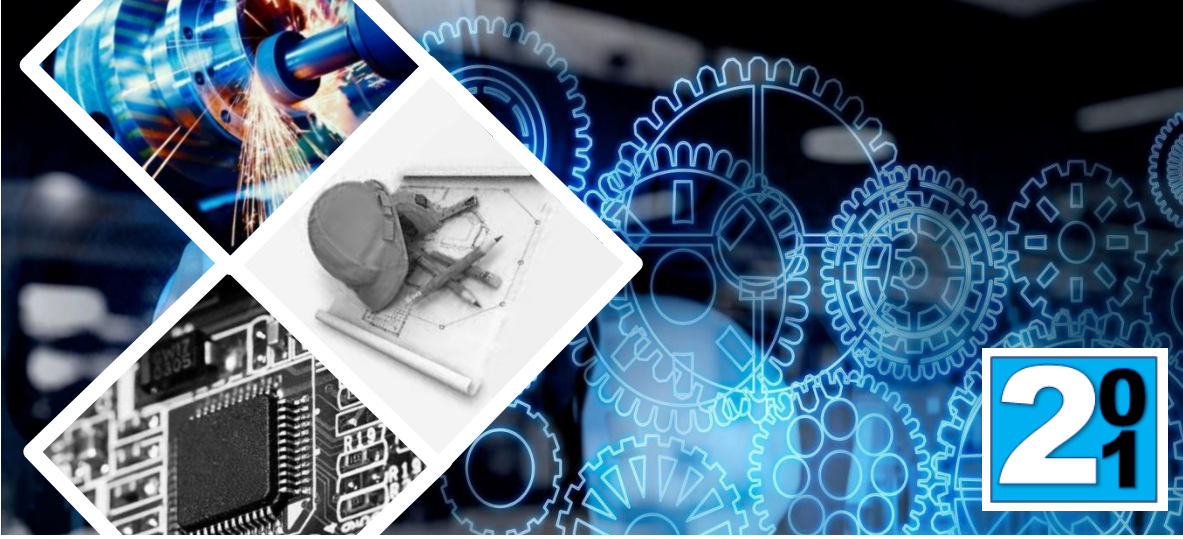


insoc

Academic Developments on

Natural and Engineering

Sciences



Yazarlar

- Chapter 1:** M. Barış Eminoğlu, Uğur Yegül, Ufuk Türker,
Chapter 2: Buket Çelen,
Chapter 3: Nurcan Özkan,
Chapter 4: Feyza Güzelçimen, Yasemin Karapınar,
Chapter 5: Fatih Yılmaz, Sefa Kocabey, Hakan Alper Kamiloğlu,
Chapter 6: Fatih Yılmaz, Kutluhan Kurucu, Dilek Akbaş, Hakan Alper Kamiloğlu,
Chapter 7: Seda Çetindere,
Chapter 8: Hacer Dolas, Nasrettin Genli,
Chapter 9: Esra Dirgar, Okşan Oral,
Chapter 10: Feyza Güzelçimen, Yasemin Karapınar, Melita Parlak, Bükem Tanören, M. Burçin Ünlü,
Chapter 11: Metin Açıkyıldız, Ahmet Gürses

Editörler

Doç. Dr. Sadık Alper Yıldız

Doç. Dr. Aydın Ruşen



ISBN: 978-625-7502-17-7

INSAC
Academic Developments on
Natural and Engineering
Sciences



Editörler

Doç. Dr. Sadık Alper Yıldız

Doç. Dr. Aydın Ruşen



INSAC Academic Developments on Natural and Engineering Sciences

Doç. Dr. Sadık Alper Yıldız

Doç. Dr. Aydın Ruşen

Genel Yayın Yönetmeni: Berkan Balpetek

Kapak ve Sayfa Tasarımı: Duvar Design

Baskı: Ekim 2021

Yayıncı Sertifika No: 49837

ISBN: 978-625-7502-17-7

© Duvar Yayınları

853 Sokak No:13 P.10 Kemeraltı-Konak/İzmir

Tel: 0 232 484 88 68

www.duvar yayinlari.com

duvar kitabevi@gmail.com

Baskı ve Cilt: REPRO BİR

Repro Bir Mat Kağ. Rek. Tas. Tic. Ltd. Şti.

İvogsan 1518. Sokak 2/30 Mat-Sit iş Merkezi Ostim

Yenimahalle/Ankara

Sertifika No: 47381

INSAC Academic Developments on Natural and Engineering Sciences

Editörler

Doç. Dr. Sadık Alper Yıldız

Doç. Dr. Aydın Ruşen

Yazarlar

Chapter 1: M. Barış Eminoğlu, Uğur Yegül, Ufuk Türker,

Chapter 2: Buket Çelen,

Chapter 3: Nurcan Özkan,

Chapter 4: Feyza Güzelçimen, Yasemin Karapınar,

Chapter 5: Fatih Yılmaz, Sefa Kocabey, Hakan Alper Kamiloğlu,

Chapter 6: Fatih Yılmaz, Kutluhan Kurucu, Dilek Akbaş, Hakan Alper
Kamiloğlu,

Chapter 7: Seda Çetindere,

Chapter 8: Hacer Dolas, Nasrettin Genli,

Chapter 9: Esra Dirgar, Okşan Oral,

Chapter 10: Feyza Güzelçimen, Yasemin Karapınar, Melita Parlak, Bükem
Tanören, M. Burçin Ünlü,

Chapter 11: Metin Açıkyıldız, Ahmet Gürses

İletişim ve Çalışma Gönderim e-mail adresi:
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	5
Editörün Notu	6
Contents	7
Chapter 01	13
Meyve Üretiminde Hassas Tarım Uygulamaları (M. Barış Eminoğlu, Uğur Yegül, Ufuk Türker)	13
1. Giriş.....	15
2. Hassas Tarımın Bileşenleri.....	16
2.1. Konum Belirleme Sistemleri	16
2.2. Uzaktan Algılama Sistemleri	17
2.3. Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS)	17
2.4. Verim Görüntüleme ve Haritalama Sistemleri	17
2.5. Değişken Oranlı Uygulama Teknolojisi	17
3. Meyve Üretiminde Hassas Tarım Uygulamaları	18
4. Referanslar	24
Chapter 02	27
Tarımsal Bir Ürün Olan Haşhaştan Stratejik Bir Hammadde Olan Afyona Politikalar (Buket Çelen)	27
1. Giriş.....	29
2. Materyal Ve Yöntem	32
3. Haşhaştan Afyona.....	32
4. Politikalar ve Pazarlama	37
5. Sonuç ve Tartışma	50
6. Kaynaklar.....	53
Chapter 03	55
Examining the Perspectives of the Students Who Attending Secondary School against the Environment (Nurcan Özkan)	55
1. Introduction.....	57
1.1. Environmental Concept and Scope.....	58

1.2. Human-Environment Interaction and Emerging Environmental Problems.....	58
1.3. Attitude and Characteristics.....	59
1.4. Environmental Attitudes.....	60
2. Demographic Variables Affecting Attitudes to the Environment.....	60
2.1. National Studies.....	60
2.2. International Studies.....	62
3. Environmental Education.....	64
3.1. Definition of Environmental Education.....	64
3.2. An Effective Environmental Education.....	64
4. Methodological Variables Affecting Attitudes to the Environment.....	65
4.1. In-class applications.....	65
4.2. Out of School Applications.....	68
5. Suggestions.....	73
6. References.....	74
Chapter 04.....	79
Investigation of Acoustic Impedance Depending on Low-Temperature Vacuum Annealing of Rf Sputtered Nano-Structured Ceramic Coatings (Feyza Güzelçimen, Yasemin Karapınar).....	79
1. Introduction.....	81
2. Material and Method.....	82
3. Results.....	83
4. Concluding Remarks.....	87
5. References.....	87
Chapter 05.....	91
Katı Atıklarla Kimyasal Stabilizasyonun Zemin Dayanımına Etkileri (Fatih Yılmaz, Sefa Kocabey, Hakan Alper Kamiloğlu).....	91
1. Giriş.....	93
2. Literatür Araştırması.....	93
3. Sonuç.....	102
4. Referanslar.....	102
Chapter 06.....	107

Alkali Aktive Edilmiş Geopolimer Harçların Özellikleri (Fatih Yılmaz, Kutluhan Kurucu, Dilek Akbaş, Hakan Alper Kamiloğlu).....	107
1. Giriş.....	109
2.Literatür Araştırması	112
3.Sonuç.....	117
4. Referanslar	118
Chapter 07.....	121
BODIPY Dyes in Light Driven Hydrogen Production (Seda Çetindere)	121
1. Introduction.....	123
2. BODIPY Dyes as Photosensitizers	125
3. Conclusion.....	129
4. References	130
Chapter 08.....	133
Polistiren İçeren Tarak Şekli Polisiklohekzenoksit Polimerinin Termal Bozunma Analizi ve Termal Bozunma Kinetiklerinin İki Farklı Metotla Kıyaslanması (Hacer Dolas, Nasrettin Genli)	133
1. Giriş.....	135
1.1. Kimyasal Kinetik.....	136
2. Materyal-Metot	138
2.1. Kullanılan Malzemeler	138
2.2. Polimer Sentezi	138
2.3. TGA-DTA Ölçümleri	139
3. Sonuçlar ve Tartışma.....	140
3.1. TGA-DTA Analizi.....	140
3.2. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması.....	143
4.Referanslar	147
Chapter 09.....	151
Bakım ve Hijyen Alanında Kullanılan Tekstiller (Esra Dirgar, Okşan Oral) ..	151
1.Giriş.....	153
2. Tıbbi ve Hijyenik Tekstiller (Medtech)	154
3. Bakım ve hijyen ürünleri	155

3.1 Cerrahi Giysiler	156
3.2 Cerrahi Maskeler.....	157
3.3 Cerrahi Çoraplar.....	157
3.4 Yara örtüleri.....	158
3.5 Yetişkin Bezleri.....	158
3.6 Hijyenik Kadın Pedleri.....	159
3.7 Cerrahi Dikiş İplikleri (Ameliyat iplikleri)	160
3.8 Bebek Bezleri	160
4. Literatür Özeti	161
5. Ürünlerin Çevre ve Geri Dönüşüm Açısından Değerlendirilmesi.....	161
6.Kaynaklar.....	162
Chapter 10.....	165
Determination of Ar/O ₂ Gas Flow Rate Dependent Acoustic Impedance Values of Unannealed CZO Thin Films via Scanning Acoustic Microscopy (Feyza Güzelçimen, Yasemin Karapınar, Melita Parlak, Bükem Tanören, M. Burçin Ünlü)	165
1. Introduction.....	167
2. Material and Method	168
3. Results.....	170
4. Concluding Remarks.....	172
5. References	172
Chapter 11.....	177
Organik Atıklardan Aktif Karbon Üretimi (Metin Açıkıldız, Ahmet Gürses) .	177
1. Giriş.....	179
1.1. Atık Su Arıtımı	180
1.2. Adsorpsiyon.....	180
1.3. Adsorbentler	182
1.4. Aktif karbon ve özellikleri	183
1.5. Aktif karbon üretimi	185
1.5.1. Fiziksel aktivasyon	186
1.5.2. Kimyasal aktivasyon	187

2. Aktif Karbon Üretimine Yönelik Çalışmalar	189
3. Sonuç ve Tartışma	198
4. Referanslar	198

Academic Developments on Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 01



Meyve Üretiminde Hassas Tarım Uygulamaları

(M. Barış Eminoğlu, Uğur Yegül, Ufuk Türker)

Meyve Üretiminde Hassas Tarım Uygulamaları

M. Barış Eminoğlu¹, Uğur Yegül¹, Ufuk Türker¹

¹Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü, E-mail:eminoglu@agri.ankara.edu.tr

¹Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü, E-mail:yegu@ankara.edu.tr

¹Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü, E-mail:uturker@agri.ankara.edu.tr

1. Giriş

Türkiye, meyve yetiştiriciliği açısından büyük bir potansiyele sahiptir. TÜİK verilerine göre Türkiye’de meyve üretimi 2020 yılında yaklaşık 3,5 milyon hektarlık bir alanda yapılmaktadır (Anonim a, 2021). Her coğrafi bölgede meyve yetiştiriciliği yapılmakta ve bu ürünler ülke ekonomisi açısından önemli bir yere sahiptir. Tablo 1’de ülkemizde yetiştirilen meyve türlerinin üretim miktarlarına yer verilmiştir.

Tablo 1: 2020 yılı Türkiye’nin meyve üretim miktarları (Anonim b,2021)

Meyve çeşidi	Üretim miktarı (ton)	Meyve çeşidi	Üretim miktarı (ton)
Üzüm	4.208.908	Kızılcık	14.231
Avakado	5.923	İğde	4.050
Muz	728.133	Hünnap	1.229
İncir	320.000	Kivi	73.745
Turunçgiller	4.348.742	Ahududu	5.445
Elma	4.300.486	Çilek	546.525
Armut	545.569	Böğürtlen	2.511
Ayva	189.251	Dut	70.620
Kayısı	833.398	Badem	159.187
Zerdali	17.005	Kestane	76.045
Kiraz	724.944	Fındık	665.000
Vişne	189.184	Antep Fıstığı	296.376
Şeftali	729.804	Ceviz	286.706
Nektarin	162.244	Nar	600.021
Erik	329.056	Trabzon hurması	60.661
Yenidünya	16.402	Zeytin	1.316.626

Üretilen meyveler sofralık olarak tüketilebildiği gibi, aynı zamanda gıda endüstrisinde işlenmektedir. Üretimde teknolojinin ilerlemesi ile üretim yönteminde farklı kavramlar gelişmektedir. Bu bölümde, "Hassas Tarım"

(Precision Farming) uygulamalarının meyve üretimindeki kullanım alanlarına yer verilecektir.

Hassas tarım, yetiştirilen ürünün verimini artırmak amacıyla toprak işlemeden hasada kadar uzanan süreçlerin modern teknoloji ve teknikler kullanılarak planlanması, yönetilmesi anlamına gelmektedir. Ürünün yetiştirilme süreçlerinde arazi ve yetiştirilecek bitki tekdüze kabul edilmemekte; arazideki su, toprak yapısı, bitki besin maddeleri, iklim ve bitki hastalık etmenleri açısından değişken olarak kabul edilmekte ve üzerinde durulan değişkenler için farklı yönetim planlarının yapılması ilkesi benimsenmektedir. Yetiştirilecek ürün açısından farklı yönetim planları yapılırken işletmenin sahip olduğu kaynakların daha ekonomik kullanımı ve ekosisteme verilen zararın en aza indirilmesi hedeflenmektedir.

2. Hassas Tarımın Bileşenleri

Hassas tarım, alana özgü çözümler sunarken öncelikle arazi üzerinde örnekleme yapılan alan veya noktaların konumları belirlenmektedir. Uydular veya hava araçlarına yerleştirilen sensörler ile örnekleme noktalarından veriler alınabilmektedir. Daha sonra geliştirilen yazılımlar ile örnekleme yapılan konumlara ait değerlerden haritalar oluşturulmaktadır. Alınan veriler uzmanlar tarafından işlenerek yönetsel kararlar verilebileceği gibi oluşturulan farklı algoritmalar tarafından makina öğrenmesi yöntemleri ile uygulama adımları belirlenebilir.

2.1. Konum Belirleme Sistemleri

Konum belirleme sistemleri;

- Mutlak konum belirleme (GPS, DGPS, RTK GPS)
- Bağlı konum belirleme
- Sensör birleştirme olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmıştır (Griepentrog vd., 2006).

Bu sistemlerden en yaygın olarak bilineni kısaca GPS (Global Positioning System) olarak adlandırılan mutlak konum belirleme yöntemidir. Sistem; uzay, kontrol ve kullanıcı bölümleri olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır. Uzay bölümü, dünyanın yörüngesinde yer alan GPS uydularından oluşmaktadır. Kontrol bölümü, yeryüzündeki belirli istasyonlar ile ABD'deki ana kontrol istasyonunu içermektedir. Kullanıcı bölümü ise GPS uyduları tarafından gönderilen verileri alabilen GPS alıcıları ve bunların fonksiyonel parçalarından oluşmaktadır. Uydularla konum belirlemede, uydu sinyalleri bir alıcı tarafından kaydedilerek, sinyalin uydudan yayımlandığı an ile alıcıda kaydedildiği an arasında geçen süre çok hassas olarak ölçülmektedir. Bu süre sinyalin yayılma hızıyla çarpılarak uydu ile alıcı arasındaki mesafe belirlenebilmektedir. Uydunun koordinatları zamana bağlı

olarak bilindiğinden, alıcının konumu kolaylıkla hesaplanabilmektedir (Vatandaş vd., 2005).

2.2. Uzaktan Algılama Sistemleri

Yetiştirilen bitkiden numune alınmasının zor olduğu veya bitkiden ölçüm yaparken bitkiye zarar verme durumunun söz konusu olduğu durumlarda, geniş alanların görüntüsünün hızlı ve tekrarlanabilir bir şekilde daha az işgücüyle elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Günümüzde uydu veya farklı özellikteki hava araçları ile yetiştirme periyodu boyunca istenilen zamanlarda değişimler üzerinde değerlendirmeler yapmak üzere; fiziksel temas olmaksızın yetiştirilen ürünün durumunu görüntüleme ve değerlendirmeye olanak sağlamaktadır. Bu yöntem ile topraktaki bitki besin elementlerinin seviyelerini, yetiştirilen bitkinin ve bitki hastalık ve zararlılarının durumunu değerlendirebilmektedir (Vatandaş vd., 2005).

2.3. Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS)

Arazinin coğrafi durumuna ilişkin olarak bilgi toplama işlemleri için CBS sistemlerinden yararlanılmaktadır. CBS tarafından sağlanan sayısal bilgiler, analiz edilebilmekte, farklı ortamlarda değerlendirilebilmekte veya saklanabilmektedir. Verilerin girilmesi, saklanması veya analiz edilmesi, bu amaçla geliştirilmiş paket programlarla yapılmaktadır. Bir CBS veri tabanı; konum bilgisi, arazi sınırları, verim, bitki besin elementi düzeyleri ve pH gibi arazi ve bitkiye ait özellikleri içerebilmektedir (Vatandaş vd., 2005).

2.4. Verim Görüntüleme ve Haritalama Sistemleri

Bu sistemler yetiştirilen ürünün miktarının daha küçük alt birimler halinde izlenmesine ve kaydedilmesini sağlamaktadır. Farklı ürünler için elektronik verim izleme-kayıt sistemleri ve yazılımları geliştirilmiştir (Vatandaş vd., 2005). Oluşturulan verim haritaları yetiştirme periyodu boyunca yapılan kültürel uygulamaların sonuçlarını yetiştiricilere göstermektedir. Verim haritalardaki bölgesel farklılıklar bir sonraki sene yapılacak kültürel uygulamaların planlanması açısından önem taşımaktadır.

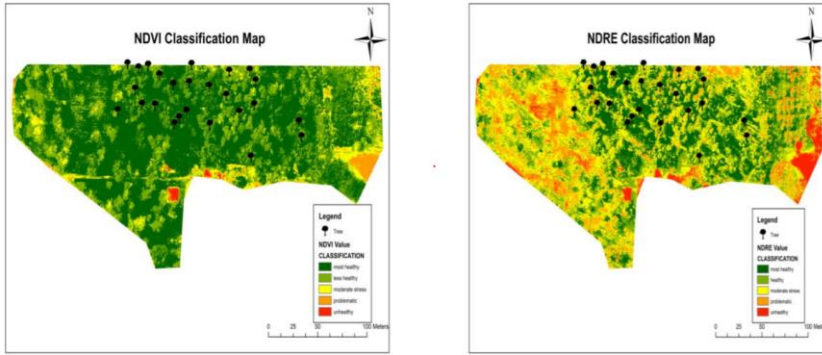
2.5. Değişken Oranlı Uygulama Teknolojisi

Değişken oranlı uygulama teknolojisi, gübre, tohum ve ilaç gibi girdileri değişken oranlarda araziye verebilmek için bilgisayarlı kontrol ünitesi ve ilişkili donanımları içermektedir. Burada kontrol ünitesi hafızasına uygulama haritası yerleştirilerek, bağlantı halinde olduğu GPS yardımıyla tarladaki pozisyona göre donanım kontrol edilmekte ve girdi değişken oranlarda uygulanmaktadır (Vatandaş vd., 2005).

3. Meyve Üretiminde Hassas Tarım Uygulamaları

Teknolojinin ilerlemesi, üretim tekniklerinde bilgi ve teknolojinin kullanımını beraberinde getirmektedir. Tarımsal üretimin her alanında olduğu gibi meyve üretiminde hassas tarım uygulamaları kendine yer bulmaktadır.

Malezya’da “durian” meyvesinin yetiştirildiği bir arazide insansız hava aracına (İHA) bağlı multispektral kamera ile iki farklı vejetasyon indeksinin ağaçların hastalık durumunu belirlemede kullanım olanakları araştırılmıştır (Syafiqah v.d., 2019). Yapılan çalışmada NDVI (Normalised Difference Vegetation Index) ve NDRE (Normalised Difference Red-Edge) değerlerinin arazideki konumlarının haritaları çıkartılmıştır (Şekil 1).



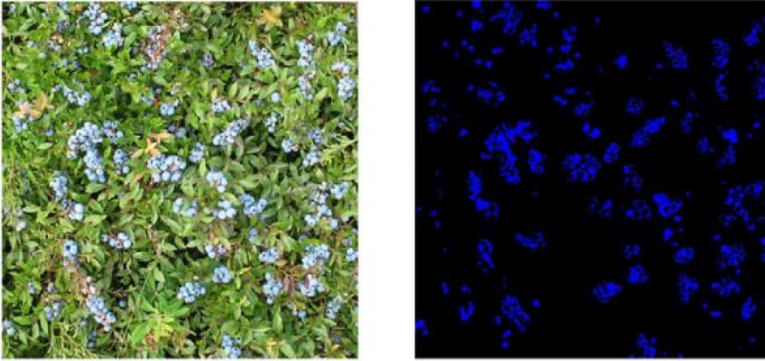
Şekil 1. NDVI ve NDRE vejetasyon indeksleri için oluşturulan haritalar, (Syafiqah vd., 2019).

Araştırma sonucunda, arazide yapılan gözlemler ile karşılaştırıldığında NDRE indeksinin %92 doğruluk oranı ile hastalıklı ağaçları tespit etmede daha başarılı olduğu belirlenmiştir. İki vejetasyon indeksinden NDRE indeksinin daha başarılı olmasının nedeni, çalışmanın yapıldığı bölgedeki “durian” ağaçlarının vejetasyon karakteristiğini daha iyi belirlemesi olarak gösterilmiştir. Bu yöntemle elde edilen haritaların yetiştiricilerin arazi ziyaretlerini azaltacağı ve hasta ağaçların erken tespitinin tedaviye erken başlanması açısından önem taşıdığı belirtilmiştir.

Maghsoudi ve Asadi, 2020 yılında yaptıkları araştırmada, antep fıstığı verim izleme sistemi geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu sistemi laboratuvarda denemişlerdir. Laboratuvar testlerinin ardından, sistem fıstık bahçesine aktarılmış ve her bir fıstık ağacının konumu ile ilgili ağırlık verileri kaydedilmiştir. Enterpolasyon için “IDW, Ordinary Kriging, Simple Kriging ve Universal Kriging” olmak üzere dört farklı yöntemi denemişlerdir. Kullandıkları yöntemler karşılaştırıldığında, Ordinary Kriging yöntemi, daha düşük RMSE (1160,89 kg / ha) nedeniyle en iyi yöntem olarak belirlenmiştir. Son olarak, ürünün verim haritası CBS yazılımında Ordinary Kriging

yöntemi ile oluşturulmuş ve meyve bahçelerinin daha iyi yönetimi için diğer verilerle birlikte kullanılabileceği belirtilmiştir.

Swain vd. (2010) yaptıkları çalışmada, yaban mersini (*Vaccinium angustifolium* Ait.), için gerçek zamanlı meyve verimi tahmini sağlayabilecek otomatik bir verim izleme ve haritalama sistemini geliştirmişlerdir. Sistemin donanım bileşenleri, dijital renkli kamera, konumlandırma sistemi alıcısı ve özel tasarlanmış motorlu araç üzerine monte edilmiş bilgisayardan oluşmaktadır. Verim tahmin yöntemi, her görüntünün görüş alanındaki olgun meyveyi temsil eden mavi piksellerin tahminine ve bunlara karşılık gelen korelasyon parametresi ile toplam görüntü piksellerinin yüzdesinin ilişkisi olarak ifade edilmiştir. Görüntü işleme yazılımı "Delphi" ve "C" programlama dillerinde geliştirilmiştir. Şekil 2'de geliştirilen yazılım ile kameranın aldığı görüntüden filtrelenen mavi piksellerin yoğunluğu görülmektedir. Arazi denemeleri, iki ticari yaban mersini tarlasında gerçekleştirilmiştir. Sistemin kalibrasyonu ile ilgili olarak, deneysel sonuçlar mavi piksel yüzdesi ile gerçek meyve verimi arasında önemli bir korelasyon olduğunu göstermektedir ($R^2 = 0.90$; $P < 0.001$).



Şekil 2. Geliştirilen yazılım ile kamera görüntüsünden (solda) elde edilen mavi pikseller (sağda), (Swain vd., 2010)

Sistemin doğrulaması için yapılan değerlendirmelerde, gerçek ve tahmini meyve verimi arasındaki korelasyon da istatistik olarak anlamlı bulunmuştur ($R^2 = 0.97$; $P < 0.001$). Ayrıca, meyve verimi haritaları, yaban mersini tarlalarında sahaya özgü yönetim planlarının uygulanmasının temeli olarak, çalışılan alan içerisinde önemli farklılıklar göstermiştir. Oluşturulan haritaların, topoğrafya ve bitki besin elementlerinin haritalarının yanı sıra verim tahmini ve yaban mersini üretimi için sahaya özgü hassas beslenme programları geliştirmek için kullanılabileceği belirtilmiştir.

Ampatzidis vd. (2009) elle meyve hasadı için verim haritalama sistemlerinin geliştirilmesi için yaptıkları çalışmada, iki yöntem denemişlerdir. İlk yöntemde, uzun menzilli bir RFID okuyucu ve bir DGPS,

bir meyve bahçesi traktörüne monte edilmiştir. Kasalara pasif düşük maliyetli RFID etiketleri takılmıştır. İkinci yöntemde, DGPS kullanılmadan ve RFID etiketleri tek tek ağaçlara yerleştirilmiştir. Her iki yöntemin doğruluğu ve güvenilirliğinin deneysel bir değerlendirmesi bir meyve bahçesinde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler sırasında, RFID okuyucu traktöre yerden 1,5 m yüksekte monte edilmiş ve menzili 10 metreye ayarlanmıştır. DGPS modülü, çekilen platformun yan tarafının ortasına monte edilmiştir.

RFID okuyucu ve DGPS modülünün birlikte kullanıldığı ilk yöntem, denemelerin yarısında başarısız olmuştur. Bunun nedeni, ağaç taçlarının GPS sinyallerini engellemesi ile açıklanmıştır. Kasaların tespiti için RFID okuyucu başarısızlık oranı, her iki yöntem için de % 0,32 bulunmuştur. Bununla birlikte, ikinci yöntemde RFID etiketlerinin başarılı bir şekilde algılanması için ağaç etiketlerinin iyi konumlandırılması gerektiği vurgulanmıştır. Ağaç tacı altında doğru traktör konumu elde edilebilir ise, ilk yöntemin daha umut verici olduğu belirtilmiştir. Konum ve eşleştirme için önerilen her iki yöntemin performansı, RFID okuyucunun ağaçlara ve bölmelere eklenmiş etiketleri algılama ve kaçırmama becerisine bağlı kalmaktadır. Bu nedenle, yöntemlerin deneysel değerlendirmesinden önce tespit performansının araştırılması gerekmektedir. Ağaç etiketlerinin RFID okuyucu tarafından başarılı bir şekilde algılanması (belirli bir anten yüksekliği için) ağaçlardaki etiketlerin konumlarına ve yönlerine bağlıdır. En iyi pozisyonları ve yönelimleri belirlemek için 20 adet RFID etiketi yerden yaklaşık 0,5 m yüksekte olmak üzere iki ardışık sıra boyunca 20 ağaç gövdesine yapıştırılmıştır. Etiketler RFID antenine dönük, yani her etiket yüzeyinin normal vektörü, okuyucu eksenine aynı doğrultuda yerleştirilmiştir. Ardından platform sıralar arasında çekilmiştir. 20 RFID etiketinden sadece ikisi tespit edilebilmiştir. Bu deney aynı yönelimle yerden yaklaşık 0,9-1,2 m yüksekte büyük dallara (gövdelere değil) bağlı RFID etiketleri ile bir kez daha tekrarlanmıştır. Okuyucu 18 etiket tespit etmiştir. Aynı yükseklikte (0,9-1,2 m) farklı etiket oryantasyonları test edildiğinde, algılama her zaman çok daha düşük bulunmuştur. Bu testlere dayanarak, deneylerin geri kalanında RFID etiketleri, yüzleri sıra boyunca yönlendirilmiş, RFID antenine bakacak şekilde zeminden yaklaşık 1,2 m yüksekte uygun dallara kalıcı olarak yapıştırılmıştır.

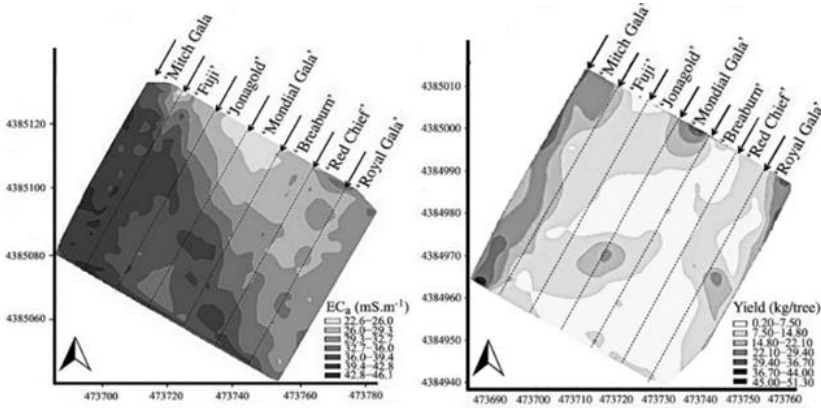
Kutularda etiket algılamanın deneysel değerlendirmesi için, 160 RFID etiketi 80 boş kutuya (her bir büyük tarafa bir etiket) yapıştırılmış ve kutular, karşılıklı gelen ağaçların altında rastgele konumlarda yere yerleştirilmiştir. Daha sonra traktör platformu ağaç sıraları arasına çekmiş ve ambar kimliklerini tespit etmek için her bir ağaç çiftinin önünde durdurulmuştur. Yerde sadece 30 kutu kimliği (% 37,5) tespit edilebilmiştir. Kalan kutular, işçiler onları platforma taşıy taşımaz tespit edilmiştir. Aynı deney meyve dolu kutularda da denenmiştir. RFID okuyucunun başarıyla algılanması için ağaç

etiketlerinin en iyi konumlarını ve yönlerini belirlemek için daha fazla sayıda denemeye ihtiyaç olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, etiket ağaç üzerinde uzun süre kalacaksa, ağaç dallarının ve yapraklarının büyümesinin, etiket algılama oranını düşürebileceği belirtilmiştir. Bu nedenle, GPS sinyal parazit problemlerinin üstesinden gelinebilirse, ilk yöntemin daha başarılı olacağı vurgulanmıştır.

Bellitürk ve arkadaşları 2010 yılında yayınladıkları bir çalışmada 84 adet zeytin ağacının bulunduğu bir arazide toprak yapısını ve bitki besin maddelerinin miktarını belirlemek için GPS ve arazi bilgisayarı kullanarak topraktan ve ağaç yapraklarından aldıkları örneklerin haritalarını çıkartmışlardır.

Türker ve arkadaşları 2011 yılında Ankara Üniversitesi Haymana Araştırma ve Uygulama Çiftliğinde yaptıkları çalışmada, elma bahçesinde yetiştirilen farklı elma çeşitlerinin verimi ile toprağın elektriksel iletkenliği arasındaki ilişkiyi belirlemeye çalışmışlardır. Çalışmaların yürütüldüğü arazinin büyüklüğü 0,5 hektardır. Denemelerde toprak iletkenliğini ölçmek için EM38 sensörü bir GPS alıcı ünitesi ile birlikte arazi bilgisayarına bağlanarak kullanılmıştır. Arc-GIS 9.3

Yazılımı ile toprağın elektriksel iletkenlik ve verim haritaları oluşturulmuştur (Şekil 3).



Şekil 3. Elektriksel iletkenlik (solda) ve ağaç başına verim (sağda) değerlerinin haritaları, (Türker vd.,2013)

Scarfe ve arkadaşları 2011 yılında yayınladıkları çalışmalarında otonom bir kivi toplama robotunun tasarım konseptini ve geliştirme durumunu sunmuşlardır. Robot, radyo dalgaları kumanda edilmektedir. Meyve bahçesinde gezinirken, meyve toplarken, dolu meyve kutularını boşaltırken, boş kovaları alırken ve toplanan meyveleri yağmurdan korurken otonom

olarak çalışmaktadır. Robotun her biri saniyede bir meyve toplayabilen dört kolu bulunmaktadır (Şekil 4).



Şekil 4. Kivi Toplama robotu prototipi, (Scarfe vd., 2011)

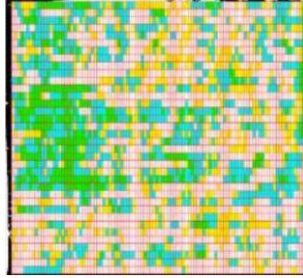
Geliştirilen robotun hareketi 7 kW gücündeki motora bağlı hidrolik pompa ile sağlanmaktadır. 1,5 tona kadar hasat edilmiş ürünü taşıyabilmektedir. Meyvenin yerinin belirlenmesi için GPS ve gelişmiş algoritmalar kullanarak olgunlaşan meyvenin ağaç tacındaki yerini belirlemektedir. Topladığı ürünü kasalara yerleştirmekte, kasalar dolduğunda sıra sonuna giderek kasaları bırakmaktadır.

Torres-Sánchez ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ağaçlarının taç alanı, ağaç yüksekliği ve taç hacmi gibi geometrik özelliklerini belirlemek için yaptıkları çalışmada, tek tek ağaçların ve ağaç sıralarının 3 boyutlu geometrik özelliklerini hesaplamak için insansız hava aracı (İHA) ile dijital yüzey modellerinin oluşturulması ve nesne tabanlı görüntü analiz tekniklerinin kullanmışlardır. Değerlendirilen veriler sonucunda, hem tek ağaçlı hem de sıralı ağaçlandırmalarda başarılı sonuçlar alınmıştır. Alan nicelemesinde %97'ye varan doğruluk ve ağaç yükseklikleri ve taç hacimlerinin saha içi tahminlerine kıyasla minimum sapmaları olduğu belirlenmiştir. Oluşturulan üç boyutlu haritalar (Şekil 5), yetiştirilen ağaç ve alanla ilgili faktörler arasındaki bağlantıları anlamak veya ilgili tarımsal-çevresel çıkarımlarla hassas tarım bağlamında ürün yönetimi operasyonlarını optimize etmek için kullanılabilir.



Şekil 5. Yazılım ile oluşturulan tek tek(solda) ve arazinin üç boyutlu model görüntüleri örneği, (Torres-Sánchez vd., 2015)

Xue ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bir kivi bahçesinden insansız hava aracı kullanılarak elde edilen görüntülerle Dijital Yüzey Modeli (DSM) uygulayarak kanopi gelişimi, kanopi yüksekliği gibi bilgileri bir algoritma yardımı ile haritaya aktarmışlardır (Şekil 6).



Şekil 6. Kivi ağaçlarının kanopi gelişimi (beyaz: boş sıra, sarı: az gelişmiş kanopi, mavi: normal kanopi, yeşil: gelişmiş kanopi hacmi), (Xue vd., 2019)

Şekil 6'da, tekli kivi bitkilerini otomatik olarak ayırt etmek için özelleştirilmiş bir algoritmanın belirlediği dört farklı kanopi gelişimi kategorisinin haritalandırılması görülmektedir. Havadan yapılan ve arazide yapılan gözlemler karşılaştırıldığında, kanopi gelişimi için %89,5'lik bir genel doğruluk sağladığı belirtilmiştir. Kanopi gelişim kategorileri tek tek arazi gözlem sonuçları ile karşılaştırıldığında; boş sıra, az gelişmiş, normal gelişmiş, iyi gelişmiş bitki kanopisi için doğruluklar sırasıyla %94,1, %85,1, %86,7 ve %88,0 olarak belirlenmiştir.

Molin ve arkadaşlarının 2012 yılında yayınladıkları çalışmada 26 hektarlık bir portakal bahçesinde; meyve verimi, toprak verimliliği ve narenciye yanıklığının veya huanglongbing'in (HLB) neden olduğu bitki boşluklarının oluşumunu belirlemişlerdir. Yetiştiricilik yapılan arazide 24 noktadan toplanan numuneler analiz edilerek toprak kimyasal özellikleri incelenmiştir. Bireysel boşlukların coğrafi referanslandırılması ve daha sonra 500 m² hücreler içindeki boşlukların sayısı sayılarak ağaç boşluklarının yoğunluk haritası üretilmiştir.

Ağaç boşluklarının verim ve yoğunluğundaki yüksek varyasyon, haritalardan gözlemlenmiştir. Ayrıca, yüksek yoğunlukta bitki yokluğu ve düşük meyve verimi ile örtüşen bölgeler de gösterildi. Toprak verimliliği, meyve bahçesindeki örnekleme bölgesine bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Verim, toprak verimliliği ve hastalık oluşumunda bulunan mekansal değişkenlik, sahaya özel adaptasyonun önemini göstermiştir.

Hassas tarım uygulamaları, diğer tarımsal üretim faaliyetlerinde olduğu gibi meyve üretiminde de büyük öneme sahiptir. Önceki bölümdeki çalışmalardan anlaşılacağı üzere artık meyve üretimde arazi ve bitki tek düze olarak kabul görmemektedir. Üreticiler ve araştırmacılar arazilerindeki

farklılıkları ve bu farklılıkların verime etkisini belirlemek, kaydetmek, sebeplerini araştırmak istemektedirler. Bu nedenle üretim materyaline homojen yaklaşım yerini alana özgü uygulamalara bırakmaktadır. Özellikle gübre ve ilaç kullanımında işletme ekonomisine olumlu katkısının yanı sıra fazla kullanımdan kaynaklı çevre zararlarının da hassas tarımın yönetsel uygulamalarıyla azaltılması söz konusu olacaktır. Alana özgü uygulamalar ile meyve verimi artacak ve üretim yapılan yıllar süresince alınan kayıtlarla kültürel uygulamaların etkileri daha net belirlenebilecektir.

4. Referanslar

- Ampatzidis, Y.G.; Vougioukas, S.G.; Bochtis, D.D.; Tsatsarelis, C.A. (2009). A yield mapping system for hand-harvested fruits based on RFID and GPS location technologies: Field testing. *Precis. Agric.* 2009, 10, 63–72
- Anonim a, 2021. TÜİK Bitkisel Üretim İstatistikleri, 2020. Web sitesi : <https://data.tuik.gov.tr/>
- Anonim a, 2021. TÜİK Meyveler, içecek ve baharat bitkileri üretim miktarları, 2020. Web sitesi: <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=Tarim-111>
- Bellitürk, K., C. Sağlam, B. Akdemir and C. B. Şişman, 2010. Determination of spatial variability in olive production. Part I - Soil. *Bulg. J. Agric. Sci.*, 16: 468-475
- Griepentrog, H.W., Blackmore, B. S. and Vougioukas, S. G., 2006. Section 4.2 Positioning and Navigation, pp. 195-204 of Chapter 4 Mechatronics and Applications, in CIGR Handbook of Agricultural Engineering Volume VI Information Technology.
- Maghsoudi, H. and Asadi, V. (2020). Yield mapping in a pistachio orchard with evaluation of a designed measurement system for manual harvesting (a case study: Manzel-Abad district of Shahr-e Babak). *Journal of Researches in Mechanics of Agricultural Machinery* 2020 Vol.9 No.1 pp.55-66 ref.19
- Molin, J.P., Colaço, A.F., Carlos, E.F. and De Mattos, J. D. 2012. Mapping yield, soil fertility and tree gaps in an orange orchard. *Rev. Bras. Frutic.*, Jaboticabal - SP, v. 34, n. 4, p. 1256-1265, Dezembro 2012
- Scarfe, A.J., Flemmer, R. C., Bakker H. H. and Flemmer, C. L. (2009). Development of an autonomous kiwifruit picking robot. 4th International Conference on Autonomous Robots and Agents, 2009, pp. 380-384, doi: 10.1109/ICARA.2009.4804023.

- Swain, K.C., Zaman, Q.U., Schumann, A.W., Percival, D.C., Bochtis, D.D., (2010). Computer vision system for wild blueberry fruit yield mapping. *Biosyst. Eng.* 106, 389–394.
- Syafiqah, N., Shariff, A., Che'Ya, N. & Ya, C. (2019). GIS and UAV Aerial Imaging Applications for Durian Plantation Management. 40th Asian Conference on Remote Sensing -ACRS2019At: Korea
- Torres-Sánchez, J., López-Granados, F., Serrano, N., Arquero, O., Peña, J. (2015). High-Throughput 3-D Monitoring of Agricultural-Tree Plantations with Unmanned Aerial Vehicle (UAV) Technology. *Plos One*, 1-20.
- Turker, U., B. Talebpour, and U. Yegul. 2011. Determination of the relationship between apparent soil electrical conductivity with pomological properties and yield in different apple varieties. *Zemdirbyste-Agriculture* 98:307–314
- Xue J. R., Fan Y. M., Su B. F., Fuentes S. (2019). Assessment of canopy vigor information from kiwifruit plants based on a digital surface model from unmanned aerial vehicle imagery. *Int J Agric & Biol Eng*, 2019; 12(1): 165–171.
- Vatandaş, M., Güner, M. ve Türker, U. (2005). Hassas Tarım Teknolojileri. Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3-7 Ocak, Ankara, Cilt I: s. 347-365.

Academic Developments on Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 02



**Tarımsal Bir Ürün Olan Haşhaştan Stratejik Bir
Hammadde Olan Afyona Politikalar (Buket Çelen)**

Tarımsal Bir Ürün Olan Haşhaştan Stratejik Bir Hammadde Olan Afyona Politikalar

Buket Çelen

*Uşak Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Uşak, Türkiye,
E-mail: buket.celen@usak.edu.tr*

1. Giriş

İnsanlar üzerinde önemli bir etkisi olan bitki listesinde, haşhaşın yeri zirveye yakındır. Kanıtlar, insanların Neolitik zamanlardan beri acılarını yatıştırıp öksürükleri hafifletmek için haşhaş özlerine güvendiklerini göstermektedir. 1800'lerde bu mütevazı bitki, Çin ile Britanya İmparatorluğu arasındaki iki savaşın katalizörü olmuştur. Bugün, haşhaştan yapılan opioid ağrı kesiciler hala en etkili ve uygun maliyetli ürünlerdir ve bazıları bağımlılık için en tehlikelileridir (Gammon, 2018).

Dünyanın çok farklı bölgelerinde yetiştirilen haşhaş, çok farklı ekim alanlarına, çok farklı ticarete sahiptir. Bir taraftan pazar için hayati ilaçlar üretmek için yetiştirilirken diğer taraftan, organize suç gruplarını zenginleştiren ve güçlendiren riskli ve yasadışı bir madde olan eroin üretmek için yetiştirilmektedir. Haşhaş sadece bir tarım ürünü olmaktan öte uluslararası çekişmelere hatta savaşlara dahi sebep olan stratejik bir üründür. Haşhaşın çok uzun yıllardır Anadolu topraklarında yetiştirilen ve çok çeşitli şekillerde istifade edilen özel bir tarım ürünü olduğunu, haşhaştan elde edilen afyonun ve bunun zaman içerisinde değişen kullanım alanı ile söz konusu bitkinin, klasik bir tarım ürünü olmaktan çıkmış ve ülkeleri savaşa sürükleyen, zaman zaman diplomatik krizlere sebep olan bir ürün halini aldığını belirtmiştir (Taşlıgil ve Şahin, 2018).

Haşhaş (*P. Somniferum L.*), eski uygarlıklardan bu yana şifalı bir bitki olarak bilinmektedir. Farmasötik afyon ve eroin üretimi için dünya genelinde ekilmeye devam etmektedir. Yetiştirme alanından toplanan haşhaş kapsülü genellikle farmasötik olarak kullanılmasına rağmen, sıvı ya da kurutulmuş kapsülü (haşhaş kabuğunun dış yüzeyini kesmek suretiyle elde edilen afyon lateksi ya da sakız olarak bilinmektedir) gizli eroin üretimi için başlangıç malzemesidir. Afyon alkaloid kimyasına ilişkin araştırmalar 1800'lerin başlarında morfinin izole edilmesiyle başlamıştır. Çeşitli yayınlar afyon içinde mevcut olan 80 veya daha fazla alkaloidin varlığına işaret etmektedir. Afyonun alkaloid bileşimi agronomik, iklimsel veya çeşitlilikteki farklılıklar nedeniyle değişebilmektedir (Marciano ve ark., 2018).

Haşhaş tohumunun içeriği yaklaşık % 40-55 oranında yağ, % 18-27 protein, %5- 8 oranında külden oluşmaktadır. Bunların dışında tohumlar çeşitli vitamin ve mineral maddeleri de içermektedir. Haşhaş tohumlarının yağı alındıktan sonra arta kalan küspe protein, yağ ve azotsuz öz maddelerce zengindir ve süt besiciliğinde değerli bir hayvan yemidir (Arslan, 2013).

Küresel olarak yasal afyon endüstrisi, uluslararası hukuk uyarınca sıkı bir şekilde düzenlenmiştir. 1961'de imzalanan Birleşmiş Milletler Narkotik İlaçlara Dair Tek Sözleşmesi gereğince afyon yetiştiriciliğinin ve üretilmesinin yanı sıra narkotik malzemelerin ithalat ve ihracatının tüm aşamaları dikkatle kontrol edilmekte ve denetlenmektedir. Sözleşmenin uygulanması, dünya çapında tüketim ihtiyaçlarının tahminlerine dayanan narkotik bitkilerin yetiştirilmesine yönelik yıllık üretim kotalarını belirleyen Uluslararası Narkotik Kontrol Kurulu (INCB) tarafından denetlenmektedir. Türkiye sözleşmeyi 1967 yılında onaylamıştır. Türkiye'nin haşhaş ekim alanı 70.000 ha ve afyon üretimi 100 ton ile sınırlı tutulmuştur. TMO Genel Müdürlüğü 1988 yılından itibaren uyuşturucu madde içerdiği için haşhaş kapsülünün tek ve zorunlu alıcısı olarak görevlendirilmiştir. Çiftçilerin ürettikleri haşhaş kapsülü miktarı, izin belgelerindeki miktarı aşmış olsa bile TMO'ya teslim edilmek zorundadır. TMO tarafından satın alınan kapsüller işlenmek üzere Afyon Alkaloidleri Fabrikasına sevk edilmektedir. Buna karşın haşhaş tohumu ve haşhaş tohumundan elde edilen haşhaş yağı, haşhaş ezmesi gibi ürünler serbest piyasada işlem görmektedir ve bunlarla ilgili herhangi bir kısıtlama söz konusu değildir (Arslan ve ark., 2008; TMO,2018a).

Kahraman (2011), Türkiye'nin pek çok bitkide olduğu gibi haşhaş bitkisi içinde gen kaynaklarından birisi olduğunu ifade etmiştir. Ancak kapsülünün içeriği nedeniyle haşhaşın diğer bitkilerden ayrılarak hassas bir noktaya taşındığını belirtmiştir. Türkiye'de üretimi ile uğraşan yaklaşık 100.000 çiftçi ile birlikte dolaylı yollardan da olsa 1.500.000 insanın geçiminde önemli bir yeri olan haşhaşın, sosyo – ekonomik değere sahip bir bitki olduğuna dikkat çekmiştir. Arslan ve ark. (2008), dünyada ve ülkemizde çeşitli tıbbi amaçlar için kullanılan afyonun haşhaş (*Papaver somniferum* L.) bitkisinden elde edildiğini bildirmişlerdir. Ülkemizin dünyada geleneksel haşhaş üreticisi konumunda olduğunu ve bu konumunu devam ettirebilmek ayrıca geleneksel üretim yapan üreticilere de belli bir düzeyde gelir sağlayabilmek için haşhaş tarımının önemli olduğunu vurgulamışlardır. Talep edilen morfin, kodein, tebain, noskapin ve papaverin alkaloidleri bakımından zengin ve kısa dayanıklı çeşitlerin ıslah edilerek üretime sunulmasının ülkemizde haşhaş tarımının geleceği açısından büyük öneme sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca haşhaş bitkisinin tohumlarının da dış ticaret açısından ekonomik değer taşıdığını, mavi renkli haşhaş tohumlarının Avrupa ülkeleri tarafından,

beyaz renkli haşhaş tohumlarının Hindistan tarafından tercih edildiklerini bildirmişlerdir.

Bulut ve ark., (2016) tarımsal ürünlerin çoğunda olduğu gibi haşhaş üretiminin de iklim faktörlerine bağlılığına dikkat çekmişlerdir. Çoğu zaman TMO izinlerine rağmen ülkemizdeki üretim seviyesinin belirlenen kotaya ulaşamamasının en önemli nedenlerinden birinin iklim faktörleri olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada 2016-2019 yılları arasında sıcaklık ortalamalarındaki beklenen artışların haşhaş verimini olumlu etkilediğini, sıcaklardaki en fazla ve en az değişimlerinin de verim üzerinde etkili faktörler olduğunu saptamışlardır. Keçeci (2006) yapmış olduğu çalışmada haşhaş küspesinin hayvan yemi ya da direkt yakma gibi kullanım alanından başka sentetik yakıt olarak da değerlendirilebileceğini bildirmiştir. Haşhaş küspesinin piroliz işlemi ile elde edilen katranının çeşitli yöntemlerle incelenmesi ile enerji açısından umut verici sonuçlar bulunduğunu saptamıştır. Kadioğlu (2007) Uşak'ın sahip olduğu iklimik şartların haşhaşın verim ve alkaloid oranını olumsuz etkilediğini ve bu durumun dünya pazarlarındaki rekabet gücünün de olumsuz etkilenmesine neden olduğunu bildirmiştir. İklim koşulları dışında haşhaş üretimindeki dalgalanmalara sebep olan diğer önemli faktörleri ise iç talep, stok durumu, ihraç imkanları, Bolvadin Alkaloid Fabrikası'nın işleme kapasitesi ve uygulanan fiyat politikaları olarak sıralamıştır. Bu koşullarda haşhaş tarımının temel ekonomik faaliyet olarak değil de diğer ekonomik faaliyetlerle birlikte yürütülmesinin gerekliliğini saptamıştır.

Okumuş (2018), Türkiye'de çok uzun süredir üretimi yapılan haşhaş ve dolayısıyla afyonun dış politikada sorun yarat(ıl)ması ile haşhaş üretimi sorununun diplomatik olarak önem kazandığını belirtmiştir. Türkiye-Amerika arasındaki Haşhaş Üretimi krizinin temelleri 1968'lere dayanırken ayrıca iki ülkenin iç siyaset gündemlerini de etkileyen bir özellik taşıdığını bildirmiştir. Türkiye'deki politika yapıcılarının ABD'nin bu yöndeki yaptırımlarına karşı durmaları nedeniyle kriz yönetim süreci bir meydan okumaya dönüştüğünü belirtmiştir. ABD'nin haşhaş üretiminin yasaklanması talebine karşılık Demirel Hükümeti tamamen üretim yasağını kabul etmemesiyle taraflar arasında bir kırılma noktası oluştuğunu, bir uzlaşma zemini oluşturulmadığını ve böylece iki ülke arasında bir kriz yönetim sürecinin ortaya çıktığını bildirmiştir. Türkiye'nin 30 Haziran 1971 tarihinde haşhaş üretimini tamamen yasaklaması ile Krizin yumuşamış, 1 Temmuz 1974 tarihinde haşhaş ekimi yasağının kaldırılarak yeniden haşhaş üretime başlandığında ise ABD için krizin yeniden tırmanışa geçtiğini belirtmiştir.

Tüm dünyada ekimi, üretimi ve satışı ilgi ile izlenen haşhaş, ülkemiz açısından hem geleneksel olarak gıda amaçlı kullanımı ile hem de tıbbi ve bilimsel amaçlı kullanımıyla önemli stratejik bir endüstriyel bitki özelliği taşımaktadır. Bu öneminin önümüzdeki yıllarda da devam edeceği

beklenmektedir. Bu çalışmada Türkiye’de haşhaş ve afyon üretiminde uygulanan politikalar ile dünya yasal üretim politikalarının uyumluluğu irdelenmiştir. Dünya üretiminde Türkiye’nin yeri ve önemi ortaya konulmaya çalışılmıştır.

2. Materyal Ve Yöntem

Çalışmanın ana materyali ikincil verilerden oluşmaktadır. Bu veriler, INCB (International Narcotics Control Board), TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu), TMO (Toprak Mahsülleri Ofisi) ve Tarım ve Orman Bakanlığı yayınları ve kaynaklarından elde edilmiştir. Çalışmada yöntem, elde edilen veriler incelendikten sonra derlenerek tablolar ve grafikler yardımıyla sunulmuş ayrıca makale, kitap, rapor ve mevzuatlar okunarak yorumlanmasıyla oluşturulmuştur.

3. Haşhaştan Afyona

Ülkemizde haşhaş üretimi büyüklüğü ortalama 7 da olan aile işletmelerinde yapılmaktadır. Haşhaş tarımı hem yoğun işçilik gerektirdiğinden hem de güvenlik nedeniyle tarlalar için yerleşim yerlerine yakın yerler tercih edilmektedir (TMO, 2018b).

Haşhaş bitkisi toprak istekleri bakımından seçici değildir. Ancak en iyi orta ağır, alüviyal, taban topraklarında yetiştirilmektedir. Haşhaş bitkisi güneşi ve sıcaklığı sevdiği için ışıktanma süresinin uzun olduğu yerlerde ve/veya vejetasyon dönemi boyunca havanın açık olduğu yıllarda kapsüldeki morfin oranı yükselmektedir. Haşhaş bitkisinin yıllık yağış ihtiyacı 600-700 mm’dir (TMO,2018b).

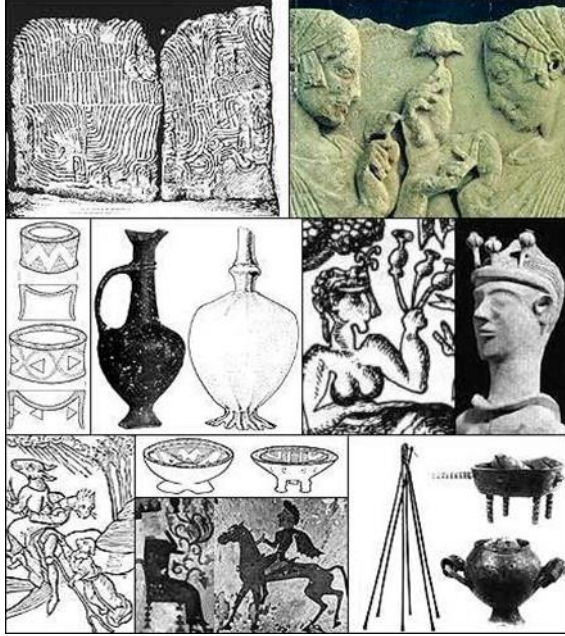
Haşhaşın bir çapa bitkisi olması ardından yabancı otlardan arınmış, temiz bir tarla bırakmasını sağlamaktadır. Haşhaşı diğer ürünlerle münavebeye sokmak verim artışı sağlamaktadır. Kuru tarım yapılan bölgelerde genelde haşhaştan sonra tarla nadasa bırakılmakta, sonra da tahıllardan birisi ekilmektedir (TMO,2018b).

Haşhaş ülkemizde genellikle sonbaharda ekilmektedir ancak kış mevsiminin çok sert geçtiği bölgelerde yazlık olarak ekilmektedir. Ekim zamanı, yörelere göre farklılık gösterse de genellikle ekim ayının ilk haftasıdır. Mart ayının son haftası ile nisan ayının ilk haftası ise yazlık ekimler yapılmaktadır (TMO,2018b).

Sulu ekimde tohumda 120-200 kg/da, kapsülde 100-160 kg/da verim alınabilmektedir. Kuru ekimde ise tohumda 50-120 kg/da, kapsülde 40-110 kg/da verimi alınmaktadır. Ayrıca kuru sapta 300-500 kg/da arasında verim elde edilmektedir (İşler, 2018).

Kışlık haşhaşın olgunlaşma süresi 270-280 gün, yazlık haşhaşın olgunlaşma süresi 110-120 gün arasında değişmektedir. Haşhaş Ekim ayı

içinde de ekilse (kışlık haşhaş) mart ayı içinde de ekilse (yazlık haşhaş) olgunlaşmaları aynı döneme (haziran ayı sonuna) denk gelmektedir (Kadıoğlu, 2007).

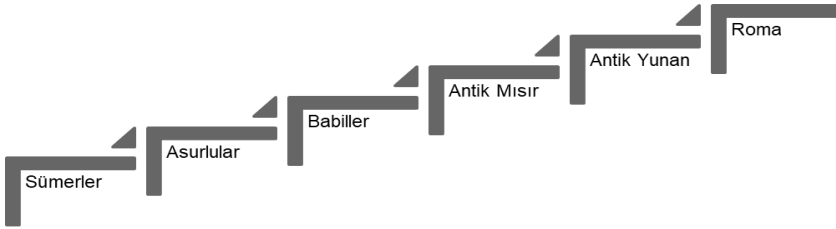


Resim 1. Tarihsel süreçte haşhaş.

Haşhaş (*Papaver somniferum L.*), yetiştiriciliği ve kullanımı M.Ö. 5000’li yıllara Mezopotomya (Güneybatı Asya)’ya uzanmaktadır. Sümerler, ona ‘Hul Gil’, “sevinç bitkisi” olarak atıfta bulunmuştur. Haşhaşın Sümerler ve Asurlular aracılığıyla Babillilere ve onlardan da zamanla Antik Mısır’a, Antik Yunan ve Roma’ya yayıldığı düşünülmektedir (Barter, 2004) (Şekil 1; Resim 1,2,3) .



Resim 2. Tarihsel süreçte haşhaşın sanat eserlerinde kullanımı.



Şekil 1. Tarihte haşhaş yetiştiriciliği ve kullanımının uygarlıklarda yayılışı.



Resim 3. Tarihsel süreçte haşhaşın duvar süslemelerinde kullanımı.

İnsanlar afyonun gücünü öğrendikçe talep artmıştır. Pek çok ülke afyon yetiştirmeye ve işlemeye başlamıştır. Ekimi ve ticareti İpek Yolu boyunca Akdeniz'den Asya'ya ve nihayet Çin'e yayılmıştır. Afyon kültürü ve bağımlılık ilacı olarak yaygın kullanımı, dünya trendlerinin çoğunu tersine

çevirerek batıdan doğuya yayılmıştır. Başlangıçta, bir bağımlılık ilacı olarak afyon, yenilmiş ya da bir infüzyon olarak içilmiştir. Çinliler arasında yükselen bağımlılık oranı 1800'lerin ortalarında Afyon Savaşlarına yol açmıştır (Resim 4). Afyon satın almak ve satmak için Afyon Dens'ler (siteler) kurulmuştur. Bu siteler yaygın olarak Çin, Güneydoğu Asya, ABD ve Avrupa'nın bazı bölgelerinde kurulmuştur. Çinli göçmenler 1800'lü yılların ortalarında Amerika Birleşik Devletleri'ne demiryolları ve altın için çalışmak üzere gittiklerinde afyon içimi alışkanlıklarını da götürmüşlerdir (Anonim, 2018a).

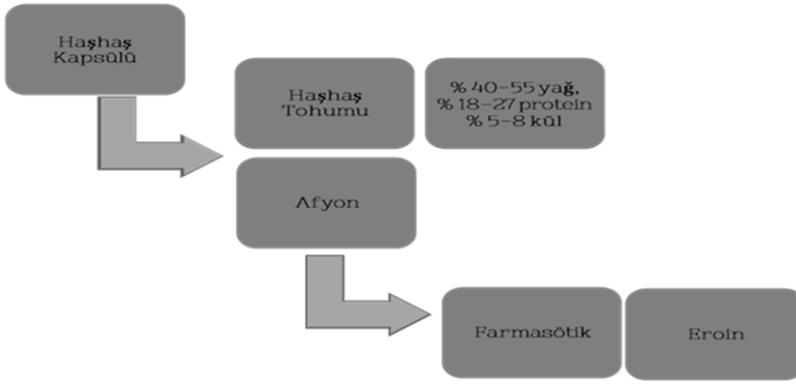


Resim 4. Afyon Savaşları.

Afyon kullanımı eski uygarlıklara dayanmasına rağmen kimyasallarının bilimsel çalışması, organik kimyanın gelişmesini beklemek zorunda kalmıştır. Çünkü basit organik bazlar anlaşılınca kadar alkaloidlerin karmaşık yapısı çözülmemiştir. Yaklaşık 1800'lerin başlarında alkaloidler meydana geldikleri biyolojik sisteme göre sınıflandırılabilmiştir. İlaç ve ilaçların keşfi, geliştirilmesi ve üretilmesi 19. yüzyılda başlamış sayılmaktadır (Anonim, 2018a).



Resim 4. Haşhaş bitkisi ve tohumu.



Şekil 2. Haşhaştan tohum ve afyon elde edilmesi.

Afyon alkaloidleri afyon haşhaşından (*Papaver somniferum* L.) meydana gelmektedir (Şekil 2). Alkaloidlerin tıbbi özellikleri oldukça farklıdır. İzole ve kristalize edilen ilk alkaloid, afyonun aktif bileşeni morfindir. Afyondaki ana madde olan morfin 1803'te, afyon reçinesinden elde edilmiştir. Morfin bir mucize ilaç olarak kabul edilmiştir, 1800'lerin ortalarında hekimler tarafından yaygın olarak reçete edilmiştir. Bağımlılık özellikleri yararlılığını sınırlamasına rağmen morfin, şiddetli ağrının giderilmesi için bilinen en etkili ilaçlardan biridir ve yeni ağrı kesicilerin ölçülmesine karşı standart olarak alınmaktadır. Morfin afyondan 10-20 kat daha güçlüdür. Afyonun bir başka bileşeni olan kodein, orta derecede ağrı ve öksürük baskılanması için tıbbi olarak reçete edilmektedir (Resim 5). Morfinden daha az ağrı-öldürme yeteneğine sahiptir ve genellikle ağızdan alınmaktadır. Narkotik alkaloidler morfin ve kodein 1800'lerin sonlarında ve 1900'lerin başlarında, öksürük şurupları ve diş çıkarma ilaçları gibi reçetesiz ilaçlarda yer almıştır (Resim 7). Oksikodon, afyonun üçüncü bileşeni olan thebaine'den sentezlenmektedir. Morfin gibi, ağrıyı gidermek için kullanılmaktadır. Çok güçlü bir ağrı kesicidir ve kırmızı reçete ile satılmaktadır. Afyon haşhaşından elde edilen ve uyuşturucu özelliği taşıyan diğer maddeler arasında eroin, afyon sakızı, metoden gibi opioidler sayılabilmektedir (Resim 6). Eroin morfinden 2 kat daha etkilidir. Hekimler, yıllarca afyon türevlerinin bağımlılık potansiyelinden habersiz kalmışlardır. Ancak, eroinin kötüye kullanımı, Amerika Birleşik Devletleri'nde endişe verici seviyelere yükselince 1924'te eroin kullanımı yasadışı hale getirilmiştir. Afyon ve türevlerinin -eroïn hariç olmak üzere- büyük çoğunluğu, tıbbi yararı ancak istismar potansiyeli nedeniyle kontrollü bir madde olarak listelenmiştir (Anonim, 2018a; Ögel, 2018.).



Resim 5. Afyondan elde edilen yatıştırıcı şurup.



Resim 6. Eroin.



Resim 7. Narkotik alkaloidler.

4. Politikalar ve Pazarlama

Haşhaş üretimi ve afyon ticaretinin Türk devletlerinde uzun bir geçmişi vardır. Anadolu, afyon üretimi ve ticaretinin bir parçası olmuştur. Osmanlı İmparatorluğu, afyon ticaretini Bizans İmparatorluğu'ndan devralmıştır. Türkiye'de 1933 yılına kadar haşhaş ekimi, afyon üretimi ve ticaretinde herhangi bir kısıtlama söz konusu olmamıştır (Ünlü ve Aksu, 2018).

Haşhaş ekim alanları 1933 yılında 2253 sayılı kanunla Uyuşturucu Maddeler İnhisar İdaresi'nin kurulmasıyla, Bakanlar Kurulu kararına istinaden 17 il ile sınırlandırılarak kontrol altına alınmıştır. 1938 yılında

Toprak Mahsulleri Ofisinin (TMO) kurulmasıyla da uyuşturucu maddelerin tekeli TMO'ya verilmiştir. Türkiye'de haşhaş ekimi 1939 yılından beri Toprak Mahsulleri Ofisi'nin denetiminde gerçekleştirilmektedir. TMO, millileştirilmiş haşhaş-afyon işleme tesisine sahip olan Tarım ve Orman Bakanlığı bünyesinde yer almaktadır (TMO, 2017; Okumuş, 2018).

Haşhaş ekiminin kontrolüne dair 1959 yılında çıkarılan 7368 sayılı kanun kapsamda üretilen afyonun tamamının ihraç edilmesi ve yasal taleplerin karşılanamaması nedenleriyle 1960 yılında Bakanlar Kurulu kararına istinaden haşhaş ekim alanları için izinli il sayısı 42'ye çıkarılmıştır (TMO, 2017; Okumuş, 2018).

Türkiye'de 1960'larda, dünyanın afyon üreten ana ülkelerinden biridir. Bu dönemde Amerika Birleşik Devletleri, Vietnam Savaşı ile ilgili eroin tüketen Amerikan askerlerinden dolayı önemli miktarda uyuşturucu tüketimiyle karşı karşıya kalmıştır. ABD Hükümeti, Türkiye'yi eroininin kaynağı olarak algılamıştır ve 1960'ların sonunda Türkiye'nin afyon üretimi iki ülkenin siyasi ilişkilerinde önemli bir sorun haline gelmiştir (Kamminga, 2006).

Türkiye'ye narkotik ilaçlarla ilgili 1961 yılında imzaladığı ancak 1967 yılında onayladığı 1961 tarihli BM Tek Sözleşmesi'ne göre 'geleneksel afyon üreten ülke' statüsü verilmiştir. Haşhaş ekimi 1970 yılında sadece 7 il ile sınırlandırılmıştır. 1971 ile 1974 yılları arasında afyon, tıbbi amaçla kullanılan bir üründen ziyade yasadışı bir madde niteliği kazandığı için haşhaş ekimi tamamen yasaklanmıştır. (Kamminga, 2006.)

Yeni kurulan Türk Hükümeti (askeri) 1971'de haşhaş ruhsatlandırma kanununu Ağustos 1971'de kabul etmiştir. Ancak haşhaşın ortadan kaldırılması karşılığında, tercihli bir ticaret anlaşması yapmayı başaramamıştır (tekstil ve deri ürünleri için). Türkiye Hükümeti sonunda, ABD'nin Türkiye'ye kredi vermek (ve diğer yardımlar) için kredi sağlamak amacıyla Dünya Bankası ve diğer Birleşmiş Milletler kurumları üzerindeki etkisini kullanacağı vaadi ile birlikte 35 milyon dolarlık bir teklifi (3 yıldan fazla) kabul etmiştir. Türk Hükümeti, kendi adına, üç şartı derhal yerine getirmeyi garanti etmiştir:

- a) 30 Haziran 1972'den sonra tüm afyon haşhaşının tüm ekimini ve üretimini yasaklamak;
- b) 1971 sonbaharında ekilecek olan ürünün tamamını satın almak;
- c) Haziran 1972'den sonra Türkiye'de gelecekteki tüm haşhaş çiftçiliğini yasaklayan mevzuata geçmek (Kamminga, 2006).

Haşhaş üretimini yok etme anlaşması ABD-Türkiye ilişkilerini etkin bir şekilde güçlendirmiştir. Ancak Türkiye'nin haşhaş ekimi yasağı kısa sürmüştür. Pek çok siyasi parti, 1973 seçimlerine kadar çıkan mücadelede en

sevilmeyen yasağı kaldırmak için birçok kampanya düzenlemiştir. Aynı dönemde, ABD de Türk haşhaş ekimi yasağının, tıbbi amaçlar için dünya çapında afyon kıtlığına yol açtığını kabul etmiştir (Kamminga, 2006.)

Birkaç yıl süren gergin müzakerelerin ardından, Türkiye düzenlemesiz mahsul yetiştiriciliğinden, ilaç üretimi için lisanslı haşhaş ekimine geçmiştir. Türkiye'nin siyasal dinamiği, haşhaş çiftçilerinin çıkarlarının ülkenin istikrarı için kilit öneme sahip olmasıdır. Türkiye, haşhaş ekimine topyekün yasak uygulamasının hem teknik hem de sosyal açıdan elverişsiz olduğu için tamamen ortadan kaldırmaya karar verdiğinde, ABD ve Türkiye, haşhaş ekimini kontrol altına almanın alternatif bir yolu olarak, afyon bazlı ilaçların üretiminde haşhaş lisans sistemi uygulamak için birlikte çalışmıştır. Türkiye 16 Eylül 1974'te Birleşmiş Milletler'e, tıbbi amaçlı lisanslı haşhaş ekimi yapılmasına izin vereceğini bildirmiştir. Talep üzerine, Birleşmiş Milletler tarafından desteklenen sıkı bir lisanslama sistemi ve ABD ile tercihli bir ticaret anlaşması altında Türkiye haşhaş üretimine devam edebilmiştir (Kamminga, 2006).

Ayrıca, 1979'da Birleşmiş Milletler, afyon bazlı ilaçlar üreten ülkelerden, narkotik ham maddelerini Hindistan ve Türkiye gibi geleneksel üretici ülkelerden satın almalarını talep etmiştir. ABD 1981'de bu talebe, genellikle '80 -20 'Kuralı olarak bilinen bir Uyuşturucu Teşkilat Ajansı Yönetmeliği'ne göre 'Özel Korunan Pazar' durumunu Türkiye'ye (ve Hindistan'a) yayan yasal bir etki yapmıştır. Bu kural uyarınca, Amerika Birleşik Devletleri narkotik hammaddelerinin en az % 80' ini Türkiye ve Hindistan'dan geri kalan % 20 diğer ülkelerden satın almaktadır. Bu güne kadar ABD, Türkiye afyon endüstrisini, Tarım ve İlaç Uygulama Dairesi Başkanlığı aracılığıyla desteklemeye devam etmiştir (Kamminga, 2006).

Türkiye'de haşhaş ekimi; 3298 Sayılı Uyuşturucu Maddelerle İlgili Kanun (3.6.1986) ve Yönetmeliği (4.5.1988) çerçevesinde lisansa tabi, kontrollü ve çizilmemiş haşhaş kapsülü üretimi şeklinde yapılmaktadır. Bakanlar Kurulunun tarafından haşhaş ekimine müsaade edilen yerlerde Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü tarafından yapılan planlama çerçevesinde Birleşmiş Milletler Teşkilatı denetimiyle Türkiye'de 70.000 hektar alan limit dâhilinde haşhaş ekimi ve çizilmemiş kapsül üretimine izin verilmektedir. Ekiliş ve üretim potansiyelleri dikkate alınarak 70.000 hektar olan ekim limiti, yerleşim birimlerine ve çiftçilere paylaştırılarak dağıtılmaktadır. Yerleşim birimi bazında haşhaş ekim limitleri çerçevesinde bir çiftçiye en fazla 3 tarlasında haşhaş ekimi için izin verilmektedir (TMO, 2018a).

Türkiye'de halen 13 ilde haşhaş ekimine ve çizilmemiş kapsül üretimine izin verilmektedir. Bu iller ve son 5 yıla ait ekim alanları aşağıda Şekil 3' te gösterilmiş ve Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 3. Türkiye’de Haşhaş Ekimine İzin Verilen İller (2018)

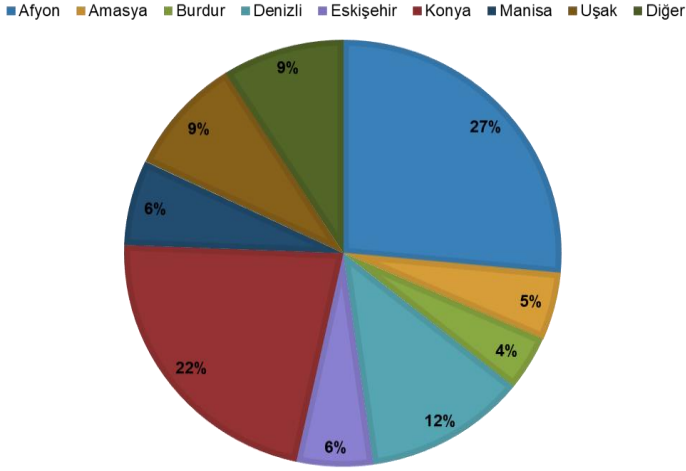
Tablo 1. Türkiye’nin illere göre haşhaş ekim alanları (da)

İl adı	2014	2015	2016	2017	2018
Afyon	69997,38	94173,96	21378,11	77195,34	80344,79
Amasya	12344,39	22105	21378,11	16309,72	15471,14
Balıkesir	2235,68	3988,8	2494,23	1506,52	4018,93
Burdur	11095,81	27061,46	22730,2	18388,24	12618,85
Çorum	5464,82	10537,33	10235,79	8284,31	7084,19
Denizli	33490,9	77264,07	37679,67	29978,66	36525,82
Eskişehir	4486,76	11131,94	8669,56	10291,17	17178,32
Isparta	4960,77	10121,04	8848,25	6234,76	6385,79
Konya	38221,48	69088,57	55376,73	68033,61	67181,01
Kütahya	5543,06	13072,03	9217,24	8057,11	8733,94
Manisa	11490,38	30310,57	19581,63	10252,68	19581,63
Tokat	1271,68	1841,23	2540,62	927,06	1063,69
Uşak	19026,77	85985,47	29861,17	21234,67	27117,69
Toplam	219629,9	456681,5	249991,3	276693,9	303305,8

T.C. Tarım Ve Orman Bakanlığı, 2018

Türkiye’de Afyon İli 2018 verilerine göre toplam haşhaş ekim alanları içinde %27 payla ilk sırada yer almaktadır. Konya ili %22 payla ikinci

sıradadır. Bu iki ilin haşhaş ekim alanları neredeyse diğer 11 ilin ekim alanları toplamı kadardır (Şekil 4).



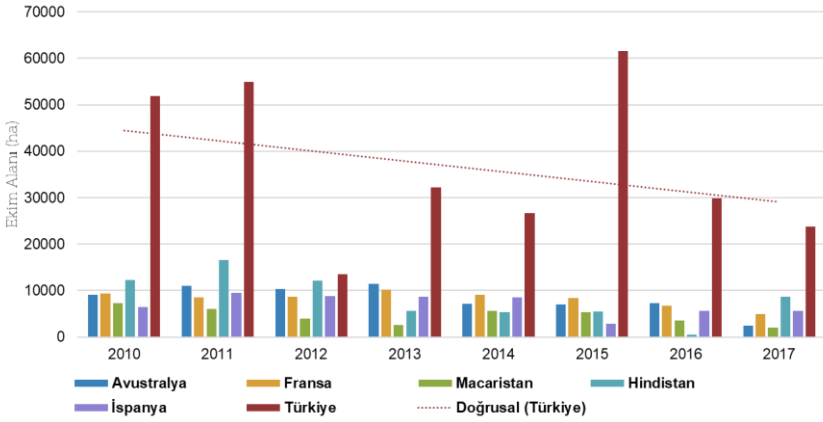
Şekil 4. İllere Göre 2018 Yılı Haşhaş Ekim Alanı Payı

Dünyada yasal haşhaş yetiştirilen ekim alanlarına incelediğimizde (Tablo 2) yasal haşhaş üreten 6 büyük ülke olduğu görülmektedir. Diğerlerinin üretimdeki payı oldukça düşüktür. Dünya yasal haşhaş üreticisi ülkelerin toplam üretim alanlarının 2017 rakamlarıyla %50'sini Türkiye'nin ekim alanları oluşturmaktadır. Türkiye'yi sırasıyla Hindistan (%19), İspanya (%12) ve Fransa (%10) izlemektedir (Şekil 5,6).

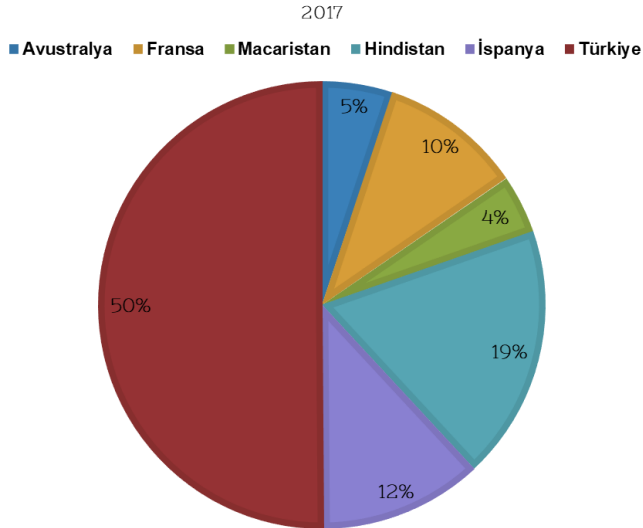
Tablo 2. Dünya yasal haşhaş yetiştirilen ekim alanları (ha)

Ülke adı	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Avustralya	9127	10973	10279	11484	7210	6947	7293	2411
Fransa	9400	8592	8680	10209	9060	8450	6780	4893
Macaristan	7308	6025	3929	2600	5560	5302	3520	2003
Hindistan	12237	16518	12092	5619	5329	5422	557	8720
İspanya	6439	9488	8762	8700	8521	2867	5694	5584
Türkiye	51897	54911	13511	32277	26621	61591	29921	23717
Toplam	96408	106507	57253	70889	62301	90579	53765	47328

Kaynak: INCB, 2014; 2018



Şekil 5. Dünya yasal haşhaş yetiştirilen ekim alanları (ha)



Şekil 6. Ülkelere Göre 2017 Yılı Yasal Haşhaş Ekim Alanı Payları

Toprak Mahsulleri Ofisi tarafından 3298 Sayılı Kanun ve Yönetmeliği çerçevesinde yasal ekim alanlarında lisansa tabi, kontrollü ve çizilmemiş haşhaş kapsülü üretimi için, izin belgesi verilmekte ve organize bir şekilde kontrol edilmektedir (TMO, 2018a).

Haşhaş ekimine izin verilen yerlerde haşhaş ekiminin kontrolü için izlenen prosedür sırasıyla;

- Çiftçilerin ekim izni için TMO 'ya müracaat etmesi.

- TMO'nun müracaatları inceleyerek yasal sakıncası bulunmayanlara ekim izni vermesi.
- Haşhaş ekili tarlaların beyanlara uygunluğu TMO kontrol heyetlerince ölçülüp ve kontrol edilmesi.
- Kaçak ekim yapan çiftçilere ve çizilen kapsüllere rastlanması halinde yasal işlem başlatılması.
- Üretilen haşhaş kapsüllerinde kaçığa kaymanın önlenmesi amacıyla TMO ekiplerince haşhaş ekim alanlarında üretim tahmini yapılarak çiftçilerin kapsüllerinin tamamını TMO'ya teslim etmeleri sağlanması.
- Haşhaş kapsülleri hasat olgunluğuna ulaştığında TMO kontrol heyetlerince köy bazında hasat belgesinin verilerek hasadın gerçekleştirilmesi (TMO, 2018a).

Haşhaş kapsülü alım fiyatları;

- Ülkenin ekonomik ve tarımsal durumu,
- Yurt dışı talep miktarı ve fiyatları,
- Yurt içindeki diğer alternatif ürünlerin fiyatları,
- Stok durumu,
- Haşhaş üretimi tarla maliyetleri,
- Fabrikanın tam kapasite çalıştırılması için gerekli olan kapsül üretiminin gerçekleştirilmesi,

vb. kriterler dikkate alınarak, Hazine Müsteşarlığının da görüşü alınarak TMO'larca tespit edilmektedir (TMO, 2018a).

Türkiye'de 2016-2017 tarımsal üretim döneminde geleneksel haşhaş kapsülü üretiminin yanı sıra sözleşmeli üretim modeline geçilmiştir. Haşhaş tarımında sürdürülebilirliği, kârlılığı ve verimliliği sağlamak için TMO tarafından üretilen tohumlukların ektirilmesi amaçlanmıştır (TMO, 2018a). Üreticilerle yapılan sözleşme gereği, sözleşmeli üretimle elde edilen tohumlu haşhaş kapsülleri TMO tarafından ve TMO tarafından belirlenen fiyat düzeyinden satın alınmaktadır. TMO tarafından, 2016-2017 tarımsal üretim döneminde geleneksel haşhaş kapsülü alımlarında teknolojik cihazlar kullanılarak kaliteye dayalı (morfin oranına göre) alım yapılmış ve kaliteli üretime ilave fiyat verilmiştir (TMO, 2018a). (Tablo 3).

Tablo 3. TMO'nun Haşhaş kapsülü alım fiyatları.

Tarım dönemi	Haşhaş kapsülü alım fiyatı (TL/kg)
2008/2009	2,4
2009/2010	2,6
2010/2011	2,8
2011/2012	3,0
2012/2013	3,25
2013/2014	3,65
2014/2015	3,95
2015/2016	4,25
2016/2017	4,25
2017/2018	4,25 /7,0*

Kaynak: TMO, 2018c

*: Sözleşmeli üretim Kapsül+tohum birim fiyatı

Haşhaş kapsülü uyuşturucu madde içerdiği için TMO Genel Müdürlüğü tek ve zorunlu alıcısıdır. Üretilen haşhaş kapsülü, çiftçilerin izin belgelerinde belirtilmiş olan miktarda fazla bile olsa söz konusu yılın en geç eylül ayı sonuna kadar tespit edilmiş bedeli karşılığında TMO'ya teslim edilmek zorundadır. TMO tarafından satın alınan kapsüller ise işlenmek üzere Afyon Alkaloidleri Fabrikasına gönderilmektedir (TMO, 2018a).

Afyon Alkaloidleri Fabrikası (AAF), 1981 yılında deneme üretimine 1986 yılında ise asıl üretime geçmiştir ve 25.000 ton/yıl haşhaş kapsülü işleme kapasitesi ile alanında dünyanın en büyük fabrikası olma özelliğine sahiptir. . Bu fabrikada çizilmemiş haşhaş kapsülü işlenerek tıbbi ve bilimsel amaçlı opiat ve opiat hammaddesi üretilmektedir. TS-EN-ISO 9001:2008 Kalite Yönetim Sistemi belgesine sahiptir (Resim 8).

**Resim 8.** Afyon Alkaloidleri Fabrikası, Afyonkarahisar Türkiye

Afyon Alkaloidleri Fabrikası (AAF)

- Ekstraksiyon ünitesi
- Türevler ünitesi

olmak üzere iki ana üretim bölümünden oluşmaktadır (Şekil 7).

Ekstraksiyon ünitesi ise,

- o Katı-sıvı,
- o Sıvı-sıvı
- o Kristalizasyon

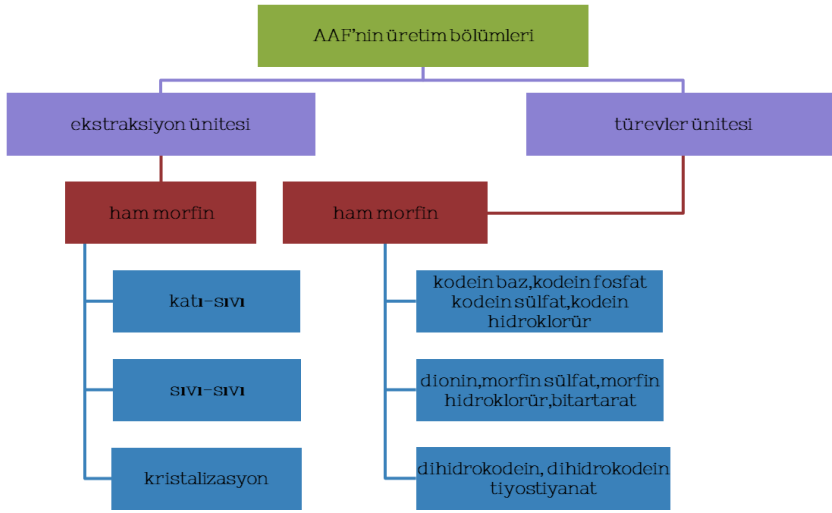
bölümlerinden oluşmaktadır. Çizilmemiş ve tohumu ayıklanmamış haşhaş kapsüllerinden ekstraksiyon yöntemiyle % 80-93 susuz morfin alkaloidi (AMA) içeren ham morfin üretilmektedir. Ham morfindeki AMA yüzdesi, müşterinin isteğine bağlı olarak ayarlanabilmekte ve ortalama 100 ton/ yıl morfin üretilmektedir.

Türevler ünitesinde, ekstraksiyon ünitesinde üretilen ham morfinden yarı sentetik ilaç hammaddeleri (API) üretilmektedir. Üretilen yarı sentetik ürünler Kodein Baz, Kodein Fosfat, Kodein Sülfat, Kodein Hidroklorür, Dionin (Etilmorfin Hidroklorür), Morfin Sülfat, Morfin Hidroklorür, Dihidrokodein Bitartarat ve Dihidrokodein Tiyosiyanatdır. En çok talep edilen Kodein Baz ve Kodein Fosfata ait İlaç Ana Dosyası (DMF) belgesine sahiptir (TMO,2018d).

Türevler ünitesi ekstraksiyon ünitesinde üretilen morfinin %38'ini türevlere çevirebilecek kapasitededir. Ürün çeşidi ve miktarı müşterilerin talebine göre ayarlanabilmektedir. Bütün türevler; EP, BP, USP, INT, PH gibi belli başlı farmakopik standartlara uygun olarak GMP (Good Manufacturing Practice) kurallarına göre üretilmektedir (TMO,2018d).

Haşhaş yetiştiriciliğinin temel amaçlarından biri olan afyon ve afyonun türevlerinin üretimi hem dünya hem Türkiye ekonomisi için önemlidir. Dünya ve Türkiye'deki yasal afyon üretim miktarları (ton) ve Türkiye'nin Dünya üretimindeki payı (%) Tablo 4 ve Şekil 8'de verilmiştir.

Tablo 4 incelendiğinde, Dünya yasal afyon üretiminin yıllar itibarıyla arttığı görülmektedir. Türkiye yasal afyon üretiminde ise artışla beraber dalgalanmalar gözlenmektedir. Aynı şekilde dünya yasal afyon üretiminde Türkiye'nin aldığı pay da dalgalanmalar göstermektedir.

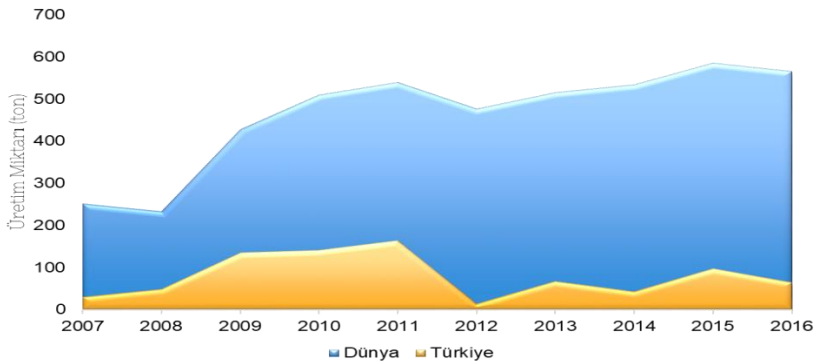


Şekil 7. Afyon Alkaloidleri Fabrikasını üretim bölümleri.

Tablo 4. Türkiye'nin dünyadaki yasal afyon üretim miktarı (ton) ve payı (%)

Yıllar	Dünya (ton)	Türkiye (ton)	Pay (%)
2007	252	30	11,90
2008	233	48	20,60
2009	428	134	31,31
2010	510	140	27,45
2011	541	164	30,31
2012	477	14	2,94
2013	516	67	12,98
2014	534	43	8,05
2015	586	98	16,72
2016	566	65	11,48

Kaynak: INCB, 2011;2013; 2017

**Şekil 8.** Dünya ve Türkiye'deki yasal afyon üretim miktarları (ton)

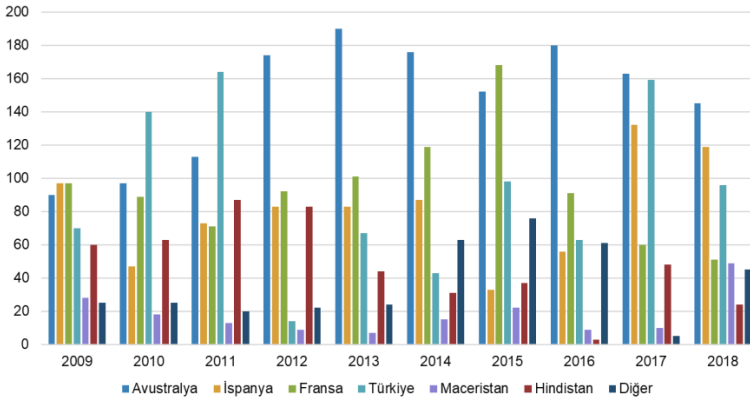
Haşhaş üretiminden elde edilen afyondan elde edilen ve en yaygın kullanılan morfin üretimini dünya genelinde ve ülkeler bazında incelediğimizde (Tablo 5 ve Şekil 9,10) yasal haşhaş üretiminden daha farklı bir tablo karşımıza çıkmaktadır.

Tablo 5. Morfin bakımından zengin ham afyon üreten başlıca ülkelerin üretim miktarları (ton)

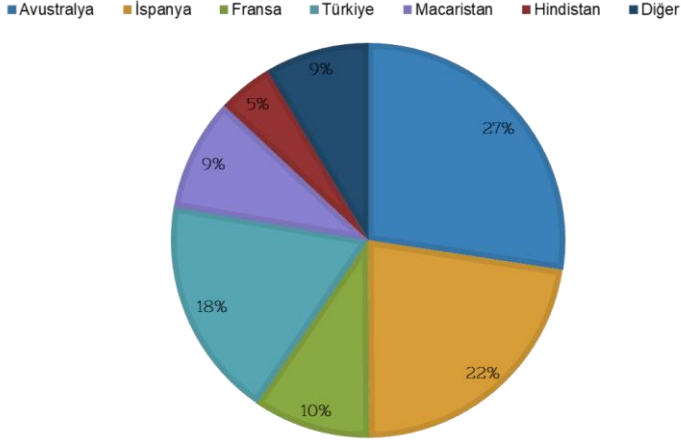
Ülke adı	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Avustralya	90	97	113	174	190	176	152	180	163	145
İspanya	97	47	73	83	83	87	33	56	132	119
Fransa	97	89	71	92	101	119	168	91	60	51
Türkiye	70	140	164	14	67	43	98	63	159	96
Macaristan	28	18	13	9	7	15	22	9	10	49
Hindistan	60	63	87	83	44	31	37	3	48	24
Diğer	25	25	20	22	24	63	76	61	5	45
Toplam	467	479	541	477	516	534	586	436	577	529

INCB, 2018

Türkiye 2017 verilerine göre dünya haşhaş ekim alanları içinde %50 paya sahipken 2018 yılı zengin ham afyon üreten ülkeler arasında % 18 pay almıştır. Yine 2017 verilerine göre Avustralya toplam haşhaş ekim alanları içinde %5 paya sahip iken, 2018 yılı zengin ham afyon üretiminde %27 payla dünya üretiminde birinci sırada yer almaktadır. İspanya 2017 rakamlarına göre haşhaş ekim alanları içinde % 12'ye sahip iken zengin ham afyon üretiminde %22 payla dünya üretiminde ikinci sıradadır. Türkiye ekim alanlarında ilk sırada yer almasına rağmen zengin ham afyon üretiminde bu ülkelerin gerisinde kalmıştır.



Şekil 9. Morfin Bakımından Zengin Ham Afyon Üreten Başlıca Ülkelerin Üretim Miktarları (ton)



Şekil 10. Morfin Bakımından Zengin Ham Afyon Üreten Başlıca Ülkelerin 2018 Yılı Dünya Toplam Üretim İçindeki Dağılımı

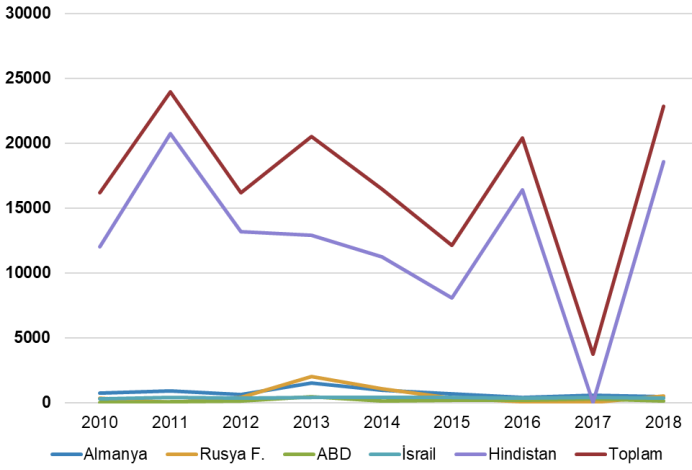
Türkiye'nin yıllar itibarıyla haşhaş tohumu ihracatına baktığımızda (Tablo 6) ihracat miktarında dalgalanmalar görülmektedir (Şekil 11).

Tablo 6. Türkiye'nin Haşhaş Tohumu ihracatı (ton)

Ülke adı	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Almanya	747,8	888,2	649	1526	950	704	384,3	589,3	453,5
Rusya F.	329	20	420	2047	1055	365	72	-	512,5
ABD	39	72,3	132,2	441,4	130	166,4	197,4	308,9	131,3
İsrail	274	384,1	343	429	421,3	435	360,6	405,7	339,8
Hindistan	12002	20750,7	13206	12911	11265	8100	16434	-	18594
Diğer	2836,3	1890,1	1450,4	3367,1	2776,7	2354,7	2981	2469,3	3064,2
Toplam	16228,1	24005,4	16200,6	20721,5	16598	12125,1	20429,3	3773,2	23095,3

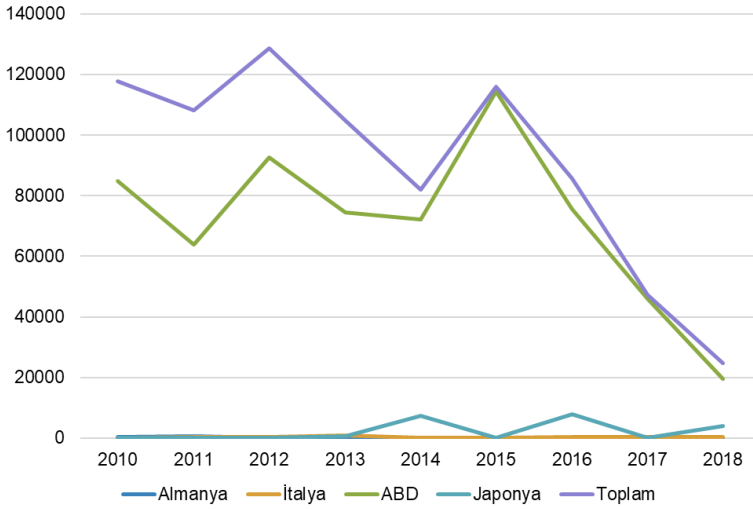
Kaynak: TÜİK, 2018

Türkiye'nin en büyük haşhaş tohumu alıcısı Hindistan'dır. Hindistan 2017 yılında ithalat lisansları kotalarının dağıtımını durdurduğu için Türkiye'nin ihracat rakamları da çok düşmüştür. Türkiye'nin 2018 rakamlarına göre toplam ihracatının yaklaşık % 81'i Hindistan'a yapılmıştır.



Şekil 11. Türkiye'nin Haşhaş Tohumu ihracatı (ton)

Türkiye'nin Haşhaş sapı konsantresi; kodein, morfin, eroin, hidrokodeon vb. ile tuzları ihracatı Şekil 12'de gösterilmiştir.



Şekil 12. Türkiye'nin Haşhaş sapı konsantresi; kodein, morfin, eroin, hidrokodeon vb. ile tuzları ihracatı (kg)

Afyon Alkaloid Fabrika'sında üretilen ürünlerin yaklaşık % 95'i ihraç edilmektedir. İhraç edilecek ürünler gerekli prosedürler tamamlandıktan sonra 15 gün içerisinde hava yolu ile sevk edilmektedir. Sevkiyatlar standart ambalajlarla (1, 5, 10, 20 ve 25 kg'lık plastik kovalarda) ve müşterilerin

talebine göre özel siparişler için özel boyutlu ambalajlarla yapılmaktadır (TMO,2018d).

Ülkemizin tıbbi ve bilimsel amaçlı opiat ihtiyacının tamamı AAF tarafından karşılanmaktadır. Yıllara göre değişmekle birlikte yurt içi ortalama opiat ihtiyacı yaklaşık iki tondur (TMO,2018a).

Türkiye'nin haşhaş sapı konsantresi; kodein, morfin, eroin, hidrokodon vb ile tuzları ihracatında en büyük Pazar ABD' dir (Tablo 7). Yıllar itibarıyla ihracat miktarı düşüş göstermiştir.

Tablo 7. Türkiye'nin haşhaş sapı konsantresi; kodein, morfin, eroin, hidrokodon vb. tuzları ihracatı (kg)

Ülkeler	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Almanya	397	613	134	31	143	122	119	101	122
İtalya	60	301	400	900	200	200	300	300	300
ABD	84882	63914	92510	74578	72062	114295	75747	46048	19471
Japonya	-	-	-	618	7475	-	7969	-	3963
Diğer	32409	43421	35741	28680	2018	1456	1446	796	843
Toplam	117748	108249	128785	104807	81898	116073	85581	47245	24699

Kaynak: TÜİK, 2018

5. Sonuç ve Tartışma

Küresel olarak yasal haşhaş endüstrisi mevzuatı uluslararası alanda sıkı bir şekilde düzenlenmiştir. Dünyada 1961 yılında imzalanan BM Narkotik İlaçları Tek Sözleşmesi'ne göre haşhaş yetiştirilmesi ve afyon üretimi yanında narkotik ürünlerin ithalat ve ihracatının tüm aşamaları dikkatle kontrol edilmekte ve denetlenmektedir. Sözleşmenin üye ülkelerce uygulanması, dünya çapında üretim ihtiyaçlarının tahminlerine dayanarak narkotik bitkilerin yetiştirilmesine yönelik ülkelerin yıllık üretim kotaları Uluslararası Narkotik Kontrol Kurulu (INCB) tarafından denetlenmektedir. Haşhaş Yönetmeliği Yasası (NT), sadece sıkı bir şekilde denetlenen bir lisans rejimi altında haşhaş ve haşhaştan türetilen ürünlerin yasal olarak işlenmesine, depolanmasına ve taşınmasına izin vermektedir. Aksi takdirde bu ürünlerin yetiştirilmesi, üretilmesi, tedarik edilmesi suçtur. Bu şekilde sıkı bir lisanslama çerçevesi sağlayarak kişilerin güvenliği ve güvenliğine yönelik riski azaltmayı amaçlamaktadır (Anonim, 2018b).

Türkiye, 1961 Birleşmiş Milletler Uyuşturucu Sözleşmesi'ni 1967'de onayladığında, afyon kullanımdan ve üretiminden aşamalı olarak vazgeçmek için geçici bir muafiyet başvurusunda bulunmamayı tercih etmiştir. Bunun

yerine, Türkiye'ye Hindistan ile birlikte, devlet tarafından kontrol edilen bir lisans sistemi altında yönetilmesi şartıyla, temel ilaçlarda kullanılmak üzere üretime devam etme hakkı veren “geleneksel afyon üreten ülke” statüsü verilmiştir (Rolles, 2016).

Türkiye’de yeni sistemin uygulanmasının ilk aşamalarında çeşitli sıkıntılar yaşanmıştır. Yasal olarak üretilen afyon yasadışı eroin pazarına yönlendirilmiştir. Türkiye 1972 yılına kadar, ABD’de kullanılan eroinin yaklaşık % 80’ini tedarik etmiş fakat 1972’de tüm afyon üretimine yönelik bir yasak getirilmiştir. Bu yasak, iki yıl sürmüş, o zamana kadar Tarım Bakanlığı tarafından uygun şekilde lisanslamak ve izlemek için gerekli adımlar atılmıştır. Küçük ölçekli 70.000 - 100.000 arasında çiftçinin afyon ekimi yetiştirmek için lisans almasıyla sonuçlanmıştır. Ruhsatlandırma sistemi Türkiye’ye yasal olarak üretilen afyon için alternatif alıcılar sunmuştur. Yasadışı üretimin kalkması ve yasal malzemelerin çeşitliliğini azaltılması, ülke için artık haşhaş ve afyon üretimini büyük bir endişe kaynağı olmaktan çıkarmıştır. Türkiye böyle bir değişime başarıyla girmiştir. Bu, Türkiye’nin yerel yasadışı afyon sorununa pragmatik bir çözüm olmuştur (Rolles, 2016; Murkin, 2016).

Daha önce yasadışı ve yarı-yasal olmayan düzenlemelere tabi tutulmamış sanayinin denetimini sağlamak, geleneksel üreticilerin gelirlerini korumak, değerli ihracat gelirleri yaratmak ve tüm afyonun kaçakları engellemek açısından bu lisanslama sistemi bir başarı olarak değerlendirilmektedir. Türkiye’nin tıbbi kullanım için yasadışı afyon üretiminden yasal afyon üretimine geçişi, doğru bir düzenleyici çerçeveyi sağlamada, kurumsal kapasiteye sahip yerlerde üretici ülke için bir dizi fayda sağlayan düzenli bir geçişin mümkün olduğunu kanıtlayan yararlı bir örnek olarak uluslararası alanda gösterilmektedir (Rolles, 2016).

Türkiye’de, yasal afyon üretimi, büyük ölçekli, yüksek oranda sanayileşmiş afyon üretiminin aksine, her yıl çoğunlukla 13 ilde yaklaşık 100.000 küçük ölçekli işletmede haşhaş ekimi ve çizilmemiş haşhaş kapsülü üretimi yaptırılmaktadır. Türkiye şu anda -başta morfin, diamorfin (eroin) ve kodein olmak üzere- Hindistan, Avustralya, Fransa, İspanya, Macaristan ve İngiltere ile birlikte ilaç pazarının önde gelen haşhaş üreticilerinden biridir (Rolles, 2016; Arslan ve ark., 2008).

ABD Kontrollü Maddeler Yasası’nın İlaç Uygulama Ajansı (DEA)’na göre 80/20 Kuralı olarak da bilinen bu yönetmelik kapsamında, ABD’ye ithal edilen toplam NRM (Narcotic Raw Material) miktarının% 80’inin iki geleneksel tedarikçiden (Hindistan ve Türkiye) ve geri kalan% 20’si geleneksel olmayan beş üreticiden (Avustralya, Fransa, Macaristan, Polonya) temin edilmesi gerekmektedir. Kanadalılar, ABD’nin arkasındaki dünyada reçeteli opioidlerin ikinci en büyük tüketicisidir. Bu nedenle afyon

haşhaşından türetilen aktif farmasötik bileşenler ithal etmektedir (Government of Canada, 2016).

Afyon genellikle yasadışı bir mal olarak algılanmaktadır, ancak aslında küresel üretimin yaklaşık yarısı, bir dizi farmasötik, afyon bazlı ağrı kesicinin lisanslı üretimi tamamen yasalıdır. Yasal tıbbi piyasa için yapılan bu üretim, tıbbi olmayan kullanım için paralel yasadışı piyasaya bağlı hiçbir suç, şiddet ve güvensizlikle ilişkili değildir. Medikalleştirilmiş eroin reçete modelleri, tüketilen ülkelerdeki ihtiyacı karşılamak için genişletilirse, küresel yasadışı pazarın önemli bir kısmı, yasadışı faaliyetten yasal üretime geçerek, suç faaliyetlerinde orantılı bir azalma sağlayacaktır. Opiat bazlı ağrı kesicilerin uygun bir şekilde bulunmadığı birçok gelişmekte olan ülke vardır ve bu nedenle lisans üretimini genişletmek için bir alan bulunmaktadır (Rolles, 2016).

Afyon haşhaş genomu ve morfin üretimi üzerinde çalışan bilim adamları batılı olmayan ülkelerin palyatif bakım (Hastanın acı çekmesinin giderilmesi ve yaşam kalitesinin artırılmasına odaklı bir bakım şekli.) için çok az erişime sahip olduklarına işaret etmektedirler. ABD ve Kanada'da, ihtiyaç duyulandan çok daha fazla ağrı kesici ilaç olmasına rağmen Hindistan'da morfine ihtiyaç duyanların sadece yüzde 4'ünün, Nijerya'da ise sadece yüzde 0,2'sinin erişimi vardır. Düşük ve orta gelirli ülkelerdeki yoksul insanlar arasında ağrının azalmasına ya da palyatif bakım hizmetlerine erişim eksikliği ele alınması gereken küresel bir sağlık ve eşitlik şartı olarak kabul edilmektedir (Gamon, 2018).

'Doğaya derinlemesine bakın ve daha sonra her şeyi daha iyi anlayacaksınız.' Albert Einstein



Resim 8. *Papaver somniferum* L.

6. Kaynaklar

- Anonim, 2018a. Cannabis, Coca, & Poppy: Nature's Addictive Plants. <https://www.deamuseum.org/ccp/opium/history.html>. Erişim tarihi: 27.12.2018.
- Anonim, 2018b. Poppy Regulation Act. Northern Territory Government of Australia, Department of Primary Industry and Resources. <https://dpiir.nt.gov.au/primary-industry/agricultural-developments/agricultural-developments-poppy-regulation-act>. Erişim Tarihi: 27.12.2018.
- Arslan, N., 2013. Haşhaş Türkiye bitkilerinin Simgesi. <https://www.gidahatti.com/hashas-tuerkiye-bitkilerinin-simgesi-28364/>. Erişim tarihi:23.12.2018.
- Arslan, Y., Katar, D., Kayaçetin, F., Subaşı, İ., 2008. Afyon (Opium) Alkaloidleri ve Önemi. Tarla Bitkileri Merkez Arastırma Enstitüsü Dergisi, 17 (1-2)
- Barter, J. 2004. Opium, Drug Education Library, pp. 112, Lucent Books.
- Bulut, H., Gürkan, H., Arslan, N. 2016. Türkiye'de İklim Değişikliğinin Haşhaş Verimine Ve Ekonomisine Etkisi. XII Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 25-27 Mayıs 2016. Isparta.
- Gammon, K. 2018. Unraveling the Genetic Mysteries of the Opium Poppy. <https://www.insidescience.org/news/unraveling-genetic-mysteries-opium-poppy>: Erişim Tarihi: 27.12.2018.
- Government of Canada, 2016. Narcotic Control Regulations (Opium Poppy) — Regulations Amending Controlled Drugs and Substances Act. Canada Gazette, Vol. 150, No. 12.
- INCB, 2011. Narcotic Drugs 2010. Reports published by the International Narcotics Control Board in 2010.
- INCB, 2013. Narcotic Drugs 2012. Reports published by the International Narcotics Control Board in 2012.
- INCB, 2014. Narcotic Drugs 2013. Reports published by the International Narcotics Control Board in 2013.
- INCB, 2018. Narcotic Drugs 2017. Reports published by the International Narcotics Control Board in 2017.
- İşler, N., 2018. Haşhaş Tarımı. www.mku.edu.tr/files/898-595293aa-9378-4c9f-8650-e3066e00eaab.pdf. Erişim tarihi:25.12.2018.
- Kadioğlu, Y., 2007. Uşak'ta Haşhaş Tarımının Coğrafi Özellikleri. Doğu Coğrafya Dergisi Cilt 12 , Sayı 18 , Sayfalar 165 – 186.
- Kahraman, M. 2011. Türkiye'de Haşhaşta Uygulanan Politikalar ve Haşhaşın Türkiye İçin Önemi. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı

- Kamminga, J., 2006. The Political History of Turkey's Opium Licensing System for the Production of Medicines: Lessons for Afghanistan. http://www.jorritkamminga.com/wp-content/uploads/2016/04/A36_JK_Turkey_0.pdf. Erişim tarihi:23.12.2018.
- Marciano, M.A., Panicker, S.X., Liddil, G.D., Lindgren, D. & Sweder, K.S., 2018. Development of a Method to Extract Opium Poppy (*Papaver somniferum* L.) DNA from Heroin. SCIENTIFIC REPORTS 8:2590. DOI:10.1038/s41598-018-20996-9.
- Murkin, G., 2016. Turkey successfully legalised and regulated its opium production. Could Mexico? <https://www.opendemocracy.net/druppolicy/george-murkin/turkey-successfully-legalised-and-regulated-its-opium-production-could-mexico>. Erişim Tarihi: 27.12.2018
- Okumuş, N. 2018. Türk-Amerikan İlişkilerinde Haşhaş Ekimi Krizi (1968-1975) Kriz Yönetimi Açısından Bir İnceleme. Yüksek Lisans Tezi. T.C. Yıldız Teknik Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Atatürk İlkeleri ve İnkılap Tarihi Anabilim Dalı,
- Ögel, K., 2018. Opiyatlar (Eroin, Afyon, Morfin, Kodein Vb.). http://www.uyusturucu.info.tr/eroyn_etki.asp: Erişim Tarihi: 301.12.2018.
- Rolles, S. 2016. Turkey's opium trade: successfully transitioning from illicit production to a legally regulated market. TRANSFORM Getting drugs under control. <https://transformdrugs.org/wp-content/uploads/2018/10/Turkey-briefing.pdf>. Erişim tarih: 27.12.2018.
- T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, 2018. İl Bazında Ürün Sulu-Kuru Raporu.
- Taşlıgil, N. ve Şahin, G. 2018. Tarihsel Süreçte Haşhaş (*Papaver somniferum* L.) ve Afyon. Tarih Okulu Dergisi (TOD), Yıl 11, Sayı XXXIV, ss. 163-196.
- TMO, 2017. Haşhaş Raporu 2016.
- TMO, 2018a.2017 yılı haşhaş sektör raporu. www.tmo.gov.tr/Upload/Document/hashassektorraporu2017.pdf
- TMO,2018b. Haşhaş Tarımı. www.tmo.gov.tr/Upload/Document/hashasstarimi.pdf. Erişim tarihi:25.12.2018.
- TMO, 2018c. Haşhaş Kapsülü Alım Fiyatları <http://www.tmo.gov.tr/Main.aspx?ID=147> Erişim tarihi:25.12.2018.
- TMO,2018d.Haşhaş ve Alkoloid İşleri. <http://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/hashaskatologtr.pdf>. Erişim tarihi:25.12.2018.
- Unlu, A., & Aksu, G., 2018. A contemporary evaluation of Turkish drug-control policy, *Drugs: Education, Prevention and Policy*, 25:2, 138-147, DOI: 10.1080/09687637.2016.1216946

CHAPTER 03



Examining the Perspectives of the Students Who Attending Secondary School against the Environment (Nurcan Özkan)

Examining the Perspectives of the Students Who Attending Secondary School against the Environment

Nurcan Özkan

University of Trakya, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science Education, nurcanozkan@hotmail.com, ORCID: 0000-0001-5045-6186

1. Introduction

Human beings, who have been in one-to-one interaction with nature, soil and all other living things for centuries, have moved away from them over time and have begun to lose their respect for other living things while experiencing the process of self-knowledge. The gradual rise in living standards and the rapid increase in the world population have increased the pressure on natural resources. Feeding, dressing and sheltering the increasing population has accelerated the use of resources and brought serious environmental problems with it. Today, environmental problems have become a threat to the whole world.

It is the responsibility of the people to protect the delicate balance between the environment and people. A person who realizes the environmental problems around him can focus on solving these problems. This awareness has been made official since the middle of the 19th century with national and international protocols, agreements and conventions, and the measures taken have been made permanent. Thus, the elements that threaten nature and human life are tried to be prevented and nature is taken under protection. It is now seen that; the primary way to protect the environment and ecological balance is not only to enact laws and protocols, but it will be possible with an environmental awareness to be gained from an early age. Individuals who have positive attitudes towards the environment, display friendly and beneficial behaviors, even make them a lifestyle, and raise the next generations with this understanding should be raised. This can only be achieved with a conscious environmental education.

The prevalence of environmental education is increasing rapidly in the changing world and it is gradually becoming a more emphasized subject in education and training. However, it is not possible to say that the point reached is sufficient. Environmental problems are caused directly or indirectly by products produced by industries and human behavior. Beginning from a young age, attitudes and values, participation and skills need to be guided in order to protect the environment and prevent its

degradation. The misconceptions identified in the studies conducted in this area reveal that environmental education is not effective at the desired level and emphasize that the lesson should be saved from rote learning (Özkan et al., 2001).

1.1. Environmental Concept and Scope

We can define the environment as the environment in which living and non-living things coexist, affect and are affected by each other. The concept of environment has developed over time and its meaning has expanded. While at first we only talked about the biological and physical environment, it is now possible to talk about the social, economic and technological environment (UNESCO-UNEP, 1978).

When we say environment, biophysical, natural, artificial and sociocultural systems should also come to mind. Humans and other organisms live and interact in these systems. Physical environment; It consists of atmosphere, lithosphere and hydrosphere. The biological environment includes all living organisms. The artificial and sociocultural environment can be defined as the environment that has emerged as a result of human activities (Sinha et al., 1985).

1.2. Human-Environment Interaction and Emerging Environmental Problems

Since their existence, people have been in interaction with nature and have met all their needs from nature, and they have also provided their economic development by using natural resources. The hunter-gatherer and nomadic lifestyle of early humans did not cause serious damage to nature; because people were not in the same region for a long time, nature could renew itself. These people made their living by hunting and gathering; however, their current knowledge and technologies were not enough to change the environment (Tümertekin and Özgüç, 2010). Again, according to Tümertekin and Özgüç (2010), two explosions of change occurred. The first is "environmental transformation" and the other is "technological transformation". With the environmental transformation, people started to deal with agriculture and as a result, the transition to settled life began. Technological transformation, also known as "scientific transformation", started the process leading to the industrial revolution. These processes have begun to bring environmental problems with them.

Environmental problems are all of the factors that cause negativities in the behavior and lifestyle of living things and people (Erten, 2004) (Figure 1).

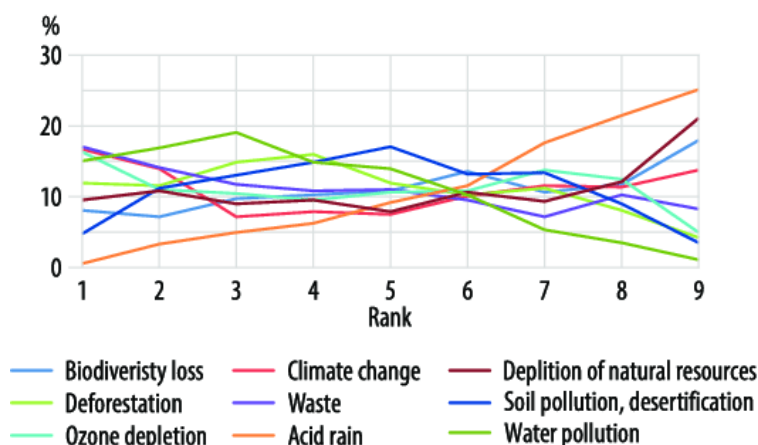


Figure 1: Basic environmental issues

There are many factors that cause environmental problems; but it has been stated that there are 4 main factors that are the basis for all of them. These are population, industrialization, urbanization and tourism. Considering these factors, it can be said that environmental problems are caused by human beings.

1.3. Attitude and Characteristics

The concept of attitude generally refers to the tendency of the individual to react to any phenomenon or object in her environment. In other words, attitude can be defined as the possible behavior that an individual is expected to display in the face of a situation, event or phenomenon. People do not inherit their attitudes, on the contrary, they develop their attitudes throughout their lives, sometimes based on their own experiences, sometimes on other people's reports, and sometimes on the interaction of both. If we examine the characteristics of the attitude;

- It is learned through experience.
- It is not temporary but continues for a certain period of time.
- It ensures a regularity in the relationship between the individual and the object.
- It is not a form of reaction, but rather a tendency to react.
- It can lead to positive or negative behaviors.

The strength of an attitude can be thought of as the sum of the strength of the cognitive, affective, and behavioral elements of the attitude, and the more extreme and powerful an attitude is, the harder it is to change the behavior. An individual who has a positive attitude towards an object will be inclined to behave positively towards this object, to approach it, to show closeness, to

support it, to help it. An individual who has a negative attitude towards an object will show indifference to or distance from this object, criticizing, or even harming it.

1.4. Environmental Attitudes

Attitudes towards the environment have been defined by Erten (2004) as 'All of the positive or negative attitudes and thoughts that people show towards environmentally beneficial behaviors such as fears, anger, restlessness, value judgments and readiness to solve environmental problems.' Most of the environmental problems are caused by the irresponsible behaviors of people shaped by their attitudes (Sarkar, 2011). In other words, it is possible to solve environmental problems only by changing attitudes and behaviors (Sinha et al., 1985). An individual who has a negative attitude towards the environment will remain insensitive to environmental problems and will continue to create problems for the environment (Uzun and Sağlam, 2006). The main factors that determine the environmental attitudes and behaviors of individuals are; age, gender, socioeconomic status, social and living environment, education and culture level, ecological knowledge and environmental awareness.

2. Demographic Variables Affecting Attitudes to the Environment

2.1. National Studies

Navruz (2016) examined the environmental attitudes of students in terms of various variables in her study with 383 secondary school students in the 2014-2015 academic year. As a result of the analysis of the data they obtained from the research, they found that the environmental attitude differed with the gender of the students and the education level of their fathers, but did not differ with the level of their education, the education level of their mothers, their economic status and their place of residence.

It was conducted by Köklünar (2016) with 8th grade students in 2 central district, 3 town and 5 village schools in the 2014-2015 academic year. With the participation of 360 students, the scanning method was applied and the students' attitudes towards the environment were examined. As a result of the analyses, it was revealed that the students' level of attitude towards the environment was low. When the attitude scores of the students studying in the city center, the village and the town were compared, it was determined that the attitude scores of the students studying in the town were significantly higher. No significant difference was found between the gender of the students, the education level of their parents, their mothers' occupation, socioeconomic levels, number of siblings and their attitudes towards the environment. On the contrary, it was observed that the environmental attitude

scores of the children whose fathers were not working were significantly higher than the children whose fathers were a worker or a civil servant.

Değirmenci (2013), in his study examining primary education students' attitudes towards the environment in terms of different variables, found that primary education students' attitudes towards the environment differ in favor of female students when the gender factor is taken into account. It has been revealed that the education level of the mothers of primary education students also affects their attitudes towards the environment. It has been concluded that the environmental attitude scores of primary education students whose mothers are graduates of higher education are higher than those of primary education students whose mothers are primary and high school graduates.

Aydın and Çepni (2012) examined the attitudes of secondary school students towards the environment. In this study, it was concluded that male students' environmental attitude scores were higher than female students' environmental attitude scores. According to the grade level, it was determined that 6th graders had more positive attitudes than 8th graders and 7th graders had more positive attitudes than 8th graders. No difference was found in the attitudes of the students towards the environment according to the education level of the mothers. They determined that the environmental attitudes of the students whose fathers are university graduates are significantly higher than the students whose fathers are secondary school graduates, according to their father's education level.

Arsılyolu (2010), in her master's thesis named "Examination of Primary Education Students' Attitudes Towards Environment According to Multiple Intelligence Theory", aimed to examine the environmental attitudes of secondary school 6th, 7th and 8th grade students depending on the multiple intelligence theory. According to the research, the increase in the development levels of all intelligence areas except the verbal intelligence area has a positive effect on the increase in the attitude towards the environment. At the same time, it was determined that the environmental attitude levels of the students did not change according to the gender, class and socioeconomic level variables of the students.

Gökçe, Kaya, Aktay and Özden (2007) tried to reveal the differentiation between the attitudes of 8th grade students towards the environment in terms of various variables in their research. According to the results of the research, while there was a significant difference between the students' attitudes towards the environment according to their gender and academic achievement scores, no significant difference was found according to the parents' educational status and economic levels. A significant difference was found in favor of female students according to gender, and in favor of

students with high academic achievement level according to academic achievement level.

2.2. International Studies

Strife (2012) conducted a qualitative study to determine the views and thoughts of students aged 10-12 on environmental problems. In the study, questions were asked to determine the students' feelings about environmental problems. Accordingly, when the answers given by the students are examined; it was observed that 82% of the opinions were reported as negative. These students used expressions of unhappiness, fear and anger while talking about environmental problems. The study concluded that many children are ecophobic.

Sarkar (2011) in her study to examine the attitudes of secondary school students towards the environment in Bangladesh observed that the students' attitudes towards the environment were high in general. At the same time, it was determined that the attitudes of female students towards the environment were higher than the attitudes of male students towards the environment. In the study, it was determined that the attitudes of female students living in rural areas towards the environment were higher than the other groups.

Franzen (2003) collected data from 26 different countries in her study to examine and compare people's attitudes towards the natural environment. As a result of the study, it was determined that individuals living in developed countries have higher levels of environmental anxiety than individuals living in underdeveloped countries.

Bonnet and Williams (1998) conducted a study to evaluate the environmental attitude levels of 5th and 6th grade students. In her studies, she determined that the attitudes of the student groups at two different grade levels towards the environment were positive and that the existing deficiencies could be eliminated as a result of education. At the same time, it was understood that the students participating in the research were aware of environmental problems.

In national and international studies, when students' attitudes towards the environment are examined in terms of demographic variables;

- When the attitude scores according to gender are examined;

It has been found that female students have higher environmental attitudes than male students (Gökçe et al., 2007; Değirmenci, 2013). Taycı and Uysal (2012) stated in their study with secondary school students that girls are more environmentally friendly and tend to behave more sensitively and concerned about the environment than boys. In similar studies conducted

abroad, it has been found that female students have more positive attitudes towards the environment than males (Britner, 1999; Esa, 2010).

■ When examined in terms of settlement;

It was concluded that the attitudes of students living in rural areas are higher than those of students living in the city center (Kahyaoğlu and Özgen, 2011; Sarkar, 2011). Zengin and Kunt (2013) stated that this situation may be related to the fact that students in rural areas benefit from forests and are constantly in contact with forests.

■ When examined in terms of parental education;

In some studies, no significant relationship was observed between the educational status of parents and environmental attitudes (Barret, 2007; Baş and Tarsus, 2010), while in others, it was concluded that students with higher education levels of parents had higher attitude scores towards the environment (Maliki et al., 2003; Yaşaroğlu, 2012).

■ When analyzed in terms of socioeconomic level;

It has been determined that there is no difference in the environmental attitude scores of students with low and high socioeconomic levels (Arslanyolu, 2010; Barret, 2007; Köklünar, 2016; Navruz, 2016).

■ Considering the grade level variable;

When the 6th, 7th and 8th grade students were compared, it was seen that the grade level did not affect the attitudes towards the environment (Navruz, 2016; Yaşaroğlu, 2012). As a result of this, it can be said that environmental education given in secondary school is not effective at the targeted level. Since attitudes are affective characteristics, a long-term interaction is required for them to be changed. Therefore, environmental education should cover a longer period of time.

When primary and secondary school students were compared, environmental attitudes showed significant differences according to grade level (Aydın and Çepni, 2012; Olofsson and Öhman, 2006; Ünal, 2011). As the grade levels increase, the attitudes of the students increase accordingly, as they have encountered more environmental education lessons. These studies are an indication of the necessity of academic environmental education.

When the results of the research were evaluated in general, it was determined that the secondary school students were not at a sufficient level in terms of environmental knowledge and attitudes towards the environment. This result was interpreted by the researchers as "environmental education given in primary education gives signs of negativity and inadequacy". Therefore, the first step to correct the deficiencies is the search for an appropriate teaching method for environmental education.

3. Environmental Education

3.1. Definition of Environmental Education

The concept of education has been defined by different thinkers. Ertürk (2013) defines education as “the process of creating a desired change in an individual's behavior through his/her own experience and intentionally”. Environmental education is the process of developing attitudes, value judgments, knowledge and skills for the protection of the environment, displaying environmentally friendly behaviors and seeing the results of these (Erten, 2004).

It is possible to understand the problems related to the environment, to offer solutions to solve these problems, and to bring about changes in people's environmental behaviors, with environmental education. In order for people to live in a healthy and safe environment, necessary knowledge and skills about the environment should be acquired (Özdemir and Yapıcı, 2010). Knowledge, skills and attitudes can be gained through effective environmental education.

3.2. An Effective Environmental Education

Athman and Monroe (2001) an effective environmental education program; He stated that it should be a program that is related to educational goals and daily life, that helps equip students with skills that will enable them to solve problems with individual sensitivity, that brings together and balances multiple perspectives, includes good methods and techniques, and has stakeholders for development and evaluation. The aim of the teacher who wants to give an effective environmental education should be to raise awareness of environmental problems in students, to bring permanent solutions to environmental problems and to enable them to transfer them to their lives, to be a role model for students and to raise individuals who are aware of the environment and can bring solutions to environmental problems with their practices. In order to bring such an environmental awareness to students and to ensure its permanence in students, teachers must first apply to methods and techniques that will attract students' attention and make them interested in the lesson (Seçgin et al., 2010).

Depending on how we define the environment, the methods and techniques that can be used in environmental education in primary education may vary. The environment;

- When we consider nature as a method, nature exhibitions and ways to be more intertwined with nature are chosen.
- 3R [Reduce, Reuse and Recycle] mobilization should be selected when we consider it as the resource to be used.

- When we consider it as a problem to be solved, it can be understood as environmental stories and gardening projects (Sauvé, 1996).

4. Methodological Variables Affecting Attitudes to the Environment

4.1. In-class applications

Chankong, Bowjai, Kotrbantao and Sata (2008), in their study, tried to reveal the relationship between primary education students' various learning methods (inquiry, integrated, collaborative) among students' environmental protective behaviors, attitudes and learning products (Figure 2). 90 students were determined for the research and scales were applied. As a result of the statistical analyzes, a significant relationship was found between the attitudes and behaviors of the students towards the environment and the teaching method. According to the research findings, students who learn with the integrated method have higher environmental protection scores than the students who learn with the inquiry and collaborative method.

A study was conducted by Morgil, Yılmaz and Cingör (2002) on the preparation of an environmental and environmental protection project in science education with primary education sixth grade students. A pre-test about the environment was applied to the 6th grade students, after which the students were asked to work on environmental projects and present them in the classroom. After the project work was completed, a post-test was administered to the students. According to the data obtained, the students became aware of environmental education due to the projects they prepared, and at the same time, they showed that they could do active work in science lessons.

Soner (2006) stated in her research that project-based teaching on environment and environmental protection improves students' attitudes about the environment (Figure 3). Studies in the literature support this result (Leeming et al., 1995).



Figure 2: Leaf collection prepared by students



Figure 3: Environmentally friendly soap project

Bergman (2015), on the other hand, in his study investigating the effects of environmental education projects on students' environmental attitudes, awareness and behaviors, found that there was no significant difference in the environmental attitudes of the experimental group students as a result of the analyzes. When the results of the existing studies on this subject are compared, it is seen that two or three months are not enough to increase the environmental attitude. Therefore, it is predicted that extending environmental education over a long period of time will increase environmental attitudes.

In the research conducted by Nalçacı and Beldağ (2012), the primary education 4th Grade Science and Technology Lesson aimed to reveal the effectiveness of the "Pollution in Our Environment" subject by the creative drama method on the environmental attitudes of the students. As a result of the findings obtained and the evaluation of these findings, it has been seen that the use of creative drama method in Science and Technology lesson has an important place in affecting the environmental attitudes of the students. The data obtained through the analysis of the evaluation forms received from the students supported this result.

Colombo, Danisi, and Valenti (2014) emphasized that creative thinking-based education positively increases students' sustainable environmental attitudes (Figure 4). When the aforementioned studies and the results of this study are evaluated together, it is thought that the activities designed using different methods will be enjoyed by the students and the activities that will encourage them to think will positively increase the sustainable environmental attitudes of the students.



Figure 4: Creative drama application

Akkuzulu (2011) investigated the effect of seventh grade students' keeping reflective science diaries in the environment and human unit of science and technology lesson on achievement and attitude. In the research, a quasi-experimental design with pretest-posttest control group was used. In the study, while the students in the experimental group kept reflective science diaries at the end of each lesson, the students in the control group did not do this. In order to determine the effect of keeping a diary on attitude and achievement, Environmental Attitude Scale, Environmental Preliminary Test, Human and Environmental Unit Achievement Test were used as data

collection tools. According to the results obtained from the research, it was seen that the use of reflective science diaries, one of the reflective teaching activities, in the teaching of the human and environment unit in the science and technology course, positively affected the academic achievements and attitudes and behaviors of the students towards the environment.

Güven (2012) aimed to examine the effects of environmental education based on an interdisciplinary approach on the attitudes and behaviors of 4th grade primary education students towards the environment. The findings showed that the interdisciplinary approach is more effective on students' attitudes and behaviors towards the environment than the traditional approach. Baş Tarsus (2010), on the other hand, concluded in his study that students who receive education based on the theory of multiple intelligences in environmental education achieve much higher attitude scores than students who receive education with traditional methods.

As a result, in-class activities; Enriching it with examples taken from daily life, exemplifying the events that take place in natural environments, and allowing students the freedom to express themselves ensured that the attitude formed and developed towards the environment was positive. Environmental education; It should be given not by traditional methods, but by providing environments where students think and discuss their daily lives and produce solutions.

4.2. Out of School Applications

Ajiboye and Silo (2008) conducted a research on increasing students' attitudes, knowledge and experiences towards the environment through social clubs in schools. In this research, it is assumed that during the normal education period, students do not have enough time to deal with nature and the desired result cannot be achieved in terms of environmental education. In ten schools included in the sample, environmental education was given for six weeks and the students' participation in environmental activities was ensured. Before and after the activities, the data of the students were collected and subjected to statistical analysis, and a significant difference was found between the averages of the students before and after joining the social clubs, in favor of the students who were members of the social clubs.

In the studies of Çiftçi and Cihangir (2012), it was determined that scout students who have more experience with nature are more conscious and more sensitive about the environment than other students. Based on this result, it is seen that active participation of students in environmental education is ensured and their attitudes towards the environment are more positive when they are intertwined with nature (Figure 5).



Figure 5: Activities of the scout group

In their study, Prokop, Tuncer and Kvasnicák (2007) investigated how the field education carried out in an out-of-class learning environment affects the environmental behavior of students. This study was carried out with a total of 143 students, 74 in the experimental group and 69 in the control group, aged between 11 and 12, studying in 1 city and 2 rural schools. The researchers administered a biology knowledge and behavior questionnaire to the students 2 months before the field trip to determine their interest in biology and their views on animals and plants. Experimental group students participated in a one-day field training program that lasted approximately 10 hours. As a result of the field trips organized to the national parks, it was concluded that the students understood the ecology content better and gained a positive attitude towards the natural environment (Tortop and Özek, 2013)

Knapp and Poff (2001) worked with 24 students studying in the fourth grade of primary education in their study. The researchers took the students on a field trip to a region near their school and played different nature games (Figure 6). As a result of the interviews made after this out-of-class trip, it was revealed that the students gained a positive attitude towards the sightseeing area. In addition, according to the results of this study, it has been shown that the games played by the students outside the classroom have an effect on the students' positive attitudes towards the environment.

Topçu and Atabey (2017) showed in their studies that field trips to thermal, wind and hydroelectric power plants are effective in gaining positive attitudes of students on environmental issues (Figure 7).



Figure 6: Students playing nature games



Figure 7: Power plant trip

Kruse and Card (2004) explained that the summer camp program held at the zoo had positive effects on the participating students (Figure 8). 383 students participated in this program, which lasted a few weeks and included an animal farming course. This course is designed as a result of a learning experience that includes animal breeding techniques and relationships with animals. In general, the awareness, behavior and attitude of the students to protect nature have improved. This study is very effective in terms of revealing the positive results of nature protection programs.

Özdemir (2010) tried the agriculture-applied gardening education model with primary school students within the scope of sustainable environmental education. In the research, the researcher, who conducted the entire 12-week education in the open field, emphasized that the environmental awareness of the students changed significantly positively with this education (Figure 9).



Figure 8: Students during the zoo trip



Figure 9: Students' plant cultivation

Ok (2016) conducted a semi-experimental study with 7th grade students, investigating the effects of nature activities on the attitudes and knowledge levels of primary school students towards the environment. Nature Activities

Training developed by the researcher was applied to the experimental group. An increase was observed in the environmental attitude and academic achievement of the experimental group towards the environment, and there was an improvement in the environmental attitudes of the students in the control group. However, no statistically significant difference was observed between the environmental academic achievements of the control group and the experimental group.

Erentay (2013) conducted a thesis study to examine the effectiveness and permanence of out-of-school nature practices on fifth grade students' knowledge, scientific process skills and environmental attitudes. In this study, the subject of 'Human and Environment' within the scope of the Unit of Traveling and Getting to Know the World of Living Beings in the 5th Grade Primary Education was examined with out-of-school teaching practices. As the study group, two branches from the fifth grades of primary education were determined. The data collected in the study conducted with a pretest-posttest quasi-experimental design were analyzed by repeated measures covariance analysis and repeated measures variance analysis. As a result of the research, it was revealed that out-of-school nature education activities created significant differences on knowledge, scientific process skills and attitudes towards the environment.

Özdemir (2010) investigated the effect of environmental education based on nature experience on the perceptions and behaviors of secondary school students towards their environment. Within the framework of 8-week out-of-school observation and on-site inspection activities, findings were obtained from the forms filled by the teacher. It was determined that most of the students who participated in the application showed a positive change in their behaviors in terms of curiosity and following the news and developments about the environment, keeping their environment clean, using resources consciously and economically, participating in environmental protection activities and warning those who act unconsciously. This research is important in terms of ensuring the active participation of students in environmental education and showing that their attitudes towards the environment are more positive when they are intertwined with nature.

Erdoğan (2011) examined the effects of the ecology-based summer nature education program on the environmental knowledge, affective tendencies towards the environment and responsible behavior towards the environment of the primary education students who participated in this program. As a result of the analyzes in the research, it was found that the education given did not have a statistically significant effect on students' environmental knowledge and affective tendencies towards the environment, while it had a statistically significant effect on their environmentally responsible behavior.

Smith-Sebasto and Semrau (2004) conducted a survey for 541 sixth-year students who participated in a 4-day natural resource conservation program. Researchers aimed to find out whether students' behavior towards the environment has changed. The results revealed that at the end of the program, the environmental awareness of the students improved and their sensitivity towards the environment increased.

It has been determined that most of the students who participate in environmental education based on nature experience are curious and follow the news and developments about the environment, and there is a significant positive change in their attitudes towards the environment (Farmer et al., 2007) (Figure 10).



Figure 10: Camping events

As a result, it has been determined that students' emotions can be activated, their beliefs can be changed, and their environmental concepts can be developed with informal learning experiences. By allowing students to spend more time with activities related to environmental education, it can contribute to the positive change of their attitudes towards the environment.

5. Suggestions

It has been observed that the activities applied in environmental education affect students' attitudes towards the environment. Delayed test applications can also be made to examine the permanence effect of these activities.

Academic studies can be conducted on whether students' environmental attitudes turn into behaviors.

“I want to consider man as an inhabitant of Nature or an integral part of it, rather than a member of society.”

Henry David Thoreau

6. References

- Ajiboye, J. O., & Silo, N. (2008). Enhancing Botswana children's environmental knowledge, attitudes and practices through the school civic clubs. *International Journal of Environmental & Science Education*, 3(3): 105-114.
- Akkuzulu, D. (2011). *Sınıf Öğrencilerinin Fen ve Teknoloji Dersi Çevre ve İnsan Ünitesinde Yansıtıcı Fen Günlükleri Tutmasının Başarı ve Tutuma Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Arslanyolu, K. (2010). *İlköğretim Öğrencilerinin Çevreye Karşı Tutumlarının Çoklu Zekâ Kuramına Göre İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi/Sosyal Bilimler Enstitüsü, Erzincan.
- Athman, J. A., & Monroe, M. C. (2001). *Elements of Effective Environmental Education Programs*.
- Aydın, F., & Çepni, O. (2012). İlköğretim ikinci kademe öğrencilerinin çevreye yönelik tutumlarının bazı değişkenler açısından incelenmesi (Karabük İli örneği). *Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Dergisi*, 18: 189-207.
- Barret, M. J. (2007). Homework and fieldwork: investigations into the rhetoric–reality gap in environmental education research and pedagogy. *Environmental Education Research*, 13(2): 209-223.
- Baş Tarsus, M. (2010). *Evaluation of Environmental School Students*. Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Bergman, B. G. (2015). Assessing impacts of locally designed environmental education projects on students' environmental attitudes, awareness, and intention to act. *Environmental Education Research*, DOI: 10.1080/13504622.2014.999225.
- Bonnett, M., & Williams, J. (1998). Environmental education and primary children's attitudes towards nature and the environment. *Cambridge Journal of Education*, 28(2): 159-174.
- Britner, S. L. (1999). *Moral Voices in Environmental Education the Relationship to Gender and Gender Orientation*. American Educational Research Association Annual Meeting, April 19-23. Montreal, Canada.

- Chankong, S. U., Bowjai, P., Kotrbantao, S., & Sata, W. (2008). A study of learning outcomes, attitudes and environmental conservation behavior by using inquiry, collaborative and integrated teaching methods. *Pakistan Journal of Social Sciences*, 5(9): 931-935.
- Colombo, B., Danisi, F., & Valenti, C. (2014). Promoting environmental sustainability attitudes in Primary School children using creative thinking and ICT. *QWERTY - Open and Interdisciplinary Journal of Technology, Culture and Education*, 9(1): 16-31.
- Çiftçi, S., & Cihangir, Ü. (2012). İlköğretim 4. ve 5. sınıf izci öğrencilerin çevreye karşı tutumları. *Değerler Eğitimi Dergisi*, 10(23): 49-64. Retrieved from <http://dergipark.gov.tr/ded/issue/29177/312438>.
- Değirmenci, M. (2013). İlköğretim öğrencilerinin çevreye karşı tutumlarının farklı değişkenler açısından incelenmesi (Kayseri ili örneği). *Middle Eastern & African Journal of Educational Research*, 3: 59-68.
- Erdoğan, M. (2011). Ekoloji temelli yaz doğa eğitimi programının ilköğretim öğrencilerinin çevreye yönelik bilgi, duyuşsal eğilimler ve sorumlu davranışlarına etkisi. *Kuram ve Uygulamada Eğitim Bilimleri*, 11(4): 2223-2237.
- Erentay, N. (2013). *Okul Dışı Doğa Uygulamalarının 5. Sınıf Öğrencilerinin Fene İlişkin Bilgi, Bilimsel Süreç Becerileri ve Çevreye Yönelik Tutumlarına Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi/Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Erten, S. (2004). Çevre eğitimi ve çevre bilinci nedir, çevre eğitimi nasıl olmalıdır. *Çevre ve İnsan Dergisi*, 65(66): 1-13.
- Ertürk, S. (2013). *Eğitimde" Program" Geliştirme*. Edge Akademi.
- Esa, N. (2010). Environmental knowledge, attitude and practices of student teachers. *International Research in Geographical and Environmental Education*, 19(1): 39-50.
- Farmer, J., Knapp, D., & Benton, G. M. (2007). An elementary school environmental education field trip: Long-term effects on ecological and environmental knowledge and attitude development. *The Journal of Environmental Education*, 38(3): 33-42.
- Franzen, A. (2003). Environmental attitudes in international comparison: An analysis of the ISSP surveys 1993 and 2000. *Social Science Quarterly*, 84(2): 297-308.

- Gökçe, N., Kaya, E., Aktay, S., & Özden, M. (2007). İlköğretim öğrencilerinin çevreye yönelik tutumları. *İlköğretim Online*, 6(3): 452-468.
- Güven, E. (2012). Disiplinler Arası Yaklaşımına Dayalı Çevre Eğitiminin İlköğretim 4. Sınıf Öğrencilerinin Çevreye Yönelik Tutumlarına ve Davranışlarına Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi/Eğitim Bilimleri Enstitüsü. Kayseri.
- Kahyaoğlu, M., & Özgen, N. (2011). Kırsal kesimde yaşayan ilköğretim öğrencilerinin çevreye yönelik tutumlarının çeşitli değişkenler açısından değerlendirilmesi ve çevre sorunlarına yönelik görüşleri. *Çukurova Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 3(40): 102-115.
- Knapp, D., & Poff, R. (2001). A qualitative analysis of the immediate and short-term Impact of an environmental interpretive program. *Environmental Education Research*, 7(1): 55-65.
- Köklünar, S. (2016). İlköğretim 8. Sınıf Öğrencilerinin Çevreye Yönelik Tutumlarının İncelenmesi (Tokat Merkez İlçe Örneği). Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi/Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Kruse, C. K., & Card, J. A. (2004). Effects of a conservation education camp program on campers' self-reported knowledge, attitude, and behavior. *Journal of Environmental Education*, 35(4): 33-45.
- Leeming, F. C., Dwyer, W. O., Porter, B. E., & Cobern, M. K. (1993). Outcome research in environmental education, a critical review. *The Journal of Environmental Education*, 24(4): 8-21.
- Maliki, M. H., Abd-El-Khalick, F., & BouJaoude, S. (2003). Lebanese secondary school students' environmental knowledge and attitudes. *Environmental Education Research*, 9(1): 21-33.
- Morgil, İ., Yılmaz, A., & Cingör, N. (2002). *Fen Eğitiminde Çevre ve Çevre Koruma Projesi Hazırlamasına Yönelik Çalışma*. V. Ulusal Fen bilimleri ve Matematik Eğitimi Kongresi Bildiriler Kitabı, 45.
- Nalçacı, A., & Beldağ, A. (2012). İlköğretim 7. ve 8. sınıf öğrencilerinin çevre tutumlarının belirlenmesi (Erzurum örneği). *Eastern Geographical Review*, 17(28): 141-154.
- Navruz, C. (2016). Kırsal Kesimde Ortaokul Öğrencilerinin Çevresel Tutumlarının İncelenmesi (Erzincan-Çayırılı İlçesi Örneği). Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi/Sosyal Bilimleri Enstitüsü, Erzincan.

- Ok, G. (2016). *Doğa Eğitimi Etkinliklerinin İlköğretim Öğrencilerinin Çevreye Yönelik Tutum ve Bilgi Düzeylerine Etkisi*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi/Eğitim Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Olofsson, A., & Öhman, S. (2006). General beliefs and snvironmental concern transatlantic comparisons. *Environment and Behavior*, 38(6): 768-790 Issue published: November 1, 2006 <https://doi.org/10.1177/0013916506287388>
- Özdemir, O. (2010). Doğa Deneyimine dayalı öevre eğitiminin ilköğretim öğrencilerinin çevrelere yönelik algı ve davranışlarına etkisi. *Pamukkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 27: 125-138.
- Özdemir, A., & Yapıcı, E. (2010). Öğretmen adaylarının çevre sorunlarına yönelik farkındalık ve ilgi düzeylerinin karşılaştırılması. *Anadolu Doğa Bilimleri Dergisi*, 1(1): 48-56.
- Özkan, Ö., Tekkaya, C., & Geban, Ö. (2001). *Ekoloji Konularındaki Kavram Yanılgılarının Kavramsal Değişim Metinleri ile Giderilmesi*. Yeni Bin Yılın Başında Fen Bilimleri Eğitimi Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 191-194.
- Prokop, P., Tuncer, G., & Kvasnic'a'k, R. (2007). Short-Term effects of field programme on students' knowledge and attitude toward biology: a Slovak experience. *Journal of Science Education Technology*, 16(3): 247-255. DOI: 10.1007/s10956-007-9044-8.
- Sarkar, M. (2011). Secondary students' environmental attitudes: the case of environmental education in Bangladesh. *International Journal of Academic Research in Business and Social Sciences*, 1: 106-116.
- Sauvé, L. (1996). Environmental education and sustainable development: A further appraisal. *Canadian Journal of Environmental Education*, 1: 7-34.
- Seçgin, F., Yalvaç, G., & Çetin, T. (2010). İlköğretim 8. sınıf öğrencilerinin karikatürler aracılığıyla çevre sorunlarına ilişkin algıları. *In International Conference on New Trends in Education and Their Implications*, 11(13): 391-398.
- Sinha, S., Jangira, N. K. & Das, S. (1985). *Environmental education: module for pre-service training of social science teachers and supervisors for secondary schools*. Paris UNESCO.
- Smith-Sebasto, N. J., & Semrau, H. J. (2004). Evaluation of the environmental education program at the new Jersey School of conservation. *The Journal of Environmental Education*, 36(1): 3–18.

- Soner, Y. (2006). *Proje Tabanlı Öğrenme Modelinin Kimya Eğitimi Öğrencilerinin Çevre Bilgisi ile Çevreye Karşı Tutumlarına olan Etkisinin Değerlendirilmesi*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Strife, S. J. (2012). Children's environmental concerns: Expressing ecophobia. *The Journal of Environmental Education*, 43(1): 37-54.
- Taycı, F., & Uysal, F. (2012). Determination of the level of environmental knowledge, consciousness and environmental attitudes of elementary education students in Corlu, Turkey. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 13(2 A): 1131-1138.
- Topçu, M., & Atabey, N. (2017). The effect of socioscientific issues based field trips on elementary school students' argumentation quality. *Bartın Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 6(1): 68-84. DOI: 10.14686/buefad.263541.
- Tortop, H. S., & Özek, N. (2013). Proje tabanlı öğrenmede anlamlı Alan gezisi; güneş enerjisi ve kullanım alanları konusu. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 44: 300-307.
- Tümertekin, E. & Özgüç, N. (2010). *Beşerî Coğrafya*. Çantay Yayınları, İstanbul.
- UNESCO-UNEP. (1978). Intergovernmental Conference on Environmental Education (USSR) "Final Report". Paris.
- Uzun, N., & Sağlam, N. (2006). Ortaöğretim öğrencileri için çevresel tutum ölçeği geliştirme ve geçerliliği. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 30: 240-250.
- Ünal, S. (2011). *İlköğretim İkinci Kademe Öğrencilerinin Çevre bilgisi ve Çevreyle İlgili tutumlarının İncelenmesi (Dikili İlçesi Örneği)*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Yaşaroğlu, C. (2012). *İlköğretim Birinci Kademe Öğrencilerinin Çevreye Yönelik Tutum ve Davranışlarının Değerlendirilmesi*. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi/Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Zengin, U., & Kunt, H. (2013). Ortaokul öğrencilerinin ağaç ve çevreye yönelik tutumlarının incelenmesi. *Mustafa Kemal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 23(10): 155-165.

CHAPTER 04



Investigation of Acoustic Impedance Depending on Low-Temperature Vacuum Annealing of Rf Sputtered Nano-Structured Ceramic Coatings (Feyza Güzelçimen, Yasemin Karapınar)

Investigation of Acoustic Impedance Depending on Low-Temperature Vacuum Annealing of Rf Sputtered Nano-Structured Ceramic Coatings

Feyza Güzelçimen¹, Yasemin Karapınar²

¹*Physics Department, Faculty of Science, Istanbul University, TR-34134, Istanbul-Turkey, E-mail: feyzag@istanbul.edu.tr*

²*TEBIP Program of the Council of Higher Education (YÖK) of Turkey, Istanbul University, Istanbul, Turkey, E-mail: yasemin.karapnr@gmail.com*

1. Introduction

Until recently, there have been numerous studies on microstructural, morphological, optical and acoustical characteristics of oxide-based structures such as Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , MoO_3 etc. [1-19]. Al_2O_3 based thin films, which are known as extremely hard ceramic coating layers, have many different application areas that it can be seen directly in micro and nano devices due to their remarkable opto-electronic as well as opto-acoustic characteristics.

Al_2O_3 based thin films are used as an alternative to SiO_2 in devices that are very important in microelectronics such as DRAMs and MOSFETs which often contain SiO_2 gates, due to their thermal and chemical stability, remarkable dielectric properties, good adhesion to the surface [1-11]. It is necessary to use alternative materials such as Al_2O_3 , which are particularly suitable for increasing the interface quality in terms of permittivity, barrier height, stability in direct contact with silicon, thermodynamic stability and film morphology [12].

Surface properties of ceramic nano-coatings such as Al_2O_3 are highly dependent on both the deposition system and annealing temperature. Thin films require layer production methods that provide high quality, conformal and homogeneous structures with atomic scale control. Various approaches such as atomic layer deposition (ALD), sol-gel coating, chemical vapor deposition (CVD), pulsed laser deposition, and radio frequency (Rf) magnetron sputtering are well-known and used production of these thin films [19]. One of the physical vapor deposition methods, Rf magnetron sputtering has an remarkably important place due to having low substrate temperature, high growth rate, low cost, and particularly controllable deposition parameters such as Rf power, sputtering pressure, gas flux, target substrate distance [16-18]. In sputtering system, nano coatings and thin films are produced with high-quality by optimization of deposition parameters.

An interface layer that can be formed on glass, which is frequently used as the substrate, directly affects the performance of the opto-electronic and opto-acoustic devices.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is performed to determine the binding energies, elemental composition of surfaces of various nano-structured coating layers.

Scanning acoustic microscopy (SAM) has wide usage area in order to control the quality of semiconductors, anti-reflective coatings etc. [20]. The main application of SAM in semiconductor industry is quantitative detection of the surface defects. SAM as a non-destructive technique can be performed for coatings without any preparation process [21]. SAM is carried out as an assessment technique which allows detection of microhardness changes through acoustic impedances and acoustical visualization of surfaces of semiconductors, composites [21-26] and medical samples [27-33]. The surface imaging success of SAM, represents the potential to monitor the layers' surfaces even with nano-thicknesses.

2. Material and Method

In the first step of production process of Al_2O_3 layer, glass substrate was chemically cleaned. Then, the distance between target and substrate set to 35 mm in the Rf magnetron sputtering system. Al_2O_3 nano-surface coating was deposited onto glass substrate by Al_2O_3 target with a high-purity (99% Plasmaterials Company, USA) by Rf magnetron sputtering method. The deposition was achieved in an atmosphere of 4 Pa Ar gas. The values of deposition parameters as base pressure of chamber is 7×10^{-8} mbar and deposition rate is 0.3 Å/s.

After cleaning process of the vacuum system that is crucial to maintain pumping efficiency, target and substrate were placed in chamber and the value was $>10^{-4}$ Pa. It can be indicated that the value obtained is an appropriate for deposition with a sputter system by glancing at previous and current studies carried out [34-36]. To form the convenient plasma conditions in the system, argon gas is released to the chamber and then, the start of deposition in plasma medium is provided by powering to the target. Since sputtering was performed by only Al_2O_3 target with high-purity in the system at high-vacuum value, it was not expected to occur oxygen gas deposition and contamination.

The thickness of whole ceramic layer was measured around 100 nm by using a Dektak optical profilometry that monitors a two-dimensional surface topography.

The layer was divided into five identical pieces. While the four of the pieces were separately annealed at temperatures of 100, 200, 300 and 400 °C

with rapid thermal heating, the other one was remained as-deposited. In the present chapter, 100 ± 6 nm thick Al_2O_3 layer was deposited on glass substrate at room temperature using an Al_2O_3 ceramic target in sputtering technique. It is widely known that approximately 100 nm thick coating materials use as an ARC and/or interface layer [37-43]. In this study, the thickness of 100 nm was taken herewith as reference value.

The elemental composition of as-deposited coating was characterized with Omicron-XPS device including non-monochromatic Mg K_α excitation source with $h\nu = 1253.6$ eV, 10mA, 10kV. The pressure in the chamber during spectral acquisition was about 10^{-9} mbar. The XPS spectrum were recorded with constant analyzer energy mode at room temperature.

The acoustical analysis of surfaces of coatings was performed by using the acoustic impedance mode of scanning acoustic microscope (AMS-50SI, Honda Electronics, Toyohashi, Japan).

On the surface acoustic evaluation side of the chapter, SAM utilized a focused acoustic-beam to locally estimate acoustic properties of a layer surface and measures the acoustic impedance value of surface of coating by comparing reflected signal from the reference. The acoustic waves reflected from the surface of reference and coating are gathered by a transducer. The reflected signal from the reference is,

$$S_{ref} = \frac{Z_{ref} - Z_{sub}}{Z_{ref} + Z_{sub}} S_0 \quad (1)$$

where S_0 is the signal generated by the transducer, Z_{ref} is the reference's acoustic impedance (1.50 MRayl), Z_{sub} is the acoustic impedance of substrate. The signal reflected by the target is,

$$S_{target} = \frac{Z_{target} - Z_{sub}}{Z_{target} + Z_{sub}} S_0 \quad (2)$$

The acoustic impedance is,

$$Z_{target} = \frac{1 + \frac{S_{target}}{S_0}}{1 - \frac{S_{target}}{S_0}} Z_{sub} \quad (3)$$

3. Results

XPS spectrum was recorded for confirmation of the presence of Al_2O_3 phase. The as-deposited coating consists of three elements: aluminum (Al), oxygen (O), carbon (C) in the spectral range between 200-800 eV. The existing of C 1s peak (adventitious carbon, AdC) is attributed to the contamination on surface based on the air exposure of coatings [44-47].

A comprehensive XPS peak analysis of core-level spectrum obtained from as-deposited Al_2O_3 applying the Shirley-type background [48] as representing in Figure 1. The binding energies of Al 2p, O 1s and C 1s with the bonding assignments as well as the elemental concentrations were given in Table 1.

With the XPS data, it is calculated that the binding energy of C-C/C-H peak ($E_B^{C-C/C-H}$) by means of the following expression (the work function of Al_2O_3 ($\phi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)).

$$E_B^{C-C/C-H} = 289.58 - \phi_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (4)$$

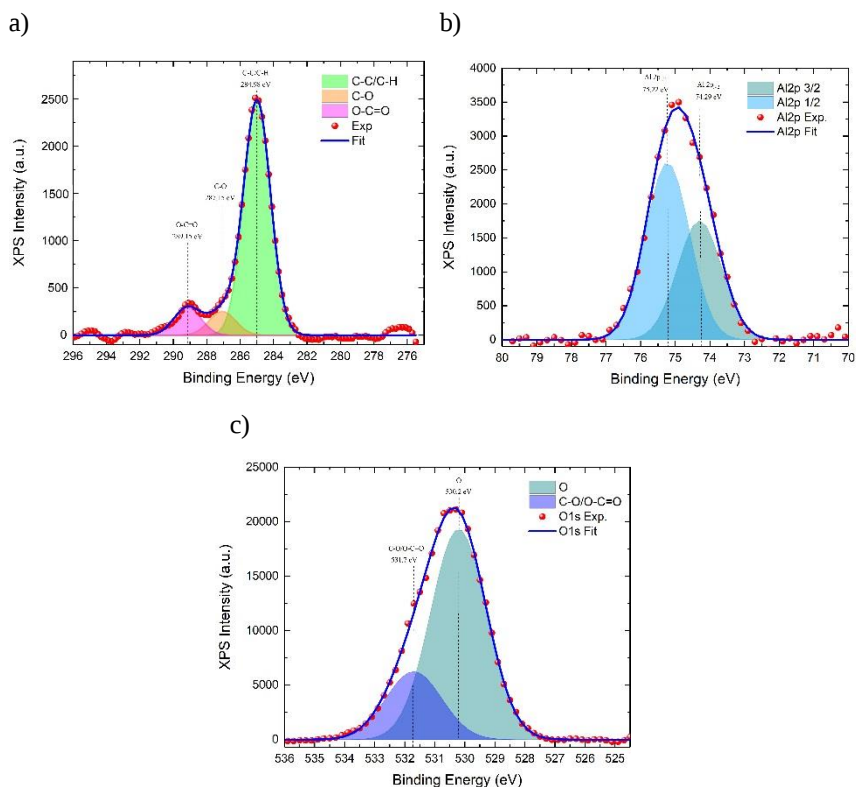


Fig. 1: XPS peaks of core-level spectrum of as-deposited Al_2O_3 coating, employing Shirley type background & Voigt function, a) C 1s, b) Al 2p, c) O 1s

Table 1: The binding energies, atomic concentrations resulted from XPS

	State	Binding Energy (eV)	Atomic Conc. (%)	
Al 2p	Al 2p_{3/2}	74.29	14.82	35.87
	Al 2p_{1/2}	75.22	21.05	
C 1s	C-C/C-H	284.98	8.07	10.18
	C-O	287.15	1.01	
	O-C=O	289.15	1.10	
O 1s	O	530.20	38.59	53.95
	C-O/O-C=O	531.70	15.36	

From the XPS spectrum, stoichiometric ratio of Al₂O₃ surface was approximately observed as Al (~40%) and O (~60%) (see in Table 1). The results of the analysis reported that the atomic ratio of Al/O was close to 2/3 with a homogenously distribution.

SAM in acoustic impedance mode at 80 MHz was applied for estimating the acoustic impedances of Al₂O₃ surfaces by mapping the acoustic distribution with a level resolution of micro-meter. Figure 2 shows the acoustic impedance maps of Al₂O₃ films. The color bar corresponds to acoustic impedance values.

The acoustic impedance values are the weighted values calculated by five different areas of 0.3 mm x 0.3 mm on each surface of coatings deposited with different annealing temperature.

The variations in weighted mean acoustic impedance values were estimated between 4.21 ± 0.01 and 4.32 ± 0.04 MRayl. The standard deviations were calculated to be of >1%. As seen from the surface morphology in Figure 2 and from the results in Table 2, few defects expressing different microhardness were observed on surfaces by different acoustic impedance values with low standard deviation.

The acoustic impedance results (with standard deviation values) of overall coatings were summarized in Table 2.

Table 2: Weighted-mean acoustic impedance values of Al₂O₃ nano layers dependence on annealing temperature

Annealing Temperature (°C)	Acoustic impedance (MRayl)
As-deposited	4.32 ± 0.04
100	4.30 ± 0.04
200	4.25 ± 0.03
300	4.23 ± 0.03
400	4.21 ± 0.01

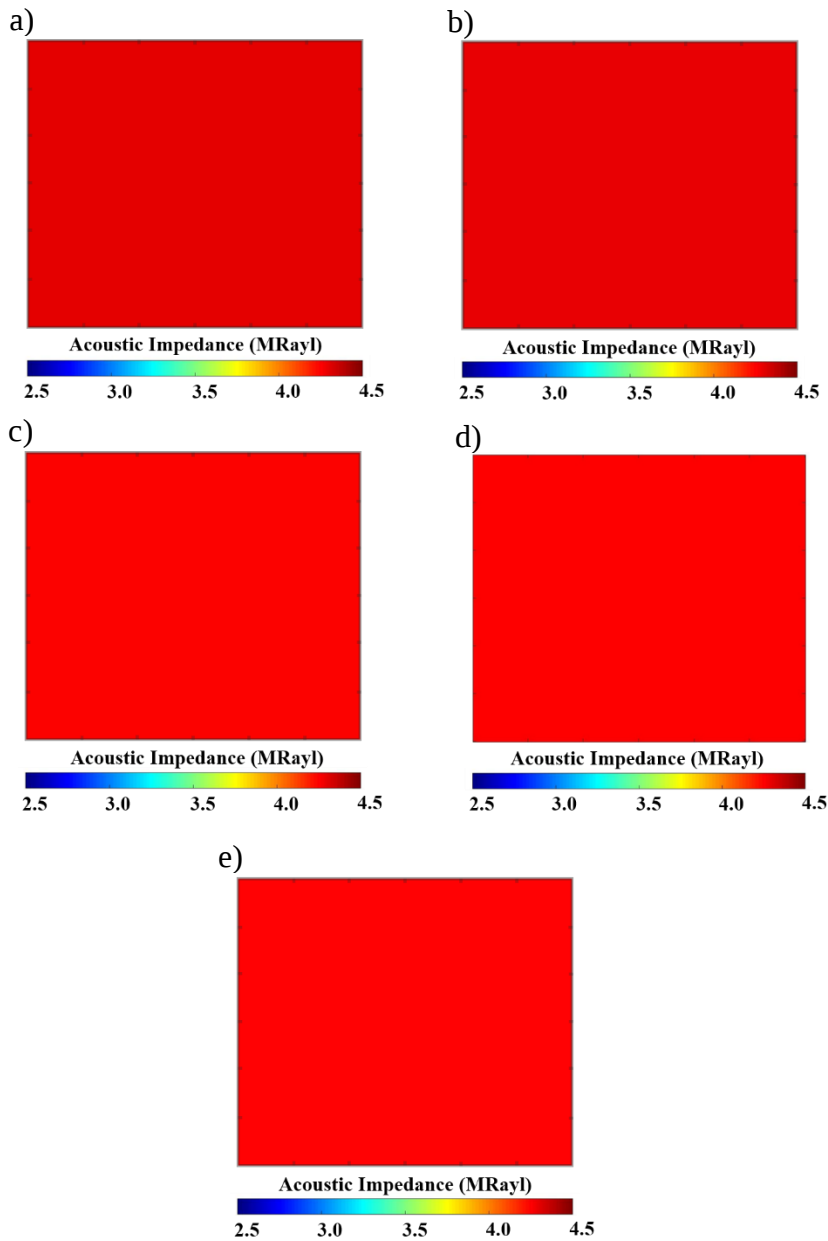


Fig. 2: 2D surface acoustic impedance mappings in the scanning area of 0.3 mm x 0.3 mm of Al_2O_3 nano layers a) as-deposited, b) annealed with 100 °C, c) annealed with 200 °C, d) annealed with 300 °C and e) annealed with 400 °C

4. Concluding Remarks

The present chapter is focused on the acoustical characterization of surfaces of Al_2O_3 nano layers with various low annealing temperature by applying acoustic waves existing from an scanning acoustic-microscope.

Based on the results, it can be clearly mentioned that acoustic impedance values play an important role in examining opto-acoustic properties such as elasticity (or surface hardness) of semiconductor-based materials without mechanical damage to the sample. SAM results indicated that the microhardness of the films decreased with increasing annealing temperature. Besides, it should be noted that the standard deviations of the obtained acoustic impedance values claim that the rate of surface defects in nano Al_2O_3 coatings deposited by the rf sputter method is at a negligible level. Variations in weighted mean acoustic impedance values are known to correspond to variations in elasticity and stiffness, and it can therefore be concluded that the as-deposited Al_2O_3 film surface has significantly higher microhardness.

It is quite likely that SAM will be an evaluation method that contains both appropriate and useful information for scientific studies to be carried out in many other multidisciplinary application areas, in addition to opto-acoustic and opto-electronic applications.

5. References

- [1] L. Zhang, H. C. Jiang, C. Liu, J. W. Dong, P. Chow, J. Phys. D: Appl. Phys., 40, 3707–3713 (2007).
- [2] I. Kars, S. S. Cetin, B. Kinaci, B. Sarıkavak, A. Bengi, H. Altuntaş, M.K. Öztürk, S. Özçelik, Surf. Interface Anal., 42(6-7), 1247 (2010).
- [3] B. Kinaci, T. Asar, Y. Ozen, S. Ozcelik, Optoelectron. Adv. Mat., 5(4), 434 (2011).
- [4] B. Kinaci, T. Asar, S.S. Cetin, Y. Ozen, K. Kızılkaya, J. Optoelectron. Adv. Mater., 14(11-12), 959 (2012).
- [5] E. Marin, A. Lanzutti, L. Guzman, L. Fedrizzi, J. Coat. Technol. Res., 9 (3), 347–355 (2012).
- [6] B. Kinaci, S. Özçelik, J. Electron. Mater. 42(6), 1108 (2013).
- [7] B. Kinaci, N. Akin, I. Kars Durukan, T. Memmedli, S. Özçelik, Superlattices Microstruct., 76, 234 (2014).

- [8] N. Akin, U. Ceren Baskose, B. Kinaci, M. Cakmak, S. Ozcelik, Appl. Phys., A 119(3), 965 (2015).
- [9] M. Farahmandjou, N. Golabiyan, Journal of Ceramic Processing Research, 16 (2), 1-4 (2015).
- [10] Y. Su, C. Xin, Y. Feng, Q. Lin, X. Wang, J. Liang, J. Zheng, Y. Lin, F. Pan, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 28143–28148 (2016).
- [11] N. Akin, B. Kinaci, Y. Ozen, S. Ozcelik, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 28(10), 7376 (2017).
- [12] K. Bi, M. Bi, Y. Hao, W. Luo, Z. Cai, X. Wang, Y. Huang, Nano Energy, 51, 513–523 (2018).
- [13] L. Zeng, R. Liu, L. Han, F. Luo, X. Chen, J. Wang, Q. Qian, Q. Chen, M. Wei, Chem. Eur. J., 24, 4841–4848 (2018).
- [14] C. Fares, F. Ren, E. Lambers, D. C. Hays, B.P. Gila, S.J. Pearton, Journal of Electronic Materials, 48 (3), 1568-1573 (2019).
- [15] T. I. Shaheen, S. S. Salem, S. Zaghloul, Ind. Eng. Chem. Res., 58, 20203–20212 (2019).
- [16] B. Kınacı, Ç. Çetinkaya, E. Çokduygular, H. İ. Efker, N. Akin Sönmez, S. Özçelik, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 31, 8718 (2020).
- [17] E. Çokduygular, Ç. Çetinkaya, Y. Yalçın, B. Kınacı, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 31, 13646 (2020).
- [18] F. Güzelçimen, B. Tanören, Ç. Çetinkaya, M. Dönmez Kaya, H.İ. Efker, Y. Özen, D. Bingöl, M. Sirkeci, B. Kınacı, M.B. Unlu, S. Özçelik, The effect of thickness on surface structure of rf sputtered TiO₂ thin films by XPS, SEM/EDS, AFM and SAM. Vacuum, 182, 109766 (2020).
- [19] M. Polat Gonullu, H. Ates, Superlattices Microstruct., 142, 106529 (2020).
- [20] R. Gr. Maev, Acoustic Microscopy Fundamentals and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
- [21] I. Alig, S. Tadjbach, P. Krüger, H. Oehler, D. Lellinger, Progress in Organic Coatings, 64, 112–119 (2009).
- [22] S. Canumalla, M.G. Oravecz, Nondestructive elastic property characterization of IC encapsulants, Applications of Fracture Mechanics in Electronic Packaging, ASME IMECE Dallas November (1997).

- [23] Y.Y. Yang, Y.S. Jin, S.Y. Luo, *Surface and Coatings Technology*, 91, 95-100 (1997).
- [24] L. Robert, N. Brunet, T. Flaherty, T. Randles, E. Matthaei-Schulz, H. Vettters, D. Rats, J. von Stebut, *Surface and Coatings Technology*, 116–119, 327–334 (1999).
- [25] P. Mario, M. Josef, I. Michael, *Microelectronics Reliability*, 52, 2115–2119 (2012).
- [26] Y. Al-Sayad, A. Doghmane, Z. Hadjoub, *International Journal of Chemical Sciences*, 16(1), 234 (2018).
- [27] R.R. Wang, E. Meyers, J. Lawrence Katz, John Wiley & Sons, Inc., 98, 040508-040516 (1998).
- [28] K. Kobayashi, S. Yoshida, Y. Saijo, N. Hozumi, *Ultrasonics*, 54, 1922–1928 (2014).
- [29] K. Hatori, Y. Saijo, Y. Hagiwara, Y. Naganuma, K. Igari, M. Iikubo, K. Kobayashi, K. Sasaki, *Acoustic diagnosis device for dentistry*, *Interface Oral Health Science* 2016, K. Sasaki et al. (eds.) 181–201 (2016).
- [30] B. Bilen, B. Gokbulut, U. Kafa, E. Heves, M.N. Inci, M.B. Unlu, *Scientific Reports*, 8, 14378 (2018).
- [31] B. Bilen, L.T. Sener, I. Albeniz, M. Sezen, M.B. Unlu, M. Ugurlucan, *Scientific Reports*, 9, 679 (2019).
- [32] F. Bertocci, A. Grandoni, T. Djuric-Rissner, *Sensors*, 19, 4868 (2019).
- [33] I. Demirkan, G. Yaprak, C. Ceylan, E. Algul, C. Ozcakil Tomruk, B. Bilen, M.B. Unlu, *Radiation Oncology*, 15, 38 (2020).
- [34] B. Comert Sertel, N. Akin Sonmez, M. Donmez Kaya, S. Ozcelik, *Ceram. Int.*, 45, 2917–2921 (2019).
- [35] J. Singh, S.A. Khan, J. Shah, R.K. Kotnala, S. Mohapatra, *Applied Surface Science*, 422, 953-961 (2017).
- [36] M. Behúl, M. Vojs, M. Marton, P. Michniak, M. Mikolasek, M. Kurniawan, H. L. Honig, D. V. Zyabkin, M. O. Ramirez, L. Spieß, D. Flock, A. Bund, M. Papula, R. Redhammer, *Vacuum*, 171, 109006 (2020).
- [37] C. J. Brinker, M. S. Harrington, *Solar Energy Materials*, 5, 159–172 (1981).

- [38] B.S. Richards, Sol. Energy Mater. Sol. Cell., 79, 369–390 (2003).
- [39] B. Swatowska, T. Stapinski, K. Drabczyk, P. Panek, Opt. Appl., XLI, 2 (2011).
- [40] H. Kanda, A. Uzum, N. Harano, S. Yoshinaga, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, H. Fukui, T. Harada, S. Ito, Energy Science and Engineering, 4, 269–276 (2016).
- [41] G. Hashmi, M.J. Rashid, Z.H. Mahmood, M. Hoq, Md H. Rahman, Journal of Theoretical and Applied Physics, 12, 327–334 (2018).
- [42] J. Hiller, J. Mendelsohn, M. Rubner, Nat. Mater., 1, 59–63 (2002).
- [43] H. Abdullah, A. Lennie, I. Ahmad, J. Appl. Sci., 9, 1180–1184 (2009).
- [44] B.L. Kuhn, G.C. Pavaglio, S. Silvestri, E.I. Muller, M.S. Enders, M.A. Martins, C.P. Frizzo, New Journal of Chemistry, 43, 1415-1423 (2019).
- [45] G. Greczynski, L. Hultman, Progress in Materials Science, 107, 100591 (2020).
- [46] G. Greczynski, L. Hultman, ChemPhysChem, 18, 1507–1512 (2017).
- [47] G. Greczynski, L. Hultman, Applied Surface Science, 451, 99–103 (2018).
- [48] D.A. Shirley, Phys Rev B, 5, 4709 (1972).

Academic Developments on Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 05



**Katı Atıklarla Kimyasal Stabilizasyonun Zemin Dayanımına
Etkileri (Fatih Yılmaz, Sefa Kocabey, Hakan Alper
Kamiloğlu)**

Katı Atıklarla Kimyasal Stabilizasyonun Zemin Dayanımına Etkileri

Fatih Yılmaz¹, Sefa Kocabey², Hakan Alper Kamiloğlu³

¹Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bayburt
E-mail: fyilmaz@bayburt.edu.tr

²Bayburt Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği ABD, Bayburt
E-mail: kocabeysefa@gmail.com

³Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bayburt
E-mail: hkamiloglu@bayburt.edu.tr

1. Giriş

Zemin iyileştirme kompaksiyon, güçlendirme, drenaj, doğal ve sentetik malzemelerin eklenmesi gibi çeşitli zemin iyileştirme teknikleri ile gerçekleştirilebilir. Zemin stabilizasyonunda, özellikle yüzeysel stabilizasyonun uygun olduğu durumlarda genel olarak kimyasal ve mekanik iyileştirme yöntemleri kullanılır. Mekanik stabilizasyon, zeminlerin hidrolik, fiziksel ve mekanik özelliklerinin yapılan işlemler sonucunda değiştirilmesidir. Zemine farklı doğal ve sentetik malzemelerin eklenmesi veya kimyasal stabilizasyonun son yıllarda kullanımı artmaya başlamıştır. Zemin iyileştirmesinde katkı maddelerinin davranışı, zemin mühendisliğinde uzun yıllardan beri araştırılan bir çalışma alanıdır.

Problemlili zeminlere farklı katkı maddeleri katarak mühendislik özelliklerinin iyileştirilmesi işlemine katkılı stabilizasyon denmektedir. Uçucu kül, çimento, kireç ve bitüm yaygın kullanılan kimyasal stabilizasyon katkılarına örnek olarak verilebilir. Bunun yanı sıra mermer tozundan tavuk tüyüne kadar bir çok katkı maddesiyle stabilizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında, kimyasal stabilizasyon çalışmalarının bir kısmı derlenmiş olup, bu stabilizasyon yönteminin zemin dayanımına etkisi irdelenmiştir.

2. Literatür Araştırması

Yarbaşı, daneli zemine (DZ) %0.5, %1, %2 oranlarında çam ağacı talaşı (ÇAT) ilave etmiştir. Elde ettiği malzemeyi çalışma odası sıcaklığında (+21°C) ve 1, 7 ve 28 günlük kür koşullarına tabi tutmuştur. Kür süreleri sonunda donma-çözülme öncesi ve sonrası mukavemetlerdeki değişimi ve geçirimliliğe etkisini incelenmiştir. 28 günlük kür sonunda donma-çözülme öncesinde ve sonrasında en yüksek mukavemetin DZ+%0.5ÇAT karışımında görüldüğü, daneli zemine ilave edilen çam ağacı talaşı miktarının artışına bağlı olarak geçirimlilik katsayısının $k = 10^{-4}$ 'ten 10^{-6} 'ya kadar azaldığı sonucunu elde etmiştir [1].

Bağrıaçık ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, kum zemine ağırlıkça %2, %4, %6, %8, %10, %12, %14, %16, %18, %20 ve %22 oranlarında boru fabrikalarının atığı olan boru tozu ilave ederek hazırladıkları karışımlara permeabilite deneyleri uygulamışlardır. Kötü derecelenmiş kum zeminin permeabilite değeri 0,17 cm/sn olmasına karşın, artan oranlarda eklenen boru tozu ile birlikte 0,009 cm/sn'ye kadar düştüğü, %16 oranına kadar atık boru tozu ilavesinin kayda değer değişiklikler meydana getirdiğinden optimum sonuç olabileceğini ve kötü derecelenmiş kum zeminlerin atık boru tozu kullanılarak geçirimsizliğinin azaltılmasına bağlı olarak, donma ve çözünme durumlarının da iyileştirilebileceği sonucuna varmışlardır [2].

Kalkan ve Erenson yaptıkları çalışmada, ince taneli atık olan pomza malzemesini %10, %30 ve %50 oranlarında kil numunesiyle karıştırmışlardır. Elde ettikleri numunelere yaptıkları likit limit ve modifiye proktor deneyleri neticesinde, numunelerdeki pomza oranı arttıkça likit limit ve maksimum kuru birim hacim ağırlığın azaldığını, optimum su muhtevasının ise arttığını bulmuşlardır [3].

Keskin ve Laman, kötü derecelenmiş ince ve temiz kum ile boyları 10-25 mm, genişlikleri ise 2-4 mm arasında değişen atık lastik parçalarını belli oranlarda karıştırarak yaptıkları çalışmada karışımın kayma mukavemetinin arttığını ve karışım ağırlığının azaldığını görmüşlerdir. Optimum lastik içeriğinin %10-15 arasında olduğu ve karışımın mekanik özelliklerinin iyileşmesi nedeniyle dolgu problemlerinde hafif dolgu malzemesi olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [4].

Yarbaşı ve Alacalı tarafından yapılan çalışmada güçlendirilmiş iri taneli zeminin (TZ), atık lastik parçalarıyla (AL) donma-çözülme öncesi ve sonrasında oluşan mukavemetlerindeki değişimi incelenmiştir. Donma-çözülme öncesi 1, 7 ve 28 gün kür edilen karışımların serbest basınç mukavemetlerinin arttığı, donma-çözülme sonrasında ise TZ+%1 AL (2.00 mm) karışımının mukavemetinin arttığı tespit edilmiştir [5].

Çitoğlu ve Bayraktar, mermer fabrikalarının atığı mermer tozu ile zemin numunesi olarak kullanılan Meşelik kilinin belirli oranlarda karıştırılması sonucunda, mermer tozunun killerin şişmesini etkilediğini ve zeminin iyileştirilmesinde kullanılabildiğini ifade etmişlerdir [6].

Ural ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yüksek plastisiteli killi (CH) zemine %10 oranında çimento eklenerek elde edilen çimentolu killi zemin karışımına %5, %10 ve %15 oranında rendelenmiş atık PVC parçaları eklenerek hazırlanan numunelere; tek eksenli serbest basınç deneyi yapmışlar ve atık PVC fiberin, çimentolu killi zeminin serbest basınç mukavemeti üzerinde olumlu bir etkisinin olduğunu göstermişlerdir [7].

Umu ve arkadaşları yaptıkları çalışma sonucunda, atık lastik tozunun %5-10 oranında kullanılmasıyla kumun kayma dayanımını ve sönüm oranını arttırdığını, maksimum kayma modülünde iyi sonuçların elde edildiğini ifade etmişlerdir [8].

Türedi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada düşük plastisiteli kil zemine belirli oranlarda çelikhane cürufu katarak yaptıkları deneylerde, karışımın CBR değerlerinde 3 kata varan artışlar olduğunu, çelikhane cürufu katkısı arttıkça, maksimum kuru birim hacim ağırlık değerinin arttığı, optimum su içeriği değerlerinin ise azaldığı ve en iyi verimin %30-%40 oranları arasında çelikhane cürufu katkısı ile elde edildiği sonucuna varmışlardır [9].

Karadağ ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada çelikhane cürufunun yol alttemel ve temel malzemesi olarak kullanılabilirliğini; 4 farklı kesiti sonlu elemanlar yöntemi ve aksisimetrik analiz yaparak araştırmışlar ve çelikhane cürufunun yol tabakalarında doğal agrega yerine kullanılabileceğini, cürufün alttemelde kullanılması durumunda en efektif sonucun oluştuğunu ifade etmişlerdir [10].

Eskişar, kaolin ve bentoniti %70-%30 oranında karıştırılarak elde edilen yüksek plastisiteli kil zemine belirli oranlarda çimento, kireç ve uçucu kül ayrı ayrı ve beraber katmıştır. Kür süresini de dikkate alarak yaptığı çalışmada kireç-uçucu kül katkısının çimentonun yerine kullanılabilecek yüksek mukavemetli ve düşük maliyetli alternatif olduğunu tespit etmiştir. 180 günlük kür sonunda %6 kireç ve %3 uçucu kül katkısının katkısız örneklerle göre çok daha fazla dayanım kazandığı, katkı maddeleriyle iyileştirilmiş zeminin daha gevrek davranış gösterdiği ve göçme anındaki deformasyonların azaldığı, ayrıca kür süresinin deformasyon seviyelerinde azalmaya sebep olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır [11].

Karadoğan ve arkadaşları deniz dibi tarama malzemelerinin yol dolgusu olarak kullanılabilirliğini araştırmış ve Türkiye'yi çevreleyen denizlerin tamamından olacak şekilde alınan 8 farklı deniz dibi tarama malzemelerinin karayolu dolgusu olarak iyileştirmede kullanılabileceği ve bu malzemelerle yapılan dolguların taşıma ve şev stabilitesi yönünden güvenli oldukları sonucuna varmışlardır [12].

Çimen ve arkadaşları, Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma Sistemi'ne göre sınıfı kötü derecelenmiş kum-siltli kum (SP-SM) olan zemin numunesine %2, %6 ve %10 oranlarında 10 ve 40 No'lu elek altı farklı iki grup mermer kırıkları katılarak yaptıkları deneyler sonucunda zeminin kuru birim hacim ağırlığının arttığı gözlemlenmiş, optimum mermer kırıkları oranının %6 olduğu saptanmış ve katkısız zemin numunelerine göre CBR değerlerinin %80'in üzerinde arttığını belirtmişlerdir [13].

Yarbaşı yapmış olduğu çalışmada iyi derecelenmiş kum (SW) zemine %5, %10 ve %15 oranlarında öğütülmüş obsidiyen (volkanik cam) ekleyerek elde ettiği numunelerin 28 günlük kür sonrasında donma-çözülme öncesi ve sonrası dayanımlarını incelemiş, obsidiyen katkı maddesi ile dayanımlarda artışlar olduğunu, %5 obsidiyen miktarının optimum değer olduğunu ve %50'den fazla dayanımı artırdığı sonucuna ulaşmış ve özellikle soğuk bölgelerde stabilizasyonda kullanılabileceğini belirtmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde obsidiyenin boşlukları doldurarak daha kompakt bir yapı oluşturduğu, yol temel ve alttemel tabakalarında kullanılabileceği görülmüştür. [14].

Bilgen ve arkadaşlarının düşük plastisiteli kil (CL) zemine belirli oranlarda kireç ve çelikhane cürufu katarak yaptıkları çalışmada, çelikhane cürufunun tek katkı maddesi olarak kullanıldığı durumlarda düşük plastisiteli killerin plastisitesinde önemli bir değişiklik yapmadığını tespit edilmiştir. Serbest basınç değerinde ve CBR değerinde artışların olduğunu, %5 kireç ve %3.3 çelikhane cürufu katıldığında serbest basınç mukavemetinin 11 kata kadar, CBR değerinin 23 kata kadar arttığı ve birim şekil değiştirme miktarının önemli ölçüde azaldığı, dolayısıyla zeminin geoteknik özelliklerinde iyileşme oluşturduğu gözlemlenmiştir [15].

Bölükbaşı ve Öngü çalışmalarında Hatay'ın İskenderun ilçesinden alınan kil zemin ile Elektrik ark fırın (EAF) cürufu ve olivin mineralini ayrı ayrı belirli oranlarda karıştırıp yaptıkları deneyler sonucunda, killi zeminlerin şişme problemini gidermede %9 ile %20 oranları arasında olivin minerali ile EAF cürufu katılan numunelerin her birinin olumlu sonuçlar verdiğini belirlemişler [16].

Zorluer ve Usta, zemin numunesi olarak meşelik kiline %0, 1, 3, 5, 7 oranlarında ve tane boyutlarının tamamına yakın bir kısmının 0,2 mm'nin altında olan mermer tozu ekleyerek hazırladıkları karışıma uygulanan deneylerin sonuçlarını şişme yüzdesi-mermer tozu katkısı ve şişme miktarı-zaman esaslarına göre yorumlamışlardır. Mermer tozunun killerin şişme potansiyelini etkilediğini, optimum miktarının %5 olduğunu ve zemin iyileştirilmesinde kullanılabilir bir malzeme olduğunu belirtmişlerdir [17].

Bağrıaçık ve Güner, kötü derecelenmiş temiz kum (SP) içerisine ayrı ayrı ve beraber uçucu kül ve içme suyu arıtma tesisi çamuru katılarak oluşturulan karışımların permeabiliteye etkisini araştırmışlar. Yapılan çalışma sonucunda %22 oranında içme suyu arıtma tesisi çamuru katılarak hazırlanan numunelerin 100 kattan fazla, %22 oranında uçucu kül katılarak hazırlanan numunelerin 1600 kattan fazla kum zeminde permeabilite değerlerinde azalma meydana getirdiğini belirlemişlerdir. Her iki atığın beraber kullanıldığı karışımlarda, %10 karışım oranlarına kadar permeabilite

değerlerinde hızlı bir azalma olurken, bu orandan yüksek değerlerde azalma hızlarının daha az olduğu anlaşılmıştır [18].

Ok ve Demir yapım yıkıntı atıkları üzerine yapmış olduğu çalışmada, yapım yıkıntı atıklarının alındığı yapının özellikleri de dikkate alınarak yapılan olan deneyler sonucunda, yapım yıkıntı atıklarının karayolları dolgu malzemesi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [19].

Üstümkol ve Turabi, mermer tozu, uçucu kül, fosfoalçı, cam tozu ve taş tozu kullanarak asfalt beton kaplama karışımlarında filler malzeme olarak endüstriyel atık kullanılabilirliğini araştırmış ve bitümlü sıcak karışımlarda taş tozunun yerine %7 oranında kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Cam tozu atığı dışında diğer bütün atıklarda filler oranı arttıkça boşluk oranı ve stabilite değerinin arttığını tespit etmişlerdir [20].

Yılmaz, yüksek plastisiteli kil zemine ayrı ayrı ve beraber, belirli oranlarda gazbeton, kireç ve uçucu kül ekleyerek yaptığı çalışmasında gaz betonun birincil bağlayıcı olduğu zaman dayanım artmasına rağmen bu artışın çok düşük mertebelerde olduğunu tespit etmiştir. Gazbetonun kireç ile beraber kullanıldığında kireçli karışımlara göre %25 daha fazla dayanıma sahip olduğu, uçucu kül ile kullanımında ise 7 kata kadar daha fazla dayanıma sahip olduğu ve zemin iyileştirme problemlerinde kullanılabilir olduğunu belirlemiştir [21].

Karakılçık ve Türkmen, cam ham madde atığı (şlam) ve çimento ham maddesinin yarı yarıya karışımı sonucu oluşan malzemenin dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Cam ham madde atığı, uçucu kül ve çimento ham maddesinin belirli oranlarda karıştırılması sonucu elde edilen malzemenin baraj seddelerinde ve dolgu malzemesi olarak diğer mühendislik yapılarında değerlendirilebileceği sonucuna varmışlardır [22].

Uysal ve arkadaşları uçucu kül, yüksek fırın cürufu, silis dumanı ve cam tozu ile iyileştirilmiş ince daneli zeminlerin mühendislik özelliklerini incelemişlerdir. Yüksek fırın cürufunun, drenajsız kayma mukavemetinin artmasında ve plastisite indisinin azaltılmasında en etkili malzeme olduğu, ayrıca %20 atık oranından sonra cam tozu ve yüksek fırın cürufunun ve artan silis dumanı oranının lineer rötreyi azalttığı sonucuna varmışlardır [23].

Çiçek, atık liflerin ve cam atıklarından üretilen agregaların geri dönüşümü ile elde edilen malzemelerin yol dolgularının stabilite ve güvenlikleri için katkı sağladığını belirtmiştir [24].

Yılmaz, düşük plastisiteli kil zeminle optimum kireç oranı olarak belirlenen %6 kireç ve %0, %5, %10, %15, %20, %25, %30 oranlarında doğal ve öğütülmüş perlit kullanarak hazırlanan karışımlara 7, 28 ve 84 günlük kür uygulamış ve bir dizi geoteknik deneyler yapmıştır. Deneylerden elde edilen veriler ışığında doğal perlitin kireçle birlikte kullanılmasının

sadece kireç kullanılması durumuna göre, öğütülmüş perlitin kireçle kullanımının doğal perlitin kireçle kullanımına göre daha fazla dayanım elde ettiğini tespit etmiştir. Ayrıca öğütülmüş perlit kullanımının doğal perlit kullanımına göre oransal olarak neredeyse yarı yarıya daha az olduğu ve puzolanik katkı olan perlitin öğütülmesinin diğer bir deyişle inceltilmesinin zeminin dayanım değerlerini direkt olarak etkilediği sonucuna varmıştır [25].

Yılmaz, %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 oranlarında uçucu kül ile düşük plastisiteli kil bir zeminin karıştırılmasıyla elde edilen zemine 7 ve 28 gün kür uygulayarak yaptığı deneyler sonucunda, %25 oranında uçucu kül katkı maddeli numunelerin en fazla dayanıma sahip olduğunu belirtmiştir. Deneylerden elde edilen veriler ışığında yapay bir puzolan olan uçucu kül katkı maddesiyle hazırlanan zeminde belirgin iyileşmelerin olduğu sonucuna varmıştır [26].

Akbaş ve arkadaşları, Karayolları Teknik Şartnamesi'ne uygun dane çapı dağılımında hazırlanan geri dönüştürülmüş beton agregasına permeabilite, proktor, CBR deneylerini yapıp, yol dolgularında kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir [27].

Bilgen, düşük plastisiteli kil (CL) zemine %5, %10 ve %15 oranlarında 40 No'lu elekten geçen geri dönüştürülmüş beton agregaları katarak yapmış olduğu deneyler sonucunda, artan oranlarla birlikte likit limit, plastisite indisi ve optimum su muhtevası değerlerinde azalmalar, birim hacim ağırlığı, serbest basınç dayanımı ve CBR değerlerinde artışlar olduğu böylelikle düşük plastisiteli killerde katkı olarak geri dönüşüm beton agregalarının kullanılmasının kilin mekanik özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varmıştır [28].

Çimen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yüksek plastisiteli kile ağırlıkça %2, %5, %10, %15, %20, %25, %30 ve %35 oranlarında 40 No'lu elekten elenmiş beton atıkları karıştırılıp hazırlanan numunelere yapılan deneyler sonucunda optimum %10-%20 oranında beton atıklarının eklenmesiyle serbest basınç mukavemetinin arttığı ve şişme potansiyelinin azaldığı ve artan oranlarda kilin plastisite indisi ve optimum su içeriğinin azaldığı ve maksimum kuru birim hacim ağırlığının arttığı gözlemlenmiştir [29].

Akan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; yüksek plastisiteli kil bir zemine katkı maddesi olarak ayrı ayrı %5 ve %10 oranlarında 40 No'lu elekten geçen mermer tozu, pomza tozu ve kireç tozu katılarak numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelere donma-çözülme işlemi sonrasında uygulanan serbest basınç deneyi sonuçlarına göre, kireç ve pomza tozunun katkı oranının önemli olduğu, mermer tozunun ise dayanıma olumlu katkısının olmadığı görülmüştür [30].

Vural, şişme potansiyeli yüksek olan kaolen killi zemine deprem yıkıntı atığı ve kireç ekleyip çeşitli deneyler yaparak zemin iyileştirmesinde kullanılabilirliğini araştırmıştır. Ayrı ayrı ve beraber katılan katkı malzemelerine, 1, 7 ve 28 günlük kür sonrası yaptığı deneyler sonucunda en yüksek CBR değerinin %5 kireç, %72 kaolin ve %23 yıkıntı atığı kullanılarak elde edildiğini, diğer deneylerin sonuçları da dikkate alınarak inşaat atıklarının zemin stabilizasyonunda kullanılabileceğini belirtmiştir [31].

Eskişar ve Altun, %70 kaolin-%30 montmorillonit karıştırılarak elde edilen yüksek plastisiteli silt zemin ile asetilen sanayinin atık malzemesi olan kalsiyum karbürden %5,%10 ve %20 oranlarında karıştırılarak elde edilen numunelerle yaptıkları çalışma sonucunda, optimum kalsiyum karbür oranının %10 olduğu, katkısız zeminin iki katı civarında dayanım elde edildiği ve kalsiyum karbürün portland çimentosunun yerine kullanılabilecek bir zemin katkısı olduğu sonucuna varmışlardır [32].

Yılmaz ve arkadaşları yüksek plastisiteli bir zemine %0, 5, 10, 15 ve 20 oranlarında beyaz Bayburt taşı katılarak hazırlanan numunelere yaptıkları deneyler sonucunda; 20 oranında beyaz Bayburt taşı katılan zeminin normal zemin dayanımına göre %45 daha iyi dayanımın sağladığını ve beyaz Bayburt taşının birincil bağlayıcı olarak zemin stabilizasyonunda kullanılabileceğini göstermişlerdir [33].

Kalem ve Vural, kaolen kiline ayrı ayrı ve birlikte değişik oranlarda inşaat yıkıntı atığı, kireç ve uçucu kül katarak hazırladıkları numunelere çeşitli geoteknik deneyleri uygulamış ve böyle zeminlerde kireç ile iyileştirme etkisinin inşaat yıkıntı atıklarıyla sağlanabileceğini belirtmişlerdir [34].

Albayrak ve Turan, yüksek plastisiteli bir kil zemine bor üretiminde ortaya çıkan bor atığı killlerinden ya da diğer adıyla atık kil pestilinden (%10, %30, %50, %70) oranlarında katılarak yaptıkları çalışmada değişik oranlardaki kil pestilinin optimum su muhtevasını ve likit limiti azattığını, serbest basınç dayanımını artırdığını görmüşler ve kil pestillerin yüksek plastisiteli killerin iyileştirmesinde katkı malzemesi olarak kullanılabilir olduğunu ifade etmişlerdir [35].

Bilici ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, düşük plastisiteli kil bir zemine atık katkı maddesi olarak yüksek fırın cürufu ve uçucu külün belirli oranlarda katkı olarak eklenmesi durumunda zeminin dayanım özelliklerinin arttığını tespit etmişlerdir [36].

Özpolat, bentonit kiline farklı oranlarda ayrı ayrı ve birlikte kireç, uçucu kül ve mermer tozu katkı maddeleri katarak karıştırdıktan sonra 1, 7 ve 14 günlük kür uygulamış ve deneyler yapmıştır. Yapılan CBR deneyleri

neticesinde bentonit kiline katılan her katkı maddesinde, zemin mukavemetinin arttığı ve kireç, uçucu kül ve mermer tozunun zemin iyileştirilmesinde kullanılabileceği sonucuna varmıştır [37].

Yılmaz ve Duman, düşük plastisiteli kil bir zemine %5, %10, %15, %20 oranlarında Midyat taşı atığı ilave etmiş, 7 ve 28 günlük kür süresi sonunda yaptıkları deneyler neticesinde, Midyat taşı atıklarının tek başına zemin iyileştirmesinde kullanılması dayanımı çok etkilemediğini ve durabilite yönünden güçlü bir etkisinin olmadığını ancak birincil bağlayıcı olarak kireç katkısıyla (optimum %6 olarak belirlenmiş) beraber kullanımında dayanım değerlerinde yalnız kireç kullanımına göre % 50'ye yakın bir artış gösterdiğini tespit etmişler ve düşük plastisiteli killerin stabilizasyonunda kireçle beraber kullanılmasının uygun olabileceğini belirtmişlerdir [38].

Ordu ve arkadaşlarının kötü derecelenmiş ince ve kötü kum zemine belirli oranlarda 0.0-0.6 mm/0-30 gözenek boyutlarında atık lastik parçacıkları karıştırılarak yaptıkları deneylerde, atık lastik parçacıklarının oranlarının artmasıyla CBR değerlerinde artış olmayıp azalmalar olduğunu görmüşlerdir. Sadece 0.0-0.6 mm/0-30 gözenek boyutlarındaki atık lastik katkısıyla bu tür zeminlerin zemin iyileştirmelerinin pek olumlu sonuçlar vermediğini tespit etmişlerdir [39].

Örnek ve arkadaşları kötü derecelenmiş kum zemine hacimce %0, %5, %10, %20, %25, %50 ve %75 oranlarında lastik katkı ekleyerek CBR deneyleri yapmış ve zemine %20 oranına kadar lastik katkı ilavesiyle taşıma gücünde belirli bir artma meydana geldiğini belirtmişlerdir [40].

Yarbaşı, düşük plastisiteli kırmızı killi zemine 120 No'lu elekten geçmiş mermer tozu ve ayrı ayrı olacak şekilde 1.18 mm, 2.00 mm ve 3.15 mm boyutlarında ve belirli oranlarda atık lastik parçaları birlikte ve ayrı ayrı olarak belirli oranlarda karıştırmıştır. Elde ettiği katkılı zemine 0 (3 saat), 1, 7 ve 28 günlük kür uygulayıp dayanımlarını incelemiştir. Ayrıca donma-çözülme deneyi uygulamıştır. Kırmızı kille mermer tozu karışımında doğal zemine göre daha fazla mukavemet sağladığı, bu karışıma ilave edilen atık lastiğin de zemine elastikiyet kazandırdığı, donma-çözülme sonucunda ise mukavemetin azaldığı sonucuna varmıştır [41].

Göktepe ve arkadaşları, Kutlubey-Yazıcılar yerleşkesinde bulunan yüksek plastisiteli kil zemine %5-%20 oranları arasında uçucu kül katkısı eklemişler ve tüm oranlar için kür süresine (1, 8, 16 ve 32 gün) de paralel olarak daha yüksek serbest basınç dayanımı ve CBR değerleri verdiğini belirtmişlerdir. Uçucu küllerin iyileştirme malzemesi olarak %10'a kadar kullanımı tek eksenli serbest basınç dayanımını artırmakta olup bu orandan sonraki kullanımı zeminlerin mekanik özelliklerindeki iyileşme performansını düşürdüğünden optimum uçucu kül oranının %10 olarak değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymuşlardır [42].

Yılmaz ve arkadaşları, düşük plastisiteli kil bir zemine optimum olarak belirlenen %25 uçucu küle %0, %5, %10, %15, %20 oranlarında Bayburt taşı eklemiş, hazırlanan karışımlar 7 ve 28 gün kür ettikten sonra geoteknik parametrelerini incelemişlerdir. Deneylerden elde edilen sonuca göre karışımların yalnızca uçucu kül içerenlere göre daha yüksek serbest basınç dayanımına sahip olduğu ve her iki bileşenin de atık madde olması dolayısıyla bu malzemelerin zemin stabilizasyonunda kullanımının hem çevreye hem de zemin dayanımına olumlu katkı sağlayacağını tespit etmişlerdir [43].

Yılmaz, düşük plastisiteli kil bir zemine optimum olarak belirlenen %25 uçucu küle %0, %5, %10, %15, %20 oranlarında mermer tozu eklemiş, 7, 28 ve 84 günlük kür süreleri sonunda serbest basınç dayanımlarını incelemiştir ve 28 günlük kür sürelerinin ardından 12 donma-çözülme çevrimi uygulamıştır. Çalışmada, %25 uçucu kül ve %10 mermer tozu katkılı zemin numunesinin katkısız zemine göre 13 kat daha iyi dayanıma sahip olduğu, donma-çözülme çevrimi sonucunda karışımların dayanımlarının azaldığı, karışımların yalnız uçucu kül katkı maddesi içeren numunelere göre daha yüksek dayanım kazandığı ve her iki bileşenin beraber zemin stabilizasyonunda kullanılmasının daha etkin olduğu belirtilmiştir [44].

Alpyürür ve Şenol, kuru ağırlıkça %5, %10, %15, %20 ve %25 oranlarında öğütülmüş gazbeton atıkları ile düşük plastisiteli kil zemin (CL), yüksek plastisiteli olarak bentonit (CH) ve kum zemini (SP) ayrı ayrı karıştırmışlardır. Deneyler sonucunda kil zeminlerin CBR değerlerinin ve serbest basınç mukavemetlerinin, kum zeminin ise kayma mukavemeti açısının arttığını belirlemişlerdir. Yüksek plastisiteli kil zemin ile yapılan karışımın şişme yüzdesi ve basıncında ciddi azalmalar tespit etmişlerdir [45].

Çimen ve Coşan, Eşen barajındaki şantiye sahasından alınan yüksek plastisiteli kile amorf silika ve volkanik tüf ekleyerek oluşturdukları karışıma daha sonra %5 oranında sönmüş kireç ilave etmişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda; volkanik tüf katkılı kilin dayanımı biraz artırdığını, şişme basıncının önce azalıp sonra arttığını, eklenen kireçle birlikte dayanımın daha fazla arttığını ve şişme basıncının daha fazla azaldığını belirlemişler. Amorf silika katkısı dayanımı artırmada aynı orandaki volkanik tüfe göre, volkanik tüf katkısının ise şişme basıncının azalmasında aynı orandaki amorf silikaya göre daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Çalışma sonucunda amorf silika ve volkanik tüf katkı malzemelerinin kil zeminlerin stabilizasyonunda kireç ile karıştırılarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir [46].

3.Sonuç

Literatür araştırmaları verilerinden görülebileceği üzere, doğal kaynaklardan elde edilen ana ürünlerin dışında, elde edilen ve kullanılmayıp depolanan yan ürünler, diğer bir deyişle atık ürünler gerek kullanıldıkları alanda gerekse farklı alanlarda değerlendirilebilirler. Zeminlerin iyileştirilmesinde kullanılabilen çeşitli katı atıkların yapılan deneysel çalışmalar neticesinde zemin dayanım davranışını olumlu yönde etkilediği aşikârdır. Bu atıkların zemin stabilizasyonunda kullanılabilirliği, zemin mühendislik parametrelerinin iyileştirilmesi ve atıkların bertarafı açısından önemli bir yer teşkil etmektedir.

4. Referanslar

- [1] N. Yarbaşı, “Artık Çam Ağacı Talaşı İlave Edilmiş Daneli Zeminlerin Mukavemet Ve Geçirimlilik Özellikleri” *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi* , no. 21 (63), pp. 949–954, Eylül. 2019.
- [2] B. Bağrıaçık, E. D. Güner, A. Beycioğlu, “Atık boru tozunun kum zeminlerin permeabilite değerleri üzerindeki etkileri” *Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* , no. 2 (1), pp. 6–13, Haziran. 2019.
- [3] M. Kalkan, C. Erenson, “Atık elek altı pomza malzemesinin killi zemin ortamlarında mühendislik karakteristikleri bakımından değerlendirilmesi” *Bilimsel Madencilik Dergisi* , no. 59 (3), pp. 193–205, Eylül. 2020.
- [4] S. Keskin, M. Laman, “Atık lastik - kum karışımlarının kayma mukavemetinin laboratuvar deneyleriyle incelenmesi” *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* , no. 27 (2), pp. 27–35, Aralık. 2012.
- [5] N. Yarbaşı, M. Alacalı, “Atık lastik parçalarıyla güçlendirilmiş iri taneli zeminlerin donma-çözülme sonucu mukavemetlerindeki değişimin incelenmesi” *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* , no. 24 (3), pp. 561–565, 2018.
- [6] G. Sağlam Çitioğlu ve ark., “Atık mermer tozu ve inşaat sektöründeki kullanımı ile ilgili çalışmalar” *2nd International Symposium on Innovative Approaches in Scientific Studies*, 2018, no. 3 (2018), pp. 1323–1330.
- [7] N. Ural, Ü. Kut, N. Gülsevinç, “Atık PVC ile zemin iyileştirme” *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi* , no. 7 (3), pp. 1471–1481, 2020.

- [8] S. U. Umu, D. V. Okur, G. Yılmaz, S. Fırat “Dinamik Yükleme Şartlarında Kum/Lastik Karışımlarının Rijitlik Ve Sönüm Özelliklerinin İncelenmesi” *Politeknik dergisi* , no. 17 (1), pp. 13–21, 2014.
- [9] Y. Türedi, M. Örnek, B. B. Bal, A. O. Işık, “Çelikhane cürufu katkısının cbr sonuçlarına etkisinin araştırılması” *Geoteknik Sempozyumu*, Kasım. 2017, no. 7 (2017), pp. 429–436.
- [10] H. Karadağ, S. Fırat, N. S. Işık “Çelikhane cürufunun yol temel ve alttemel malzemesi olarak kullanılması” *Politeknik Dergisi* , no. 23 (3), pp. 799–812, Eylül. 2020.
- [11] T. Eskişar, “Çimento, kireç ve uçucu kül ile iyileştirilen kaolin bentonit karışımı zeminlerin mekanik özellikleri” *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, no. 22 (1), pp. 92–105, Ocak. 2020.
- [12] Ü. Karadoğan, G. Çelkibilek, B. Teymür “Deniz dibi tarama malzemelerinin yol dolgusu olarak kullanımı” *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi* , no. 25 (2), pp. 1059–1070, Ağustos. 2020.
- [13] Ö. Çimen, B. Dereli, F. Ş. Coşan, A. Aydın, H. V. Coşar “Dolguda kullanılabilecek bir zeminin mühendislik özelliklerine mermer kırığı atıklarının etkisi” *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* , no. 30 (1), pp. 48–52, Ocak. 2014.
- [14] N. Yarbaşı “Donma-çözölmeye tabi tutulan farklı oranlarda obsidiyen (volkanik cam) katkı maddesi ile güçlendirilmiş taneli zeminlerin performansı” *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* , no. 25 (6), pp. 764–767, 2019.
- [15] G. Bilgen, A. Kavak, Ö. F. Çapar “Düşük plastisiteli bir kilde katkı olarak çelikhane cürufunun kullanılması ve kireç ile etkileşimi” *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi* , no. 2 (2), pp. 30–38, Aralık. 2012.
- [16] Ö. S. Bölükbaşı, K. T. Öngü “Elektrik ark fırın cürufu ve olivin malzemesinin killi zeminler üzerinde etkisinin araştırılması” 3. *Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi*, 2019, no. 3 (2019), pp. 104–112.
- [17] İ. Zorluer, M. Usta “Zeminlerin atık mermer tozu ile iyileştirilmesi” *TÜRKİYE IV mermer sempozyumu*, no. 4, pp. 305–311, Aralık. 2003.
- [18] B. Bağrıaçık, E. D. Güner, “Endüstriyel atık katkılı kum zeminlerin geçirimsizlik davranışının araştırılması” *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi* , no. 6 (1), pp. 137–145, Ocak. 2020.

- [19] Ö. Çimen, F. Ş. Coşan “Yapım yıkım atıklarının yol temellerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi” *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, no. 7 (1), pp. 224–236, Temmuz. 2018.
- [20] F. N. Üstünkol, A. Turabi “Endüstriyel atıkların karayolu üstyapısında değerlendirilmesi” *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, no. 11 (1), pp. 15–27, Temmuz. 2009.
- [21] A. Kılıçer, *Mühendislik ve mimarlık bilimlerinde güncel araştırmalar*. Iype Cetinje, Montenegro, 2020.
- [22] S. Türkmen, G. Karakılıçık “Endüstriyel ham madde atıklarının dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliği” *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, no. 34 (2), pp. 121–133, Haziran. 2019.
- [23] F. Uysal, V. Yılmaz, H. M. Topçu “Farklı atık malzemeler ile stabilize edilmiş ince daneli zeminin mühendislik özellikleri” *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, no. 35 (1), pp. 19–26, Mart. 2020.
- [24] E. Çiçek “Farklı malzemeler ve geosentetiklerin yol dolgusu güvenliğine ve davranışına etkileri” *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, no. 6 (2), pp. 334–344, Temmuz. 2020.
- [25] F. Yılmaz “Zemin stabilizasyonunda puzolanik katkı inceliğinin dayanıma etkisi” *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, no. 17 (3), pp. 1048–1054, Aralık. 2017.
- [26] F. Yılmaz “Volkanik tüf ve amorf silikanın kilin mühendislik özelliklerine etkisi” *3rd international symposium on. environment and morality*, no. 3, pp. 1175–1181, Kasım. 2016.
- [27] M. Akbaş, A. Y. Dayıoğlu, M. Hatipoğlu, Recep İyisan “Geri dönüştürülmüş beton agregaların geoteknik mühendisliğinde kullanımı” *Zemin Mekaniği ve Geoteknik Mühendisliği 17. Ulusal Kongresi*, Eylül. 2018.
- [28] G. Bilgen “Geri dönüştürülmüş beton agregasının düşük plastisiteli bir kilin mekanik özelliklerine etkisi” *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, no. 10 (3), pp. 1714–1719, Eylül. 2020.
- [29] Ö. Çimen, H. İ. Günaydın, S. N. Keskin “Yüksek plastisiteli kil zeminin mühendislik özelliklerine inşaat atıklarının etkisi” *Yüksek plastisiteli kil zeminin mühendislik özelliklerine inşaat atıklarının etkisi*, no. 23 (3), pp. 250–253, 2017.

- [30] R. Akan, S. N. Keskin, A. Sungur, S. Uzundurukan “İnce daneli zeminlerde katkı maddelerinin ve donma-çözülme çevriminin serbest basınç dayanımına etkisi” *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, no. 5 (3), pp. 473-478, Aralık. 2017.
- [31] İ. Vural “İnşaat yıkıntı atıklarının zemin iyileştirmesinde kullanılabilirliği” *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, no. 7 (1), pp. 01–06, Ocak. 2019.
- [32] T. Eskişar, S. Altun “Kalsiyum karbür ile iyileştirilen bir zeminin mühendislik özellikleri” *7. Geoteknik Sempozyumu*, no. 7, pp. 471–480, Kasım. 2017.
- [33] F. Yılmaz, H. A. Kamiloğlu, E. Şadoğlu “Katı atık yönetimi kapsamında beyaz bayburt taşının zemin stabilizasyonunda kullanılması” *2nd international symposium on. environment and morality*, no. 2, pp. 1218–1224, Ekim. 2014.
- [34] N. Üstümkol, A. Turabi “Kentsel dönüşüm atıkları ile zeminlerin kompaksiyon özelliklerinin iyileştirilmesi” *2nd international sustainable buildings symposium*, no. 2, pp. 767-770, Mayıs. 2015.
- [35] Z. N. Kurt Albayrak, E. Turan “Kestelek bor atık kili katkılı yüksek plastisiteli bir kilin mukavemet özelliklerinin araştırılması” *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, no. 9 (2), pp. 890–899, Haziran. 2019.
- [36] H. Bilici, D. V. Okur, M. Türköz, H. Savaş “Kil zeminin dayanımı üzerinde uçucu kül ve yüksek fırın cürufu katkılarının etkisi ve karşılaştırmalı analizi” *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, no. 9 (2), pp. 910–919, Haziran 2020.
- [37] N. Özpolat “Kireç, uçucu kül ve mermer tozu ile zemin stabilizasyonu” *Sürdürülebilir Mühendislik Uygulamaları ve Teknolojik Gelişmeler Dergisi*, no. 11 (1), pp. 15–27, Haziran. 2020.
- [38] F. Yılmaz, V. Duman “Zemin stabilizasyonunda midyat taşı atıklarının kullanılabilirliği” *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, no. 7 (2), pp. 848–, 2020.
- [39] E. Ordu, P. Biçer, Ş. Ordu, E. G. Abanozoğlu “Kumlu zeminlerin iyileştirilmelerinde atık lastiklerin kullanılması üzerine bir araştırma” *Aksaray University Journal of Science and Engineering*, no. 1 (1), pp. 51–61, Haziran. 2017.
- [40] M. Örnek, M. Enginer, O. Kahraman. A. B. Ersin, Y. Türedi “Lastik atık katkılı zeminlerde CBR değerinin araştırılması” *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, no. 2 (1), pp. 41–44, Haziran. 2019.

- [41] N. Üstümkol, A. Turabi “Endüstriyel atıkların karayolu üstyapısında değerlendirilmesi” *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* , no. 11 (1), pp. 15–27, Temmuz. 2009.
- [20] N. Üstümkol, A. Turabi “Endüstriyel atıkların karayolu üstyapısında değerlendirilmesi” *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* , no. 11 (1), pp. 15–27, Temmuz. 2009.
- [41] N. Yarbaşı “Mermer tozu ve atık lastik ile iyileştirilen düşük plastisiteli killi zeminlerin dayanım özellikleri” *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, no. 4 (2), pp. 162–170 Temmuz. 2018.
- [42] F. Göktepe, E. Totiç, M. Yaşar “Uçucu kül katkısının killi zeminlerin mekanik özelliklerine etkisi” *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi* , no. 10 (2), pp. 769-778, Haziran. 2019.
- [43] F. Yılmaz, M. Taş, D. Fidan “Uçucu kül ve bayburt taşı ile zemin stabilizasyonu” *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* , no. 1 (1), pp. 9–14, Aralık. 2018.
- [44] F. Yılmaz, “Uçucu kül ve mermer tozu katkılarının zeminin stabilizasyonuna ve donma-çözülmesine etkisinin araştırılması” *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi* , no. 8 (1), pp. 56–61, Ocak. 2020.
- [45] M. Alpyürür, A. Şenol “Yüzeysel zemin iyileştirmesinde yeni bir malzeme olarak atık gazbeton kullanımı” *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, no. 9 (2), pp. 168–178, Temmuz. 2018.
- [46] Ö. Çimen, F. Ş. Coşan “Volkanik tuf ve amorf silikanın kilin mühendislik özelliklerine etkisi” *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* , no. 7 (3), pp. 459–466, Eylül. 2019.

CHAPTER 06



Alkali Aktive Edilmiş Geopolimer Harçların Özellikleri
(Fatih Yılmaz, Kutluhan Kurucu, Dilek Akbaş, Hakan Alper
Kamiloğlu)

Alkali Aktive Edilmiş Geopolimer Harçların Özellikleri

Fatih Yılmaz¹, Kutluhan Kurucu², Dilek Akbaş³, Hakan Alper Kamiloğlu⁴

¹Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bayburt
E-mail: fyilmaz@bayburt.edu.tr

²Bayburt Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği ABD, Bayburt
E-mail: kutluhan_kurucu@hotmail.com

³ Bayburt Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği ABD,
Bayburt, E-mail: daakbas_97@hotmail.com

⁴Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bayburt
E-mail: hkamiloglu@bayburt.edu.tr

1. Giriş

Beton üretiminde kullanılan Portland çimentosundan kaynaklanan CO₂ salınımı çevreyi olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle Portland çimentosunun yerine kullanılabilecek alternatif bağlayıcılar araştırılmaktadır. Son yıllarda alkali çözeltide aktive edilerek beton üretimi yapılmaktadır. Geopolimer betonlar, endüstriyel atıklardan elde edilen bağlayıcıların alkali aktivatörler ile aktive edilmesi ile temin edilmektedir. Alkali aktivasyonlu betonların üretiminde, bağlayıcıların endüstriyel atıklardan elde edilmesinden dolayı maliyeti düşük olmaktadır. Aynı zamanda beton üretiminde çimento kullanılmaması ile çevreye verilen zarar azalmaktadır. Bu çalışmada betonda dayanım ve durabiliteyi arttırmak için çimento yerine yüksek fırın cürufu, ferrokrom cürufu, uçucu kül bağlayıcılarının ve alkali aktivatör olarak sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum meta silikat (Na₂SiO₃), sodyum silikat (Na₂SiO₂) çözeltileri kullanılarak yapılan araştırmalar incelenmiştir. Sonuç olarak, geopolimer betonların maliyetinin düşük olduğu ve elde edilmesi için kullanılan bağlayıcı ve alkali aktivatörlerin betonun mekanik özelliklerine avantaj sağladığı belirlenmiştir.

Her geçen gün artan ihtiyaçlardan yapıların inşası da artış göstermektedir. Bu gelişmeyle beraber malzeme ve yüksek miktarda enerji ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Tüketilen enerji, atıkların oluşmasına ve çevresel problemlere yol açmaktadır. Oluşan atıkların yeniden kullanılabilecek kompozit malzemeye dönüşümü ile ilgili araştırmalar yürütülmeye devam etmektedir [1].

Atmosferde oluşan sıcaklık artışı insanlardan, CO₂ salınımindan ve sera gazlarından kaynaklanmaktadır. Doğanın korunması için, oluşan CO₂ salınımını azaltmak oldukça önemlidir. Portland çimentosu CO₂ salınımı fazla olan ve geniş bir kullanım alanına sahip bir malzemedir. CO₂ gazı çevreye oldukça zarar verdiği için beton üretiminde Portland çimentosu yerine alternatif malzemelerin kullanılabilirliği, sürekli araştırılan bir konu

haline gelmiştir. Artan nüfusla beraber beton kullanımı da artış göstermektedir. Fakat beton imalatında kullanılan Portland çimentosu CO_2 salınımindan dolayı çevrenin kirlenmesine neden olmaktadır. Bunun için daha az CO_2 salınımı yapan atık malzemelerle üretilen geopolimer betonun kullanılması tercih edilmelidir [2].

Alüminosilikat olan yüksek fırın cürufu, uçucu kül, metakaolin gibi malzemelerin sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) aktivatörleri ile oluşturulmuş bağlayıcılara geopolimer denilmektedir. Geopolimerler çevre dostu, sürdürülebilir, performansı iyi ve ekonomik bağlayıcılardır. Bu nedenle geopolimerler, Portland çimentosu yerine kullanılabilir alternatif bağlayıcılardır [2]. Geopolimerler, beton üretimi için alternatif olarak kullanılabilen, alkali silikat ve alkali hidroksit çözeltileri ile alüminyum ve silis içeriği fazla olan metakaolin, uçucu kül ve yüksek fırın cürufu gibi endüstriyel katı atıkların reaksiyonu ile sentezlenen amorf veya yarı kristal yapıda olan bağlayıcılardır [3]. Bu bağlayıcılar, endüstriyel atıkların yeniden kullanılabilmesi ile sürdürülebilirlik ve karbon ayak izinin azaltılması için kullanılmaktadır. Elektrik santrallerinden kömürün yan ürünü olarak fazla miktarda elde edilen uçucu külün geopolimer üretiminde kullanılması yenilik ve avantaj sağlamaktadır. Granüle yüksek fırın cürufu da geopolimer üretiminde kullanılabilen, CO_2 salınıminin azalmasını sağlayan ve dünya genelinde fazla miktarda bulunan bir endüstri atığıdır [4].

Geopolimer betonlar depolama alanları kısıtlı, puzolanik özelliği olan endüstriyel atıkların beton üretiminde kullanılması ile çevreci beton olarak ifade edilirler. Endüstriyel atıkların beton üretiminde çimento yerine kullanılması betonu fiziksel ve mekanik olarak olumlu etkilemektedir. Geopolimer beton içerisinde birçok endüstriyel atıkların, doğal puzolanların ve ısıtılmış işlem görmüş malzemelerin bulunması geniş bir çalışma alanına olanak sağlamaktadır. Geopolimerler, serbest silis ve alümin içeren malzemelerin potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, sodyum silikat gibi alkalilerle aktivasyon gerçekleştirmesi ile oluşan bağlayıcı malzemelerdir. Bu bağlayıcılar zemin stabilizasyonu, beton yol kaplamaları, nükleer atıkların depolanması, nükleer santrallerde, beton yapıların güçlendirilmesi, yangına karşı dayanıklı ürün imalatı, yapı elemanları, tarihi eserlerin restorasyonu, uçak endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [5].

Geopolimer malzemelerin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

Geopolimer malzemeler doğal puzolanlardan ve fabrika atıklarından elde edildiği için hammadde kaynağı elde etmek oldukça kolaydır. Geopolimerler, Portland çimentosunun harcadığı enerjinin $3/5$ 'i kadar enerji tüketir ve daha az CO_2 salınımı yapar. Geopolimer betonlarda kısa zamanda istenilen dayanım sağlayabilir. Portland çimentolu betona göre daha az çatlar. Geopolimer betonlar doğru malzemelerin kullanılmasıyla erken dayanım

sağlarlar. Dayanımını kaybetmeden iyi performans gösterebilirler. Geopolimerler yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı yapıya sahiptirler [2].

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde genellikle aktivatör olarak kullanılan alkallerin, Sodyum hidroksit (NaOH), Sodyum karbonat (Na_2CO_3), Sodyum meta silikat (Na_2SiO_3), Sodyum silikat diğer adıyla cam suyu (Na_2SiO_2) olduğu gözlemlenmiştir.

Sodyum hidroksit, beyaz renktedir ve suda ısı yayarak çözünür. Çözündüklerinde kaygan bir çözelti oluşturur. Nem tutucu özellikleri sayesinde asitli gazları yakalamak için kullanılırlar. Ucuz, kolay ve istenilen miktarda temin edilebildiğinden avantajlı bir maddedir. Sodyum hidroksitin kimyasal özellikleri Tablo 1.'de verilmiştir. Sodyum karbonat, kolay ve istenebilen miktarda rahatça bulunabilirler, ucuzdurlar. Ülkemizde yıkama sodası olarak bilinirler. Sodyum karbonatlar bazı kayalarda ve bazı deniz bitkilerinde mineral olarak bulunurlar. Sodyum karbonatın kimyasal özellikleri Tablo 2.'de verilmiştir. Sodyum meta silikat, silmaco silikatlarından elde edilmiştir. Sodyum meta silikat kimyasal özellikleri Tablo 3.'te sunulmuştur. Sodyum silikat, suda çözünen bir cam türü olduğundan su camı denilmektedir. Yüksek erime noktalarına sahiptir. Seramik olmak üzere birçok sektörde kullanılmaktadır. Sodyum silikatın kimyasal özellikleri Tablo 4.'te verilmiştir [6].

Tablo 1: Sodyum hidroksitin kimyasal kompozisyonu

Oksit	Asidimetrik	Na_2CO_3	Cl	SO_4	Pb	Al	Fe
%	≥ 97	≤ 1	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,002$	$\leq 0,002$	$\leq 0,002$

Tablo 2: Sodyum karbonatın kimyasal kompozisyonu

Oksit	Asidimetrik	Cl	PO_4	SiO_2	SO_4	N
%	$\geq 99,9$	$\leq 0,002$	$\leq 0,001$	$\leq 0,002$	$\leq 0,005$	$\leq 0,001$
Oksit	Pb	Al	Ca	Fe	K	Mg
%	$\leq 0,0005$	$\leq 0,001$	$\leq 0,005$	$\leq 0,0005$	$\leq 0,01$	$\leq 0,0005$

Tablo 3: Sodyum meta silikatın kimyasal kompozisyonu

Özellik	Molar Oranı	Ağırlık Oranı	SiO_2	Na_2O
Değerler	0,94	0,91	44,94	49,38
Sınır	0,91-1,01	0,88-0,98	44,30-46,30	47,90-49,90

Tablo 4: Sodyum silikatın kimyasal kompozisyonu

Test	Standart	Sonuç
Görünüş	Berrak, viskoz likit	Berrak
Borne Derecesi (20° C)	min. 40	40.68
Yoğunluk (g/cm ³) (20° C)	min. 1.382	1.390
Na ₂ O (%)	11.0 - 12,0	11.62
SiO ₂ (%)	22.0 - 24,0	23.06
Modül	2 ± 0,2	1.98
Katı madde miktarı (%)	Min. 33.60	34.68
Fe miktarı (ppm)	Max. 80.00	30.00

Alkalilerle aktive edilmiş bağlayıcılar, atık malzeme olan uçucu kül ve yüksek fırın cürufu gibi malzemelerin aktive edilmesiyle üretilmektedir. Alkali aktivasyonla üretilen bağlayıcıların kullanımı, yüksek performans, düşük enerji gideri ve çevrenin daha az kirlenmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca atık malzeme kullanımı, depolamayı azaltmaktadır. Bu bağlayıcılar, normal Portland çimentosu ve betonlarına göre yüksek ve erken dayanım, düşük hidratasyon ve donma-çözülme etkilerine karşı daha avantajlıdır. Saydığımız olumlu özellikler, uygun aktivatör çözeltisinin kullanımına ve seçilen aktivatörün uygunluğuna bağlıdır. Uygun değil ise hızlı priz, yüksek büzülme değeri ve çiçeklenme gibi sorunlarla karşılaşılabilir [7].

2.Literatür Araştırması

Sarıdemir, yapmış olduğu çalışmada elde ettiği sodyum karbonatla aktive edilmiş diatomitli harç numuneler ile basınç ve eğilme dayanımlarındaki değişimi gözlemlemiştir. Çalışmada, sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve kırılmış kalker miktarlarını sabit tutarak %0, %25, %50, %75 ve %100 oranlarında öğütülmüş diatomit içeren numuneler hazırlamıştır. Bununla birlikte aynı karışım oranlarına sahip, çimento yerine %4 titanyum oksit içeren numuneler de hazırlamıştır. Elde edilen numuneleri ıslak ve kuru kür şartlarında bekleterek deney yapmıştır. Öğütülmüş diatomit ve titanyum oksit içeren numunelerin sonuçları ile kontrol numunelerinin sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, (Na₂CO₃) ile aktive edilmiş diatomitli harçlar ve (TiO₂) içeren harçların basınç ve eğilme dayanım değerleri kontrol numunelerine göre daha düşük değerler aldığını gözlemlenmiştir. Islak kür koşulları altında bekletilen Na₂CO₃ ile aktive edilmiş diatomitli harçlar ve TiO₂ içeren harçların basınç ve eğilme dayanımları kuru kür koşulları altında bekletilen numunelerden daha düşük değerler aldığını belirlenmiştir [8].

Topçu ve Canbaz, sodyum silikat, sodyum hidroksit ve sodyum karbonat aktivatörleri ile aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu numuneler üzerinde donma çözülme etkisini incelemişlerdir. Elde edilen 7x7x7 cm boyutlarındaki, %0, 25, 50, 75, 100 oranlarında yüksek fırın cürufu içeriğine sahip numuneleri 28 günlük normal şartlarda kür etmişlerdir. Kür edilen numuneler donma çözülme etkisi altında bırakılarak dayanımlarındaki değişimler gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, %100 yüksek fırın cürufu içeren sodyum hidroksit ve sodyum silikat ile aktive edilen donma çözülme etkisindeki numunelerin birim ağırlık değerlerinin elverişli olduğunu belirlenmiştir. %75 oranında yüksek fırın cürufu bulunan numunelerde elastisite modülü açısından en uygun aktivatör içeriğinin sodyum silikat (Na_2SiO_3), ultra ses geçiş hızı açısından ise sodyum hidroksit ve sodyum silikat ($\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$) içeriğine sahip numunelerde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çalışma sonucunda, basınç dayanımı açısından en uygun aktivatör içeriğinin sodyum hidroksit ve sodyum silikat ile aktive edilen %100 yüksek fırın cürufu içeriğine sahip donma çözülme etkisindeki numunelerde olduğunu belirlemişlerdir. Sodyum hidroksit ve sodyum silikat ($\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$) ile aktive edilmiş numunelerin kullanılmasını önermişlerdir [9].

Atiş ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada sodyum sülfat ile aktive edilmiş uçucu kül katkılı numunelerin boşluk oranları, basınç ve eğilmede çekme dayanımları ile ilgili araştırmalar yapmışlardır. Sodyum sülfat içeriği toplam bağlayıcı miktarının %0, 2 ve 4 oranlarında ve %0, 10, 20, 30 ve 40 oranlarında uçucu kül bulunan numuneler hazırlamışlardır. Kür edilen numunelerin 3, 7, 28 ve 90 gün sonunda boşluk oranlarını, basınç ve eğilmede çekme dayanımlarını incelemişlerdir. Sonuç olarak, sodyum sülfatın (Na_2SO_4) erken yaş dayanımlarındaki kayıplar için avantajlı olduğunu belirlemişlerdir. Ancak sodyum sülfatın (Na_2SO_4) aktivatör olarak kullanılmasının uzun dönemde dayanım kayıplarını artırdığını gözlemlenmiştir. Sodyum sülfatın, numunelerin ileri yaşlarda boşluk oranını ve su emme değerini artırdığını da tespit etmişlerdir [10].

Yardımcı ve Aydın, yaptıkları çalışmada yüksek fırın cürufu yerine bağlayıcı olarak kullandıkları uçucu külün, silis dumanının, metakaolinin ve aktivatörün MS oranının numunelerin eğilme ve basınç dayanımlarına etkilerini araştırmışlardır. Sonuç olarak, yüksek fırın cürufu yerine kullanılan silis dumanının numunelerin özelliklerini olumlu olarak, metakaolinin ise olumsuz olarak etkilediğini belirlemişlerdir. Metakaolin kullanıldığında MS oranının artmasının numunelerin mekanik özellikleri için avantajlı olduğunu göstermişlerdir. Su kürü şartlarında bırakılan numunelere uygulanan düşük hızlı darbe yüklemesinin statik yüklemeye göre kırılma enerjisi 14,26–26,93, eğilme dayanımının 2,54–4,89 kat daha fazla değer aldığını belirlemişlerdir [7].

Mahmut ve Emiroğlu, yaptıkları çalışmada Elazığ ferrokrom cürufunun betonda çarpma enerjisine ve basınç mukavemetine olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, maksimum agrega tane çapı arttıkça betonun çarpma enerjisinin ve basınç mukavemetinin arttığı gözlenmiştir. Cüruf oranı %5 ilaveli betonlarda dayanım kontrol betonuna eşit, %3 ilaveli betonlarda kontrol betonundan fazla çıkmıştır. Sonuç olarak %5'e kadar cüruf ilavesinin çimento ile birlikte kullanımının ekonomik olarak fayda sağlayacağı belirlenmiştir [11].

Mısır, Elazığ ferrokrom cürufu, agrega, sodyum silikat (Na_2SiO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) aktivatörleri kullanarak geopolimer beton elde etmiştir. Geopolimer numunelerin basınç mukavemetleri ve yangın mukavemetleri Portland çimentolu numuneler ile karşılaştırılmıştır. Geopolimer numunelerin 28 günlük basınç mukavemeti değerinin 35 MPa olduğu belirlenmiştir. Aynı kürlenme koşulları ile elde edilen Portland çimentolu numunelerin basınç mukavemeti değerinden 31,8 MPa fazla olduğu gözlenmiştir. Bütün numunelerin yangın mukavemetleri 100 °C ve 300 °C sıcaklıklarında artış göstermiştir. 700 °C'de ise bütün numunelerde en az basınç mukavemeti tespit edilmiştir [12].

Yakupoğlu, sodyum karbonat, sodyum silikat, sodyum hidroksit ve sodyum meta silikat ile aktive edilen yüksek fırın cürufu harçların özelliklerini araştırmıştır. Yüksek fırın cürufu harçların aktivasyonu için sodyum silikat ve sodyum meta silikat kullandığında harçların işlenebilirliğinin arttığını, sodyum karbonat kullandığında işlenebilirliğin azaldığını belirlemiştir. Sodyum hidroksit ile aktive edilen harçların işlenebilirliğinin Portland çimentolu harçlara göre çok az da olsa fazla olduğunu gözlemlemiştir. Sodyum silikat ve sodyum meta silikat ile aktive edilen harçların eğilme dayanımlarının Portland çimentolu harçların eğilme dayanımları ile yakın değerler aldığını belirlemiştir. Diğer aktivatörler ile aktive edilen yüksek fırın cürufu harçların eğilme dayanımları daha düşük değerler almıştır. Elde ettiği sodyum silikat ile aktive edilen cürufu harçların 28 günlük basınç dayanımları 35-40 MPa arasında değişiklik göstermiştir. Sodyum silikat ve sodyum meta silikat ile aktive edilen cürufu harçların 28 günlük basınç dayanımları 100 MPa ve üzeri değerler almıştır. Sodyum karbonat ile aktive edilen harçların 28 günlük basınç dayanımları ise en fazla 24,3 MPa değeri almıştır. Yüksek basınç dayanımı elde ettiği alkali aktive edilmiş cürufu harçların, yüksek aşınma dirençleri olduğunu belirlemiştir. Sodyum hidroksit ile aktive edilen cürufu harçların diğer alkali aktivatörler ile aktive edilen ve Portland çimentolu harçlara göre yangına karşı daha fazla direnç gösterdiğini belirlemiştir [6].

Bingöl, yaptığı çalışmada yüksek fırın cürufu ile aktivatör olarak sodyum metasilikat kullanarak harç elde etmiştir. Farklı sodyum oranlarında (%4, %8, %12) harç üretilerek etüvde 75 °C'de 1 gün, 28 gün suda ve 28 gün havada

kürlenmiştir. Elde edilen harçlara mekanik ve durabilite deneyleri uygulanmıştır. Cüruf alkali harçların özelliklerini karşılaştırmak için Portland çimentolu harçlar elde edilmiştir. Geopolimer harçların Portland çimentolu harçlara göre performansının yüksek olduğu gözlemlenmiştir [13].

Atış ve arkadaşları yaptıkları çalışmada alkali aktivasyonlu cürufu harçlarda kullanılan aktivatör çeşidinin basınç ve eğilme dayanımları, priz zamanı ve kuruma rötresi üzerine etkisini araştırmışlardır. Sıvı sodyum hidroksit, sodyum silikat ve sodyum karbonat kullanarak 0,5 su/ bağlayıcı oranındaki harçların, 7, 28 ve 90 gün sonunda basınç ve eğilme dayanımlarını ve 6 ay sonunda kuruma rötresi değerlerini belirlemişlerdir. Sonuç olarak, sıvı sodyum silikat kullanılan numunelerde maksimum basınç ve eğilme değerleri belirlemişlerdir. Bu değerlerin Portland çimentolu harçlara göre daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Kullanılan aktivatörlerin, Portland çimentolu harçlara göre priz süresini kısalttıklarını gözlemlemişlerdir [14].

Bakharev arkadaşları yaptıkları çalışmada cürufu sodyum silikat ile aktive edilen harç ile %100 Portland çimentolu harç hazırlayarak bu harçların karbonatlaşmaya karşı dayanıklılıklarını karşılaştırmışlardır. Hazırlanan bu harçlarla 100x200 mm boyutlarında olan silindir numuneler üretmişlerdir. Bu numuneleri bir kısmını karbonatlı su çözeltisi içerisinde, bir kısmını zengin karbondioksit ortamda ve bir kısmını da temiz içilebilir su içerisinde 12 ay bekletmişlerdir. Belirli aralıklarda numunelerde ph ölçümü ve basınç dayanımı testleri yapılmıştır. Sonuç olarak, alkali aktive edilen cürufu betonlar, Portland çimentolu betonlara göre daha yüksek mukavemet kaybı ve daha düşük karbonatlaşma direnci göstermişlerdir [15].

Chang ve arkadaşları Na_2SiO_3 ile aktive edilmiş cürufu harçlara alçı ve fosforik asidin etkisini incelemişlerdir. Alçı kullanılması ile kuruma rötresinin ve priz süresinin azaldığını, basınç dayanımının arttığını belirlemişlerdir. Fosforik asidin kullanılması ile kuruma rötresinin ve priz süresinin arttığını, erken yaş basınç dayanımının azaldığını belirlemişlerdir. Alçı ve fosforik asidin birlikte kullanıldığında alçının rötre azaltma etkisi ve fosforik asidin geciktirici etkisi ortadan kalkmıştır [16].

Collins ve Sanjayan, yaptıkları çalışmada mineral katkı olarak silis dumanı ve uçucu kül kullanarak alkali aktive edilmiş beton hazırlamışlardır. Uçucu kül kullanarak elde ettikleri betonlarda işlenebilirliğin arttığını ve dayanımlarının Portland çimentolu betonların dayanımı ile benzer olduğunu gözlemlemişlerdir. İnce öğütülmüş yüksek fırın cürufu ve silis dumanını kullanarak elde ettikleri alkali aktivasyonlu betonlar sadece yüksek fırın cürufundan elde edilen alkali aktivasyonlu betonlara göre yüksek dayanım ve işlenebilirlik kaybı olduğunu belirlemişlerdir. Yüksek fırın cürufundan elde edilen alkali aktivasyonlu betonların, Portland çimentolu betonlara göre işlenebilirliğinin daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Yüksek dayanımı 90.

günde yüksek fırın cüruf ve silis dumanı kullanarak elde ettikleri alkali aktive edilmiş betonlarda belirlemişlerdir [17].

Puertas ve Fernández-Jiménez, sodyum hidroksit (NaOH) ile aktive edilmiş uçucu kül/cüruf harçlarının mukavemet özelliklerini incelemişlerdir. Uçucu kül ile cüruf yer değiştirme oranı %50 olan, 10 M sodyum hidroksit içeren, su/bağlayıcı oranı 0.35 olan 1x1x6 cm boyutlarına sahip numuneleri 22 °C ve 65 °C sıcaklıklarda 7 ve 28 gün kür ederek mukavemet özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmaların sonucunda, uçucu kül ve cürufun hidratasyonu ile iki ayrı ürün oluştuğunu ve 28 gün sonunda 22 °C sıcaklık şartlarında kür edilen numunenin basınç mukavemetinin yaklaşık olarak 65 MPa olduğunu belirlemişlerdir [18].

Jiménez ve arkadaşları yaptıkları çalışmada alkali aktive edilmiş cüruf harçların mekanik mukavemetleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Sonuç olarak, bu etkilerden en önemlisinin kullanılan aktivatör türünün olduğunu belirlemişlerdir. En yüksek mukavemet değerini sodyum silikat ile elde etmişlerdir. Diğer önemli etkenlerin sırası ile aktivatör konsantrasyonu, kür sıcaklığı, cüruf özgül yüzeyi olduğunu belirlemişlerdir [19].

Palacios ve Puertas, yaptıkları çalışmada alkali aktive edilmiş cüruf harçlarda süper plastikleştirici ve rötre azaltıcı katkıları kullanarak harçların davranışlarını incelemişlerdir. Sonuç olarak, kullanılan katkıları alkali aktive olmuş harç içerisinde bulunan NaOH ve cam suyu yapılarında değişikliğe neden olduğu için Portland çimentodan farklı davranış gösterdiğini belirlemişlerdir. NaOH ile aktive edilen harçların basınç ve eğilme dayanımları cam suyu ile aktive edilen harçlardan ve Portland çimentolu harçlardan daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir [20].

Puertas ve arkadaşları sodyum hidroksit (NaOH) ile aktive edilmiş cüruf ve uçucu kül harçlarına farklı sıcaklıklardaki kür şartlarının mukavemetlerine olan etkilerini ve hidratasyon ürünlerini incelemişlerdir. Elde ettikleri numunelerin 1, 7, 28, 90 günlük basınç mukavemeti değerlerini ölçmüşler ve hidratasyon ürünlerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, kür sıcaklığının mukavemete olan etkisinin, aktivatör konsantrasyonu ve uçucu kül/cüruf yer değişim oranı etkilerinden daha az olduğunu belirlemişlerdir [21].

Puertas ve arkadaşları yaptıkları diğer bir çalışmada alkali çimento harçlarının polipropilen fiber ile güçlendirilmesi sonucu dayanımında ve dayanıklılığında olan değişimi incelemişlerdir. Sonuç olarak, matris yapısının alkali çimento harçlarının mukavemet özelliklerini etkilediğini belirlemişlerdir. Aktive edilmiş cüruf harçların Portland çimentolu harçlara göre yüksek dayanım, yüksek rötre, düşük elastisite modülü, donma çözünmeye karşı yüksek stabilite gösterdiğini gözlemlemişlerdir [22].

Shi ve Day, alkali aktive edilen cürüflu betonların Portland çimentolu betonlar gibi donma çözünme ile ağırlık kaybı gösterdiklerini ve hava sürüklenme sonucu işlenebilirliklerinin ve donma çözünme direncinin artış gösterdiğini gözlemlemişleridir [23].

Shi ve Day yaptıkları bir başka çalışmada, sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) ile aktive edilmiş %50 cüruf ve %50 uçucu kül karışımlarına, kireç ilavesi ve uçucu kül katkısının hidratasyon ve mukavemet üzerinde etkilerini incelemişlerdir. Elde ettikleri numunelerin sonuçlarını sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) ile aktive edilmiş %100 cüruf içeren harçlar ile karşılaştırmışlardır. Sodyum silikat (Na_2SiO_3) kullanılarak elde edilen harçlarda iki tip uçucu külün mukavemet değerlerine etki ettiğini ve Na_2SiO_3 kullanılmasının mukavemet değerlerini arttırdığını belirlemişlerdir. Na_2SiO_3 ile elde edilen karışımlarda az miktarda kullanılan hidrate olan kirecin erken yaş mukavemetini artırdığını, son mukavemet değerlerini azda olsa azalttığını gözlemlemişlerdir [24].

Živica, sodyum silikat, sodyum karbonat ve sodyum hidroksit aktivatörleri ile aktive edilen cürüflu harçların 20-31 °C aralığında kür sıcaklığı şartlarında işlenebilirliklerini ve priz sürelerini incelemiştir. Alkali aktive edilmiş harçların prizlerinin Portland çimentolu harçlara göre hızlı olduğunu belirlemiştir. Aktivatör olarak sodyum silikatın diğer aktivatörlere göre prizi hızlandırdığını gözlemlemiştir. Kür sıcaklığının artışı ile işlenebilirliğin azalarak prizin hızlandığını belirlemiştir [25].

3.Sonuç

Bu bölümde, endüstriyel atık malzemelerden elde edilen bağlayıcıların alkali ile aktive edilmesi ile oluşturulan yapı malzemelerinin çevreye olan olumsuz etkileri azalttığını, bu atıkların ekonomiye geri kazandırıldığını ve yapı malzemelerinin mekanik özelliklerine avantaj sağladığını ortaya koyan çalışmalar irdelenmiştir. Beton üretiminde endüstriyel atıklardan elde edilen uçucu kül, yüksek fırın cürufu, ferrokrom cürufu gibi puzolanik özellik gösteren malzemeler alkali aktivatör olarak sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum metasilikat (Na_2SiO_3) ve sodyum silikat (Na_2SiO_2) ile aktive edilebilmektedir. Bu katkıların kullanımının, betonların mekanik özelliklerini olumlu etkilediği belirlenmiştir. Aynı zamanda betondaki mekanik özelliklerin kullanılan aktivatör tipine, bileşimdeki aktivatör ve bağlayıcı oranına, aktivatör kombinasyonuna ve kür koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Beton üretiminde kullanılan Portland çimentosunun çevreye ve atmosfere verdiği zararı önlemek ve ekonomiye katkı sağlamak için, bağlayıcıların alkali aktivatörler kullanarak aktive edilmesi ile elde edilen bu geopolimer betonların imalatının yaygınlaştırılmasının gerekliliği kanaatine varılmıştır.

4. Referanslar

- [1] Bekar, F., Farklı kür koşullarının alkali aktive edilmiş betonların mühendislik özelliklerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2020.
- [2] Altındal, İ., Değişik geopolimer beton numunelerin farklı kür koşulları altında basınç dayanımının değişimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Gelişim Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2020.
- [3] Topal, Ö., Yüksek fırın cürufu kullanılarak üretilen geopolimer betonların yangın dayanımına geri dönüştürülmüş agreganın etkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2020.
- [4] Acar, M. C. , Şener, A. , Özbayrak, A. & Çelik, A. İ. (2020). Geopolimer Harçlarda Zeolit Katkısının Etkisi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi , 8 (3) , 820-832 . DOI: 10.21923/jesd.768565.
- [5] Şinik, O., Geopolimer betonlarda dayanıklılık özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.
- [6] Yakupoğlu, A., Alkalilerle aktive edilmiş cürufllu harçların özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [7] Yardımcı, M. Y. & Aydın, S. (2016). Alkalilerle Aktive Edilmiş Standard Kürlü Harçların Statik ve Dinamik Yükleme Altındaki Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi,18(54), 381-398
Retrieved From <https://Dergipark.Org.Tr/En/Pub/Deumffmd/Issue/40782/491925>
- [8] Sarıdemir, M. (2016). Alkali ile Aktive Edilmiş Ögütülmüş Diatomitli Harçların Dayanım Özellikleri. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi,5(2),124-134 DOI: 10.28948/ngumuh.294970
- [9] Topçu, İ. B.&Canbaz, M. (2008). Alkali Aktive Edilmiş Yüksek Fırın Cürufllu Harçlarda Donma Çözümü. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 21(2), 1-16.
- [10] Atış, C. D. , Karahan, O. , Bilim, C. , Özcan, F. & Sevim, U. K. (2016). Sodyum Sülfat İle Aktifleştirilen Uçucu Kül Katkılı Harçların Özellikleri .Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi , 5 (2) , 117-123 . DOI: 10.28948/ngumuh.294964

- [11] Mahmut, O., & Emiroğlu, M. (2016). Elazığ Ferrookrom Cürufunun Alkali Aktive Edilmiş Harç Üretiminde Kullanım Potansiyelinin Araştırılması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(1), 23-34.
- [12] Mısır, M, N., Elazığ ferrookrom cürufu ile alkali aktive edilmiş cam lifi ve atık mermer tozu katkılı harçların mühendislik özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2021.
- [13] Bingöl, Ş., Alkali ile aktive edilmiş yüksek fırın cürufu geopolimer harçların mekanik ve durabilite özelliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018.
- [14] C. Duran Atış, C. Bilim, Ö. Çelik, And O. Karahan, “Influence Of Activator On The Strength And Drying Shrinkage Of Alkali-Activated Slag Mortar,” *Constr. Build. Mater.*, Vol. 23, No. 1, Pp. 548–555, Jan. 2009, Doi: 10.1016/J.Conbuildmat.2007.10.011.
- [15] Bakharev, T. Sanjayan, J. G. Cheng, Y. B. Resistance Of Alkali-Activated Slag Concrete To Carbonation, *Cement And Concrete Research*, 31, 1277–1283, 2001.
- [16] Chang, J. C. Yeh, W. Hung, C. C. Effects Of Gypsum And Phosphoric Acid On The Properties Of Sodium Silicate-Based Alkali-Activated Slag Pastes, *Cement And Concrete Composites* 27 85-91, 2005.
- [17] Collins, F. And Sanjayan, J.G., Effects Of Ultra-Fine Materials On Workability And Strength Of Concrete Containing Alkali-Activated Slag As The Binder, *Cement And Concrete Research*, 29-3, 459-462, 1999.
- [18] F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, Mineralogical And Microstructural Characterisation Of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Pastes. *Cement And Concrete Composites* 25 287–292, 2.
- [19] Fernández-Jiménez, J.G. Palomo, F. Puertas, Alkali-Activated Slag Mortars Mechanical Strength Behaviour. *Cement And Concrete Research*, 29-1, 1313-1321, 1999.
- [20] Palacios, M, Puertas, F., Effect Of Superplasticizer And Shrinkage-Reducing Admixtures On Alkali-Activated Slag Pastes And Mortars, *Cement And Concrete Research*, 35, 1358-1367, 2005.
- [21] F. Puertas, S. Martínez-Ramírez, S. Alonso, T. Vázquez, Alkali-Activated Fly Ash/Slag Cement Strength Behaviour And Hydration Products. *Cement And Concrete Research* 30 1625–1632, 2000.

- [22] Puertas, F., Amat, T., Fernandez-Jimenez, A., Vazquez, T., Mechanical And Durable Behavior Of Alkaline Cement Mortars Reinforced With Polypropylene Fibres, Cement And Concrete Research, 33, 2031-2036, 2003)
- [23] Shi, C. And Day, R.L., Some Factors Affecting Early Hydration Of Alkali-Slag Cements, Cement And Concrete Research, 26, 439-447, 1996.
- [24] Shi And R. L. Day, Early Strength Development And Hydration Of Alkali-Activated Blast Furnace Slag/Fly Ash Blends. Advances In Cement Research 11 (4) 189–186, 1999.
- [25] Vladimir Živica, Effects Of Type And Dosage Of Alkaline Activator And Temperature On The Properties Of Alkali-Activated Slag Mixtures. Construction And Building Materials 21 1463–1469, 2007.

CHAPTER 07



BODIPY Dyes in Light Driven Hydrogen Production (Seda Çetindere)

BODIPY Dyes in Light Driven Hydrogen Production

Seda Çetindere

Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü

E mail: sdemirer@gtu.edu.tr

1. Introduction

As we approach the end of the fossil fuel era, sustainable, carbon-neutral energy plans to provide clean energy are critical to the future development of humanity. Hydrogen is considered an attractive secondary energy carrier as it can be used cleanly and highly efficiently in fuel cells, combustion engines or heating. The major disadvantage in hydrogen production is the current use of steam reforming, which uses methane as a raw material. One promising carbon-neutral alternative is the splitting of water into oxygen and hydrogen using sunlight as energy input. Liquid hydrogen can be both transported and converted into different forms of energy, and the only waste product will be water, which can be used to produce hydrogen again [1]. Such a possible cycle is shown in Figure 1. However, in electrochemical water splitting some problems may arise such as detrimental kinetic effects, so-called overpotentials which lead to significantly higher voltages (often > 2 V) required under technological conditions, leading to a loss of conversion efficiency. In addition, the electrical energy employed needs to be produced sustainably, for example by use of photovoltaic systems. An important alternative to electrochemical water splitting is the direct use of sunlight to split water into hydrogen and oxygen, i.e. so-called light-driven hydrogen evolution reaction (HER) and light-driven water oxidation catalysis (WOC). Both half-reactions could in principle be combined into one full system which directly converts solar photon energy into chemical energy stored in the chemical bonds of hydrogen molecules. Alternative is the direct conversion of solar energy into hydrogen production.

Currently, access to “solar hydrogen” is limited by the lack of suitable catalysts for the direct light-driven HER. Thus, global efforts are underway to develop new photocatalysts which combine high activity and stability with economic viability and accessibility on a large scale. In principal a homogeneous light-driven HER system contains a light harvesting unit (photosensitizer PS), a molecule to accumulate charge (R) as two electrons are needed per hydrogen molecule, a catalyst which reduces protons to molecular hydrogen (CAT) and a sacrificial agent (D) to regenerate the photosensitizer [2-4]. In some cases, the catalyst can also act as the charge

relay, so it is possible to have a three-component system [5]. A schematic representation of a catalytic cycle is shown in Figure 2. One advantage of studying a molecular homogeneous system is the possibility to investigate and understand all components separately. Furthermore, it is possible to focus on the important properties of catalysis with detailed structural information which facilitates computational studies. Time-resolved spectroscopy is also possible to further suggest the mechanism of catalysis shown by the catalysts studied. At the same time, such an approach has a high variability due to the tunability of all compounds used [3]. Nevertheless, basic requirements are: i) PS oxidation needs to be faster than relaxation of the PS excited state, ii) the charge relay must be stable in its oxidized and reduced state, iii) the catalyst needs to be capable of extracting electrons from electron storing molecule and iv) the sacrificial agent should not interfere in the reaction studied [2].

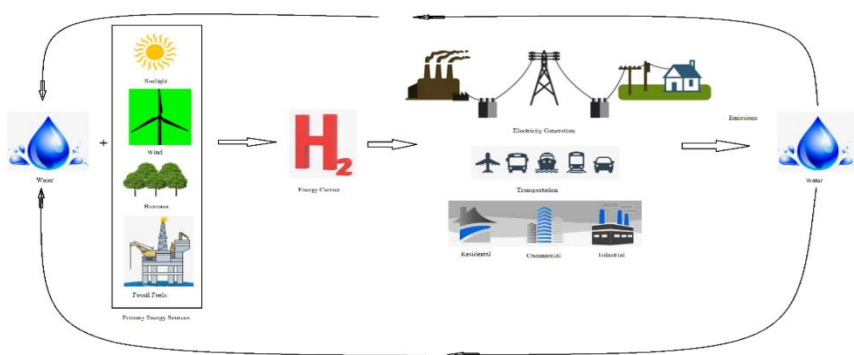


Figure 1: Scheme of hydrogen energy system

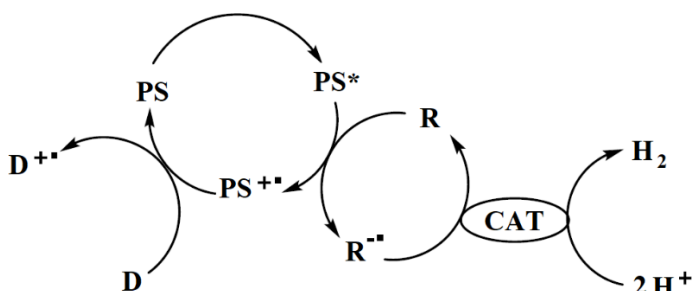


Figure 2: Scheme of a four component HER.

2. BODIPY Dyes as Photosensitizers

For hydrogen production, chromophore and catalyst is very important for construction of an effective system. While many current studies focus on noble-metal-based photosensitizers (e.g. ruthenium or iridium complexes) and catalysts (e.g. rhodium, platinum or palladium complexes), there is an urgent need to explore noble-metal-free alternatives. One promising photosensitizer class are boron-dipyrromethene (BODIPY) dyes which are ideal PSs and feature superior molar absorptivities, adjustable absorption and emission energies, and superior fluorescence quantum efficiencies. In addition, they can be chemically functionalized and thus linked to catalytically active species [6-9]. BODIPY's core structure is shown in Figure 3. With halogenation ($X = \text{Br}, \text{I}$), enhancement of spin-orbit coupling allows effective singlet-triplet intersystem crossing, resulting in long-lived triplet states suitable for reductive electron transfer to suitable HER catalytic sites [10]. The hardness of the system can also be adjusted by selecting bulkier aryl groups, which has been demonstrated to rising up the fluorescence quantum efficiency, probably by avoiding torsion of the aromatic system, thereby hindering the nonradiative, decay via internal conversion [11].

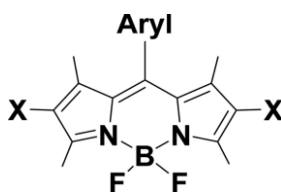


Figure 3: A typical BODIPY structure.

Literature studies have investigated the use of several BODIPY dyes as PSs in multicomponent HER catalyst systems. Sabatini et al. synthesized halogenated BODIPY chromophores for solar energy conversion applications (Figure 4) [10]. Also, Sabatini et al. used some BODIPY dyes as PSs for photochemical hydrogen generation in combination with $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ as the catalyst and triethanolamine (TEOA) as the sacrificial electron donor (Figure 5) [12]. Bartelmess et al. reported the photosensitization of a group of cobaloxime complexes four photocatalytically active cobaloxime complexes by several meso-pyridyl BODIPY chromophores, consisting either two bromo- or iodo-moieties on the core (Figure 6) [13]. Manton et al. synthesized two BODIPY–cobaloxime complexes and investigated as model catalytic systems for the production of hydrogen gas in aqueous media (Figure 7) [14]. They reported that under photochemical conditions, none of

the complexes catalyzed the reduction of water to hydrogen. On the other hand, both complexes indicated significant activity under electrochemical conditions. Luo et al. synthesized some supramolecular BODIPY–cobaloxime systems by modifying an axial chlorine of cobaloxime fragment with pyridine moieties of BODIPYs and reported that the existence of heavy atoms in BODIPY is necessary for the catalytic treat and reductive quenching pathways for these photocatalytically active systems of BODIPY–cobaloximes are thermodynamically applicable for the hydrogen production (Figure 8) [15]. Also, Luo et al. synthesized some BODIPY dyes and these were used to examine the correlation between the BODIPY scaffold and the efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSCs) as well as homogeneous and heterogeneous visible light-driven hydrogen production. They reported that the results show that the current photocatalytic H_2 generation provides higher performance and persistence in homogeneity than in heterogeneity. In DSSCs condition, the total cell performance of BODIPY chromophores was highly dependent on both the absence or the presence of iodine atoms on the BODIPY core and $-COOH$ fixation positions (Figure 9) [16]. Dura et al. prepared meso-mesityl BODIPY dyes and used them as PS together with palladium chloride complexes for intermolecular HER (Figure 10) [17]. Xie et al. synthesized iodinated BODIPY dyes and used as effective PSs of three-component light-driven evolution of H_2 system from acidic aqueous solution in connect with a cobaloxime as proton-reducing catalyst and ascorbic acid as sacrificial electron donor. They reported that the first example of BODIPYs as homogeneous hydrogen-producing PSs utilized in the acidic aqueous conditions (Figure 11) [18]. Shen et al. investigated dye-sensitive photocatalytic hydrogen generation using a BODIPY dye with a pyridyl group at the anchorage site and reported that the results show that BODIPY materials with pyridyl groups as the anchor site are beneficial as novel dye-sensitized photocatalysts (Figure 12). [19].

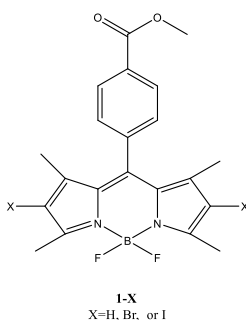


Figure 4: Halogenated BODIPY chromophores for solar energy conversion [10].

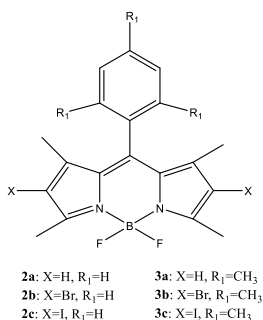


Figure 5: BODIPY photosensitizers for photochemical hydrogen production in conjunction with [Co^{III}(dmgH)₂pyCl] [12].

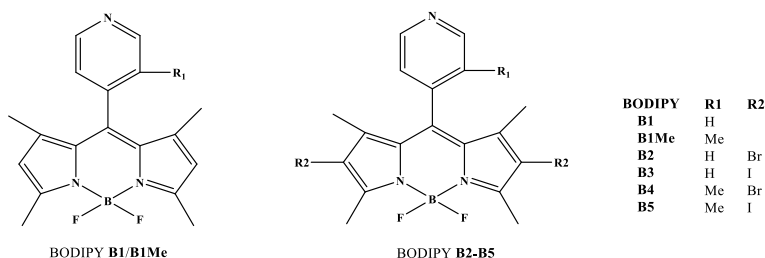


Figure 6: BODIPY photosensitizers used for synthesis of BODIPY–cobaloxime complexes [13].

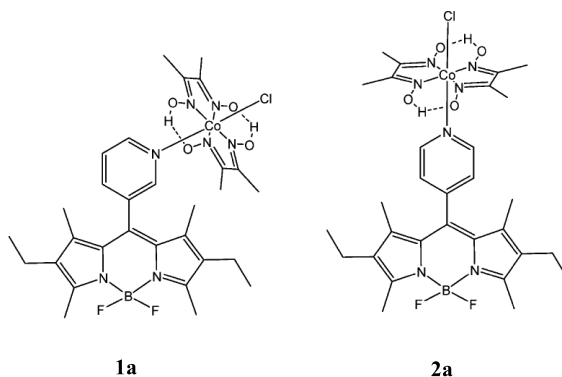


Figure 7: [{Co(dmgH)₂Cl}] {3-[bis-(4-ethyl-3,5-dimethyl-1H-pyrrol-2-yl)-methyl]-pyridine-borondifluoride} (1a) and [{Co(dmgH)₂Cl}] {4-[bis-(4-ethyl-3,5-dimethyl-1H-pyrrol-2-yl)-methyl]-pyridine-borondifluoride} (2a) (BODIPY = boron dipyrromethene), (dmgH = dimethylglyoxime) complexes as model catalytic systems for the generation of hydrogen gas in aqueous media [14].

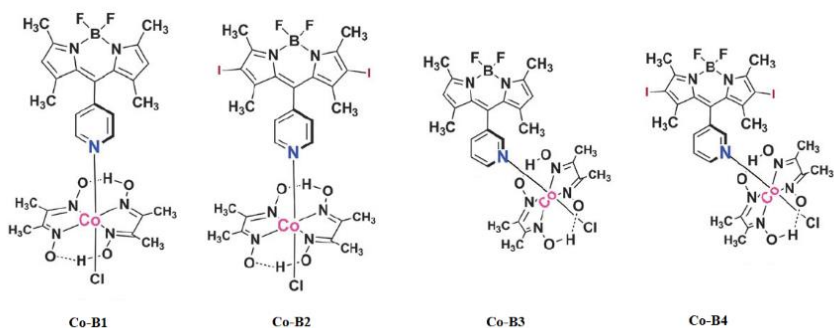


Figure 8: BODIPY–cobaloximes for hydrogen-evolving reaction. [15]

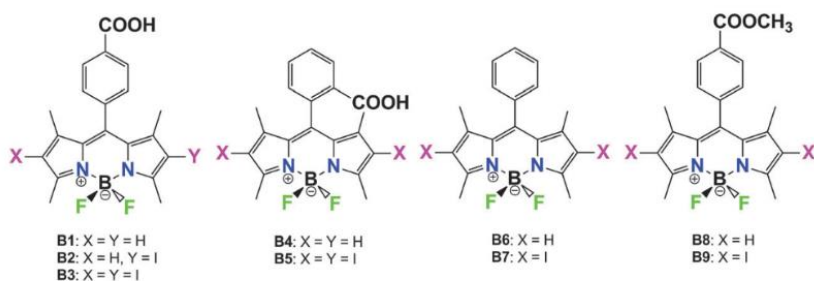


Figure 9: Structures of BODIPY dyes for visible light-driven hydrogen production [16].

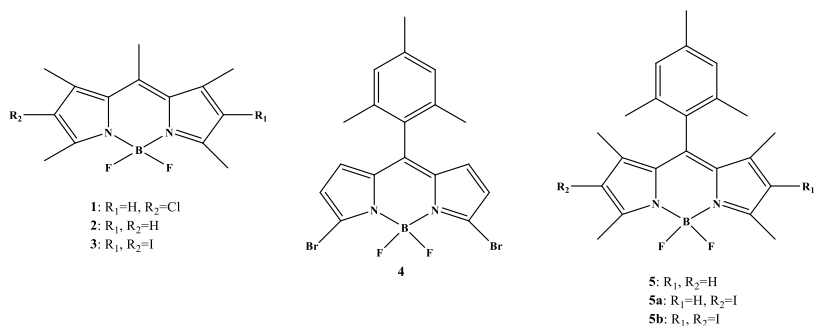


Figure 10: BODIPY dyes as photosensitizers used for the multicomponent catalyst systems [17].

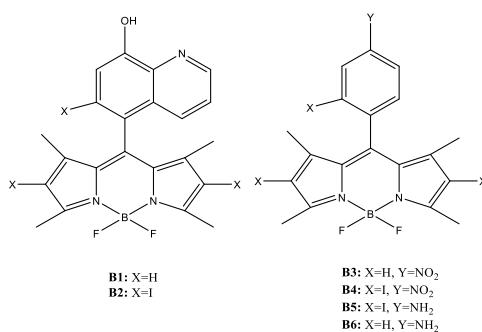


Figure 11: Structures of BODIPY PSs for light-driven hydrogen production. [18].

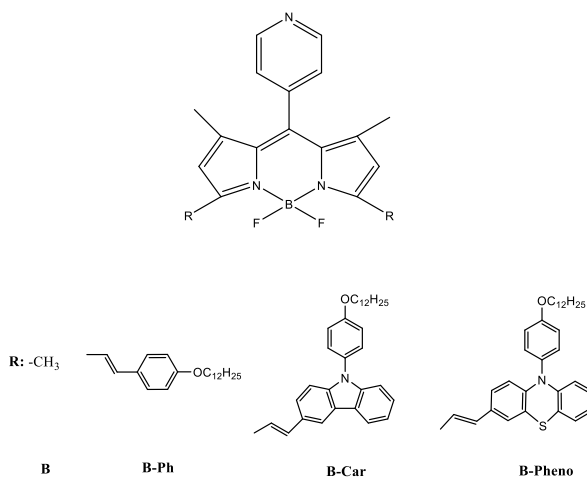


Figure 12: Structures of BODIPYs for dye-sensitized photocatalytic hydrogen production [19].

3. Conclusion

According to the literature studies, BODIPY dyes suggest the probability for more advanced PS design, since they can easily be synthesised from easily available starting materials. They are well-known as photochemical active compounds for various applications and as well as hydrogen production which was mentioned above. Because, BODIPY chromophores are well-known to absorb in the yellow-green region of the spectrum, thus have the potential for effective H₂ production behind irradiation with lower energy light sources. In conclusion, it can be said that BODIPY derivatives of chromophores will attract much attention in future studies as a result of their

robust structure, high molar absorptivity, wide derivative variations and their application as light collectors for solar energy conversion.

4. References

- [1] Veziroğlu T. N., Şahin S., *Energy Convers. Manag.*, 2008, 49, 1820–1831.
- [2] Bard A. J., Fox M. A., *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 141–145.
- [3] KIrch M., Lehn J., Sauvage J., *Helv. ChIm. Acta*, 1979, 62, 1345–1384.
- [4] BalzanI V., CredI A., VenturI M., *ChemSusChem*, 2008, 1, 26–58.
- [5] Gust D., Moore T. A., Moore A. L., *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1890–1898.
- [6] LewIs N. S., Nocera, D. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2006, 103,15729–15735.
- [7] ZIessel, R., UlrIch, G., HarrIman, A., *New J. Chem.*, 2007, 31, 496–501.
- [8] UlrIch, G., ZIessel, R., HarrIman, A., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 1184-1201.
- [9] Loudet, A., Burgess, K., *Chem. Rev.*, 2007, 107, 4891–4932
- [10] SabatInI, R. P., McCormIck, T. M., LazarIdes, T., Wilson, K. C., Eisenberg, R., McCamant, D. W. J., *Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2, 223–227.
- [11] Yamada, K., Toyota, T., Takakura, K., IshImaru, M., Sugawara, T., *New J. Chem.*, 2001, 25, 667–669.
- [12] SabatInI R. P., LIndley B., McCormIck T. M., LazarIdes T., Brennessel W. W., McCamant D W., Eisenberg R. J. *Phys. Chem. B*, 2016, 120, 527–534.
- [13] Bartelmess J., FrancIs A. J., El Roz K. A., Castellano F. N., Weare W. W., Sommer R. D., *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 4527–4534.
- [14] Manton J. C., Long C., Vos J. G., Pryce M. T, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 5229—5236.
- [15] Luo G. G., Fang K., Wu J. H., DaI J. C., Zhao Q. H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 23884—23894.

- [16] Luo G. G., Lu H., Zhang X. L., DaJJ. C., Wu J. H., Wu J. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 9716—9729.
- [17] Dura L., Ahrens J., Pohl M. M., HOfler S., BrOring M., BewerIes T., *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 13549 – 13552.
- [18] Xie A., Pan Z.H., Yu M., Luo G. G., Sun D., *ChInese ChemIcal Letters*, 30, 2019, 225–228.
- [19] Shen X. F., Watanabe M., TakagakIA., Song J. T., Ishihara T., *Catalysts*, 2020, 10, 535.

CHAPTER 08



**Polistiren İçeren Tarak Şekli Polisiklohekzenoksit
Polimerinin Termal Bozunma Analizi ve Termal Bozunma
Kinetiklerinin İki Farklı Metotla Kıyaslanması
(Hacer Dolas, Nasrettin Genli)**

Polistiren İçeren Tarak Şekli Polisiklohekzenoksit Polimerinin Termal Bozunma Analizi ve Termal Bozunma Kinetiklerinin İki Farklı Metotla Kıyaslanması

Hacer Dolas^{1*}, Nasrettin Genli²

¹ *Harran Üniversitesi, Hilvan Meslek Yüksek Okulu, İş Sağlığı Ve Güvenliği
Programı, Şanlıurfa 63190, Türkiye, Email: hacerdolas@hotmail.com, ve
hacerdolas@harran.edu.tr*

² *Dicle Üniversitesi, Diyarbakır Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Kimya Ve
Kimyasal Proses Teknolojileri, Diyarbakır 21280, Türkiye,
Email: nasrettin.genli@dicle.edu.tr*

1. Giriş

Yapılan blok ve graft polimer sentezlerinde özel amaçlar için uç fonksiyonel grup taşıyan polimerler başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bu açıdan bu tür polimerler polimer kimyasında önem taşımaktadır. Birçok araştırmacı bu tür polimerlerin sentezinde atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemini kullanır [1-3]. Daha kolay oluşturulan deneysel ortam, ucuz ve masrafsız katalizörlerin kullanımı ve yan ürün oluşumunun gözlenmemesi bu yöntemi diğer yöntemlere göre daha kullanılabilir kılmıştır [4-5]. Ayrıca bu yöntemle sentezlenen polimerler sadece blok ve graft polimer sentezinde kullanılmamıştır. Bunun yanında medikal ve çevresel sektördeki birçok alanda kaplama ve yapıştırıcı olarak kullanımı da mevcuttur.

Çeşitli termal koşullara maruz kalan bir polimerin dayanıklılığı ve bozunma sıcaklığı hakkında bilgi edinmek için reaksiyon kinetiklerinden ve bu hesaplamalar sonucu elde edilen değerlerden faydalanılmaktadır. Kinetik değerler polimerin bozunması için gerekli olan enerjiyi ve bozunma mekanizmasını belirlemek için kullanılır. Bunun yanında polimerleri kullanılan alana uygun bir şekilde geliştirmek için ne tür birimlerin kullanılması ve bu birimlerin nasıl yerleştirilmesi gerektiği konusunda bilgi sağlayabilir [6].

Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC) gibi yöntemler polimerlerin bozunma kinetik değerlerini belirlemek için sıklıkla kullanılan termal yöntemlerdir. Bu yöntemler birbirini tamamlayıcı nitelik taşır. TG analizinde (TGA) yapılan ölçümlerin temelinde zamanla ısıya bağlı olarak polimerin kütlesindeki değişim yatmaktadır. Faz transferi gibi fiziksel ve bozunma gibi kimyasal olaylar sırasında sıcaklık yükseldikçe polimerin kütle kaybettiği gözlenmiştir. İşte bu kütle kaybı sıcaklığa veya zamana karşı kaydedilir ve

grafiğe alınarak TG eğrileri oluşturulur. DTA'da örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu fark grafiklerde ısı akışı olarak verilir. Bu şekilde, DTA verileri kullanılarak kimyasal sistem tarafından soğurulan veya yansıtılan ısı hakkında bilgi edinilebilir [6].

DSC ölçümlerinde de kontrollü bir şekilde akışı sağlanan inert bir gaz ortamında belli bir hızla sıcaklık yükselmesine maruz kalan örnek ve referans madde arasında oluşan ısı farkı ölçülür. Aynı zamanda DSC ölçümleri ile de bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ve ısısı, erime noktası ve ısısı gibi termal özelliklere ulaşılabilir. Bu sebeple termal yöntemler birbirinin tamamlayıcısı ve destekleyicisi olarak kullanılırlar. Ayrıca, DSC özel polimerler, polimer alaşımlar ve termal geçişler gösteren seramik polimer katkı maddelerinin tanımlanmasında yardımcı ve tamamlayıcı yöntem olarak da kullanılmıştır.

Polimer gibi amorf malzemeler ısıtıldıklarında saf maddelerde olduğu gibi keskin bir hal değişikliğine gitmez. İşte camsı geçiş denilen bu hal, amorf malzemelerde sıcaklık arttıkça sert ve kırılğan halden daha akışkan ve lastiksi hale geçme halini tanımlar. Bu geri dönüşümlü bir geçiş halidir. Polimerler sert plastik yapılarından dolayı bu geçiş sıcaklığının altında kullanılırlar. Örneğin polistiren Tg sıcaklığının altında kullanılır ve literatürde polistiren (PSt) için bu sıcaklık 95-100 °C [7] olarak geçer. Ve polimerin çapraz bağlanma ya da dallanmış yapıda oluşu veya plastikleştirici gibi katkı maddeleri içeriyor olması Tg noktasını değiştirir.

1.1. Kimyasal Kinetik

Kimyasal kinetik, bir tepkimenin reaksiyon hızını inceler. Kinetik veriler termal bozunma mekanizmasını tahmin etmeye yardım eder. Bu sebeple termal bozunma reaksiyonu içeren sistemler için kinetik önem arz etmektedir. Bir polimer veya kompozitin bozunma reaksiyon kinetik eşitliği, sıcaklık ve dönüşümün bir fonksiyonu olarak kabul edilir [8]. Bu ifade aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Burada α , dönüşüm derecesi; $f(\alpha)$ dönüşüm fonksiyonu ve $k(T)$ ise hız sabitidir. Ve bu eşitliğin integrali Eşitlik 2 de ifade edilen Hız Kanunu'nu verir.

$$g(\alpha) = kt \quad (2)$$

Katı hal bozunma kinetiğinin sabit sıcaklıkta olmadığı (non-izotermal) yani sabit ısıtma hızıyla sıcaklığa bağlı bir hız sabiti içerdiği düşünülür. Hız sabiti Arrhenius eşitliği ile verilen ve sıcaklığa bağlı bir ifadedir ve aşağıda verildiği şekilde yazılır [9]:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Eşitlikte verilen A ve E birer Arrhenius parametresi olup; A üssel bir sabit ve E ise Aktivasyon enerjisi olarak tanımlanmaktadır. T sıcaklık, R ise gaz sabitidir. Eş. 1 ve 2'yi tekrar yazarsak,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Ve

$$g(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t \quad (5)$$

Non-izotermal koşullar altında Eş. 4 tekrar yazılırsa [10]:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

Eş. 6 elde edilir. Buradaki “ β ” dakikadaki ısıtma veya soğutma hızı olarak ifade edilmek üzere $\beta = \frac{T-T_0}{t} = \frac{dT}{dt} = \text{sabit}$ eşitlik ile verilir ve birimi $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'dır. Gerekli dönüşümlerle

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

Elde edilir. Eğer E/RT , x ile yer değiştirilirse,

$$g(\alpha) = \frac{AE}{RT} \int_x^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (8)$$

Ele geçer. Bu eşitliği,

$$g(\alpha) = \frac{AE}{RT} p(x) \quad (9)$$

Olarak tekrar yazılabilir.

Eşitlikteki $p(x)$ fonksiyonun analitik bir çözümü olmadığından dolayı E hesaplamalarında fonksiyonun çözümüne yönelik bazı yaklaşımlar kullanılır [10]. Bu yaklaşımlar ve kullanımı bölüm 3. 2'de verilecektir. Bu yaklaşımların kullandığı yöntemler sabit dönüşüm oranı esasına dayanan ve genel olarak izokonversiyonel olarak isimlendirilen bir yöntemeye dayanır. Non-izotermal proseslerin kinetiklerini çalışmak için önerilmiştir [11].

Literatürde çoğu araştırmacı çeşitli polimer ve ligant türlerinin termal bozunma kinetiklerini incelemiştir [12-16]. Bu amaçla izokonversiyonel metot olarak Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) gibi kinetik metotlar TG verilerine uygulanarak kinetik parametreler belirlenmiştir. Şahin ve ark. [17-19] Bor türevlerinin termal bozunmasını

kalsinasyon ve nükleasyon kinetiklerini termal analiz yöntemlerinden faydalanarak incelemiştir. Son zamanlarda ise araştırmacılar Polistiren(PS)-ZnO [20] ve Polietilen-grafen [21] gibi polimer-nanopartikül çiftlerinden nanokompozitler hazırlayarak bu nanokompozitlerin termal kararlılıklarına nanotaneceklerin etkisini incelemiştir. TG-DTA verileri nanokompozitlerin bu özelliklerini inceleme esnasında sonuçları değerlendirmek için kullanılmıştır. Yine Klaudia ve ark [22] yapmış oldukları çalışmada grafen, nanotüp ve titanyum dioksit gibi nanopartiküllerin polimer nanokompozitlerdeki termal kararlılığı arttırdığını raporlamışlardır.

Bu çalışmanın amacı öncelikle ATRP yöntemiyle sentezlenen ve epoksi uç fonksiyonlu polistiren içeren tarak şekilli PCHO-PSt polimerinin termal özelliklerini belirlemek ve PSt'nin Tg sıcaklığını polimer içinde bir birim olarak kullanıldığı zaman nasıl değişeceğini görmektir. Son olarak bu polimerin termal bozunma kinetiğini ve aktivasyon enerjisini iki farklı kinetik metotla belirleyip kıyaslamak bir diğer amacı oluşturmaktadır. Böylece kullanılan metodun bulunan aktivasyon enerjisi değerlerindeki sapma da belirlenecektir.

2. Materyal-Metot

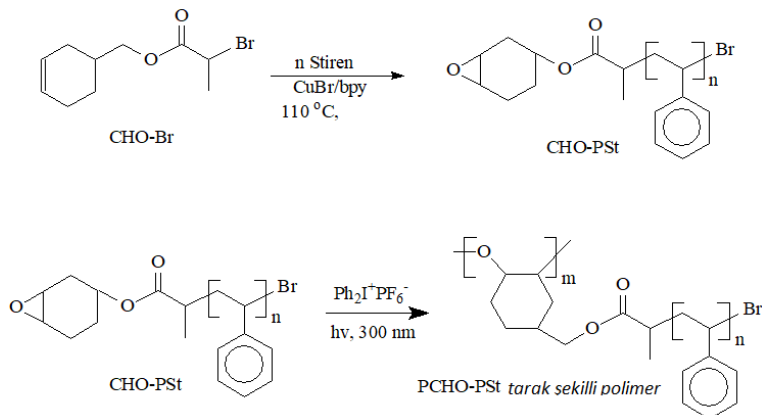
2.1. Kullanılan Malzemeler

Stiren (St) ve siklohekzenoksit (CHO) kullanmadan önce kalsiyum hidritle distile edildi ve azot atmosferinde + 4 °C de muhafaza edildi. 3-siklohekzen-1-metanol, 2-bromopropanoil bromür, 3-kloroperoksibenzoik asit ve sodyum bikarbonat (NaHCO₃) gibi kimyasallar Sigma-Aldrich and Merck KGaA, Darmstadt, Germany firmasından temin edildi ve alındığı gibi kullanıldı. 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMPA) (Irgacure 651) Ciba Specialty Chemicals Inc. Basel, Switzerland firmasından alındı ve foto başlatıcı olarak saflaştırma yapmadan alındığı gibi kullanıldı. Diklorometan (CH₂Cl₂), piridin, difenilyodonyum hekzaflorofosfat (Ph₂I⁺PF₆⁻), CuBr, 2,2-bipiridin ise Lab-scan, Gliwice, Poland firmasından alındı ve alındığı gibi kullanıldı.

2.2. Polimer Sentezi

Siklohekzen oksit uç fonksiyonel makromonomer polistiren (CHO-PSt) ve onun polimeri (PCHO-PSt tarak şekilli polimer) daha önceki çalışmamıza göre ATRP yöntemi kullanılarak sentezlendi[23]. Buna dayanarak öncelikle 3-siklohekzen-1-metanol ile 2-bromopropanoil bromür bileşiklerinin kondenzasyonu ile 3-siklohekzenilmetil-2-bromopropanoat sentezlendi. Ardından, elde edilen 3-siklohekzenilmetil-2-bromopropanoat'ın 3-kloroperoksibenzoik asit kullanılarak epoksidasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen yeni ürün epoksi fonksiyonel ATRP başlatıcı olmuştur. Bu başlatıcı ve Cu(I)Br/bipiridin kompleksi varlığında St 110 °C'de ATRP yöntemi

kullanılarak polimerleştirilmiş ve sonuç olarak epoksi uç grup taşıyan polistiren makromonomeri elde edilmiştir. Bu CHO uç fonksiyonel gruplu makromonomer foto başlatıcılı katyonik polimerizasyonda başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. PCHO-PSt tarak şekilli polimerin sentez basamakları Şema 1 de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi makromonomerin homopolimerizasyonu yüksek dallanmış yoğunluğa sahip tarak şekilli bir polimer elde edilmesini sağlamıştır [23].



Şema 1.: PCHO-PSt tarak şekilli polimerin sentez basamakları

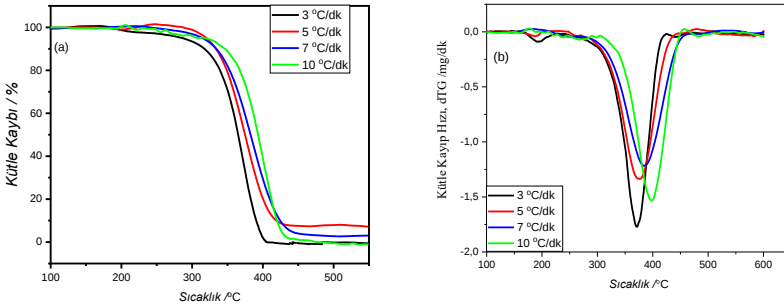
2.3. TGA-DTA Ölçümleri

PCHO-PSt tarak şekilli polimerin termal özellikleri DTG-60H Simultaneous DTA-TG cihazı (SHIMADZU-Shimadzu Scientific Instruments Incorporated, Kyoto, Japan) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümlerde kullanılan örnek miktarı her ölçüm için yaklaşık 4-5 mg aralığında olmuştur. Ölçümlerde alümina (α -Alumina (α - Al_2O_3) Powder for DTA Standard Material) içeren platin (Pt) kaplar kullanılmıştır. Ölçümler 30-600 °C sıcaklık aralığında 4 farklı tarama hızında (3, 5, 7 ve 10 °C/dk) azot akış hızının 20 mL/dk olduğu azot (99,99% saflık) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC ölçümleri ise ASTM D:3417-99 ve ASTM D:3418-03 nolu standart testleri esas alınarak belli bir ısıtma/soğutma hızında belli bir gaz akış hızında ve inert gaz ortamında önce ısıtma-soğutma ve tekrar ısıtma adımları izlenerek yapılmıştır. Buna göre kullanılan örnek miktarı 10-11 mg, ısıtma hızı 10 °C/dk ve azot gazı akış hızı 50 mL/dk şeklindeydi. Uygulanan ısıtma programı ise 20 °C den 280 °C ye ısıtma, 5 dk 280 C de bekleme, 280 °C den -100 °C ye soğutma ve 5 dk -100 °C de bekleme ve en son -100 °C den 280 °C ye ikinci ısıtma şeklinde gerçekleştirildi.

3. Sonuçlar ve Tartışma

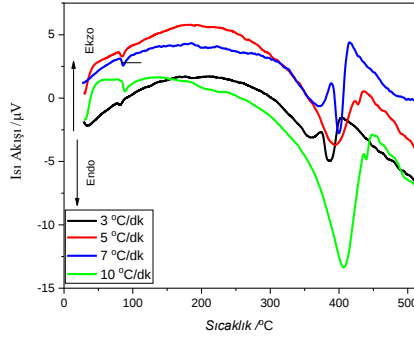
3.1. TGA-DTA Analizi

TG eğrileri 30-60 °C sıcaklık aralığında 4 farklı ısıtma hızı (3, 5, 7, and 10 °C/dk) uygulanarak elde edildi. Türev TG eğrileri (DTG) ise TG eğrilerinin türevi alınarak oluşturuldu. PCHO-PSt polimerinin ısıtılması sırasında kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık bu eğrilerden net bir şekilde okunabildi. Bahsedilen TG ve DTG eğrilerini içeren grafikler Şekil 1 de verilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi her bir ısıtma hızına ait olan eğrilerin her biri net ve keskin bir kütle kaybının gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 1a'dan tarama hızının artışıyla başlangıç kütle kaybı sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmektedir. Buna göre, 3 °C/dk tarama hızında kütle kaybı 316,07 °C'de başlarken, 10 °C/dk tarama hızı uygulandığında kütle kaybı 343,71 °C'de başlamıştır. Yine aynı grafiklerden sıcaklığın artmasına rağmen herhangi ciddi bir kütle kaybının gözlenmediği aralıklarda bozunmanın bittiği düşünülmüştür. Bozunmanın bittiği sıcaklıklar ise 3°C/dk tarama hızında 409,11 °C iken 10 °C/dk tarama hızında 452,92 °C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, DTG eğrileri de tüm işlem sırasında her bir tarama hızı için tek bir pik göstererek bozunmanın tek adımda gerçekleştiğini desteklemektedir (Şekil 1b). DTG eğrilerinden kütle kayıp hızının maksimum a eriştiği noktadaki sıcaklıkları okunabilmektedir. Buna göre, bu sıcaklığın 370,74 °C den 398,45V ye kaydığı gözlenmiştir. Bu olay yüksek tarama hızlarında gerçekleşen ısı transferinin polimer yapısında düşmesi ile açıklanabilir. Isıtma hızı bozuna sonuçlarını etkileyen önemli bir faktördür.



Şekil 1: PCHO-PSt tarak şekilli polimerin a) TGA ve b) DTG eğrileri. (ölçümler 3, 5, 7, and 10 C/dk tarama hızlarına aittir.)

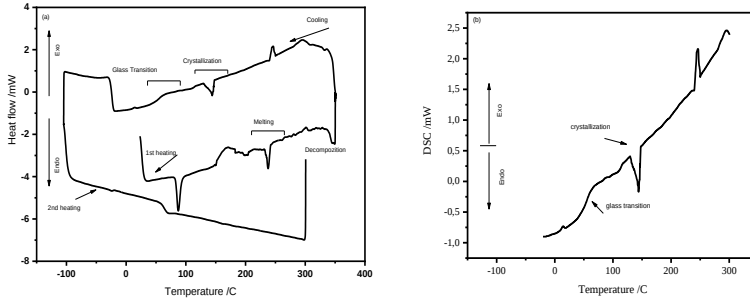
PCHO-PSt tarak şekilli polimerin faz geçişlerini görmek için DTA eğrilerine bakılması gerekir. Bu sebeple farklı ısıtma hızlarında ve 30-650 °C sıcaklık aralığında elde edilen DTA eğrileri Şekil 2 de gösterildi.



Şekil 2: PCHO-PSt tarak şekilli polimerin DTA eğrileri.

Grafiğe göre bir endotermik pik 88°C de gözlenmiştir. Polimerin camı geçiş sıcaklığı bu noktada gözlenmiştir. Bu geçiş DSC (Şekil 3a) eğrisinden de doğrulanmıştır. DTA grafiğinde 161-243°C sıcaklık aralığında endotermik enerji değişimleri gözlenmiştir. Bu termal değişim polimerin erime geçişi olarak tanımlanmaktadır. Çünkü TGA grafiklerinde aynı aralıkta ciddi bir kütle kaybı gözlenmediği için bu dönüşüm sadece bir hal değişimi olabilmektedir [24]. PSt'nin rapor edilen Tg ve Tm değerleri dikkate alındığında bu çalışmada sentezlenen polimerin Tg ve Tm değerleri düşmüştür. Bu düşüşe polimerin tarak şekilli oluşu ve polimer zincirinde epoksi gruplarının varlığı sebep olmuş olabilir. Çünkü Tg değerinin yapıya ya da kompozite katılan plastikleştirici varlığıyla düşürülebilir olması bu sonucu destekler.

DTA eğrilerinde gözlenen endotermik ve ekzotermik fiziksel geçişler polimerin termal hikâyesini oluşturmaktadır. Bu hikâye polimer yapısının kristallenme ve erime geçişlerini içermektedir. İlk ısıtma işleminden sonra polimer içinde varsa yabancı maddelerden arınmış olur ve soğutma esnasında en kararlı ve saf halini sergileyeceği için bu geçişlerin net değerlerini belirlemek üzere DSC soğutma eğrilerini incelemek gerekir. Polimerin ısıtma ve soğutma eğrileri Şekil 3a da verilmiştir. Şekil 3b ise yukarıda bahsedilen soğutma eğrisini göstermektedir.



Şekil 3. DSC grafikleri. a) ısıtma-soğutma-ısıtma döngüsü ve b) soğutma (miktar: 10 mg; sıcaklık 350/-100 °C; ısıtma/soğutma hızı: 10 °C/dk ve gaz akış hızı: 50 mL/dk)

Yapılan DSC ısıtma soğutma ölçümlerinden özellikle ilk ısıtma işlemi polimerin hikâyesi açısından ve varsa içinde yabancı maddelerin giderimi açısından önemlidir. Eğrilerden de görüleceği gibi camı geçiş (Tg) bölgesi 78-90 °C aralığında gözlenmektedir. Literatürle karşılaştırıldığında [7] PSt için bu bölgenin daha düşük sıcaklıklarda gözlemlendiği söylenebilir. Bu duruma PSt'nin polimer zincirinde bir birim olarak bulunması ve böyle bir ortamın plastikleştirici gibi davranıp PSt'nin Tg'sini düşürmesine neden olduğu düşünülmektedir.

Şekil 3deki grafikten 173,62 °C ve 199,73 °C aralığında bir ekzotermik değişimin varlığı gözlenebilmektedir. TG eğrileriyle karşılaştırıldığında, söz konusu olan sıcaklık aralığında bariz bir kütle kaybı gözlenmediğinden dolayı, bu değişimin kristalizasyona denk geldiği söylenebilir. Bu bölgenin altında kalan alan DSC programından hesaplatılarak kristalizasyon entalpisi 9,7 J/g olarak belirlenmiştir. DSC piki ise 184,95 °C de gözlemlendi. Bu değer kristalizasyon için literatürle uyum halindedir [25].

Erime ise 217 °C de başlamış ve 250,62 °C de sona ermiştir. Bu aralık altındaki alan erime entalpisini vereceği için DSC programı tarafından hesaplanmış ve bu değer 16,29 J/g olarak belirlenmiştir. Polimerin bozunması ise 321,65 °C de gerçekleşmiştir. Bu olay sırasında ise ortamdaki absorbe edilen ısı 532,86 J/g olarak belirlenmiştir. Yine soğutma eğrisinden polimerin 245 °C de donduğu (ısıtma eğrisinde erime bölgesi) ve 149-132 °C aralığında ise kristallendiği gözlenmektedir. Tg ise 67-70 °C aralığında gözlenmiştir. Kristallenme ve camı geçiş sıcaklığının kayma gösterdiği belirlenmiştir bu sonuçlar TG ve DTA eğrileri ile uyum içerisindedir. Polimerin bozunması söz konusu olduğu için DSC işlemi 350 °C ye kadar uygulanmıştır. Camı geçiş piki hem TG hem de DSC eğrilerinde görülebilmektedir. Kristalizasyon ve erime pikleri de TG, DTA ve DSC eğrilerinde görülebilmektedir. Camı geçiş ek olarak, bozunma olayının

başlaması da yine eğrilerden 320-350 °C sıcaklık aralığında gözlemlenmektedir.

3.2. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Eş. 6 yeniden düzenlenirse, Eş. 10 elde edilir;

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = A\beta^{-1} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (10)$$

Aynı zamanda Eş. 10 bölüm 1.1 verilen Eş. 7 deki $g(\alpha)$ nin $f(\alpha)$ 'ya bağıllığını gösterir ve bahsedildiği bu integrasyonun çözümü kolay değildir. Kinetik değerleri kullanabilmek ve E gibi bazı kinetik parametreleri hesaplamak için bu eşitliğin çözümü [26]. Bu sebeple bazı yaklaşımlar önerilmiştir. Bu yaklaşımlardan en çok kullanılanları Doyle [28] ve Coats-Redfern [27]'ün önerdiği yaklaşımlardır. Bu yaklaşımlar kullanılarak türetilen yöntemler ise eşitliğin çözümüne yardımcı olmuştur. Eş.10'daki sıcaklık integralinin çözümü için Ozawa-Flynn-Wall (OFW) [30, 31] Doyle yaklaşımını, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [29] ise Coats-Redfern yaklaşımını kullanarak aşağıda verilen eşitlikleri türetmişlerdir.

OFW yönteminde Eş. 10'un çözümü aşağıdaki şekilde yapılır.

$$g(\alpha) = \left(\frac{A}{\beta}\right) 0.00484 \exp\left(-1.052 \frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

Eş. 11'in doğal logaritması alınıp tekrar düzenlendiğinde,

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (12)$$

Eş. 12 elde edilir. Bu yöntem uygulandığında E'yi hesaplamak için her bir ısıtma hızı ve dönüşüm oranı için $1/T$ ve $\ln(\beta)$ eğrileri elde edilir. Bu eğrilerin eğiminden ise E hesaplanabilir.

KAS yönteminde ise,

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \cdot \frac{RT^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (13)$$

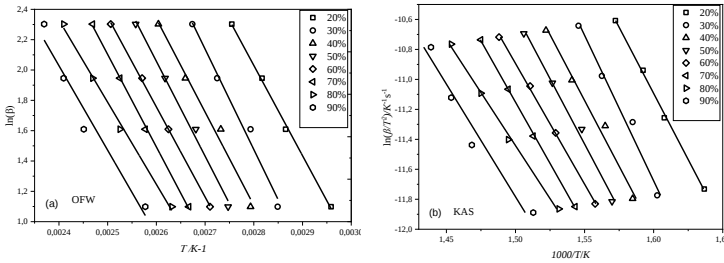
Elde edilen eşitliğin integrali alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\ln\left(\frac{\beta}{RT^2}\right) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (14)$$

Bu eşitlikler Aktivasyon enerjisi (E) nin hesaplanması için önemlidir. $1/T$ ye karşılık $\ln(\beta/T^2)$ eğrileri her bir ısıtma hızı ve dönüşüm oranı için ayrı ayrı çizilip regresyon eğrileri ve eğrinin denklemi bulunarak eğimden E hesaplanabilmektedir.

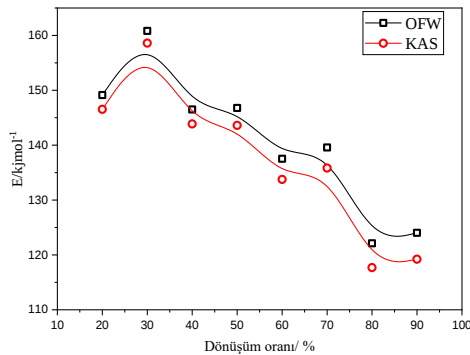
Modelsiz yaklaşımlar olarak da bilinen izokonversiyonel yöntemler farklı maddelerin kinetiklerini çalışmak için kullanılmıştır[15-17].

Bizim çalışmamızda PCHO-PSt tarak şekilli polimerin bozunma kinetiğini çalışarak E'sini hesaplayabilmek için sıklıkla kullanılan OFW ve KAS yöntemleri kullanılmıştır [12, 32, 33]. İlgili grafikleri oluşturmak için % 20'den % 90'a olmak üzere sekiz farklı dönüşüm oranının kinetik hesaplamalarda kullanılmıştır. Her bir dönüşüm oranı için ilgili sıcaklık TGA eğrilerinden elde edilmiştir. Böylece OFW ve KAS yöntemine bağlı olarak elde edilen grafikler Şekil 4 a ve b de verilmektedir.



Şekil 4. PCHO-PSt tarak şekilli polimerin a) OFW yöntemine göre ve b) KAS yöntemine göre elde edilmiş kinetik grafikleri. (tarama hızları: 3, 5, 7 ve 10 C/dk)

Grafiklerden de görülebileceği gibi eğriler doğrusal ve birbirine paralel seyretmektedir. Bu durum dönüşümün tek bir mekanizma veya çoklu mekanizmaların birleştiği tek düze bir mekanizmayı izlemesine atfedilebilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen ve verilerin doğruluğunu ifade eden korelasyon katsayısı (R) ve E'nin değerleri her bir dönüşüm için doğrusalların eğimlerinden hesap edilmiştir. E anın dönüşümle ilgili değişimi kullanılan her bir yöntem için Şekil 5 de verilmektedir.



Şekil 5. Dönüşüm oranının Aktivasyon Enerjisi ne bağlılığını gösteren grafik.

Buna göre, en yüksek aktivasyon enerjisine % 30'luk dönüşüm oranında ulaşılmaktadır. Bu değer KAS yönteminde 158,61 kJ/mol; OFW yönteminde ise 160,82 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan, aktivasyon enerjisi dönüşüm miktarı artarken her bir yöntemde de azaldığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi reaksiyona girecek olan molekül sayısındaki düşüş gösterilebilir. Bu sonuç literatürle uyumludur [12].

EA hesaplamada kullanılan her iki metodun birbiriyle kıyaslamasını yapmak için bağıl hata (Ç) gösteren bir hesaplama Tablo 1 de gösterilmiştir. Aynı zamanda aynı tabloda her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusalların eğimi, korelasyon katsayısı (R) ve hesaplanan E değerleri de kıyaslamalı olarak Tablo 1 de verilmektedir.

Table 1 Slope, E and R analyzed from OFW method and KAS method.

	OFW yöntemi			KAS yöntemi			
%	eğim	R	E/kJ/mol	eğim	R	E/kJ/mol	ζ/ %
20	18,87	0,99	149,14	17,62	0,99	146,54	1,7
30	20,35	0,98	160,82	19,07	0,98	158,61	1,3
40	18,54	0,98	146,50	17,25	0,98	143,87	1,7
50	18,57	0,99	146,79	17,27	0,99	143,61	2,1
60	17,40	0,99	137,52	16,09	0,99	133,76	2,7
70	17,66	0,99	139,58	16,33	0,99	135,83	2,6
80	15,45	0,99	122,11	14,11	0,99	117,69	3,6
90	15,69	0,96	124,03	14,34	0,95	119,22	3,8

Tablo incelendiğinde % 20 ve % 90 dönüşüm aralığında PCHO-PSt tarak şekilli polimerin bozunmasındaki E değerlerinin 149,14-124,03 kJ/mol aralığında değiştiği gözlemlenmektedir. Ortalama E değerleri ise OFW için 140,81 kJ/mol, KAS için 137,39 kJ/mol olarak verilmektedir. Genel olarak, bozunma ilerledikçe E değeri düşüş sergilemektedir. Ancak %20 den %30 a dönüşüm gerçekleşirken E değeri OFW yönteminde 149,14 kJ mol'den 160,82 kJ/mol'e; KAS yönteminde ise 146,54 kJ/mol'den 158,61 kJ/mol'e değişmiştir. Bu değişim OFW de %9,46 iken KAS da %8,23 tür. Bu yükselişten sonra E düşmeye başlamış ve %90 dönüşümde OFW yöntemiyle hesaplamada 124,03 kJ/mol olarak; KAS ile hesaplama da ise 119,22 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Tabloda ayrıca bağıl hataya değinilmektedir. Elde edilen değişken veriler bozunma kinetik çalışmalarında kaç yaklaşım ve yöntemin kullanılacağına

belirlenmesi konusunda itici güç olmuştur. İki yöntemle elde edilen E değerleri arasında % 1,3-3,8 aralığında bir bağıl hata hesaplanmıştır. Bu değer % 4 ten küçüktür ve kinetik veri ve eşitlik hatalarından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. % 50 den daha düşük dönüşümlerde bu hata % 2'nin altında kalmaktadır. Dolayısıyla dönüşüm arttıkça hata payı çok az da olsa artmaktadır. Bu sonuçlara dayanarak belli bir dönüşüm değerine kadar uygun yöntemin seçilmiş olması halinde E değerinin hesaplamak için sadece bir matematiksel yöntem kullanılabileceği söylenebilmektedir.

Özetle, bu çalışma TGA-DTA and DSC verilerini kullanarak PCHO-PSt tarak şekilli polimerin termal özelliklerinin ve isokonversiyonel yöntem kullanarak bozunma kinetiklerinin incelenmesini sunmaktadır. Ayrıca bozunma kinetiğinde E hesaplamak için iki farklı yöntemin kıyaslanması ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Buna göre, PCHO-PSt tarak şekilli polimerin tek adımda keskin bir kütle kaybıyla bozunma gösterdiği belirlenmiştir. Başlangıç kütle kaybı sıcaklığı ve kütle kayıp hızının maksimum değerinin ısıtma hızının artmasıyla daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir. DTA eğrileriyle polimerin Tg aralığı, kristalizasyon ve erime sıcaklıkları da belirlenmiştir. Buna göre, Tg aralığı 70-80 °C olarak gözlenmiştir. 150-250 °C deki endotermik ve ekzotermik fiziksel dönüşümler polimerin hikâyesini oluşturmaktadır. Net değerler için -100 ve 280 °C aralığında DSC soğutma işlemi uygulanmıştır. Soğutma eğrilerinde polimerin 245 °C de donmaya (ısıtma işlemi sırasında erimeye) başladığı, 149-132 °C aralığında kristallendiği ve Tg'nin 67-70 °C aralığına kaydığı gözlenmiştir. Tüm bu sonuçlar TG ve DTA eğrileriyle uyum halindedir.

Yine grafiklerden 173,62 °C ve 199,73 °C aralığındaki ekzotermik değişimlerin TG eğrilerinin de desteğiyle kristalizasyona denk geldiği söylenebilmektedir. Erime 217-250,62 °C aralığında meydana gelmiştir. Kristalizasyon entalpisi 9,7 J/g ve erime entalpisi ise 16,29J/g olarak hesaplanmıştır. Polimer 321,65 °C de bozunmuştur. Bu olay sırasında ortamdan absorbe edilen ısı 532,86 J/g olarak hesaplanmıştır. Modelsiz yaklaşım metodu içeren ve kinetik hesaplamalarda kullanmak üzere iki farklı isokonversiyonel yöntem olarak OFW ve KAS yöntemleri seçilmiştir. Bu yöntemlerle elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri OFW yönteminde 140,81 kJ/mol, KAS yönteminde ise 137,39 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Maksimum E değerlerine %30'luk dönüşümde ulaşılmıştır. Her iki metotla elde edilen E değerleri arasında % 50 den daha düşük dönüşümlerde % 2 den daha düşük bağıl hatalar elde edilmiştir. Bu sonuçla uygun yöntemle r seçildikçe düşük dönüşüm düzeylerinde E değerlerini hesaplamak için sadece bir matematiksel yöntemin tercih edilebileceği sonucuna varılmıştır.

4.Referanslar

- [1] Yagci Y, Nuyken O, Graubne V (2005) In: Kroschwitz J.I (Ed.), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, third ed., vol. 12, John Wiley & Sons Inc., New York, pp. 57130.
- [2] Matyjaszewski K (1997) Mechanistic and synthetic aspects of atom Transfer Radical Polymerization. *J. Macromol Sci Pure. Appl Chem* 34: 1785.
- [3] Matyjaszewski K, Xia JH (2001) Atom transfer radical polymerization. *Chem Rev* 101: 2921.
- [4] Yamago S, Kayahara E, Yamada H (2009) Synthesis of structurally well-controlled w-vinylidene functionalized poly(alkyl methacrylate)s and polymethacrylonitrile by organotellurium, organostibine, and organobismuthine-mediated living radical polymerizations. *React Funct Polym* 69: 416.
- [5] Davis KA, Matyjaszewski K (2002) Statistical, Gradient, Block, and Graft Copolymers by Controlled/living radical polymerizations. *Adv Polym Sci* 159: 2.
- [6] El-Sayed SA, Mostafa ME (2004) Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). *Energy Convers Manage* 85: 165–72.
- [7] Dyre, Jeppe C (2006) “Collogium: The glass transition (T_g) and elastic models of glass-forming liquids”. *Reviews of Modern Physics* 78(3): 953-972.
- [8] Brown ME, Dollimore D and Galwey AK (1980) *Comprehensive chemical kinetics*, vol.22. Elsevier, Amsterdam
- [9] Piloyan GO, Ryabchikov ID and Novikova OS (1966) Determination of activation energies of chemical reactions by differential thermal analysis. *Nature* 212: 1229
- [10] 1Chen HJ, Lai KM (2004) Methods for determining the kinetics parameters from nonisothermal thermogravimetry. *Journal of Chem Eng of Japan* 37(9): 1172-78.
- [11] Ebrahimi-Kahrizsangi R, Abbasi MH (2008) “Valuation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA”. *Trans Nonferrous Met Soc China* 18: 217-22..

- [12] Sahin O, Tas E, and Dolas H (2007) “Kinetic analysis of thermal decomposition of some Co-complexes of three unsymmetrical Vic-Dioximes ligands: model fitting and model-free method”. *Journal of thermal analysis and calorimetry* vol. 89, 1. 123-31.
- [13] Hu QP, Cui XG, Yang ZH (1997) Studies on the non-isothermal kinetics of thermal decomposition of the mixed ligand complex. *J Therm Anal* 48: 1379–1384.
- [14] Fei Yao, Qinglin Wu, Yong Lei, Weihong Guo, Yanjun Xu (2008) Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability* 93, 90-98
- [15] Jin W P, Sea C O, Hae P L, Hee T K and Kyong O Y (2000) Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Polymer Using a dynamic model. *Korean J Chem Eng* 17(5): 489-496.
- [16] Na L, Xingke Z, Junrong Y, Yan W, Jing Z, Zuming H (2010) Kinetic study of copolymerized PMIA with ether moiety under air pyrolysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 140: 283–293.
- [17] Sahin Ö, Ozdemir M, Aslanoglu M, Beker Gürbüz Ü (2000) Calcination kinetics of ammonium pentaborate using the coats-redfern and genetic algorithm method by thermal analysis. *Ind. Eng. Chem. Res* 40(6): 1465–1470.
- [18] Sahin O, Dolas H and Demir H (2007) Determination of nucleation kinetics of potassium tetraborate tetra hydrate. *Cryst Res Technol* 42, No. 8,766-772.
- [19] Sahin O, Cennetkusu ES, Dolas H, Ozdemir M (2006) Thermal decomposition of potassium tetraborate tetrahydrate to anhydrous potassium tetraborate in a fluidized bed. *Thermochimica Acta* 440: 7-12.
- [20] Ashraf H.F, Abdullah F A N and Shehab A. M (2020) Thermal degradation of polystyrene (PS) nanocomposites loaded with sol gel-synthesized ZnO nanorods. *Polymers* 12: 1935
- [21] Iman J, Mohamadreza S, Fatemeh K, Seeram R, Ehsan A, Ying ST, Mohammadreza K, Majid A, Ahmad Ramazani S.A, Omid M and Erfan RG (2021) Thermal degradation kinetics and modeling study of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWP)/Graphene nanocomposite. *Molecules* 26: 1597.

- [22] Klaudia KM, Kinga P (2019) Thermal decomposition of polymer nanocomposites with functionalized nanoparticles, Polymer composites with functionalized nanoparticles synthesis, properties, and nanoparticles. *Micro and Nano Technologies*, pages 405-435.
- [23] Mustafa D, Oner I, Aslisah A, Nasrettin G (2010) Synthesis and characterization of cyclohexene oxide functional polystyrene macromonomers by ATRP and their use in photoinitiated cationic polymerization. *Reactive & Functional Polymers* 70: 28–34.
- [24] Wunsch, J.R (2000) *Polystyrene-Synthesis. Production and Applications*. iSimithers Rapra Publishing. P. 15. ISBN 978-1-85957-191-0. Retrieved 25 July 2012.
- [25] Petrillo E, Russo R, D'aniello C, and Vittoria V (1998) Cold Crystallization of Isotactic Polystyrene. *J. Macromolecules. Sci.-Phys.* B37 1: 15-26.
- [26] Šimon P, Thomas PS, Okuliar J and Ray A (2003) An incremental integral isoconversional method. *J Therm Anal Cal* 72: 867-874.
- [27] Doyle CD (1962) Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *J Appl Polym Sci* 6: 639.
- [28] Coats AV, Redfern JP (1964) Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 201: 68–69.
- [29] Sbirazzuoli N, Girault Y and Elégant L (1997) Simulation for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3- peak maximum evaluation methods and isoconversional methods. *Thermochimica Acta* 293: 25.
- [30] Flynn JH and Wall LA (1966) A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polym Lett* 4: 323.
- [31] Ozawa T, Bull (1965) A new method of analyzing thermogravimetric data. *Chem Soc Jpn* 38: 1881.
- [32] Manikandan G Jayabharathi J Rajarajan G Thanikachalam V (2012) Kinetics, and vaporization of aniline nitrogen atmosphere – Non–isothermal condition. *J King Saud University–Sci.* 24: 265–70.
- [33] Gundogar AS, Kok MV (2014) Thermal characterization, combustion, and kinetics of different origin crude oils. *Fuel.* 123: 59–65.

Academic Developments on Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 09



Bakım ve Hijyen Alanında Kullanılan Tekstiller
(Esra Dirgar, Okşan Oral)

Bakım ve Hijyen Alanında Kullanılan Tekstiller

Esra Dirgar¹, Okşan Oral²

¹Ege Üniversitesi, Emel Akın Meslek Yüksekokulu, esra.dirgar@ege.edu.tr

²Ege Üniversitesi Emel Akın Meslek Yüksekokulu, oksan.kansoy@ege.edu.tr

1.Giriş

Tekstil, insanların kendisini zorlu hava koşullarından ve diğer doğa olaylarından koruma ve örtünme gereksinimi ile ortaya çıkmıştır. Daha sonra ise, moda kavramının ortaya çıkması ile güzellik amaçları için kullanılmıştır.

Teknik tekstil ürünleri günlük hayatımızda pek çok alanda yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır [1]. Özel olarak tasarlanan, herhangi bir ürün, üretim yöntemi veya yalnız başına belirli bir özelliği yerine getirmek için üretilen malzemelere "teknik tekstil" denilmektedir [2]. Bu ürünler, farklı hava şartlarına, kimyasallara, mikroorganizmalara karşı dayanıklı ve yüksek mukavemet, güç tutuşurluk, hava geçirgenlik ve kolay kuruma gibi üstün performans özelliklerine sahip ürünlerdir [3,4].

The Textile Institute tarafından yayınlanan “Textile Terms and Definitions” kitabının 10. baskısında yer aldığı gibi teknik tekstiller, “Koruyucu olmayan giysiler, ev mobilyaları ve yer kaplamaları dışında kullanılmak üzere, estetik ve dekoratif karakteristiklerinden ziyade öncelikli olarak performans ve özellikleri dikkate alınarak seçilmiş kumaş ve lif bileşenlerinden meydana gelmiş tekstil materyalleri ve ürünleridir” şeklinde tanımlanmıştır [5].

Gelişen teknoloji ve yapılan akademik çalışmalar sonucunda teknik tekstillerin kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Teknik tekstil üretimi yaklaşık olarak 1995 yıllarında başlamış ve 2018 yılında dünya genelindeki üretim hacmi artarak 30 milyon ton seviyelerine ulaşmıştır [6].

Teknik tekstillerin kullanım alanları on iki başlık altında toplanmaktadır:

- 1) Zirai tekstiller,
- 2) İnşaat tekstilleri,
- 3) Teknik giysiler,
- 4) Jeolojik tekstiller,
- 5) Ev tekstilleri,
- 6) Endüstriyel tekstiller,

- 7) Tıbbi ve hijyenik tekstiller,
- 8) Taşıt araçları için tekstiller,
- 9) Ekolojik tekstiller,
- 10) Ambalaj tekstilleri,,
- 11) Koruyucu tekstiller:,
- 12) Sportif tekstiller [7].

2. Tıbbi ve Hijyenik Tekstiller (Medtech)

Bu ürünler, teknik tekstiller içerisinde büyük oranda büyüme gösteren ve geniş bir ürün grubunu oluşturan alanlardan biridir. Bu tekstiller, ıslak mendiller, çocuk bezleri ve yetişkinler için sağlık ve bakım ürünleri gibi hijyen uygulamalarıdır. Bunun yanı sıra cerrahi giysiler ve örtüler, sterilizasyon paketleri, pansuman sargıları, yapay kemik bağları, damarlar, deriler, vb. tıbbi ürünler de bu kapsamda yer almaktadır [8].

Tıbbi tekstiller, yaraların iyileştirilmesi ve hasta bakımı sırasında kullanılan örtü ve sargı bezinin kullanımına yöneliktir. Bu ürünler, dokuma, örme ya da dokusuz yüzeyden üretilmektedir.

Tıbbi tekstiller, teknolojinin sürekli gelişmesi ve yeniliklerin artmasıyla birçok yeni özellik kazanmaktadır. Bunlardan bir kısmı, farklı lif türlerinin birarada kullanılmasıyla oluşturulan yeni yapılar, çeşitli bitim işlemleri, nanoteknoloji uygulamaları gibi uygulamalardır.

Tekstiller, gerek lif özelliklerinin, gerekse oluşturulan iplik ve kumaş yapılarının çeşitliliği bakımından pek çok dokuya uyum sağlayabilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle, tıp ve hijyen alanındaki uygulamalar için ideal bir yapıdadır [1].

Tıp ve hijyen uygulamalarında kullanılan tekstil ürünleri, genel olarak dört başlık altında toplanmaktadır.

a) Vücut içine yerleştirilebilen (implante edilebilen) ürünler

Bu gruba: ameliyat iplikleri, yapay tendon, kıkırdak, kas, deri ve yapay kornea gibi yumuşak doku implantları, ortopedik implantlar ve kalp kapakçıkları gibi kardiyovasküler implantlar girmektedir [1].

b)Vücut içine yerleştirilemeyen (implante edilemeyen) ürünler

Bu ürünler insan vücudunun dışına uygulanmaktadırlar. Bandajlar, yara sargıları, plasterler, sargı bezleri, gazlı bezler ve tamponlar bu gruba girmektedir..

c)Ekstra bedensel ürünler (ekstrakorporal)

Bu ürünler, yapay karaciğer, yapay böbrek ve mekanik akciğer gibi kanın arıtılmasında kullanılan mekanik organlardır [9].

d) Bakım/hijyen ürünleri

Hijyen ürünleri önemli bir tıbbi tekstil grubu oluştururlar. Bu ürünlerin kullanımı bir zamanlar hastalar ve ameliyathaneler ile hastaların ve hastane personelinin hijyen, bakım ve güvenliği için sınırlandırılmıştır. Artan küresel nüfus, daha uzun ömür ve gelişmiş hijyen ve sağlık standartlarıyla birlikte, sağlık / hijyen sektöründe kullanılan tekstil malzemeleri giderek daha önemli roller üstlenmiştir.

Bu çalışmada bakım ve hijyen alanında kullanılan ürünler detaylı olarak incelenmiştir.

3. Bakım ve hijyen ürünleri

Bakım ve hijyen amaçlı kullanılan ürünler: Tıbbi giysiler, cerrahi kaplamalar, yatak örtüleri, kadın hijyenik pedleri, yetişkin pedleri, bebek bezleri, temizlik bezleri ve cerrahi çoraplardır [1,9].

Bu emici ürünler tek veya çok kullanımlık olabilir. Tek kullanımlık kategori, hijyenik, konforlu ve çok katmanlıdır. İç tabaka oldukça emici, yüksek fitilleme eğilimi gösterir ve sıvıyı tutabilir. Dış katman su geçirmez bir malzemeden oluşur. Dolayısıyla, sıvıyı emerler ve aynı zamanda cildi kuru tutarlar [10].

Hijyen ürünlerinin özellikleri, nihai kullanım gereksinimlerine göre belirlenir ve uygun hammadde seçimleri ve tasarım ile bu gereklilikler karşılanır.

-Su ve tuz emme: Yüksek absorpsiyon ve yük altında yüksek absorpsiyon, çocuk bezleri, alıştırma pantolonları için anahtar gereksinimlerdir. Farklı ürünlerin tasarımı için uygun emicilik, yük altında emilim ve absorpsiyon hızı gereklidir.

-Bariyer performansı: Partiküller, bakteriler, sıvılar ve virüsler için kısmen veya tamamen bariyer gereksinimleri uygulanabilir.

-Mekanik özellikler/mukavemet: Genellikle, mukavemet gereksinimleri nihai kullanım uygulamasına göre değişir. Yüksek mukavemetli ve iyi aşınma direnci gereklidir çünkü bariyer performansı bu özelliklerden etkilenebilir.

-Sterilizasyon kararlılığı: Tıbbi amaçlı kullanılan kumaşlar genellikle sterilize edilmelidir. Bu, 121 - 132 ° C'de çalışan bir buhar otoklavı kullanılarak veya 138 ° C'ye kadar sıcaklıklarda flaş sterilizasyonu kullanılarak yapılabilir. Bu nedenle, kumaşları tasarlarken, sterilizasyon prosedürlerinin performans özellikleri üzerindeki etkisini anlamak esastır.

-Konfor ve nefes alabilirlik: Konfor ve iyi bariyer özellikleri iki zıt gerekliliktir. Bir sterilizasyon sargısı için, bariyer, depolama ve nakliye sırasında toz ve mikroorganizmaların sterilize edilmiş ambalaja nüfuz etmesini önlemelidir. Aynı zamanda, sterilizasyon malzemesinin sarılmış pakete nüfuz edebilmesi ve cerrahi setin içeriğini tamamen sterilize edebilmesi için gözenekli olması gerekir. Konfor, kullanılan kumaşın hava alabilirliğiyle de ilgilidir. Nefes alabilen kumaşların istenen özellikleri kendi uygulamalarına bağlı olarak büyük farklılık gösterdiğinden, yapılarındaki farklılıkların anlaşılması önemlidir. Amaçlanan nihai kullanım potansiyellerini gerçekleştirmek için ürünlerin daha fazla değerlendirilmesi gereklidir.

-Tek ya da çok kullanımlık olma durumu: Ameliyathane giysileri genelde tek kullanımlık veya çok kullanımlık olarak sınıflandırılabilir. Tek kullanımlık tıbbi giysi çevre dostu olmadığından daha az tercih ediliyordu. Kısa bir süre önce yapılan bir araştırmaya göre, tek kullanımlık tekstillerin çevreye verdiği yük, yıkama operasyonları içerdiğinde yeniden kullanılabilir ürünlerinkinden biraz daha düşüktür. Ayrıca, tek kullanımlık ürünlerin performansı, çok kullanımlık giysilerden daha iyidir.

-Boyama ve temizlik: Mendiller ve ilgili uygulamalar için lint uygulaması kabul edilemez, çünkü ürün örtüsünün parçacıkları kullanıcıyı olumsuz olarak etkileyebilir [10].

Bakım ve hijyen alanında kullanılan tekstil ürünleri kullanım amaçlarına göre sınıflandırılır. Bu çalışmada bu ürünler detaylı olarak incelenmiştir.

3.1 Cerrahi Giysiler

Cerrahi giysiler, kişisel koruyucu ekipman olarak, hastalara virüs geçişini ve sağlık personelinin özellikle kan yoluyla geçen patojenlere maruz kalmasını en aza indirmek amacıyla kullanılan, steril ve steril olmayan alanlar arasında engel oluşturup, enfeksiyonları önlemek üzere tasarlanmış olan giysilerdir [11]. Bu giysilerin ikinci kullanım amacı ise, cerrahi ortamda cerrahi ekibin mikrobik deri floralarının operasyon ortamına bulaşmasını minimize etmektir [12]. Bu giysilerde, gözenek büyüklüğü, sıvı iticilik – sıvı geçirmezlik, hava geçirgenliği gibi özelliklerin de incelenmesi gerekmektedir [13].

Sıvı iticilik, nemli ortamlarda bakterilerin üremesini engellemesi açısından, cerrahi giysiler için çok önemli bir özelliktir. Sıvı itici cerrahi giysiler, yalnızca göz cerrahisi ve mikro cerrahi gibi ıslaklığın muhtemel olmadığı durumlarda yeterlidir. Hepatit B, Hepatit C veya AIDS gibi hastalıklar ve ameliyatlarda, hastanın kanının ve mikropların cerrahi ekibe geçmesini önlemek için sıvı geçirmez cerrahi giysi kullanılmalıdır [14].

Cerrahi giysilerin hava geçirgenlik özelliği, üretildikleri malzemeye göre değişmektedir. Eğer cerrahi önlükler, yeterli buharlaşma ve nem transferine izin vermiyorsa, vücut dengesini bozarak rahatsızlığa neden olurlar [15].



Şekil 1: Cerrahi operasyonlarda giyilen gömlek-pantolon ve boks önlüğü

Cerrahi giysilerde kullanılacak materyallerin, bakterilerle virüslerin, sıvılarla bağ kurarak penetrasyon oluşturmalarına engel olması gerekmektedir. Buna karşılık, aynı materyal su buharı formundaki terin dışarı çıkmasına izin vererek vücudun ısı dengesinin doğal olarak korunmasını da sağlamalıdır [16].

Cerrahi ortamda kullanılan giysiler; gömlek-pantolon takım ve üzerine giyilen boks önlüğü olarak adlandırılan önlüklerden oluşmaktadır (Şekil 1).

3.2 Cerrahi Maskeler

Havada bulunmakla birlikte, çıplak gözle görülmeyen virüslerin solunmasını ve bulaşmasını engellemek için kullanılan maske türüdür. Solunum sisteminin korunması için, kullanıcının çevreye ve çevredeki etkilere maruz kalma olasılığına bağlı olarak birçok seçenek mevcuttur. Solunum maskesinin veya tıbbi maskenin performansı, filtrenin verimliliğine (havadaki parçacıkları toplayabilme gücüne) ve sızdırmazlığına (yüzdeki sızıntıyı ne kadar iyi engellediğine) bağlıdır [17].



Şekil 2: Tıbbi maske örnekleri

3.3 Cerrahi Çoraplar

Kompresyon çorapları tıp alanında kullanılan teknik tekstillerin harici grubunda yer alan ürünlerdir. Özellikle varis, venöz yetmezlik, venöz ülser gibi toplardamar problemlerinde, ameliyat ve doğum sonrasında ödem oluşmasını engellemek için veya spor yaparken kullanılan bir ürün grubudur [18].



Şekil 3: Cerrahi çorap örnekleri

Diz üstü, diz altı veya külotlu tipleri bulunmasına rağmen tam olarak basınç uygulama imkanı sağladığı için külotlu varis çorapları daha çok tercih edilmektedir.

3.4 Yara örtüleri

Yara örtüleri yara bölgesini örtmek suretiyle, zarar gören dokuyu dış etkilerden korur ve eğer yapısı uygunsa hücre üretimini aktive ederek iyileşme sürecine katkıda bulunur [19].



Şekil 4. Yara örtüleri

3.5 Yetişkin Bezleri

Yetişkin bezleri, uzun süre görev yapmak zorunda kalan yetişkinler (kesintisiz olarak araç kullanmak zorunda olan sürücüler ve zamanında tualete ulaşamayan astronotlar gibi) ve kontinanslarını kontrol etmeyen kişiler tarafından kullanılan hijyen ürünlerindendir.

Ürün "idrar", üriner "idrarla ilgili", inkontinans ise "yetmezlik" anlamına gelmektedir [22], üriner inkontinans ise, istemsiz idrar kaçırma anlamına gelmektedir. Yetişkin bezleri, inkontinans giysileri ve pedleri içeren inkontinans ürünleri, bireylerin bütünlüğünü, onurunu, benlik saygısını, konforunu ve bağımsızlığını korumaya yardımcı olur.



Şekil 5: Yetişkin bezi ve hasta altı bezi

Sektörde kullanılan iki ana ürün türü vardır: vücuda giyilen pedler ve hasta alt bezleri. Bunların tek ya da çok kullanımlık çeşitleri bulunmaktadır. Yeniden kullanılabilir ürünler, çevresel etkilerin arttığı bir zamanda giderek önem kazanmaktadır. Bununla birlikte, çok kullanımlık ürünlerde iki ana sorun bulunmaktadır: Ağırlıklarının fazla olması ve yıkandıktan sonra uzun kuruma sürelerine sahip olmaları. Bu nedenle bu bezlerin üretiminde daha hızlı kuruma, yıkandığında stabilite ve hacimli ancak açık formları nedeniyle hafiflik sunan bir çözüm sağlayabilecek olan Spacer kumaşlar kullanılmaktadır.

3.6 Hijyenik Kadın Pedleri

Hijyenik kadın ürünleri, dünyada dokusuz yüzeyden üretilmiş hijyenik ürünler içinde en gelişmiş emici ürün pazarına sahiptir [23]. Bu ürünlerden beklentiler, kullanımının kolay, konforlu olması, ucuz olması ve kullanıcıya rahatsızlık vermemesidir. Hijyenik ürünlerin çoğu, katmanlı yapıdadır. Tabakalar tarafından emilen sıvı, ıslaklık hissi vermesini engellemek amacıyla bir sızıntı durumuna müsaade etmeden yapı içerisinde hapsedilmelidir [24,25].

Hijyenik kadın pedleri iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

Hijyenik kadın pedi: Genellikle 15-49 yaş grubunun özel günlerde (menstrüel dönemde) kullandığı ped,

Günlük hijyenik kadın pedi: Genellikle 15-49 yaş grubunun normal günlerde kullandığı ped.dir.

Hijyenik kadın pedlerinden beklenen özellikler, sızıntıya olanak sağlamaması, kötü koku, görünüm ya da renge sahip olmaması, kullanımının kolay olması, hijyenik olmasıdır.[26].

3.7 Cerrahi Dikiş İplikleri (Ameliyat iplikleri)

Yara iyileşinceye kadar yara dudaklarını yaklaştırmak ve meydana gelen kanamaların kontrolünü sağlamak amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemelerdir [27].

Günümüzde doğal ve sentetik materyallerden üretilen çok çeşitli ameliyat ipliği mevcuttur. İdeal bir cerrahi dikiş ipliği, işlenmesi kolay ve üretimi ucuz olmalı, yüzeyi düzgün ve kolay düğüm atılabilmesine imkan verecek yapıda olmalı, esnek olmalı ve yeterli gerilim mukavemetine sahip olmalı, iyileşme süresince mukavemetini korumalı, kolay sterilize olmalı, dokuda minimum reaksiyon oluşturmamalı, alerjik ve kanserojen olmamalı, bükülebilir olmalı ve elle kullanımda rahatlık sağlama özelliklerine sahip olmalıdır [28].

3.8 Bebek Bezleri

Bebek bezleri 4 kritik fonksiyonu yerine getirmelidir. Bunlar; hızlı sıvı kazanımı, hedef bölgenin dışına etkili iletim veya emilimi, sıvının depolanması için uygun şekilde toplanması veya sızıntı olmadan hareketsiz hale getirilmesi ve bacak bariyerleri ile sızdırmazlık sağlanmasıdır.

Bunlar dışında bebek bezleri, bebek cildini kuru tutarak enfeksiyondan korumalıdır. Bu bezlerin üretiminde kullanılan kumaşlar sıvı itici ve sıvı geçirmez özellikte olmalıdır.



Şekil 6.: Tek ve çok kullanımlık bebek bezleri

Günümüzde kullanılan bebek bezleri tek ve çok kullanımlık olarak ikiye ayrılmaktadır [29].

Tek kullanımlık bebek bezleri, kullanım kolaylığı nedeniyle çok tercih edilmektedir. Fakat bebek cildinde alerjik reaksiyonlara neden olmaları, çevreyi kirlilemeleri gibi nedenlerle günümüzde çok kullanımlık bebek bezleri de tercih edilmektedir.

Çok kullanımlık bebek bezleri kumaştandır üretilmektedir. Bu nedenle nefes alabilir özelliktedir.. Bu ise, tek kullanımlık bezlerden farklı olarak, aşırı izolasyon ile nemi hapsedip bezin içerisindeki nemli hava ile bebeğin pişik olmasına olanak tanımaz. [30].

Yıkınabilir bebek bezleri ile birlikte emici pedler (Şekil 9) kullanılmaktadır. Bu pedler, bazı ürünlerde bebek bezine dikili halde, bazı ürünlerde ise bağımsız olarak kullanılmaktadır. Emici pedlerin ayrı olarak satılması, bebek bezinin dış kısmının daha uzun ömürlü olmasını sağlamaktadır.



Şekil 7: Emici ped

4. Literatür Özeti

Bakım ve hijyen alanında kullanılan tekstil ürünleri ile pek çok araştırma bulunmaktadır. Bunlardan bazıları;

Mecit D. ve arkadaşları (2007) çalışmalarında teknik tekstillerin kullanım alanlarını incelemiş ve teknik tekstiller içinde yer alan bakım ve hijyen alanında kullanılan tekstillerin özellikleri ve kullanım alanlarını açıklamışlardır [7].

Öndoğan, ve Pamuk (2002), cerrahi ortamda giyilen giysilerin özelliklerini araştırmışlardır [15].

McCarthy (2011), “Textiles for hygiene and infection control” adlı kitapta, çok sayıda araştırmacının hijyen ve enfeksiyon alanında kullanılan tekstillerin özellikleri, tasarımı ve bu alandaki yeniliklerle ilgili makalelerini derlemiştir [10].

5. Ürünlerin Çevre ve Geri Dönüşüm Açısından Değerlendirilmesi

Bakım ve hijyen alanında kullanılan ürünler tek ve çok kullanımlık olarak ikiye ayrılır.

Eğer herhangi bir çevresel düşünce dikkate alınmazsa bu malzemelerin 2 ortak amacı vardır. Bunlar:

- 1.Sağlığın korunması:
2. Etkinlik: Başka bir deyişle, belirli bir performans sunma yeteneği.

Hem tek kullanımlık hem de tekrar kullanılabilir tıbbi kullanım tekstilleri, polimerik liflerden yapılır, ancak farklı kumaş yapılarına sahiptir. Tıbbi kullanım için tek kullanımlık ürünler dokusuz yüzeylerden üretilmekte olup, yapımlarında kullanılan lifler ağırlıklı olarak polietilen, polipropilen ve polyester ve bunların karışımlarıdır; genel olarak fosil yağlardan elde edilen sentetik polimerlerdir. Tek kullanımlık tekstil ürünlerinin çoğu, ana bileşen

olarak odun hamuru lifleri de içerir. Tek kullanımlık tekstiller genellikle sağlık tesislerinde ve diğer birçok kurumsal koruyucu giysi uygulamasında yalnızca bir kez kullanımlık ürünler olarak hizmet vermektedir. Kullanımdan sonra bunlar tehlikeli maddeler olarak derhal atılmalıdır. Böyle bir kullanım modeli, çok büyük miktarda atık yaratır. Biyolojik olarak kirlenmiş tek kullanımlık ürünlerin bertarafı geleneksel olarak yakma suretiyle yapılmaktadır. Hastane atıkları ve tıbbi/bulaşıcı atıklar yakıldığında hidroklorik asit, dioksin/furan ve kurşun, kadmiyum ve civa gibi toksik metaller dahil olmak üzere çeşitli hava kirleticileri yaymaktadır. Bu da çevrenin kirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Sürdürülebilirlik dikkate alındığında kullanılan hammadde büyük önem taşımaktadır. Günümüzde 'ekolojik', 'organik', 'biyolojik olarak parçalanabilir' ve 'çürütülebilir' gibi kelimeler çok çeşitli maddelere ve hatta süreçlere uygulanmaktadır. Bu nedenle, hijyen ürünlerinin üretiminde daha sürdürülebilir malzemelerin seçimi hayati önem taşımaktadır.

6.Kaynaklar

- [1] Emek, A. 2004. Teknik Tekstiller Dünya Pazarı, Türkiye'nin Üretim ve İhracat İmkanları. Dış Ticaret Müsteşarlığı, İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi uzmanlık Tezi, Ankara.
- [2] Teknik Tekstiller Raporu, Uludağ İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği Ar&Ge Şubesi Şubat, 2021.
- [3] Ural, N., 2012, Akıllı Tekstiller ve Günümüzde Kullanım Olanakları, Yüksek lisans tezi. Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Enstitüsü.
- [4] Akçalı K., 2016, Teknik Tekstillerin Spor Branşlarında Kullanımının İncelenmesi, International Journal of Science Culture and Sport, 4 (Special Issue 2).
- [5] McIntyre J., Daniels P.N., 1995, Textile Terms and Definitions, 10th edition, Manchester, The Textile Institute.
- [6] Commerzbank, 2015, Technical Textiles Prospects and Challenges, s. 1-19.
- [7] Mecit D., Ilgaz S., Duran D., Basal G., Gülümser T., Tarakçıoğlu I., 2007, Teknik Tekstiller ve Kullanım Alanları (Bölüm 1) Tekstil ve Konfeksiyon, Cilt:17, Sayı: 2, s.79-82, İzmir.
- [8] Özdizdar A., 2004, Teknik Tekstil Sektör Araştırması, İstanbul Ticaret Odası.

- [9] Horrocks, A. R., Anands, C., 2003, Teknik Tekstiller El Kitabı (Technical Textiles Handbook), The Textile Institute, Türk Tekstil Vakfı.
- [10] McCarthy B.J., Textiles for hygiene and infection control, Woodhead Publishing, Series in Textiles: Number 108, 2011, UK.
- [11] Pamuk, O., 2006, Cerrahi Personel ve Hastanın Kullanımına Yönelik İşlevsel Medikal Ürünlerin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 209s.
- [12] Rutala, W. A., Weber, D. J., 2001, A review of single-use and reusable gowns and drapes in health care, Infection Control and Hospital Epidemiology.
- [13] Pamuk, O., Öndoğan, Z., 2003, Tek Kullanımlık Cerrahi Giysiler İçin Test Yöntemleri, Medikal Teknik, Ağustos, 44-45.
- [14] Öndoğan Z., 1999, Cerrahi Giysilerde Özellikler, Tekstil & Teknik Dergisi, Sayı. 175, s. 76-79.
- [15] Öndoğan, Z., Pamuk, O., 2002, Cerrahi Ortamda Kullanılan Giysilerin Genel Özellikleri, Tekstil ve Konfeksiyon, Yıl: 12, Sayı: 3, 153-155.
- [16] Şen, A., 2005, Cerrahi Ortamda Cerrahi Personelin Giyebileceği Özel Giysi Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 110s.
- [17] Reusability of Facemasks During an Influenza Pandemic: Facing the Flu (2006) Characteristics of Respirators and Medical Masks
- [18] Oğlakcıoğlu, N., Marmaralı, A., 2009, Kompresyon Çorapları ve Basınç Tedavisi, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, Cilt: 3, No: 3, s.84-94.
- [19] Valenta, C., Auner, B.G., 2004, The use of polymers for dermal and transdermal delivery, Eur. J. Pharm. Biopharm., 58, pp.279-289.
- [20] Kurtoğlu A.H., Karataş A., 2009, Yara Tedavisinde Güncel Yaklaşımlar: Modern Yara Örtüleri, Ankara Ecz. Fak. Dergisi, 38 (3) 211-232, Ankara.
- [21] Paul, W., Sharma, C.P., 2004, Chitosan and Alginate Wound Dressings: A Short Review, Trends Biomater. Artif. Organs, 18 (1), pp.18-23.
- [22] www.inkontinans.com.tr/

- [23] www.edana.org (Haziran 2009)
- [24] Watzl A., 2006, Cost Saving in Production of Hygiene, Medical and Wipes Nonwovens, Chemical Fibers International, 2, pp:127-129.
- [25] Duran K., 1998, Nonwoven Tekstillerinin Üretimi ve Kullanım Yerleri, Tekstil ve Konfeksiyon, No:6, s. 388-395.
- [26] <http://www.technicaltextile.net/medical-textiles/sanitary-napkins/index.aspx>
- [27] Atıcı, T., Atıcı, E. ve Şahin, N., 2010, Geçmişten Günümüze Cerrahi Dikiş İpliklerinin Tarihsel Gelişimi, Ulusal Cerrahi Dergisi, Yıl: 26, Sayı: 4, s. 233-242.
- [28] Erol E., Özdiñç Ö., Avcioğlu Kalebek N., 2014, Ameliyat İpliklerinin Özellikleri, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, Cilt: 8, No: 3, s.35-48.
- [29] Baylan, E., 2006, Tıbbi Alanlarda Kullanılan Non-Woven (Dokusuz Yüzey) Tasarımları, Yüksek Lisans Tezi, s. 21-24, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
- [30] Dirgar, E., Oral, O., Ünal Bahadır, Z. 2017. Bakım ve hijyen alanında kullanılan teknik tekstillerin kullanım alanları ve özellikleri üzerine bir araştırma, EBİLTEM Proje No: 2015/BMYO/001, Ege Üniversitesi, İzmir.

CHAPTER 10



Determination of Ar/O₂ Gas Flow Rate Dependent Acoustic Impedance Values of Unannealed CZO Thin Films via Scanning Acoustic Microscopy (Feyza Güzelçimen, Yasemin Karapınar, Melita Parlak, Bükem Tanören, M. Burçin Ünlü)

Determination of Ar/O₂ Gas Flow Rate Dependent Acoustic Impedance Values of Unannealed CZO Thin Films via Scanning Acoustic Microscopy

**Feyza Güzelçimen^{1,*}, Yasemin Karapınar², Melita Parlak³,
Bükem Tanören⁴, M. Burçin Ünlü³**

¹*Physics Department, Faculty of Science, Istanbul University, TR-34134, Istanbul-Turkey, E-mail: feyzag@istanbul.edu.tr*

²*TEBIP Program of the Council of Higher Education (YÖK) of Turkey, Istanbul University, Istanbul- Turkey*

³*Department of Physics, Bogazici University, Istanbul-Turkey*

⁴*Acibadem University, Department of Natural Sciences, Istanbul-Turkey*

** Corresponding author*

1. Introduction

The production of zinc oxide (ZnO) based nano-materials, which has an effective effect in innovative technological applications, is an up-to-date research topic for the development of ZnO-based devices. Transition metals, rare earth elements, etc. to ZnO-based materials, which are widely used in many electro-optical device applications. Many changes can be observed in the structural, surface, opto-electrical properties of the structures with the doping of various materials.

ZnO is an oxidic compound of class II-IV with a hexagonal wurtzite structure. It is a semiconductor with piezoelectric properties, binding-energy of 60 meV and band gap of 3.4 eV [1,2]. It is frequently used in the semiconductor industry due to its non-toxicity, being an inert compound, low cost and abundant availability [3]. It is used in many areas such as solar cells, nanolasers, UV photodetectors [4-6], biosensors, optical memories and transparent electrodes [7] depending on its conductivity under substrate temperature of 200 °C [8], stability [9] and transparent nature [10].

As an interfacial layer, ZnO is a key material for metal-oxide-semiconductor heterojunction structures formed by the separation of a semiconductor and a metal with a dielectric material, which is widely used and studied in technological applications [11-15]. ZnO can be doped in different concentrations with Ga, Mg, Al, transition and rare-earth metals. Of these ones, Cu is most ideal for significantly altering the electrical and optical properties of ZnO, since its atoms have a similar radius to Zn atoms and an electronic shell. Therefore, the displacement of Zn and Cu cannot change the lattice-constant and Cu has physical as well as chemical features similar to those of Zn [16].

There are mainly different methods such as metal-organic chemical vapor deposition (MOVPECVD), molecular beam epitaxy (MBE), pulsed laser deposition (PLD), and radio frequency (rf) magnetron sputtering etc. to deposit nano-structured thin films. Among all these techniques, rf magnetron sputtering technology is hitherto used by highlighting the importance of the vacuum environment in the entire processing of opto-electronic applications [17].

The most important of these techniques is the rf magnetron sputtering technique. Because it is a physical vapor deposition method, low substrate temperature, good surface morphology, low cost, high growth rates can be achieved. In particular, parameters such as rf power, spray pressure, gas flux and target-substrate distance can be modified. Moreover, in the rf magnetron sputtering technique, high quality ZnO thin films can be deposited by optimizing the deposition parameters such as vacuum pressure, gas-flow rate, power and thickness of layer. Especially during the deposition of ZnO, energetic particles have more surface diffusion energy on the substrate surface with increasing rf power. Crystallinity, residual stress and the microstructure of thin films can be affected by the mobility of particles on the substrate [18,19].

In the present chapter, surface topographic characterization of Cu doped (6% by weight) ZnO (CZO) thin films is subjected according to different Ar/O₂ gas flow rate. The deposition of CZO thin films on n-type Si substrates was carried out in the rf sputtering system. Acoustic impedance values, which are the surface morphological properties of thin films, were obtained by analyzing 2-dimensional (2-D) acoustic mapping with scanning acoustic microscopy (SAM) method.

2. Material and Method

CZO thin films were deposited onto Si by ZnO target with a purity of 99% (Plasmaterials Company/USA) by rf sputtering. Unannealed Cu-doped CZO (Cu:ZnO) thin films deposited on n-Si substrates were produced by rf magnetron sputtering technique. In the production process of the structures, n-Si substrates were chemically cleaned. Then, 200±10 nm thickness CZO (~6% Cu by weight) nanomaterials were deposited by adjusting the distance between targets (ZnO and Cu) and substrates (Si) to 35 mm in the rf magnetron sputtering system. The thicknesses of thin films were around 200 nm measuring with a Dektak optical profilometry.

For Ar/O₂ gas flow rate in vacuum environment in rf magnetron sputtering technique, it was adjusted to 100/0, 90/10, 80/20 and three separate CZO samples were obtained.

All semiconductors have a mechanism involving the interaction between conduction electrons and acoustic wave. Moreover, the electron absorption associated with this interaction has a wide frequency range distribution up to GHz in many semiconductors.

Scanning acoustic microscopy (SAM) has a wide scope to control the quality of semiconductors, thin films and industry, the main area of application of SAM so far has been to quantitatively detect various surface defects. As a non-destructive method, SAM can be applied for single and multi-layer thin films without sample preparation [20].

SAM with frequencies in the range of 5-300 MHz is utilized as an evaluation method that enables the detection of microhardness variation with acoustic impedances and acoustic visualization of polymers, semiconductors, composites as well as biological materials [20-33].

The microscope is contained a transducer with an ultrasonic lens, an oscilloscope, a receiver (Figure 1). The 80 MHz transducer produces single pulses of 5 ns width with a repetition rate of 10 kHz and also acts as a receiver by collecting reflected acoustic waves. Distilled water is chosen as the connecting medium between the ultrasonic lens and the sample. The X-Y stage is responsible for the 2-D scanning of transducer. The signals are examined by an oscilloscope. Consequently, the impedance mappings of the region (300x300 points) are with a lateral resolution of $\sim 20\ \mu\text{m}$.

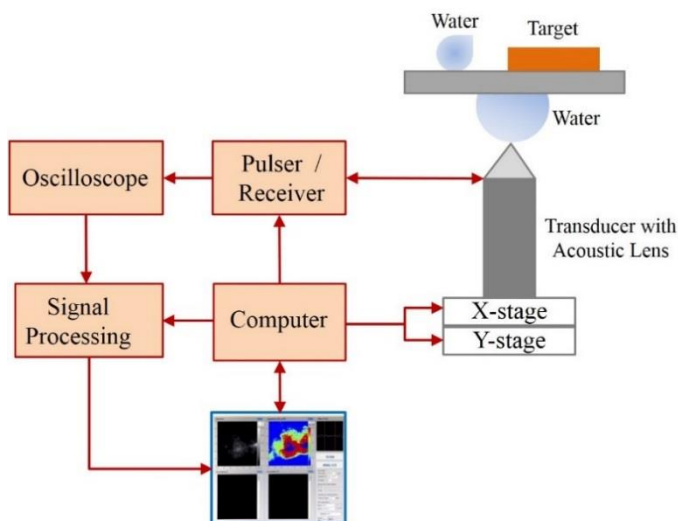


Figure 1: Acoustic impedance mode diagram of SAM experimental set-up [26]

The surface topographic image is created using acoustic reflections from distilled-water and the target on the substrate, in acoustic impedance mode of SAM. 2-D distributions show different acoustic properties due to the variation in flexibility within targets. The acoustic waves reflected from the surface of reference and coating are gathered by a transducer. The acoustic-impedance value of thin film is expressed by:

$$Z_{target} = \frac{1 + \frac{S_{target}}{S_0}}{1 - \frac{S_{target}}{S_0}} Z_{sub} \quad (1)$$

S_0 , Z_{ref} and Z_{sub} are the signal generated by the transducer, the reference's acoustic impedance (1.50 MRayl), the acoustic impedance of substrate, respectively [26].

3. Results

The acoustic topography images of CZO samples were obtained using the AMS-50SI microscope (Honda Electronics, Toyohashi-Japan) located in Medical Imaging Laboratory (BUMILAB) at Boğaziçi University. To determine the surface morphology of the CZO thin films, two-dimensional acoustic images of the CZO coatings resulting from the reflection of the film surfaces were observed using SAM. Figure 2 shows acoustic impedance maps of CZO films with different Ar/O₂ gas flow rates.

Acoustic impedance maps show several defects with different acoustic impedance values due to the different elasticity in all thin films. The reflection of acoustic waves results a signal to be picked up from any porous region, they also appear as particular regions in SAM images. These inhomogeneous dispersed regions define defects of various sizes and shapes on coatings.

Table 1 reports the SAM results of thin films investigated in this chapter. Average acoustic impedance values are given by calculating the standard deviation values of the coatings. For each sample, acoustic impedances are mean average values calculated from five different surface areas. The standard deviations were approximately about <3%. The changes in acoustic impedance correlate with differentiations in elasticity.

Table 1: Mean acoustic impedance values of CZO thin films

Ar/O ₂ Gas Flow Rate	Acoustic Impedance (MRayl)
100/0	2.411 ± 0.089
90/10	2.372 ± 0.086
80/20	2.320 ± 0.077

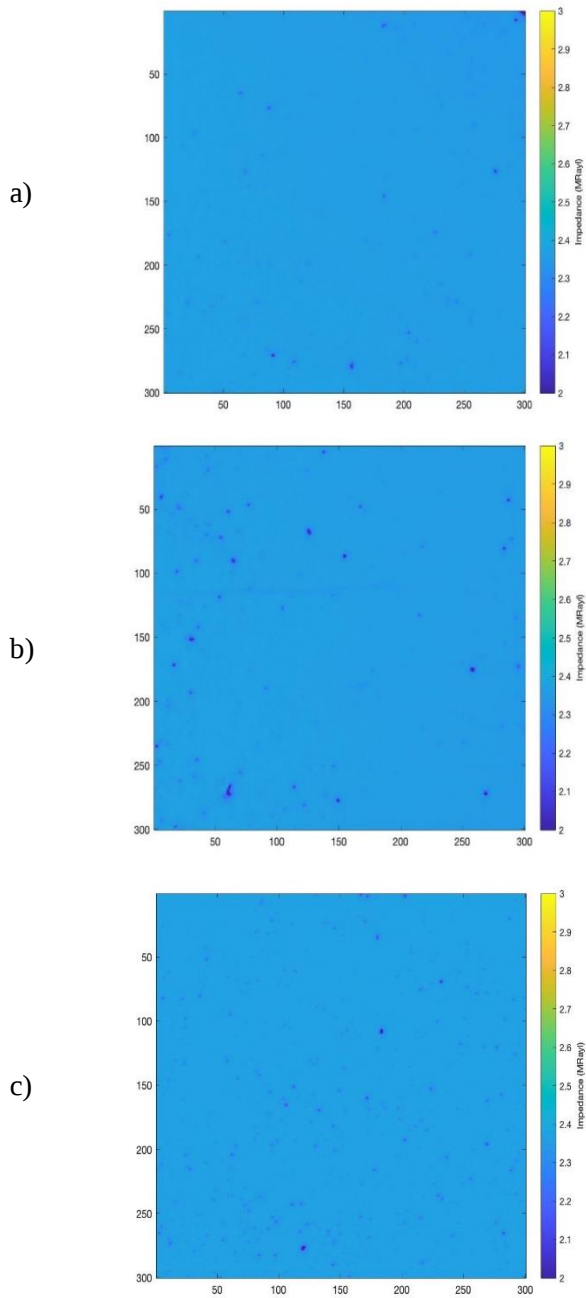


Figure 2: 2-D acoustic impedance maps of CZO; a) Ar/O₂:100/0, b) Ar/O₂:90/10, c) Ar/O₂:80/20. The color bar represents the change in acoustic impedances.

4. Concluding Remarks

The present chapter is mentioned on the acoustic topography of CZO films' surfaces with differentiation of gas flow ratio in vacuum chamber during the deposition measurements by generating acoustic waves from SAM.

The focus to be discussed in this chapter is role of determination of acoustic impedance value in examining opto-acoustic properties such as surface hardness (microhardness) of thin films.

SAM outputs pointed out that the microhardness of the films decreased through the increment in oxygen concentration in vacuum chamber. It is concluded that SAM is an assessment technique that appropriately comprises for studies to be performed in application area of particularly opto-acoustic.

5. References

1. H. Yuan, M. Xu, Q. Z. Huang, Effects of pH of the precursor sol on structural and optical properties of Cu-doped ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds* 616, 401-407 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.070>
2. E. Asikuzun, O. Ozturk, L. Arda, C. Terzioglu, Preparation, growth and characterization of nonvacuum Cu-doped ZnO thin films. *Journal of Molecular Structure* 1165, 1-7 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.053>
3. L. Ma, S. Ma, H. Chen, X. Ai, X. Huang, Microstructures and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science* 257, 10036-10041 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.134>
4. H. Yuan, M. Xu, Q. Z. Huang, Effects of pH of the precursor sol on structural and optical properties of Cu-doped ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds* 616, 401-407 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.070>
5. B. Kinaci, E. Celik, E. Cokduygulular, C. Cetinkaya, Y. Yalcin, H. I. Efkere, Y. Ozen, N. A. Sonmez, S. Ozcelik, Effect of annealing on the surface morphology and current-voltage characterization of a CZO structure prepared by rf magnetron sputtering. *Semiconductors* 55, 28-36 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1063782621010115>
6. I. Kara, A. Atilgan, T. Serin, A. Yildiz, Effects of Co and Cu dopants on the structural, optical, and electrical properties of ZnO nanocrystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28, 6088-6092 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6285-4>

7. H. Liu, P. Zhou, L. Zhang, Z. Liang, H. Zhao, Z. Wang, Effects of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of undoped and Cu-doped ZnO thin films prepared by magnetron co-sputtering. *Materials Letters* 164, 509-512 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.038>
8. A. Sreedhar, J. H. Kwon, J. Yi, J. S. Kim, J. S. Gwag, Enhanced photoluminescence properties of Cu-doped ZnO thin films deposited by simultaneous RF and DC magnetron sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing* 49, 8-14 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.03.023>
9. M. Toma, N. Ursulean, D. Marconi, A. Pop, Structural and optical characterization of Cu doped ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Journal of Electrical Engineering* 70, 127-131 (2019). <https://doi.org/10.2478/jee-2019-0054>
10. N. E. Sung, S. W. Kang, H. J. Shin, H. K. Lee, I. J. Lee, Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering. *Thin Solid Films* 547, 285-288 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.046>
11. P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 3693–3723. doi:10.1063/1.1534621.
12. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*. 347 (1990) 539–541. doi:10.1038/347539a0.
13. S.P. Singh, Z.-E. Ooi, S.N.L. Geok, G.K.L. Goh, A. Dodabalapur, Electrical characteristics of zinc oxide-organic semiconductor lateral heterostructure based hybrid field-effect bipolar transistors, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 073302. doi:10.1063/1.3553191.
14. J. Janata, M. Josowicz, Conducting polymers in electronic chemical sensors, *Nat. Mater.* 2 (2003) 19–24. doi:10.1038/nmat768.
15. W. Wang, E.A. Schiff, Polyaniline on crystalline silicon heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 133504. doi:10.1063/1.2789785.
16. E. Asikuzun, O. Ozturk, L. Arda, C. Terzioglu, Preparation, growth and characterization of nonvacuum Cu-doped ZnO thin films, *J. Mol. Struct.* 1165 (2018) 1–7.

17. K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells (2007). ISBN 978-3-540-73612-7
18. N. Akin, U. Ceren Baskose, B. Kinaci, M. Cakmak, S. Ozcelik, AZO thin film-based UV sensors: effects of RF power on the films, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 119 (2015) 965–970. doi:10.1007/s00339-015-9051-1.
19. S. Fernandez, F.B. Naranjo, Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 157–163.
20. I. Alig, S. Tadjbach, P. Krüger, H. Oehler, D. Lellinger, Characterization of coating systems by scanning acoustic microscopy, Debonding, blistering and surface topology, *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 112–119.
21. S. Canumalla, M.G. Oravecz, Nondestructive elastic property characterization of IC encapsulants, *Applications of Fracture Mechanics in Electronic Packaging*, ASME IMECE Dallas November (1997).
22. Y.Y. Yang, Y.S. Jin, S.Y. Luo, SAM study on plasma sprayed ceramic coatings, *Surface and Coatings Technology* 91 (1997) 95-100.
23. L. Robert, N. Brunet, T. Flaherty, T. Randles, E. Matthaei-Schulz, H. Vettters, D. Rats, J. von Stebut, Characterisation of TiN and carbon-doped chromium thin film coatings by acoustic microscopy, *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999) 327–334.
24. P. Mario, M. Josef, I. Michael, Inverted high frequency scanning acoustic microscopy inspection of power semiconductor devices, *Microelectronics Reliability* 52 (2012) 2115–2119.
25. Y. Al-Sayad, A. Doghmane, Z. Hadjoub, Observation of acoustic impedance of solid and reflected angles to porous ti-mn alloys via analysis description by scanning acoustic modes, *International Journal of Chemical Sciences* 16(1) (2018) 234.
26. F. Güzelçimen, B. Tanören, Ç. Çetinkaya, M. Dönmez Kaya, H.İ. Efker, Y. Özen, D. Bingöl, M. Sirkeci, B. Kınacı, M.B. Ünlü, S. Özçelik, The effect of thickness on surface structure of rf sputtered TiO₂ thin films by XPS, SEM/EDS, AFM and SAM, *Vacuum* 182 (2020) 109766.

27. R.R. Wang, E. Meyers, J. Lawrence Katz, Scanning acoustic microscopy study of titanium–ceramic interface of dental restorations, John Wiley & Sons, Inc. 98 (1998) 040508-040516.
28. K. Kobayashi, S. Yoshida, Y. Saijo, N. Hozumi, Acoustic impedance microscopy for biological tissue characterization, *Ultrasonics* 54 (2014) 1922–1928.
29. K. Hatori, Y. Saijo, Y. Hagiwara, Y. Naganuma, K. Igari, M. Iikubo, K. Kobayashi, K. Sasaki, Acoustic diagnosis device for dentistry, *Interface Oral Health Science* 2016, K. Sasaki et al. (eds.) (2016) 181–201.
30. B. Bilen, B. Gokbulut, U. Kafa, E. Heves, M.N. Inci, M.B. Unlu, Scanning acoustic microscopy and time-resolved fluorescence spectroscopy for characterization of atherosclerotic plaques, *Scientific Reports* 8 (2018) 14378.
31. B. Bilen, L.T. Sener, I. Albeniz, M. Sezen, M.B. Unlu, M. Ugurlucan, Determination of ultrastructural properties of human carotid atherosclerotic plaques by scanning acoustic microscopy, micro-computer tomography, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, *Scientific Reports* 9 (2019) 679.
32. F. Bertocci, A. Grandoni, T. Djuric-Rissner, Scanning acoustic microscopy (SAM): A robust method for defect detection during the manufacturing process of ultrasound probes for medical imaging, *Sensors* 19 (2019) 4868.
33. I. Demirkan, G. Yaprak, C. Ceylan, E. Algul, C. Ozcakir Tomruk, B. Bilen, M.B. Unlu, Acoustic diagnosis of elastic properties of human tooth by 320 MHz scanning acoustic microscopy after radiotherapy treatment for head and neck cancer, *Radiation Oncology* 15 (2020) 38.

CHAPTER 11



Organik Atıklardan Aktif Karbon Üretimi

(Metin Açık yıldız, Ahmet Gürses)

Organik Atıklardan Aktif Karbon Üretimi¹

Metin Açıkıldız¹, Ahmet Gürses²

¹Kilis 7 Aralık Üniversitesi, M. R. Eğitim Fakültesi,

E-mail:macikyildiz@kilis.edu.tr

²Atatürk Üniversitesi, K. K Eğitim Fakültesi,

E-mail:ahmetgu@yahoo.com

1. Giriş

Çevre sorunları hiç kuşkusuz günümüz dünyasının en ciddi problemlerinin başında gelmektedir. Temiz su kaynakları ve sağlıklı içme suyu sorunu ise bu problemler arasında üst sıralardadır. Yeryüzündeki 1 milyar 400 milyon metreküp suyun %97,5' inin okyanuslarda, %1,74'ünün kutuplarda, %0,76'sının yeraltı suyu ve kalan kısmının ise nehirlerde, göllerde, biyosfer ve atmosferde bulunmaktadır. Dünya üzerindeki görece yüksek su miktarının yanında yaklaşık 9000 km³ hacmindeki yıllık potansiyel içme suyu miktarının varlığı temiz su kaynaklarının önemini açıkça ortaya koymaktadır (Bauer vd., 1999).

Temiz içme suyunun az ve pahalı olduğu Ortadoğu gibi çöl bölgelerinde işlenmiş (arıtılmış) suların hem tarımsal hem de evsel amaçlar için yeniden kullanımı ekonomik değer taşımaktadır. Bununla birlikte arıtılmış sular; organikler, çözünmüş katılar, amonyak, bor ve ağır metaller gibi kullanım öncesi işlem gerektiren çeşitli kirlilikler barındırmaktadır (Shpiner vd., 2009).

Endüstriyel üretim, tarımsal faaliyetler ve kentleşme sonucu büyük miktarlarda atık, katı, sıvı ya da gaz formunda çevreye salınmaktadır. Bu atıkların hatırı sayılır bir kısmını ise canlı yaşamını tehdit edecek nitelikte tehlikeli atıklar oluşturmaktadır. Bu atıkların kontrollü salınımı ve bunlara karşı alınacak önlemler pek çok araştırmayı da beraberinde getirir.

Ağır metal iyonları, aromatik bileşenler (fenolik türevler, polisiklik aromatik bileşenler gibi), ve boyalar yaygın endüstriyel kullanımlarından dolayı sıklıkla çevreye verilirler. Bu türler, atık sularındaki yaygın kirleticiler olup pek çoğu kanserojen ve toksiktir. Özellikle cıva ve kadmiyum gibi çevresel zararı çok iyi bilinen krom (VI); bakteriler, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için de oldukça toksiktir. Ayrıca ağır metaller biyolojik olarak bozunmaz ve canlı organizmalarda birikerek çeşitli zararlara ve düzensizliklere yol açar. Bu nedenle bu tür atıkların çevrede özellikle sularındaki varlığı kontrol edilmek zorundadır. Klorlü fenol bileşikler düşük

¹ Bu çalışma birinci yazarın doktora tezinden üretilmiştir.

konsantrasyonlarda bile canlılara zararlı olmalarından dolayı öncelikli dikkate alınması gereken atıklardır. 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) bomba ve patlayıcıların yapımında kullanılan nitro-aromatik bir moleküldür. Bu bileşikler tedavilere cevap vermeyen nitelikte toksik ve çeşitli canlılar için genetik kusurlara neden olan türdedir. Tekstil ve kâğıt boyamada ve petrol ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılan pek çok sentetik boya, atık sularda şiddetli renk değişimine yol açan ve giderimi zor olan atıklardır (Crini, 2005).

1.1. Atık Su Arıtımı

Atık sulardan kirliliklerin uzaklaştırılması için geliştirilen metotlar, biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere üç kategoride incelenebilir. Tüm bu metotlar çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Atıkların kompleks doğası gereği bir yöntemin tek başına etkili olması beklenemez. Pratikte, en ekonomik yolla istenen su kalitesine, sıklıkla farklı proseslerin kombinasyonu kullanılarak ulaşılabilmektedir. Bu kapsamda kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar aşağıda sıralanmıştır;

Fiziksel metotlar; eleme, parçalama, akış hızı dengeleme, sedimentasyon, flotasyon, filtrasyon, ters osmoz.

Kimyasal metotlar; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, dezenfeksiyon, klorlama, ozonlama, ileri yükseltgeme işlemi, koagülasyon.

Biyolojik metotlar; aktif çamur prosesi, havalandırılmalı lagün, damlatmalı filtreler, biyofilm, havuz stabilizasyonu, anaerobik arıtma, azot ve fosfor giderimi.

Bununla birlikte su kirliliği kapsamında çok sıkı yasal önlemlerin alınması ve atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için etkili teknolojilerin geliştirilmesi önemini koruyan bir gereklilik olarak dikkat çekmektedir. Endüstriyel atık sulardan metallerin ve organik bileşenlerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan uygulamalar arasında; biyolojik işlemler, membran prosesleri, ileri oksidasyon prosesleri, kimyasal ve elektrokimyasal teknikler ve adsorpsiyon prosesleri yer almaktadır. Önerilen tüm bu işlemler içinde sorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon prosesi yüksek kalitede ürün (işlenmiş atık su) ortaya koymasından dolayı en popüler metotlardan biridir. Aynı zamanda bu metot analitik ayırma amacıyla ve su arıtımı için etkili, verimli ve ekonomik bir metottur.

1.2. Adsorpsiyon

Katıyı oluşturan tanecikleri bir arada tutan kuvvetlerin doğası ne olursa olsun her bir iyon, atom ya da molekülün etrafında bir çekim alanı oluşturduğu düşünülebilir. Katının yüzeyinde de bu böyle bir çekim alanının varlığından söz edilebilir. Yüzeydeki bu kuvvetlerden dolayı, katı temas halinde olduğu ortamdaki tanecikleri çekme eğilimindedir. Bu yüzden, katı

yüzeyi bir gaz ya da sıvı ile temas halinde olduğu zaman gaz ya da sıvının katı yüzeyindeki derişimi her zaman bulk faza göre daha fazladır. Bu durum adsorpsiyon olarak adlandırılır. Gazın ya da sıvının katı yüzeyine adsorpsiyonu yoluyla denge kısmen sağlanmış olur. Yüzeye tutunan tür adsorbat, tutunmanın gerçekleştiği tür ise adsorbent olarak adlandırılır. Bir gazın katı ya da sıvı yüzeye adsorpsiyonu, sistemin serbest enerjisindeki azalmanın eşlik ettiği kendiliğinden gerçekleşen bir prosestir. Dahası, adsorplanmış gaz moleküllerinin serbestlik derecesi gaz haldeki moleküllere oranla daha düşüktür. Bu durum adsorpsiyon sırasında entropi de bir azalmaya yol açar.

Serbest enerji, entalpi ve entropi kavramları arasındaki termodinamik ilişki ve adsorpsiyon prosesinde etkin kuvvetlerin doğası gereği gaz adsorpsiyonunun entalpi değerinin negatif yani adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olması gerektiği söylenebilir. Ancak, hidrojenin cam, oksijenin gümüş ve hidrojenin demir üzerine adsorpsiyonu ile ilgili deneysel çalışmaların sonuçlarından, endotermik doğaya sahip adsorpsiyon bulgularının da literatürde yer aldığı bilinmektedir. Bu proseslerin endotermik karakteri, adsorpsiyon sürecinde moleküllerin ayrılmasından dolayı adsorbatın veya adsorbentin entropisindeki artış ile açıklanabilir.

Adsorpsiyonda etkin kuvvetlerin doğasına bağlı olarak iki tür adsorpsiyondan bahsedilebilir. Bunlardan ilki fiziksel (van der Waals) adsorpsiyon ikincisi ise kimyasal adsorpsiyondur (kemisorpsiyon). Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, yüzeye nispeten zayıf van der Waals etkileşimleriyle tutunur. Kemisorpsiyon adsorbat molekülleriyle katı yüzey arasında bir kimyasal reaksiyonla sonuçlanan elektron paylaşımını veya alışverişini gerektirir. Adsorbat ve adsorbent arasında oluşan bağ temel olarak kimyasal bağdır ve fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. İki adsorpsiyon türü arasındaki en yaygın fark adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüdür. Yoğunlaşmada olduğu gibi fiziksel adsorpsiyonda da entalpi değeri 10-20 kJ/mol'ün üzerine çıkmazken kimyasal adsorpsiyonda bu değer genellikle 40-400 kJ/mol aralığındadır. Bununla birlikte bazı durumlarda bu ayrımı yapmak pek mümkün olmayabilir. Ayrıca, fiziksel adsorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirmediği ve düşük sıcaklıklarda bile çok hızlı gerçekleştiği halde kemisorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirir ve hızı daha yavaştır. Ancak adsorbentin yüzeyi, ultra temiz karbon yüzeyinde olduğu gibi çok reaktif olduğu zaman düşük sıcaklıklarda bile kemisorpsiyon hızı çok yüksek olabilir. Benzer şekilde mikroporoz adsorbentlerde fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın porlara yavaş difüzyonu ve aktivasyon enerjisi gerekmesinden dolayı çok çok yavaş gerçekleşebilir. Kemisorpsiyon spesifik olduğu halde fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir ve herhangi bir adsorbat-adsorbent sisteminde gerçekleşebilir. Örneğin karbon monoksit 450 °C'de bir demir katalizör tarafından kemisorpsiyonla tutunmadığı halde azot yaklaşık %50 oranında bir yüzey kaplamayla kemisorbe olabilir. Fiziksel ve kimyasal

adsorpsiyon arasındaki bir diğer farklılık da adsorplanmış fazın yapısıdır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabildiği halde kemisorpsiyon tek tabaka halinde gerçekleşir. Bir adsorbat-adsorbent sisteminde gerçekleşen adsorpsiyonun türü yüzeyin reaktivitesine, adsorbatın ve adsorbentin doğasına ve sıcaklığa bağlıdır. Örneğin oksijenin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda büyük ölçüde fiziksel, oda sıcaklığında ve üzerinde kimyasaldır. Prosesin fiziksel ya da kimyasal olması durumu net olarak ortaya konulamaması durumunda veya her iki ihtimalin de kabul edilebilir olması durumunda tercih edilebilecek yol sorpsiyon teriminin kullanılmasıdır (Bansal ve Goyal 2005). Adsorpsiyon prosesini etkileyen diğer koşulların yanında kullanılan adsorbentin fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyonun etkinliği ve etkililiği açısından son derece belirleyicidir.

1.3. Adsorbentler

Adsorbentler, mineral, organik ya da biyolojik orijinli olabilmektedir. Aktif karbonlar, zeolitler, killler, silikatlar, tarımsal atıklar, endüstriyel yan ürünler, biyokütleler, polimerik materyaller (organik polimerik reçineler ve makroporoz çapraz bağlı polimerler) yaygın olarak kullanılan adsorbentlerdir. Atık su arıtımında kullanılan bazı adsorbentler Tablo 1'de listelenmiştir (Crini, 2005).

Tablo 1'de yer alan adsorbentler içinde geniş yüzey alanları, mikroporoz yapıları, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve yüksek yüzey reaktivitelerinden dolayı yaygın kullanımıyla öne çıkan aktif karbonlar pek çok araştırmaya konu olmuştur.

Tablo 1. Atık su arıtımında kullanılan çeşitli adsorbentler.

Adsorbent	Kirlilik	Kaynak
Aktif karbon	Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr (VI)	[Rivera-Utrilla vd., 2003] [Barkat vd., 2009] [Chern ve Chien 2003]
	Benzoik asit, p-nitrofenol	
	Benzen-toluen	[Lillo-Ródenas vd., 2006]
	Boyarmadde	[Rodríguez vd., 2009] [Karaca vd., 2008]
	Fenolik bileşikler	[Jung vd., 2001] [Aber vd., 2009]
Zeolitler	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} Cr^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}	[Bosso and Enzweiler 2002] [Inglezakis vd., 2003] [Ören and Kaya 2006]
Killer	Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	[Abollino vd., 2003] [Jiang vd., 2010]

	Fenol	[Alkaram vd., 2009]
	Naftalin ve Fosfat	[Zhu vd., 2009]
	Boyarmaddeler	[Gürses vd., 2006 b]
		[Doğan vd., 2009]
Ucuz adsorbentler		
Talaş	Boyarmadde	[Garg vd., 2003]
Metal hidroksit	Boyarmadde	[Netpradit vd., 2003]
çamur		
Şeker pancarı	Cd^{2+} , Pb^{2+}	[Reddad vd., 2003]
küspesi		
Kâğıt fabrikası	Fenolik bileşikler	[Calace vd., 2002]
çamuru		
Mısır koçanı, arpa	Boyarmadde	[Robinson vd., 2002]
ve buğday		
kalıntıları		
Algal biokütle	Boyarmadde	[Doğar vd., 2010]
Polimerik materyaller		
Organik polimer	U(VI)	[Zhang vd., 2003]
reçineler		
	Cu^{2+} , Pb^{+2}	[Atia vd., 2003]
Çapraz bağlı	Fenoller	[Pan vd., 2003]
polimerler		
	Anilin, benzen	[Azanova and Hradil 1999]

1.4. Aktif karbon ve özellikleri

Aktif karbon yaygın anlamda geniş yüzey alanına ve yüksek derecede poroziteye sahip amorf yapılı karbon ağırlıklı materyallerin geniş bir aralığını içeren terimdir (Bansal ve Goyal 2005).

Aktif karbon, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan üretilen son derece geniş spesifik yüzey alanları ve mevcut fonksiyonel grupları (özelikle oksijen grupları) sayesinde yaygın olarak saflaştırma amaçlı kullanılan poroz yapılı ve karbon içerikli materyallerdir (Corcho-Corral vd., 2006; Karacan vd., 2007).

Poroz karbon materyallerle adsorpsiyon ilk olarak M.Ö. 1550 de antik Mısır papirüslerinde ve daha sonra Hipokrat ve Gaius Plinius Secundus'un metinlerinde (daha çok tıbbi amaçlarla kullanımı) yer almıştır. 18. yüzyılda bitki ve hayvanlardan üretilen karbonlar sıvıların arıtımı için kullanılmıştır. Bununla birlikte 1900'lü yıllara kadar ticari olarak üretilen ve satılan formu (toz) bulunmuyordu. 1900'lü yılların başında, şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. 1920'li yıllarda suyu, koku ve tat yönünden arıtmak için ve İngiltere'de şeker endüstrisinde renk uzaklaştırmada kullanılmıştır. Su arıtımında olduğu kadar hava arıtımında da iyi sonuçlar veren aktif karbon (hindistan cevizinden üretilen) Amerika tarafından I. Dünya savaşı yıllarında askerleri, klor (Cl_2), fosgen ($COCl_2$) ve

1,1-tiobis(2-kloroetan)'dan ($C_4H_8SCl_2$) korumak için gaz maskelerinin üretiminde kullanılmış ve aynı yıllarda toz yanında granül aktif karbon da geliştirilmiştir (Ray, 1940; Bansal ve Goyal, 2005; Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006; Zajac, 2007; Uyanık, 2007).

Aktif karbon, karbon siyahından nükleer grafitte, karbon fiberlerden kompozit grafit elektrotlara kadar uzanan geniş karbon ailesinin bir üyesidir. Tüm bu üyeler, mevcut organik kaynaklardan farklı karbonizasyon ve üretim prosesleriyle elde edilir ve bir ailede olduğu gibi her bir üye diğerleriyle ilişkilidir (Marsh and Rodriguez-Reinoso 2006). Yüksek sıcaklık ve basınçta bile grafitte dönüşümü oldukça zor olan amorf yapıdaki aktif karbonun da dahil olduğu karbon ailesi genel hatlarıyla Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Karbonun allotropları

Aktif karbon, yukarıda da bahsedilen yüksek porozite, geniş yüzey alanı ve yüksek yüzey reaktivite gibi kendine has üstün yüzey özellikleri sayesinde sadece adsorbent olarak değil aynı zamanda katalizör ve katalizör desteği olarak da kullanılır (Dias vd., 2007). Aktif karbonların elektrot, elektriksel çift tabaka kapasitörü ve karbon nanotüp kompozit olarak kullanımını amaçlayan çalışmalar son yıllarda yoğunlaşmıştır (Doughty ve Eisenmann, 2001; Balathanigaimani vd., 2008). Gaz ve sıvı fazdan özellikle organik kirleticiler için adsorbent olarak kullanımının yaygın olmasına rağmen yüksek üretim giderlerinden dolayı diğer adsorbentlere oranla daha pahalıdır. Bu nedenle literatürde aktif karbona alternatif adsorbent geliştirilmesine ve/veya ucuz aktif karbon üretimine yönelik oldukça fazla çalışma bulunmaktadır (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007; Hameed ve El-Khaiary, 2008). Ucuz aktif karbon üretimine yönelik çalışmalar atık materyallerin kullanımına ve düşük üretim maliyetlerinin sağlanabilmesi çabasına odaklıdır (Dias vd., 2007). Aktif karbon en eski adsorbentlerden biri olmasına rağmen endüstride yaygın olarak kullanılmakta, aktif karbon üretimi için uygun metotların geliştirilmesine ve poroz yapılarının anlaşılmasına yönelik çalışmalar hala devam etmektedir. Su arıtımında

yaygın olarak kullanımına karşılık aktif karbon esaslı adsorpsiyon pahalı bir süreç olduğundan düşük maliyetli aktif karbon üretim çalışmaları hala güncelliğini korumaktadır (Li vd., 2008).

Aktif karbonlar makropor-mikropor aralığında sahip oldukları iyi gelişmiş por yapıları, asidik ve bazik fonksiyonel grupları ve de 400 m²/g'dan fazla iç yüzey alanlarından dolayı endüstriyel ölçekte; katalitik proseslerde katalizör ya da katalizör desteği olarak, elektrokimyasal araç ve proseslerde elektrot olarak, metal ekstraksiyonunda, savunma ve silah sanayisinde, gazların saflaştırılması, sudan organik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi pek çok alanda kullanılırlar (Hayashi vd., 2002; Karacan vd., 2007; Dias vd., 2007; Li vd., 2008).

Aktif karbon toz ve granül olmak üzere temel olarak iki formda bulunur. Toz aktif karbon 0,3 mm'den daha küçük boyutlarda öğütülmüş partiküllerden oluşurken granül formu daha büyük ve düzensiz şekilli taneciklere karşılık gelir (Hung vd., 2006). Bu temel sınıflandırmanın dışında şekil ve üretim farklılıkları açısından lifli, pelet ve küresel formda aktif karbonların kullanımı da yaygındır.

1.5. Aktif karbon üretimi

Aktif karbon üretimi; başlangıç maddesi seçimi, saflık, maliyet, aktivasyon ve rejenerasyon potansiyeli ve sürdürülebilirlik gibi pek çok faktöre bağlıdır. Aktif karbonların adsorptif özellikleri, yoğun poroz yapıları ve geniş yüzey alanlarıyla karakterize edilir. Literatürde adsorbent ya da aktif karbon üretimine yönelik olarak tarımsal atıkların kullanımını amaçlayan çok sayıda çalışmaya rastlanılmıştır. Bu hammaddeler; buğday, mısır (hububat) samanı, zeytin çekirdeği, kuşburnu çekirdekleri, küspe, huş ağacı, ayçiçeği kabuğu, çam kozalağı, kolza tohumu, pamuk kalıntıları, zeytin kalıntıları, şeker pancarı küspesi, badem kabukları, şeftali çekirdeği, üzüm çekirdekleri, saman, yulaf kepeği (kabuğu), mısır kalıntıları, kayısı çekirdeği, pamuk sapı, vişne çekirdeği, fıstık kabuğu, ceviz kabuğu, pirinç kabuğu, mısır koçanı, mısır kabuğu, fındık kabuğu, pirinç samanı ve kepeği (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007) şeklindedir. Kimyasalların türüne ve aktivasyon koşullarına göre spesifik yüzey alanları ve adsorpsiyon kapasiteleri değişen hindistancevizi kabuğu, uçucu kül ve petrol artıklarının başlangıç maddesi olarak kullanıldığı aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur (Ahmadpour ve Do, 1996;1997).

Aktif karbonun fizikokimyasal özellikleri başlangıç maddesine ve aktivasyon koşullarına önemli ölçüde bağlıdır. Düşük inorganik madde içeriği, aktivasyon kolaylığı, maliyeti ve depolama şartlarında kararlılığı, hammaddenin seçiminde önemli olan ölçütlerdir.

Piroliz ya da gazlaştırma gibi termokimyasal prosesler biokütlelerin enerji içeriğinin kazanılmasında yaygın olarak kullanılan işlemlerdir. Piroliz katı, sıvı ve gaz ürün üretme potansiyeline sahip enerji geri kazanım

süreçlerinden biridir. Oluşan katı ürün termal işlemin uçucu maddeleri ve nemi uzaklaştırılmasından dolayı başlangıçtaki biokütleden farklı özellikler gösterir. Bu farklılıklardan bazıları; porozite, yüzey alanı, por yapısı (mikro, mezo ve makroporlar), kül içeriği, bileşim ve elementel analiz gibi fizikokimyasal özelliklerdir. Piroliz edilen materyalin özelliklerindeki bu değişimler yüksek bir reaktivite değişimine yol açabilir ve böylece piroliz ürünü alternatif bir adsorbent materyal olarak kullanılabilir ve bu yüzden su arıtımında olduğu gibi hava kirliliğinin kontrolü için de faydalı bir sorbent olan aktif karbon üretimini içeren uygulamalarla daha cazip bir ürün haline gelir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007).

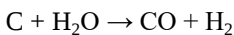
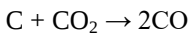
Piroliz ürünleri üzerine en geniş etkiye sahip parametreler; partikül büyüklüğü, sıcaklık ve ısıtma hızıdır. Proses şartları yakıt olarak potansiyel kullanıma sahip pirolitik katı, sıvı ya da gazın üretimini maksimize etmek üzere optimize edilebilir. Herhangi bir ucuz materyal, yüksek karbon içeriğine ve düşük inorganik madde içeriğine sahip olması durumunda aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanılabilir.

Zirai ürünler, düşük maliyetle erişim mümkün olduğundan, aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu ürünler düşük kül içeriği, önemli ölçüde mekanik dirençleri ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleriyle aktif karbon üretimi için uygundur. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon mevcut doğal ya da sentetik organik materyalin aktif karbona dönüşümü ve dolayısıyla adsorpsiyon potansiyelini maksimize etmek için çok yaygın kabul gören proseslerdir.

1.5.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon iki adımda gerçekleşen bir prosestir. İlk adımda karbon içerikli materyalin karbonizasyonu gerçekleştirilirken ikinci adımda karbonizasyon sonucu oluşan ürünün yüksek sıcaklıklarda karbondioksit, su buharı, hava veya bunların karışımı gibi uygun yükseltgen gazların varlığında aktivasyonu gerçekleştirilir. Temiz ve güvenli oluşu, kolay kullanımı ve 800 °C civarındaki sıcaklıklarda düşük reaksiyon hızından dolayı aktivasyon sürecinin kontrolüne imkân sağlaması gibi avantajlarından dolayı aktivasyon gazı olarak genellikle CO₂ ve su buharı kullanılır.

Karbondioksit ve su buharının tek başına ya da beraber kullanımı sonucu karbon kaynağının modifiye edildiği bu işlemde karbondioksit ve su buharı yapıdaki karbon atomları ile aşağıdaki stokiyometrik eşitlikler uyarınca etkileşir ve karbon monoksit açığa çıkar.



Gazlaştırma reaksiyonlarında oksijen yerine karbondioksit ve su buharının tercih edilmesi yukarıdaki iki reaksiyonun kontrolü kolay endotermik reaksiyonlar olmalarından kaynaklanır.

Pirinç kabuğu, meşe, mısır koçanı, kabuğu, sapı ve yaprakları, pirinç sapı ve diğer atıkları, pekan cevizi kabukları, fıstık gövdesi ve badem kabukları bu metotla çalışılmış hammaddelerdir. Bu çalışmalarda karbonizasyon sıcaklığı nadiren 1000 °C civarında ancak genellikle 400-850 °C aralığında tutulmuştur. 600-900 °C aralığında sıcaklıklar ise aktivasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlar adsorbent ya da filtre olarak kullanım için uygun niteliklere sahip değildirler.

1.5.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon ise fosforik asit, çinko klorür, potasyum hidroksit ve potasyum karbonat gibi ilavelerle karbonizasyon prosesinin modifiye edilmesidir. Bu süreç eser miktarda kimyasalın nihai üründe kalması gibi bazı problemleri beraberinde getirebilir. Bu problemlere rağmen düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede, yüksek karbonizasyon dönüşüm oranına ve yüksek yüzey alanına sahip aktive edilmiş ürüne erişilmesinden dolayı fiziksel aktivasyona tercih edilir.

Kimyasal aktivasyon, fosforik asit, potasyum hidroksit ve çinko klorür gibi kimyasalların başlangıç maddesine impregnasyonunu içermektedir. Çevresel açıdan Fosforik asitin kullanımı daha uygun olmasına rağmen etkin aktivasyon kapasitesinden dolayı genellikle aktive edici kimyasal olarak çinko klorür yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyonun derecesi üretilen aktif karbonun karakteristiğini önemli ölçüde etkilemekte olup mezo ve makropor dağılımlarını da belirlemektedir (Gonzalez-Serrano vd., 1997; Tsai vd., 1997; Khalili vd., 2000).

Aktivasyon işlemi sırasında çinko klorürün kullanıldığı pek çok çalışmaya rastlamak mümkündür (Hu vd., 2001). Bu çalışmalarda; zeytin çekirdekleri (Lopez-Gonzalez vd., 1980), şeftali çekirdekleri (Caturla vd., 1991), kraft lignin (Gonzalez-Serrano vd., 1997), kömür (Almadpour ve Do, 1996; Teng ve Yeh, 1998), atık su çamuru ve atık lastik (Rozada vd., 2005), hindistan cevizi lifi (Kadirvelu ve Namasivayam, 2003), yarfıstığı kabuğu (Girgis vd., 2002) ve mısır koçanı (Tsai vd., 1997) gibi maddeler aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda genel olarak 500 °C'de hazırlanan aktif karbonların 600 ve 700 °C'deki ürünlere göre daha büyük yüzey alanına ve por hacmine sahip oldukları belirtilmiştir.

IUPAC'a göre poroz bir materyalin sahip olduğu gözenekler; mikropor ($d < 2$ nm), mezopor ($2 < d < 50$ nm) ve makropor ($d > 50$ nm) olarak üç grupta sınıflandırılır. Çoğu ticari aktif karbon 800-1500 m²/g yüzey alanına sahiptir. Hacimlerinin çaplarına karşı dağılım eğrisinin maksimumu mikropor aralığına düşer ve bu nedenle aktif karbonlar mikroporoz materyallerdir. Mezoporlar, adsorpsiyon prosesi için öneminin yanında adsorbatın taşınımı için arter görevi üstlenir. Bu nedenle mezopoz karbon materyalleri özellikle katalitik destek, üreteç elektrotları, kapasitörler, gaz depolama ve biyomedikal gibi adsorpsiyonun yeni uygulama alanları

açısından önemli rol oynar. Bu tür uygulamalarda sadece yüksek yüzey alanı değil aynı zamanda mikroporlara sığamayacak kadar büyük çaptaki molekül ve iyonun tutunması açısından yüksek mezopor oranı da gereklidir (Hu vd., 2001). Bazı adsorpsiyon prosesleri karbonun porozitesinin çok hassas ayarlanmasını gerektirir. Bu durumlarda istenen aktif karbonun hazırlanmasında fiziksel ve kimyasal aktivasyonun kombinasyonu mümkündür.

Çeşitli prosesler sonucu üretilen aktif karbonun özellikleri prosesin gerçekleştiği sıcaklığa, o sıcaklıkta hammaddelerin kalma sürelerine, aktivasyon şartlarına (kullanılan kimyasal, sıcaklık, süre) ve en önemlisi hammaddelerin kimyasal yapısına son derece bağlıdır.

Aktif karbon üretiminde çok yaygın kullanım oranına sahip bitkisel hammaddelerin türlerine bağlı olarak kuru ağırlıklarının yaklaşık %40-55'i selüloz, %15-35'i lignin ve %25-40'ı ise hemiselülozdür ve bitki hücre duvarı bu üç bileşenin bir kompozitidir (Meyers vd., 2008). Yeşil bitkilerdeki hücre duvarlarının birincil yapısal bileşeni olan selüloz en yaygın doğal düz zincirli polimerdir. Lignin ise selüloz'dan sonra yeryüzünde en çok bulunan doğal polimerdir. Lignindeki çapraz bağlanmalar yapısını oldukça karmaşık ve büyük hale getirir.

Selüloz dayanıklı ve hidrolize dirençli kristal yapıda olmasına rağmen hemiselüloz amorf yapıda dayanıksız bir yapıdadır. Yine selülozun aksine (sadece glikozdan oluşmuş polimer) farklı şeker monomerleri içerir.

Yukarıdaki bileşenlerde olduğu gibi periyodik tablodaki hiçbir element, doğada karbon elementi kadar farklı türde yapısal formda bulunmamaktadır. Bu yapısal formlar mekanik özellikleriyle olduğu kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından da son derece önemli farklılıklar sergiler. Karbonun en kararlı formu (allotropu) hekzagonal grafitir. Karbonun tüm formları grafitleşme adı verilen süreçte ısıtıldıkları zaman bu minimum serbest enerjili ve kararlı hale geçme eğilimindedirler. Ancak bu süreçte mevcut materyalin tamamının kusursuz olarak dönüşümü mümkün olmamaktadır. Aktif karbon üretimine yönelik sürecin ve ürünlerin deneysel olarak anlaşılması gayreti yoğun olmasına rağmen bu durum için temel kavramsal çabalar da mevcuttur. Ham materyalin karbonizasyonu sırasında karbon içerikli ürün polinükleer aromatik bileşenlerin kondenzasyonu ve yan zincir gruplarının kırılmasıyla oluşur. Bu arada öncü grafit yapısının gelişimini kısıtlayan çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleşir. Bu nedenle aktif karbon Şekil 1'de de belirtildiği üzere grafitleşemeyen karbon türevlerine örnek kabul edilebilir. Karbonizasyon önemli ölçüde poroz yapının oluşumunda tek başına yeterli olmadığı için gazlaştırma yoluyla aktivasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Nihai ürün olan aktif karbonu tanımlamada çeşitli modeller kullanılır. Bu modellerden temsil kabiliyeti yüksek olanlardan biri de aktif karbonu, alifatik köprüleme gruplarıyla çapraz bağlı kusurlu

hekzagonal karbon tabaka düzlemlerinin buruşturulmuş bir ağı olarak tanımlayan modeldir (Yang, 2003).

2. Aktif Karbon Üretimine Yönelik Çalışmalar

Sıvı ve gaz ortamlardan kirleticilerin uzaklaştırılması 20. yüzyıl boyunca büyük ilgi görmüş çalışma alanlarından biridir. Bununla birlikte bu ilgi sadece son yıllara özgü değildir. M.Ö. 1550'li yıllarda Mısırlılar odun kömürünü yağları saflaştırmakta kullanmış ve daha önceleri okyanuslarda seyahat eden gemiler içme sularını iç kısımları kömürleştirilmiş tahta fiçilerde depolamışlardır. Karbon ve odun kömürünün adsorptif gücünün kesin olarak belirlenmesi ise 1773'de Scheel'in gazlarla yaptığı deneylere dayanır. 1786'da Lowitz odun kömürü türevi ürünlerin çözeltiden renk giderici etkisini belirlemiştir. Birkaç yıl sonra şeker kamışı saflaştırma işlemlerinde odun kömürü kullanılmıştır ve bu yöntem 1808'de gelişen şekerpancarı endüstrisinde kullanılmıştır. 19. yüzyılda diğer kaynak materyallerden renk giderici karbon türevlerinin üretimine yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bussy 1822'de kanı potasyum karbonatla ısıtmış ve kemiklerden üretilen karbon örneklerine göre renk giderimi 20-50 kat daha iyi bir karbon üretmiştir. 1854'de Stenhouse modern örneklerinin öncüsü sayılabilecek gaz maskesi üretimini gerçekleştirmiştir. 1865'de Hunter, Hindistan cevizinden üretilen karbon örneklerinin yüksek gaz adsorplama kapasitesine sahip olduğunu rapor etmiştir. Aynı yıl Stenhouse; un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak renk giderici karbon örneği hazırlamıştır. Karbon moleküler eleklerin özellikle oksijen ve azot gibi gazların ayrılması amacıyla kullanımı ise son on yılda sürekli gelişme gösteren bir çalışma alanı olmuştur. Bu ürünler, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbat molekülleri için aynı büyüklüklerde olması gereken mikropor boyutuyla karakterize edilir. Yine aktif karbon fiberlerin üretimi gaz filtrasyon işleminde tipik granüler aktif karbonlara kıyasla daha büyük adsorpsiyon hızı ve kapasitesine ulaşılmasını sağlamıştır (Allen vd., 1998). Yaklaşık son on yılda özellikle bitkisel hammaddelerden aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar; hammaddeler, aktivasyon işlemi ve ulaşılan sonuçlar açısından incelenmiş ve Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar ve bulgular

Ham madde	Aktivasyon İşlemi	Sonuçlar	Kaynak
Asma Sürgünleri (Yıllık budama ürünü)	%60 lık H_3PO_4 ile 25, 50 ve 85 °C de 2 saat impregnasyon, 150-550 °C'de karbonizasyon	Yüzey alanı: 804-1666 m ² /g	Corcho-Corral vd., 2006
Ateş ağacı kozası	500 °C'de 1,5 saat karbonizasyon ve 1-3 oranında NaOH ile impregnasyon sonrası 600-800 °C'de 1-2 saat aktivasyon	Yüzey alanı: 306-3124 m ² /g Mikropor hacmi: 0,16-1,53 cm ³ /g Verim: % 9-21	Vargas vd., 2010
Badem ağacı budama ürünleri	600 °C de N ₂ atmosferinde piroliz sonrasında; a- 190-260 °C de katalitik olmayan gazlaştırma b- HNO ₃ ile oksidasyon sonrası Co ve K eşliğinde katalitik gazlaştırma	Yüzey alanı: 116-555 m ² /g (a) 315-959 m ² /g (b)	Ganan vd., 2006
Badem kabuğu	a- İlki yavaş (sekiz farklı son sıcaklığa erişilen, 250-425 °C) ikincisi hızlı ısıtmayı (850 °C son sıcaklığa erişilen) ve 60 dakika son sıcaklıklarda bekletilmeyi kapsayan karbonizasyon b- Farklı ısıtma hızlarında 850 °C son sıcaklığa erişim ve bu sıcaklıkta 60 dakika süreyle karbonizasyon c- Karbonizasyon ile elde edilen ürünlerin CO ₂ ile 780 °C de 3,2-4,5 saat aktivasyonu	Yüzey alanı: 871-1059 m ² /g	Iniesta vd., 2001
Badem, Hindistan cevizi, palm yağı bitkisi meyve kabukları, fıstık ve ceviz kabukları	1:1 oranında K ₂ CO ₃ ile impregnasyon ve 1046-1446 °C'de 1 saat karbonizasyon	Yüzey alanı: 200-1800 m ² /g	Hayashi vd., 2002

Ham madde	Aktivasyon İşlemi	Sonuçlar	Kaynak
Bambu ağacı	a- 0,5-2 oranında K_2CO_3 ile impregnasyon ve 1046-1446 °C'de 1 saat karbonizasyon b- 1446 °C'de karbonizasyon ve CO_2 ile fiziksel aktivasyon	Yüzey alanı: 631-2175 m ² /g (a), 391-978 m ² /g (b)	Horikawa vd., 2010
Çam Talaşı	0,5-8 M H_3PO_4 ve 0,5 M H_3BO_3 ile 1,5 katı/sıvı oranında impregnasyon ve 450-800 °C'de karbonizasyon	Yüzey alanı: 600 m ² /g (borik asit), 1770 m ² /g (fosforik asit)	Munoz vd., 2003
Çam talaşı	CO_2 ile 800 °C'de 0,5-2 saat süreyle fiziksel aktivasyon	Yüzey alanı: 140-352 m ² /g	Nowicki and Pietrzak 2010
Hindistan cevizi kabuğu	K_2CO_3 ile farklı oranlarda (0,5-2,0) impregnasyon ve farklı sıcaklıklarda (600-1000 °C) 2 saat süreyle karbonizasyon	Yüzey alanı: 248-1170 m ² /g Verim: %11,85-27,84	Adinata vd., 2007
Hindistan cevizi lifi	a- 400-800 °C de karbonizasyon ve 700 °C de su buharı ile fiziksel aktivasyon b- $ZnCl_2$ (0,125-1 oranlarında), HCl, HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , $H_2SO_4+H_2O_2$ ve $H_2SO_4+NH_4S_2O_8$ gibi kimyasallarla kimyasal aktivasyon	a-Karbonizasyon Yüzey alanı: 507 m ² /g, iyot indeksi: 414 mg/g b- $ZnCl_2$ ile aktivasyon Yüzey alanı: 752 m ² /g, iyot indeksi: 768 mg/g c- $H_2SO_4+NH_4S_2O_8$ ile aktivasyon Yüzey alanı: 592 m ² /g, iyot indeksi: 572 mg/g d- Su buharı ile aktivasyon Yüzey alanı: 367 m ² /g, iyot indeksi: 362 mg/g Cd (II) adsorpsiyon kapasitesi: 93,4 mg/g	Kadirvelu ve Namasivayam, 2003

Ham madde	Aktivasyon İşlemi	Sonuçlar	Kaynak
Hint kenevir ve Hindistan cevizli lifleri	a- Ham liflerin 950 °C de N ₂ atmosferinde 30 dakika karbonizasyonu ve aynı sıcaklıkta CO ₂ ile 30 dakika fiziksel aktivasyonu, b- 4:1 oranında H ₃ PO ₄ ile impregnasyonu ve 900 °C de 2 saat kimyasal aktivasyonu	Yüzey alanı: 912- 1088 m ² /g (a), 959-1303 m ² /g (b) Fenol adsorpsiyon kapasitesi: 75-182 mg/g Asit Red 27 adsorpsiyon kapasitesi: 43-62 mg/g Cu ⁺² adsorpsiyon kapasitesi: 8-58 mg/g	Phan vd., 2006
Hurma ağacı	a- 350-420 °C'de 3-6 saat piroliz b- 519-806 °C'de 1,0- 3,5 saat CO ₂ ve H ₂ O ile aktivasyon	Yüzey alanı: 1084 m ² /g Mikropor yüzey alanı: 931,6 m ² /g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 90,9 mg/g	Ahmad vd., 2007
Hurma çekirdekleri	0,5:1 oranında ZnCl ₂ ile impregnasyon ve 700 °C'de 3 saat karbonizasyon	Yüzey alanı: 951 m ² /g Toplam por hacmi: 0,456 cm ³ /g	Alhamed, 2009
Kauçuk ağacı atıkları	%60 lık H ₃ PO ₄ ile impregnasyondan sonra, 950 °C de karbonizasyon işlemi yürütülmüş	Yüzey alanı: 1492 m ² /g İyot indeksi: 1096 mg/g	Srinivasakanna n ve Bakar, 2004
Kauçuk Ağacı Talaşı	400 °C de kendi atmosferinde 1 saat karbonizasyon ve 600- 750 °C de 1-4 saat buharla aktivasyon	Yüzey alanı: 1092 m ² /g İyot indeksi 765 mg/g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 255 mg/g Bismark brown adsorpsiyon kapasitesi: 1250 mg/g	Kumar vd., 2006

Hammadde	Aktivasyon İşlemi	Sonuçlar	Kaynak
Keten ve pamuk atıkları	a- 700 °C'de piroliz ve 850 °C'de su buharı aktivasyonu b- %30'luk H ₃ PO ₄ ile impregnasyon ve 450 °C'de hava akışıyla karbonizasyon	Yüzey alanı: 726-923 m ² /g (a), 530-674 m ² /g (b) Üretim maliyeti: 1,50-8,90 \$/kg	Klasson vd., 2009a
Kızılılık çekirdeği, kayısı çekirdeği ve badem kabukları	1:1 oranında derişik H ₂ SO ₄ ile 24 saat impregnasyon ve 200 °C'de 24 saat ısıtım işlemi	Yüzey alanı: 369-449 m ² /g İyot indeksi: 164-214 mg/g Badem kabuklarından üretilen aktif karbon örnekleri ile %99,99 Cr(VI) giderimi	Demirbaş vd., 2004
Kuşburnu çekirdekleri	3 M ZnCl ₂ çözeltisiyle 500 °C'de kimyasal aktivasyon	Yüzey alanı: 800 m ² /g, İyot indeksi: 495 mg/g ve Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 47,2 mg/g	Gürses vd., 2006
Manyok kabuğu	50 °C de 3 saat (küttelece 1/2-5/2 oranında) KOH ile impregnasyon ve 450-750 °C de 1-3 saat karbonizasyonu	Yüzey alanı: 972-1605 m ² /g	Sudaryanto vd., 2006
Meşe palamudu ve zeytin küspesi	%85 lik H ₃ PO ₄ ile 2 gün impregnasyon ve 400- 800 °C'de 1 saat karbonizasyon	Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 127,5 mg/g (meşe palamudu), 112 mg/g (zeytin küspesi)	Lafi, 2000
Metan üretim atığı sığır gübresi	0,25-2,50 oranında ZnCl ₂ ile impregnasyon ve 400-900 °C'de 0,5-5 saat piroliz	Yüzey alanı: 2170 m ² /g Toplam por hacmi: 1,70 cm ³ /g Fenol adsorpsiyon kapasitesi: 150-350 mg/g	Qian vd., 2007

Ham madde	Aktivasyon İşlemi	Sonuçlar	Kaynak
Mısır koçanı	KOH ve K_2CO_3 gibi potasyum tuzları ile 80 °C de 2 saat kimyasal ve CO_2/N_2 ile 500 °C de 1 saat fiziksel aktivasyon	Yüzey alanı: 1682 m ² /g (KOH), 1266 m ² /g (K_2CO_3) 437 m ² /g (fiziksel)	Tsai vd., 2001
Mobilya, Lastik, Saman ve lağım atığı	500-770 °C aralığında karbonizasyon ve 850-1000 °C aralığında CO_2 ile fiziksel aktivasyon işlemi yürütülmüş	Yüzey alanı: 855 m ² /g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 1,05 g/g	Sainz-Diaz and Griffiths 2000
Pamuk sapı	a- %20-85 H_3PO_4 ile impregnasyon 1046 °C'de 2 saat karbonizasyon b- %40 H_3PO_4 ile impregnasyon ve 746 °C de 2 saat ve sonra 1046 °C de 2 saat karbonizasyon c- %50 H_3PO_4 ile impregnasyon ve 946 °C de karbonizasyon	Yüzey alanı: 1032 m ² /g (a) 639 m ² /g (b) 747 m ² /g (c) Por hacmi: 1,43 cm ³ /g (a) 0,75 cm ³ /g (b) 0,76 cm ³ /g (c)	Girgis ve Ishak, 1999
Paulownia ağacı	0,5-4 oranında $ZnCl_2$ ile 7 saat impregnasyon ve 400-700 °C'de 1 saat karbonizasyon	Yüzey alanı: 424-2736 m ² /g Toplam por hacmi: 0,52-1,39 cm ³ /g	Yorgun vd., 2009
Pekan cevizi kabukları,	%30'luk H_3PO_4 ile impregnasyon ve 100-2000 ml/dakika hava akış hızında 450 °C'de karbonizasyon	Yüzey alanı: 864-915 m ² /g Cu^{+2} adsorpsiyon kapasitesi: 0,97-1,3 mmol/g	Klasson vd., 2009b
Pirinç kabuğu	%30-70 H_3PO_4 ile 80 °C de 1 saat karıştırma sonrası 1 gün boyunca impregnasyon ve sonrasında 10 °C/dk ısıtma hızında 400-700 °C de 2,5 saat karbonizasyon	Yüzey alanı: 376 m ² /g Hümkik asit adsorpsiyon kapasitesi: 45 mg/g	Daifullah vd., 2004

Ham madde	Aktivasyon İşlemi	Sonuçlar	Kaynak
Pirinç Kepeği	850 °C'de 1 saat karbonizasyon ve aynı sıcaklıkta 40-120 dak. süreyle CO ₂ akışında aktivasyon 1:1 oranında 150 °C'de H ₂ SO ₄ ile impregnasyon ve aynı şartlarda aktivasyon	Yüzey alanı: 652 m ² /g (asitli), 260 m ² /g (asitsiz), Por hacmi: 0,137 cm ³ /g (asitli), 0,025 cm ³ /g (asitsiz), İyot indeksi: 134-220 mg/g	Suzuki vd., 2007
Pirinç samanı	a- 4:1 KOH ile impregnasyon ve 500-900 °C de 1 saat ısıtıl işlem b- 700 ve 1000 °C de 1 saat karbonizasyon, 4:1 KOH ile impregnasyon ve 600-950 °C de aktivasyon c- 0,5-8 KOH oranında 700 °C de karbonizasyon ve 800 °C de aktivasyon	Yüzey alanı: 1-370-900 m ² /g (a), 490-2410 m ² /g (b), 975-2200 m ² /g (c) Metilen mavisi indeksi: 70-500 mg/g (a) 400-820 mg/g (b), İyot indeksi: 220-920 mg/g (a), 400-1720 mg/g (b)	Oh and Park 2002
Pirinç samanı, buğday samanı ve peleti, zeytin çekirdeği, fıstık ve ceviz kabuğu, kayın ağacı ve kömürü	500-600 °C piroliz ve 800-900 °C aralığında buharla fiziksel aktivasyon	Yüzey alanı: 800-1300 m ² /g	Schröder vd., 2007
Su kamışı	%40'lık H ₃ PO ₄ ile 2,2-2,8 oranında 6-12 saat impregnasyon 400-500 °C'de 40-80 dakika karbonizasyon	Yüzey alanı: 419-1279 m ² /g, Nötral Red adsorpsiyon kapasitesi: 192,3 mg/g Malahit green adsorpsiyon kapasitesi: 196,1 mg/g	Shi vd., 2010

Hammadde	Aktivasyon İşlemi	Sonuçlar	Kaynak
Sütleğen Bitkisi	%50 H ₂ SO ₄ ile 24 saat impregnasyon ve 0,5 saat süreyle 850 °C'de karbonizasyon	Yüzey alanı: 741,2 mg/g Toplam por hacmi: 0,301 cm ³ /g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 114,45 mg/g (40 °C)	Gerçel vd., 2007
Şeker kamışı atıkları	%70'lik H ₃ PO ₄ ile impregnasyon ve 500 °C'de 80 dk karbonizasyon	Yüzey alanı: 523 m ² /g Metilen mavisi indeksi: 280 mg/g İyot indeksi: 740 mg/g Fenol indeksi: 150 mg/g	Gad ve El-Sayed, 2009
Tik ağacı talaşı	600 °C sıcaklığa ulaşılarak vakum pirolizi ve 750-900 °C aralığında buhar aktivasyonu	Yüzey alanı: 1150 m ² /g Por hacmi: 0,43 cm ³	Ismadji vd., 2005
Yerfıstığı kabuğu	a- %50 ZnCl ₂ ile impregnasyon, 300°C' de 6 saat piroliz ve yıkama sonrası 750 °C' de 6 saat ikinci aktivasyon b- 1:1 KOH ile impregnasyon ve 500-700 °C' de 3 saat piroliz c- Farklı impregnasyon oranlarında %85'lik H ₃ PO ₄ ile impregnasyon ve 500 °C de 3 saat ısıtım işlemi d- 1:1 oranında %41'lik H ₃ PO ₄ ile impregnasyon ve 500 °C' de 3-6 saat piroliz	Yüzey alanı: 80,8- 1177 m ² /g, Toplam por hacmi: 0,053-0,597 cm ³ /g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 31,0-388,5 mg/g	Girgis vd., 2002
Yulaf kabukları ve mısır koçanı	a- Piroliz sisteminde hammaddelerin azot atmosferinde 500 °C de karbonizasyonu b- Azot atmosferinde 800 °C ye ısıtılan ürünün bu sıcaklıkta 0,5-2,0 saat su buharı ile aktivasyonu	Yüzey alanı: 4,8 m ² /g (a), 349-625 m ² /g (b)	Fan vd., 2004

Ham madde	Aktivasyon İşlemi	Sonuçlar	Kaynak
Zeytin atıkları	946 °C'de azot atmosferinde 1 saat piroliz ve 1296-1396 °C'de 30-70 dakika su buharıyla aktivasyon	Yüzey alanı: 514-1271 m ² /g Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 115-490 mg/g İyot indeksi: 741-1495 mg/g	Baçaoui vd., 2001
Zeytin çekirdeği	800 °C de 1 saat piroliz ve KOH ile 800-900 °C 1-4 saat kimyasal aktivasyon	Yüzey alanı: 3049 m ² /g, Toplam por hacmi: 1,52 cm ³ /g, Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi: 190-263 mg/g.	Stavropoulos ve Zabaniotou, 2005
Zeytin çekirdekleri ve ceviz kabuğu	600 °C'de 1 saat karbonizasyon ve 1:1 oranında % 50 ve % 75'lik KOH çözeltisi ile impregnasyon sonrası 300 °C'de 3 saat dehidratasyonu takiben 900 °C'de kimyasal aktivasyon	İyot indeksi: 300-400 mg/g Verim: %9,63-20,21	Martinez vd., 2006
Zirai atıklar: Şekerkamışı küspesi, pirinç kabukları ve samanı, ceviz kabuğu	a- Öğütüldükten sonra çeşitli bağlayıcılarla sıkıştırılan atık tozlarının, 750 °C de azot atmosferinde 1 saat pirolizi b- 900 °C de %87 azot %13 karbondioksit atmosferinde aktivasyon c- Ceviz kabuklarının 700-800 °C'de azot atmosferinde pirolizi veya fosforik asitle impregnasyonu ve bu örneklerin azot, karbondioksit ve hava ortamında 450-800 °C'de aktivasyonu	Yüzey alanı: 40-1250 m ² /g Bulk yoğunluğu: 0,28-0,62 cm ³ /g	Ahmedna vd., 2000

3. Sonuç ve Tartışma

Önceki bölümlerde sunulan bilgiler ve özetlenen çalışmalar ışığında; badem ağacı sürgünlerinin ve badem kabuklarının, fıstık ve ceviz kabuklarının, Hindistan cevizi kabuğu ve liflerinin, hurma çekirdeklerinin, mısır koçanı ve saplarının, pirinç kabuğu ve samanının ve zeytin çekirdeklerinin ve küspesinin aktif karbon üretiminde en çok kullanılan hammaddeler olduğu söylenebilir. Bunun yanında aktif karbon üretiminin amaçlandığı çalışmalarda genel olarak otsu ve odunsu bitkilerin gövdelerinin ve meyve çekirdeklerinin yaygın olarak kullanıldığı tespit edilmiştir.

Yine bu çalışmalarda; %52 oranında kimyasal aktivasyonun, %33 oranında fiziksel aktivasyonun ve %15 oranında da hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyonun birlikte kullanıldığı üretim şeklinin tercih edildiği belirlenmiştir. Kimyasal aktivasyonda tek başına veya birlikte kullanılan impregnantlar ise H_3PO_4 (%36), $ZnCl_2$ (%22), H_2SO_4 (%16), K_2CO_3 (%9), KOH (%9) ve HNO_3 , HCl , $NaOH$ ve Na_2CO_3 gibi diğer kimyasallar (%8) şeklindedir. Fiziksel aktivasyonda CO_2 (%48) ve su buharı (%52) aktivasyonunun kullanım oranları ise yaklaşık olarak birbirine eşittir.

Bu çalışmalarda öne çıkan tespitler ve öneriler şu şekilde özetlenebilir:

- Benzer şartlarda üretilen aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri hammaddenin yapısına ve bileşimine son derece duyarlıdır ve bu durum piroliz ve aktivasyon reaksiyonlarındaki davranışları üzerinde baskın rol oynar.
- Piroliz şartlarındaki değişiklikler ürünün karakteristiğini önemli ölçüde etkiler. Sıcaklık arttıkça değişen elementel kompozisyonla beraber ürün aromatikliği, yüzey alanı ve toplam por hacmi artar ve yaklaşık 500 °C'de bir maksimuma ulaştıktan sonra azalmaya başlar.
- Kimyasal aktivasyonda impregnasyon süresi karbonizasyon sıcaklığı ve süresine göre daha küçük bir etkiye sahiptir.
- Kimyasal aktivasyon için $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 diğer kimyasallara oranla daha etkili impregnantlardır.

4. Referanslar

Aber, S., Khataee A., Sheydaei M., 2009. Optimization of activated carbon fiber preparation from Kenaf using K_2HPO_4 as chemical activator for adsorption of phenolic compounds. *Bioresource Technology*, 100 (24), 6586-6591.

- Abollino, O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C. and Mentasti E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37 (7), 1619-1627.
- Adinata, D., Daud W.M.A.W. and Aroua M.K., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresource Technology*, 98 (1), 145-149.
- Ahmad, A.L., Loh M.M. and Aziz J.A., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, 75 (2), 263-272.
- Ahmadpour, A. and Do D.D., 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34 (4), 471-479.
- Ahmadpour, A. and Do D.D., 1997. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35 (12), 1723-1732.
- Ahmedna, M., Marshall W.E. and Rao R.M., 2000. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresouce Technology*, 71 (2), 113-123.
- Alhamed, Y.A., 2009. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2-3), 763-770.
- Alkaram, U. F., Mukhlis A.A., and Al-Dujaili A. H., 2009. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1-3), 324-332.
- Atia, A.A., Donia A.M, Abou-El-Enein S.A, Yousif A.M., 2003. Studies on uptake behaviour of copper (II) and lead (II) by amine chelating resins with different textural properties. *Separation and Purification Technology*, 33 (3), 295-301.
- Azanova, V.V., and Hradil J., 1999. Sorption properties of macroporous and hypercrosslinked copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, 41(1-3), 163-175.
- Bacaoui, A., Yaacoubi A., Dahbi A., Bennouna C., Phan Tan Luu, R., Maldonado-Hodar, F.J., Rivera-Utrilla, J. and Moreno-Castilla C., 2001. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, 39 (3), 425-432.

- Balathanigaimani, M.S., Shim W-G., Lee M-J., Kim C., Lee, J-W., Moon H., 2008. Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors. *Electrochemistry Communications*, 10 (6), 868-871.
- Bansal, R.C. and Goyal M., 2005. Activated carbon adsorption. CRC press, Taylor&Francis, Boca Raton.
- Barkat, M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A., 2009. Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48 (1), 38-47.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M. Krutzler, T. Malato S. and Maletzky P., 1999. The photo-fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment-novel developments. *Catalysis Today*, 53 (1), 131-144.
- Bosso, S.T and Enzweiler J., 2002. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research*, 36 (19), 4795-4800.
- Calace, N., Nardi E., Petronio B.M., and Pietroletti M., 2002. Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environmental Pollution*, 118 (3), 315-319.
- Caturla, F., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., 1991. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl_2 . *Carbon*, 29 (7), 999-1007.
- Chern, J-M and Chien Y-W., 2003. Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves. *Water Research*, 37 (10), 2347-2356.
- Corcho-Corral B., Olivares-Marín M., Fernández-González C., Gómez-Serrano V. and Macías-García A., 2006. Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H_3PO_4 -Chemical activation. *Applied Surface Science*, 252 (17), 5961-5966.
- Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30 (1), 38-70.
- Daifullah, A.A.M, Girgis B.S. and Gad H.M.H, 2004. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 235 (1-3), 1-10.

- Demirbas, E., Kobya M., Senturk E., and Ozkan T., 2004. Adsorption kinetics for removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, 30 (4), 533-539
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 85, 833–846.
- Doğan, M., Karaoğlu M.H., Alkan M., 2009. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1-3), 1142-1151.
- Doğar, Ç., Gürses A., Açıkyıldız M., and Özkan E., 2010. Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix* sp. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76 (1), 279-285.
- Doughty, D. H. and Eisenmann, E.T., 2001. Carbon activation process for increased surface accessibility in electrochemical capacitors, United States Patent: 6299850.
- Fan, M., Marshall W., Daugaard D. and Brown R.C., 2004. Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover. *Bioresouce Technology*, 93 (1), 103-107.
- Gad, H.M.H. and El-Sayed A.A., 2009. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), 1070-1081
- Ganan, J., Gonzalez J.F., Gonzalez-Garcia C.M., Ramiro A., Sabio E. and Román S., 2006. Air-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization. *Applied Surface Science*, 252 (17), 5988-5992.
- Garg, V.K., Gupta R., Yadav A.B., Kumar R., 2003. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 89 (2), 121-124.
- Gerçel, Ö., Özcan A., Özcan A.S. and Gerçel H.F., 2007. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H_2SO_4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 253 (11), 4843-4852.
- Girgis, B.S. and Ishak M.F., 1999. Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid. *Materials Letters*, 39 (2), 107-114.

- Girgis, B.S., Yunis S.S. and Soliman A.M., 2002. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*, 57 (1), 164-172.
- Gonzalez-Serrano, E., Cardero T., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J.J., 1997. Development of Porosity upon Chemical Activation of Kraft Lignin with ZnCl_2 . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (11), 4832-4838.
- Gürses, A., Doğar Ç., Karaca S., Açıkyıldız M. and Bayrak R., 2006. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. *Journal of Hazardous Materials*, 131 (1-3), 254-259.
- Hameed, B.H. and El-Khaiary M.I., 2008. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 639-648.
- Hayashi, J., Horikawa T., Takeda I., Muroyama K. and Ani F.N., 2002. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 . *Carbon*, 40 (13), 2381-2386.
- Horikawa, T., Kitakaze, Y., Sekida, T., Hayashi, J., Katoh, M., 2010. Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo, *Bioresource Technology*, 101, 3964-3969.
- Hu, Z., Srinivasan M.P., and Ni Y., 2001. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39 (6), 877-886.
- Hung, Y-T., Lo H.H., Wang L.K., Taricska J.R. and Li K.H., 2006. Powdered Activated Carbon Adsorption. *Handbook of Environmental Engineering*, Volume 4, Advanced Physicochemical Treatment Processes, Eds: Wang L. K., Hung Y-T. and Shamas N. K. Humana Press, Totowa, New Jersey, 123-153.
- Inglezakis, V.J., Loizidou M.D., and Grigoropoulou H.P., 2003. Ion exchange of Pb^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , and Cr^{+3} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261 (1), 49-54.
- Iniesta, E., Sánchez F., García A.N. and Marcilla A., 2001. Influence of the holding temperature of the first heating step in a two-heating step carbonisation process on the properties of chars and activated carbons from almond shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 967-981.

- Ioannidou, O. and Zabaniotou A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (9), 1966-2005.
- Ismadji, S., Sudaryanto Y., Hartono S.B., Setiawan L.E.K. and Ayucitra A., 2005. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization. *Bioresource Technology*, 96 (12), 1364-1369.
- Jiang, M-Q, Jin X-Y, Lu X-Q, and Chen Z-L., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252 (1-3), 33-39.
- Jung, M-W., Ahn K-H., Lee Y., Kim K-P., Rhee J-S., Park J.T. and Paeng K-J., 2001. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchemical Journal*, 70 (2), 123-131.
- Kadirvelu, K. and Namasivayam C., 2003. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research*, 7 (2), 471-478.
- Karaca, S., Gürses A., Açıkıldız M., Ejder (Korucu) M., 2008. Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (3), 376-382.
- Karacan, F., Ozden U. and Karacan S., 2007. Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology. *Applied Thermal Engineering*, 27 (7), 1212-1218.
- Khalili, N.R., Campbell M., Sandi G. and Gola J., 2000. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*, 38 (14), 1905-1915.
- Klasson, K.T., Wartelle L.H., Lima I.M., Marshall W.E., Akin D.E., 2009 a. Activated carbons from flax shive and cotton gin waste as environmental adsorbents for the chlorinated hydrocarbon trichloroethylene. *Bioresource Technology*, 100 (21), 5045-5050.
- Klasson, K.T., Wartelle L.H., Rodgers J.E., Lima I.M., 2009 b. Copper (II) adsorption by activated carbons from pecan shells: Effect of oxygen level during activation. *Industrial Crops and Products*, 30 (1), 72-77.

- Kumar, B.G.P., Shivakamy K., Miranda L.R. and Velan M., 2006. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 922-929.
- Lafi, W.K., 2001. Production of activated carbon from acorns and olive seeds. *Biomass and Bioenergy*, 20 (1), 57-62.
- Li, W., Zhang L., Peng J., Li N. and Zhu X., 2008. Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation. *Industrial Crops and Products*, 27 (3), 341-347.
- Lillo-Ródenas, M.A., Fletcher A.J., Thomas K.M., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., 2006. Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration. *Carbon*, 44 (8), 1455-1463
- Lopez-Gonzalez, J.D., Martinez-Vilchez F., Rodriguez-Reinoso F., 1980. Preparation and characterization of active carbons from olive stones. *Carbon*, 18 (6), 413-418.
- Lyubchik, S.I., Lyubchik A.I., Galushko O.L., Tikhonova L.P., Vital J., Fonseca I.M. and Lyubchik S.B., 2004. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 242 (1-3), 151-158.
- Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso F., 2006. *Activated Carbon*. First edition, Elsevier Ltd. Oxford, UK.
- Martínez, M.L., Torres M.M., Guzmán C.A. and Maestri D.M., 2006. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 23 (1), 23-28.
- Meyers, M.A., Chen P.Y., Lin A.Y.M. and Seki Y., 2008. Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science*, 53 (1), 1-206.
- Montané, D., Torné-Fernández V. and Fierro V., 2005. Activated carbons from lignin: kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. *Chemical Engineering Journal*, 106 (1), 1-12.
- Munoz, Y., Arriagada R., Soto-Garrido G., and Garcia R., 2003. Phosphoric and boric acid activation of pine sawdust. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78 (12), 1252-1258.

- Netpradit, S, Thiravetyan P, and Towprayoon S., 2003. Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. *Water Research*, 37 (4), 763-772.
- Nowicki, P. and Pietrzak R., 2010. Carbonaceous adsorbents prepared by physical activation of pine sawdust and their application for removal of NO₂ in dry and wet conditions. *Bioresource Technology*, 101 (15), 5802-5807.
- Oh, G.H. and Park C.R., 2002. Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*, 81 (3), 327-336.
- Ören, A.H., and Kaya A., 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 131 (1-3), 59-65.
- Pan, B.C, Xiong Y., Su Q., Li A.M., Chen J.L., Zhang Q.X., 2003. Role of amination of a polymeric adsorbent on phenol adsorption from aqueous solution. *Chemosphere*, 51 (9), 953-962.
- Phan. N.H., Rio S., Faur C., Coq L.L., Cloirec P.L. and Nguyen T.H., 2006. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, 44 (12), 2569-2577.
- Qian. Q., Machida M. and Tatsumoto H., 2007. Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, 98 (2), 353-360.
- Ray, A. B., 1940. Activated carbon. *Industrial and Engineering Chemistry*, 32 (9), 1166-1167.
- Reddad, Z, Gerente C., Andres Y., Thibault J-F., and Le Cloirec P., 2003. Cadmium and lead adsorption by a natural polysaccharide in MF membrane reactor: experimental analysis and modeling. *Water Research*, 37 (16), 3983-3991.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo I., Ferro-Garcia M.A., Moreno-Castilla C., 2003. Bioadsorption of Pb (II), Cd (II), and Cr (VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, 41 (2), 323-330.
- Robinson, T., Chandran B., and Nigam P., 2002. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology*, 85 (2), 119-124.

- Rodríguez, A., García J., Ovejero G., Mestanza M., 2009. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2-3), 1311-1320.
- Rozada, F., Otero M., Morán A. and García A.I., 2005. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization. *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1-3), 181-191.
- Sainz-Diaz, C.I. and Griffiths A.J., 2000. Activated carbon from solid wastes using a pilot-scale batch flaming pyrolyser. *Fuel*, 79 (15), 1863-1871.
- Schröder, E., Thomauske K., Weber C., Hornung A. and Tumiatti V., 2007. Experiments on the generation of activated carbon from biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (1-2), 106-111.
- Shi, Q., Zhang J., Zhang C., Li C., Zhang B., Hu W., Xu J., Zhao R., 2010. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Journal of Environmental Sciences*, 22 (1), 91-97.
- Shpiner, R., Liu G. and Stuckey D.C., 2009. Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials. *Bioresource Technology*, 100 (24), 6229-6235.
- Srinivasakannan, C. and Bakar M.Z.A., 2004. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. *Biomass and Bioenergy*, 27 (1), 89-96.
- Stavropoulos, G.G. and Zabaniotou A.A., 2005. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82 (1-2), 79-85.
- Sudaryanto, Y., Hartono S.B., Irawaty W., Hindarso H. and Ismadji S., 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technology*, 97 (5), 734-739.
- Suzuki, R.M., Andrade A.D., Sousa J.C. and Rollemberg M.C., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource Technology*, 98 (10), 1985-1991.
- Teng, H., and Yeh T-S., 1998. Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with Zinc Chloride Activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 58-65.
- Tsai, W.T., Chang C.Y., Lee S.L., 1997. Preparation and characterization of activated carbons from corncob. *Carbon*, 35 (8), 1198-1200.

Tsai, W.T., Chang C.Y., Wang S.Y., Chang C.F., Chien S.F. and Sun H.F., 2001. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂. *Bioresource Technology*, 78 (2), 203-208.

Uyanik, A., 2007. Aktif karbon nedir, www.kimyaevi.org/merak.asp

Vargas, A.M.M., Garcia, C.A., Reis, E.M., Lenzi, E., Costa, W.F., and Almeida, V.C., 2010. NaOH-activated carbon from flamboyant (*Delonix regia*) pods: Optimization of preparation conditions using central composite rotatable design. *Chemical Engineering Journal*, 162 (1), 43-50.

Yang, R.T., 2003. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 403 p, Hoboken, New Jersey.

Yorgun, S., Vural N., and Demiral H., 2009. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122 (1-3), 189-194.

Zajac, T., 2007. Activated Carbon in Home and Room Air Purifiers, www.airpurifiers.com/technology/activatedcarbon.htm

Zhang, A, Asakura T, Uchiyama G., 2003. The adsorption mechanism of uranium (VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. *Reactive and Functional Polymers*, 57 (1), 67-76.

Zhu R., Zhu L., Zhu J., Ge F., Wang T., 2009. Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB-Al⁺³ intercalated bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), 1590-1594.



www.insackongre.com
insackongre@gmail.com

