ürünleri Dergisi*, 19 (1), 22-29.
- Palamutoğlu, R., & Sariçoban, C. (2013). Probiyotik Mikrororganizmaların Mikroenkapsülasyonu. *Akademik Gıda*, 11(1), 88-96.
- Peker, H., & Arslan, S. (2011). Mikroenkapsülasyon ve süt teknolojisinde kullanım alanları. *Akademik Gıda*, 9(6), 70-80.
- Poncelet, D. (2006). Microencapsulation: fundamentals, methods and applications. In *Surface chemistry in biomedical and environmental science* (pp. 23-34). Springer, Dordrecht.
- Poshadri, A., & Aparna, K. (2010). Microencapsulation technology: a review. *Journal of Research Angrau*, 38(1), 86-102.
- Radulović, Z., Miočinović, J., Mirković, N., Mirković, M., Paunović, D., Ivanović, M., & Seratlić, S. (2017). Survival of spray-dried and freeze-dried cells of potential probiotic *Lactobacillus plantarum* 564 in soft goat cheese. *Animal Science Journal*, 88(11), 1849-1854.
- Rama, G. R., Führ, A. J., da Silva, J. A. B. S., Gennari, A., Girolodi, M., Goettert, M. I., & Volken de Souza, C. F. (2020). Encapsulation of *Lactobacillus* spp. using bovine and buffalo cheese whey and their application in orange juice. *3 Biotech*, 10(6), 1-13.
- Rashidinejad, A., Birch, E. J., & Everett, D. W. (2016). A novel functional full-fat hard cheese containing liposomal nanoencapsulated green tea catechins: manufacture and recovery following simulated digestion. *Food & Function*, 7(7), 3283-3294.
- Santos, D. T., & Meireles, M. A. A. (2010). Carotenoid pigments encapsulation: fundamentals, techniques and recent trends. *The Open Chemical Engineering Journal*, 4(1).
- Sharifi, S., Rezazad-Bari, M., Alizadeh, M., Almasi, H., & Amiri, S. (2021). Use of whey protein isolate and gum Arabic for the co-encapsulation of probiotic *Lactobacillus plantarum* and phytosterols by complex coacervation: Enhanced viability of probiotic in Iranian white cheese. *Food Hydrocolloids*, 113, 106496.

- Siyar, Z., Motamedzadegan, A., Mohammadzadeh Milani, J., & Rashidinejad, A. (2022). The Effect of the Liposomal Encapsulated Saffron Extract on the Physicochemical Properties of a Functional Ricotta Cheese. *Molecules*, 27(1), 120.
- Suganya, V., & Anuradha, V. (2017). Microencapsulation and nanoencapsulation: a review. *Int. J. Pharm. Clin. Res*, 9(3), 233-239.
- Sultana, K., Godward, G., Reynolds, N., Arumugaswamy, R., Peiris, P., & Kailasapathy, K. (2000). Encapsulation of probiotic bacteria with alginate–starch and evaluation of survival in simulated gastrointestinal conditions and in yoghurt. *International journal of food microbiology*, 62(1-2), 47-55.
- Tavares, G. M., Croguennec, T., Carvalho, A. F., & Bouhallab, S. (2014). Milk proteins as encapsulation devices and delivery vehicles: Applications and trends. *Trends in Food Science & Technology*, 37(1), 5-20.
- Varhan, E., & Koç, M. (2018). Gıda bileşenlerinin sprey soğutma yöntemi ile enkapsülasyonu. *Food and Health*, 4(3), 202-212
- Wang, M., Wang, C., Gao, F., Guo, M.(2018). Effects of polymerised whey protein-based microencapsulation on survivability of *Lactobacillus acidophilus* LA-5 and physiochemical properties of yoghurt. *Journal of Microencapsulation*, 35, 504-512.
- Zuidam, N. J., & Nedovic, V. (Eds.). (2010). Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing.
- Zuidam, N. J., & Nedovic, V. (Eds.). (2010). Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing. doi:10.1007/978-1-4419-1008-0

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 9



**Analysis of Sound Insulation Performance in Double-Layer
Wall Systems
(Tarık Serhat Bozkurt)**

Analysis of Sound Insulation Performance in Double-Layer Wall Systems

Tarık Serhat Bozkurt

Istanbul Technical University, Department of Architecture,

E-mail: bozkurt@itu.edu.tr

ORCID ID: 0000-0001-5642-4986

1. Introduction

It is frequently seen in literature studies that excessive noise has negative effects on human health (Bozkurt, 2021). If you are exposed to excessive noise for a long time, human health and quality of life can be damaged. Especially hearing loss, cardiovascular disorders, decreased working performance, insomnia and similar problems can be caused by excessive noise exposure (Chen et al., 2018; Kleizienė et al., 2019; Gilani & Mir, 2021). The World Health Organization has determined that air pollution is the first environmental problem that negatively affects human health, and they have declared that the second environmental problem is the noise problem (World Health Organization, 2018). As the noise problem is the second biggest environmental health problem, it is an important problem that should be emphasized. There are various laws and regulations in European countries in order to keep the noise under control.

There are two important basic regulations in order to prevent the noise problem in Turkey. Environmental noise assessment and management regulation, which contains information to ensure noise control at the urban scale, is one of the basic regulations. An important regulation, which is the regulation on the protection of buildings against noise, was enacted in 2017 to keep noise under control at the building scale. Noise measures at the building scale are detailed in the regulation on the protection of buildings against noise. Building insulation analysis and detailed suggestions are needed to keep the noise under control at the building scale. In this study, the analysis of sound insulation of double-layer wall systems was examined. This study can provide information to experts in order to provide sound insulation at the building scale.

In order to be able to analyze sound insulation, it is important to know the sound insulation calculation models in double-layer wall systems. The calculation method used to calculate the sound insulation in double-layer wall systems was clarified in this study. It is necessary to calculate the sound

insulation in single-layer walls first in order to calculate the sound insulation in double-layer wall systems. In line with the sound insulation results of the single-layer wall, the sound insulation of the double-layer wall is calculated. For this reason, first of all, the single-layer wall calculation was detailed. After explaining the calculation of the sound insulation level of the single-layer wall, the calculation of the sound insulation of the double-layer walls was clarified.

1.1. Calculation of sound insulation level in single-layer wall systems

In single-layer wall systems, the critical frequency and the first resonance frequency must be determined. In line with the critical frequency and the first resonance frequency, the sound insulation zones that change according to the frequencies are determined. The formulas used to calculate the critical frequency and the first resonance frequency were explained in Barron's book (Barron, 2003). Equation 1 is used to calculate the 1st resonant frequency in single layer wall systems. To calculate the critical frequency, Equation 2 is used. sound insulation zones used in sound insulation are defined in line with the critical frequency and the first resonance frequency.

$$f_{11} = \left(\frac{\pi}{4\sqrt{3}} \right) c_L h [(1/a)^2 + (1/b)^2] \quad (1)$$

$$f_c = \frac{\sqrt{3}c^2}{\pi c_L h} \quad (2)$$

f_{11} = first resonant frequency

f_c = critical frequency

c_L = the speed of longitudinal sound waves in the solid panel material

h = thick of the material

a, b = dimensions of the material (width and height)

c = speed of sound in air

There are three different analysis regions in the sound insulation analysis of single-layer walls. Figure 1 shows the sound insulation zones varying according to the frequencies. In single-layer walls, the sound insulation zones are determined in line with the critical frequency and the first resonance frequency. The relationship between the analysis zones and the frequency was shown in Table 1. If the analyzed frequency is smaller than the first resonance frequency, calculations are carried out according to the stiffness-controlled region. If the analyzed frequency is greater than the first resonance frequency and less than the critical frequency, calculations are performed according to the mass-controlled region. If the analyzed frequency is greater

than the critical frequency, calculations are done according to the damping region.

Table 1: The sound insulation analysis regions according to the related frequency range (Barron, 2003)

Frequency range	Calculation method
$f_{11} > f$	Analyzes are performed according to the stiffness-controlled region
$f_{11} < f < f_c$	Analyzes are performed out according to the mass-controlled region
$f_c < f$	Analyzes are performed out according to the damping region

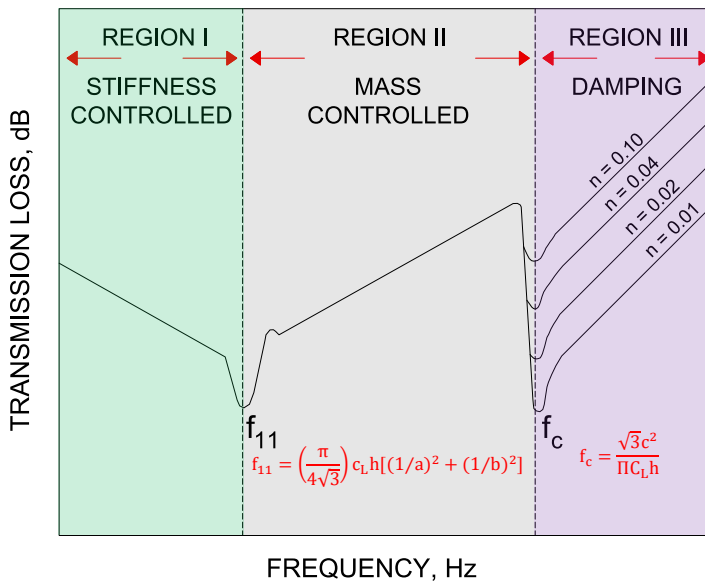


Figure 1: Three different analysis regions in the sound insulation analysis of single-layer walls, stiffness-controlled region (green zone), mass control region (grey zone) and damping region (purple zone), (Barron, 2003)

The formulas used to calculate the sound insulation level of single-layer wall systems differ according to the regions. The calculation methodology, which varies according to the regions in the single-layer wall system, was clarified in Barron's book (Barron, 2003). In order to calculate the sound insulation level of the analyzed frequency, first, the frequency region is determined and calculations are carried out depending on the characteristics of the region. Calculation methods that differ according to the characteristics of the regions were clarified in the sub-headings, respectively.

- Region I: Stiffness-Controlled Region
- Region II: Mass-Controlled Region
- Region III: Damping Region

1.1.1. Region I: Stiffness-Controlled Region

The transmission loss can be obtained using Equation 3 in the stiffness-controlled region.

$$TL = 10 \log_{10} (1/a_t) \quad (3)$$

TL= transmission loss (dB)

a_t = sound transmission coefficient

In the stiffness-controlled region, the sound transmission coefficient can be calculated by using Eq. 4, Eq. 5, and Eq. 6 (Barron, 2003).

$$a_t = K_s^2 \ln(1 + K_s^{-2}) \quad (4)$$

$$K_s = 4\pi f p_0 c C_s \quad (5)$$

$$C_s = \frac{768(1-\sigma^2)}{\pi^3 E h^3 \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)^2} \quad (6)$$

a, b = dimensions of the material (width and height)

h = thickness of the panel

E and σ = Young's modulus and poisson's ratio

c = speed of sound in air

p_0 = density of the air

f = frequency (Hz)

1.1.2. Region II: Mass-Controlled Region

In the mass-controlled region, transmission loss can be acquired by using Equation 7 (Barron, 2003).

$$TL = TL_n - 5 \quad (7)$$

TL= transmission loss (diffuse incidence) (dB)

TL_n = normal incidence transmission loss (dB)

By using Eq. 8 and Eq. 9, normal incidence transmission loss can be obtained.

$$TL_n = 10 \log \left(\frac{1}{a_{tn}} \right) \quad (8)$$

$$\frac{1}{a_{tn}} = 1 + \left(\frac{\pi f p_w h}{p_1 c_1} \right)^2 \quad (9)$$

a_{tn} = normal incidence sound transmission coefficient

p_w = the density of the wall or panel

f = frequency (Hz)

p_1 and c_1 are the density and speed of sound

h = thickness of the panel

1.1.3. Region III: Damping Region

In the damping region, transmission loss can be calculated by using Equation 10 and Equation 11 (Barron, 2003).

$$TL = TL_n(f_c) + 10\log_{10}(n) + 33,22 \log_{10}(f/f_c) - 5,7 \quad (10)$$

TL = transmission loss (dB)

f_c = critical frequency

n = damping coefficient

f = frequency (Hz)

$$TL_n(f_c) = 10 \log_{10} \left[1 + \left(\frac{\pi f_c p_w h}{p_1 c_1} \right)^2 \right] \quad (11)$$

f_c = critical frequency

f = frequency (Hz)

p_w = the density of the wall or panel

p_1 and c_1 are the density and speed of sound

h = thickness of the panel

1.2. Calculation of sound insulation level in double-layer wall systems

The calculation method used for the calculation of double-layer wall systems was clarified. In the calculation method described, there is an air gap between the wall's layers. It is assumed that the double-wall layer construction is applied independently of each other and it is assumed that there is no connection between the layers to transmit the vibration. In the calculation of the sound insulation of double-layer wall systems, analyzes are generally performed according to two different situations. In the first analysis method, the situation where there is no sound-absorbing material (mineral wool) between the two walls was explained, while in the second analysis method, the situation where there is a porous sound-absorbing material (mineral wool) between the two walls was detailed.

- Double-layer wall systems - no mineral wool in the airgap between walls

- Double-layer wall systems - the existence of mineral wool in the airgap between walls

The properties of two different wall systems, which were described in this section to calculate sound insulation, were shown in Figure 2.

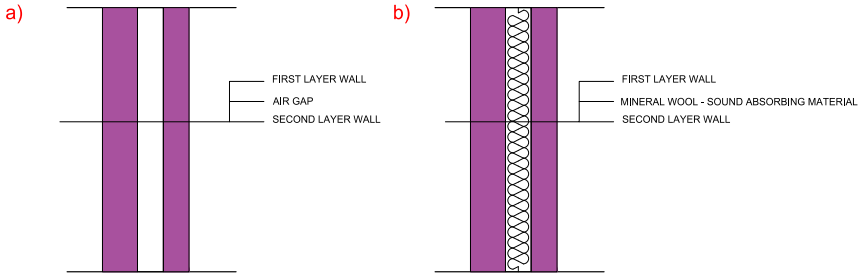


Figure 2: Double-layer wall systems, a) no mineral wool in the air gap between walls, b) the existence of mineral wool in the air gap between walls

1.2.1. Double-layer wall systems - no mineral wool in the airgap between walls

In order to analyze the sound insulation level of the double wall system, first of all, it is determined in which region the analyzed frequency is located. Frequency regions were shown in Figure 3. It is seen in Figure 3 that there are 3 different regions. The formulas used in the analysis of the regions are given in Equation 12 and Equation 13, respectively.

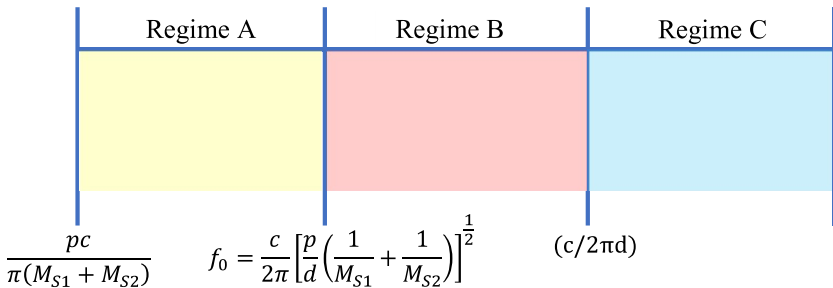


Figure 3: Double-layer wall systems- no mineral wool in the air gap between the double walls, regime A (yellow region), regime B (red region) and regime C (blue region) (Barron, 2003)

$$\frac{pc}{\pi(M_{S1} + M_{S2})} \quad (12)$$

the quantities M_{S1} and M_{S2} are the specific mass for panels 1 and 2, respectively

p and c are the density and speed of sound

$$f_0 = \frac{c}{2\pi} \left[\frac{p}{d} \left(\frac{1}{M_{S1}} + \frac{1}{M_{S2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

the quantities M_{S1} and M_{S2} are the specific mass for panels 1 and 2, respectively

p and c are the density and speed of sound

the quantity d is the spacing between the panels

Calculations are done according to the characteristics of the regime where the analyzed frequency is located. The regimes were demonstrated in Table 2.

Table 2: Regimes according to the related frequency range- no mineral wool in the air gap between the double walls (Barron, 2003)

Frequency range	Calculation method
$\frac{pc}{\pi(M_{S1}+M_{S2})} < f < \frac{c}{2\pi} \left[\frac{p}{d} \left(\frac{1}{M_{S1}} + \frac{1}{M_{S2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$	according to regime A
$\frac{c}{2\pi} \left[\frac{p}{d} \left(\frac{1}{M_{S1}} + \frac{1}{M_{S2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} < f < c/2\pi d$	according to regime B
$c/2\pi d < f$	according to regime C

The transmission loss for Regime A can be obtained by using Equation 14 (Barron, 2003).

$$TL = 20 \log_{10} (M_{S1} + M_{S2}) + 20 \log_{10} (f) - 47,3 \quad (14)$$

the quantities M_{S1} and M_{S2} are the specific mass for panels 1 and 2, respectively

f = frequency (Hz)

The transmission loss for Regime B can be calculated by using Equation 15 (Barron, 2003).

$$TL = TL_1 + TL_2 + 20 \log_{10} (4\pi f d/c) \quad (15)$$

TL_1 and TL_2 are the transmission loss values of the panels separately (obtaining from the single-layer wall system calculation method)

f = Frequency (Hz)

c is the speed of sound

The quantity d is the spacing between the panels

The transmission loss for Regime C can be acquired by using Equation 16 (Barron, 2003).

$$TL = TL_1 + TL_2 + 10 \log_{10} \left[\frac{4}{1 + \left(\frac{2}{\alpha} \right)} \right] \quad (16)$$

TL_1 and TL_2 are the transmission loss values of the panels separately (obtaining from the single-layer wall system calculation method)

The quantity α is the surface absorption coefficient for the panels

1.2.2. Double-layer wall systems - the existence of mineral wool in the airgap between walls

In the calculation method, first of all, it is determined which region the frequency analyzed belongs to. Analyses are carried out according to the characteristics of the region's properties. The regions were explained in Figure 4. The definition of regions is carried out with the help of Equation 12 and Equation 17 (Hassan, 2009). Analysis regions that differ according to frequencies were represented in Table 3.

$$f_0 = \frac{c}{2\pi} \left[1,8 \frac{p}{d} \left(\frac{1}{M_{S1}} + \frac{1}{M_{S2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

the quantities M_{S1} and M_{S2} are the specific mass for panels 1 and 2, respectively

p and c are the density and speed of sound

The quantity d is the spacing between the panels

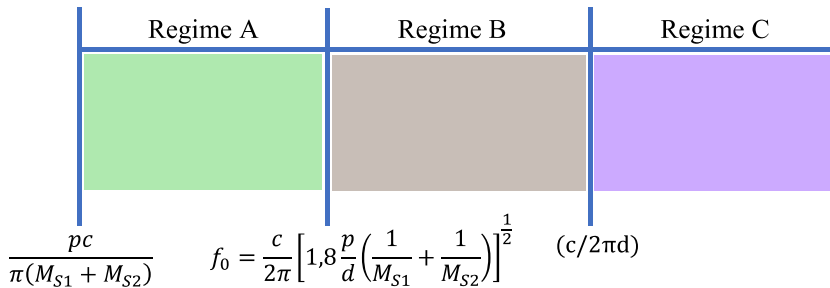


Figure 4: Double-layer wall systems - the existence of mineral wool in the air gap between the double walls, regime A (green region), regime B (grey region) and regime C (purple region) (Hassan, 2009)

Table 3: Regimes according to the related frequency range- the existence of mineral wool in the air gap between the double walls (Hassan, 2009)

Frequency range	Calculation method
$\frac{pc}{\pi(M_{S1}+M_{S2})} < f < \frac{c}{2\pi} \left[1,8 \frac{p}{d} \left(\frac{1}{M_{S1}} + \frac{1}{M_{S2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$	according to regime A
$\frac{c}{2\pi} \left[1,8 \frac{p}{d} \left(\frac{1}{M_{S1}} + \frac{1}{M_{S2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} < f < c/2\pi d$	according to regime B
$c/2\pi d < f$	according to regime C

Equation 14 is used for the sound insulation calculation of the regime A zone, and Equation 15 is used for the sound insulation calculation of the regime B zone (Hassan, 2009). The sound insulation calculation of the C regime zone can be calculated approximately with Equation 18 (Long, 2006; Vigran, 2008; Hassan, 2009).

$$R \approx TL_1 + TL_2 + 6 \quad (18)$$

TL_1 and TL_2 are the transmission loss values of the panels separately (obtaining from the single-layer wall system calculation method)

2. Methodology and a sample of application

The wall system may not consist of a single material combination. Wall systems can be composed of doors, windows, or similar combinations of materials. Composite system analysis is performed in the analysis of the sound transmission coefficient of the wall system, which consists of the combination of parallel elements with different material properties. Equation 19 is used in the analysis of the composite wall system consisting of different material components (Metha et al., 1999; Barron, 2003). The sound transmission coefficient of each material is calculated separately. The sound transmission coefficient of the composite system is obtained in line with the area ratio (Equation 20). After the sound transmission coefficient calculation of the composite system, the transmission loss of the composite system is obtained. The maximum value of the sound transmission coefficient value is 1. For this reason, in the composite wall analysis, the sound transmission coefficient value is accepted as 1 in the cavity of the wall where sound transmission is not blocked. The lower the sound transmission coefficient, the higher the sound insulation performance.

$$TL_{comp} = 10.\log (1/ a_{t-comp}) \quad (19)$$

TL_{comp} = Transmission loss of the composite wall system

a_{t-comp} = sound transmission coefficient of the composite wall system

$$a_{t-comp} = ((a_{t-1})S_1 + (a_{t-2})S_2 + \dots + (a_{t-n})S_n) / \sum S \quad (20)$$

a_{t-1} , a_{t-2} , a_{t-n} = Sound transmission coefficient of different materials, respectively

S_1 , S_2 , S_n = Area of the different wall types, respectively

$\sum S$ = Total area of the composite wall system

In the analysis of double-layer wall systems, the transmission loss of single-layer walls is calculated first. In the next step, the transmission loss of the double layer wall systems is obtained. If the wall system consists of different combinations, composite wall analysis is performed in the last step.

To explain the sound insulation calculation of double-layer wall systems, a sample application calculation was carried out. A sample application calculation was performed in line with the equations explained. The calculation of an application, which includes all of the calculation methods described above, was detailed in this research. Transmission losses are calculated depending on the frequencies of two different wall sections defined in Figure 5. In one of the details, there is mineral wool between the walls. According to different frequencies, the sound transmission loss of two different wall systems was acquired in accordance with the formulas and methods described in this research. The material properties of the brick wall are taken from Barron's book and presented in Table 4 (Barron, 2003). In the calculation, the speed of sound is 346,1 m/s, and the density of air is 1,184 kg/m³.

Table 4: Brick material properties (C_L is the longitudinal speed of sound; p_w is the material density; $M_s = p_w h$ = surface density, f_c is the critical frequency; n is the damping coefficient; E is the Young's modulus; and σ is the Poisson ratio) (Barron, 2003)

C_L (m/s)	p_w (kg/m ³)	$M_s f_c$ (Hz·kg/m ²)	n	E (GPa)	σ
3800	1800	31250	0,015	25,0	0,20

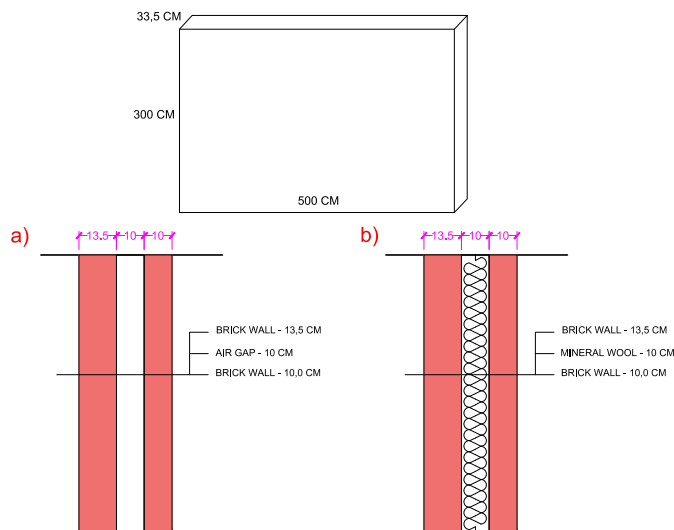


Figure 5: Characteristics and dimensions of the double layer brick wall system, a) no porous absorber in the cavity, b) there is a porous absorber in the cavity

It was seen in the literature that the sound absorption coefficients of the brick wall (unglazed) are 0.04 for 1000 Hz, 0.05 for 2000 Hz, and 0.07 for 4000 Hz (Cox & D'Antonio, 2005; Barron, 2003). Calculations were conducted in accordance with the specified sound absorption coefficient values. A separate analysis was carried out according to the existence of porous absorbent between the double layer wall system, and it was assumed that a 1 cm cavity at the upper junction of the wall (wall-floor junction) existed (The analysis was performed according to the existence of 1 cm cavity at 300 cm height). Accordingly, the transmission loss of the composite system was calculated (assuming %99,67 ratio wall component and %0,33 ratio cavity component in the composite wall system). The single-layer wall system sound transmission loss results and double-layer wall system sound transmission loss results obtained as a result of the calculation were presented in Figure 6, and Table 5.

Table 5- Sample application results (sound transmission loss calculations)

System properties	Sound Transmission Loss - dB					
	125 Hz	250 Hz	500 Hz	1000 Hz	2000 Hz	4000 Hz
Double-layer brick wall - no mineral wool in the airgap	75.2	61.3	84.23	91.09	112.04	133.46
Double-layer brick wall - there is mineral wool in the airgap	75.2	61.3	84.23	108.15	128.15	148.15
Single layer brick wall - 13.5 cm	42.34	33.24	43.24	53.24	63.24	73.24
Single layer brick wall - 10 cm	39.73	28.91	38.91	48.91	58.91	68.91
Double-layer brick wall - there is mineral wool in the airgap, and there is 1 cm cavity on the wall top join (wall-floor junction)	24.77	24.77	24.77	24.77	24.77	24.77

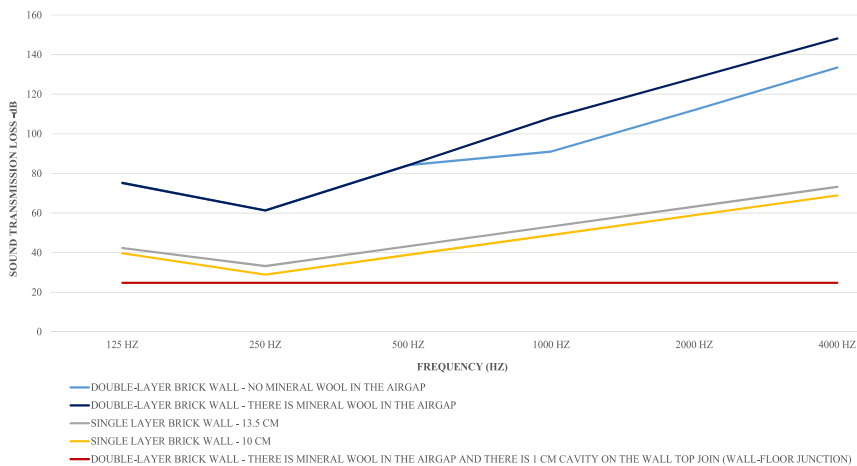


Figure 6: Sample application results (sound transmission loss calculations)

In Table 5 and Figure 6, it was seen that the sound insulation performance is seriously reduced if there is a 0.33% cavity in the wall system. In this direction, it was understood that It is of great importance to ensure leakproof in composite wall systems. Moreover, it was observed in double-layer wall systems that the use of a porous absorber between two walls is effective in increasing the sound insulation performance of high frequencies rather than low frequencies.

3. Numerical analysis of double-layer wall systems

It can be observed that computer software can be used to calculate sound insulation in today's acoustic applications. Fast and practical transmission loss results can be acquired with the use of acoustic simulation software. Especially in double-layer wall systems, performing calculations using formulas can cause a lot of time loss. For these reasons, the sound insulation results of the double layer wall, which are used in chapter 3, were acquired

from the INSUL software. In this study, 1/1 octave band frequencies of 63 Hz, 125 Hz, 250 Hz, 500 Hz, 1000 Hz, 2000 Hz, and 4000 Hz were investigated. Moreover, the R_w value, which is a single-degree sound insulation level according to the ISO 717-1 standard, was also obtained with the help of the INSUL program.

In this section, double-layer brick wall systems were examined and the depth of the air gap between the double-wall was evaluated. The analyzes were carried out in such a way that there was no porous absorbent in the airgap between the walls. In double layer wall systems, it is stated in the literature that if the distance between the walls exceeds 30 cm, the sound insulation level of each wall can be evaluated separately (Hassan, 2009; Demirkale, 2007). Hence, in this section, the distance between the walls was increased by 3 cm and analyzed up to a maximum width of 30 cm. In the double wall system, only a 10 cm thick plastered brick wall was examined and defined as a 10 cm plastered brick with the same characteristics of each layer. In INSUL software calculations, the double-layer brick wall system analyzed was defined to be 3 meters wide and 8 meters in length. The density of the plastered brick wall was determined as 1600 kg/m³ in the INSUL software. Airgap values between double-layer walls varying between 0 and 30 cm were examined, and numerical models were derived according to changing airgap values.

In this study, the cross-sectional properties of the walls and the airgap values between the walls were demonstrated in Figure -7. The effects of the air gap values between the walls of 3 cm, 6 cm, 9 cm, 12 cm, 15 cm, 18 cm, 21 cm, 24 cm, 27 cm, and 30 cm, respectively, were investigated on the sound insulation. In the double-layer wall system analyzed, the thickness of walls (plastered brick wall) is 10 cm and is stable. The only parameter that changes is the airgap value between the walls. INSUL software results were shown in Table 6 (plastered brick wall layers are 10 cm and the results vary according to the airgap values between the wall layers).

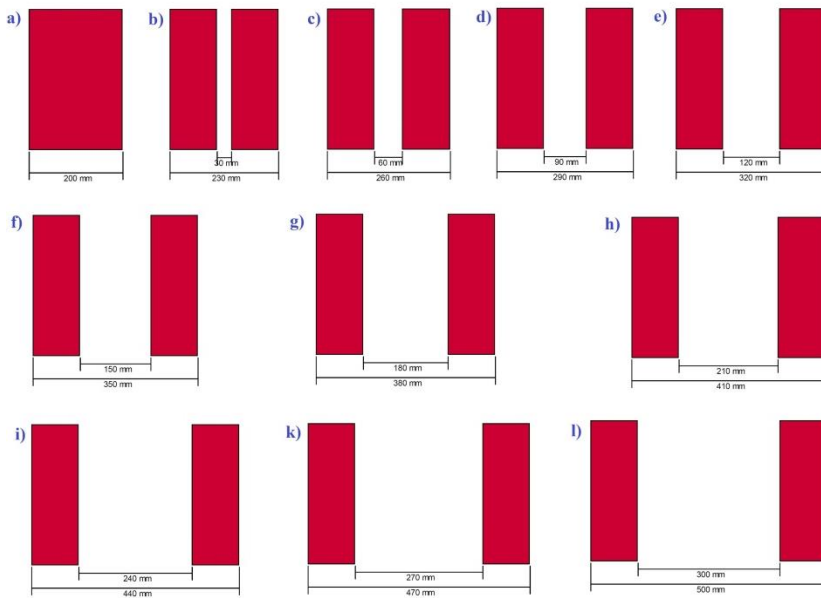


Figure 7: The cross-sectional properties of the double-layer walls and the airgap values between the walls (plastered brick wall layers are 10 cm), a) 0 cm airgap, b) 3 cm airgap, c) 6 cm airgap, d) 9 cm airgap, e) 12 cm airgap, f) 15 cm airgap, g) 18 cm airgap, h) 21 cm airgap, i) 240 cm airgap, k) 270 cm airgap, l) 300 cm airgap

Table 6: INSUL software results – double layer wall systems, plastered brick wall layers are 10 cm, the results vary according to the airgap values between the wall layers

Results	Transmission loss results (dB) (according to airgap distance between walls)										
	0 cm	3 cm	6 cm	9 cm	12 cm	15 cm	18 cm	21 cm	24 cm	27 cm	30 cm
63 Hz	38	39	40	42	44	45	46	48	49	49	50
125 Hz	38	45	49	52	54	56	58	59	60	61	62
250 Hz	42	37	43	46	49	51	52	54	55	56	57
500 Hz	50	50	56	59	62	64	65	66	68	69	70
1000 Hz	58	68	74	78	80	82	84	85	86	87	88
2000 Hz	64	87	93	96	99	101	102	104	105	106	107
4000 Hz	68	105	111	115	117	119	121	122	124	125	126
R_w	54	53	59	62	65	67	68	69	71	72	73

According to the varying airgap distance between walls in a double-layer wall system, the results were demonstrated in the following figures (Fig. 8,9,10,11,12,13,14,15). In line with INSUL software calculation results, Numerical model curves were derived with the curve fitting method according to the airgap distance between walls. Transmission loss results can

be estimated in the direction of the prepared numerical model curves. Thanks to the numerical model curves, Transmission loss results in a double-layer wall system, which is prepared with 10 cm thick plastered brick walls (as the same density and system), can be predicted in line with the changing airgap distance between walls. In the MATLAB R2020b software, numerical curve models were generated. The results from the INSUL software were transferred to the MATLAB software and the poly5 curve fitting method was selected. Numerical model curves were produced with 95% confidence bounds in the MATLAB software.

Model curves produced in MATLAB software for 63 Hz, 125 Hz, and 250 Hz are presented in Figure 8, Figure 9, and Figure 10, respectively. In general, increasing the airgap between the walls in double-layer wall systems has increased the sound insulation performance. The formulation of the numerical model curve prepared for 63 Hz was given in Equation 21, and the formulation of the numerical model curve prepared for 125 Hz was presented in Equation 22. The numerical model curve formation for 250 Hz was given in Equation 23. In double-layer wall systems, when the space between the walls increases, the sound insulation of low frequencies can enhance considerably.

$$P(x)_{63 \text{ Hz}} = -0.0000006595x^5 + 0.00007105x^4 - 0.003051x^3 + 0.05349x^2 + 0.1536x + 38.01 \quad (21)$$

$$P(x)_{125 \text{ Hz}} = 0.000005935x^5 - 0.0005063x^4 + 0.01652x^3 - 0.2732x^2 + 2.992x + 38.02 \quad (22)$$

$$P(x)_{250 \text{ Hz}} = -0.0000244x^5 + 0.002039x^4 - 0.06157x^3 + 0.7856x^2 - 2.926x + 41.62 \quad (23)$$

x= airgap distance between walls (between 0 cm and 30 cm)

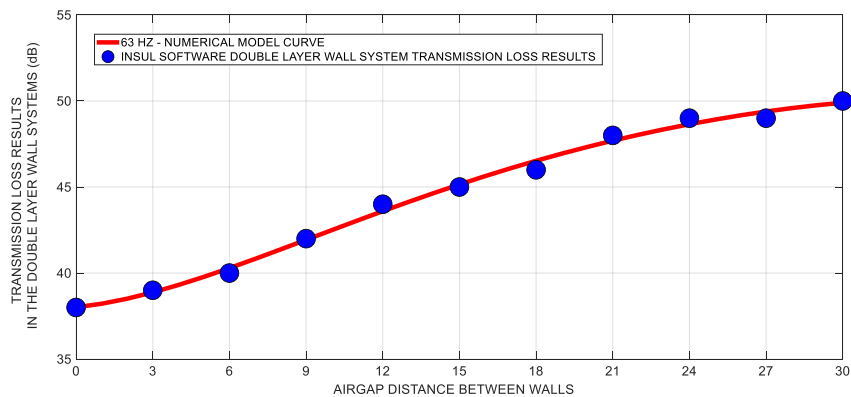


Figure 8: The transmission loss numerical model curve at 63 Hz frequency

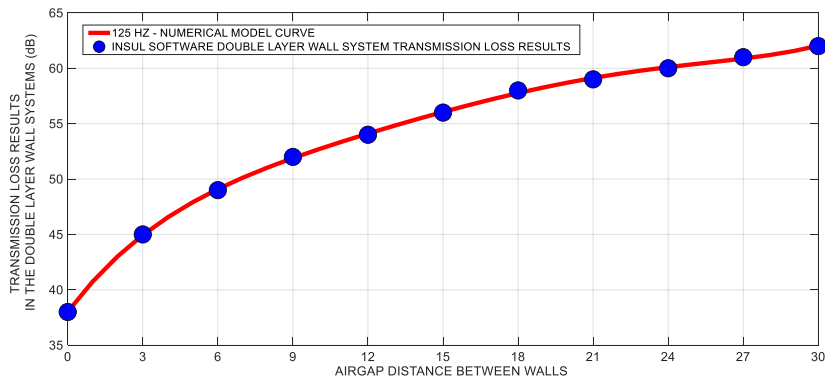


Figure 9: The transmission loss numerical model curve at 125 Hz frequency

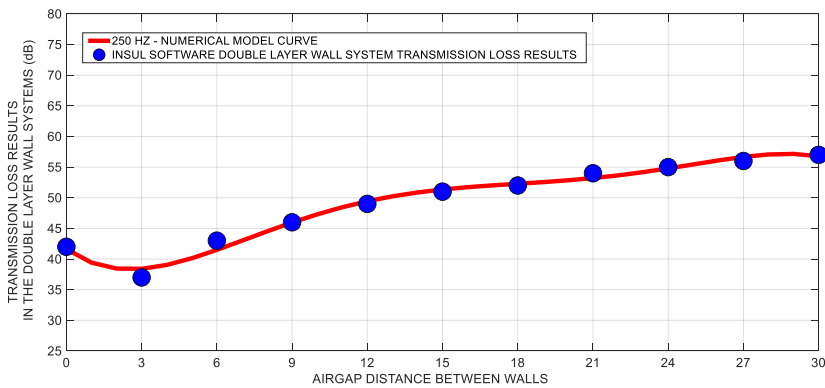


Figure 10: The transmission loss numerical model curve at 250 Hz frequency

The model curves prepared for 500 Hz and 1000 Hz are shown in Figure 11 and Figure 12, respectively. The formulation of the curve model for 500 Hz is presented in Equation 24 and the formulation of the curve model for 1000 Hz is presented in Equation 25. In double layer wall systems, as the thickness increases, the sound transmission loss value increases and the sound insulation level can improve. It can be a good method to increase the airgap value between two walls to increase sound insulation at mid-frequency values.

$$P(x)_{500 \text{ Hz}} = -0.00001715x^5 + 0.00139x^4 - 0.03982x^3 + 0.4515x^2 - 0.6908x + 49.79 \quad (24)$$

$$P(x)_{1000 \text{ Hz}} = 0.000005276x^5 - 0.0005x^4 + 0.01882x^3 - 0.3672x^2 + 4.304x + 57.98 \quad (25)$$

x = airgap distance between walls (between 0 cm and 30 cm)

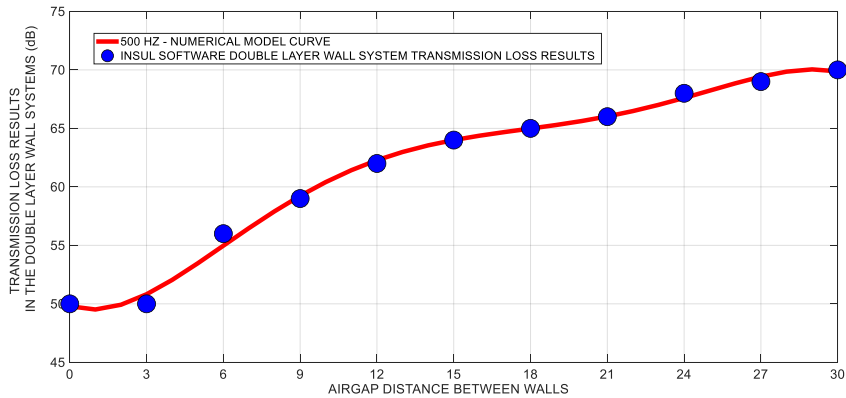


Figure 11: The transmission loss numerical model curve at 500 Hz frequency

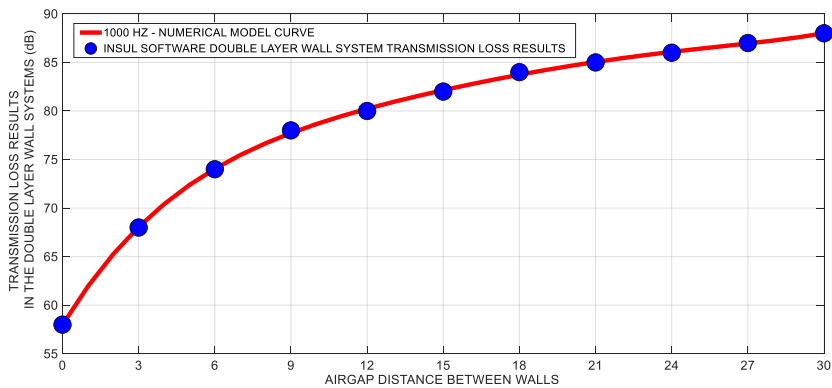


Figure 12: The transmission loss numerical model curve at 1000 Hz frequency

Numerical model curves prepared in MATLAB software for 2000 Hz and 4000 Hz frequencies were demonstrated in Figure 13 and Figure 14, respectively. Equation 26 is used for the 2000 Hz numerical modeling curve while Equation 27 is used for the 4000 Hz numerical modeling curve. At high frequencies, the sound insulation level can increase considerably as the wall airgap between the double-layer wall system increases.

$$P(x)_{2000 \text{ Hz}} = 0.000031x^5 - 0.00272x^4 + 0.08958x^3 - 1.38x^2 + 10.54x + 64.35 \quad (26)$$

$$P(x)_{4000 \text{ Hz}} = 0.00005606x^5 - 0.004913x^4 + 0.1607x^3 - 2.422x^2 + 17.2x + 68.7 \quad (27)$$

x = airgap distance between walls (between 0 cm and 30 cm)

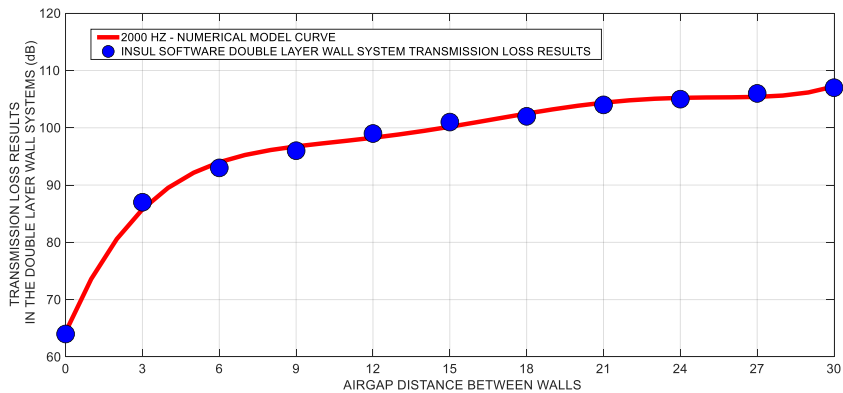


Figure 13: The transmission loss numerical model curve at 2000 Hz frequency

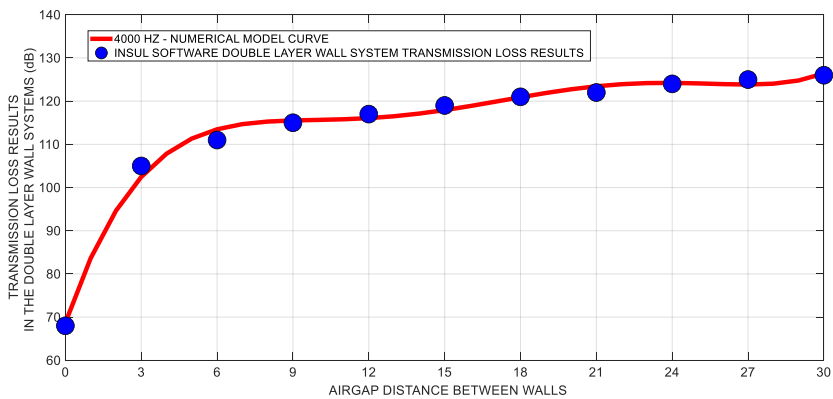


Figure 14: The transmission loss numerical model curve at 4000 Hz frequency

The R_w values obtained in line with the single-graded method calculated according to the ISO 717-1 standard and the R_w numerical model curve were represented in Figure 15. The formulation of the R_w numerical model curve was detailed in Equation 28. In double layer wall systems, as the air gap value between the layers increases, the R_w value enhances in general. In order to improve the R_w value, it can be a good method to increase the airgap distance between the walls in double-layer wall systems.

$$P(x)_{Rw} = -0.00001913x^5 + 0.00156x^4 - 0.04521x^3 + 0.5288x^2 - 1.172x + 53.77 \quad (28)$$

x = airgap distance between walls (between 0 cm and 30 cm)

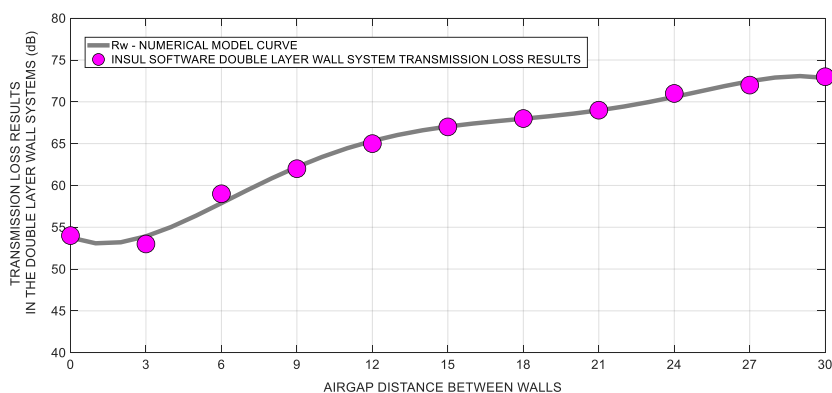


Figure 15: The transmission loss numerical model curve - R_w

Modeling curve graphs prepared in this section were represented in Figure 8, Figure 9, Figure 10, Figure 11, Figure 12, Figure 13, Figure 14, and Figure 15. Modeling curves were generated in MATLAB software, and modeling curves contribute to predicting the sound insulation level in double-layer walls according to frequencies. Thanks to the model curves, it will be possible to predict approximate transmission loss value in the same double-layer wall system according to the air gap thickness between walls. In other words, in a similar double-layer wall system, sound transmission loss values, which were not calculated in the INSUL software, can be estimated by using model curves according to varying airgap values between the walls. It has been understood from the numerical model analysis that the sound insulation performance increases at low frequencies, medium frequencies, and high frequencies as the airgap value between the walls increases in double-layer wall systems.

4. Conclusion

Noise can be dangerous for human health, and excessive noise can negatively affect human health physiologically and psychologically. In this context, noise should be considered an important problem and should be kept under control. The design of building elements is an important issue in order to keep the noise under control at the building scale. In this study, the analysis of sound insulation in double-layer walls was investigated.

In the first chapter, it was stated that the need for noise control was clarified, and wall systems detailed calculation of sound insulation was explained. It was explained how to calculate sound insulation in single-layer wall systems and double-layer wall systems. In the second chapter, how to calculate the transmission loss of composite wall systems was explained and a sample application result was given in line with the explained topics. In the calculated example, it has been observed that the use of mineral wool

between the walls in the double-layer wall system especially increases the sound insulation performance at high frequencies. In addition, it has been explained that leakproof is a very important issue in composite wall system design, and a small gap of 0.33% on the wall surface significantly reduces the sound insulation performance.

In the third chapter, the sound transmission loss results of the double layer wall system obtained from the INSUL software were transferred to the MATLAB program and the results were analyzed numerically. In double layer wall systems, numerical model curves were derived according to 1/1 octave band frequencies, which can be listed as 63 Hz, 125 Hz, 250 Hz, 500 Hz, 1000 Hz, 2000 Hz, and 4000 Hz. In addition, a numerical model curve was generated according to the R_w value. The only variable in the numerical model curves of the double layer wall system is the air gap value between the layers. In a similar double layer wall system, the sound transmission loss value can be estimated approximately using numerical model curves according to the varying airgap value between the walls. It is envisaged that numerical model curves can help acoustic experts during acoustic project design. In double layer wall systems, it has been observed that when the air gap value between the walls increases, the sound transmission loss value increases in general. It has been understood that increasing the airgap distance between the walls in double-layer wall systems at the design stage can be a good strategy to improve the sound insulation performance.

5. References

- Barron, R. F., (2003), *Industrial Noise Control and Acoustics*, Marcel Dekker Inc., Newyork, Basel, ISBN:0-8247-0701-X
- Bozkurt, T.S., (2021), Preparation of Industrial Noise Mapping and Improvement of Environmental Quality, *Curr Pollution Rep* 7, 325–343 (2021), <https://doi.org/10.1007/s40726-021-00195-3>
- Cox T., J., D'Antonio, P., (2005), *Acoustic Absorbers and Diffusers: Theory Design and Application*; Spon Pres; Taylor and Francis, ISBN 0-203-49299-4
- Chen, D., Ling C., Wang T., Su, Q., Ye, A., Prediction of tire-pavement noise of porous asphalt mixture based on mixture surface texture level and distributions, *Construction and Building Materials* 173 (2018) 801–810, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.062>

- Gilani, T.A., Mir, M.S. A study on the assessment of traffic noise induced annoyance and awareness levels about the potential health effects among residents living around a noise-sensitive area. *Environ Sci Pollut Res* 28, 63045–63064 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15208-3>
- Hassan, O. A. (2009), *Building acoustics and vibration: theory and practice*, World Scientific Publishing Company: Singapore, ISBN-13: 978-981-283-833-9
- Long, M., (2006), *Architectural Acoustics*, Elsevier, Academic Press, ISBN 13: 978-012-455551-8 ve ISBN 10: 0-12-455551-9
- Kleizienė R., Šernas O., Vaitkus A., Šimanavičienė R., *Asphalt Pavement Acoustic Performance Model. Sustainability*. 2019; 11(10):2938. <https://doi.org/10.3390/su11102938>
- Mehta, M., Johnson, J. and Rocaford J., (1999), *Architectural Acoustics Principles and Design*, Prentice Hall, ISBN: 0-13-793795-4
- Regulation on Assessment and Management of Environmental Noise, Dated 04/06/2010 and numbered 27601
- Regulation on the Protection of Buildings Against Noise, Dated 31/5/2017 and numbered 30082
- TS EN ISO 717-1, *Acoustics - Rating of sound insulation in buildings and of building elements - Part 1: Airborne sound insulation*
- Vigran, T.E., (2008), *Building Acoustics*, Taylor and Francis, ISBN13: 978-0-415-42853-8 (hbk), ISBN10: 0-415-42853-X (hbk)
- World Health Organization, (2018), *Environmental Noise Guidelines for the European Region*, ISBN 978 92 890 5356 3
- Yılmaz Demirkale, S., (2007), *Çevre ve Yapı Akustiği*, Birsen yayın evi, ISBN: 978-975-511-472-9

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 10



**Behavior of Three Dimensional para-Sasakian Manifold
Under Certain Curvature Conditions
(Tuğba Mert)**

Behavior of Three Dimensional para-Sasakian Manifold Under Certain Curvature Conditions

Tuğba Mert

*Sivas Cumhuriyet University, Faculty of Science, Department of Mathematics
E-mail: tmert@cumhuriyet.edu.tr*

1. Introduction

The characterization of a manifold according to the curvature tensor defined on it has been discussed for many years and still continues to be investigated on many different manifolds until today. Many geometers studied the characterization of the manifold with the help of special curvature conditions written according to the manifold and the curvature tensor, and made very important contributions to fields such as mathematics, physics and engineering. Here, para-Sasakian manifolds are considered and their properties are investigated according to the curvature tensor defined on them.

Para-Sasakian manifolds are a special class of almost paracontact manifolds described by Sato (Sato.1976). Para-Sasakian and special para-Sasakian manifolds were described in 1977 by Adati and Matsumoto (Adati et al.,1977). Para-Sasakian manifolds have been studied by many geometries such as Tarafdar and De (Taraftdar et al., 1993), De and Pathak (De et al., 1994), Matsumoto, Ianus and Mihai (Matsumoto et al., 1986), Matsumoto (Matsumoto.1977). Again, para-Sasakian manifolds have been studied by many authors such as Adati and Miyazawa (Adati et al., 1979), Deshmuhk and Ahmed (Deshnuhk et al., 1980), De et al (De et al., 2008), Sharfuddin, Deshmuhk, Husain (Sharfuddin et al., 1980), Özgür and Tripathi (Ozgür et al., 2007), and others (Taraftdar et al., 1993), (De et al., 1994), (Matsumoto et al., 1977).

A (1,3)-type T –curvature tensor was defined by M. Tripathi and P. Gunam (Tripathi et al., 2011), with

$$T(X,Y)Z = a_0R(X,Y)Z + a_1S(Y,Z)X + a_2S(X,Z)Y + a_3S(X,Y)Z + a_4g(Y,Z)QX + a_5g(X,Z)QY + a_6g(X,Y)QZ + a_7[g(Y,Z)X - g(X,Z)Y]$$

in an n –dimensional (M, g) semi- Riemann manifold. Here $a_0, \dots, a_7$ smooth functions defined on manifold M ; R, S, Q and r are Riemann curvature tensor, Ricci curvature tensor, Ricci operator and scalar curvature of the manifold, respectively. According to the selection of a $a_0, \dots, a_7$

smooth functions, the T –curvature tensor is reduced to some special curvature tensors. For a 3-dimensional manifold M , if $a_0 = 1, a_1 = -a_5 = -\frac{1}{2}, a_2 = a_3 = a_4 = a_6 = a_7 = 0$ is selected, the curvature tensor $T(X, Y)Z = W_0(X, Y)Z$ is defined as

$$W_0(X, Y)Z = R(X, Y)Z - \frac{1}{2}[S(Y, Z)X - g(X, Z)QY] \quad (1)$$

In this study, curvature conditions such as $W_0(X, Y).R = 0$, $W_0(X, Y).S = 0$, $W_0(X, Y).P = 0$, $W_0(X, Y).\tilde{Z} = 0$ on the W_0 –curvature tensor are considered. According to these special curvature conditions, some special characterizations of the three dimensional para-Sasakian manifold are investigated. Especially under these curvature conditions, many important properties such as the fact that the manifold is an Einstein manifold, the manifold is a real space form with constant section curvature, and the scalar curvatures of the manifold are obtained. In addition, flatness, pseudo-symmetry and Ricci pseudo-symmetry concepts are investigated for the W_0 –curvature tensor.

2. Preliminary

Let M be the n –dimensional differentiable manifold. The quadrilateral (ϕ, ξ, η, g) satisfying the conditions

$$\phi\xi = 0, \eta(\xi) = 1, g(\xi, X) = \eta(X),$$

$$\phi^2 X = X - \eta(X)\xi,$$

$$g(\phi X, \phi Y) = g(X, Y) - \eta(X)\eta(Y),$$

is called paracontact Riemann structure, where ϕ is the $(1,1)$ –type tensor field, ξ is a vector field, η is a 1 –form and g is Riemann metric on M . In addition, if the paracontact Riemann structure (ϕ, ξ, η, g) satisfies the conditions

$$d\eta = 0,$$

$$\nabla_X \xi = \phi X,$$

$$(\nabla_X \phi)Y = -g(X, Y)\xi - \eta(Y)X + 2\eta(X)\eta(Y)\xi,$$

the M manifold is called a para-Sasakian manifold. If the η which is 1 –form of the M para-Sasakian manifold satisfies the condition

$$(\nabla_X \eta)Y = -g(X, Y) + \eta(X)\eta(Y),$$

the M manifold is called a special para-Sasakian manifold.

An n –dimensional para-Sasakian manifold M provides the following relations for each $X, Y, Z \in \chi(M)$ vector field.

$$S(X, \xi) = -(n-1)\eta(X), \quad (2)$$

$$Q\xi = -(n-1)\xi, \quad (3)$$

$$R(X, Y)\xi = \eta(X)Y - \eta(Y)X. \quad (4)$$

In the three-dimensional Riemannian manifold, the Riemannian curvature tensor is defined as

$$R(X, Y)Z = g(Y, Z)QX - g(X, Z)QY + S(Y, Z)X - S(X, Z)Y - \frac{r}{2}[g(Y, Z)X - g(X, Z)Y], \quad (5)$$

where Q is the Ricci operator that is $g(QX, Y) = S(X, Y)$ and r is the scalar curvature of the manifold. If $Z = \xi$ is taken in (5), and (2), (4) are used, we obtain

$$QX = \frac{1}{2}[(r+2)X - (r+6)\eta(X)\xi], \quad (6)$$

and

$$S(X, Y) = \frac{1}{2}[(r+2)g(X, Y) - (r+6)\eta(X)\eta(Y)]. \quad (7)$$

If we use the expression (7) in equation (5), the curvature tensor of the three-dimensional para-Sasakian manifold is obtained as

$$R(X, Y)Z = \frac{r+4}{2}[g(Y, Z)X - g(X, Z)Y] - \frac{r+6}{4}[g(Y, Z)\eta(X)\xi - g(X, Z)\eta(Y)\xi + \eta(Y)\eta(Z)X - \eta(X)\eta(Z)Y]. \quad (8)$$

If $X = \xi, Y = \xi, Z = \xi$ are taken respectively in (8), we get the following relations.

$$R(\xi, Y)Z = -g(Y, Z)X + \eta(Z)Y, \quad (9)$$

$$R(X, \xi)Z = g(X, Z)\xi - \eta(Z)X, \quad (10)$$

$$R(X, Y)\xi = \eta(X)Y - \eta(Y)X, \quad (11)$$

$$\eta(R(X, Y)Z) = g(X, Z)\eta(Y) - g(Y, Z)\eta(X). \quad (12)$$

Definition 2.1 Let M be a three dimensional Riemann manifold. The projective curvature tensor is defined as

$$P(X, Y)Z = R(X, Y)Z - \frac{1}{2}[S(Y, Z)X - S(X, Z)Y]. \quad (13)$$

If we choose $X = \xi, Y = \xi, Z = \xi$ respectively in equation (13), we get

$$P(\xi, Y)Z = \frac{r+6}{4}[-g(Y, Z)\xi + \eta(Y)\eta(Z)\xi], \quad (14)$$

$$P(X, \xi)Z = \frac{r+6}{4}[g(X, Z)\xi - \eta(X)\eta(Z)\xi], \quad (15)$$

$$P(X, Y)\xi = 0. \quad (16)$$

Definition 2.2 Let M be a three dimensional Riemann manifold. The concircular curvature tensor is defined as

$$\tilde{Z}(X, Y)Z = R(X, Y)Z - \frac{r}{6}[g(Y, Z)X - g(X, Z)Y]. \quad (17)$$

If we choose $X = \xi, Y = \xi, Z = \xi$ respectively in equation (17), we get

$$\tilde{Z}(\xi, Y)Z = \frac{r+6}{6}[-g(Y, Z)\xi + \eta(Z)Y], \quad (18)$$

$$\tilde{Z}(X, \xi)Z = \frac{r+6}{6}[g(X, Z)\xi - \eta(Z)X], \quad (19)$$

$$\tilde{Z}(X, Y)\xi = \frac{r+6}{6}[\eta(X)Y - \eta(Y)X], \quad (20)$$

Finally, let's write the formulas for the W_0 -curvature tensor that we will use frequently in the next section. If we choose $X = \xi, Y = \xi, Z = \xi$ respectively in equation (1), we get

$$W_0(\xi, Y)Z = \frac{r+6}{4}[-g(Y, Z)\xi + \eta(Z)Y], \quad (21)$$

$$W_0(X, \xi)Z = 0, \quad (22)$$

$$W_0(X, Y)\xi = \frac{r+6}{4}[\eta(X)Y - \eta(Y)X]. \quad (23)$$

3. Para-Sasakian Manifolds On W_0 -Curvature Tensor

Let M be a three-dimensional para-Sasakian manifold. Let's first examine the W_0 -flatness of the manifold M .

Theorem 3.1 Let M be a three-dimensional para-Sasakian manifold. If the manifold M is W_0 -flat, then M is an Einstein manifold.

Proof. Let M be a W_0 -flat. So it is clear from (1) that

$$R(X, Y)Z = \frac{1}{2}[S(Y, Z)X - g(X, Z)QY]. \quad (24)$$

If we choose $Z = \xi$ in expression (24), we get

$$R(X, Y)\xi = \frac{1}{2}[S(Y, \xi)X - g(X, \xi)QY],$$

and if we use the expressions (7) and (11) here, then we obtain

$$\eta(X)Y = -\frac{1}{2}\eta(X)QY. \quad (25)$$

If we take the inner product of the $Z \in \chi(M)$ vector of both sides of equation (25) and choose $X = \xi$, we get

$$S(Y, Z) = -2g(Y, Z).$$

This completes the proof.

Theorem 3.2 Let M be a three-dimensional para-Sasakian manifold. If $W_0(X, Y).R = 0$, then M is either a real space form with a constant section curvature or the scalar curvature of M is $r = -6$.

Proof. Let's assume that $(W_0(X, Y).R)(Z, W, U) = 0$ for every $X, Y, Z, W, U \in \chi(M)$. So we can write

$$W_0(X, Y)R(Z, W)U - R(W_0(X, Y)Z, W)U - R(Z, W_0(X, Y)W)U - R(Z, W)W_0(X, Y)U = 0. \quad (26)$$

If we choose $X = \xi$ in the equation (26) and make use of the equation (21), we get

$$\begin{aligned} & \frac{r+6}{4} \{-g(Y, R(Z, W)U)\xi + \eta(R(Z, W)U)Y + g(Y, Z)R(\xi, W)U - \\ & \eta(Z)R(Y, W)U + g(Y, W)R(Z, \xi)U - \eta(W)R(Z, Y)U + \\ & g(Y, U)R(Z, W)\xi - \eta(U)R(Z, W)Y\} = 0. \end{aligned} \quad (27)$$

If we use the equations (9), (10), (11) in equation (27), we obtain

$$\begin{aligned} & \frac{r+6}{4} \{-g(Y, R(Z, W)U)\xi + \eta(R(Z, W)U)Y - g(Y, Z)g(W, U)\xi + \\ & g(Y, Z)\eta(U)W - \eta(Z)R(Y, W)U + g(Y, W)g(Z, U)\xi - g(Y, W)\eta(U)Z - \\ & \eta(W)R(Z, Y)U + g(Y, U)\eta(Z)W - g(Y, U)\eta(W)Z - \eta(U)R(Z, W)Y\} = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

If we choose $Z = \xi$ in the equation (28) and we make use of the (21) equation in (28) and make the necessary adjustments, we get

$$-\frac{r+6}{4} [R(Y, W)U - (g(Y, U)W - g(W, U)Y)] = 0.$$

It is clear from the last equation that M is either a real space form with a constant section curvature or the scalar curvature of M is $r = -6$.

Theorem 3.3 Let M be a three-dimensional para-Sasakian manifold. If $W_0(X, Y).S = 0$, then M is either an Einstein manifold or the scalar curvature of M is $r = -6$.

Proof. Let's assume that $(W_0(X, Y).S)(U, W) = 0$ for every $X, Y, W, U \in \chi(M)$. So we can write

$$S(W_0(X, Y)U, W) + S(U, W_0(X, Y)W) = 0. \quad (29)$$

If we choose $X = \xi$ in the equation (29) and make use of the equation (21), we get

$$\frac{r+6}{4} \{2g(Y, U)\eta(W) + \eta(U)S(Y, W) + 2g(Y, W)\eta(U) + \eta(Y)S(U, W)\} = 0.$$

If we choose $U = \xi$ in the last equation, we obtain

$$\frac{r+6}{4}[S(Y, W) + 2g(Y, W)] = 0.$$

This completes the proof.

Theorem 3.4 Let M be a three-dimensional para-Sasakian manifold. If $W_0(X, Y) \cdot \tilde{Z} = 0$, then M is either a real space form with a constant section curvature or the scalar curvature of M is $r = -6$.

Proof. Let's assume that $(W_0(X, Y) \cdot \tilde{Z})(U, W, Z) = 0$ for every $X, Y, Z, W, U \in \chi(M)$. So we can write

$$W_0(X, Y) \tilde{Z}(U, W)Z - \tilde{Z}(W_0(X, Y)U, W)Z - \tilde{Z}(U, W_0(X, Y)W)Z - \tilde{Z}(U, W)W_0(X, Y)Z = 0. \quad (30)$$

If we choose $X = \xi$ in the equation (30) and make use of the equation (21), we get

$$\begin{aligned} & \frac{r+6}{4} \{-g(Y, \tilde{Z}(U, W)Z)\xi + \eta(\tilde{Z}(U, W)Z)Y + g(Y, U)\tilde{Z}(\xi, W)Z - \\ & \eta(U)\tilde{Z}(Y, W)Z + g(Y, W)\tilde{Z}(U, \xi)Z - \eta(W)\tilde{Z}(U, Y)Z + g(Y, Z)\tilde{Z}(U, W)\xi - \\ & \eta(Z)\tilde{Z}(U, W)Y\} = 0. \end{aligned} \quad (31)$$

If we use the equations (18), (19), (20) in equation (31), we obtain

$$\begin{aligned} & \frac{r+6}{4} \left\{ -g(Y, \tilde{Z}(U, W)Z)\xi + \eta(\tilde{Z}(U, W)Z)Y - \frac{r+6}{6}g(Y, U)g(W, Z)\xi + \right. \\ & \frac{r+6}{6}g(Y, U)\eta(Z)W - \eta(U)\tilde{Z}(Y, W)Z + \frac{r+6}{6}g(Y, W)g(Z, U)\xi - \\ & \frac{r+6}{6}g(Y, W)\eta(Z)U - \eta(W)\tilde{Z}(U, Y)Z + \frac{r+6}{6}g(Y, Z)\eta(U)W - \\ & \left. \frac{r+6}{6}g(Y, Z)\eta(W)U - \eta(Z)\tilde{Z}(U, W)Y \right\} = 0. \end{aligned} \quad (32)$$

If we choose $U = \xi$ in the equation (32) and we make use of the (18) equation in (32) and make the necessary adjustments, we get

$$-\frac{r+6}{4} \left\{ \frac{r+6}{6}g(W, Z)Y + \tilde{Z}(Y, W)Z - \frac{r+6}{6}g(Y, Z)W \right\} = 0. \quad (33)$$

If we substitute the expression (17) in the equation (33), we get

$$-\frac{r+6}{4}[R(Y, W)Z - (g(Y, Z)W - g(W, Z)Y)] = 0.$$

It is clear from the last equation that M is either a real space form with a constant section curvature or the scalar curvature of M is $r = -6$.

Theorem 3.5 Let M be a three-dimensional para-Sasakian manifold. If $W_0(X, Y) \cdot P = 0$, then M is either an η -Einstein manifold or the scalar curvature of M is $r = -6$.

Proof. Let's assume that $(W_0(X, Y) \cdot P)(U, W, Z) = 0$ for every $X, Y, Z, W, U \in \chi(M)$. So we can write

$$W_0(X, Y)P(U, W)Z - P(W_0(X, Y)U, W)Z - P(U, W_0(X, Y)W)Z - P(U, W)W_0(X, Y)Z = 0. \quad (34)$$

If we choose $X = \xi$ in the equation (34) and make use of the equation (21), we get

$$\frac{r+6}{4}\{-g(Y, P(U, W)Z)\xi + \eta(P(U, W)Z)Y + g(Y, U)P(\xi, W)Z - \eta(U)P(Y, W)Z + g(Y, W)P(U, \xi)Z - \eta(W)P(U, Y)Z + g(Y, Z)P(U, W)\xi - \eta(Z)P(U, W)Y\} = 0. \quad (35)$$

If we use the equations (13), (14), (15), (16) in equation (35), we obtain

$$\begin{aligned} & \frac{r+6}{4}\left\{-g(Y, R(U, W)Z)\xi + \frac{1}{2}S(W, Z)g(Y, U)\xi + \frac{1}{2}S(U, Z)g(Y, W)\xi + \right. \\ & g(U, Z)\eta(W)Y - g(W, Z)\eta(U)Y - \frac{1}{2}S(W, Z)\eta(U)Y + \frac{1}{2}S(U, Z)\eta(W)Y - \\ & \frac{r+6}{4}g(Y, U)g(W, Z)\xi + \frac{r+6}{4}g(Y, U)\eta(W)\eta(Z)\xi - \eta(U)R(Y, W)Z + \\ & \frac{1}{2}S(W, Z)\eta(U)Y - \frac{1}{2}S(Y, Z)\eta(U)W + \frac{r+6}{4}g(Y, W)g(U, Z)\xi - \\ & \frac{r+6}{4}g(Y, W)\eta(U)\eta(Z)\xi - \eta(W)R(U, Y)Z + \frac{1}{2}S(Y, Z)\eta(W)U - \\ & \left. \frac{1}{2}S(U, Z)\eta(W)Y - \eta(Z)R(U, W)Y + \frac{1}{2}S(W, Y)\eta(Z)U - \frac{1}{2}S(U, Y)\eta(Z)W\right\} = 0. \end{aligned} \quad (36)$$

If we choose $U = \xi$ in the equation (36) and we make the necessary adjustments, we get

$$\begin{aligned} & \frac{r+6}{4}\left\{-\frac{r+2}{4}g(W, Z)\eta(Y)\xi + \frac{1}{2}S(W, Z)\eta(Y)\xi - g(Y, W)\eta(Z)\xi - \right. \\ & g(W, Z)Y + \frac{r+6}{4}\eta(Y)\eta(W)\eta(Z)\xi - R(Y, W)Z - \frac{1}{2}S(Y, Z)W + \\ & \left. g(Y, Z)\eta(W)\xi + \frac{1}{2}S(Y, Z)\eta(W)\xi\right\} = 0. \end{aligned} \quad (37)$$

In equation (37), we take the inner product of both sides by $\xi \in \chi(M)$ and choose $Y = \xi$, we get

$$\frac{r+6}{4}\left\{S(W, Z) - \left[\frac{r+2}{4}(g(W, Z) + \eta(W)\eta(Z))\right]\right\}.$$

It is clear from the last equation that M is either an η -Einstein manifold or the scalar curvature of M is $r = -6$.

Now let's examine the concepts of W_0 pseudo-symmetry and W_0 Ricci pseudo-symmetry for the three-dimensional para-Sasakian manifold M .

Definition 3.1 Let M be a three dimensional para-Sasakian manifold, R be the Riemann curvature tensor of M . If the pair $R.W_0$ and $Q(g, W_0)$ are linearly dependent, that is, if a λ_1 function can be found on the set $M_1 = \{x \in M | g(x) \neq W_0(x)\}$ such that

$$R.W_0 = \lambda_1 Q(g, W_0)$$

the manifold M is called a W_0 pseudo-symmetric manifold.

So let's state and prove the following theorem.

Theorem 3.6 Let M be a three-dimensional para-Sasakian manifold. If M is a W_0 pseudo-symmetric manifold, then M is an η -Einstein manifold provided $\lambda_1 \neq -\frac{r+6}{4}$.

Proof. Let's assume that

$$(R(X, Y) \cdot W_0)(Z, W, U) = \lambda_1 Q(g, W_0)(Z, W, U; X, Y)$$

for every $X, Y, Z, W, U \in \chi(M)$. So, we can write

$$\begin{aligned} R(X, Y)W_0(Z, W)U - W_0(R(X, Y)Z)U - W_0(Z, R(X, Y)W)U - \\ W_0(Z, W)R(X, Y)U = -\lambda_1 \{W_0((X \wedge_g Y)Z, W)U + W_0(Z, (X \wedge_g Y)W)U + \\ W_0(Z, W)[(X \wedge_g Y)U]\}. \end{aligned} \quad (38)$$

If we choose $X = \xi$ in the equation (38) and make use of the equations (9), (21), (22), (23), we obtain

$$\begin{aligned} -g(Y, W_0(Z, W)U)\xi + \eta(W_0(Z, W)U)Y - \frac{r+6}{4}g(Y, Z)g(W, U)\xi + \\ \frac{r+6}{4}g(Y, Z)\eta(U)W - \eta(Z)W_0(Y, W)U - \eta(W)W_0(Z, Y)U + \\ \frac{r+6}{4}g(Y, U)\eta(Z)W - \frac{r+6}{4}g(Y, U)\eta(Z)\eta(W)\xi - \eta(U)W_0(Z, W)Y = \\ -\lambda_1 \left\{ -\frac{r+6}{4}g(Y, Z)g(W, U)\xi + \frac{r+6}{4}g(Y, Z)\eta(U)W - \eta(Z)W_0(Y, W)U - \right. \\ \left. \eta(W)W_0(Z, Y)U + \frac{r+6}{4}g(Y, U)\eta(Z)W - \frac{r+6}{4}g(Y, U)\eta(W)\eta(Z)\xi - \right. \\ \left. \eta(U)W_0(Z, W)Y \right\}. \end{aligned} \quad (39)$$

If we choose $Z = \xi$ in equation (39), from (21), we get

$$\begin{aligned} \frac{r+6}{4}[-g(W, U)Y - W_0(Y, W)U + g(Y, U)W] = \\ -\lambda_1 \left\{ -\frac{r+6}{4}g(W, U)\eta(Y)\xi - W_0(Y, W)U - \frac{r+6}{4}\eta(U)\eta(W)Y + \right. \\ \left. \frac{r+6}{4}g(Y, U)W + \frac{r+6}{4}g(W, Y)\eta(U)\xi \right\}. \end{aligned}$$

If we substitute (1) in the last equation and then choose $Z = \xi$, we have

$$\begin{aligned} -\frac{r+6}{4} \left[\eta(W)Y + \frac{1}{2}\eta(Y)QW \right] = -\lambda_1 \left\{ -\frac{r+6}{4}\eta(W)\eta(Y)\xi - \frac{r+2}{4}\eta(Y)W - \right. \\ \left. \frac{1}{2}\eta(Y)QW - \frac{r+6}{4}\eta(W)Y + \frac{r+6}{4}g(W, Y)\xi \right\}. \end{aligned} \quad (40)$$

If we choose $Z = \xi$ in (40) and then we take inner product of both sides of the equation by $U \in \chi(M)$, we obtain

$$\begin{aligned} S(W, U) = -\frac{2}{r+6+4\lambda_1} [\lambda_1(r+2)g(W, U) \\ + (1+\lambda_1)(r+6)\eta(W)\eta(U)]. \end{aligned}$$

This completes the proof.

Corollary 3.1 Let M be a three-dimensional para-Sasakian manifold. If M is a W_0 semi-symmetric manifold, then $S(W, U) = -2\eta(W)\eta(U)$.

Definition 3.2 Let M be a three dimensional para-Sasakian manifold, R be the Riemann curvature tensor of M and S be the Ricci curvature tensor. If the pair $R.W_0$ and $Q(S, W_0)$ are linearly dependent, that is, if a λ_2 function can be found on the set $M_2 = \{x \in M | S(x) \neq W_0(x)\}$ such that

$$R.W_0 = \lambda_2 Q(S, W_0)$$

the manifold M is called a W_0 Ricci pseudo-symmetric manifold.

Theorem 3.7 Let M be a three-dimensional para-Sasakian manifold. If M is a W_0 Ricci pseudo-symmetric manifold, then M is an η -Einstein manifold provided $\lambda_1 \neq -\frac{r+6}{4}$.

Proof. The proof can be easily done similarly to the proof above.

4. Referanslar

- Sato, I. (1976). On a structure similar to the almost contact structure, Tensor, N.S., 30, 219-224.
- Adati, T. & Matsumoto, K. (1977). On conformally recurrent and conformally symmetric P-Sasakian manifolds, TRU Math., 13, 25-32.
- Tarafdar, D. & De, U.C. (1993). On a type of P-Sasakian manifold, Extr. Math., 8 (1), 31-36.
- De, U.C & Pathak, G. (1994). On P-Sasakian manifolds satisfying certain conditions, J. Indian Acad. Math., 16, 72-77.
- Matsumoto, K., Ianus, S. & Mihai, I. (1986). On a P-Sasakian manifolds which admit certain tensor fields, Publ. Math. Debrecen, 33, 61-65.
- Matsumoto, K. (1977). Conformal killing vector fields in a P-Sasakian manifolds, J. Korean Math. Soc., 14(1), 135-142.
- Adati, T. & Miyazawa, T. (1979). On P-Sasakian manifolds satisfying certain conditions, Tensor N.S., 33, 173-178.
- Deshmukh, S. & Ahmed, S. (1980). Para-Sasakian manifolds isometrically immersed in spaces of constant curvature, Kyungpook J. Math., 20, 112-121.
- De, U.C., Ozgür, C., Arslan, K., Murathan, C. & Yildiz, A. (2008). On a type of P-Sasakian manifolds, Mathematica Balkanica, 22, 25-36.

- Sharfuddin, A., Deshmukh, S. & Husain, S.I. (1980). On Para-Sasakian manifolds, Indian J. Pure Appl. Math., 11, 845-853.
- Ozgür, C. & Tripathi, M.M. (2007). On P-Sasakian manifolds satisfying certain conditions on the concircular curvature tensor, Turkish J. Math., 31, 171-179.
- Tarafdar, D. & De, U.C. (1993). On a type of P-Sasakian Manifold, Extr. Math., 8(1), 31-36.
- De, U.C. & Pathak, G. (1994). On P-Sasakian manifolds satisfying certain conditions, J. Indian Acad. Math., 16, 72-77.
- Matsumoto, K. (1977). Conformal killing vector fields in a P-Sasakian manifolds, J. Korean Math. Soc., 14(1), 135-142.
- Tripathi, M. & Gupta, P. (2011). T – Curvature tensor on a semi-Riemannian manifold, J. Adv. Math. Studies, 4(1), 117-129.

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 11



**Kırmızı Çamurdan Üretilen Nanoiplikler ile Arsenik
Arıtımının Uygulanması
(Zeynep Çetinkaya)**

Kırmızı Çamurdan Üretilen Nanoiplikler ile Arsenik Arıtımının Uygulanması

Zeynep Çetinkaya

Konya Teknik Üniversitesi, E-mail: zcetinkaya@ktun.edu.tr

1. Giriş

Son yıllarda hızla artan nüfus ve değişen endüstriyel atık türleri sonucunda hava ve su kirliliğinde artış gözlenmektedir. Su kirliliğine neden olan maddeler arasında özellikle ağır metaller; toksik özellikleri nedeniyle canlı organizmalarda ve çevrede uzun süre birikebilir ve çeşitli sağlık sorunlarına ve çevre sorunlarına neden olabilir.

Arsenik, metal ve metal olmayan elementler arasında karakteristik özelliklere sahip metaloit olarak tanımlanmaktadır. Ancak diğer ağır metaller gibi yeraltı sularını kirleten en önemli toksik maddelerden biridir [1, 2] Tayvan, Bangladeş ve Hindistan başta olmak üzere birçok ülkede arsenik kaynaklı zehirlenme vakaları ve ölümler her yıl görülmektedir. [3, 4] Çoğu ülkede, içme suyundaki kabul edilebilir arsenik seviyesi maksimum 0,05 ppm ile sınırlıdır [2]. Sonuç olarak, su arıtma prosesleri içme suyu arsenat konsantrasyonunu azaltmak için geliştirilmiştir. Arsenik arıtımı için en sık kullanılan yöntemler; adsorpsiyon, koagülasyon, iyon değişimi, çökeltme, elektroliz ve ters osmozdur. Adsorpsiyon yöntemi, adsorban malzemelerin ucuz ve kullanıma hazır olması nedeniyle saflaştırma işlemlerinde en ekonomik ve güvenilir yöntemdir [4]. Aktif karbon [5], aktif alümina [6], amorf demir hidroksit [7] ve hematit [8] yaygın olarak kullanılan adsorban malzemelerdir. Bu adsorbanların yanı sıra, arseniğin atık sulardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak pirit ve ham-kırmızı çamur (KÇ) kullanılmıştır [1, 9]. Fe, Al ve Ti'nin oksit ve hidroksitleri arseniği çok verimli bir şekilde adsorbe etme özelliğine sahiptir ve KÇ'de bu elementleri içermektedir [4, 10]. Ek olarak, literatürdeki bazı çalışmalarda KÇ'nin sulu çözeltilerden florür [11, 12], krom [13], fosfat ve boyaları [14] uzaklaştırdığı ifade etmektedir. KÇ, Bayer Prosesi ile boksit cevherinin üretimi sırasında bir yan ürün olarak ortaya çıkmakta ve metal oksitler (MO), (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , V_2O_5 , TiO_2) bakımından zengin bir atıktır. KÇ, endüstriyel kullanıma uygun bileşenleri ile ikincil bir hammadde olarak değerlendirilebilir. Hematit, sodyum alüminosilikat hidrat, kankrinit, sodalit ve diaspor ana minerallerdir. Diğer minerallerin ağırlık yüzdeleri ise %1,3'ün altındadır.

KÇ, çevre sorunlarına ve depolama zorluğuna neden olan alkali yapıya sahip endüstriyel bir atıktır [15]. KÇ, yüksek konsantrasyonda hematit ve diğer mineraller içeren alüminyum üretiminde önemli bir atık olarak kabul edilmekte ve bu nedenle daha fazla araştırma yapılmasını teşvik etmektedir. KÇ kalıntısının giderilmesi için çeşitli prosesler geliştirilmiş olmasına rağmen henüz pratik bir uygulama bulunamamıştır. Kullanılan süreçlerin çoğu alüminyum endüstrisi ile ilgilidir. KÇ, yapı-inşaat, kimya, tarım ve seramik gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [16]. KÇ'deki değerli metallerin geri kazanımı da önemli bir uygulama alanıdır [16, 17].

Zhang ve diğerlerinin [4] yaptığı bir çalışmada arsenat arıtımında adsorban olarak ferrik modifiye RM hazırlamış ve Ca^{2+} varlığında adsorpsiyonun arttığı, NO_3^{3-} 'ün çok az etkisinin olduğunu ve HCO_3^{3-} 'ün adsorpsiyon verimini azalttığı bulunmuştur. Arsenat giderimi ile ilgili önceki çalışmalar, demir bazlı adsorbanlara veya demir-arsenik birlikte çökmesine odaklanmıştır [7]. KÇ'den demir ekstraksiyonu için, asit liçi [18], katı hal karbotermik indirgeme [16], yüksek fırında eritme [19] ve manyetik ayırma gibi pratik uygulamalar için birçok teknik yoğun bir şekilde araştırılmıştır. KÇ'den diğer metalleri çıkarmak için yöntemler geliştirmek için birçok çalışma yapılmıştır. Metal geri kazanımı kısaca kimyasal (liç) [18] ve fiziksel (manyetik ayırma ve sinterleme) olmak üzere iki genel yöntemle özetlenmektedir [16]. Liç, sıvı içinde çözünen katı malzemeden ekstraksiyon işlemidir. Asit bazlı liç işlemi, düşük tenörlü cevherlerden metallerin geri kazanılması için en etkili zenginleştirme yöntemidir. Liç işleminin verimliliği asit konsantrasyonu, liç süresi, liç sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı ve asit miktarı gibi parametrelere bağlıdır. Liç çalışmalarında kullanılan asit örnekleri çoğunlukla hidroklorik [21], nitrik [17, 22] ve sülfürik asittir [23]. Fosforik [23] ve oksalik asit [24, 25] de birçok çalışmada kullanılmıştır.

Metallerin KÇ' den liçi, seçici metal geri kazanımına izin verme potansiyeli nedeniyle çekici bir araştırma alanıdır. Literatürde birçok çalışma, tek elementin çıkarılmasına odaklanmıştır, ancak KÇ' den birden çok elementin çıkarılması konusunda henüz derinlemesine çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, KÇ' de bulunan Fe, Al ve Ti bileşikleri ile kirli sulardan arsenik giderim potansiyelinin ve giderim performansının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda bu çalışmanın üç aşaması bulunmaktadır. Bunlardan ilki, yukarıda bahsedilen metallerin liç işlemi kullanılarak KÇ' den elde edilmesidir. Liç işlemi düşük tenörlü cevherden metallerin geri kazanım yöntemidir. Bu işlem ile güçlü asitler kullanılarak metal iyonları bir çözeltiye aktarılabilir. Bu çalışmada, liç adımından sonra çözeltiye aktarılan metal iyonları veya bileşikleri için metal tuzu terimi kullanılmıştır.

Adsorban malzemenin yüzey alanı kirli sulardan arsenik adsorpsiyonunun en önemli parametresidir. Yüksek adsorpsiyon verimi için yüksek yüzey alanı gereklidir [3] Bu bilgiler ışığında, bu çalışmanın ikinci adımı, liç çözeltisi kullanılarak elektro-eğirme yöntemi ile nanoipliklerin üretilmesidir. Bildiğimiz kadarıyla, literatürde ilk kez, adsorban malzeme olarak kullanılmak üzere KÇ' den nanoiplik üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanokablolar, nanotüpler, nanoşeritler ve nanoiplikler gibi tek boyutlu (1D) nanoyapılarla ilgili çalışmalar nanobilim ve nanoteknoloji uygulama alanlarına öncülük etmektedir [26]. Bu nanoyapılar küçük boyutları ve yüksek yüzey alanları nedeniyle benzersiz mekanik, optik, elektriksel, manyetik ve kimyasal özelliklere sahiptir. Nanoiplik üretimi için iki bileşenli ekstrüzyon, kalıp sentezi, kendi kendine montaj, faz ayırma, eriyik üfleme, çekme, elektro-eğirme ve santrifüj eğirme gibi farklı yöntemler kullanılabilir. Bu üretim yöntemleri arasında elektro-eğirme, diğerlerinden daha kolay ve az maliyetli olması sebebiyle, diğerlerine nazaran daha yaygın olduğu bilinmektedir [27]. Elektro-eğirme, fiber öncüsünün elektrik yüklü jeti ile zıt yüklü toplayıcı sistem arasında bir elektrostatik etkileşimini kullanmaktadır. Bu sistemin dört ana bileşeni vardır; güç kaynağı, şırınga pompası, şırınga ve hedef yüzey. Çözelti, elektrik alan uygulanarak hedef yüzey üzerinde nanoiplikler halinde toplanmaktadır.

Bu çalışmanın üçüncü ve son adımı, elektro-eğirme işlemi ile elde edilen nanoipliklerin farklı miktarlarda kullanılarak kirli sulardan arsenatın uzaklaştırılmasının performans testinden oluşmaktadır. Çeşitli parametrelerin (örneğin, temas süresi, arsenat konsantrasyonu ve nanoipliklerin miktarı) etkisi, KÇ bazlı nanoipliklerin arsenik adsorpsiyon etkinliği bir başka çalışmamızda derinlemesine incelenmiştir [28].

2. Deneysel Yöntem

2.1. Kullanılan Malzemeler

Liç asidi olarak analitik reaktif dereceli nitrik asit (%65, Sigma - Aldrich), elektro-eğirme çözeltisinin hazırlanmasında polivinil alkol (PVA, Mw= 88-97x103, Alfa - Aesar), arsenik kaynağı olarak sodyum arsenat dibazik heptahidrat (≥ 98 , Sigma - Aldrich) kullanılmıştır. Tüm kimyasallar alındığı gibi kullanılmıştır. KÇ numunesi Seydişehir Alüminyum Fabrikasından (Konya, Türkiye) temin edilmiştir. Tüm deneylerde çözütü olarak kullanılan su, ultra saf su sistemi (Water story, Dream Plus I) kullanılarak hazırlanmış (18.2 M Ω) deiyonize sudur.

2.2. Kırmızı Çamurun Liç Edilmesi

Tüm deneyler için, stoklanmış KÇ, 200 mesh (74 μ m) elek boyutuna öğütülmüştür. Bileşim analizi, X-ışını floresan spektroskopisi (XRF) ile

gerçekleştirilmiştir. KÇ' nin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Demir oksit, KÇ' deki ana oksittir, ardından alümina, silika, sodyum oksit ve titanyum oksit gelmektedir.

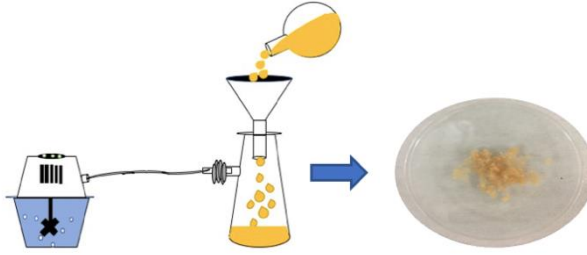
KÇ' nin liç sistemi, geri akış kondansatörü ile donatılmış 250 ml'lik bir cam balondan oluşmakta ve sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir.

Nitrik asitle liç, tipik olarak, bir geri akış sistemi ile gerçekleştirilmiştir. 5 g KÇ, balon jojeye aktarılmıştır. Daha sonra 110 °C'de 35 ml nitrik asit ilave edilmiş ve 1,5 saat karıştırılmıştır. Kaynatma, geri akışla ve sıcaklık kontrolü sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi bittikten sonra karışım soğumaya bırakılmıştır. Liç çözeltisi, Buchner hunisi, erlen ve filtre kağıdı kullanılarak vakumlu filtreleme yoluyla filtre edilmiştir (Şekil 1). Böylece erlende metalik iyon çözeltisi toplanmıştır. Bu aşamada, çözeltinin pH'ı 1 olarak ölçülmüştür.

Çözeltinin asitliğini düşürmek için 200 ml distile su eklenerek pH değeri 3'e ulaştırılmıştır. Çözeltideki tüm su 98°C'de döner buharlaştırıcı kullanılarak buharlaştırılmıştır. Kurutulmuş toz Şekil 1'de gösterilmiştir. Element analizi için, pH3'e sahip 10 ml çözelti, 10 ml damıtılmış su kullanılarak daha da seyreltilmiş ve analiz, İndüktif Olarak Birleştirilmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) kullanılarak yapılmıştır. ICP-OES sonuçlarının yanı sıra metalik iyon çözeltisi Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ile analiz edilmiş olup, süzme sonrası liç çözeltisinin analiz sonuçları ve analiz seyreltme aralığı 100 ile 10000 ppm arasında değiştirilmiştir. Metalik elementlerin KÇ içindeki çözünmüş miktarları ve geri kazanım yüzdeleri belirlenmiştir (Tablo 2).

Tablo 1. Ham KÇ' nin Kimyasal ve fiziksel özellikleri

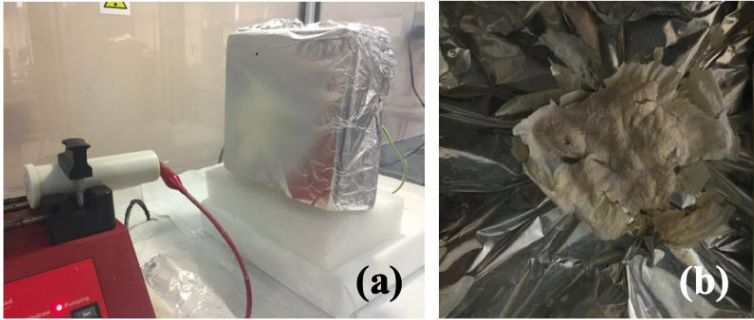
Kimyasal Kompozisyon		Fiziksel Özellikler	
Bileşenler	Miktar (ağ. %)	Spesifik Yüzey Alanı	28,38 m ² /g
Fe ₂ O ₃	36,63	Yoğunluk (kuru)	3,03 g/cm ³
Al ₂ O ₃	18,92	d ₅₀	2,35 µm
SiO ₂	16,24	Renk	Kızıl kahve
Na ₂ O	8,97	pH	13,05
TiO ₂	5,05		
CaO	3,8		
K ₂ O	0,248		
V ₂ O ₅	0,104		
P ₂ O ₅	0,025		
SO ₃	0,433		
Diğerleri	1,39		
KK (1000°C)	8.19		



Şekil 1. Asit ile liç işleminden sonra vakumla filtrasyon işlemi ve kurutulan metal tuzunun şematik gösterimi

2.3. Nanoipliklerin Hazırlanması

KÇ bazlı nanoiplikler, tipik olarak bir polimer, polimere uygun bir çözücü ve liç yoluyla elde edilen metalik tuz içeren çözeltinin elektro-eğirme işlemi uygulanması ile üretilmiştir [29]. Nanoiplik üretimi için gerekli çözeltinin hazırlanmasında; ilk olarak 0,8 g polivinil alkol ((C₂H₄O)_x, PVA, moleküler ağırlık: 88.000-97.000 g/mol) tartılmıştır. 20 ml'lik bir cam vial içindeki 10 ml damıtılmış ultra saf su, 80°C'ye ısıtılmıştır. Isıtılmış ultra saf suya PVA ilave edilmiş ve tam çözünme için aynı sıcaklıkta 800 rpm'de karıştırılmıştır. Polimer tamamen çözüldükten sonra bu çözeltiye 0,4 g metal tuzu ilave edilmiştir. Karışım homojen bir çözelti elde etmek için oda sıcaklığında 12 saat süre ile karıştırılmıştır. Solüsyon hazırlığının sonunda çözelti nanoiplik üretmeye hazır hale gelmiştir. Çözeltinin rengi, KÇ süzöldükten sonra filtre edilen renge yakın olan sarı-turuncu gözlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 2. a) KÇ nanoipliklerin üretiminin şematik gösterimi, b) 600°C' de kalsine edilmiş nanoiplik

Elektro-eğirme için, viskoz çözelti 22 gauge paslanmaz çelik iğneye sahip bir şırıngaya aktarılmıştır. Şırınganın ucu, yüksek voltajlı DC kaynağı (Spellman SL30) kullanılarak 20 kV'ye ayarlanmış bir voltaj altında elektrikleştirilmiştir. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe 12 cm'dir. Çözeltinin besleme hızı 0,2 ml/saat olarak ayarlanmıştır (Şekil 2a).

Organiklerin uzaklaştırılması işlemi için ısıtma işlem koşullarını belirlemek amacıyla toplanan nanoipliklerin termal analizi (DT-TGA, Mettler Toledo) yapılmıştır.

Ham-KÇ' nin mineralojisi ve ısıtma işlem görmüş (kalsine edilmiş) nanoipliklerin faz yapısı, X-ışını kırınım tekniği (XRD, Bruker D8 Advance, Cu-K α , $\lambda = 1,54$ Å) ile incelenmiştir. Tarama hızı 2°/dk'dan 20°'den 80°'ye ayarlanmıştır. KÇ bazlı nanoipliklerin kimyasal karakterizasyonu, X-ışını floresan spektroskopisi (XRF, Rigaku ZSX Primus II) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.4. Nanoiplik ile Sudan Arsenik Arıtımı

Kirli sulardan arsenik giderimi çalışmaları hakkında yaygın olarak kullanılan yöntemler giriş kısmında detaylı olarak bahsedilmiştir. Bu çalışmada, söz konusu yöntemlerden biri olan adsorpsiyon mekanizmasından yararlanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla daha önceki aşamalarda elde edilmiş olan kırmızı çamur esaslı nanoipliklerin, kirli sulardan arsenik arıtım verimleri belirlenmiştir. Literatürde daha önce yapılmış olan benzer çalışmalarda arseniğin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi sırasında pH, karıştırma süresi (veya temas süresi olarak da bilinmektedir), arsenik konsantrasyonu ve adsorban madde miktarı gibi faktörlerin etkisi incelenmiştir [2,31-34] . Ancak bu çalışmada sistemin doğal pH'ını değiştirmeden yüksek arsenik giderim verimi amaçlanmıştır. Bunun nedeni, arsenik ile kirlenmiş olan suyun ayrıca pH değişimi için kullanılacak olan asidik veya bazik kimyasallarla ekstra kirlenmesini engellemektir. Sonuç olarak bu çalışmada pH haricindeki diğer faktörlerin arsenik tutumuna etkisi incelenmiştir.

Arsenik arıtımı çalışmasında kullanılacak olan stok arsenik çözeltisi, 100 ml saf su içerisine farklı miktarlarda As(V) kaynağının (Sodyum arsenat dibazik heptahidrat) eklenip karıştırılması ile hazırlanmıştır.

Arsenik gideriminin (adsorpsiyonu) verimi V olarak tanımlanırsa; K_b, başlangıç konsantrasyonunu ve K_i, çözeltide kalan son arsenik konsantrasyonu ifade edecek olursa, arsenik arıtım verimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Denklem 2.1).

$$\%V = [(K_i - K_b) / K_i] \times 100 \quad (2.1)$$

Tüm arsenik adsorpsiyonu deneyleri 20 ml'lik cam vialler içerisine stok As(V) çözeltisinden 10 ml alınıp, üzerine belirlenen miktarlardaki kalsine edilmiş nanoiplikler ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Daha sonra cam vial içindeki çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 800 devir/dk hızla karıştırılmak üzere deney düzeneği hazırlanmıştır.

3. Sonuçlar

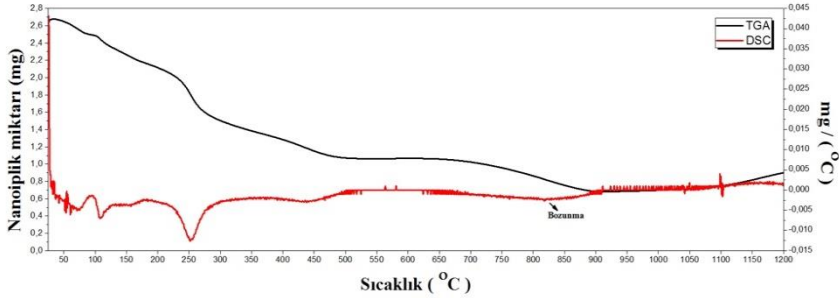
Ham-KÇ' nin XRD modeli Şekil 3'de gösterilmiştir. Mineralojik bileşim esas olarak hematit (Fe_2O_3), gibsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), alüminyum oksit (Al_2O_3), diaspor ($\text{AlO}(\text{OH})$), kankrinit ($\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$), kalsit (CaCO_3), anataz, rutil (TiO_2) ve götitten ($\text{FeO}(\text{OH})$) oluşmaktadır. KÇ için benzer kompozisyon analiz sonuçları başka çalışmalarda da rapor edilmiştir [2, 5]. Tablo 1'de görüldüğü gibi, ham-KÇ hematit, alümina ve titanyum oksit ve diğer mineralojik bileşikler içermektedir. KÇ'nin elementel analizi çok sayıda çalışmada rapor edilmiş olmasına rağmen, her KÇ numunesinin bileşimi, boksit cevherlerinin farklı orijinal bileşimleri ve alümina çıkarmak için kullanılan çalışma koşulları nedeniyle farklılık göstermektedir. KÇ' nin elementel bolluğu genellikle $\text{Fe} > \text{Si} \sim \text{Ti} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Na}$ şeklindedir [11].

Metal tuzu çözeltileri, nitrik asit kullanılarak elenmiş-KÇ'den süzülerek hazırlanmıştır. Liç sırasında çözünen ve liç çözeltisine aktarılan bileşenlerin miktarı atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir. AAS sonuçları ve hesaplanan geri kazanım yüzdeleri Tablo 2'de verilmiştir. Asit liç işleminin temel amacı, Fe, Ti ve Al gibi arseniğe karşı yüksek afiniteye sahip elementleri geri kazanmaktır. Tablo 2'deki AAS sonuçları, Fe, Al ve Ti'nin toplamda ağırlıkça %40'tan daha yüksek verimle geri kazanıldığını göstermiştir. Bu sonuç, benzer nitrik asit liç çözelti analizleri ile uyumludur [17].

Nanoiplik üretimi için çözelti, ana metal kaynağı olarak yukarıda belirtilen tuz kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 5a, elektro-eğirme yöntemi ile elde edilen KÇ bazlı nanoipliklerin SEM görüntüsünü göstermektedir. KÇ bazlı nanoiplikler pürüzsüz ve boncuksuz bir yapıya sahiptir ve ortalama çap 68 ile 113 nm arasındadır. Üretilen nanoipliklerin XRD analizi Şekil 4a'da gösterilmektedir.

DT/TGA deneyleri nitrojen atmosferinde oda sıcaklığından 1200°C 'ye kadar $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). Termal analiz sonuçlarına göre ürün, $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$ 'lık bir ısıtma hızıyla 600°C 'ye ısıtılmış ve organik bileşikler uzaklaştırmak için bu sıcaklıkta atmosferik koşullar altında 5 saat tutulmuştur. Bu ısıtma işlemi bu çalışmada kalsinasyon işlemi olarak adlandırılmaktadır. Toplanan nanoipliklerin rengi beyaz iken ısıtma işleminden sonra bej rengine dönüşmüştür. 600°C 'de 5 saat kalsine edilen nanoipliklerin morfolojisi Şekil 4b'de gösterilmektedir. KÇ bazlı nanoiplikler içerisinde bulunan organik yapıları uzaklaştırmak amacıyla gerçekleştirilen yanma işlemi ile homojen yapılarını korumuş ve ortalama çapları 44 nm 'ye kadar düşmüştür. Şekil 5a ve 5b'de verilen nanoipliklerin yüzeyinden alınan nokta EDS analizi sonucu, AAS analizi ile tespit edilen liç çözeltisindeki elementlerin varlığını kanıtlamıştır (Tablo 2). Kalsine nanoipliklerin XRD analizi Şekil 4b'de gösterilmektedir. XRD modelinden görüldüğü gibi, Fe,

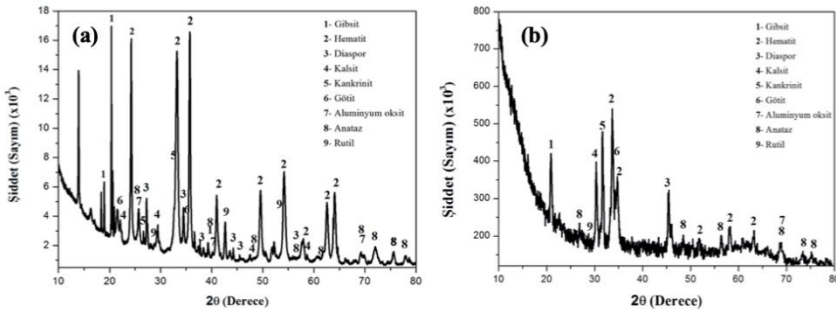
Al, Na ve Ti oksitleri, AAS ve EDS yoluyla elde edilen element analizini [28] destekleyen nanoipliklerdeki ana fazlardır. KÇ bazlı nanoipliklerdeki temel oksit miktarı, XRF element analizi verilerine göre hesaplanmış ve Tablo 3'te ağırlık yüzdeleri olarak verilmiştir. KÇ bazlı nanoiplikler esas olarak Fe, Al, Si, Ti, Na ve Ca oksitlerini içermektedir.



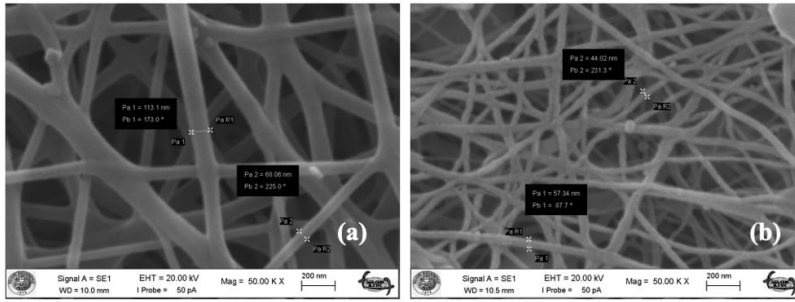
Şekil 3. KÇ'den üretilen nanoipliklerin kalsinasyon öncesi DSC-TG grafiği

Tablo 2. HNO₃ ile liç işleminde filtrasyon sonrası elde edilen çözeltiye ait atomik absorpsiyon (AAS) analiz sonucu

Element (% ağı.)	Kırmızı Çamur İçerisindeki Metal Oranı (mg/g)	AAS Sonucu (mg/l)	Liç Sonrası Çözelti Hacmi (l)	Seyreltme Faktörü	% Geri Kazanım
Fe	252,2	60,001	0,010	1000	17,26
Na	66,2	28,235	0,010	1000	4,9
Al	98,7	4,293	0,010	10000	5,224
Si	75,8	74,988	0,010	100	35,434
Ti	30,3	1,048	0,010	10000	18,16



Şekil 4. a) Ham KÇ' nin, b)PVA kullanılarak üretilmiş nanoipliklerin kalsinasyon sonrası XRD deseni.



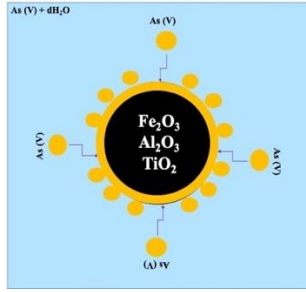
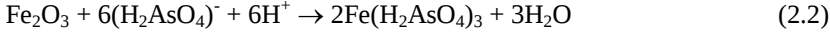
Şekil 5. PVA ile üretilen nanoipliklere ait SEM görüntüleri a) toplanmış, b) kalsine edilmiş

Tablo 3. KÇ ile üretilen nanoipliklerin XRF analizi

	Oksitler (% ağı.)						
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Diğer oksitler
KÇ Nanoiplik	57,3	25,4	6,15	4,71	1,28	0,495	4,665

Arsenik adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için kimyasal yapısında özellikle demir, alüminyum ve titanyum oksitleri diğer bileşenlere kıyasla daha fazla şekilde bulundurduğu varsayılan bir nanoipliğin, As(V) içeren kirli suda kesitten gösterimi şematik olarak Şekil 6'da gösterilmiştir. Bu şekilde öncelikle; As(V)'nin, nanoipliklerin muhteviyatında bulunan Fe, Al ve Ti'nin oksitli bileşiklerine yüksek afinitesi dolayısıyla nanoiplik yüzeyine tutunacağı öngörülmektedir. As giderim mekanizmasını etkileyen bir diğer faktör kullanılan nanoipliklerin boyutları nedeniyle As(V) iyonlarının veya As(V) içeren sulu bileşiklerin tutunacağı yüksek yüzey alanı sağlamasıdır. Ağır metal iyonlarına karşı yüksek afiniteye sahip bileşiklere sahip nanoipliklerin yüzey alanı, çözeltinin pH'ı ve kimyasal bileşimi As(V)'in nanoiplik yüzeyine tutunması için en önemli parametrelerdir. Bu çalışmada deneysel zaman çizelgesi 10-120 dk arasında seçilerek pH değeri 9-9,5 arasında sabit tutulmuş ve herhangi bir müdahale yapılmamıştır. As(V) içerisindeki KÇ bazlı nanoipliklerin başlangıç pH değeri 9 olarak ölçülmüştür. 1 - 3 mg/L nanoiplik içeren 10 ml As(V) solüsyonunda 24 saat temas süresi sonunda pH değeri 10'a ulaşmıştır. Çözeltinin etkisi, adsorbanın yüzey yükü ve adsorbatın iyonizasyon derecesi ile açıklanmıştır [30]. KÇ nanoiplikleri için izoelektrik yükü (pH_{PZC}) 4 civarındadır [28]. pH, pH_{PZC} 'den daha yüksek olduğunda, KÇ nanoipliklerin yüzeyi, negatif yüklü metal iyonlarını elektrostatik olarak itecek olan negatif yük kazanacaktır [30]. Bu durumlarda, negatif yüklü yüzeyler, pozitif yüklü iyonları veya As(V) bileşiklerini çekecek ve adsorbe edecektir. Bu çalışmada elde edilen %93 civarındaki tutunma değerlerinin elde edilmesindeki önemli faktörlerden

birinin bu faktör olduğu düşünülmektedir. Ayrıca As(V) içeren sularda pH'a bağlı olarak $(\text{H}_2\text{AsO}_4)^-$ ve $(\text{HAsO}_4)^{2-}$ bileşikleri bulunabilmektedir [9]. Bu bileşikler de nanoipliklerin barındırdığı Fe-, Al- ve Ti- bileşikleriyle reaksiyon verme eğilimindedir. Örnek bir reaksiyon Denklem 2.2'de verilmektedir.



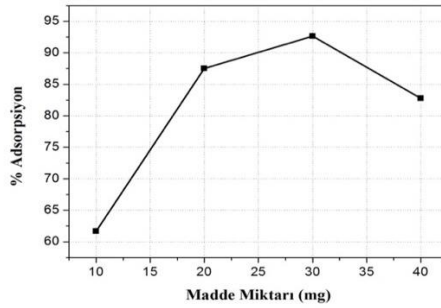
Şekil 6. KÇ nanoiplikleri ile As(V) adsorpsiyonunun şematik gösterimi [28]

Bu çalışmada liç sonrası metal geri kazanımı ve düzenli formda nanoipik üretimi; HNO_3 kullanılarak gerçekleştirilen liç işlemi ile elde edilmiştir. Liç sonrası elde edilen metal tuzuyla üretilen nanoipliklerin arsenik adsorpsiyonu çalışması, nanoipik miktarına bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7'de görüldüğü gibi artan nanoipik miktarlarına karşılık 24 sa süre diliminde nanoipliklerin arsenik gideriminin verimi incelenmiştir. 10 mg nanoipik ile %61,66; 20 mg ile %87,53; 30 mg ile %92,63 ve 40 mg ile %82,75 oranında arsenik adsorpsiyonu verimleri elde edilmiştir. Nanoipik miktarı 40 mg'a çıktığında verimdeki azalmanın, nanoipliklerin çözelti içinde fazla miktarda bulunması nedeniyle topaklanması ve bunun sonucunda As(V) tutumunu sağlayacak toplam yüzey alanının azalması olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında 24 sa karıştırma süresi ve 10 mg/l As(V) konsantrasyonu için en iyi verim değerinin 30 mg nanoipik ile elde edildiği görülmüştür.

Arsenik gideriminde karıştırma süresinin ve çözeltideki As(V) konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla; 30 mg sabit nanoipik miktarı kullanılarak 12-48 sa aralığında ve 5-100 mg/l konsantrasyon aralığında arsenik giderim çalışmaları yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen verim değerleri Şekil 8'de verilmiştir. Görüldüğü üzere tüm As(V) konsantrasyonlarında 24 sa süreden sonra verim değerleri nispeten sabitlenmiştir.

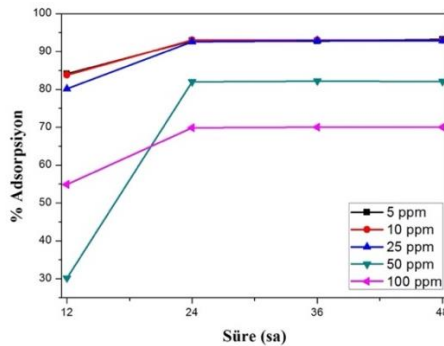
Verim değerinin sabitlenmeye başladığı süre "denge süresi" olarak isimlendirilmektedir [2]. Bu çalışmada üretilen nanoiplikler için kirli sudaki As(V) iyonlarının/bileşiklerinin nanoipik yüzeyine tamamıyla tutunabilmesi

için gerekli olan minimum süre (denge süresi) 24 saattir. Ayrıca artan As(V) konsantrasyonu ile adsorbsiyon verimindeki değişim incelendiğinde 5-25 ppm (mg/l) aralığındaki konsantrasyonlara sahip çözeltilerde verim değerinin ~%93 civarında olduğu, ancak 25 ppm'in üstündeki değerlerde verimin azaldığı ve 100 ppm As(V) için verim değerinin %70'e kadar düştüğü görülmektedir. Çalışmanın bu adımında kullanılan 30 mg nanoipliğin sağladığı yüzey alanı, 25 ppm'e kadar As(V) iyonlarının/bileşiklerinin tutunması için yeterli olmuş, ancak bunun üstündeki miktarlarda tutunma sağlayacak yüzeyler, As(V) ile kaplandığı ve sonuç olarak yüzey alanı azaldığı için verim değerleri düşmüştür. Bu sonuçlar ışığında en yüksek As(V) giderim verimini sağlayan optimum koşulların; 30 mg nanoiplik, 5-25 mg/l As(V) konsantrasyon aralığı ve 24 sa karıştırma süresi olduğu söylenebilir.



Şekil 7. HNO₃ ile liç edilen nanoipliklerin As(V) adsorpsiyonu verim grafiği

Bu çalışmada, her ne kadar literatürdeki diğer çalışmalar gibi pH değeri dışarıdan müdahale ile değiştirilerek en yüksek verim sağlayan değer belirlenmemiş olsa da, As(V) iyonları/bileşikleri ile nanoipliklerin barındırdığı bileşenler arasındaki reaksiyonların da verimi arttırmada etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 8. Nanoipliklerin farklı karıştırma süreleri ve farklı As(V) konsantrasyonlarında adsorbsiyon verim değerlerindeki değişim.

4. Değerlendirme

Yakın zamanda, nanoteknoloji ve nanomalzemelerin sudan arsenik arıtımı uygulamasındaki kullanım potansiyelini incelemek üzere yoğun şekilde araştırma çalışmaları yapılmaya başlanmıştır. Sonuç olarak, birçok ayrı formda nanomalzeme çeşidi, arsenik giderme kapasiteleri açısından araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bu çalışmada da nanoiplik formundaki malzemelerin içme suyundan adsorbsiyon yoluyla arsenik arıtımındaki performanslarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Nanoiplik üretim aşamasında pahalı başlangıç maddeleri kullanmak yerine, arseniğe karşı yüksek afinitesi olduğu bilinen Fe-, Al- ve Ti- oksitlerini içeren ve endüstriyel bir atık olan kırmızı çamur değerlendirilmiştir. KÇ'den nitrik asit (HNO_3) kullanılarak metal tuzu çözeltilerinin elde edilmesi ve bir sonraki aşamada elektro-eğirme yöntemi ile nanoiplik üretiminin yapılması amaçlanmıştır. Liç işleminde kullanılan HNO_3 , yüksek oranda metalik elementleri içeren bir metal tuzu çözeltisi sağlamıştır. Bu çözelti kullanılarak elde edilen nanoipliklerin ortalama çapı 58 nm'dir. Söz konusu nanoiplikler daha sonra arsenik arıtımı uygulamasında test edilmiştir.

Arsenik arıtımı çalışmasında arsenik çözeltisi, saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Standart arsenik çözeltisi 100 ml saf su içerisine As(V) başlangıç maddesi (sodyum arsenat dibazik heptahidrat) ilave edilerek hazırlanmıştır ve farklı miktarlarda As-iyonu içeren çözeltiler elde edilmiştir. Arsenik adsorbsiyon işlemi için 20 ml'lik cam vialler içerisinde 10 ml As(V) çözeltisi üzerine farklı miktarlarda (10-40 mg) kalsine edilmiş nanoiplikler ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı üstünde oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiden farklı sürelerde (12-48 sa) örnekler alınarak arsenik tutumu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, en yüksek arıtım veriminin; 30 mg nanoiplik, 5-25 mg/l arsenik konsantrasyonu ve 24 sa temas süresi şartlarında ~%93 olarak gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Nanoipliklerin atık sudan As(V) (arsenat) giderimindeki performansı ve kinetik modelinin adsorpsiyon sürecine katkısı hakkındaki çalışmalar bir başka çalışmamızda daha fazla parametre kullanılarak çalışılmıştır (farklı nanolif miktarları (1-3 mg/L), arsenat konsantrasyonu (5-100 ppm) ve temas süresi (10-120 dk) [28].

5. Referanslar

- [1] Akin, I., Arslan, G., Tor, A., Ersoz, M., Cengeloglu, Y., (2012). Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud. Journal of Hazardous Materials, 235, 62-68.

- [2] Altundogan, H.S., Altundogan, S., Tumen, F., Bildik, M., (2002). Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*, 22, 357-363.
- [3] Ngo, H.H., Vigneswaran, S., Hu, J.Y., Thirunavukkarasu, O., Viraraghavan, T., (2002). A comparison of conventional and non-conventional treatment technologies on arsenic removal from water. In *3rd World Water Congress: Drinking Water Treatment*; I W a Publishing: London, 119-125.
- [4] Wong, W.W., Wong, H.Y., Badruzzaman, A.B.M., Goh, H.H., Zaman, M., (2017). Recent advances in exploitation of nanomaterial for arsenic removal from water: a review. *Nanotechnology*, 28, 31.
- [5] Zhang, S.W., Liu, C.J., Luan, Z.K., Peng, X.J., Ren, H.J., Wang, J., (2008). Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 486-492.
- [6] Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A.M., Laoui, T., Al-Marri, M.J., Nasser, M.S., Khraisheh, M., Atieh, M.A., (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141-161.
- [7] Chu, W., (1999). Lead metal removal by recycled alum sludge. *Water Research*, 33, 3019-3025
- [8] Li, Y.R., Wang, J., Luan, Z.K., Liang, Z., (2010). Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 131-137.
- [9] Namlı, S., (2014). Kırmızı Çamur ile Arseniğin Giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi: İstanbul,.
- [10] Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J.C., (2002). Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 52-58.
- [11] Liang, W.T., Couperthwaite, S.J., Kaur, G., Yan, C., Johnstone, D.W., Millar, G.J., (2014). Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 423, 158-165.
- [12] Çengelöğlu, Y., Kir, E., Ersoz, M., (2002). Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*, 28, 81-86.

- [13] Erdem, M., Altundogan, H.S., Tumen, F., (2004). Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite. *Minerals Engineering*, 17, 1045-1052.
- [14] Wang, S.B., Boyjoo, Y., Choueib, A., Zhu, Z.H., (2005). Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research*, 39, 129-138.
- [15] Patel, M., Padhi, B.K., Vidyasagar, P., Pattnaik, A.K., (1992). Extraction of Titanium-Dioxide and Production of Building Bricks From Red Mud. *Research and Industry*, 37, 154-157.
- [16] Liu, Y.J., Naidu, R., (2014). Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management*, 34, 2662-2673.
- [17] Wang Jiawei, Z., (2012). Method of dealkalizing red mud and recovering aluminum and iron. Patents, G., Ed.: China.
- [18] Borra, C.R., Pontikes, Y., Binnemans, K., Van Gerven, T., (2015). Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering*, 76, 20-27.
- [19] Kaussen, F., Friedrich, B., (2015). Reductive Smelting of Red Mud for Iron Recovery. *Chemie Ingenieur Technik*, 87, 1535-1542.
- [20] Byun, J., Patel, H.A., Yavuz, C.T., (2014). Magnetic $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanofiber filter for effective separation of Fe_3O_4 nanoparticles and removal of arsenic. *Journal of Nanoparticle Research*, 16, 12.
- [21] Çengelöğlu, Y., Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi. (1991). Selçuk Üniversitesi: Konya.
- [22] Man, K.X., Zhu, Q., Li, L., Liu, C.T., Xing, Z.P., (2017). Preparation and performance of ceramic filter material by recovered silicon dioxide as major leached component from red mud. *Ceramics International*, 43, 7565-7572.
- [23] Pepper, R.A., Couperthwaite, S.J., Millar, G.J., (2016). Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si. *Minerals Engineering*, 99, 8-18.
- [24] Yang, Y., Wang, X.W., Wang, M.Y., Wang, H.G., Xian, P.F., (2015). Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid. *Hydrometallurgy*, 157, 239-245.
- [25] Yu, Z.L., Shi, Z.X., Chen, Y.M., Niu, Y.J., Wang, Y.X., Wan, P.Y., (2012). Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, 456-460.

- [26] Wu, H., Pan, W., Lin, D.D., Li, H.P., (2012). Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications. *Journal of Advanced Ceramics*, 1, 2-23.
- [27] Uslu, İ., (2009). Elektro-eğirme Yöntemi Bor Katkılı Alüminyum Asetat Nanolif Malzemelerin Eldesi. *Turkish Science-Research Foundation*, 2, 266-270.
- [28] Çetinkaya, Z., Kalem, V., (2021). Production of red mud based nanofibers and their potential in arsenate removal from waste water. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43,6.
- [29] Ghasemi, E., Ziyadi, H., Moein Afshar, A., Sillanpää, M., (2015). Iron oxide nanofibers: A new magnetic catalyst for azo dyes degradation in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 264, 146-151.
- [30] Talebzadeh, F., Sobhanardakani, S., Zandipak, R., (2017). Effective adsorption of As(V) and V(V) ions from water samples using 2,4-dinitrophenylhydrazine functionalized sodium dodecyl sulfate-coated magnetite nanoparticles. *Separation Science and Technology*, 52, 622-633.
- [31] Omid, A.H., Cheraghi, M., Lorestani, B., Sobhanardakani, S., Jafari, A., (2019). Biochar obtained from cinnamon and cannabis as effective adsorbents for removal of lead ions from water. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 27905-27914.
- [32] Robins, R., Huang, J., Nishimura, T. ve Khoe, G., (1988). Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications. *Symp. Proc.*, Phoenix, Ariz., 99-112.
- [33] Bang, S., Korfiatis, G. P. ve Meng, X., (2005). Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 121 (1), 61-67.
- [34] Altundogan, H.S., Altundogan, S., Tumen, F., Bildik, M., (2000). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management*, 20, 761-767.

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 12



**Real-Time PID Control of Three Degrees of Freedom RRR
Type Robot Arm
(Muhammet Aydın)**

Real-Time PID Control of Three Degrees of Freedom RRR Type Robot Arm

Muhammet Aydın

*Mechatronics Engineering, Faculty of Engineering, Firat University, Elazig, Turkey,
E-mail: muhammeta@firat.edu.tr*

1. Introduction

Robots, which we encounter in many parts of our lives, from the workplaces we work to the kitchen of our homes, not only reduce human power but also help us in many ways. While the working efficiency of people in factories may change depending on the current mood and emotional state, working efficiency increases because such a situation is not the case in robots [1].

Robots used in areas that can harm human health also help protect people's health. For example, an occupational disease that may occur due to the tilt and stand position of a person working in the packaging department is prevented by the robot arms making the packaging process. Similarly, thanks to the robots used in dangerous areas, people are saved from being exposed to dangers. Since the 90s, robots have started to take the place of humans, especially in laborious jobs, by performing the tasks that people have difficulty doing with high accuracy in many areas. Today, assembly robots that carry out research in places where people cannot reach such as deep waters, do not need a break working continuously, and surgical robots that facilitate the work of surgeons can show as the best examples of these developments [2-3].

Today, the areas where robot arms used the most are industrial parts. The automotive sector have the largest percentage in industry. Robots are mostly seen as serial robot arms in these areas. Robot arms have become an important part of industrial facilities. Especially in processes such as taking objects from one place to another, and using them as welding robots, robot arms are used intensively in the industry because of their good repeatability.

There are theoretical and practical applications for robot arms in the studies carried out up to now. The most recent ones are the theoretical position control of the articulated robot arm with three degrees of freedom with the PID control method [4], the theoretical robot arm control with the fuzzy control method [5], the kinematics with the Denavit Hartenberg

method for four degrees of freedom robot arm [6], five degrees of the freedom robot arm is theoretically controlled by fuzzy PID [7], three degrees of freedom articulated robot arm is modeled in simmechanics and position control is made [8], optimization design is made for an RRR type industrial robot arm [9], a parallel robot is used as a haptic device of an RRR type robot arm [10] and trajectory tracking control is performed using the fractional-order fuzzy-PID method [11]. The majority of these studies have been done using simulation and remain in the theoretical dimension.

One of the parts that make this work unique is the presentation of a different design for the articulated robot arm. This design is quite different from the articulate robot arms studied in the current literature. A new articulated robot arm has been manufactured for real-time work. The position control of the end effector of this robot arm includes three dc motors with an encoder was realized in real-time by PID control method.

2. Material and Method

This section presents three subheadings. The first of these is given below.

2.1. Kinematics of RRR-type robot arm

Denavit Hartenberg method was used to extract the kinematics of the robot arm [12]. Denavit Hartenberg general transformation matrix is given by equation 1 below.

$${}^{i-1}T_i = \begin{bmatrix} c\theta_i & -s\theta_i & 0 & a_{i-1} \\ s\theta_i c\alpha_{i-1} & c\theta_i c\alpha_{i-1} & -s\alpha_{i-1} & -s\alpha_{i-1}d_i \\ s\theta_i s\alpha_{i-1} & c\theta_i s\alpha_{i-1} & c\alpha_{i-1} & c\alpha_{i-1}d_i \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

To make the calculations, the starting position of the robot arm is considered as a basic point. The planar view of the robot arm created for this is shown in Figure 1.

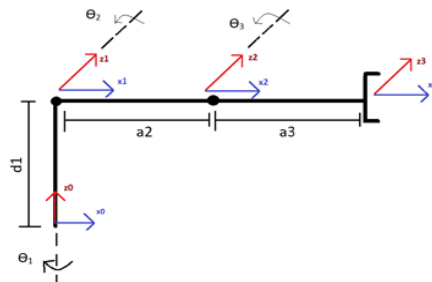


Figure 1: Planar view of the robot arm

The link table created by considering the axes above are given in Table 1.

Table 1: Link table of RRR-robot arm

Link	Θ	d	α	a
1	Θ_1	d_1	-90°	0
2	Θ_2	0	0	a_2
3	Θ_3	0	0	a_3

Each row contains the values of that joint. Transformation matrices are obtained by substituting the values of each joint in the general transformation matrix. Obtained transformation matrices are expressed in equations 2, 3, and 4, respectively.

$$\begin{bmatrix} C\theta_1 & 0 & -S\theta_1 & 0 \\ S\theta_1 & 0 & C\theta_1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & d_1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$\begin{bmatrix} C\theta_2 & -S\theta_2 & 0 & a_2 C\theta_2 \\ S\theta_2 & C\theta_2 & 0 & a_2 S\theta_2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\begin{bmatrix} C\theta_3 & -S\theta_3 & 0 & a_3 C\theta_3 \\ S\theta_3 & C\theta_3 & 0 & a_3 S\theta_3 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

The transformation matrices of each joint are multiplied, respectively, to obtain the matrix containing the advanced kinematics that enables the transformation between the reference axes and the robot's gripper.

As a result of multiplying the transformation matrices of each joint according to the reference axes (0. axis), the general transformation matrix of the robot arm according to the reference axes set was obtained. The transformation matrix of the obtained robot arm is given in equation (5).

$$T = \begin{bmatrix} c\theta_1 c\theta_2 c\theta_3 - c\theta_1 s\theta_2 s\theta_3 & -c\theta_1 c\theta_2 s\theta_3 - c\theta_1 s\theta_2 c\theta_3 & -s\theta_1 & c\theta_1 (a_3 c\theta_2 c\theta_3 - a_3 s\theta_2 s\theta_3 + a_2 c\theta_2) \\ s\theta_1 c\theta_2 c\theta_3 - s\theta_1 s\theta_2 s\theta_3 & -s\theta_1 c\theta_2 s\theta_3 - s\theta_1 s\theta_2 c\theta_3 & -c\theta_1 & s\theta_1 (a_3 c\theta_2 c\theta_3 - a_3 s\theta_2 s\theta_3 + a_2 c\theta_2) \\ -s\theta_2 c\theta_3 - c\theta_2 s\theta_3 & s\theta_2 s\theta_3 - c\theta_2 c\theta_3 & 0 & -a_3 s\theta_2 c\theta_3 - a_3 c\theta_2 s\theta_3 - a_2 s\theta_2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

The last column of this transformation matrix of the resulting robot arm gives the positions of the robot gripper. If the end effector point of the robot is assumed as Px, Py, and Pz, then Px, Py, and Pz are calculated from here as follows. These results give the robot's advanced kinematic calculations.

$$P_x = a_3 \cos \theta_3 \cos \theta_2 \cos \theta_1 - a_3 \sin \theta_3 \sin \theta_2 \cos \theta_1 + a_2 \cos \theta_2 \cos \theta_1 \quad (6)$$

$$P_y = a_3 \cos \theta_3 \cos \theta_2 \sin \theta_1 - a_3 \sin \theta_3 \sin \theta_2 \sin \theta_1 + a_2 \cos \theta_2 \sin \theta_1 \quad (7)$$

$$P_z = a_3 \cos \theta_3 \sin \theta_2 - a_3 \sin \theta_3 \cos \theta_2 - a_2 \sin \theta_2 + d_1 \quad (8)$$

If θ_1 , θ_2 , and θ_3 in the above equations are left alone and withdrawn, the inverse kinematics equations of the RRR robot arm will be obtained. The inverse kinematic equations calculated from here are expressed with the following equations, respectively.

$$\theta_1 = \tan^{-1} \left(\frac{P_y}{P_x} \right) \quad (9)$$

$$\theta_2 = 2 \tan^{-1} \left(\frac{-4P_z a_2 \sin \theta_1 + \sqrt{\Delta}}{2 \left(a_2^2 \sin \theta_1 + P_z^2 \sin \theta_1 + \frac{P_y^2}{\sin \theta_1} + 2P_y a_2 - a_3^2 \sin \theta_1 \right)} \right) \quad (10)$$

$$\Delta = (4P_z a_2 \sin \theta_1)^2 - 4(a_2^2 \sin \theta_1 + P_z^2 \sin \theta_1 + \frac{P_y^2}{\sin \theta_1} + 2P_y a_2 - a_3^2 \sin \theta_1)(-2P_y a_2 - a_3^2 \sin \theta_1 + a_2^2 \sin \theta_1 + P_z^2 \sin \theta_1 + \frac{P_y^2}{\sin \theta_1}) \quad (11)$$

$$\theta_3 = \tan^{-1} \left(\frac{-(P_z + a_2 \sin \theta_2)}{\frac{(P_y - a_2 \cos \theta_2 \cos \theta_1)}{\sin \theta_1}} \right) - \theta_2 \quad (12)$$

2.2. RRR robot arm design

The design of the robot arm was created using the Solidworks [13] program. The design of the part where the robot arm will be fixed to the ground was made in accordance with the motor to be used for the first joint. After the drawing of the part was made, solid modeling was done and it was made ready for production. Then, the design of the part where the motor, which will provide the movement of the first joint, will be fixed, was carried out. Similarly, the designs of the parts and motor connections required for the second and third joints were created. After that, the designed part and the end effector were brought together and the assembled version of the robot ready for manufacturing was revealed as seen in figure 2.

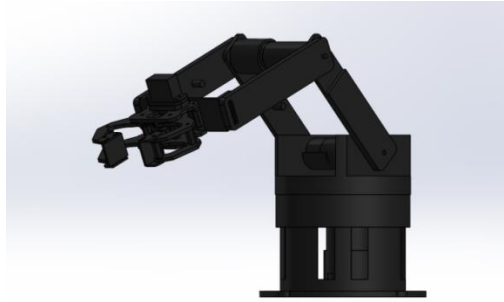


Figure 2: Isometric view of the robot arm

2.3. Manufacturing of RRR robot arm

Each robot limb part was manufactured in a three-dimensional printer using 1.75 mm diameter filaments by creating STL files of the designed parts. Suitable bolt and nut connections have been determined for the parts coming out of the 3D printer. DC motors were selected by considering the torques required for each joint. DC motor connections are placed in the joints of the robot arm. Appropriate drivers are selected to drive the motors. Then the produced parts were assembled and fixed on a flat surface. The view of the manufactured robot is shown in Figure 3.

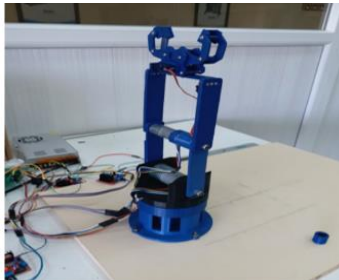


Figure 3: Experimental setup of the robot arm

In the experimental setup, 1 power supply, 3 dc motors with 12 V encoder, 1 data acquisition card (Humusoft MF634), 3 motor drivers (L298N), 1 servo motor (SG90), and 1 force sensor (FSR) were used.

The DC motor used for the first joint is 12V 16 kg-cm 100 RPM and the DC motor used for the second joint is 12V 16 kg-cm 100 RPM and the DC motor used for the third joint is 12V 12 kg-cm 100RPM and the geared DC motor.

2. Results

Using the inverse kinematics equations of the robot arm on the Humusoft MF634 card, the end effector of the robot is provided to go to the desired location with the interface program prepared in the MATLAB/Simulink [14] environment. For this, the position control of the robot arm was carried out as a closed loop with the encoder information obtained from the dc motors with the PID control [15] method. The interface program created for this purpose is given in Figure 4.

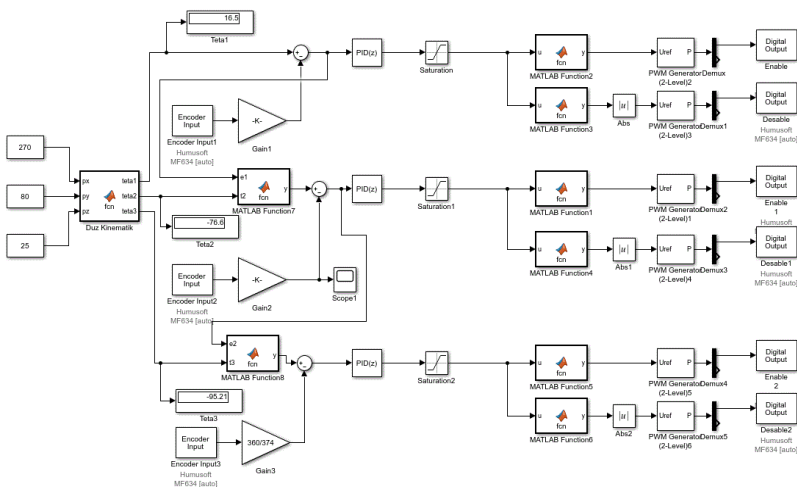


Figure 4: Interface program for the robot arm

The coordinates of the point where we want the gripper end of the robot to go, $P_x=270$, $P_y=80$, and $P_z=25$ were given to the interface program as inputs. By using inverse kinematics equations, it is calculated how many degrees each joint must rotate for the end effector of the robot to move to this position. As a result of the calculation, the angles at which each motor will rotate were found to be $\Theta_1=16.5^\circ$, $\Theta_2=-77.6^\circ$, and $\Theta_3=-95.21^\circ$, respectively. After the reference values are obtained, the values read from the encoders are compared and the errors of each motor are calculated. The calculated error values are sent to the PID controls to generate the PWM signals that will

enable the movement of each motor. In this way, it is ensured that the robot arm goes to the desired reference values.

In the figures below, the time graphs of the angles of the first, second and third rotation joints are shown, respectively. The desired angle value of the first rotation joint is 16.5° . As seen in figure 5, the first joint angle moved very close to the desired value at 16.28 degrees. Similarly, the second joint angle should go to -77.6° . When figure 6 is examined, the second joint angle stabilized at -76.97° and close to the desired value. Finally, the third joint angle is required to go to -95.21° . Looking at figure 7, it is seen that the third joint angle exhibits a movement very close to the desired value with -95.72° .

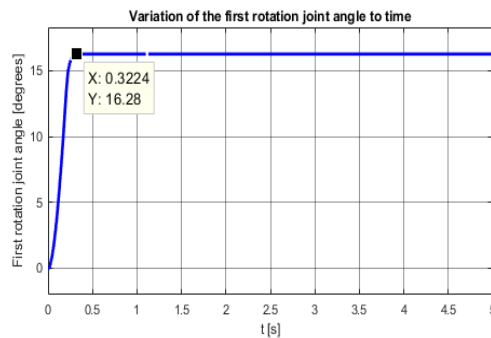


Figure 5: Graph of first rotation joint angle to time

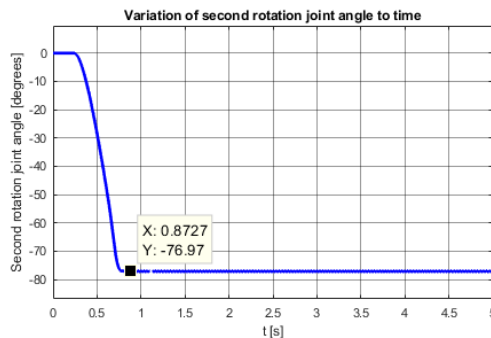


Figure 6: Graph of second rotation joint angle to time

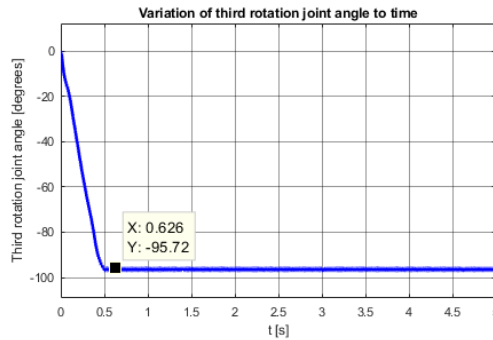


Figure 7: Graph of third rotation joint angle to time

Position error graphs of each joint are given in figures 8, 9, and 10, respectively. The error caused by the movement of the first joint is 0.2264 as seen in figure 8. The error value of the second joint is 0.3734. When the error value of the last addition is examined from the graph in figure 10, it is seen that it is 0.5149. It is obvious that these error values are very tiny. The error percentage for the first addition is 1.37%, the error percentage for the second joint is 0.48%, and the error percentage for the third addition is 0.54%.

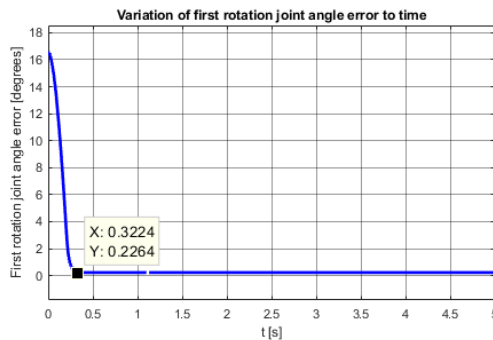


Figure 8. Graph of first rotation joint angle error to time

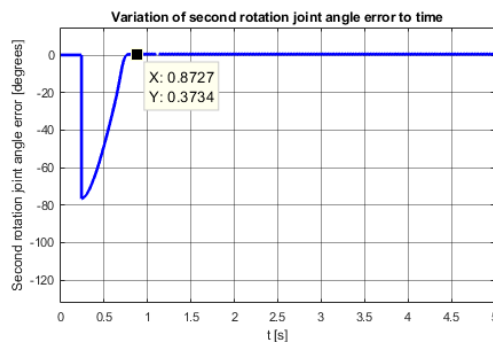


Figure 9. Graph of second rotation joint angle error to time

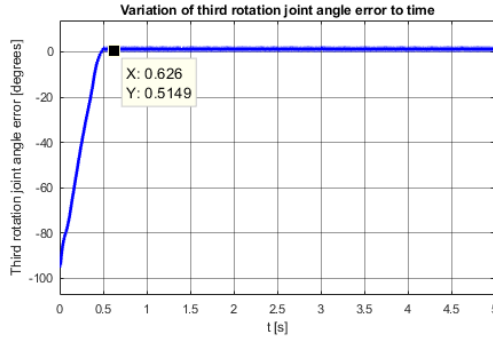


Figure 10. Graph of third rotation joint angle error to time

3. Conclusion

In this study, a new design of the RRR-type robot arm with three degrees of freedom, different from the existing ones, has been realized. Firstly, inverse and forward kinematics calculations of the robot arm were made. After that, the designed robot was manufactured using three-dimensional printer technology. The manufactured parts have been finalized after appropriate hardware and bolt connections selected. Moreover, the cable connections between the Humusoft MF634 card and the robot were completed and the robot was made operational. In addition to that, position control of the robot arm was performed using the PID control method. For this purpose, the interface program created in the Matlab/Simulink environment was used. The coordinates of the point where the gripper tip of the robot arm is desired to go are given as input to the interface program. This information is used to generate the information of how many degrees each joint should rotate with the help of inverse kinematic equations. The error values of each motor are generated from the difference between the encoder feedback information coming from the motors and the angle information that each motor should rotate, and sent to the PID controls. Therefore, the signals required to drive each motor were produced and it was ensured that the motors successfully reached the desired reference values of $\Theta_1=16.5^\circ$, $\Theta_2=-77.6^\circ$, and $\Theta_3=-95.21^\circ$ with errors of 1.37%, 0.48%, and 0.54%.

4. Referanslar

- [1] Gürgüze, G., Türkoğlu, İ, "Kullanım Alanlarına Göre Robot sistemlerinin Sınıflandırılması", Fırat Üniversitesi Müh. Bil. Dergisi 31(1), 53-66, 2019.

- [2] <https://www.ent.es.com.tr/endustriyel-robot-nedir-hangi-gorevlerde-kullanilir/>
- [3] <https://dersimizkodlama.com/robotlarin-kullanim-alanlari/>
- [4] Naing, W. W., Aung, K. Z., ve arkadaşları, "Position Control of 3-DOF Articulated Robot Arm using PID Controller", International Journal of Science and Engineering Applications Volume 7–Issue 09,254-259,2018.
- [5] Noshadi, A. ve Mailah, M., "Fuzzy-Based Active Force with Computed Torque Control of 3-RRR Parallel Robotic Manipulator", International Review on Modelling and Simulations, Vol. 4, No.5, Ekim 2011.
- [6] Serrezuela, R. R., Chavarro, A. F. C. ve arkadaşları, "Kinematic Modeling of a Robotic Arm Manipulator Using Matlab", ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 12, No. 7, Nisan 2017.
- [7] Khoury, G. M., Saad, M. ve arkadaşları, "Fuzzy PID Control of a Five DOF Robot Arm ", Journal of Intelligent and Robotic Systems 40: 299–320, 2004.
- [8] Lafmejani, H. S. ve Zarabadipour, H., "Modeling, Simulation and Position Control of 3DOF Articulated Manipulator", Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics (IJEEI), Vol. 2, No. 3, September 2014, pp. 132~140.
- [9] Ghiorghe, A., "Optimization Design for the Structure of an RRR Type Industrial Robot", U.P.B. Sci. Bull., Series D, Vol. 72, Iss. 4, 2010.
- [10] Saafi, H., Laribi, M. A. ve Zeghloul, S., "Redundantly actuated 3-RRR spherical parallel manipulator used as a haptic device: improving dexterity and eliminating singularity", Robotica, Temmuz 2014, pp 1 – 18.
- [11] Mohammed, R. H., Bendary, F. ve Elserafi, K., "Trajectory Tracking Control for Robot Manipulator using Fractional Order-Fuzzy-PID Controller", International Journal of Computer Applications (0975 – 8887) Volume 134 – No.15, January 2016.
- [12] Denavit, J. ve Hartenberg, R. S., "A Kinematic Notation for Lower-Pair Mechanisms Based on Matrices", ASME J. Appl. Mechanics, pp. 215-221, (1955).
- [13] <https://en.wikipedia.org/wiki/SolidWorks>
- [14] <https://en.wikipedia.org/wiki/Simulink>

[15] https://en.wikipedia.org/wiki/PID_controller

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 13



**Şeker Pancarında Kullanılan Moleküler Markörler ve
Önemi
(Nazlı Aybar Yalınkılıç, Nurettin Baran, Şilan Çiçek)**

Şeker Pancarında Kullanılan Moleküler Markörler ve Önemi

Nazlı Aybar Yalınkılıç¹, Nurettin Baran², Şilan Çiçek³

¹Öğr. Gör. Muş Alparslan Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü, Muş/Türkiye, ORCID: 0000-0002-7462-775X, E-mail: na.yalinkilic@alp arslan.edu.tr

²Öğr. Gör. Dr. *Muş Alparslan Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Bitkisel Üretim ve Teknolojileri Bölümü, Muş/Türkiye, ORCID:0000-0003-2212-3274, E-mail: n.baran@alparslan.edu.tr,

³Dicle Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır/Türkiye, ORCID: 0000-0002-4486-7322, E-mail: silan.cicek@tarimorman.gov.tr

1. Giriş

İçerdiği yüksek enerji oranı ve şeker varlığı ile insan beslenmesinde son derece önemli olan şeker pancarı, güneş enerjisini depolanmış enerjiye dönüştüren önemli bir endüstri bitkisidir. Modern tarım tekniklerinin kullanımına uygun olan şeker pancarı bitkisi, yetiştiriciliğinin yapıldığı bölgelerde farklı sanayi kollarına hammadde sağlamakla birlikte geniş bir istihdam alanı oluşturur ve tarımında kullanılan girdilerin çeşitliliği ile birçok sektörün birbiri ile etkileşim içerisinde olmasını sağlayan stratejik bir üründür. Şeker, insan vücudunun temel fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için gerekli olan yüksek kalorili önemli bir gıda maddesidir. Dünya genelinde üretimi yapılan bitkisel kaynaklı şekerin yaklaşık olarak % 70' i şeker kamışından (*Saccharum officinarum* L.) % 30' u ise şeker pancarından elde edilmektedir (Anonim, 2020). Şeker kamışından şeker eldesinin daha kolay ve işleme sürecinin nispeten daha ucuz olmasından dolayı dünya genelinde bitkisel kaynaklı şekerin büyük bir oranı şeker kamışından elde edilmesine rağmen söz konusu bitkinin yetiştirilmediği iklim kuşaklarında ise çoğunlukla şeker pancarı tarımı yapılmaktadır.

2. Şeker Pancarı Tohumluğu ve Genetik Yapısı

Şeker pancarı diploid $2n=18$ kromozom yapısına sahip ve tohumunda birden fazla embriyo bulunan (multigerm) bir bitkidir. Multigerm tohumlar ekildiklerinde birden fazla filiz verir ve bu durum da çıkıştan sonra yoğun bir seyreltme ve tekleme işçiliği gerektiği için işçilik masraflarını ve üretim maliyetlerini artırmaktadır. Zamanla yürütülen ıslah çalışmaları ve teknik olarak tohumların parçalanması sonucunda özellikle 1955 yılından itibaren

dünya genelinde şeker pancarı üretimi yapılan ülkelerde multigerm tohumların yerini monogerm yani tek embiryolu tohumlar almıştır. Bu durum bir tohumdan tek bir bitkinin çıkmasını sağlayarak seyreltme ve teklemeden doğacak işçilik masraflarını ve zaman kayıplarının önüne geçmiştir.

Dünya genelinde ekonomik bağlamda yetiştirilen şeker pancarı çeşitlerinin büyük bir kısmı hibrit çeşitler oluşturmaktadır. Hibrit tohum üretiminde ise ana birey olarak stoplazmik erkek kısır (CMS) hatlar ile akraba olmayan O-tip (erkek kısır) ile döllenerek erkek kısır bitki elde edilir ve bu bitki üzerinden tohum hasadı yapılmaktadır. Elde edilen F_1 CMS adayları ise kendilenmiş olan multigerm hatlar ile melezlenmektedir (Bosemark, 2006). Şeker pancarı ıslahının temel hedefleri yüksek pancar verimi ve yüksek şeker oranı iken 1970'li yıllardan sonra hastalıklara ve özellikle kist nematoduna dayanıklılık da önemli ıslah amaçları arasına girmiştir. Şeker pancarı bitkisinin ıslahında külleme, Rhizomania, kök çürüklüğü, Cercospora hastalıklarına dayanıklılığın yanında nematoda ve herbisitlere dirençli, kök-gövde verimi ve şeker oranı yüksek, makineli hasada uygun olan şeker pancar çeşitlerinin geliştirmesi başlıca ıslah amaçları arasındadır (Biancardi ve ark., 2010; Kaya ve Gürel, 2012).

3. Şeker Pancarı Islahında Markör Destekli Seleksiyon

Bitki ıslahı çalışmaları kapsamında DNA markörlerinin kullanımı genetik ıslah çalışmalarının yapılmasına imkan sağlamaktadır. Moleküler çalışmalarda kullanılan gen bağlantılı markörler yabani türler, saf hatlar ve ticari çeşitlerin popülasyonların yapısının tanımlanmasında ve var olan genetik çeşitliliğin tanımlanmasında, gruplandırılmasında, bağlantı haritalarının oluşturulması sırasında yapılan çalışmaların kolay ve hızlı bir şekilde yapılmasını sağlamaktadır (Simko ve ark., 2012). Geleneksel ıslah çalışmaları ile kültür bitkilerinde geliştirilmek veya iyileştirilmek istenen özellik döllere aktarılabilir ancak başarı şansını daha da artırmak için yeni teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir (Ortiz, 1998; Ruttan, 1999; Huang ve ark., 2002).

Moleküler ile yapılan genomik ve gen merkezli araştırmalar sonucunda, gelişen DNA markör teknolojisi, bitki ıslahı açısından büyük bir önem arz etmektedir. Moleküler çalışmalar ile belirlenen genetik bağlantılar sayesinde bir özelliği karakterize eden genlerin allel varyasyonunun varlığını tespit etmek için DNA markörleri kullanılmaktadır. Moleküler markör yöntemlerinin bitki ıslahında kullanılması durumunda markör destekli seleksiyon (MAS) olarak isimlendirilmiştir. Bu yöntem gelişmiş moleküler markör destekli seleksiyonlar bitki ıslah için disiplininin önemli bir parçası haline gelmiştir. (Collard ve Mackill, 2007).

İncelenmek istenen özelliklerle ilgili gen veya bölgelerini tanımlamak için, moleküler markörlerle ilişkili analizler yapılmaktadır. MAS yöntemiyle yapılan ıslah çalışmalarının başarılı sonuçlar verebilmesi için kullanılan markörlerin kalitesi ve sayısı oldukça önemlidir. Markörün kalitesinin yüksek olması anılan özelliği genotipleyebilme kabiliyeti ile ilişkili iken çalışmada kullanılan markörlerin sayısı ise moleküler markör ile gen arasındaki bağlantının ve doğruluğa etki eder. Bu bağlamda markör sayısının fazla olması istenilen gen bölgelerinin elde edilmesi ve o gen bölgelerinin idare etme durumunu artırır (Martin ve ark., 1993, 1994; Okkada ve ark., 2010; Udagawa ve ark., 2010; Yang ve ark., 2010). Moleküler markörler arzu edilen gen bölgesini veya gen ile bağlantı kurulduktan sonra geniş popülasyondan kolay bir şekilde istenilen özellikteki hatları seçmek için kullanılabilir (Varshney ve ark., 2009).

Şeker pancarı ıslahında pancarın kök verimini yükseltip ve şeker içeriğinin artırılması başlıca ıslah gayelerinden biridir fakat bu iki farklı özellik genetik olarak karışık bir yapıya sahip olduğu bildirilmiştir (Wang ve ark., 2018). Bunlarla birlikte ıslahta yapılan araştırmalarda moleküler markörler ile MAS (moleküler destekli seleksiyon) yönteminin kullanılması gerekli hale gelmiştir. Şeker pancarında yapılan çeşitli ıslah çalışmaları neticesinde, bitkinin kökünde ihtiva ettiği şeker oranı %8'den %18'e yükseltilmiştir. Ekonomik açıdan önemli olan hastalıkların ve özellikle şeker pancarında kist nematoduna karşı dayanıklı genlerin ve gen bölgelerinin tespit edilmiştir. Bu genler ve gen bölgeleri yabancı pancar türleri ile melezlenmesi sonucunda saptanmıştır (Schmidt ve ark., 1994).

4. Şeker Pancarı Islahında Kullanılan Moleküler Markörler ve Önemi

4.1. Restriksiyon fragmenti uzunluk polimorfizmi (RFLP Markörleri)

Markör destekli ıslah çalışmalarına büyük ölçüde katkı sağlayan bu markörler, tek lokus markörleri olmakla birlikte keşfedilen ilk DNA markör çeşididir. Uzun yıllar boyunca yürütülen birçok çalışmada bu markörler kullanılmasına rağmen polimorfizm oranının düşük olmasından dolayı zamanla geliştirilen diğer markörlerin kullanımı daha yaygın hale gelmiştir. RFLP markörleri genetik olarak birbirinden uzak olmayan farklı türleri genotipleme yeteneğinden dolayı bazı çalışmalarda araştırmacılar tarafından uygulanmaktadır (Ben-Ari ve Lavi, 2012).

RFLP markörleri genel olarak Restriksiyon bölgesindeki nokta mutasyonlarının analiz edilmesinde kullanılırlar. RFLP markörleri genel olarak DNA'nın kodlanmayan bölgelerinde oluşan nokta mutasyonları ya da kromozomların kesim bölgelerindeki DNA uzunluğunu etkileyen kromozomal değişimlerin etkisiyle meydana gelir. Genomda bulunan polimorfizmlerin sonucunda restriksiyon endonükleazlar için belirleme

alanları tespit edilmiştir. Restriksiyon enzimleri DNA'yı keser ve bu durumun sonucunda çeşitli uzunluklarda bantlardan meydana gelen DNA fragmanları ortaya çıkar (Forrester ve ark., 2016). RFLP markörlerinin çalışma şekli, bir genomik DNA'nın, restriksiyon enzim bölgelerinin yokluğuna (0) ya da varlığına (1) göre ayırt edilebilmesidir. Bu bağlamda restriksiyon enzimleri DNA'nın belirli bir alanını tanımlar ve o bölgeyi keserler. Bu şekilde sınırsız sayıda farklı uzunluklarda polimorfik DNA elde edilmektedir.

Restriksiyon enzimleri DNA molekülünü belirli bir bölgeden keser ve bu durumun sonucunda farklı uzunluklarda DNA parçaları meydana gelir bu parçalara restriksiyon bölgeleri adı verilir. Elde edilen bu DNA parçaları bir agaroz jel yardımı ile ayrıştırılır ve southern blot tekniğiyle nitroسلولوز veya naylon filtrele aktararak radyoaktif olarak belirlenmiş DNA problemleri ile fotografik film kullanılarak görsel veriler tespit edilir (Sorof Uddin ve Cheng, 2015). Ortaya çıkan her bant belirli bir boyuta sahip bir aleli işaret eder ve baz çifti (bp) olarak hesaplanır. Bir RFLP markörleri genel olarak her lokus bölgesinde iki alel meydana getirir ve bundan dolayı düşük miktarda polimorfizm oranına sahip olduğu görülmüştür (Ben-Ari ve Lavi, 2012). Bu yöntemde ko-dominant markırlar rol oynamaktadır ayrıca özel sekans bölgelerine ihtiyaç duyulmadığı için basit ve uygulanabilir bir yöntemdir. Yöntemin uygulanabilmesi için fazla miktarda saf DNA'ya ihtiyacın olması ve polimorfizm oranının düşük olması yöntemin dezavantajlarındandır.

4.2. Rastgele çoğaltılan polimorfik DNA (RAPD Markörleri)

Rastgele Çoğaltılan Polimorfik DNA ilk olarak 1990' lı yıllarda rastgele seçilmiş primerlerin kullanıldığı ve Polimeraz Zincir Reaksiyonu' nu (PCR) temel alan bir teknik olarak geliştirilmiştir (Willims ve ark, 1990). RAPD yönteminin ana prensibi bir organizmaya ait genomik DNA üzerinde rastgele seçilmiş, tek bir 9-10 baz çifti oligonükleotidin, düşük bağlanma sıcaklığında rastgele tesadüfi bağlanarak polimeraz zincir reaksiyonu ile çoğaltması işlemidir. Çoğaltma işleminden sonra DNA bantları radyoaktif olmayan standart bir agaroz jel elektroforezinde yürütülür ve oluşan DNA bantları gözlemlenir. Bantların varlığı veya yokluğuna göre sonuçlar değerlendirilir (Willims, 1990; Rafalski, 1994) Birçok laboratuvar çalışmasında yaygın olarak kullanılan RAPD markörleri multiallelik markörlerdir ve dominant kalıtım gösterirler.

Moleküler çalışmalarında ilk olarak üzerinde çalışılacak olan organizmadan DNA örneğinin alınması gereklidir. Bitkilerde DNA'nın izolasyonunun başarısını etkileyen pek çok unsur vardır (Doyle ve ark., 1987). RAPD reaksiyonlarında, DNA'nın kalitesi ve miktarı çok önemlidir. Bu bağlama mevcut yöntemlere ek olarak farklı kimyasal içeriğe sahip

bitkilerin DNA izolasyonu için yeni yöntemler geliştirilmiştir (Özaydın, 2004).

Rastgele Çoğaltılan Polimorfik DNA tekniğinde primerler 9-10 bp uzunluğundadır. Bu yöntemde kullanılan primerlerin, PCR' da kullanılan diğer primerlerde olduğu gibi herhangi bir palindromik dizi içermemesi ve yaklaşık olarak %50-80 oranında G+C oranına sahip olması gereklidir (Wels ve ark.,1990). RAPD tekniğinde DNA'nın çoğaltılması kullanılan primerin uzunluğuna, primerin GC içeriğine ve primer dizisindeki tek bir nükleotitin durumundan etkilenmektedir (Williams ve ark.,1993).

RAPD tekniği diğer tekniklerle karşılaştırıldığında en büyük avantajının incelenen taksonun genleriyle ilgili herhangi bir ön bilgiye ihtiyaç duyulmaması olduğu bildirilmektedir (Başbüyük ve ark., 2000). Anılan bu teknikle DNA çoğaltmada işleminde tüm organizmalar için aynı oligonükleotid primer seti kullanılabilmekte ve bu oligonükleotid belirli bölgelere rastgele bağlanarak çoğaltma yapmaktadır (Welsh ve ark., 1991). Bir primerle, farklı bitkilerin genomik DNA' ları farklı olacağı için oluşan RAPD belirteçleri de farklı olacaktır [55]. Bu durum organizmalar arasındaki farklılığın karşılaştırılmasında avantaj sağlamaktadır. Bu avantajlara ilaveten RAPD tekniğinde radyoaktiviteye, Southern transferlere ya da DNA hibridizasyonuna gerek duyulmamaktadır. Bu teknikte kullanılan primer sayısı arttırıldıkça elde edilen bant sayısı da artmaktadır. Birçok farklı araştırmacı yaptıkları çalışmalarda RAPD tekniğinin kodominant veriler gerektirmeyen sistematik problemlerin çözümünde kullanımını güçlü bir şekilde savunmaktadırlar (Hallden ve ark., 1994).

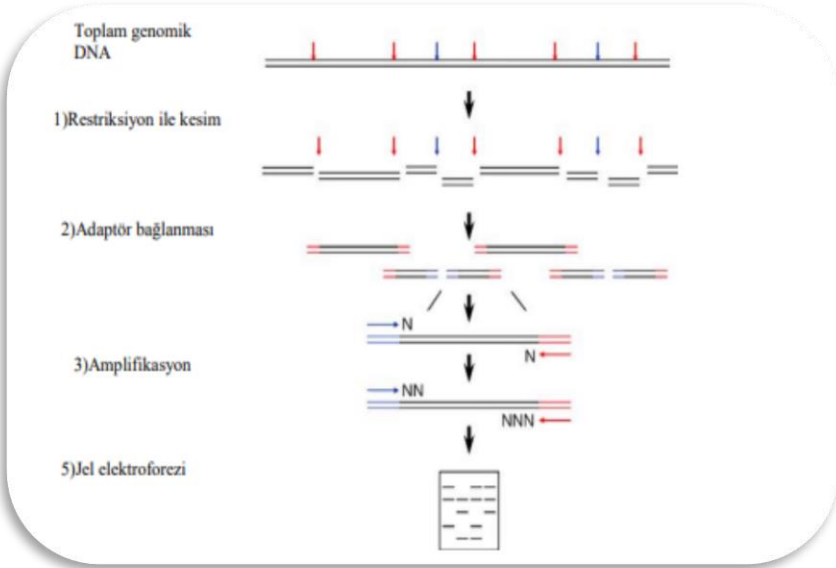
RAPD tekniğinin kullanım açısından kolay olmasının yanında, belirteçlerinin dominant olması ve heterozigotları teşhis etmenin zor olması yöntemin dezavantajları arasındadır (Mathieu-Daudé, 1997).

4.3. Çoğaltılmış parça uzunluğu polimorfizmi (AFLP Markörleri)

AFLP Markörleri, özellikle bir organizmanın genetiği hakkında daha az bilgiye sahip olunduğu durumlarda genotipleme yapmak için kullanılır. Bu yöntem restriksiyon enzimleri ile kesilmiş genomik DNA parçalarının polimeraz zincir reaksiyonu (PCR) ile çoğaltılması temeline dayanmaktadır. Bu yöntemde, DNA enzimler yardımı ile kesilir ve oligonükleotid adı verilen adaptörler parçaların uçlarına bağlanır, kesilen DNA parçaları PCR tekniği ile çoğaltılır ve çoğalan DNA bantları agaroz jel veya elektroforezde görüntülenir. Restriksiyon enzimleri ile kesilen DNA bölgeleri nükleotid dizilimi bilinmeden jel elektroforez yöntemi ile görüntülenebilmektedir. AFLP markör sistemi, RFLP markörüne benzer özelliklere sahip olmakla birlikte RFLP'ye göre analizi daha kolaydır ve daha az miktarda DNA'ya gereksinim duymaktadır. Yüksek kalitede DNA'ya ihtiyaç duyulan bu

yöntemde genetik polimorfizmlerin belirlenmesi açısından oldukça güvenilir sonuçlar alınır (Foster ve ark., 2011).

AFLP markörleri; çok sayıda taramayı aynı anda ve etkili bir şekilde yapabilmesi, polimorfizm oranının yüksek olması ve genetik tarama için genomik DNA ile ilgili ön bilgiye ihtiyaç duyulmaması gibi özellikleri ile avantajlarının yanında genellikle dominant markör özelliğinde olması ve farklı genetik haritalar arasında transferlerinin nispeten zor olması dezavantajları arasındadır.



Şekil 1. AFLP markör örnek görüntü (Chial, 2008).

4.4. Tek nükleotit polimorfizmi (SNP Markörleri)

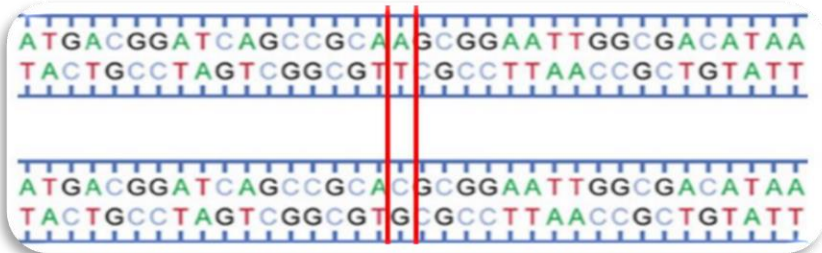
Tek nükleotit polimorfizm tekniği iki birey arasındaki belli bir DNA parçasındaki tek baz farklılıklarını ifade eder. SNP, (allel sıklığı en az % 1 veya daha fazla olan) bazı popülasyonlardaki normal bireylerde bulunan farklı sekans alternatifli (allel) genomik DNA'lardaki tek baz arasındaki değişimdir. Bu durumdan dolayı SNP markörlerini nokta mutasyonlarından ayrılır ve moleküler markör olarak kullanım üstünlüğü sağlar.

Tek nükleotit polimorfizmi tek bir nükleotitin genomun herhangi bir yerinde bazlar arasındaki değişimin sonucunda nokta mutasyonları meydana gelmektedir. Bu türde bazlar arasındaki değişimler bir nükleotidin farklı bir nükleotitle değiştirilmesi, eklenmesi (indeks) ya da tek bir nükleotidin silinmesi şeklinde olmaktadır. Tek nükleotit polimorfizmi tek locus

markörleri olarak bilinir ve her locusta iki alelle sahiptirler (Ben-Ari ve Lavi, 2012).

Tek nükleotid polimorfizmi, araştırmalarda sık görülen DNA polimorfizm tipidir. 1/1000 baz- 1/100-300 baz gibi yüksek sıklıklarda meydana gelen bu markörler genetik farklılıkların tespit edilmesinde oldukça avantaj sağlar. SNP lokusunun genomdaki varlığının fazla olması, diğer genomik yönünden önemli bitki genlerinin yanında farklı hastalıklara toleran olan genlerinin izolasyonu ve çalışılması için gerekli olan yüksek yoğunlukta temel moleküler genetik haritalamaları geliştirme imkânı sağlamaktadır. Tek nükleotid polimorfizm markörleri bu avantajlarından dolayı hatların ve çeşitlerin sertifikalandırılması için de yaygın olarak kullanılabilir (Sönmezoğlu, 2010).

Tek nükleotid polimorfizmi markörleri yüksek sıklığa sahip markörler olduğundan dolayı kullanım açısından büyük bir potansiyel oluştururlar. MAS (markör destekli seleksiyonda) bir SNP lokusunda bulunan polimorfizm oranı düşük olsa bile, herhangi bir açılım durumunda doğru bölgede bilgi verici başka bir markörün olması mümkündür. SNP analizlerinin jele dayalı olmaması ve otomasyona uygun olması ise diğer avantajları arasındadır. SNP markörleri bitkilerin hastalıklara karşı dayanıklılığın belirlenmesinde oldukça yaygın kullanılırlar. Brooks ve arkadaşları (2010), ekmeklik buğdayda görülen ve büyük ekonomik kayıplara yol açan yaprak pas (*Tilletia indica mitra*) hastalığına karşı tolerantını tespit etmek için SNP markörlerini kullanmışlar ve SNP yöntemine dayalı geliştirilen moleküler markörler kullanarak toleranlı genotipleri elde edilmişlerdir. Bitki genetiğinde SNP markörlerinin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Çok sayıda analiz seçeneğine sahip olan SNP tekniğinde yapılacak olan bir çalışmada seçenekler arasında işgücü ve maliyet açısından en uygun olanının belirlenip tercih edilebilmesi yöntemin avantajlarını arttırmaktadır.



Şekil 2. SNP Markör oluşumu

4.5. Basit Dizi Tekrarları (SSR Markörleri)

SSR yöntemi, bitki genetiği ve ıslahında yaygın olarak kullanılan önemli moleküler markörlerdir. Basit dizi tekrarlarının; tekrarlanabilirlik, genomda bol miktarda bulunma, ko-dominant kalıtım göstermesi, çok (multi)-alelik doğası, yüksek ve verimli genotiplendirme gibi pek çok avantajından dolayı kullanımları yaygındır (Parida ve ark., 2009). Bu markör tekniğinin dezavantajı ise mikrosatellit bölgelerinde mutasyon oranının yüksek olması primer bağlanma bölgelerinde değişikliklere neden olmakta ve böylece anlamsız alellerin oluşumu meydana gelmektedir (Freudenreich ve ark., 1997).

SSR markörleri prokaryotik ve ökaryotik hücreli organizmaların genomunda genomlarda sıkça rastlanan, yaklaşık olarak 1-6 baz çifti uzunluğunda olan ve art arda tekrar eden motiflerdir (Zane ve ark., 2002). SSR bölgelerindeki değişik tekrarlamaların sonucunda yüksek uzunlukta polimorfizm oluşur ve polimeraz zincir reaksiyonu (PCR) ile kolay bir şekilde tespit edilebilme özelliğine sahiptirler.

Mikrosatellitleri çevreleyen DNA dizileri genellikle aynı türün bireyleri arasında korunmuş olduklarından, farklı genotiplerde çakışan SSR'ların PCR tekniği ile çoğaltılarak seçimine izin vermektedir. Ardışık SSR tekrarlarının sayısındaki farklılık PCR sonucu farklı uzunluklarda parçaların çoğaltımı ile sonuçlanır. Bu tekrarlar birbirlerine çok yakın çok yakın tür ve çeşitler arasında bile tekrarlanan ünitelerin sayısında değişikliğe neden olan mutasyonlardan dolayı oldukça polimorfik özellik gösterir (Gupta ve ark., 1994). Bitkilerde yapılan genetik haritalama çalışmalarında SSR yönteminin kullanılabilirliği sağladığı avantajlardan dolayı giderek önem kazanmaktadır. SSR'lar yüksek oranda polimorfik özellik gösterir ve bu durum incelenen organizmalar hakkında fazla bilgi edinilmesini mümkün kılar. Dahası ko-dominant (eşbaskın) markör içermesi ve PCR kullanımına uygun olması gibi özellikleri de kullanım alanlarını arttırmaktadır. Dünya genelinde yapılan birçok moleküler genetik çalışmalarında farklı bitkiler üzerinde bu teknik yaygın olarak kullanılmaktadır (Yorgancılar ve ark., 2015).

5. Sonuç ve Öneriler

Şeker Pancarı (*Beta vulgaris* L.) dünyada ve Türkiye'de yüksek oranda şeker ihtiyacını karşılamasından dolayı kayda değeri oldukça önemli bir endüstri bitkisidir. Bundan dolayı şeker pancarının ıslahında kullanılan moleküler markörler ile bitkinin genetik bilgisi arttıkça yapılan araştırmaların kısa zamanda güvenilir ve başarılı elde edileceği düşünülmektedir.

Markörlerin geliştirilmesi ile bitki popülasyonlarının genetik analizleri çalışmalarında büyük oranda ivme kazanmıştır. Aynı zamanda markör bilgisi,

QTL haritalama, genetik ilişki analizi, çeşitlilik analizi, bağlantı haritaları, istenilen lokus bölgelerinin tespit edilmesi için önemli bir stratejiye sahiptir. Bu stratejilerin geliştirilmesi için farklı moleküler markörler yöntemleri kullanılmaktadır. Her yöntemin farklı bir çalışma prensipleri olduğundan dolayı yapılacak araştırmaya ait en uygun markör yöntemini seçmektir. Seçilen en uygun bir moleküler markör yönteminde istenilen özellikler, kolay ve karmaşık olmaması, yüksek oranda tekrarlanabilirlik göstermeli, uygulama maliyeti düşük miktarda olması, genomda sık dağılım göstermesi, genetik farklılıkların ortaya çıkarılmasında kayda değer olması, türler arası ve popülasyonların aktarmasını sağlayabilmesidir.

Şeker Pancarı genotiplerinin korunması ve belirlenmesinde, genetik çeşitlilik seviyesinin değerlendirilmesinde ve kültür bitkilerinin ıslahında kullanılan moleküler markörler büyük oranda katkı sağlamaktadır. Yapılan ve yapılacak olan araştırmalarda, markör destekli seleksiyon yöntemleri daha ucuz, kolay ve daha etkili bir şekilde kullanılacağı düşünülmektedir.

6. Kaynaklar

- Başıbüyük, H. H., Bardakçı, F., Belshaw, R., Quicke, D. L. J., Phylogenetic Systematics, Önder Matbaa (2000). Sivas. .
- Ben-Ari G., Lavi U., (2012). Marker-assisted selection in plant breeding, DOI:10.1016/B978-0-12-381466-1.00011-0.
- Biancardi, E., McGrath, J. M., Panella, L. W., Lewellen, R. T., & Stevanato, P. (2010). Sugar beet. In *Root and tuber crops* (pp. 173-219). Springer, New York, NY.
- Bosemark, NO., (2006). Genetics and breeding. In: Draycott AP (ed) Sugar beet. pp 50–88. Blackwell, Oxford.
- Brooks, S. A., Gabreski, N., Miller, D., Brisbin, A., Brown, H. E., Streeter, C., & Antczak, D. F. (2010). Whole-genome SNP association in the horse: identification of a deletion in myosin Va responsible for Lavender Foal Syndrome. *PLoS genetics*, 6(4), e1000909.
- Chial H., (2008). DNA fingerprinting Using Amplified Fragment Length Polymorphisms (AFLP), Nature Education 1(1):176.
- Collard B.C.Y., Mackill D.J., (2007). Marker-assisted selection: an approach for precision plant breeding in the twenty first century, Phil. Trans. R. Soc. B (2008) 363, 557-572.
- Doyle J.J. and Doyle J.L. (1987). "A Rapid DNA Isolation Procedure From Small Quantities Of Fresh Leaf Tissue" *Phytochem Bull* 19:11-15.

- F., Ralph D. and McClelland M. (1997). "Arbitrarily Primed PCR Fingerprints: Laboratory Methods for the Detection of Mutations and Polymorphisms in DNA", ed. Taylor, G. R., CRS Press, Boca Raton.
- Forrester J.V., Dick A.D., McMenamin P.G., Roberts F., Pearlman E. (2016). Chapter 3– Genetics, *The Eye: Basic Sciences in Practice*, 2016, Pages, 130-156.e1. Foster J.T., Bull, R.L., Keim P.,S., 2011, *Ricin Forensics: Comparisons to Microbial Forensics, Microbial Forensics* (Second Edition).
- Foster, E. R., & Downs, J. A. (2005). Histone H2A phosphorylation in DNA double-strand break repair. *The FEBS journal*, 272(13), 3231-3240.
- Freudenreich, C. H., Stavenhagen, J. B., & Zakian, V. A. (1997). Stability of a CTG/CAG trinucleotide repeat in yeast is dependent on its orientation in the genome. *Molecular and cellular biology*, 17(4), 2090-2098.
- Gupta, M., Chyi, Y. S., Romero-Severson, J., & Owen, J. L. (1994). Amplification of DNA markers from evolutionarily diverse genomes using single primers of simple-sequence repeats. *Theoretical and applied genetics*, 89(7), 998-1006.
- Halldén, C., Nilsson, N-O, Rading, IM and Sall T (1994). "Evaluation of RFLP and RAPD Markers In A Comparison Of Brassica Napus Breeding Lines", *Theor Appl Genet* 88: 123-128.
- Huang N., Angeles E.R., Domingo J., Magpantay G., Singh S., Zhang G., Kumaravadivel N., Bennett J., Khush G.S. (1997). Pyramiding of bacterial blight resistance genes in rice: marker-assisted selection using RFLP and PCR, *Theor Appl Genet* (1997) 95:313-320.
- Kaya, R., & Gürel, S. (2012). Yield and quality performance of susceptible and resistant sugar beet varieties to rhizomania in different locations of Turkey. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 27(3), 144-151.
- Martin G.B., Brommonschenkel S.H., Chunwongse J., Frary A., Ganai M.W., Spivey R. (1993). Map-based cloning of a protein kinase gene conferring disease resistance in tomato, *Science*, 262, 1432–1436.
- Martin G.B., Frary A., Wu T., Brommonschenkel S., Chunwongse J., Earle, E.D. (1994). A member of the tomato Pto gene family confers sensitivity to fenthion resulting in rapid cell death, *Plant Cell*, 6, 1543–1552.

- Mathieu-Daudé, Okada M., Lanzatella C., Saha M.C., Bouton J., Wu R., Tobias, C.M. (2010). Complete switchgrass genetic maps reveal subgenome collinearity, preferential pairing, and multilocus interactions, *Genetics*, genetics, 110, 113910.
- Ortiz R. (1998). Critical role of plant biotechnology for the genetic improvement of food crops: perspectives for the next millennium, *Electron. J. Biotechnol.* 1(3), [cited 15 August]. (doi:10.2225/vol1-issue3-fulltext-7).
- Öz Aydın S. (2004). Bazı Satureja Türlerinin Morfolojik, Moleküler ve Sistematik Yönden Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Eğitimi Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Parida S.K., Kalia S.K., Sunita K., Dalal V., Hemaprabha G., Selvi A., Pandit A., Singh A., Gaikwad K., Sharma TR., Srivastava P.S., Singh N.K., Mohapatra T., (2009). Informative genomic microsatellite markers for efficient genotyping applications in sugarcane, *Theor Appl Genet* 118:327–338.
- Rafalski, A., Tingey, S.V., Williams, J.G.K. (1994). " (RAPD) markers", *Plant Molecular Biology Manual*, 114, 1-8.
- Ruttan V.W. (1999). The transition to agricultural sustainability, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 96, 5960–5967. (doi:10.1073/ pnas.96.11.5960).
- Schmidt T., Schwarzacher T., Heslop-Harrison J.s., (1994). Physical mapping of rRNA genes by fluorescent in-situ hybridization and structural analysis of 5S rRNA gene and intergenic spacer sequences in sugar beet (*Beta vulgaris*), *Theor Appl Genet* 88:629-636.
- Simko I., Eujayl I., van Hintum T.J.L. (2012) Empirical evaluation of DArT, SNP and SSR marker-systems for genotyping, clustering, and assigning sugar beet hybrid varieties into populations, *Plant Science* 184 (2012) 54-62.
- Sorof Uddin M., Cheng Q., 2015, Recent application of biotechniques for the improvement of mango search, *Applied Plant Genomics and Biotechnology*.
- Sönmezoğlu, Ö. A., Yıldırım, A., Güleç, T. E., & Kandemir, N. (2010). Markör destekli seleksiyonun buğday ıslahında kullanımı. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2010(1), 105-112.
- Udagawa H., Ishimaru Y., Li F., Sato Y., Kitashiba H., Nishio T. (2010). Genetic analysis of interspecific incompatibility in *Brassica rapa*, *Theoretical and Applied Genetics*, 121(4), 689–696.

- Varshney R.K., Nayak S.N., May G.D., Jackson S.A. (2009). Next-generation sequencing technologies and their implications for crop genetics and breeding, *Trends in Biotechnology* doi: 10.1016/j.tibtech.2009.05.006.
- Wang M., Xu Y., Wu Z., Wang H., Zhang H. (2018). High Density Genetic Map Construction in Sugar Beet (*Beta vulgaris* L.) by High-Throughput Technology, *Sugar Tech* (Mar-Apr 2018) 20(2):212-219 – Springer.
- Welsh, J., McClelland, M., "Fingerprinting Genomes Using PCR With Arbitrary Primers", *Nucleic Acids Research*, Vol 18, 7213-7218 (1990).
- Welsh, J., Petersen, C. And (1991). "Polimorphisms Generated By Arbitrarily Primed PCR In The Mouse: Application To Strain Identification And Genetic Mapping", *Nucleic Acids Research*, Vol 19, 303-306.
- Williams, J.G.K., Rafalski, J.A. and Tingey, S.V. (1993). "Genetic Analysis Using RAPD Markers", *Methods Enzymol*, 218:704- 740.
- Williams, J.G.K., Kubelik, A.R., Livak, K.J., Rafalski, J.A., Tingey, S.V. (1990). "DNA Polimorphism Amplified By Arbitrary Primers Are Useful As Genetic Markers", *Nucleic Acids Research*, Vol 18, 6531-6535.
- Yang X., Yan J., Shah T., Warburton M., Li Q., Li L. (2010). Genetic analysis and characterization of a new maize association mapping panel for quantitative trait loci dissection, *Theoretical and Applied Genetics*, 121(3), 417–431.
- Yorgancılar, M., Yakışır, E., & Erkoyuncu, M. T. (2015). Moleküler Markörlerin Bitki Islahında Kullanımı. *Bahri Dağdaş Bitkisel Araştırma Dergisi*, 4(2), 1-12.
- Zane, L., Bargelloni, L., & Patarnello, T. (2002). Strategies for microsatellite isolation: a review. *Molecular ecology*, 11(1), 1-16.

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 14



Thermogenic Adipocytes and Pathophysiological Conditions
(Ayşegül Sümer, Öznur Demirtaş)

Thermogenic Adipocytes and Pathophysiological Conditions

Ayşegül Sümer¹, Öznur Demirtaş²

¹*Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi,
E-mail: aysegul.sumer@erdogan.edu.tr*

²*E-mail: dytoznurdemirtas@edu.tr*

1. Thermogenic Adipocytes And Pathophysiological Conditions

1.1. Obesity

Obesity is defined as abnormal or excessive fat accumulation that poses a risk to health (Vargas-Castillo et al., 2017). In the treatment of obesity, in addition to healthy diet, exercise, pharmacological treatment and bariatric surgery, activation of Brown adipose tissue (BAT) has been reported as a new therapeutic strategy in recent years (Vargas-Castillo et al., 2017; Özgüven, 2014). The unique properties of BAT make it a potential therapeutic target marker in obese subjects, removing large amounts of lipids from the circulation to activate thermogenesis, generate heat, and influence energy expenditure (Zafir, 2013).

Under natural conditions, BAT mass regularly decreases during the growth process, and adult humans have a significantly lower percentage of BAT compared to newborns (Mermer and Tek, 2017). BAT mass is also mostly lost in obese individuals, indicating that its presence is susceptible to high energy flow. Also, under extreme energy conditions, BAT appears to be prone to transmutation into white-like cells. For example, feeding rats a high-fat diet for several weeks leads to significant lipid accumulation in BAT, , although the percentage of BAT is much higher compared to humans the tissue appear to be WAT. For this reason, strategies to either increase the amount of BAT or activate existing BAT are being actively explored with the expectation that it will balance the higher energy flow (Elattar and Satyanarayana, 2015).

The correlation of BAT activity with BMR has been shown in studies. However, it has not yet been clearly demonstrated how much of the metabolic rate the activated BAT constitutes. In mice; Although BAT represents only 2% of the total weight, it can double the basal metabolism rate (BMR) of the organism. In humans, on the other hand, the BMR attributed to BAT varies and is a controversial issue. The increase in BMR

due to BAT evoked at the maximum level with cold can reach 2%, 10-15%, 10-20%, 20% or 28% in various studies (Özgüven, 2014).

It has been reported in studies that BAT is negatively correlated with the development of obesity in rodents. Mice lacking the β -ADR or UCP1 protein have been shown to be obese. Recent studies in humans have shown a negative correlation between body mass index (BMI), percent body fat, and body fat content, and various obesity measures, and BAT activity (Zafir, 2013).

In a study by Vijgen et al., BAT activity was observed before and after bariatric surgery in morbidly obese patients. Ten morbidly obese patients eligible for laparoscopic adjustable gastric banding were studied before and 1 year after bariatric surgery. Active BAT was observed in only 2 people before the operation, and active BAT was observed in 5 people 1 year after the surgery. After weight loss, SCI-positive subjects had significantly higher transient thermogenesis compared with SCI-negative subjects (Vijgen et al., 2012).

The therapeutic effects of activated BAT transplantation from a healthy mouse to an obese mouse have also been seen in many studies (Figure 1) (Özgüven, 2014; Soler-Vázquez et al., 2018). A 12-week-old mouse BAT was transplanted into the visceral cavity of high-fat induced obese mice, and improved glucose tolerance, insulin sensitivity, and lower body weight were observed. In addition, increased levels of norepinephrine, FGF21 and IL-6 were observed (Stanford et al., 2013). In another study, 8-week-old mouse BAT was transplanted into the dorsal subcutaneous region of 8-week-old obese mice induced on a high-fat diet, and body weight and fat loss, increased energy expenditure, and increased sympathetic activity were observed (Zhu et al., 2014).

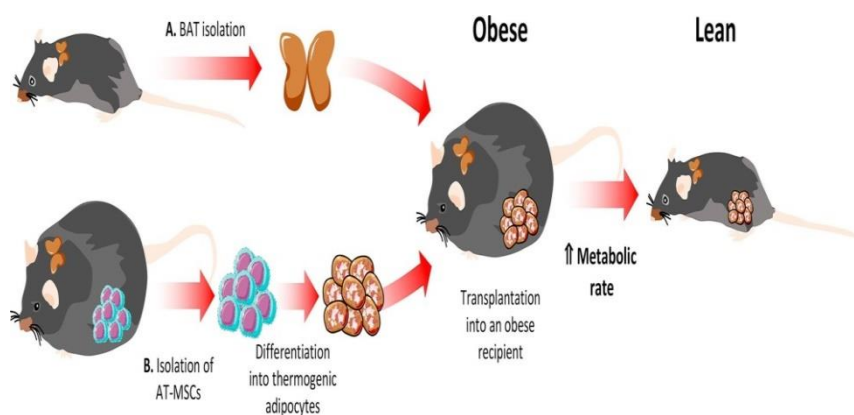


Figure 1. Schematic representation of activated BAT transplantation from a healthy mouse to an obese mouse.

Thermogenic adipocyte transplantation is a therapeutic strategy to combat obesity. The schematic representation of the strategy to transplant thermogenic adipocytes is shown in figure 2: 1) The first step will be surgical resection of WAT from an obese patient. 2) Tissue is then dissociated using collagenase to obtain a single cell suspension. 3) Mesenchymal stem cells (MSCs) are separated from the stromal vascular fraction (SVFs), cultured and expanded in vitro. 4) These MSCs will have specific lineage differentiation to thermogenic (beige) adipocytes. 5) Finally, it will consist of transplanting differentiated adipocytes into the obese patient. These thermogenic adipocytes act as metabolically active cells and increase the patient's metabolic rate, which can result in weight loss (Soler-Vázquez et al., 2018).

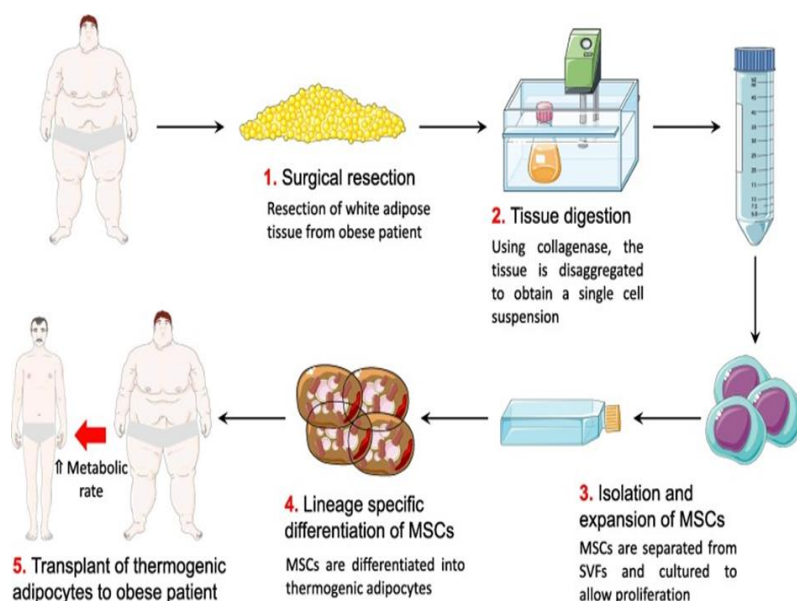


Figure 2. Schematic representation of the strategy to transplant thermogenic adipocytes

Functional BAT transplantation has mainly been performed in mice. Therefore, translation into human therapeutic studies should be done with caution. Although the source and method of isolation of MSCs are similar in rodents and humans, there may be differences in the time and capacity to differentiate into other strains and the results obtained. In addition, the availability of BAT in humans is difficult due to its distribution in the body (Soler-Vázquez et al., 2018).

1.2. Diabetes and Insulin Sensitivity

Evidence from rodent studies clearly indicates that BAT plays an important role in glucose homeostasis. BAT transplantation is reported to

improve glucose homeostasis. In addition, BAT clears 75% of the total glucose from the circulation (Sidossis and Kajimura, 2015).

In one study, embryonic mouse BAT transplantation into the subcutaneous region of autoimmune-mediated type 1 diabetic mice was performed and normal glucose levels, reduced inflammation and glucagon levels, and increased adiponectin and insulin-like growth factor 2 (IGF-2) levels were observed (Soler-Vázquez et al., 2018).).

There are studies showing a negative correlation between BAT activity and the development of hyperglycemia, insulin resistance and diabetes in humans (Sidossis and Kajimura, 2015).

Exposure to cold significantly increases glucose excretion in BAT, but not in other tissues. This situation is less common in obese individuals (Sidossis & Kajimura, 2015). It also demonstrated an improved insulin sensitivity with increased BAT activation with cold exposure. The molecular mechanisms for this increased insulin sensitivity are unknown but may be related to the increased amount of BAT following cold acclimation. This situation appears to occur with less reaction in obese individuals (Scheele & Nielsen, 2017).

In a study of 4842 people, 328 people had BAT. The prevalence of BAT was negatively associated with diabetes status. BAT mass and glucose uptake activity were lower in diabetics than in non-diabetic subjects. This study points to a possible independent influence of insulin sensitivity on BAT activity in humans. However, circulating insulin levels were not evaluated in this cohort (Ouellet et al., 2011).

In a study conducted by Orava et al., the effect of insulin on BAT, WAT and skeletal muscle glucose uptake was evaluated. The rate of insulin-stimulated glucose uptake in supraclavicular adipose tissue, which was found to contain cold-activated BAT, was 5 times higher than when studied without insulin stimulation and was not significantly different from that in skeletal muscle. Insulin also increased glucose uptake in subcutaneous abdominal WAT and visceral adipose tissue, but these effects remained lower than in BAT. It was observed that subjects lacking cold-activated BAT showed insulin-mediated glucose uptake in the supraclavicular adipose tissue depot (1.9 ± 0.1 mmol/100 g/min) similar to that in subcutaneous abdominal WAT (Orava et al., 2010).

In a study by Jacene et al. in 908 patients, blood glucose levels were compared in patients with and without detectable BAT using 2-deoxy-2-[^{18}F]fluoro-D-glucose positron emission tomography/computed tomography (FDG PET/CT). Fifty patients (6.2%) had FDG uptake in BAT. The risk of glucose ≥ 100 mg/dL was higher in patients without FDG uptake in BAT.

Patients without BAT tended to have a glucose ≥ 100 mg/dl risk, although it was not statistically significant (Jacene et al., 2011).

In a study conducted by Beaudry et al. in mice, it was observed that exogenous glucagon increased energy expenditure in the liver and BAT via UCP1-independent, FGF21-dependent pathways. However, glucagon receptor (GCGR) signaling within the CFD is not physiologically required for control of body weight, whole body energy expenditure, glucose homeostasis, or adaptive metabolic response to cold or prolonged exposure to an energy-dense diet (Fig. 3) (Beaudry et al., 2019).

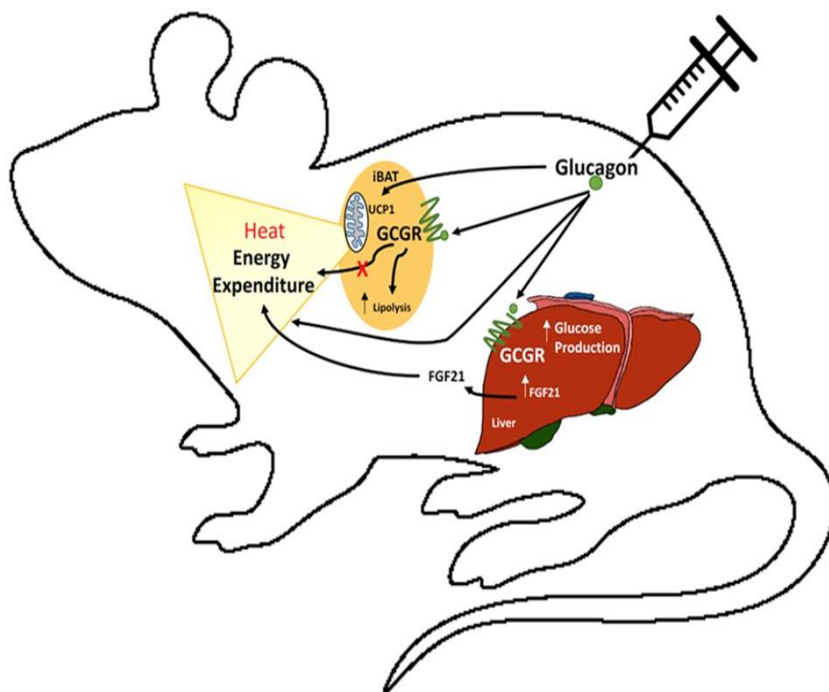


Figure 3. Effects of exogenous glucagon on liver and CFD in mice

Metformin, used in the treatment of diabetes, activates BAT in mice, increases proliferation and differentiation markers of brown adipocytes, improves UCP1 expression and other thermogenic markers. Metformin affects BAT, possibly due to AMPK activation (Karise et al., 2019).

All these results support a physiologically important role of BAT in glucose homeostasis and insulin sensitivity in humans, and also support the idea that BAT may function as an antidiabetic tissue in humans (Sidossis and Kajimura, 2015).

1.3. Nonalcoholic Steatohepatitis (NASH)

Fatty liver is defined as lipids comprising more than 5% of liver weight or the presence of fatty vacuoles in more than 5% of hepatocytes on histological examination. NASH includes a broad picture in which macrovesicular adiposity is dominant histologically in individuals (<20gr/day) who do not consume enough alcohol to damage the liver (Özgüven, 2014).

Given the close relationship between peripheral lipid processing and hepatic lipoprotein metabolism, increased energy expenditure mediated by brown and beige adipocytes affects lipid uptake by the liver. Accordingly, a number of studies have shown that increasing BAT mass and activity prevents the development of NASH in rodents (Scheja and Heeren, 2016). For example, BAT transplantation reversed hepatic lipid accumulation in high-fat diet-fed obese mice, as well as in insulin-resistant leptin-deficient ob/ob mice (Soler-Vázquez et al., 2018). Retrospective clinical studies associating the presence of BAT with hepatic lipid content have shown that adults with detectable BAT activity have lower NASH and lower plasma alanine transaminase (ALT) and aspartate transaminase (AST) levels compared to individuals without BAT (Scheja and Heeren, et al. 2016). Another study tested whether increasing transient thermogenesis could improve NASH in mice with NASH. In conclusion, treatment with a β_3 ADR agonist has shown to prevent features of the metabolic syndrome and alleviate steatosis, but not reverse NASH. However, BAT stimulation combined with weight loss therapy has been reported to provide additional therapeutic benefits and reverse NASH (Poekes et al., 2018).

The existence of publications in the literature showing that there is a significant inverse correlation between the presence of activated BAT and the incidence of NASH indicates that the presence of active BAT plays a protective role against NASH and creates a new research area in the treatment of NASH.

1.4. Atherosclerosis

BAT has an important role in lipoprotein metabolism as it consumes large amounts of fatty acids in thermogenesis. When intracellular lipid stores are depleted, BAT takes triglyceride-derived fatty acids from the blood. Besides BAT, WAT and Perivascular adipose tissue (PVAT) play an important tissue-specific role in the development of atherosclerosis. In healthy individuals, WAT functions as a lipid pool to keep vessels clean (Dam et al., 2017). PVAT is the adipose tissue surrounding most of the vasculature and has long been regarded as the only vessel-supporting connective tissue (Chang et al., 2013). PVAT is phenotypically brown early in life, but turns white with age and obesity, becomes dysfunctional and contributes to

atherogenesis in the local vasculature (Aldiss et al., 2017). PVAT has both BAT and WAT properties because it has the ability to store and burn lipids and therefore has fatty acid buffering properties (Dam et al., 2017).

In obesity, WAT increases both energy storage and fatty acid secretion. Immune cells infiltrate WAT and abdominal PVAT, causing systemic inflammation. BAT and thoracic PVAT exhibit a whitened phenotype in obesity, resulting in reduced fatty acid burning. These pave the way for the development of atherosclerosis (Dam et al., 2017; Chang et al., 2013).

To reduce the risk of atherosclerosis in obese individuals, treatment should focus on the different properties of WAT, BAT and PVAT to reduce plasma triglyceride levels and systemic inflammation. The most appropriate approach to eliminate triglycerides is to increase the burning of fatty acids in WAT of thoracic PVAT and beige adipocytes in BAT. Combining this with anti-inflammatory therapies to limit systemic and adipose tissue inflammation appears to be the most promising strategy to limit atherosclerosis at present (Fig. 4) (Dam et al., 2017). In addition, while active BAT may protect against metabolic disease, restoring a brown phenotype in cardiac and vascular adipose tissues [maternal and early life (intra/extra uterine environment), cold exposure, exercise, pharmacological activation ($\beta 3$ agonists, GLP1 receptor agonists), diet factors (nitrates/fatty acids etc.) ie “re-browning” may be another way to reduce cardiovascular risk; the vascular wall thus alleviates endothelial dysfunction and the atherogenic process (fig. 4) (Aldiss et al., 2017). BAT transplantation can also be a therapeutic modality. In a study, 12-week-old mouse BAT transplantation into the visceral cavity of 12-week-old apoE-deficient mice showed a decrease in atherosclerotic lesion area and triglyceride levels (Soler-Vázquez et al., 2018).

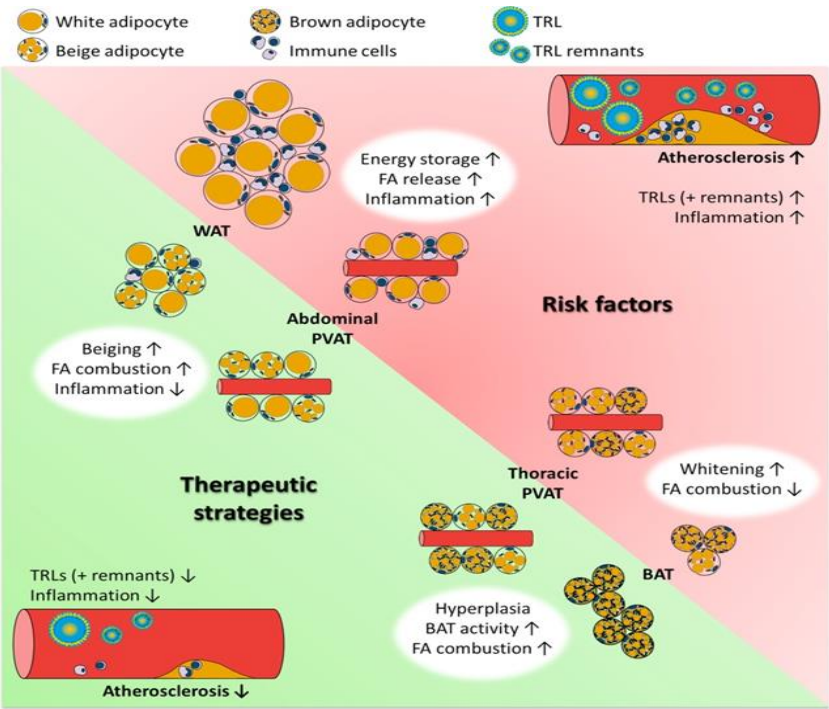


Figure 4. The role of WAT, BAT and PVAT in the development of atherosclerosis during obesity and treatment strategies

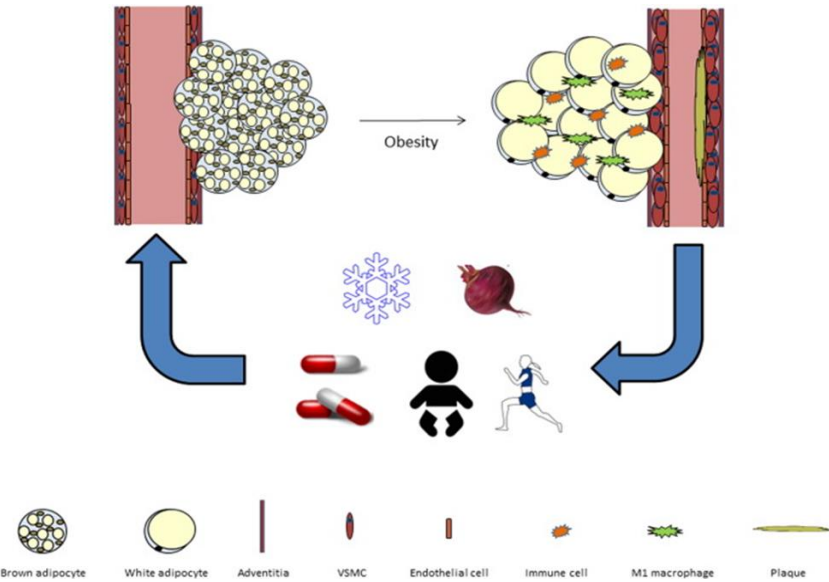


Figure 5. Preservation of vascular structure by restimulating a brown phenotype in cardiac and vascular adipose tissues

Apolipoprotein M (apoM) is the carrier of sphingosine 1 phosphate (S1P) in plasma high-density lipoproteins. Protection of the endothelium is mediated by circulating S1P, which maintains vascular integrity. In a study in mice, it was reported that apoM deficiency increases the amount of BAT, accelerates postprandial triglycerides, protects against diet-induced obesity, increases glucose tolerance, and decreased S1P stimulation increases BAT weight (Figure 6) (Christoffersen et al., 2018).

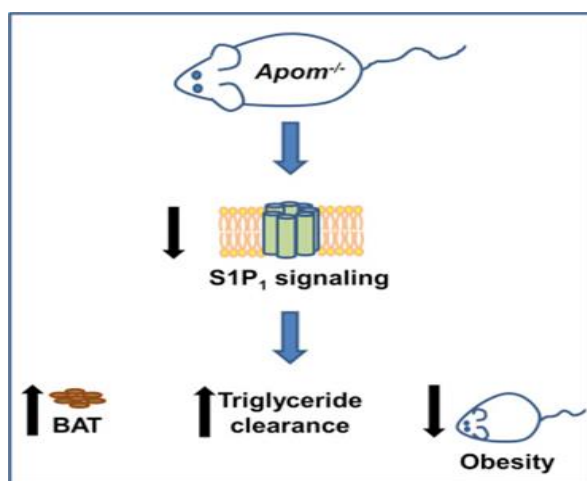


Figure 6. Effects of apoM deficiency in mice

In a study by Hoeke et al. in mice, it was reported that statin treatment accelerated hepatic clearance of lipoprotein residues produced by BAT activation and protected against the development of atherosclerosis. BAT activation combined with statin therapy is a promising strategy to alleviate cardiovascular diseases (Hoeke et al., 2017).

1.5. Cancer-Related Cachexia

Cancer-related cachexia is a paraneoplastic syndrome characterized by systemic inflammation, weight loss, adipose tissue atrophy, and skeletal muscle wasting. Almost half of cancer patients suffer from cachexia. The development of cancer-related cachexia is a negative prognostic factor for overall survival and is the direct cause of at least 20% of all cancer deaths (Petruzzi et al., 2014). Uncontrolled weight loss causes frailty in patients, limits their physical activities and thus reduces their quality of life. Cachexia also limits cancer treatment. It not only delays the initiation and completion of aggressive treatments, but also inhibits responses to treatment. It is likely that effective anticachexia treatments could significantly benefit a large number of cancer patients. Unfortunately, there is currently no effective treatment

against cancer cachexia and the underlying molecular mechanisms are still poorly understood (Kir and Spiegelman, 2016).

An imbalance in energy metabolism is considered the critical trigger for cachexia. Tumors stimulate hypermetabolism in host tissues and lead to inappropriate energy expenditure. Although this is often accompanied by reduced food intake in cancer patients, cachexia is fundamentally different from malnutrition. Cachectic patients may eat less, but are also in a state of persistent negative energy balance that cannot be reversed with dietary supplementation. The increase in BMR is the key culprit in the waste problem (Kir and Spiegelman, 2016; Petruzzelli et al., 2014).

Depletion of tumor-induced adipose tissue is due to a decrease in lipid stores, not a decrease in the number of fat cells. Tumor-derived, parathyroid hormone-related protein (PTHrP) and IL6 induce WAT browning and depletion. With a single large lipid droplet, typical white fat cells are replaced by multi-eyed beige cells containing a few smaller droplets and more mitochondria. Inflammatory cytokines such as tumor necrosis factor α (TNF α), IL1 activate protein degradation in muscle tissue, which reduces the cross-sectional area of muscle fibers. Muscle atrophy is associated with wasting of adipose tissue, possibly by cross-mechanisms involving fat-derived adipokines, free fatty acids, and other metabolites. Reduced IGF1 production by adipose tissue may also contribute to muscle loss (Fig. 7) (Kir and Spiegelman, 2016).

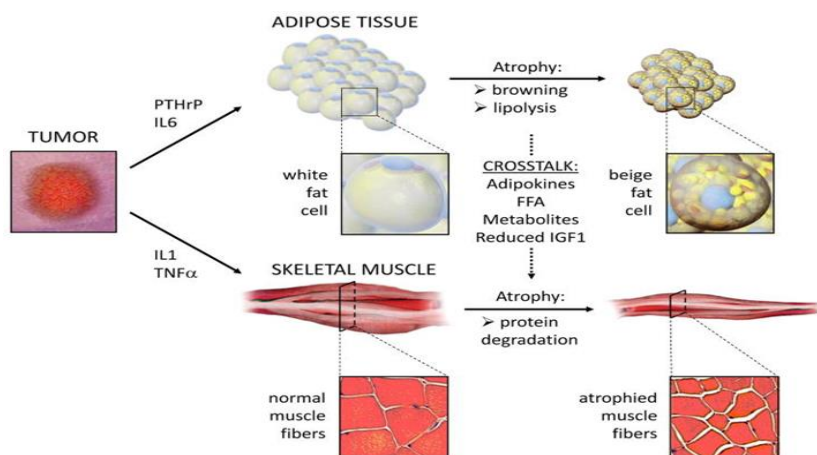


Figure 7. Effects of tumor on adipose and muscle tissue

Figure 8 shows that WAT browning represents an early and systemic event in the pathophysiology of cachexia and contributes to increased energy expenditure and lipid mobilization. Increased energy expenditure has been associated with activation of a thermogenic program in adipocytes characterized by increased mitochondrial content and UCP1 activity. Chronic

inflammation and the cytokine IL6 increase UCP1 expression in CFD (Petruzzelli et al., 2014).

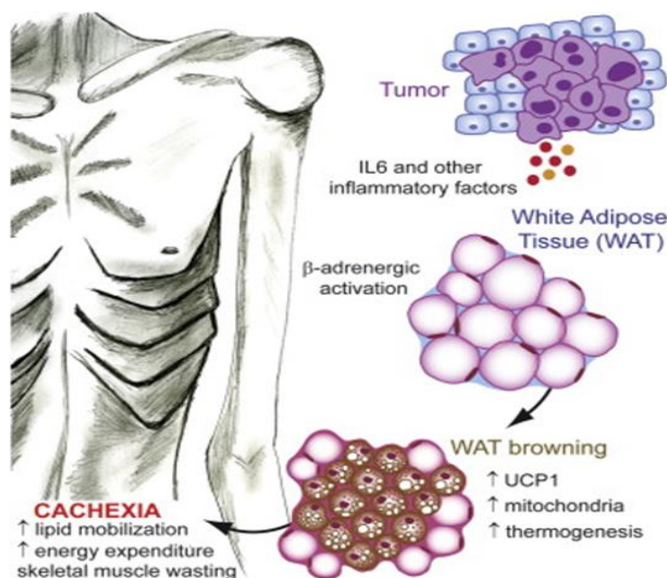


Figure 8. The effect of tumor causing cachexia

Recent progress in understanding the contribution of lipolysis in adipose tissue and catabolic waste of thermogenesis in BAT provides new insight into the links between tumorkines such as IL6 and PTHrP and impaired homeostatic energy balance in cancer patients. Identifying the role of such tumors in fat depletion and body weight loss may lead to the development of therapeutic interventions to inhibit their release from tumors or modulate their activity in organs subjected to cachectic wasting (Tsoli et al., 2015).

To date, there is no conclusive direct evidence in cancer patients with increased BAT activity during cancer cachexia. The main focus and health relevance of adipose tissue research in humans has revolved predominantly around metabolic dysfunction in obesity, where low BAT activity is correlated with increased BMI (Tsoli et al., 2015).

In a study by Chalfant et al., it was investigated whether changes in BAT were associated with changes in the amounts of subcutaneous adipose tissue and visceral adipose tissue in children treated for malignancy. BAT activation in pediatric patients treated for malignancy is associated with significantly less fat deposition (Chalfant et al., 2012).

Although direct evidence of BAT activity and increased energy expenditure in humans during cancer cachexia is lacking, several clinical studies have documented associations between elevated cytokine levels and hypermetabolism, weight loss, and/or fever in pancreatic and lung cancer

patients (Falconer et al., 1994). Another study showed the presence of brown-like cells and higher expression of UCP1 in WAT in cachectic patients (with various solid tumors) compared to tissue from cancer patients without symptoms of cachexia (Petruzzi et al., 2014). In addition, high levels of PTHrP have been found in plasma in patients with lung and colorectal cancer with high energy expenditure and lower lean body mass (Kir et al., 2014).

In conclusion, new information from both human and rodent systems provides new insights into BAT and provides important information about the role of BAT in the metabolic regulation of physiological and pathological conditions. The possibility of activating BAT and thus increasing thermogenesis is important for future research on treatments of pathological conditions such as obesity, diabetes, atherosclerosis, NASH, cancer-related cachexia. However, more studies on this are needed.

2. References

- Aldiss, P., Davies, G., Woods, R., Budge, H., Sacks, H.S. and Symonds, M.E., 2017. 'Browning' the cardiac and peri-vascular adipose tissues to modulate cardiovascular risk. *International Journal of Cardiology*, 228, 265-274. DOI: 10.1016/j.ijcard.2016.11.074
- Beaudry, J.L., Kaur, K.D., Varin, E.M., Baggio, L.L., Cao, X., Mulvihill, E.E., Stern, J.H., Campbell, J.E., Scherer, P.E. and Drucker, D.J., 2019. The brown adipose tissue glucagon receptor is functional but not essential for control of energy homeostasis in mice. *Molecular Metabolism*, 22, 37-48. DOI: 10.1016/j.molmet.2019.01.011
- Chalfant, J.S., Smith, M.L., Hu, H.H., Dorey, F.J., Goodarjian, F., Fu, C.H. and Gilsanz, V., 2012. Inverse association between brown adipose tissue activation and white adipose tissue accumulation in successfully treated pediatric malignancy. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 95 (5), 1144–1149. DOI: 10.3945/ajcn.111.030650
- Chang, L., Milton, H., Eitzman, D.T. and Chen, Y.E., 2013. Paradoxical Roles of Perivascular Adipose Tissue in Atherosclerosis and Hypertension. *Circulation Journal Official Journal of the Japanese Circulation Society. Circulation Journal*, 77 (1), 11-8. DOI: 10.1253/circj.CJ-12-1393
- Christoffersen, C., Federspiel, C.K., Borup, A., Christensen, P.M., Madsen, A.N., Heine, M., Nielsen, C.H., Kjaer, A., Holst, B., Heeren, J. and Nielsen, L.B., 2018. The Apolipoprotein M/S1P Axis Controls Triglyceride Metabolism and Brown Fat Activity. *Cell Reports*, 22 (1), 175-188. DOI: 10.1016/j.celrep.2017.12.029

- Dam, A.D., Boon, M.R., Berbée, J.F.P., Rensen, P.C.N. and van Harmelen, V., 2017. Targeting white, brown and perivascular adipose tissue in atherosclerosis development. *European Journal of Pharmacology*, 816, 82-92. DOI: 10.1016/j.ejphar.2017.03.051
- Elattar, S. and Satyanarayana, A., 2015. Can /jcp.24986 Brown Fat Win the Battle against White Fat. *Journal of Cellular Physiology*, 230 (10), 2311-7. DOI: 10.1002
- Falconer, J.S., Fearon, K.C., Plester, C.E., Ross, J.A. and Carter, D.C., 1994. Cytokines, the Acute-Phase Response, and Resting Energy Expenditure in Cachectic Patients with Pancreatic Cancer. *Annals of Surgery*, 219 (4), 325-331. DOI: 10.1097/00000658-199404000-00001
- Hoeke, G., Wang, Y., van Dam, A.D., Mol, I.M., Gart, E., Klop, H.G., van den Berg, S.M., Pieterman, E.H., Princen, H.M.G., Groen, A.K., Rensen, P.C.N., Berbée, J.F.P. and Boon, M.R., 2017. Atorvastatin accelerates clearance of lipoprotein remnants generated by activated brown fat to further reduce hypercholesterolemia and atherosclerosis. *Atherosclerosis*, 267, 116-126. DOI: 10.1016/j.atherosc. 2017.10.030
- Jacene, H.A., Cohade, C.C., Zhang, Z. and Wahl, R.L., 2011. The Relationship between Patients' Serum Glucose Levels and Metabolically Active Brown Adipose Tissue Detected by PET/CT. *Molecular Imaging and Biology*, 13, 1278-1283. DOI: 10.1007/s11307-010-0379-9
- Karise, I., Bargut, T.C., Del Sol, M., Aguila, M.B. and Mandarin-de-Lacerda, C.A., 2019. Metformin enhances mitochondrial biogenesis and thermogenesis in Brown adipocytes of mice. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 111, 1156-1165. DOI: 10.1016/j.biopha. 2019. 01.021
- Kir, S. and Spiegelman, B.M., 2016. Cachexia and Brown Fat: A Burning Issue in Cancer. *Trends in Cancer*, 2 (9), 461-463. DOI: 10.1016/j.trecan.2016.07.005
- Kir, S., White, J.P., Kleiner, S., Kazak, L., Cohen, P., Baracos, V.E. and Spiegelman, B.M., 2014. Tumour-derived PTH-related protein triggers adipose tissue browning and cancer cachexia. *Nature*, 513 (7516), 100-104. DOI: 10.1038/nature13528
- Mermer, M. ve Tek, N.A., 2017. Adipoz Doku ve Enerji Metabolizması Üzerine Etkileri. *SdÜ Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8 (3), 40-46. DOI: 10.22312/sdusbed.292229

- Orava, J., Nuutila, P., Lidell, M.E., Oikonen, V., Noponen, T., Viljanen, T., Scheinin, M., Taittonen, M., Niemi, T., Enerbäck, S. and Virtanen, K.A., 2011. Different Metabolic Responses of Human Brown Adipose Tissue to Activation by Cold and Insulin. *Cell Metabolism*, 14 (2), 272-279. DOI: 10.1016/j.cmet.2011.06.012
- Özgüven, S., 2014. Aktive Kahverengi Yağ Dokusunun Kan Lipid Profili, Karaciğer Fonksiyon Testleri ve Non Alkolik Yağlı Karaciğer Hastalığı İle İlişkisi. Uzmanlık Tezi. Marmara Üniversitesi, Tıp Fakültesi Nükleer Tıp Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye. 40s., 2, 3, 5, 6, 7, 8.
- Petruzzelli, M., Schweiger, M., Schreiber, R., Campos-Olivas, R., Tsoli, M., Allen, J., Swarbrick, M., Rose-John, S., Rincon, M., Robertson, G., Zechner, R. and Wagner, E.F., 2014. A Switch from White to Brown Fat Increases Energy Expenditure in Cancer-Associated Cachexia. *Cell Metabolism*, 20, 433-447. DOI: 10.1016/j.cmet.2014.06.011
- Poekes, L., Gillard, J., Farrell, G.C., Horsmans, Y. and Leclercq, I.A., 2019. Activation of brown adipose tissue enhances the efficacy of caloric restriction for treatment of nonalcoholic steatohepatitis. *Laboratory Investigation*, 99 (1), 4-16. DOI: 10.1038/s41374-018-0120-x
- Ouellet, V., Routhier-Labadie, A., Bellemare, W., Lakhal-Chaieb, L., Turcotte, E., Carpentier, A.C. and Richard, D., 2011. Outdoor Temperature, Age, Sex, Body Mass Index, and Diabetic Status Determine the Prevalence, Mass, and Glucose-Uptake Activity of 18F-FDG-Detected BAT in Humans. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 96 (1), 192–199. DOI: 10.1210/jc.2010-0989
- Scheele, C., and Nielsen, S., 2017. Metabolic regulation and the anti-obesity perspectives of human brown fat. *Redox Biology*, 12, 770-775. DOI: 10.1016/j.redox.2017.04.011
- Scheja, L. and Heeren, J., 2016. Metabolic interplay between white, beige, brown adipocytes and the liver. *Journal of Hepatology*, 64 (5), 1176-1186. DOI: 10.1016/j.jhep.2016.01.025
- Sidossis, L. and Kajimura, S., 2015. Brown and beige fat in humans: thermogenic adipocytes that control energy and glucose homeostasis. *The Journal of Clinical Investigation*, 125 (2), 478-486. DOI: 10.1172/JCI78362

- Soler-Vázquez, M.C., Mera, P., Zagmutt, S., Serra, D. and Herrero, L., 2018. New approaches targeting brown adipose tissue transplantation as a therapy in obesity. *Biochemical Pharmacology*, 155, 346-355. DOI: 10.1016/j.bcp.2018.07.022
- Stanford, K.I., Middelbeek, R.J., Townsend, K.L., An, D., Nygaard, E.B., Hitchcox, K.M., Markan, K.R., Nakano, K., Hirshman, M.F., Tseng, Y.H. and Goodyear, L.J., 2013. Brown adipose tissue regulates glucose homeostasis and insulin sensitivity. *Journal of Clinical Investigation*, 123 (1), 215-223. DOI: 10.1172/JCI62308
- Tsoli, M., Swarbrick, M.M. and Robertson, G.R., 2016. Lipolytic and thermogenic depletion of adipose tissue in cancer cachexia. *Seminars in Cell and Developmental Biology*, 54, 68-81. DOI: 10.1016/j.semcdb.2015.10.039
- Vargas-Castillo, A., Fuentes-Romero, R., Rodriguez-Lopez, L.A., Torres, N. and Tovar, A.R., 2017. Understanding the Biology of Thermogenic Fat: Is Browning A New Approach to the Treatment of Obesity. *Archives of Medical Research*, 48 (5), 401-413. DOI: 10.1016/j.arcmed.2017.10.002
- Vijgen, G.H., Bouvy, N.D., Teule, G.J., Brans, B., Hoeks, J., Schrauwen, P. and van Marken Lichtenbelt, W.D., 2012. Increase in Brown Adipose Tissue Activity after Weight Loss in Morbidly Obese Subjects. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 97 (7), 1229-1233. DOI: 10.1210/jc.2012-1289
- Zafir, B., 2013. Brown Adipose Tissue: Research Milestones of a Potential Player in Human Energy Balance and Obesity. *Hormone and Metabolic Research*, 45, 774-785. DOI: 10.1055/s-0033-1348264
- Zhu, Z., Spicer, E.G., Gavini, C.K., Goudjo-Ako, A.J., Novak, C.M. and Shi, H., 2014. Enhanced sympathetic activity in mice with brown adipose tissue transplantation (transBATation). *Physiology & Behavior*, 125, 21-29. DOI: 10.1016/j.physbeh.2013.11.008

INSAC World

Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 15



**Afşin-Elbistan Lokasyonunda Bulunan Bir Güneş Enerjisi
Santrali için Saha Analizi ve Değerlendirilmesi
(Furkan Dinçer)**

Afşin-Elbistan Lokasyonunda Bulunan Bir Güneş Enerjisi Santrali için Saha Analizi ve Değerlendirilmesi

Furkan Dinçer

*Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü,
E-mail: furkandincer@ksu.edu.tr*

1. Giriş

Elektrik enerjisi ihtiyacı hızlı bir şekilde artmaktadır. Gelişen teknoloji, sanayi ve artan nüfus başlıca etkenlerdir. Günümüzde elektrikli araçların da yavaş yavaş artması ile birlikte elektrik enerjisine olan ihtiyaç daha da artacaktır. Bundan ötürü yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi daha da artmaktadır. Bu kaynaklar içerisinde en çok öne çıkan, sınırsız, çevre dostu olan kaynak ise güneş enerjisidir.

Güneş enerjisinden fotovoltaik paneller kullanılarak elektrik enerjisi üretilmektedir. Dünyada ve ülkemizde fotovoltaik panellerin kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır. Ancak, bununla birlikte kurulumlarda çeşitli hata ve sorunlar da meydana gelebilmektedir.

Bu çalışmada Kahramanmaraş ili, Afşin-Elbistan ilçeleri lokasyonunda bulunan bir güneş enerjisi santralinin saha analizi yapılarak değerlendirme raporu hazırlanmıştır. Tespit edilen hatalar detaylı bir şekilde analiz edilmiştir.

2. Monoblok Konumu

Monoblok santralin güneyine yerleştirilmiş ve panellere çok yakın konumdadır. Dolayısıyla özellikle kış aylarında kesinlikle gölge yapacaktır. Projelendirme doğru tasarlanmamıştır.



Şekil 2. Monoblok konumu

3. Paneller Arası Mesafe

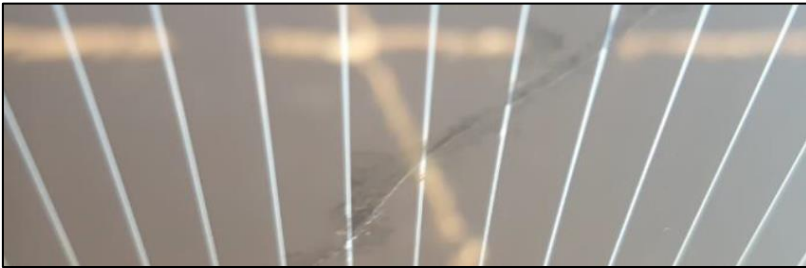
Projelendirmede paneller arasından araç geçişi hesaplanmamıştır. Dolayısıyla güneş panellerinin montajlandığı sehpalara arası çok dar olup, panellerin yıkanması için aracın araya girmesi mümkün değildir. Ayrıca çok yakın yapılan paneller kış aylarında birbirine gölge yaparak elektrik enerjisi üretimini daha da azaltacaktır. Projelendirme tasarımı doğru değildir.



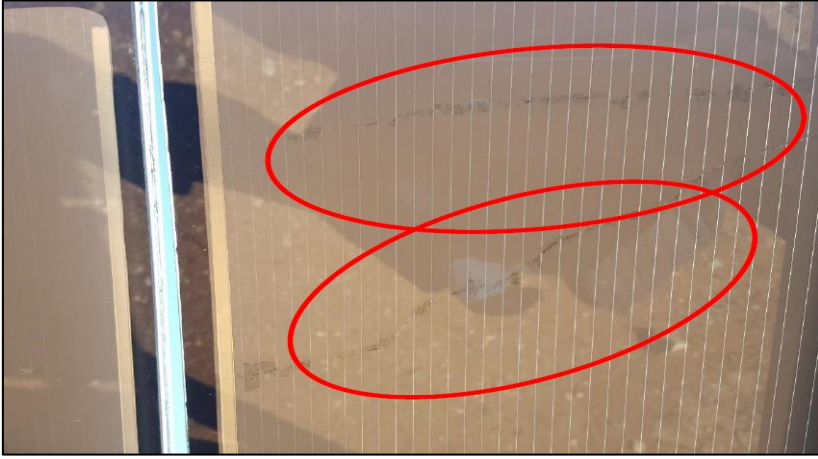
Şekil 2. Paneller arasındaki mesafe durumu

4. Kırık Fotovoltaik Paneller

Saha içerisinde çok sayıda kırık panel vardır. Test günü hava çok soğuk olduğu için kılcal çatlak olan paneller tespit edilememiştir. Ancak çok sayıda kırık olan panel tespit edilmiştir. Muhtemel kılcal çatlak olan çok sayıda panel olduğu tahmin edilmektedir.



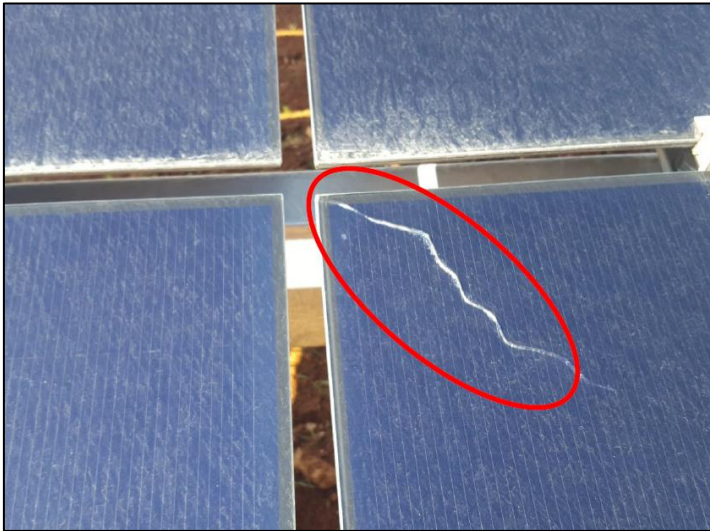
Şekil 3. Kırık fotovoltaik paneller-1



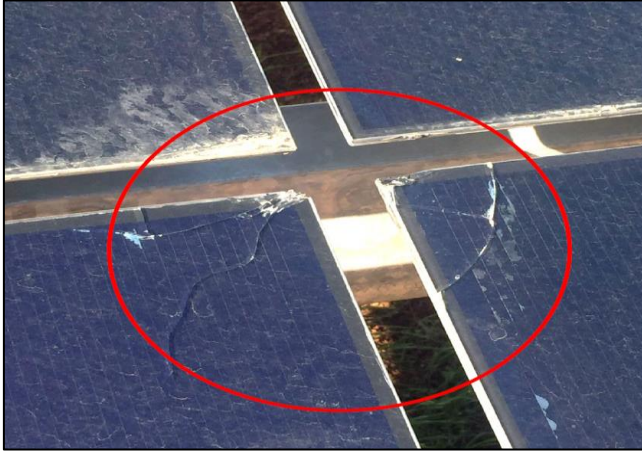
Şekil 4. Kırık fotovoltaik paneller-2



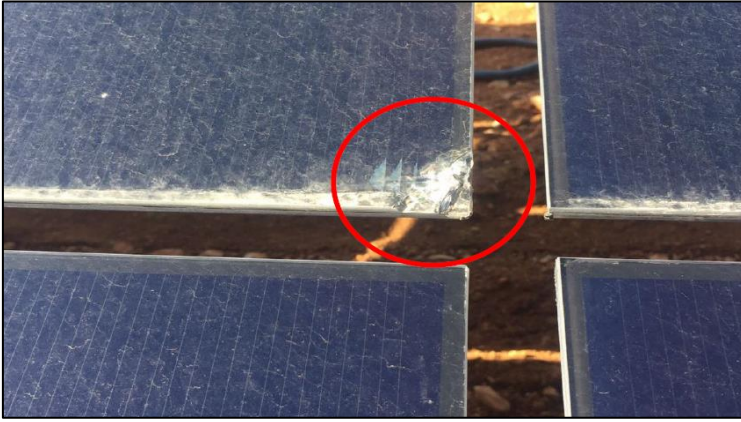
Şekil 5. Kırık fotovoltaik paneller-3



Şekil 6. Kırık fotovoltaik paneller-4



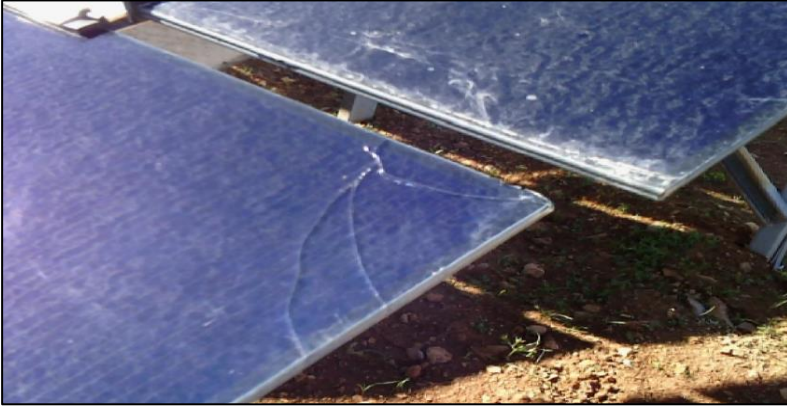
Şekil 7. Kırık fotovoltaik paneller-5



Şekil 8. Kırık fotovoltaik paneller-6



Şekil 9. Kırık fotovoltaik paneller-7



Şekil 10. Kırık fotovoltaik paneller-8

5. Taşıyıcı Sistem

Fotovoltaik panellerin açılı bir şekilde arazide montajlanabilmesi için fotovoltaik panel sehpaları kullanılmaktadır. Uzun ömürlü ve sağlam olması açısından sıcak daldırma galvanizli çelik taşıyıcı konstrüksiyon kullanılması gerekmektedir.

Kullanılan taşıyıcı sistemin kurulum esnasında aşınan yerleri koruma altına alınmamıştır.



Şekil 11. Taşıyıcı sistem

6. DC Kabloleme ve Topraklama

DC kabloleme güneş enerjisi santrali standartlarından uzaktır. Kabloların dönüşlerinde tavaya denk gelen kısımlarda kablo izolasyonunda yırtılma olmaması için ek bir izolasyon malzemesi kullanılmalıdır.

Ek olarak; bazı panellerin arkasındaki panel bağlantı kabloları sabitlenmemiş ve sarkmış vaziyette bulunmaktadır. Sarkan kablolar daha sonra panel bağlantı kutularına zarar verebilmektedir.

Topraklama için arazide sıcak daldırma galvanizli topraklama şeridi kullanılmalıdır. Bu topraklama şeridi standart gereği 80 cm toprak altında kalmalıdır. Ancak şekillerden de anlaşılacağı üzere topraklama şeridi toprak üzerinde kalmıştır. Böyle bir uygulama standart dışı olup topraklama için uygun değildir.



Şekil 12. DC kablolama Hataları-1



Şekil 13. DC kablolama Hataları-2



Şekil 14. DC kablolama Hataları-3



Şekil 15. Topraklama Hataları-1



Şekil 16. Topraklama Hataları-2



Şekil 17. Topraklama Hataları-3



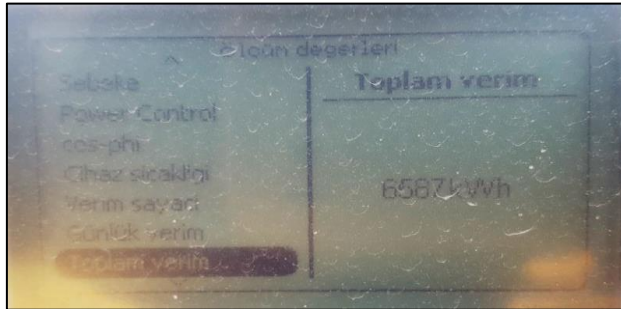
Şekil 18. Topraklama Hataları-4

7. İnvörtör Üretim Değerleri

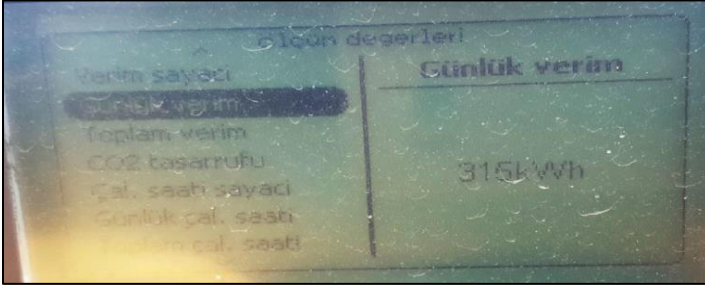
İnvörtörler, güneş panelinden aldığı doğru akımı alternatif akıma dönüştüren elektronik ekipmanlardır. İnvörtörlerin üretim değerleri invörtör üzerinden alınmış ve beklenenden az olduğu görülmüştür.



Şekil 19. İnvörtör Üretim Değerleri-1



Şekil 20. İnvörtör Üretim Değerleri-2



Şekil 21. İnvertör Üretim Değerleri-3

8. Gölge Sorunu

Güneş enerjisi santral sahasında aydınlatma direkleri bulunmaktadır. Bazı aydınlatma direklerinin gölgesi fotovoltaik panellere gelmekte ve ciddi üretim kayıplarına neden olmaktadır.



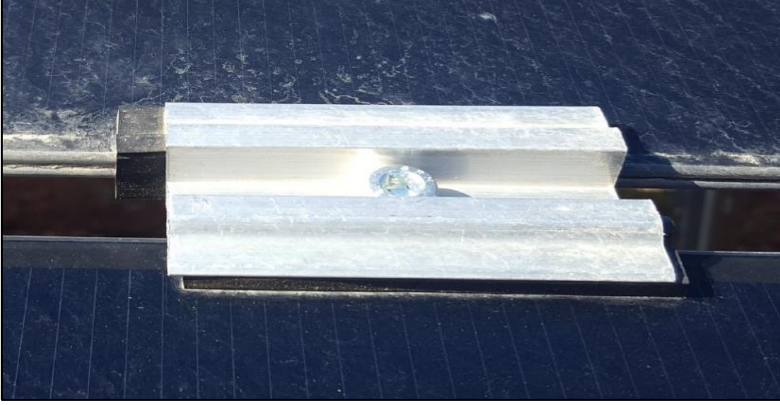
Şekil 22. Gölge Sorunu-1



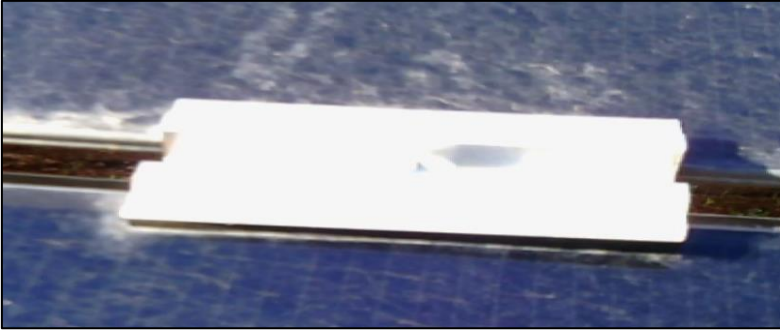
Şekil 23. Gölge Sorunu-2

9. Panel Tutucu Bağlantıları

Panel tutucular, güneş paneli ile taşıyıcı konstrüksiyon sistemi arasındaki panelin sağlam bir şekilde durmasını sağlamaktadır. Paneli tutmaktadır. Panelin nasıl montajlanması ve nerelerinden ne kadar mesafe ile tutturulması gerektiği konusunda standartlar mevcuttur.



Şekil 24. Panel Tutucu Hataları-1



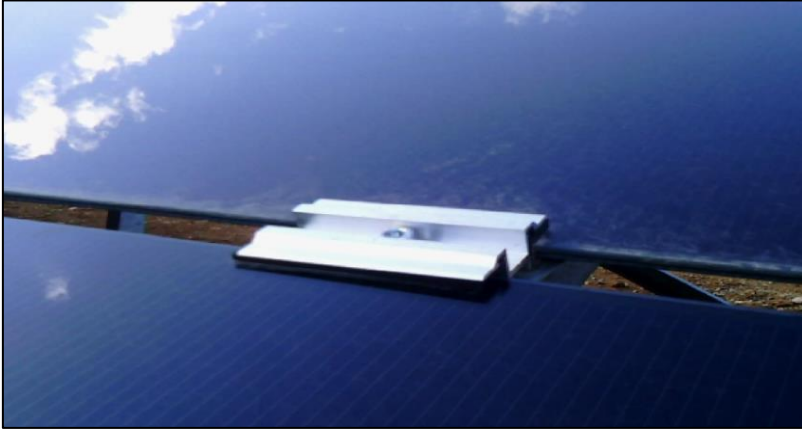
Şekil 25. Panel Tutucu Hataları-2



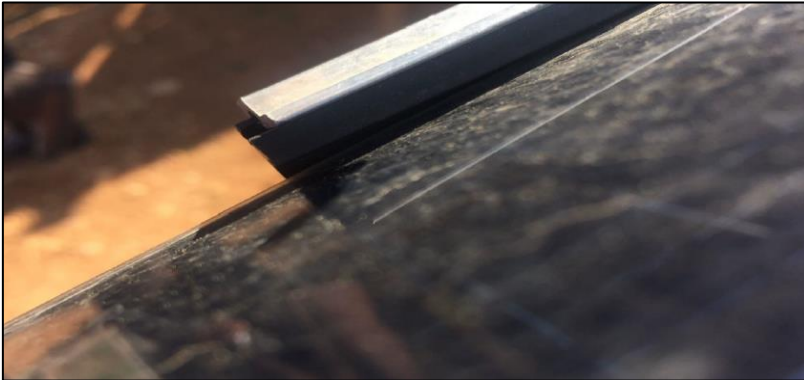
Şekil 26. Panel Tutucu Hataları-3



Şekil 27. Panel Tutucu Hataları-4



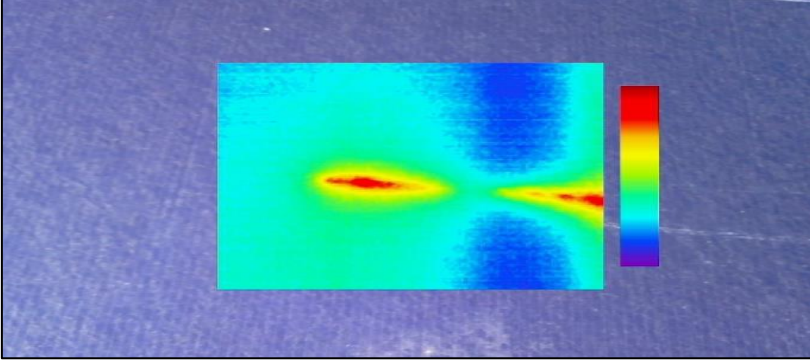
Şekil 28. Panel Tutucu Hataları-5



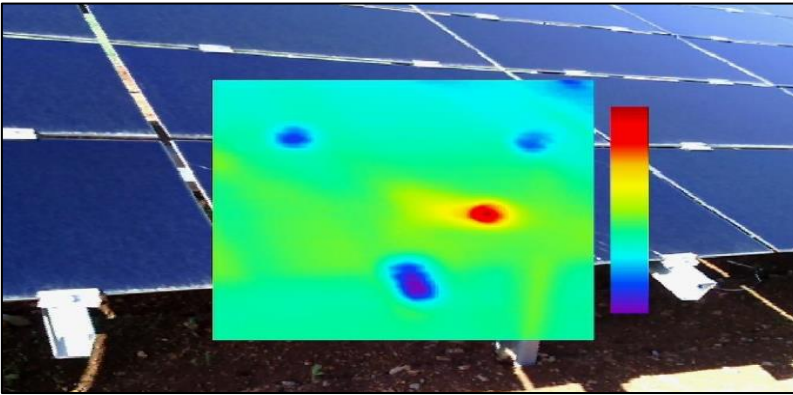
Şekil 29. Panel Tutucu Hataları-6

10. Panel Termal Görüntüler

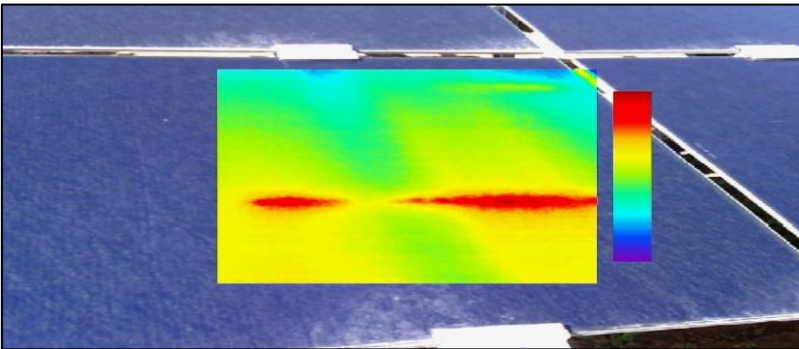
Fotovoltaik panellerdeki hatalar, kılcal çatlaklıklar, kırıklar ve hot spot denilen hususlar termal kamera ile tespit edilebilmektedir. Termal kamera hava çok soğuk olmasına rağmen hatalı hücre tespit etmiştir.



Şekil 30. Fotovoltaik Panel Termal Hata Tespiti-1



Şekil 31. Fotovoltaik Panel Termal Hata Tespiti-2



Şekil 32. Fotovoltaik Panel Termal Hata Tespiti-3

11.Değerlendirme ve Sonuç

Yapılan ön incelemede; santralin çalışır durumda olduğu görülmüştür. Santralin projeleri ve üretim değerleri olmadığı için detaylı rapor hazırlanamamıştır. Ancak yapılan ölçümler ile tespit edilen hususlar; monobloğun konumu yanlış olarak tasarlanmış ve uygulanmıştır, paneller arası mesafe çok az olup paneller üzerinde gölgelenmeye sebebiyet vermektedir, kırık fotovoltaik paneller vardır, taşıyıcı sistem paslanmakta olup korozyon taşıyıcı sistemin sağlamlığını ve ömrünü azaltmaktadır, DC kablolama nizami olmayıp tava geçişlerinde izolasyon malzemesi kullanılmalıdır, topraklama nizami olmayıp toprak üzerinde topraklama şeridi geçmektedir, invertör üretim değerleri istenilen seviyede olmayıp düşüktür, gölgelenme sorunu vardır, sarkan DC kablolar vardır, doğru montajlanmamış panel tutucular bulunmaktadır, çizik fotovoltaik paneller vardır, termal kamera ile test yapıldığında fotovoltaik panellerde sorunlar gözlemlenmiştir.

Tespit edilen sorunlar ışığında gerekli revizyonlar yapılmalıdır. Sahanın elektrik üretim ve mekanik performansı saha ömrü ve ekonomik durumu açısından önem arz etmekte olup iyileştirmeler gerçekleştirilmelidir.