

FEN BİLİMLERİ VE MATEMATİKTE TEORİ VE ARAŞTIRMALAR II

**EDİTÖR: PROF. DR. HASAN AKGÜL
DOÇ. DR. MEHMET YÜKSEL**

İmtiyaz Sahibi / Publisher • Yaşar Hız

Genel Yayın Yönetmeni / Editor in Chief • Eda Altunel

Kapak & İç Tasarım / Cover & Interior Design • Gece Kitaplığı

Editör / Editor • Prof. Dr. Hasan Akgül

Doç. Dr. Mehmet YÜKSEL

Birinci Basım / First Edition • © Aralık 2020

ISBN • 978-625-7702-88-1

© copyright

Bu kitabın yayın hakkı Gece Kitaplığı'na aittir.

Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin
almadan hiçbir yolla çoğaltılamaz.

The right to publish this book belongs to Gece Kitaplığı.

Citation can not be shown without the source, reproduced in any way
without permission.

Gece Kitaplığı / Gece Publishing

Türkiye Adres / Turkey Address: Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1. Sokak

Ümit Apt. No: 22/A Çankaya / Ankara / TR

Telefon / Phone: +90 312 384 80 40

web: www.gecekitapligi.com

e-mail: gecekitapligi@gmail.com



Baskı & Cilt / Printing & Volume

Sertifika / Certificate No: 47083

Fen Bilimleri ve Matematikte Teori ve Araştırmalar II

Editör

PROF. DR. HASAN AKGÜL

DOÇ. DR. MEHMET YÜKSEL

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1

METAL OKSİT NANOPARTİKÜLLER ÜZERİNE RADYONÜKLİD TORYUM (IV) ADSORPSİYONUNUN MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU

Ümit H. KAYNAR & Sermin ÇAM KAYNAR 1

BÖLÜM 2

DİYET TAKVİYELERİ VE ŞIFALI BİTKİLER

Gözde KARABULUT..... 17

BÖLÜM 3

HADRONİK REZONANSLAR İLE EVRENİ ANLAMAK

Serpil YALÇIN KUZU 37

BÖLÜM 4

METAL OFSET BASKIDA SEIZE VERNİK ÜSTÜNE UYGULANAN ULTRAVİOLE CMYK MÜREKKEPLERİN VERNİK ÖNCESİ VE SONRASI RENK FARKININ İNCELENMESİ

Mustafa Batuhan KURT & Cemre OKUR 53

BÖLÜM 5

SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) İYONUNUN *Boletus edulis* İLE BİYOSORPSİYONU

Aslı GÖÇENOĞLU SARIKAYA..... 67

BÖLÜM 6

BRYOFİTLERİN ANTİOKSİDAN İÇERİKLERİ

Sevinç AYDIN 77

BÖLÜM 7

KONVEKS VE YILDIZIL MEROMORF FONKSİYONLAR

Hasan BAYRAM 91

BÖLÜM 8

ANTİBAKTERİYEL VE BİYOBOZUNUR NANO SiO_2 KATKILI POLİ (HİDROKSİETİLMETAKRİLAT) (PHEMA) NANOKOMPOZİT HİDROJELLER

Fatma Özge GÖKMEN & Sinan TEMEL & Elif YAMAN 117

BÖLÜM 9

MEMBRAN KİRLENME PROBLEMLERİ VE ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ

Adem SARIHAN 133

BÖLÜM 10

PARAMETRİK DOĞRUSAL HEDEF PROGRAMLAMA ÇALIŞMASI

Çiğdem CENGİZ 155

BÖLÜM 11

DOĞRUSAL OLMAYAN YAPISAL EŞİTLİK MODELLEME ÇALIŞMASI

Çiğdem CENGİZ & Hasan BAL 167

BÖLÜM 12

LİTYUM TRİBORAT BİLEŞİĞİNİN SENTEZLENMESİ VE FOTOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Sera İFLAZOĞLU 179

BÖLÜM 13

NANOPARTİKÜLLERİN YEŞİL SENTEZ YÖNTEMLERİ İLE ELDESİ

Gülen Oytun AKALIN 199

Bölüm 1

METAL OKSİT NANOPARTİKÜLLER ÜZERİNE RADYONÜKLİD TORYUM (IV) ADSORPSİYONUNUN MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU



Ümit H. KAYNAR¹

Sermin ÇAM KAYNAR¹²

1 Doç. Dr., İzmir Bakırçay Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fak. Temel Bilimler Bölümü, Seyrek, Menemen/İZMİR, E-mail: u.h.kaynar@gmail.com.tr

2 Doç. Dr., Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fak. Fizik Bölümü, Muradiye, YunusEmre/MANİSA, E-mail: camsermin@gmail.com.tr

1. Giriş

Radyonüklidlere yönelik endüstriyel uygulamalar ile madencilik faaliyetlerinden kaynaklı radyoaktif elementlerin arıtılması ve ayrıştırılması konuları günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu konuda teknolojik açıdan uygulanabilir ekonomik metotlara ihtiyaç duyulmakla birlikte söz konusu alanda gelişmiş tesislere yönelik yatırımlarında yapılması gereklidir. Bu amaçla arıtma ve ayrıştırma için; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi vb. işlemler tercih edilen en etkin yöntemler arasındadır. Ekolojide kirliliğe neden olan sıvı atık grubundaki radyoaktif atıkların daha az hacim kaplaması için, katı hale getirilmesinde ve atığın güvenli olarak saklanması adsorpsiyon en çok başvurulan yöntemdir. (Turner vd, 1996; Tsezos ve Volesky, 1981; Mckinley ve ark. 1995)

Adsorpsiyon yöntemiyle radyoaktif maddelerin arıtılmasında doğal malzemelerin kullanılması bol miktarda bulunması, ucuz olması ve kapasitelerinin artırılması nedeniyle dikkat çekmektedir. Örneğin, killerin adsorpsiyonunu artırmak için gözeneklerinin açılması ve çeşitli maddelerle modifiye edilmesi işlemleri uygulanmaktadır. Özellikle asidik ve bazik çözeltilerle yıkama, inorganik katyonların etkisi ve kalsinasyonun yanı sıra organik katyonlarla da modifiye edilerek oluşturulan organokiller ile adsorpsiyon kapasitesi artırılmaktadır. (Nazari, vd 2004 ; Liu, vd., 2011, Agrawal vd. 2000).

Son zamanlar da, doğal adsorbanların kapasite ve özelliklerinin istenilen düzeyde olmayışı nedeniyle sentetik adsorbanlar üzerine yapılan çalışmalar ivme kazanmıştır. Özellikle nano teknoloji uygulama alanında sentezlenen malzemeler adsorpsiyon uygulamalarında ilgi çekmektedir.

Nanoteknoloji, materyal biliminde olduğu kadar fizik ve kimya bilimlerinde de günümüzün en çok çalışılmakta olan konulardan biridir. Nanomateryaller, yapısını oluşturan kristal fazlarının en az bir boyutu (uzunluk, genişlik ya da kalınlık olarak) 1-100 nm aralığında olan malzemelerdir ve nano gözenekli yapıları da kapsamaktadırlar. Söz konusu malzemelerin sentezi ve özelliklerinin araştırılmasını ilgi çekici kılan, sergiledikleri sıra dışı fiziksel ve kimyasal davranışlarıdır. Nanomalzemelerin eşsiz karakteristikleri; gelişmiş elektromanyetik, katalitik, farmako-kinetik olduğu kadar daha yüksek dayanıklılık, sertlik, termal stabilite, verim ve geniş uygulama alanı içermesi nedeniyle kritik öneme sahiptir. Nanomalzemelerin çok geniş yüzey alanlarının ve yüzey aktif kuvvetlerinin büyük olması nedeniyle kendiliğinden bir araya gelmeleri (topaklanma), yüksek reaktiviteleri, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, düşük sıcaklıkta modifiye edilebilir olmaları, katalitik potansiyelleri, kimyasal, mekanik ve radyasyona karşı dayanıklılığı ile

farklı alanlardaki adsorpsiyon uygulamaları için mükemmel adaylardır (Kaynar vd, 2014; Kaynar vd. 2015; Tian vd., 2013).

Toryum, 1828 yılında Jöns Jacob Berzelius tarafından keşfedilen ve periyodik tabloda aktinit serisinin ikinci üyesi olan toryum, yer kabuğunun %0,0007'lik kısmını oluşturmaktadır. Toryum, uranyum gibi doğada serbest halde bulunmayıp, yaklaşık 60 mineralin yapısında bulunmaktadır. Bunlardan sadece monazit ((Ce, La, Nd, Th, Y)PO₄) ve torit ((Th, U) SiO₄) toryum üretiminde kullanılmaktadır. Toryumun kararsız yirmi yedi izotopu (²¹²⁻²³⁷Th) olup doğada yalnız ²³²Th bulunmaktadır (Wu vd., 2006; Itzkovitch ve Ritcey, 1979; Kaynar vd. 2015). ²³²Th radyoaktif alfa parçacıkları yayınımla başlayan, beta ve gama ışınları yayınlarak ²⁰⁸Pb'da kararlı hale gelen doğal izotoplardan en uzun yarılanma süresine sahiptir. Toryum yer kabuğunda uranyumdan üç-dört kat daha bol bulunmaktadır. Toryum, yüksek sıcaklıklarda magnezyumun direncini artırmak amacıyla alaşımlarda, elektronik cihazlarda ve aydınlatmada tungsten filamanların kaplanması, yüksek ısıya dayanıklı potaların yapımında, yüksek kaliteli kamera merceklerinde, nükleer teknolojide ve laboratuvarlarda kullanılmaktadır. Toryum iyonunun toksisitesi düşüktür. Ancak, toryum, uranyum gibi radyoaktif minerallerin atom çekirdeğinin parçalanmasıyla çevreye yayılan alfa, beta ve gama gibi ışınlar ile oluşan radyoaktif kirlilik, hem canlılara hem de doğal sistemlere ciddi zararlar vermektedir. Radyoaktif kirlilik sonucunda canlıların gen yapısı bozulmakta, bağışıklık sistemi zayıflamakta, kanser hastalığı yaygınlaşmakta ve ölümler görülmektedir (Kaynar vd. 2016; Sheng ve Hu, 2013).

Yanıt Yüzey Metodu (YYM, Response Surface Methodology; RSM), matematiksel modellemenin bir uygulama alanı olarak bilinir. Bu metotta, çeşitli faktörler altında elde edilen farklı gözlemler arasındaki ilişki incelenir. Bu metotta, çeşitli bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken değerlerini optimize ederek, teorik veriler ile deneysel verilerin karşılaştırılmasını yapan istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntemdir. YYM de bağımlı değişkenler “yanıt” ve bağımsız değişkenler “faktör” olarak değerlendirilir (Cojocar vd. 2007; Ghaemi vd., 2015)

Bu çalışmada, Th(IV) adsorpsiyonu için, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip nano-gözenekli MgO metal oksit malzemelerin tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmesi ve kullanılması amaçlanmaktadır. Öncelikle hazırlanan nano malzeme SEM, FT-IR ve XRD yüzey alanı gibi yapısal karakteristik özellikleri incelendi, daha sonra sulu çözeltilerden Th(IV) adsorpsiyonu endüstriyel araştırmalarda geniş bir kullanıma sahip yanıt yüzey metodu (YYM) ile optimize edildi. Adsorpsiyon verimi üzerine etkin deneysel koşullar: pH (3-8), sıcaklık (20-60 °C),

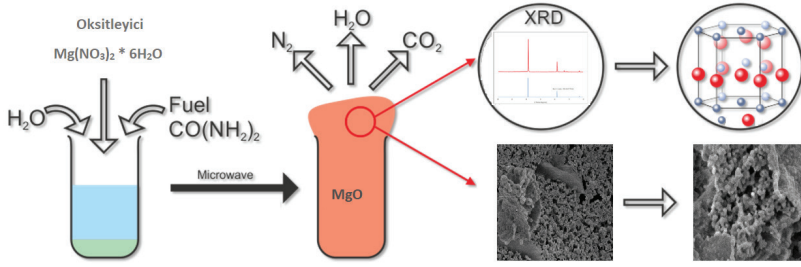
Th(IV) konsantrasyonu (20-100 mg/L), ve adsorban miktarı (0,01-0,1 gr) olarak seçildi. Bu parametrelerin en iyi muhtemel kombinasyonları Yanıt Yüzey Metodu (YYM) ile elde edildi. Deneysel koşulların tasarımı için merkezi kompozit dizayn (CCD) seçildi. RSM verilerine göre, tasarımın ikinci dereceden (kuadratik) modele uyduğu ve model uyumunu gösteren parametrelerden R^2 değerleri 0,9924 olduğu görülmüştür. Optimum koşullarında MgO Nanopartikülleri için adsorpsiyon kapasitesi 122,2 mg/g elde edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Kullanılan Magnezyum nitrat ($Mg(NO_3)_2$) ve üre (NH_2CONH_2) Merck firmasında alınmıştır. Adsorbe edilen Toryum ise standart 1000 ppm lik çözelti olarak temin edilmiş ve uygun oranlarda seyreltilmiştir. Adsorplanmadan kalan toryum konsantrasyonları ise ICP -OES (Perkin-Elmer, Optima 2000 DV Model) ile tespit edilmiştir. (Dastbaz ve Keshtkar, 2014). Karakterizasyon ölçümlerinden XRD için Panalitik Empyrean (λ : 1,54Å) ve FT-IR için KBr peletleri yardımı ile Perkin Elmer model IR Spektrometresi kullanılmıştır. Yüzey morfolojisi için Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) (PHILIPSL-30S FESEM model) kullanılmıştır. Adsorpsiyon kesikli (Batch) yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve çalışmalarda GFL-1083 Model termostatlı su banyolu çalkalayıcı kullanılmıştır.

2.1. Adsorbanın hazırlanması ve karakterizasyonu

Bu çalışmada adsorban olarak MgO nanopartikülleri jel tutuşma metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada oksitleyici olarak Magnezyum nitrat ($Mg(NO_3)_2$) ve yakıt olarak ise üre (NH_2CONH_2) kullanılmıştır. Stokiyometrik oranda tartılan Nitrat tuzları ultra saf suda çözündükten sonra yakıt eklenmiştir. Beherin üstü kapalı olacak şekilde manyetik karıştırıcı üzerinde 80 °C'de 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra beherin üstü açılarak jel kıvamına gelene kadar aynı sıcaklıkta fazla suyun buharlaşması için karıştırma işlemi yapılır. Jel kıvamına gelen çözelti, 800 °C de ısıtılmış kül fırına yerleştirilir. Jel kıvamında ki çözelti birkaç dakika içinde tutuşma reaksiyonu ile gazların çıkışından sonra MgO nanopartikül malzemeler elde edilir. 2 saat kül fırında 800 °C'de tutulan örnekler, yıkama gibi ek işlemlere tabi tutulmadan sentez tamamlanır. Deneysel olarak şema Şekil 1'de verilmiştir (Kaynar 2018).



Şekil. 1. MgO Nanopartiküllerin hazırlanmasının şematik gösterimi (Kaynar 2018).

2.2. Th(IV) Adsorpsiyon denemeleri

Yükleme çözeltisi olarak kullanılan standart Th(IV) çözeltileri (1gL-1) ana stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. pH ayarlamaları NaOH ve HNO₃ ile yapılmıştır. MgO nanopartikülleri ile optimizasyon koşullarında deneyler 20 mL Th(IV) çözeltileri ile 50 mL'lik tüplerde gerçekleştirilmiştir. Süspansiyon 4500 rpm hızında 10 dk santrifüj edilerek yeterli miktarda analiz numunesi alınmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sonrası çözeltide kalan Th(IV) miktarı, ICP-OES ile belirlenmiştir (Kaynar vd. 2015; kaynar vd. 2016).

2.3. Deney sisteminin matematiksel modellenmesi

2.3.1. Yanıt yüzey metodu

Yanıt yüzey metodu (YYM), çeşitli bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenin değerini optimize etmek için istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı bir yöntemdir. YYM de bağımlı değişkenler yanıt ve bağımsız değişkenler faktör olarak değerlendirilir. YYM yanıtın çok sayıda faktörden etkilendiği işlemlerin analizinde, modellemesinde ve optimizasyonunda kullanılmaktadır (Cao vd. 2004).

2.3.2. Model oluşturma

Optimizasyon sonucu her bir faktörün etkisi matematiksel modelle ifade edilebilir. Böylece deneysel sonucun yanında tahmini sonuç da bulunmuş olur. Beklenen sonucun deneysel olarak gerçekleştirilip gerçekleştirilemediği kontrol edilir. İstatistiksel deneysel tasarımdan elde edilen veriler çoklu lineer regresyon yöntemi kullanılarak değerlendirilir. Yanıtlar polinomiye fonksiyonlar ile tanımlanır (Kaynar vd. 2016).

$$y = b_0 + \sum_1^k b_i x_i + \sum_1^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k b_{ij} x_i x_j +$$

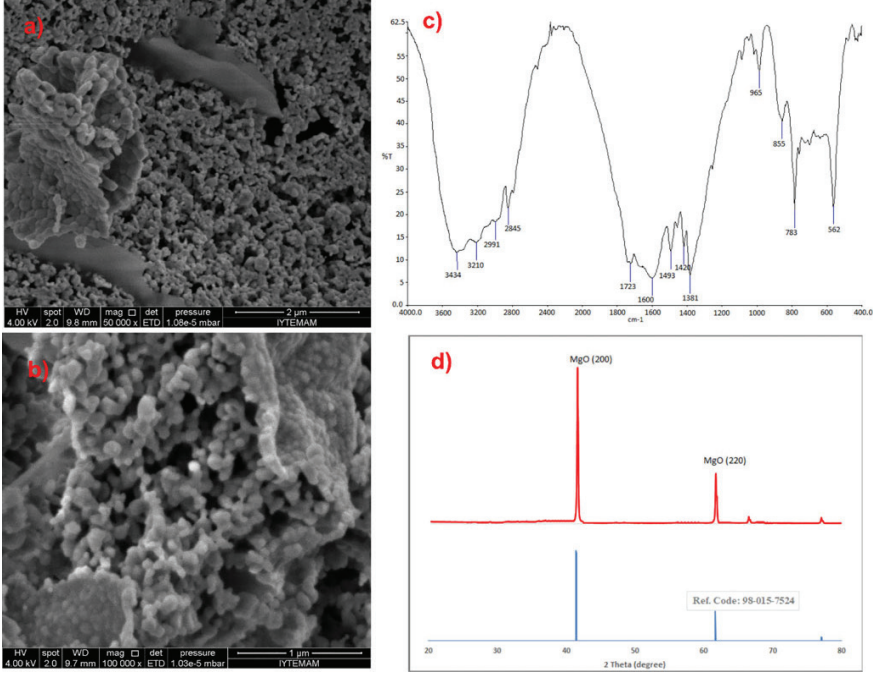
Burada; y yanıtı; $x_1, x_2, \dots, x_k$ faktörleri; $b_i \dots b_k$ regresyon analizi ile belirlenen katsayıları, $b_{ij} x_i x_j$ faktörler arasındaki etkileşimi; $b_{ii} x_i^2$ modelin eğriliğini, ε ise hatayı tanımlar

Bu çalışmada optimum değerler Minitab programı ile hesaplanmıştır.

3. Bulgular

3.1. Adsorbanın karakterizasyonu

Sentez sonucu elde edilen nanomaterial kristal yapı ve morfoloji özellikleri XRD, FTIR ve SEM ile analiz edildi.



Şekil 2. MgO nanopartiküllerinin SEM, FT-IR ve XRD analizleri (Kaynar 2018)

SEM görüntüleri incelendiğinde, elde edilen MgO metal oksitlerinin nanopartikül boyutunun 35 nm’de olduğu görülmektedir.

Malzemelerin FTIR spektrumları incelendiğinde, Mg-O-Mg için 487-677 cm⁻¹ aralıkta geniş bant olarak gözlenmiştir. 1,381 ila 1,680 cm⁻¹ aralığında sudaki OH gerilme bandına dayanmaktadır. 3,434 cm⁻¹’de geniş

bir bant olarak yüzeyde adsorbe edilmiş OH gruplarının örtüşmesidir. 400 ila 2.000 cm^{-1} arasındaki bölge, O – H esneme ve Mg-O titreşim bağına karşılık gelmektedir. XRD verilerine göre MgO referans pikleri ile le örtüştüğü görülmektedir (Kaynar 2018).

3.2. Deneysel dizayn sonuçları

RSM yöntemlerinden biri olan merkezi kompozit dizayn (CCD) yöntemi kullanılarak tüm faktöriyel düzen ile yapılan deneysel tasarımda dört farklı parametrenin etkisi incelenmiştir. Sonuç üzerinde etkin olan bazı parametreler (pH, Sıcaklık, başlangıç Th (IV) konsantrasyonu (mg/L) ve adsorban miktarı (g) ile optimize edilmiştir (Tablo.1). Tablo 2’de deneysel olarak gerçekleştirilecek tüm model parametreleri verilmiştir.

Tablo 1. Deneysel Bağımsız Değişkenler Tablosu

	Sembol	-2	-1	0	1	2
pH	X1	3	4	5	6	8
Sıcaklık (C)	X2	20	30	40	50	60
Konsantrasyon	X3	20	40	60	80	100
Adsorban miktarı (g)	X4	0,01	0,02	0,04	0,08	0,1

Tablo 2. Merkezi Kompozit Dizayn Deney Tablosu ve Deney Sonuçları

No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	pH	Sıcaklık	Konst	m(gr)	Öngörülen Q (mg/g)	Gerçek Q (mg/g)
1	1	1	1	1	6	50	100	0,08	19,86	18,06
2	1	1	1	-1	6	50	100	0,02	79,49	80,67
3	1	1	-1	1	6	50	50	0,08	19,87	18,03
4	1	1	-1	-1	6	50	50	0,02	79,52	80,67
5	1	-1	1	1	6	30	100	0,08	9,86	9,71
6	1	-1	1	-1	6	30	100	0,02	39,30	42,13
7	1	-1	-1	1	6	30	50	0,08	9,86	9,61
8	1	-1	-1	-1	6	30	50	0,02	39,22	42,07
9	-1	1	1	1	4	50	100	0,08	19,59	17,82
10	-1	1	1	-1	4	50	100	0,02	79,21	80,43
11	-1	1	-1	1	4	50	50	0,08	19,82	17,96
12	-1	1	-1	-1	4	50	50	0,02	79,37	80,60
13	-1	-1	1	1	4	30	100	0,08	9,87	9,69
14	-1	-1	1	-1	4	30	100	0,02	39,19	42,11
15	-1	-1	-1	1	4	30	50	0,08	9,86	9,76

16	-1	-1	-1	-1	4	30	50	0,02	39,46	42,22
17	2	0	0	0	8	40	75	0,04	29,70	28,73
18	-2	0	0	0	3	40	75	0,04	29,74	28,64
19	0	2	0	0	5	60	75	0,04	49,74	52,01
20	0	-2	0	0	5	20	75	0,04	9,61	5,28
21	0	0	2	0	5	40	125	0,04	29,72	28,61
22	0	0	-2	0	5	40	25	0,04	29,62	28,68
23	0	0	0	2	5	40	75	0,1	11,88	16,88
24	0	0	0	-2	5	40	75	0,01	118,98	111,94
25	0	0	0	0	5	40	75	0,04	29,68	29,67
26	0	0	0	0	5	40	75	0,04	29,68	29,67
27	0	0	0	0	5	40	75	0,04	29,66	29,67
28	0	0	0	0	5	40	75	0,04	29,67	29,67
29	0	0	0	0	5	40	75	0,04	29,66	29,67
30	0	0	0	0	5	40	75	0,04	29,67	29,67
31	0	0	0	0	5	40	75	0,04	29,67	29,67

Elde edilen sonuçların değerlendirmesi neticesinde; adsorplanan Th(IV) miktarını (mg/g) veren kuadratik model eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$Y \text{ (mg/g)} = 29,67 + 0,038X_1 + 11,68X_2 - 0,02X_3 - 23,77X_4 - 0,24X_1X_1 - 0,26X_2X_2 - 0,26X_3X_3 + 8,68X_4X_4 + 0,06X_1X_2 + 0,04X_1X_3 - 0,01X_1X_4 - 0,02X_2X_3 - 7,75X_2X_4 + 0,01X_3X_4$$

Yukarıdaki eşitliğin istatistiksel anlamının F testiyle kontrol edilmesi için yanıt yüzeyinin ikinci dereceden varyans analizi (ANOVA) yapılmış ve sonuçlar Tablo 3’da verilmiştir. Elde edilen F-değerinin 148,47 gibi büyük bir rakam olması faktör seviyelerinin değiştirilmesi ile elde edilen deneysel verim sonuçlarının %95 güven sınırında istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Olasılık (P) değerinin 0,0001’den küçük olmasından modelin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır (Kaynar vd. 2018-a).

Tablo 3. Regresyon analizinin ANOVA sonuçları

Model	df	Kareler toplamı (SS)	Ortalamanın F-Karesi (MS)	F-Değeri	Olasılık (P)
Regresyon	14	19998,6	1428,48	148,47	3,34E-14
Fark	16	153,943	9,6214	—	—
Toplam	30	20152,6			

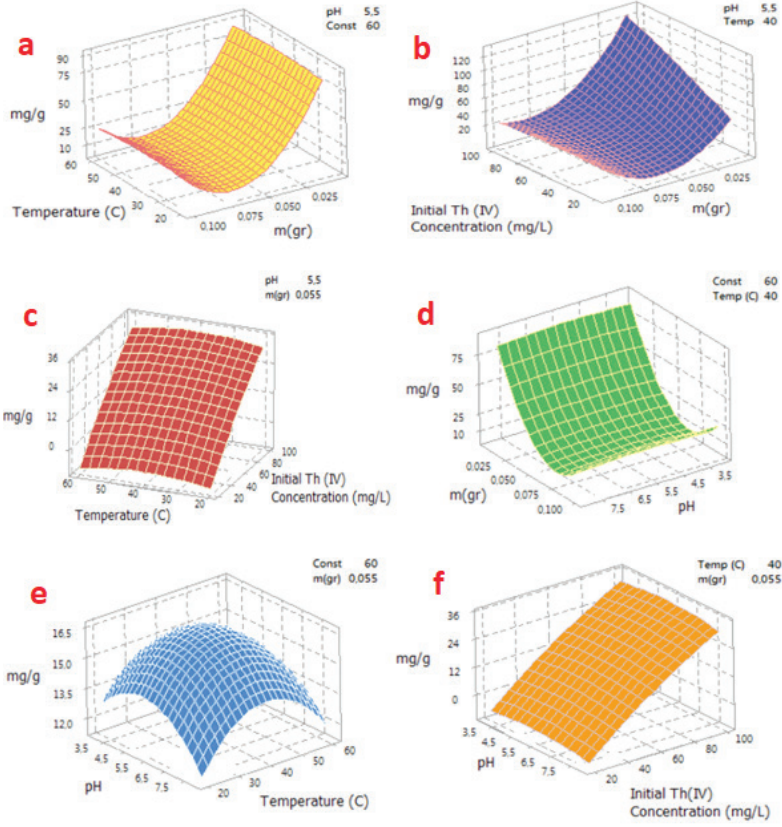
R² : 0.9924,

Adsorplanan Th(IV) miktarı (mg/g) için bulunan ikinci dereceden modelin R^2 (0,9924) değerlerinin 1'e çok yakın olması deneysel verilerle model tarafından öngörülen değerlerin uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Tablo 4'e göre, Th (IV) adsorpsiyonunda Sıcaklık ve Adsorban miktarı modele göre birinci dereceden etkisinin olduğu öngörülmektedir.

Tablo 4. *Th(IV) adsorpsiyonu için tahmin edilen regresyon katsayıları*

	KATSAYILAR	STANDART HATA	T STAT	P-DEĞERİ
KESİŞİM	29,67	1,17	25,31	2,47E-14 *
X	0,038	0,63	0,04	0,97
X ¹	11,68	0,63	18,45	3,3E-12 *
X ²	-0,02	0,63	-0,03	0,98
X ³	-23,77	0,63	-37,53	4,99E-17 *
X ⁴ ²	-0,24	0,58	-0,42	0,68
X ¹ ²	-0,26	0,58	-0,44	0,67
X ² ²	-0,26	0,58	-0,44	0,66
X ³ ²	8,68	0,58	14,97	7,86E-11 *
X ⁴ ²	0,06	0,78	0,07	0,94
X ¹ ³	0,04	0,78	0,06	0,96
X ¹ ⁴	-0,01	0,78	0,01	1,00
X ² ³	-0,02	0,78	-0,02	0,98
X ² ⁴	-7,75	0,78	-9,73	4,01E-08 *
X ³ ⁴	0,01	0,78	0,01	0,99

Th(IV) adsorpsiyonu için etki eden parametrelerin üç boyutlu yüzey grafikleri Şekil 4' de verilmektedir.



Şekil 3. MgO Nanopartikül üzerine adsorbe olan Th(IV) için üç boyutlu yüzey grafikleri

MgO Nanopartikül üzerine Th(IV) adsorpsiyonunda, üç boyutlu yüzey grafiklerine göre;

Sıcaklık ve Adsorban miktarı birlikte değerlendirildiğinde pH artışı ile adsorpsiyon miktarı artmış ve belli değerden sonra ise azalma gözlenmiştir (Şekil 3 a). Adsorban miktarının artması ile nano malzemelerin topaklanma (Koagülasyon) etkisi nedeniyle adsorpsiyonda azalma gözlenmiştir. Aynı topaklanma etkisi pH ve Adsorban miktarı parametrelerinde de görülmektedir. Başlangıç Th(IV) konsantrasyonu (mg/L) ve adsorban miktarı (gr) birlikte değerlendirildiğinde konsantrasyon artışı ile adsorpsiyon miktarında artış görülmüştür. 99 mg/L Th(IV) konsantrasyonunda 122 mg/g adsorpsiyon değerlerine ulaşmıştır (pH 5,5; Sıcaklık 40 C). Şekil 3 c’de sabit pH (5,5) ve adsorban miktarında (0,055 g) adsorpsiyon parametreleri olan sıcaklık ve konsantrasyona bağlı değişimler görülmektedir. Parametre olarak sıcaklık etkisi incelendiğinde, en iyi adsorpsiyonun 48 °C’de gerçekleştiği ve konsantrasyon arttıkça

adsorplanan Th(IV) miktarında orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Grafiğe göre adsorplanan maksimum miktar ise 33 mg/g'lara ulaşmıştır. Sabit adsorban miktarı (0,055 dak) ve başlangıç Th(IV) konsantrasyonu (60 mg/g) ortamında, pH ve sıcaklık birlikte değerlendirildiğinde, pH 4,6'te bir maksimuma ulaşan ve sonra azalan bir tepe noktası oluşmuştur. Sıcaklık artışı ise olumlu yönde etkileyerek, maksimum Th(IV) adsorpsiyonu ise 48C' de 15,4 mg/g olarak gözlemlenmiştir (Şekil 3 e). Sabit sıcaklık (40 C) ve adsorban miktarında (0,055g) pH ve başlangıç Th(IV) konsantrasyonu değişimleri incelendiğinde, doğrusal bir artış gözlenmektedir. Şekil 3f' de görüldüğü gibi, özellikle yüksek konsantrasyonlarda 34,8 mg/g adsorpsiyon miktarına ulaştığı saptanmıştır.

Modelin karşılaştırma deneyleri olarak maksimum adsorpsiyon için optimum noktalar pH 5.24, başlangıç Th(IV) konsantrasyonu 96,2 mg/L, sıcaklık 46 °C ve Adsorban miktarı olarak 0,012g olarak belirlenmiştir. Bu optimum noktalarda teorik olarak hesaplanan adsorplanan Th (IV) miktarı 132,8 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca optimum şartlarda yapılan çalışmalarda ise 122,2 mg/g deneysel sonuçlara ulaşılmıştır.

Modelin teorik sonuçlarının ve deneysel sonuçlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 5. Farklı adsorbanların Th(IV) alım kapasiteleri ile karşılaştırma

Adsorbent Türü	Th (IV) için Adsorpsiyon Kapasitesi(mg/g)	Referanslar
Sodyum Bentonite	41.24	Miraoui and Didi, 2015
Magnetic Crosslinking Chitosan	49.60	Xiaobin et al. 2011
PVA/Fe O /SiO /APTES nanohybrid ²	62.5	Mirzabe and Keshtkar, 2015
Amidoximated-UHMEPE Fiber	160	Jin et al., 2017
Nano ZnO	49.05	Kaynar et al., 2015
MgO nano partikül	122.2	Bu çalışmada

Literatür incelendiğinde MgO nanopartiküllerin Th(IV) için iyi bir adsorban olduğu görülmektedir

4. Tartışma ve Sonuç

Sonuç olarak; nükleer endüstrinin gelişmesi sonucunda ortaya çıkabilecek radyonüklid kirliliğinin giderilmesi zor ve masraflı olduğu kadar yaşamsal önem taşımaktadır. Nükleer endüstriler ile uranyum ve

toryum madenciliğinden kaynaklanan radyoaktif elementlerin arıtılması ve ayrılması konularında teknolojik açıdan uygulanabilir ekonomik metotlara ve gelişmiş tesislere ihtiyaç duyulmaktadır.

Çevre sorunlarının oldukça büyük boyutlara ulaştığı günümüzde, enerji ve endüstriyel üretimin sonucu oluşan atıkların ortamdan uzaklaştırılması ve geri kazanımı ile ilgili çalışmaların önemi artmıştır. Bu alanda yapılan çalışmaların önemli bir kısmını, içme ve atık sulardan ağır metallerin giderilmesi oluşturmaktadır. Özellikle, nükleer endüstrinin gelişmesi sonucunda ortaya çıkabilecek radyonüklid kirliliğinin giderilmesi ise zor ve masraflı olduğu kadar yasamsal önem taşımaktadır. Ülkemizin nükleer santral ve teknolojiye adım bugünlerde, söz konusu çalışmada kullanılan MgO nanopartiküllerin Th(IV) gidermede literatüre göre etkili bir uzaklaştırma maddesi olduğunu düşünmekteyiz. Ayrıca, Ekolojik çevre için büyük sıkıntıya neden olan sıvı atık grubundan radyoaktif atıkların daha az hacim kaplaması için, katı hale getirilmesinde ve atığın güvenli olarak saklanması açısından kullanılması da olasıdır.

Kaynaklar:

- Tsezos, M., Volesky, B. (1981), Biosorption of uranium and thorium, *Biotechnology & Bioengineering* 23(3): 583-604
- Turner, G.D., Zachara, J.M., McKinley, J.P., Smith, S.C. (1996), Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(18): 3399-3414
- McKinley, J.P., Zachara, J.M., Smith, S.C., Turner, G.D. (1995), The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite, *Clays and Clay Minerals* 43(5):586-598
- Nazari, K., Maragheh, M. G., Rad, A. J. (2004), Studies on Extraction of Uranium from Phosphoric Acid Using PN-1200 Extractant. *Hydrometallurgy*, 71, 371–377.
- Liu, Y., Liu, Y., Cao, X., Hua, R., Wang, Y., Pang, C., Hua, M., Li, X. (2011) Biosorption Studies of Uranium (VI) on Cross-Linked Chitosan: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Aspects. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 290, 231–239.
- Agrawal, Y. K.; Shrivastav, P.; Menon, S. K. (2000), Solvent Extraction, Separation of Uranium (VI) with Crown Ether. *Sep. Purif. Technol.* 20, 177–183.
- Kaynar, Ü.H., Ayvaci, M., Kaynar. S.Ç., Hiçsönmez, Ü. (2014), Removal of uranium (VI) from aqueous solutions using nanoporous ZnO prepared with microwave-assisted combustion synthesis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299: 1469–1477
- Kaynar, Ü.H., Ayvaci, M., Hiçsönmez, Ü., Kaynar. S.Ç. (2015), Removal of thorium (IV) ions from aqueous solution by a novel nanoporous ZnO: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Radioactivity*, 150: 145-151
- Kaynar, U.H., Sabikoğlu, I., Çam Kaynar S., Eral, M. (2016), Modeling of thorium(IV) ions adsorption onto a novel adsorbent material silicon dioxide nano-balls using response surface methodology, *Applied Radiation and Isotopes* 115, 280-288.
- Kaynar, U.H., Çınar, S., Çam Kaynar S., Ayvaci, M., Aydemir, T. (2018-a), Modelling and optimization of Uranium (VI) ions adsorption onto nano-ZnO/Chitosan bio-composite beads with response surface methodology (RSM), *Journal of Polymers and the Environment* 26-6, 2300–2310.
- Kaynar, U.H., Şabikoğlu, I. (2018-b), Adsorption of thorium (IV) by amorphous silica; response surface modelling and optimization, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 318-2: 823-834.

- Kaynar, U.H. (2018-c), A Modeling and Optimization Study by Response Surface Methodology (RSM) on UO_2^{2+} İons Adsorption Using Nano-MgO Particles, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 48-3: 187-195.
- Tian, J., Xu, J., Zhu, F., Lu, T., Su, C., Ouyang, G., (2013), Application of nanomaterials in sample preparation. *J. Chromatogr. A* 1300, 2-16.
- Wu, J., and Yu, H.Q., (2006), Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, Kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials B*, 137:498–508.
- Itzkovitch, I.J. and Ritcey, G.M., (1979), Removal of radionuclides from process streams- A survey, CANMET, Report 79-21, 171p.
- Sheng, G., Hu, B., (2013), Role of solution chemistry on the trapping of radionuclide Th(IV) using titanate nanotubes as an efficient adsorbent. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298, 455–464.
- Cojocaru, C., Zakrzewska-Trznadel, G., (2007), Response surface modeling and optimization of copper removal from aqua solutions using polymer assisted ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* 298(1–2), 56–70.
- Ghaemi, N., Madaeni, S.S., Daraei, P., Rajabi, H., Shojaeimehr, T., Rahimpour, F., Shirvani, B., (2015), PES mixed matrix nanofiltration membrane embedded with polymer wrapped MWCNT: Fabrication and performance optimization in dye removal by RSM. *J. Hazard. Mater.* 298, 111–121.
- Cao, J., Wu, Y., Jin, Y., Yilihan, P., Huang, W., (2014), Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium (VI) by NH_2 -MCM-41. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45, 860–868.
- Abdelkader M. and Mohamed A.D., (2015), Thorium(IV) sorption onto sodium bentonite and magnetic bentonite, *Eur. Chem. Bull.*, 4 (11), 512-521
- Xiaobin W., Guolin H., Gaofei Z., Songjin Y., Xilong, Y., (2011), Preparation of magnetic crosslinking chitosan and adsorption of Th(IV) ions, *New Chemical Materials*, 2011-09
- Mirzabe G.H., Keshtkar A.R., (2015), Application of response surface methodology for thorium adsorption on PVA/ Fe_3O_4 / SiO_2 /APTES nanohybrid adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26, DOI: 10.1016/j.jiec.2014.11.040
- Jin C., Hu J., Wang J., Xie C., Tong Y., Zhang L., Zhou J., Guo X., Wu G., (2017), An Amidoximated-UHMEPE Fiber for Selective and High Efficient Removal of Uranyl and Thorium from Acid Aqueous Solution, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 7, 45-59

Bölüm 2

DIYET TAKVİYELERİ VE ŞİFALI BİTKİLER



Gözde KARABULUT¹

¹ Araş.Gör.Dr. Gözde KARABULUT, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Zooloji ABD

1. GİRİŞ

Bitkisel besin takviyesi satışları 2020 yılında yaklaşık olarak 9.602 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir. Bitkisel takviyelerin sıkça kullanılması nedeniyle, köpekler ve kediler kazara veya sahipleri tarafından aşırı dozlara maruz kalmaktadır. Doz seçimi, metabolizmadaki tür farklılıkları veya ilaç-bitki etkileşimleri nedeniyle olumsuz etkiler meydana gelebilir.

2. 1. SEMPATOMİMETİKLER

Kaynaklar ve Formülasyonlar

Sempatomimetikler içeren bitkiler arasında ma huang (*Ephedra sinica*), Hint ebegümeci (*Sida cordifolia*) ve acı portakal (*Citrus aurantium*) bulunur. Tarihsel olarak, bu otlar astım, öksürük ve soğuk algınlığı tedavisinde kullanılmıştır. Bugün, bu otlar en çok kilo vermeye yardımcı maddeler, dekonjestanlar olarak ve ayrıca atletik performansı artırmak için yasadışı eğlence amaçlı kullanım için satılmaktadır. Ma huang içeren takviyeler, ilk yaygın olarak pazarlanan ve reklamı yapılan bitkisel ürünler arasındadır. Kilo vermeye yardımcı olarak kullanıldığında, sıklıkla kafein içeren bitkiler formülasyona dahil edilir ve bu da toksisiteyi artırabilir (Means, 1999). *Ephedra sinica* ve *Sida cordifolia*'nın aktif bileşenleri, efedrin ve psödoefedrin dahil olmak üzere alkaloidlerdir. Acı portakal sinefrin içerir (Der Marderosian 1996; Means, 1999).

2004 yılında, FDA, Federal Gıda, İlaç ve Kozmetik Yasası uyarınca efedrin alkaloidleri içeren diyet takviyelerini ilan eden nihai bir kural özeti yayınlamıştır. FDA, bu takviyelerin etiketlemede önerilen veya belirtilen kullanım koşulları altında makul olmayan bir hastalık veya yaralanma riski sunduğunu belirtmiştir. Bu kural özeti, efedra, ma huang, *Sida cordifolia* ve pinellia gibi efedrin alkaloidleri içeren tüm besin takviyeleri için geçerlidir. Şu anda, FDA, *Citrus aurantium* gibi efedranın ikamesi olarak pazarlanan takviyeleri izlemektedir. Kural geleneksel Çin bitkisel ilaçlarını içermediğinden, efedraya maruz kalma potansiyeli hala mevcuttur.

Sevilla portakalı veya acı portakal olarak da bilinen *Citrus aurantium*, portakal marmelatı yapmak için kullanılır. Olgunlaşmamış kabuk sinefrin, neohesperidien ve diğer beş adrenerejik amin içerir. Acı portakal kullanımını savunanlar, acı portakalın yağ dokusunda ve karaciğerde yalnızca beta-3 reseptörlerini uyardığını iddia etmektedir. Ayrıca acı portakalın kan basıncını veya kalp atış hızını artırmayacağını ve bu nedenle daha güvenli olduğunu ve efedra yerine geçeceğini iddia etmektedirler. Bununla birlikte, sağlıklı gönüllülerin kullanıldığı bir çalışmada, acı turuncunun tek

bir dozu takiben sistolik ve diyastolik kan basıncını ve kalp atış hızını yükselttiğini göstermiştir (Bui ve diğ rleri, 2006).

Bir hasta değ rlendirilirken katkılı ürünlerin potansiyeli göz önünde bulundurulmalıdır. 9 Ocak 2009’da FDA, sibutramin, fenitoin, fenolfalein, rimonabant ve bumetadin dahil olmak üzere çeşitli ilaçlarla karıştırılmış 69 farklı kilo verme ürününün adını veren bir basın bülteni yayınlamıştır.  r nlerin çoğunun doğal veya sadece bitkisel içerikler olduğu iddia edilmiştir.

Etki Mekanizması

Farmakolojik olarak efedrin ve psödoefedrin sempatomimetik alkaloidlerdir. Alkaloidler, alfa ve beta-adrenerjik reseptörleri uyarak, beyin ve kalpteki sinapslarda endojen katekolaminlerin salınmasına neden olur. Bu uyarı, periferel vazokonstriksiyon ve kardiyak stim lasyon ile sonuçlanır. Bu, artan kan basıncı, taşıkardi, ataksi, huzursuzluk, titreme ve nöbetlerle sonuçlanır (Gurley ve diğ rleri, 1998).

Kinetik

Psödoefedrin değışmemiş bir ilaç olarak idrarla atılır (Means, 1999). İnsanlarda eliminasyon yarılanma ömrü idrar pH’ına bağlı olarak 2 - 21 saat arasında değişir.

Toksisite

Köpeklerde 5 - 6 mg / kg’da klinik belirtiler görülmüş ve 10 - 12 mg / kg’da ölümler meydana gelmiştir. Köpekler, diğ r türlere kıyasla dar bir güvenlik payına sahiptir (Means, 1999). Diğ r sempatomimetik maddeler (fenilpropanolomin gibi) aynı anda alınırsa toksisite artabilir. Altta yatan hastalık da bir hayvanın toksikoza duyarlılığını artırabilir. Bu koşullardan bazıları kalp hastalığı, diyabet ve nöbet bozukluklarını içerir (Brinker, 1998).

Klinik Belirtiler

Etkiler genellikle kardiyovasküler ve merkezi sinir sistemleriyle sınırlıdır. İlk belirtiler genellikle huzursuzluk, hızlanma ve gerginlik ile başlar. Seslendirme meydana gelebilir. Köpekler halüsinojenik davranış sergileyebilir. Klinik muayenede midriyazis, taşıkardi, hipertansiyon, kas titreme ve nöbetler mevcut olabilir. Ölüm genellikle kardiyovasküler çöküşe bağlıdır. Hipertansiyon nadir de olsa akciğ r ödemine neden olabilir. Bir hayvan semptomatik hale geldiğinde, klinik belirtiler 36-48 saat sürebilir (Means, 1999).

Maruziyete Bağlı İşlemler

Aseptomatik bir hayvanda yeni bir sindirim için (15 dakika veya daha kısa), kusma indüklenabilir, ardından bir katartik ile aktifleştirilmiş odun kömürü uygulanabilir. Gerginlik, sinirlilik ve titreme en iyi şekilde asepromazin maleat, klorpromazin ile kontrol edilir veya nöbetler gelişirse fenobarbital gibi bir barbitürat önerilir (Plumb, 1999). Asepromazin ve klorpromazin için dozaj aralığının alt ucundan başlanmalı ve gerektiği kadar artırılmalıdır. Benzodiazepinlerin ayrıştırıcı etkileri, psödoefedrin toksikozlu köpeklerde sıklıkla abartılır; Diazepam uygulandıktan sonra köpekler aslında daha fazla tedirgin olabilir. Serotonin sendromu mevcut olabilir ve bir antihistamin olan cyproheptadine, serotonerjik belirtilerin (oryantasyon bozukluğu, ses çıkarma, hipertermi) yönetimine yardımcı olabilecek bir serotonin antagonistidir. Taşikardiyi kontrol etmek için propranolol veya başka bir beta bloker kullanılabilir. Destekleyici bakım, intravenöz sıvıların verilmesini ve hastanın izlenmesini içerir. Serum potasyum ve glukoz konsantrasyonları dahil temel kan testleri alınmalı ve herhangi bir anormallik düzeltilmelidir.

2.2 METİLSANTİNLER

Kaynaklar

Kafein, yüksek düzeyde kafein içeren guaranadan (*Paullinia cupana*) elde edilir. Guarana, kahve çekirdekleri (% 1 -% 2 kafein) ve çay (%1 - % 4 kafein) ile karşılaştırıldığında kuru ağırlıkça% 3 -% 5 kafein içerebilir. Yaygın isimler arasında Brezilya kakaosu ve Zoom bulunur. Bitkide teobromin ve teofilin de bulunmuştur. Tarihsel olarak guarana, afrodisyak olarak oruç sırasında enerji sağlamak ve sıtmayı ve dizanteriyi önlemek için kullanılmıştır. Guarana genellikle bitkisel kilo verme yardımcılarında (ma huang olsun veya olmasın) ve enerji arttırımı vaat eden ürünlerde bulunur (Der Marderosian, 1996; PDR, 1998). Guarana metilksantin içerdiğinden çikolata, kahve veya kafein içeren reçetesiz satılan uyarıcı ürünlere benzer bir klinik sendrom üretir.

Etki Mekanizması

Kafein, metillenmiş bir ksantindir. Halkalı AMP'yi arttırır, katekolaminleri serbest bırakır ve kas kasılmasını artırır. Net etki, gastrointestinal sistemde kalp, serebral vazokonstriksiyon, renal vazorelaksasyon ve düz kas gevşemesi üzerindeki pozitif inotropik ve kronotropik etkidir (Beasley, 1997).

Kinetik

Kafein ağızdan iyi emilir. Köpektaki plazma yarı ömrü 4,5 saattir. Kafein karaciğerde metabolize olur ve enterohepatik devridaime girer. Kafein, idrar yoluyla atılır (Beasley, 1997; Kisseberth ve Trammel, 1990). Kafein, hayvanlarda doğum kusurlarına neden olmuştur (Brinker 1998).

Toksosite

Köpeklerde kafeinin LD₅₀'sinin 140 mg/kg olduğu bildirilmektedir. Bununla birlikte, LD₅₀'den çok daha düşük dozlarda ciddi toksisite ve ölüm bildirilmiştir. İnsanlarda akut kafein toksisitesi belirtileri 15 ila 30 mg/kg olarak görülür ve ölümcül dozun 100 ila 200 mg/kg olduğu tahmin edilmektedir (Kisseberth ve Trammel, 1990; Shannon 1998). Ma huang ve guarana kombinasyonları için, köpeklerde klinik belirtilerin bildirildiği minimum doz 1,3 mg/kg ma huang ve 4,4 mg/kg guaranadır.

Ölümün bildirildiği minimum doz 5,8 mg/kg ma huang ve 19,1 mg/kg guaranadır. Bu dozlar, ASPCA, Hayvan Zehiri Kontrol Merkezine, (Ooms ve diğerleri, 2001) bildirilen vakalardan elde edilmiştir. Kafein ile etkileşime girebilen birden fazla ilaç vardır. Psödoefedrin ve ma huang'ın yanı sıra, monoamin oksidaz inhibitörleri, aspirin ve simetidin, kafein ile birleştirilmemesi gereken yaygın olarak kullanılan ilaçlardır. Benzodiazepinlerin yatıştırıcı etkileri kafein ile azaltılabilir (Brinker, 1998). Ma huang'da olduğu gibi, toksisiteyi artırabilecek birkaç tıbbi durum vardır. Bu koşullar arasında kalp ve böbrek hastalığı ve ülserler bulunur.

Klinik Belirtiler

Klinik belirtiler arasında kusma, huzursuzluk ve hiperaktivite, aşırı susama (polidipsi) ve poliüri bulunur. Taşikardi ve erken ventriküler kasılmalar (PVC'ler) gibi diğer kardiyak aritmiler mümkündür. Klinik belirtiler kas titremelerine ve nöbetlere ve sonunda ölüme doğru ilerler (Beasley 1997; Ooms ve ark. 2001).

Maruziyete Bağlı İşlemler

Tedavi erken dekontaminasyondan oluşur. Aseptomatik bir hayvanın da kusturulması veya gastrik lavaj yapılması önem taşımaktadır. Kafein toksikozunda enterohepatik devridaim meydana geldiğinden, tekrarlanan aktif kömür dozları faydalıdır. Kalp fonksiyonu izlenmelidir. Taşikardi, metoprolol veya propranolol gibi bir beta bloker ile tedavi edilebilir. Doz, ma huang toksikozundaki ile aynıdır. Erken ventriküler kasılmalar lidokain ile tedavi edilebilir. Lidokain ilk bolus olarak intravenöz olarak yavaşça dozlanır ve ardından IV damlası verilir. Kas titremeleri ve nöbetler diazepam ile tedavi edilir veya bir barbitürat kullanılabilir (ma

huang'a göre doz). İntravenöz sıvılar salgı ve dışkı atılımını artırabilir. Metilksantinler mesane duvarından emilebildiği için idrar sondası yerleştirilmelidir (Beasley 1997; Ooms ve ark. 2001).

2.3. HİPOGLİSEMİKLER

2.3.1. Alfa Lipoik Asit

Kaynaklar

Tioktik asit olarak da bilinen alfa lipoik asit (ALA), “vitamin benzeri” bir antioksidan olarak kabul edilir. ALA maya, karaciğer, böbrek, kalp, iskelet kası, ıspanak, brokoli ve patatesten bulunur. Alternatif veterinerlik uygulamalarında diyabetik polinöropati, katarakt ve glokomu tedavi etmek için kullanılır. Toksikolojide, amanita mantarı zehirlenmesini tedavi etmek için kullanılmıştır. Ancak insan tıbbında mantar toksisitesi için kullanılan dozlar köpeklerde toksisiteye neden olabilir.

Toksiste

ALA, genellikle 100 veya 300 mg'lık kapsüller halinde ağızdan alınır. Köpeklerde bildirilen LD₅₀, 400 - 500 mg/kg'dır. Bununla birlikte, 100 mg/kg'ın altındaki dozlarda şüpheli ölümler bildirilmiş ve 330 mg/kg'da ölümler teyit edilmiştir (ASPCA, 2010). Kediler köpeklerden yaklaşık 10 kat daha hassastır (Hill ve ark. 2004). Kedilerde minimum toksik doz 13 mg/kg olup, 30 mg/kg nörolojik bulgular ve hepatotoksiste gelişir.

Kediler için terapötik doz, maksimum 25 mg/gün olmak üzere 1-5 mg/kg'dır. Köpekler için terapötik doz 200 mg/gün'e kadardır. Hesaplanan doz > 5 mg/kg ise tüm kediler için ve doz > 30 mg/kg ise köpekler için dekontaminasyon önerilir.

Klinik Etkiler

Klinik belirtiler arasında hipersalivasyon, kusma, ataksi, titreme ve nöbetler ve ölüm yer alır. Serum kimyası anormallikleri arasında derin hipoglisemi ve artmış karaciğer enzimleri bulunur. Bazı hastalarda akut böbrek yetmezliği meydana gelmektedir. Klinik belirtilerin başlangıcı, test sonrası 30 dakika ile birkaç saat arasındadır.

Maruziyete Bağlı İşlemler

Tedavi semptomatik ve destekleyicidir. Varsa hipoglisemiye dekstroz ile tedavi edilmeli; karaciğer fonksiyonu desteklenmeli; dehidrasyon ve kusma kontrol altına alınmalı ve titreme ile nöbetler kontrol edilmelidir. Kan şekerinin yanı sıra böbrek ve karaciğer enzimleri de izlenmelidir.

2.3.2. Tarçın

Kaynaklar ve Formülasyonlar

Tarçın (*Cinnamomum cassia* ve *Cinnamomum zeylanicum*) şu anda tip II diyabet tedavisinde yardımcı bir terapi olarak lanse edilmektedir (Chase ve McQueen, 2007; Baker ve diğerleri, 2008). Tarçın, doğal gıda mağazalarından veya vitamin ve takviyelerin satıldığı her yerde kapsüller formda satın alınabilir. Şu anda bildirilen klinik araştırmaların çoğu az sayıda hastaya sahiptir veya sadece deney fareleri kullanılmıştır ve aynı zamanda bazı çalışmalarda çakışan sonuçlar bulunmaktadır.

Tarçın, tarçın yağı ile aynı şey değildir. Tarçın yağı bazen gençler, genellikle erkekler tarafından suistimal edilmektedir. Acele veya sıcaklık hissi, yüzde kızarma ve ağızda yanma hissi bildirirler (Klepser and Klepser 1999; Lee et al. 2000; Libster 1999; McGuffin and Hobbs 1997; Means 1999).

Etki Mekanizması

Etki mekanizması genel olarak insülin benzeri bir etki olarak tanımlanır. Tarçın, etkiye bağlanabilecek bir metilhidroksikalkon polimer (MHCP) olarak sınıflandırılan aktif bir bileşen içerir. Bu madde insülin ile birleştiğinde sinerjik etkilere sahiptir. İnsanlara, özellikle eşzamanlı diyabetik ilaçlar kullanıldığında, tarçın alırken kan şekerini dikkatle izlemeleri tavsiye edilir. Bir köpek büyük miktarlarda tarçın yerse, hipoglisemi potansiyeli vardır. Tarçının ayrıca köpeklerde hipotansiyona neden olduğu bildirilmektedir. Tarçın büyük miktarlarda kusturucu bir etkiye sahiptir, bu nedenle birçok köpek yedikten sonra kendi kendine dekontamine olacaktır. Uzun vadeli kullanımla ilgili bazı endişeler mevcuttur. Bazı tarçın kaynakları önemli pestisit kontaminasyonuna sahip olabilir ve uzun süreli kullanımda hepatik yaralanma raporları vardır. Tarçın ayrıca kumarin içerir ve ilaç etkileşimlerine sahip olabilir.

Maruziyete Bağlı İşlemler

Asemptomatik hayvanlar, büyük miktarda yutmanın ardından kusturulmalıdır. Çoğu durumda evde bakım uygun olacaktır. Sahipleri, sık sık küçük öğünler halinde besleme yapıp izlemelidirler ve klinik belirtiler gelişirse bir veteriner kliniğine başvurmalarıdır.

2.4. ÇEŞİTLİ OTLAR

2.4.1 *Griffonia simplicifolia*

Kaynaklar ve Formülasyonlar

Bu bitkinin tohumları 5 - hidroksitriptofan (5 - HTP) kaynağı olarak kullanılır. Bu öz genellikle insanlarda depresyon, baş ağrısı, obezite

ve uykusuzluğu tedavi etmek için kullanılır. 5 - HTP'nin CNS'de serotoninini artırdığı bildirildi. Etiket bilgileri, içerik olarak 5 - HTP, 5 - hidroksitriptofan veya griffonia tohumu ekstresini listeleyebilir. MAO inhibitörleri, antidepresanlar ve St.John's Wort gibi şifalı bitkilerle ilaç etkileşimleri meydana gelebilir (Gwaltney - Brant ve diğ., 2000).

Kinetik ve Toksisite

5-HTP, gastrointestinal sistemden hızlı ve iyi emilir. 5 - HTP, kan - beyin bariyerini kolayca geçer. Hedef hücrelere ulaşıldığında, 5 - HTP, serotonine (5 - hidroksitriptamin) dönüştürülür. Serotonin, uyku, biliş, davranış, sıcaklık düzenlemesi ve diğer işlevlerin düzenlenmesinde önemlidir.

Köpeklerde bildirilen minimum toksik doz 23,6 mg/kg ve köpeklerde bildirilen minimum öldürücü doz 128 mg/kg'dır (Gwaltney - Brant ve ark. 2000). Belirtilerin şiddeti ile yutulan doz arasında mutlaka bir ilişki yoktur. İşaretler, 10 dakika ile 4 saat arasında bildirilmiştir. İşaretler 36 saate kadar dayanabilir (Gwaltney - Brant ve diğ., 2000).

Klinik Etkiler

Klinik belirtiler insanlarda serotonin sendromuna benzer. Belirtiler arasında nöbetler ve titreme, depresyon, ataksi, yönelim bozukluğu, seslendirme ve hiperestezi bulunur. Kusma, ishal ve salya akıntısı gibi gastrointestinal etkiler yaygındır. Ayrıca şiddetli hipertermi ve körlük de bildirilmiştir (Gwaltney - Brant ve diğ., 2000).

Maruziyete Bağlı İşlemler

Tedavi erken dekontaminasyonu içerir. Nöbetler, titreme ve diğer nörolojik belirtiler genellikle diazepam veya barbitüratlara iyi yanıt verir. Sıvı tedavisi başlatılmalıdır. Hipertermi soğuk su banyoları ve vantilatörlerle yönetilebilir. Temel kan ve kimya panelleri alınmalıdır. Cyproheptadine bir serotonin antagonistidir ve PO veya rektal olarak işaretler düzelene kadar kullanılabilir (Gwaltney - Brant ve diğ., 2000).

2.4.2. Ekinezya (Echinacea purpurea)

Kaynaklar ve Formülasyonlar

Bu bitki, günümüzde kullanılan en popüler takviyelerden biridir. Ekinezya'nın ortak isimleri arasında mor kozalaklı kuş, tarak çiçeği, iskorbüt kökü ve diğerleri bulunur. Ekinezya, Amerika Birleşik Devletleri'ne özgüdür ancak başka yerlerde de yetiştirilmektedir. Bitki, dar yapraklı çok yıllık bir bitkidir ve 3 fit kadar büyüyebilir. Ekinezyanın aynı ailenin bir üyesi olan Parthenium integrifolium ile karıştırılması olağandır, ancak farmakolojik aktivitesi yoktur. Tarihsel olarak, ekinezya

Yerli Amerikalılar tarafından kullanılmış ve yerleşimciler tarafından kabul edilmiştir. Kullanım alanları “kan temizleyicilerden” baş dönmesine ve çingiraklı yılan ısırıklarına kadar değişmektedir. Ekstraktlar, antibiyotikler keşfedilene kadar yaygın olarak enfeksiyon önleyici olarak kullanılmıştır (Der Marderosian, 1996; PDR, 1998).

Ekinezya, uçucu yağların yanı sıra glikoproteinler, alkamidler ve flavonoidler içerir. Bitkinin tüm kısımları çeşitli bitkisel preparatlarda kullanılmaktadır. Ekinezya bir tentür olarak ve kapsül şeklinde alınır ve lokal olarak yaralara uygulanır. Ekinezya tipik olarak bir bağışıklık uyarıcısı olarak ve soğuk algınlığı veya öksürük, idrar yolu enfeksiyonları ve stomatit için destekleyici tedavi olarak kullanılır. Ekinezya, kronik cilt ülserleri veya zayıf iyileşen yaralar için önerilir. Ekinezyanın bir immünostimulan olduğundan şüphelenildiği için, arka arkaya 8 haftadan fazla alınmamalıdır. Ekinezya, AIDS veya multipl skleroz gibi ilerleyici hastalıklarda ve tüberkülozda kontrendikedir (Der Marderosian, 1996; Brinker, 1998).

Toksosite

Ekinezya geniş bir güvenlik payına sahiptir. E. Purpurea’da bulunan saflaştırılmış bir bileşik olan arabinogalaktan, toksik etki olmaksızın 4 gm/kg IP ve IV olarak dozlanmıştır. İnsanlar hipotansiyon, baş dönmesi, ateş, titreme, bulantı ve kusma, nefes darlığı ve dermatolojik etkiler gibi çeşitli yan etkiler bildirmişlerdir. En azından bazı etkiler muhtemelen aşırı duyarlılık ve alerjik reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır (Der Marderosian, 1996; Brinker, 1998; PDR, 1998).

Belirtiler

ASPCA, Ulusal Hayvan Zehri Kontrol Merkezi, 1992’den beri ekinezya içeren 45 çağrı almıştır. Çoğu durumda, birden fazla bitkisel içerik yutulmuştur veya kapsüller birden fazla bileşen içermiştir. Ekinezya yutulan tek içerik olduğunda en yaygın klinik belirtiler kusma ve salya akmasıdır. 2 vakada, hayvan muhtemelen öğürme ile ilişkili hafif bir öksürük geliştirmiştir. Hem hiperaktivite hem de letarji rapor edilmiştir. 1 olguda ise eritem bildirilmiştir. 25 vakada ise klinik belirti gelişmemiştir (ASPCA, 2010).

Maruziyete Bağlı İşlemler

Küçük bir ekinezya yutulması genellikle tıbbi müdahale gerektirmez. Herhangi bir gastrointestinal rahatsızlık genellikle kendi kendini sınırlar ve evcil hayvan sahibi, destekleyici bakım (NPO, kaolin/pektin) ile tedavi edebilir. Hayvanın diğer bitkisel ürünleri veya ilaçları alıp almadığının belirlenmesi zorunludur. Yakın zamanda alınan ve büyük miktarda gelişen yutmalar, mide dekontaminasyonu ile tedavi edilebilir. Eğer hayvan

şiddetli kusma geliştirirse, IV sıvılarla semptomatik tedavi ve diğer destekleyici bakım başlatılmalıdır.

2.4.3 Papatya

Kaynaklar

Papatya, hem Alman papatyası (*Matricaria recutita*) hem de Roma papatyası (*Chamaemelum nobile*) anlamına gelir. Alman papatyası için yaygın isimler arasında yabancı papatya ve iğne başları bulunur. Roma papatyası için yaygın isimler arasında bahçe papatyası, tatlı papatya, öğütülmüş elma ve whig bitkisi bulunur. Bitki Avrupa ve kuzeybatı Asya'ya özgüdür ve Amerika'da ekilmeye başlanmıştır. Alman papatyası bir yıllıktır ve Roma papatyası yavaş büyüyen çok yıllık bir bitkidir. Bitki dikleşir ve yaklaşık 20 - 40 cm büyür. Beyaz çiçeklerin sarı merkezleri vardır (Eisenberg, 1997; Klepser ve Klepser, 1999). Papatya, Roma İmparatorluğu'ndan beri tıbbi olarak kullanılmaktadır. Antispazmodik ve yatıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Halk arasında papatya romatizma ve bağırsak parazitlerinde kullanılmaktadır. Papatya ayrıca saç boyası ve sigara kokusu olarak da kullanılmıştır (Der Marderosian, 1996; Brinker, 1998). Veteriner hekimlikte, en yaygın kullanımlar doğal bir nem giderici ve yatıştırıcı olarak ve aynı zamanda saldırganlığın tedavisinde de kullanılır.

Papatya, uçucu yağlar, flavanoidler ve hidroksikumarinler içerir. Hem taze hem de kurutulmuş çiçek başları kullanılır. Bazı düzenekler tüm bitkiyi de kullanmaktadır. Papatya en çok çay olarak tüketilmektedir. Merhemler, jeller ve banyo tuzları da mevcuttur. Papatya yatıştırıcı ve gastrointestinal antispazmodik olarak kullanılır. Soğuk algınlığı, bronşit ve ateşi tedavi etmek için de alınabilir. Sıçanların kullanıldığı bir çalışmada, indometasinin (nonsteroidal bir anti-enflamatuvar) neden olduğu gastrointestinal ülserlerin gelişimi papatya ile önlenmiştir (Der Marderosian, 1996). Topikal olarak, papatya, yaraları ve yanıkları tedavi etmek için kullanılır. Papatya hamilelikte kontrendikedir (özellikle erken gebelik) (McGuffin ve Hobbs, 1997; Brinker, 1998).

Toksisite

Papatyada bulunan uçucu yağların% 50'sini oluşturan bisaldolol, sıçanlarda ve farelerde 15 ml/kg'lık bir akut LD₅₀'ye sahiptir. 4 haftalık bir subakut toksisite çalışmasında, farelere ağızdan verilen 1-2 ml/kg önemli bir etki yaratmamıştır (Der Marderosian, 1996).

Klinik Etkiler

Aşırı duyarlılık ve anafilaksi bildirilmiştir. Kontakt dermatit, yakup otu gibi ailedeki diğer bitkilere duyarlı kişilerde görülür. Büyük

miktarlarda bitkinin başlarının yutulması kusmaya neden olur. ASPCA, Hayvan Zehiri Kontrol Merkezi'nde, kedilerde 6 yutma vakası görülmüştür (ASPCA, 2010). Üç vaka gastrointestinal rahatsızlık (kusma ve/veya ishal), 4 vaka depresyon ve letarji ve 2 vaka burun kanaması bildirmiştir. Epistaksisli iki kediden birinde ayrıca hematoma gelişmiştir. Epistaksis ve hematoma gelişiminin muhtemelen hidroksikumarin içeriğine bağlı olduğu düşünülmektedir. Bir kedide klinik belirti görülmemiştir. Köpeklerin çoğunda klinik belirti görülmemiştir. Köpeklerde en sık bildirilen klinik belirtiler kusma ve hipersalivasyondur (ASPCA, 2010).

Maruziyete Bağlı İşlemler

Yutmaya bağlı maruziyetlerde mide dekontaminasyonu önerilir. Büyük miktarların yutulması durumunda aktif kömür verilebilir. Mide tahrişinin tedavisi semptomatik ve destekleyicidir (NPO, gastrointestinal koruyucular, şiddetli kusma veya dehidrasyon meydana gelirse sıvı tedavisi). Anafilaksi ortaya çıkarsa, epinefrin, steroidler ve antihistaminiklerle standart tedavi başlatılmalıdır. Kediler veya von Willebrand hastalığı gibi kanama bozuklukları olan köpekler için, paketlenmiş bir hücre hacmi ve aktive pıhtılaşma süresi veya pıhtılaşma profili gerekli olabilir. Gerekirse kan nakli yapılabilir.

2.4.4. Binbirdelik Otu (St. John's Wort) (*Hypericum perforatum*)

Kaynaklar ve Formülasyonlar

St. John's wort, keçi otu, reçine gülü ve Klamath otu olarak da bilinir. Avrupa, Kanada ve Amerika Birleşik Devletleri'nde yetişen çok yıllık yerli bir bitkidir. Bu bitki Amerika Birleşik Devletleri'nin çoğunda bulunabilir, ancak kuzeybatı eyaletleri, *Hypericum* nedeniyle en büyük hayvancılık ekonomik kayıplarını yaşamıştır. Birçok *Hypericum* türü vardır, ancak en önemlisi *Hypericum perforatum*'dur. Bitki yol kenarlarında ve hendeklerde, çayırlarda ve ormanda agresif bir şekilde büyür. Yükseklik genellikle 2 fittir. Sarı çiçekler Haziran'dan Eylül'e kadar çiçek açar. Bitki, Temmuz ve Ağustos ayları arasında hasat edilmeli ve farmakolojik özelliklerini korumak için derhal kurutulmalıdır.

St. John's Wort, Orta Çağ'dan beri kullanılmaktadır. Geleneksel olarak, bu bitki bir antidepresan olarak ve ishal ve gastriti tedavi etmek için kullanılır. Ayrıca uykusuzluk ve kanseri tedavi etmek için de kullanılmıştır. Topikal olarak, bitki "kırmızı yağ" oluşturmak için zeytinyağı ile karıştırılır ve iltihaplanma için kullanılır (Der Marderosian 1996; PDR 1998). Veteriner hekimlikte, bu bitkinin çiftlik hayvanlarında ve atlarda ışığa duyarlılaşmaya neden olduğu iyi bilinmektedir. St. John's

wort, çiftlik hayvanı üreticilerine yönelik yıkıcı ekonomik kayıplardan sorumlu olmuştur.

Etki Mekanizması

Ana aktif bileşenler, antrakininon türevleri, hiperisin ve psödohiperinin yanı sıra flavanoidlerdir. Konsantrasyon, hasat zamanı, kurutma süreci ve depolamaya bağlı olarak önemli ölçüde değişir. St.John's wort, esas olarak antidepresan ve yatıştırıcı olarak kullanılır. Araştırmalar, St.John's wort'un antidepresan etkileri hesaba katarak serotonin alımını engellediğini göstermiştir. İnfüzyon veya kurutulmuş ot olarak alınır. En yaygın preparat, standartlaştırılmış 300 mg'lık bir kapsüldür.

St.John's wort çeşitli ilaçlarla etkileşime girebilir. Proteaz inhibitörlerinin aktivitesini azaltır, reserpini antagonize eder ve alkolle birlikte tüketildiğinde uyuşukluğu artırır. Seligilin gibi monoamin oksidaz inhibitörleri (MAO), eşzamanlı olarak alındığında güçlendirilir. St John's wort, sinerjistik aktivite nedeniyle seçici serotonin geri alım inhibitörleri (SSRI'ler) ile alınırsa serotonin sendromu mümkündür. Yaygın SSRI'lar arasında fluoksetin ve sertralin bulunur. St. John's wort, dekstrometorfan ve meperidin ile birlikte alındığında serotonin sendromu da kaydedilmiştir. St.John's wort ile kombine sempatomimetikler hipertansif krize yol açabilir (Shannon, 1999).

Klinik Etkiler

Olumsuz etkiler yaygın olarak görülmektedir. İnsanlarda en sık bildirilen belirtiler mide-bağırsak rahatsızlığı, alerjik reaksiyonlar ve gerginliktir. Genellikle yüksek dozlardan veya uzun süreli kullanımdan sonra ışığa duyarlılık meydana gelmiştir. 1994'ten önce, ASPCA, Ulusal Hayvan Zehir Kontrol Merkezi veri bankalarındaki tek vakalar, çiftlik hayvanları ve fotosensitizasyon ile ilgiliydi. Bitkisel ürünleri içeren hemen hemen tüm vakalar köpekleri de içermektedir (38 vakadan 35'i). Vakaların neredeyse yarısında hiçbir belirti bildirilmemiştir. En sık bildirilen klinik belirtiler depresyon, kusma ve ishaldir. Üç vakada titreme ve/veya nöbet bildirilmiştir. İki vakada karaciğer enzimlerinde artış gelişmiştir (ASPCA, 2010).

Maruziyete Bağlı İşlemler

Yutmaya bağlı maruziyetlerde mide dekontaminasyonu önerilir. Gastrointestinal bozukluklar genellikle semptomatik ve destekleyici bakımla kolayca yönetilir. Çok miktarda veya bilinmeyen miktarlarda yutma olduğunda, özellikle erken dekontaminasyon mümkün değilse, temel karaciğer enzimleri gözlemlenmelidir. Serotonin sendromu kanıtı gelişirse (titreme, nöbetler, hipertermi, kusma ve ishal), standart tedavi başlatılır. Işığa duyarlılık kanıtı ortaya çıkarsa, hayvanı güneş ışığından

uzak tutmak ve karaciğer hasarı için destekleyici bakım sağlamaktır. gereklidir.

2.4.5. Kediotu Kökü (Valerian Root) (*Valeriana officianalis*)

Kaynaklar ve Formülasyonlar

Kediotu kökü, piyasadaki en popüler bitkilerden biridir. Amerika Birleşik Devletleri'nde yaygın olarak bulunan çok yıllık otsu bir bitkidir. Kurutulmuş rizom, birçok rahatsız edici kokusu olan uçucu bir yağ içerir. Taze ilacın kokusu yoktur. Bitki yaklaşık 50 ila 100 cm yüksekliğe kadar büyür ve dallanma olmadan diktir. Çiçekler parlak pembe ile beyazdır. Meyve sarıdır ve bir tutam beyaz kıl içerir. Çeşitli derecelerde farmakolojik aktiviteye sahip 200'den fazla kediotu türü vardır. *Valeriana officianalis*, tıpta kullanılan standart cins ve tür olarak kabul edilir (Der Marderosian 1996; PDR 1998).

Birincil aktif bileşenler uçucu yağlar, alkaloidler ve en önemlisi valepotriatlarıdır. Kök, bitkinin kullanılan tek parçasıdır. Kediotu, gıda kullanımı için genel olarak güvenli (GRAS) olarak sınıflandırılır. Uçucu yağlar bazı gıda ürünlerinde arındırıcı olarak kullanılmaktadır. Kediotu, öncelikle yatıştırıcı ve uyku yardımcısı olarak kullanılır. Ayrıca epilepsi, baş ağrısı, kolik ve diğer birçok küçük rahatsızlıkta da kullanılmıştır. Kediotu genellikle çay veya öz olarak alınır. Kediotu, pentobarbitalin neden olduğu sedasyon süresini ve tiyopental tarafından üretilen anestezi süresini artırır. Kediotu, benzer reseptör bölgeleri nedeniyle benzodiazepinlerden çekilmenin etkilerini hafifletmeye yardımcı olmuştur, ancak birlikte alındığında yatıştırıcıların etkilerini artırır (Der Marderosian, 1996; PDR, 1998).

Toksosite

Kediotunun insan literatüründeki yan etkilerinin çoğu, kronik kullanımdan sonra ortaya çıkar. Bu etkiler arasında baş ağrısı, kardiyak aritmiler ve gerginlik yer alır. Bir vaka raporunda, bir insanda 200 mg'lık tüketimin yorgunluk, titreme, karın ağrısı ve göz bebeklerinin büyümesi (midriyazise) neden olmuştur (Shannon 1999). Hayvan çalışmaları, kedilerde kalp atış hızı ve kan basıncında düşüşe neden olan 50 mg/kg intravenöz enjeksiyonları içermektedir. Başka bir çalışma, kedilerde 250 mg/kg'da farmakolojik etki bulamamıştır. 4600 mg/kg'a kadar oral yoldan verilen fareler hafif klinik etkiler oluşturmuştur. Toksikite belirtileri arasında ataksi, hipotermi ve kas gevşemesi yer alır (Der Marderosian, 1996).

Klinik Etkiler

ASPCA, Hayvan Zehir Kontrol Merkezi, kediotu yutulmasıyla ilgili yalnızca birkaç çağrı almıştır. Bir kedide uyuşukluk ve sedasyon görülmesine rağmen çoğunda klinik belirti görülmemiştir (ASPCA, 2010).

Maruziyete Bağlı İşlemler

Genel olarak, belirgin bir işlem gerekli değildir. Sakinleştirici etkiler genellikle kısa sürelidir ve evde geçirilebilir. Asemptomatik bir hayvanda büyük miktarda yutulması dekontaminasyonla tedavi edilebilir.

2.5. UÇUCU YAĞLAR

Kaynaklar ve Formülasyonlar

Uçucu yağlar çok sayıda bitki tarafından üretilir (Wolfe, 1999). Yağlar, terpenler ve diğer kimyasalların bir karışımıdır. Uçucu yağlar, gıda tatlandırıcılarından parfümlere ve ilaçlara kadar kullanılır. Veteriner hekimlikte en sık kullanılan uçucu yağlar arasında Melaleuca veya çay ağacı yağı (*Melaleuca alternifolia*), pennyroyal yağı (*Mentha pulegium*), D - limonen ve linalool (Citrus spp.), Citronella (*Cymbopogon nardus*), Mazı (*Thuja occidentalis*), ve pelinotu veya absent (*Artemisia absinthium*).

Veterinerlik tıbbında, uçucu yağlar en çok pire istilalarını, sıcak noktaları veya diğer dermatolojik rahatsızlıkları tedavi etmek için veya kurt düşürücü olarak kullanılır. Yağlar, şampuanlarda, dip soslarında, merhemlerde, çaylarda, tentürlerde, şuruplarda veya diğer formülasyonlarda bulunabilir (Villar ve diğ., 1994; Bischoff ve Gaule, 1998; Wolfe, 1999).

Kinetik

Uçucu yağlar hem oral hem de dermal olarak hızla emilir. Karaciğer tarafından glukuronid ve glisin konjugatlarına metabolize edilirler. Tekrarlanan maruz kalma, hepatik enzim sistemleri sitokrom P - 450 ve UPD - glisuronil transferaz sistemlerinin indüklenmesine neden olabilir. Bu nedenle, önceden var olan karaciğer hastalığı toksisite riskini artırabilir.

Toksisite

Kediler, uçucu yağlara köpeklerden daha duyarlı görünmektedir (Villar ve diğ., 1994; Bischoff ve Gaule, 1998; Wolfe, 1999). Akut LD₅₀, çeşitli uçucu yağlar arasında önemli ölçüde değişir. Alkol gibi organik bir çözücü ile karıştırılan formülasyonlar, artan emilim ve toksisiteye neden olabilmektedir. Genel olarak, konsantre bir esansla aynı etkileri üretmek için daha büyük hacimde taze ürün gerekir. Temel etki mekanizması bilinmemektedir (Villar ve diğ., 1994).

Klinik Etkiler

Deri maruziyetlerinden sonra en yaygın klinik belirtiler arasında kas koordinasyon bozukluğu (ataksi), kas güçsüzlüğü, depresyon ve davranışsal anormallikler bulunur. Kedilerde şiddetli hipotermi ve çökme meydana gelmiştir. Küçük cins köpeklerde, melaleuca yağı topikal bir tedavi olarak omurgaya uygulandığında geçici bir parezi meydana gelebilir (Villar ve diğ., 1994; Kaluziensi, 2000). Karaciğer yetmezliği, uçucu yağlarla, özellikle pennyroyal ve melaleuca ile ilişkilendirilmiştir (Bischoff ve Gaule, 1998; Kaluziensi, 2000; Sudekum ve diğ., 1992).

Ağızdan yutulması kusmaya ve ishale neden olur. Merkezi sinir sistemi depresyonu meydana gelebilir ve büyük dozlarda nöbetlerin görülmesi mümkündür. Uçucu yağlar solunduğunda aspirasyon pnömonisi meydana gelebilir. Yeterli dozlarda ölüm meydana gelebilir. İşaretler genellikle maruz kaldıktan hemen sonra 8 saat sonrasına kadar gelişir (Bischoff ve Gaule, 1998; Der Marderosian, 1996).

Maruziyete Bağlı İşlemler

Dermal maruziyetler, elde bulaşık yıkama sıvısı ile yıkanarak tedavi edilmelidir. Aktif kömür oral maruziyetlerde etkilidir. Aspirasyon pnömonisi potansiyeli nedeniyle kusturulmamalıdır. İntravenöz sıvılar, hipotansiyonun düzeltilmesine ve renal eliminasyona yardımcı olur. Vücut ısısı gerektiği gibi izlenmeli ve düzenlenmeli ve elektrolitler, kardiyak ve solunum fonksiyonları izlenmelidir. Nöbetler ve titreme genellikle diazepama yanıt verir. Aspirasyon pnömonisi, oksijen ve geniş spektrumlu antibiyotikler gerektirebilir. Karaciğer hasarı genellikle iyi destekleyici bakıma yanıt verir, ancak N-asetilsistein, kabak (pennyroyal) toksikoz teşhisi konan insanlarda deneysel olarak kullanılmıştır. Belirtiler genellikle birkaç saatten birkaç güne kadar sürebilir. Çoğu hayvan, uygun tedavi ile iyi bir prognoza sahiptir. Hafif vakaların çoğu yalnızca evde hafif tedavi ve gözlem gerektirir (Villar et al. 1994; Bischoff and Gaule 1998; Plumb 1999).

2.6. ŞİFALI BİTKİLER VE EVCİL HAYVANLAR

Bitkisel içerikli ürünlerin tüketiminde en önemli hususlardan biri ürünün kalite güvencesidir. Bitkisel ürünlerin çoğu saygın olmasına rağmen, taşış ürünlerle ilişkin çok sayıda rapor vardır (etikette belirtilmeyen maddelerin eklenmesi). Bu, özellikle sık sık farmasötik maddeler içeren Çin bitkisel ürünleri için geçerlidir. Bitki tanımlama hataları meydana gelir ve tüm ürün grupları yanlış bitki kullanılarak karıştırılır. Bazı durumlarda, etiketler yabancı bir dilde yazılır veya yalnızca karıştırmak için talimatlar içerir, bu da yorumlamayı zorlaştırır. Bilinen bir tüketimin beklenmedik klinik belirtilere yol açtığı durumlarda, potansiyel karışıklık

veya diğerk hatalar dikkate alınmalıdır. Bir ürün standartlaştırılmadığında, tüketici ürünün hangi aktif bileşen dozajı veya biyolojik olarak ne kadar kullanılabilir olduğundan emin olamaz. Standardizasyon ayrıca gerçekk bitkinin üründe var olduğuna dair güvence sağılar (Winslow ve Kroll, 1998).

Bitkisel ürünleri kullanan hastalara, onlara ilaç muamelesi yapmaları ve evcil hayvanlardan uzak tutmaları tavsiye edilmelidir. Müşterilere özellikle herhangi bir doğıal veya bitkisel ürün alıp almadıkları sorulmalıdır. Pek çok insan bu ürünleri ilaç olarak görmüyor veya “doğıalsa zararsız” olduğunu varsaymaktadır. Müşteriler, aldıkları veya evcil hayvanlarına verdikleri bitkisel ve besleyici ürünler hakkında bilgi edinmeye teşvik edilmelidir. Hastaların evcil hayvanlarda bitkisel ürünlerin doğıru kullanımı konusunda veteriner hekimleri ile görüşmeleri konusunda teşvik edilmeleri gerekir. Müşteriler, bir evcil hayvanın teşhisini ve önerilen tedavileri iyice tartışarak alternatif tedavileri tartışmaya teşvik edilebilir. Müşterinin hem alternatif hem de geleneksel tıp konusundaki beklentileri ve görüşleri alınmalıdır. Müşterilere güvenlik ve etkinlik konuları açıklanmalıdır. Bir evcil hayvanın tıbbi durumu iyileşmiyorsa, potansiyel olumsuz reaksiyonları bildirmeye veya farklı tedavi yollarını tartışmaya teşvik edilmelidirler. Alternatif tıbbi tedavileri kullanmak isteyen danışanlar, doğıru bir teşhis elde etmek ve alternatif tıp eğıitimi almış bir veteriner hekime sevk edilmek için iyi bir tıbbi tetkik almaya teşvik edilmelidir. Alternatif bir tıp pratisyeni seçerken, diğerk herhangi bir uzman için olduğı gibi aynı kriterler kullanılacaktır ki bunlar; eğıitim, öğretim ve profesyonelliktir (Libster, 1999).

KAYNAKLAR

- 1) ASPCA Animal Poison Control Center Databanks, (2010).
- 2) Baker, W.L., Guiterrez - Williams, G., White, C.M., Kluger, J., and Coleman, C.I. (2008). Effect of cinnamon on glucose control and lipid parameters. *Diabetes Care*, 31 (1): 41 – 43.
- 3) Beasley, V.R. (1997). A Systems Affected Approach to Veterinary Toxicology, pp. 116 – 120. Urbana : University of Illinois .
- 4) Bischoff, K. and Gaule, F. (1998). Australian Tea Tree (*Melaleuca alternifolia*) oil poisoning in three purebred cats. *J Vet Diagn Invest*, 10 : 208 – 210 .
- 5) Brinker, F. (1998). Herb Contraindications and Drug Interactions, 2nd ed . Sandy, Oregon : Eclectic Medical Publications .
- 6) Bui, L.T., Nguyen, D.T., and Ambrose, P.J. (2006). Blood pressure and heart rate effects following a single dose of bitter orange . *Ann Pharmacother*, 40 : 53 – 57 .
- 7) Chase, C.K. and McQueen, C.E. (2007).Cinnamon in diabetes mellitus. *Am J Health Syst Pharm*, 64 (10): 1033 – 1035 .
- 8) Der Marderosian, A. (1996). The Review of Natural Products. St. Louis : Facts and Comparisons Publishing Group .
- 9) Eisenberg, E.M. (1997). Advising patients who seek alternative medical therapies. *Ann Intern Med*, 27 (1): 61 – 69.
- 10) Gulla, J. and Singer, A.J. (2000). Use of alternative therapies among emergency department patients. *Ann Emer Med*, 35 (3): 226 – 228.
- 11) Gurley, B.J., Gardner, S.F., White, L.M., and Wang, P.L. (1998). Ephedrine pharmacokinetics after the ingestion of nutritional supplements containing Ephedra sinica (ma huang). *Ther Drug Monit*, 20 : 439 – 445.
- 12) Gwaltney - Brant, S.M., Albretson, J.C., and Khan, S.A. (2000). 5 - hydroxytryptophan toxicosis in dogs: 21 cases (1989 – 1999) . *J Am Vet Med Assoc*, 216 (12): 1937 – 1940.
- 13) Hill, A.S. , Werner, J.A. , Rogers, Q.R. et al. (2004) Lipoic acid is 10 times more toxic in cats than reported in humans, dogs, or rats. *J Anim Physiol Anim Nutr*, (Berl) 88 : 150 – 156 .
- 14) Hooser, S.B. (1990) D - limonene, linalool, and crude citrus oil extracts. *Vet Clin North Am Small Anim Pract* 20 (2): 383 – 385.
- 15) Kaluzienski, M. (2000). Partial paralysis and altered behavior in dogs treated with melaleuca oil. *Clin Tox*, 38 (5): 518 – 519.
- 16) Kisseberth, W.C. and Trammel, H.T. (1990). Illicit and abused drugs. *Vet Clin North Am Small Anim Pract*, 20 (2): 405 – 417.

- 17) Klepser, T.B. and Klepser, M.E. (1999). Unsafe and potentially safe herbal therapies. *Am J Health Syst Pharm*, 56 : 125 – 138 .
- 18) Lee, K.W., Yamato, O., Tajima, M. et al. (2000). Hematologic changes associated with the appearance of eccentrocytes after intragastric administration of garlic extract to dogs. *Am J Vet Res*, 61 (11): 1446 – 1450.
- 19) Libster, M. (1999). Guidelines for selecting a medical herbalist for consultation and referral: Consulting a medical herbalist. *J Altern Complement Med*, 5 (5): 457 – 462.
- 20) McGuffin, M. and Hobbs, C. (1997). In *Botanical Safety Handbook*, edited by R. Upton and A. Goldberg. New York : CRC Press .
- 21) Means, C. (1999). Ma huang: All natural but not always innocuous. *Vet Med*, 94 (6): 511 – 512.
- 22) Ooms, T.G., Khan, S.A. , and Means, C. (2001). Suspected caffeine and ephedrine toxicosis resulting from ingestion of an herbal supplement containing guarana and ma huang in dogs: 47 cases (1997 – 1999) . *J Am Vet Med Assoc*, 218 (2): 225 – 229.
- 23) PDR for Herbal Medicines. (1998). Montvale, New Jersey : Medical Economics Company .
- 24) Plumb, D.C. (1999). *Veterinary Drug Handbook*, 3rd ed. Ames : Iowa State University Press.
- 25) Power, K.A. , Hooser, S.B. et al. (1988). An evaluation of the acute toxicity of an insecticidal spray containing linalool, D - limonene, and piperonyl butoxide applied topically to domestic cats. *Vet Human Tox*, 30 (3): 206 – 210.
- 26) Shannon, M. (1999). Alternative medicines toxicology: A review of selected agents. *Clin Tox*, 37 (6): 709 – 713.
- 27) Shannon, M.W. (1998). Theophylline and caffeine. In *Clinical Management of Poisoning and Drug Overdose*, 3rd ed., edited by L.M. Haddad, M.W. Shannonm , and J.F. Winchester, pp. 1102 – 1104.
- 28) Sudekum, M., Poppenga, R.H., Raju, N. et al. (1992). Pennyroyal oil toxicosis in a dog. *J Am Vet Med Assoc*, 200 (6): 817 – 818.
- 29) Villar, D., Knight, M.J. , Hansen, S.R. et al. (1994). Toxicity of melaleuca oil and related essential oils applied topically on dogs and cats. *Vet Human Tox*, 36 (2): 139 – 142.
- 30) Winslo, L.C. and Kroll, D.J. (1998). Herbs as medicines. *Arch Intern Med* 158 : 2192 – 2199.
- 31) Wolfe, A. (1999). Essential oil poisoning. *Clin Tox* 37 (6): 721 – 727.

Bölüm 3

HADRONİK REZONANSLAR İLE EVRENİ ANLAMAK



Serpil YALÇIN KUZU¹

¹ (Dr.);Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Elazığ Türkiye, skuzu@firat.edu.tr,
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8905-8089>

1. GİRİŞ

Büyük Patlama teorisine göre evren 13 milyar yıldan daha uzun bir süre önce sıcak ve yoğun tek bir noktaydı. Büyük patlamayla birlikte bu nokta birkaç mikro saniye içinde, maddenin bilinen en küçük yapı taşları olan kuark ve gluonların serbestçe dolaştığı, kuark-gluon plazma (KGP) olarak da tanımlanan madde formuna dönüştü. Zaman ilerledikçe bu madde ortamı genişledi ve soğudu. Bu aşamada parton olarak da adlandırılan kuark ve gluonlar, proton (p), pion (π) ve kaon (K) gibi hadronları oluşturmaya başladı ve sonunda evren bugün gözlemlediğimiz halini aldı. İçinde bulunduğumuz evreni daha iyi anlayabilmek için maddenin birinci hali olan kuark gluon plazma ortamı çalışılmalıdır.

KGP'yi ve özelliklerini inceleyebilmek için öncelikle bu ortamın laboratuvar koşullarında oluşturulması gerekmektedir. Rölativistik hadron çarpıştırıcıları, laboratuvar koşullarında çok yüksek sıcaklık ve basınçta güçlü kuvvet yoluyla etkileşen hadronik maddenin özelliklerini araştırmayı sağlayan tek araçtır. Bu aşırı koşullarda hadronik maddenin *partonik durum* denilen başlangıç durumuna dönmesi beklenir.

Dünyada Avrupa Nükleer Araştırma Merkezi'nde (CERN) Büyük Hadron Çarpıştırıcısı (LHC) [1, 2] ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarı'nda (BNL) Görelî Ağır İyon Çarpıştırıcısı (RHIC) [3] olmak üzere iki rölativistik hadron çarpıştırıcısı bulunmaktadır. Bu hızlandırıcılarda, çeşitli parçacıklar farklı rölativistik enerjilerde çarpıştırılmaktadır.

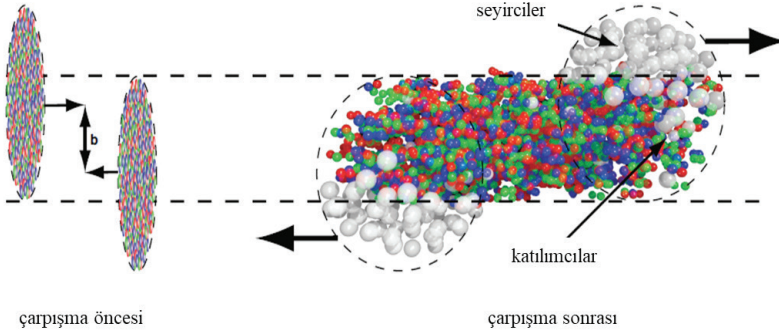
Çarpışmalar sonucu oluşan KGP ortamının özelliklerini inceleyebilmek için büyük dedektör sistemlerine ihtiyaç vardır. LHC'de bulunan ALICE (A Large Ion Collider Experiment – Büyük İyon Çarpıştırıcısı Deneyi) [4] ve RHIC'de bulunan STAR (Solenoidal Tracker – Solenoidal İzleyici) [5] ve PHENIX (Pioneering High Energy Nuclear Interaction eXperiment – Öncü Yüksek Enerjili Nükleer Etkileşim Deneyi) [6] deneyleri özellikle KGP fazını araştırabilmek için tasarlanmıştır.

1.1 Ağır İyon Çarpışmaları

Rölativistik ağır iyon çarpışmalarında iki iyon sahip oldukları hızlardan dolayı Şekil 1'deki gibi sıkıştırılmış eliptik yapılar halinde görünür [7]. Çarpışmaya katılan nükleonların sayısı, enine düzlemdeki çekirdeklerin örtüşme bölgesine bağlıdır. Bu bölge, enine düzlemdeki iki çekirdeğin merkezleri arasındaki mesafe olan *vuruş parametresi* (b) ile tanımlanır. Çarpışmaya katılan nükleonlara “katılımcılar”, geri kalan nükleonlara ise “seyirciler” adı verilir.

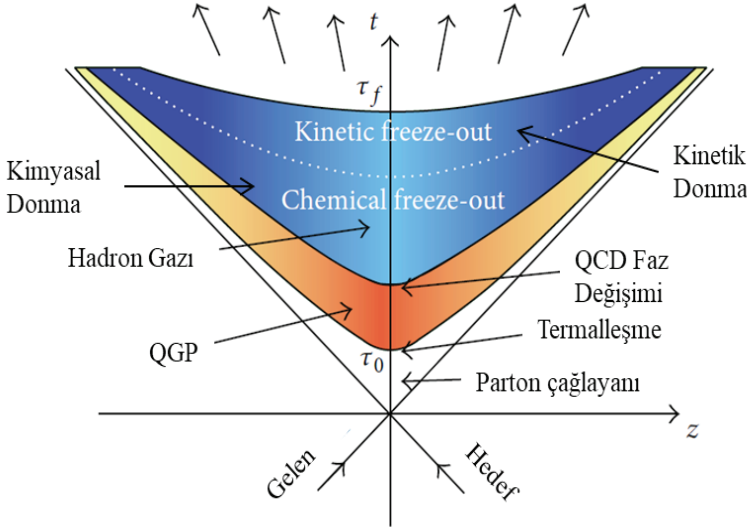
Çarpışma geometrisi ve vuruş parametresi *merkezilik* ve *çokluk* (*multiplisite*) sınıfları tanımlanarak bu büyüklüklerin fonksiyonu

olarak incelenebilir. *Merkezlilik*, belirli bir atom çekirdeğinin belirli bir reaksiyon gösterme olasılığı olan çekirdek-çekirdek tesir kesitinin yüzdelikleri olarak tanımlanır. *Çokluk (multiplisite)* merkezlilik sınıfları kullanılarak belirlenebilen çarpışmadaki katılımcı sayısıdır. En küçük merkezlilik yüzdesine sahip bir çarpışmaya *en merkezi çarpışma* denir. Diğer merkezlilik sınıflarıyla karşılaştırıldığında, en merkezi çarpışmalar en yüksek katılımcı sayısına ve ne düşük vuruş parametresine sahiptir. En büyük merkezlilik yüzdesine ve vuruş parametresine sahip olan çarpışmalar *çevresel (periferal) çarpışma* olarak adlandırılır.



Şekil 1: Rölativistik ağır iyon çarpışmalarının (sol bölüm) çarpışma öncesi ve (sağ bölüm) çarpışma sonrası şematik gösterimi [7].

Ağır iyon çarpışmalarında oluşan ortamın gelişme aşamaları Şekil 2'de yer almaktadır [8]. İki çekirdek rölativistik enerjilerde çarpıştığında başlangıçta örtüşme bölgesindeki nükleonlar etkileşime girerler. Bu etkileşim sonucu yüksek momentumlu parçacıklar üretilir, dolayısıyla bu bölge çarpışmaların başlangıç durumunu incelemek için kullanılabilir. Bölgedeki parçacıkların geri kalanı enerjilerini kaybederek termalleşmeye başlar ve KGP fazını oluşturur. Bu yoğun ortam genişler ve kimyasal donma sıcaklığına (T_c) ulaşana kadar soğur. Ortamın bu safhası parçacık türlerinin sabitlendiği ve hadronlar arasındaki esnek olmayan etkileşimlerin durduğu kimyasal donma olarak adlandırılan aşamadır [9, 10, 11]. Bu aşamada ortam, parton ve hadron karışımı haline gelir ve tüm partonlar hadron gazını oluşturmaya başlar. Hadronlardan oluşan ortam, parçacıklar arasındaki elastik saçılmanın durduğu ve parçacık bolluğunun sabitlendiği kinetik donma sıcaklığına (T_k) ulaşana kadar genişlemeye ve soğumaya devam eder [9, 10, 11]. Bu aşamaya kinetik donma adı verilir. T_k 'den sonra parçacıklar çarpışma alanını terk eder ve dedektörler tarafından tespit edilirler.



Şekil 2: Ağır iyon çarpışmalarının uzay-zamansal olarak gelişimi [8].

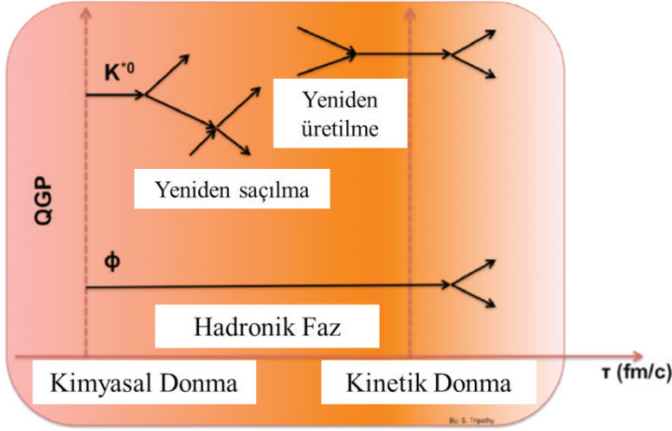
Evrenin oluşumunun küçük bir örneği olan görelî çarpışmalar sonucu oluşan ortam farklı safhalarda üretilen parçacıklar ve bu parçacıkların özellikleri kullanılarak anlaşılabilir. KGP fazını çalışmak için yumuşak ve sert olmak üzere iki tür deneysel sinyal vardır. Parçacık bolluğu ve enine momentum dağılımları (spektrumları) gibi yumuşak sinyaller ortamın genişlemesi ve termalleşmesi hakkında bilgi vermekte olup çarpışmalarda meydana gelen partonik enerji kaybı gibi sert sinyallerin incelenmesi, ortamın başlangıç durumu hakkında değerli bilgiler üretir.

1.2 Hadronik Rezonanslar

Hadronik rezonanslar, yüksek enerjili ağır iyonların çarpışmaları sonucu oluşan KGP ortamının yaşam süresi ile aynı ortalama ömre ($\tau \sim 10^{-23}$ s) sahip uyarılmış durumlardır [9]. Diğer parçacıklardan farklı olarak rezonansların kütle, genişlik ve bolluk gibi özellikleri bulundukları ortamın etkisi ile değişebilirler. Kısa yaşam süreleri nedeniyle hadronik rezonanslar, dedektörler tarafından doğrudan ölçülemezler. Bununla birlikte, dedektörler tarafından saptanan bozunma ürünlerinin enerjileri (E_1, E_2) ve momentumları ($\vec{p}_1, \vec{p}_2$) Denklem 1’de verilen

$$m_{inv} = \sqrt{(E_1 + E_2)^2 + (\vec{p}_1 + \vec{p}_2)^2} \quad (1)$$

değişmez kütle ifadesinde kullanılmasıyla rezonansların değişmez kütle (m_{inv}) dağılımları elde edilebilir. Böylece yapılandırılmış değişmez kütle spektrumları ile hadronik rezonanslar incelenebilir.



Şekil 3: Kimyasal ve termal donma noktaları arasında $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ rezonanslarının şematik gösterimi [13].

Bozunma özelliklerine ek olarak, rezonanslar T_c ve T_k donma noktaları arasında yeniden saçılabilir ve yeniden oluşabilirler. Yeniden saçılma sırasında rezonansların bozunma ürünleri ve ortamda bulunan hadronlar arasında elastik saçılmalar meydana gelebilir. Bu süreçte rezonansın bozunma ürünlerinin izleri kaybolabileceği için rezonansın bolluğunda azalmaya neden olabilir [11, 12]. Yeniden üretilme sürecinde bozunum ürünleri ile ortamdaki hadronlar arasında meydana gelen elastik olmayan etkileşimler sonucu rezonanslar yeniden üretilebilirler. Bu süreçte rezonanslar yeniden oluştuğu için rezonans bolluğunda artışa sebep olabilir [11, 12]. Şekil 3’de $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ rezonanslarının kimyasal ve kinetik donma safhaları arasındaki etkileşimleri gösterilmiştir [13].

Rezonans çalışmaları, rölativistik çarpışmalarda oluşan KGP ortamını ve onu takip eden hadronik fazı araştırmak için önemli bir rol oynar. Parçacık oranları, bolluk ve ortalama enine momentum ($\langle p_T \rangle$) gibi özelliklerinin incelenmesi, ortamın dinamiği hakkında bilgi verir. Kısa yarı ömürleri nedeniyle rezonanslar çarpışmalarda oluşan hadronik evrenin varlığını ve gelişimini anlamak için kullanılabilirler. Bunlara ek olarak farklı yarı ömürlere sahip rezonansların ölçülmesi, rezonansların üretim mekanizması üzerinde yeniden saçılma ve yeniden üretilme işlemlerinin rolünü anlamaya yardımcı olur. Ayrıca farklı çarpışma sistemlerinde üretilen rezonansların karşılaştırılması, ortam özelliklerinin rezonanslar üzerindeki etkisini anlamaya izin verir. Deneysel olarak ölçülebilen bazı hadronik rezonanslar ve temel özellikleri Tablo 1’de verilmiştir [14].

Tablo 1: Deneysel olarak ölçülebilen bazı hadronik rezonanslar ve temel özellikleri [14].

Rezonans	Ortalama Bozunma uzunluğu $c\tau(\text{fm})$	Bozunma Kanalı	Dallanma Oranı [%]
$\rho(770)^0$	1.3	$\pi^+\pi^-$	100
$K^*(892)^0$	4.2	$K^+\pi^-$	66.6
$\Sigma^*(1385)^+$	5.5	$\Lambda^+\rightarrow(p\pi^-)\pi^+$	87
$\Lambda^*(1520)$	12.6	$p+K^-$	22.5
$\Xi^*(1530)^0$	21.7	$\Xi^-\pi^+\rightarrow(\Lambda\pi^-)\pi^+$	66.7
$\phi(1020)^0$	44	K^+K^-	48.9

2. $K^*(892)^0$ VE $\phi(1020)$ REZONANS ÖLÇÜMLERİ

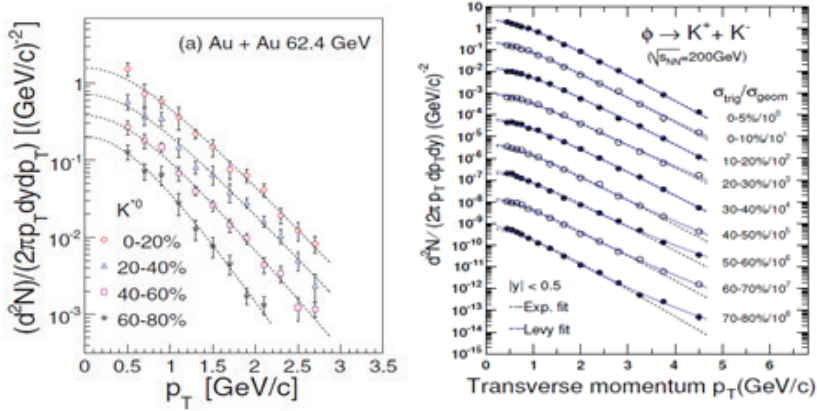
$K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ rezonansları yüklü pilyonlara ve kaonlara olan hadronik bozunmaları

$$K^*(892)^0 \rightarrow K^\pm + \pi^\mp$$

$$\phi(1020) \rightarrow K^\pm + K^\mp$$

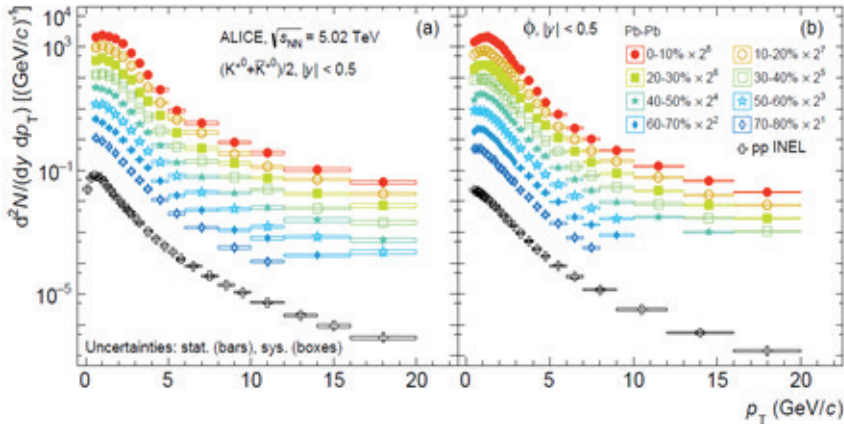
kanalları aracılığıyla incelenebilirler [14]. Tablo 1’den anlaşılabilceği üzere $\phi(1020)$ rezonansının sahip olduğu ortalama ömür değeri $K^*(892)^0$ rezonansının sahip olduğu yarı ömrün neredeyse on katı kadardır [14]. Dolayısıyla $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ parçacıklarının çeşitli çarpışma sistemlerinde ölçülmesi çarpışmalarda oluşan KGP ve hadronik fazların anlaşılmasına ve bu fazların rezonans üretim mekanizması üzerindeki etkilerini keşfetmeye yardımcı olabilirler. Bu amaçla $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ rezonanslarının enine momentum (p_T), ortalama enine momentum ($\langle p_T \rangle$), rapidite (*hızlılık*) yoğunlukları (dN/dy) ve parçacık oranları gibi özellikleri farklı çarpışma sistemlerinde incelenmiştir.

2.1 Enine Momentum (p_T) Dağılımları



Şekil 4: Sol: $\sqrt{s_{NN}} = 62.4$ GeV enerjili Au-Au çarpışmalarında oluşan $K^*(892)^0$ rezonansının farklı merkezilik sınıfları için p_T spektrumu [15]. Kesikli çizgiler verilerin üstel fonksiyon ile modellemesini göstermektedir. Grafikteki hata çubukları istatistiksel ve sistematik belirsizlikleri temsil eder [15]. Sağ: $\sqrt{s_{NN}} = 200$ GeV enerjili Au-Au çarpışmalarında oluşan $\phi(1020)$ rezonansının farklı merkezilik sınıfları için p_T spektrumu [16]. Kesikli çizgiler verilerin Levy fonksiyonu ile modellemesini göstermektedir. Grafikteki hata çubukları istatistiksel belirsizliklerdir [16].

$K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ hadronik rezonanslarının p_T dağılımları çeşitli rölativistik çarpışma sistemlerinde ölçülmüştür. STAR deneyi 62.4 GeV kütle merkezi enerjili ($\sqrt{s_{NN}}$) altın-altın (Au-Au) çarpışmalarında elde edilmiş $K^*(892)^0$ (sol) ve $\sqrt{s_{NN}} = 200$ GeV enerjili Au-Au çarpışmalarında elde edilmiş $\phi(1020)$ (sağ) parçacıklarının farklı merkezilik sınıfları için p_T spektrumları Şekil 4’de gösterilmiştir [15, 16].

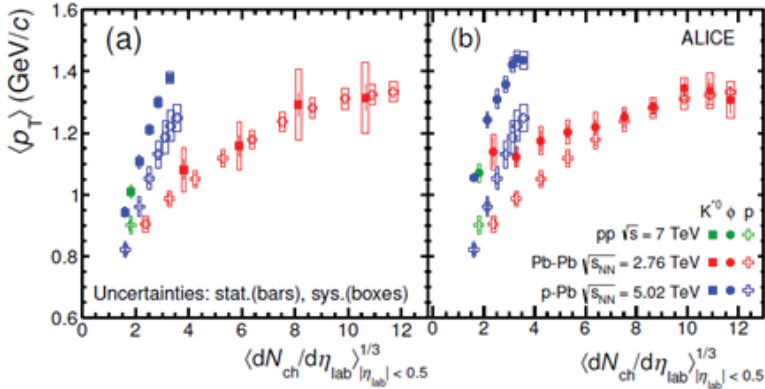


Şekil 5: $\sqrt{s_{NN}} = 5.02$ TeV enerjili Pb-Pb çarpışmalarında oluşan $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ parçacıklarının farklı merkezilik sınıfları için p_T spektrumu [17]. $\sqrt{s_{NN}} =$

5.02 TeV enerjili esnek olmayan pp çarpışma sonuçları siyah renkli dağılımlar ile gösterilmiştir [17]. İstatistiksel ve sistematik belirsizlikler hata çubukları ve kutucuklar ile gösterilmiştir.

$K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ parçacıklarının momentum dağılımları ALICE deneyi tarafından daha yüksek enerjili çarpışma sistemlerinde çalışılmıştır. Şekil 5’de $\sqrt{s_{NN}} = 5.02$ TeV enerjili esnek olmayan proton-proton (pp) ve kurşun-kurşun (Pb-Pb) çarpışmalarında oluşan $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ parçacıklarının farklı merkezilik sınıfları için p_T spektrumları yer almaktadır [17]. Şekil 4 ve 5’de görüldüğü gibi her iki parçacığın p_T dağılım şekli çarpışma sistemleri farklı olsa da çarpışmaların merkeziliği artıkça daha keskin hale gelmiştir.

2.2 Ortalama Enine Momentum ($\langle p_T \rangle$) Dağılımları



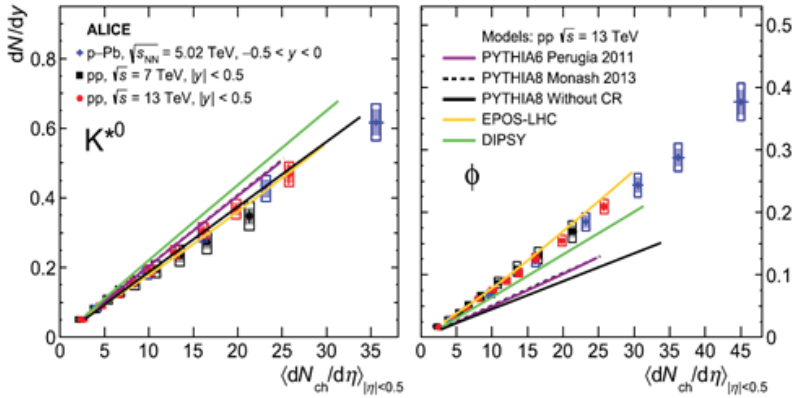
Şekil 6: Sol: ALICE deneyi $\sqrt{s} = 7$ TeV enerjili pp (yeşil), $\sqrt{s_{NN}} = 5.02$ TeV enerjili proton-kurşun (p-Pb) (mavi) ve $\sqrt{s_{NN}} = 2.76$ TeV enerjili Pb-Pb (kırmızı) çarpışmaları $|\eta_{lab}| < 0.5$ elde edilen $K^*(892)^0$ $\langle p_T \rangle$ değerlerinin $\langle dN_{ch}/d\eta_{lab} \rangle^{1/3}$ bağlı dağılımı [18]. Sağ: ALICE deneyi $\sqrt{s} = 7$ TeV enerjili pp (yeşil), $\sqrt{s_{NN}} = 5.02$ TeV enerjili proton-kurşun (p-Pb) (mavi) ve $\sqrt{s_{NN}} = 2.76$ TeV enerjili Pb-Pb (kırmızı) çarpışmaları $|\eta_{lab}| < 0.5$ elde edilen $K^*(892)^0$ $\langle p_T \rangle$ değerlerinin p ve $\phi(1020)$ parçacıkları $\langle p_T \rangle$ değerleriyle karşılaştırılması [18]. Grafiklerde istatistiksel belirsizlikler hata çubuklarıyla, toplam sistematik belirsizlikler kutucuklar ile gösterilmiştir.

Farklı çarpışma sistemlerinde elde edilen rezonansların ortalama enine momentum değerleri ($\langle p_T \rangle$) oluşan ortamın özelliklerini anlamak için kullanılabilirler. $\langle p_T \rangle$ değerleri bir önceki bölümde açıklanan p_T dağılımlarının uygun bir fonksiyonla modellenmesi sonucunda elde edilir. Şekil 6’da ALICE deneyi $\sqrt{s} = 7$ TeV enerjili pp, $\sqrt{s_{NN}} = 5.02$ TeV enerjili proton-kurşun (p-Pb) ve $\sqrt{s_{NN}} = 2.76$ TeV enerjili Pb-Pb çarpışmaları orta-pseudorapidite ($|\eta_{lab}| < 0.5$) aralığında elde edilen p , $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ parçacıklarının $\langle p_T \rangle$ değerlerinin çarpışma sisteminin boyutunu gösteren ortalama yüklü parçacık bolluğu yoğunluğunun küp köküne ($\langle dN_{ch}/$

$d\eta_{lab} > 1/3$) bağlı dağılımı gösterilmiştir [18] p-Pb çarpışmalarında oluşan $K^*(892)^0 < p_T >$ değerleri benzer olay çokluğundaki Pb-Pb çarpışmalarının sahip olduğu değerlerden daha büyüktür. Ayrıca en merkezi Pb-Pb çarpışmalarında elde edilen p , $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020) < p_T >$ değerleri birbiriyle örtüşmektedir ve kütlelerine göre bir sıralı dağılım gösterir. Parçacıkların bu davranışı *radyal akış hipotezi* ile açıklanır [19, 20].

2.3 Rapidity (Hızlılık) Yoğunlukları (dN/dy)

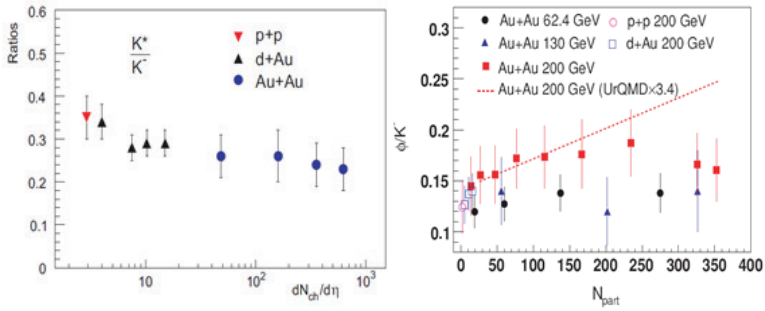
$K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ rezonansları rapidite (hızlılık) yoğunlukları (dN/dy) p_T dağılımlarının uygun bir fonksiyonla modellenmesiyle elde edilir [21, 22, 23]. Şekil 7’de ALICE deneyi $\sqrt{s} = 7$ TeV ve 13 TeV enerjili pp ve $\sqrt{s}_{NN} = 5.02$ TeV enerjili proton- kurşun (p-Pb) çarpışmalarının orta psödorapidity ($|\eta| < 0.5$) aralığında oluşan $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ parçacıklarının dN/dy değerlerinin ortalama yüklü parçacık bolluğuna ($\langle dN_{ch}/d\eta \rangle$) bağlı dağılımı gösterilmiştir [24]. Bu çalışmalar rapidite yoğunluklarının düşük bolluk sınıflarından yüksek bolluk sınıflarına doğru yükseldiğini göstermiştir. Ayrıca rezonansların $\sqrt{s} = 13$ TeV enerjili pp çarpışma sonuçları farklı model hesaplamaları ile karşılaştırılmıştır [24]. $K^*(892)^0$ rapidite yoğunluk dağılımı EPOS-LHC ve PYTHIA8 Without CR modelleri ile uyumluyken hiç bir model $\phi(1020)$ dağılımlarını başarılı şekilde tanımlayamamıştır.



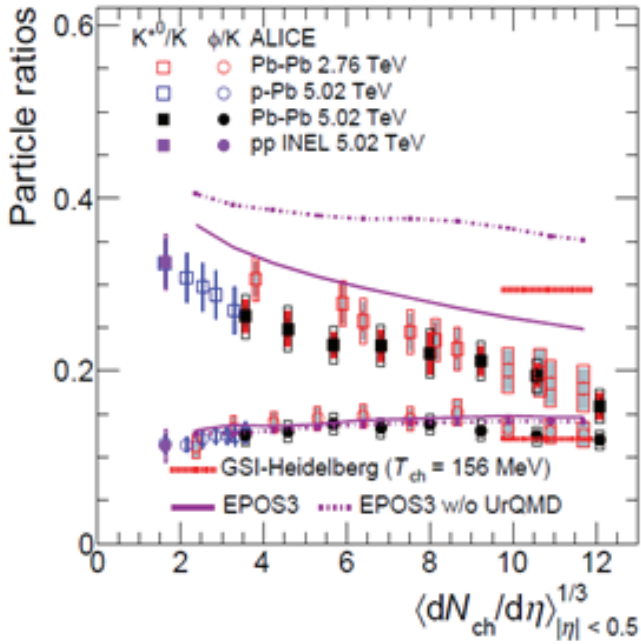
Şekil 7: 7 TeV ve 13 TeV enerjili pp çarpışmaları ve 5.02 TeV enerjili proton-kurşun (p-Pb) çarpışmaları orta psödorapidity ($|\eta| < 0.5$) aralığında oluşan (sol bölüm) $K^*(892)^0$ ve (sağ bölüm) $\phi(1020)$ dN/dy değerlerinin ortalama yüklü parçacık bolluğuna ($\langle dN_{ch}/d\eta \rangle$) bağlı dağılımları. 13 TeV enerjili pp çarpışma sonuçları çeşitli model hesaplamayla karşılaştırılmıştır [25, 26, 27, 28]. Grafikler üzerinde istatistiksel belirsizlikler hata çubuklarıyla, sistematik belirsizlikler ise içi boş ve taralı kutucuklarla gösterilmiştir [24].

2.4 Parçacık Oranları

Rölativistik çarpışmalar sonucu oluşan ortam boyutunun rezonansların üretim mekanizması üzerine etkisini anlamak amacıyla $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ parçacıklarının yüklü kaonlara (K) olan oranları farklı çarpışma sistemlerinde incelenmiştir. Şekil 8’de STAR deneyinde ölçülen çeşitli çarpışma sistemleri için $K^*(892)^0/K$ ve $\phi(1020)/K$ oranlarının sırasıyla $dN_{ch}/d\eta$ ve çarpışmaya katılan nükleonların ortalama sayısına ($\langle N_{part} \rangle$) bağlı dağılımlarını göstermektedir [29, 30]. Bu çalışmalar, $K^*(892)^0/K$ oranının çarpışmaya katılan parçacıkların sayısı arttıkça azaldığını göstermiştir. Ayrıca bu oranların pp, döteron-altın (d-Au) çarpışmalarından merkezi Au-Au çarpışmalarına doğru azaldığını göstermektedir. Orandaki azalma $K^*(892)^0$ üretiminde yeniden saçılma etkisi ile açıklanmıştır. $\phi(1020)/K$ oranı artan N_{part} ile yatay bir dağılım göstermektedir. $\sqrt{s_{NN}} = 200$ GeV enerjili Au-Au çarpışmaları sonucu elde edilen $\phi(1020)/K$ oranları UrQMD model hesaplamaları ile karşılaştırılmış ve modelin dağılımı tanımlamadığı gözlenmiştir [30].



Şekil 8: Çeşitli enerjilerde pp, d-Au ve Au-Au çarpışmaları sonucu elde edilen $K^*(892)^0/K$ (sol bölüm) ve $\phi(1020)/K$ (sağ bölüm) oranlarının sırasıyla $dN_{ch}/d\eta$ [29] ve N_{part} [30] bağlı dağılımları. $\sqrt{s_{NN}} = 200$ GeV enerjili Au-Au çarpışmaları sonucu elde edilen $\phi(1020)/K$ oranları UrQMD model hesaplamaları ile karşılaştırılmıştır [30].



Şekil 9: Çeşitli çarpışma sistemleri $|\eta| < 0.5$ değerlerinde elde edilmiş $K^*(892)^0/K$ ve $\phi(1020)/K$ oranlarının $\langle dN_{ch}/d\eta \rangle^{1/3}$ bağlı dağılımları [17]. İstatiksel belirsizlikler hata çubukları ile sistematik belirsizliklerse boş ve taralı kutucuklar ile gösterilmiştir. $T_{ch} = 156$ MeV kabul edilerek yapılan termal model hesaplamaları en merkezi Pb-Pb çarpışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır [17, 31]. Ayrıca Pb-Pb çarpışmaları için yapılan kademeli hadronik fazı (UrQMD) kullanan ve kullanmayan EPOS3 model hesaplamaları mor çizgilerle gösterilmiştir [32].

ALICE deneyinde ölçülmüş çeşitli çarpışma sistemleri orta η değerlerinde elde edilmiş $K^*(892)^0/K$ ve $\phi(1020)/K$ oranlarının çarpışma sisteminin boyutunu gösteren yüklü parçacık bolluğu yoğunluğunun küp köküne ($\langle dN_{ch}/d\eta \rangle^{1/3}$) bağlı dağılımı Şekil 9'de gösterilmiştir [17]. STAR deneyi sonuçlarında olduğu gibi $K^*(892)^0/K$ oranında baskılanma gözlenmiştir ve bu etki $K^*(892)^0$ üretiminde yeniden saçılmanın etkisi olarak açıklanmıştır. Ayrıca p-Pb ve Pb-Pb çarpışmalarında görülen bu baskılanma hadronik fazın sonlu bir ömrü olduğunun bir kanıtıdır. $\phi(1020)/K$ oranında herhangi bir azalmanın gözlenmemesi $\phi(1020)$ rezonansın sahip olduğu uzun yarı ömür ile açıklanmıştır. ALICE Pb-Pb en merkezi çarpışma sonuçları kimyasal donma noktasının (T_{ch}) 156 MeV kabul eden ve yeniden saçılma etkisini kullanmayan termal model hesaplamalarıyla kıyaslanmıştır [17, 31]. Termal model hesaplamaları $K^*(892)^0/K$ oranı ile örtüşmezken $\phi(1020)/K$ değerleri ile uyushmaktadır. Bu oranlar kademeli hadronik fazı (UrQMD) kullanan ve kullanmayan EPOS3 modelleri

ile de karşılaştırılmıştır [32]. UrQMD ile üretilmiş EPOS3 model hesapları oranların dağılımları ile benzer bir davranış göstermiştir.

3. SONUÇLAR

Sahip oldukları kısa ömür nedeniyle rezonanslar kimyasal ve kinetik donma sıcaklıkları arasında bozunabilir, yeniden saçılabilir ve yeniden üretilebilirler. Dolayısıyla rölativistik çarpışmalarda oluşan ortamın kuark gluon plazma ve hadronik fazlarını araştırmak için kullanılabilirler. Bu amaçla $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ rezonansları enine momentum ve ortalama enine momentum ($\langle p_T \rangle$) dağılımları, rapidite yoğunlukları (dN/dy) ve parçacık oranları gibi özellikleri incelenmiştir. GeV ve TeV mertebesindeki yüksek enerjili çarpışmalarda $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ rezonanslarına ait p_T dağılımlarının artan çokluk ve merkezilikle keskinleştiği gözlenmiştir. Bu parçacıkların 2.76 TeV enerjili en merkezi Pb-Pb çarpışmalarında sahip oldukları $\langle p_T \rangle$ değerlerinin çarpışma sisteminin boyutunu gösteren $\langle dN_{ch}/d\eta \rangle^{1/3}$ bağlı dağılımı parçacıkların kütlelerine göre sıralı bir dağılım göstermektedir. Parçacıkların bu davranışı radyal akışın varlığı ile açıklanabilir. p_T spektrumlarından elde edilen farklı çarpışma sistemlerinden elde edilen $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ rapidite yoğunlukları (dN/dy) incelendiğinde, bu değerlerin çarpışma sistemi ve enerjisinden bağımsız olarak daha yüksek merkezilik sınıflarına doğru arttığı gözlenmiştir. Son olarak, hadronik faz ve rezonans üretim mekanizması üzerinde yeniden saçılma ve yeniden üretilme etkilerini anlamak için $K^*(892)^0$ ve $\phi(1020)$ rezonanslarıyla yüklü kaonların (K) oranı $\langle dN_{ch}/d\eta \rangle^{1/3}$ büyüklüğüne bağlı olarak incelenmiştir. Çeşitli çarpışma sistemleri merkezi ve yüksek çokluk sınıflarında $K^*(892)^0/K$ oranında baskılanma görülmüştür. Bu etki $K^*(892)^0$ üretiminde yeniden saçılmanın dominant olduğunu gösterir. $\phi(1020)$ rezonansının uzun ömre sahip olması nedeniyle $\phi(1020)/K$ oranında hiçbir baskılanma gözlenmemiştir. Rezonans sonuçları, kısa ömürlü rezonansların bolluğunda azalmaya neden olan hadronik fazın varlığını gösterir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TAEK 2019TAEK(CERN)A5.H1.F5-23 projesi ile desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] LHC Study Group (1995). *The Large Hadron Collider Conceptual Design Report*, CERN/AC 95-05.
- [2] Bryant P., & Evans L. (2008). LHC Machine. *Journal of Instrumentation*, 3, S08001. doi: 10.1088/1748-0221/3/08/S08001.
- [3] Harrison M., Ludlam T., & Ozaki S. (2003). RHIC project overview. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A499, 235–244.
- [4] ALICE Collaboration (2014). Performance of the ALICE Experiment at the CERN LHC. *International Journal of Modern Physics*, A29, 1430044. doi:10.1142/S0217751X14300440
- [5] STAR Collaboration (2003). STAR detector overview. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A499, 624–632. doi: 10.1016/S0168-9002(02)01960-5
- [6] PHENIX Collaboration (2003). PHENIX detector overview. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A499, 469–479.
- [7] Snellings R. (2014). Collective expansion at the LHC: selected ALICE anisotropic flow measurements. *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics*, 41, 124007.
- [8] Tawfik A., & Shalaby A. G. (2015). Balance Function in High-Energy Collisions. *Advances in High Energy Physics*, 186812.
- [9] Markert C. (2005). *What do we learn from Resonance Production in Heavy Ion Collisions?* Paper presented at the Proceedings of the 20th Winter Workshop on Nuclear Dynamics, Trelawny Beach, Jamaica.
- [10] Torrieri, G., & Rafelski, J. (2001). Strange Hadron Resonances as a Signature of Freeze-Out Dynamics. *Physics Letters*, B509, 239–245.
- [11] Aichelin J., & Bleicher M. (2002). Strange resonance production: probing chemical and thermal freeze-out in relativistic heavy ion collisions. *Physics Letter*, B530, 81-87. doi:10.1016/S0370-2693(02)01334-5
- [12] STAR Collaboration (2008). Hadronic resonance production in d+Au collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 200$ GeV at RHIC. *Physics Review*, C78, 044906. doi:10.1103/PhysRevC.78.044906
- [13] Sahu D., Tripathy S., Pradhan G. S., and Sahoo R. (2020). Role of event multiplicity on hadronic phase lifetime and QCD phase boundary in ultrarelativistic collisions at energies available at the BNL Relativistic Heavy Ion Collider and CERN Large Hadron Collider. *Physics Review*, C101, 014902. doi: 10.1103/PhysRevC.101.014902
- [14] Particle Data Group Collaboration (2018). Review of particle physics. *Physics. Review*, D98, 030001.

- [15] STAR Collaboration (2011). K^{*0} production in Cu+Cu and Au+Au collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 62.4$ GeV and 200 GeV. *Physics. Review*, C84, 034909.
- [16] STAR Collaboration (2007). Partonic flow and ϕ meson production in Au+Au collisions at $\sqrt{s_{NN}}=200$ GeV. *Physical Review Letters*, 99 112301.
- [17] ALICE Collaboration (2020). Evidence of rescattering effect in Pb–Pb collisions at the LHC through production of $K^{*}(892)^0$ and $\phi(1020)$ mesons. *Physics Letters*, B802, 135225.
- [18] ALICE Collaboration (2016). Production of $K^{*}(892)^0$ and $\phi(1020)$ in p–Pb collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 5.02$ TeV. *European Physical Journal*, C76, 245.
- [19] ALICE Collaboration (2020). $K^{*}(892)^0$ and $\phi(1020)$ production in Pb-Pb collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 2.76$ TeV. *Physics Review*, C91(2), 024609.
- [20] ALICE Collaboration (2013). Centrality dependence of π , K, p production in Pb-Pb collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 2.76$ TeV. *Physics Review*, C88, 044910.
- [21] Tsallis C. (1988). Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. *Journal of Statistical Physics*, 52(1), 479.
- [22] Wilk G., & Włodarczyk Z. (2000). Interpretation of the nonextensivity parameter q in some applications of Tsallis statistics and Lévy distributions. *Physical Review Letters*, 84, 2770.
- [23] STAR Collaboration (2005). $K(892)^*$ Resonance Production in Au+Au and p+p Collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 200$ GeV at RHIC. *Physics Review*, C71, 064902. doi: 10.1103/PhysRevC.71.064902
- [24] ALICE Collaboration (2020). Multiplicity dependence of $K^{*}(892)^0$ and $\phi(1020)$ production in pp collisions at $\sqrt{s} = 13$ TeV. *Physics Letters*, B807, 135501. doi: 10.1088/1742-6596/1602/1/012008
- [25] Flensburg C., Gustafson G., & Lönnblad L. (2011). Inclusive and exclusive observables from dipoles in high energy collisions. *Journal of High Energy Physics*, 8, 103. doi: 10.1007/JHEP08(2011)103
- [26] Pierog T., Karpenko L., Katzy J. M., Yatsenko E., & Werner K. (2016). EPOS LHC: test of collective hadronization with LHC data. *Physics Review*, C92, 034906.
- [27] Skands P. Z. (2010). Tuning Monte Carlo generators: the Perugia tunes. *Physics Review*, D82, 074018. doi: 10.1103/PhysRevD.82.074018
- [28] Skands P. Z., Carrazza S., & Rojo J. (2014). Tuning PYTHIA 8.1: the Monash 2013 tune. *European Physical Journal*, C74, 3024. doi:10.1140/epjc/s10052-014-3024-y
- [29] STAR Collaboration (2008). Hadronic resonance production in d+Au collisions at $\sqrt{s_{NN}}=200$ GeV measured at the BNL Relativistic Heavy Ion Collider. *Physics Review*, C78, 044906. doi:10.1103/PhysRevC.78.044906

- [30] STAR Collaboration (2009). Measurements of ϕ meson production in relativistic heavy-ion collisions at the BNL Relativistic Heavy Ion Collider (RHIC). *Physics Review*, C79, 064903.
- [31] Andronic A., Braun-Munzinger P., Redlich K., and Stachel J. (2018). Decoding the phase structure of QCD via particle production at high energy. *Nature*, 561, 7723, 321–330.
- [32] Knospe A. G., Markert C., Werner K., Steinheimer J., and Bleicher M. (2016). Hadronic resonance production and interaction in partonic and hadronic matter in the EPOS3 model with and without the hadronic afterburner UrQMD. *Physics Review*, C93(1), 014911.

Bölüm 4

METAL OFSET BASKIDA SEIZE VERNİK ÜSTÜNE UYGULANAN ULTRAVİYOLE CMYK MÜREKKEPLERİN VERNİK ÖNCESİ VE SONRASI RENK FARKININ İNCELENMESİ



Mustafa Batuhan KURT¹

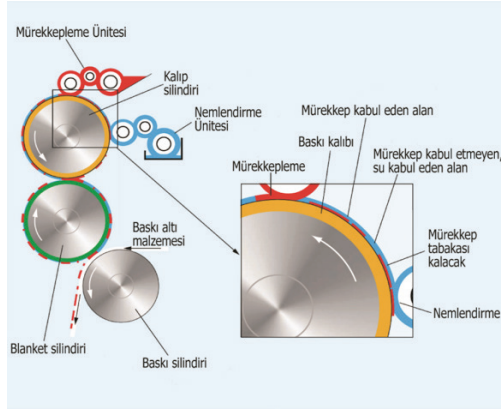
Cemre OKUR²

¹ Dr.Öğr.Üyesi Mustafa Batuhan KURT, Kurumu: Marmara Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Basım Teknolojileri Bölümü

²

1. GİRİŞ

Günümüzde yaygın olarak kullanılan baskı tekniği olan ofset baskıda, bilgisayarda hazırlanan görüntü önce metal (alüminyum) bir kalıba pozlandırılır, banyo edilir ve bu kalıp baskı makinesine takılır. Su ve yağın birbirine karışmaması prensibi esas alınan bu baskı türünde metal kalıptaki görüntü, çelik silindir üzerine sarılı baskı kauçuğu adı verilen elastik bir malzemeye aktarılırak, kağıt üstüne basılır. Baskı kalıbında baskı yapan yerler ile baskı yapmayan yerler arasındaki yükseklik farkının mikron seviyelerinde olmasından dolayı “Düz Baskı Sistemi” olarak adlandırılır (Şekil 1). Baskı altı malzemesi ile kalıp, baskı sırasında birebir temas etmediğinden aynı zamanda “Endirekt Baskı Sistemi” grubuna girer. Teneke ofset makinasının diğer ofset makinalarından sistem olarak farkı yoktur.



Şekil 1. Ofset Baskı Tekniği (Kipphan, H.)

Metal ofset baskı makinasının (Şekil 2) kağıt basan ofset baskı makinelerinden farkları ise;

- Metal ofset makinalarının verici asansörün üstünde üfleyicilerin yanı sıra kenardaki mıknatıs sistemleri levhaları kenarlarında kaldırır ve levhalar vakum yapan pistonlar yardımıyla baskıya verilir.
- Metal ofsette levha baskı silindirinin üstündeki makastan baskı silindiri ile kauçuk silindiri arasına girdikten hemen sonra kurtulur. Bunun nedeni levhanın baskı kazanına sarılmasını önlemektir.
- Levha baskıya, bükülmeye karşı gösterdiği doğal direnç ile arka kenarlardan itilerek sokulur. Levha baskıdan çıktıktan sonra da taşıyıcı kayış ve itici tırnaklar yardımıyla fırına verilir.

- Levha baskıdan sonra toplayıcı asansörden önce fırına girerek üzerindeki mürekkebin veya lakın kuruması sağlanır.
- UV kurutmalı sistemlerde ise baskı silindirinden sonra UV ışık altından geçirilerek mürekkebin kuruması ve metal üstüne tutunması sağlanır.
- Metal ofset makinalarında baskı ünitesinden sonra istenirse lak ünitesi konur. Bunun amacı wet on wet (ıslak üstüne ıslak) baskı yapmaktır. Yani işin çeşidine göre basılan mürekkebin üstüne fırına girmeden vernik vb. işlemleri uygulanmaktadır.

2. METAL OFSET MÜREKKEPLERİ

Metal ofset mürekkepleri aşağıdaki maddeler içerir;

Pigment: Karbon siyahı, organik veya anorganik pigmentler (bunlar hem yüksek sıcaklık hem de yüksek nem seviyesindeki sterilizasyon işlemlerine dayanacak şekilde seçilirler)

Taşıyıcı: Oksidasyon sonucu kuruyan yağ/reçine kombinasyonları, çapraz bağlı kompleks polyesterler veya diğer polimerleşebilir maddeler ve UV reaktif vernikler.

Çözücü: 225-315°C (440-600°F) ısıyla kuruyan yağ bazlı sistemlerle kullanılır; yüksek kaynama noktalı çözücüler modern, polyester formülasyonlarda kullanılır; diğerleri %100 reaktif olup çözücü içermeyebilir.

Düzenleyiciler: Ürün dolum hattındaki maruz kalınacak etkilere dayanacak vaks bileşikleri ve kaydırıcılar.

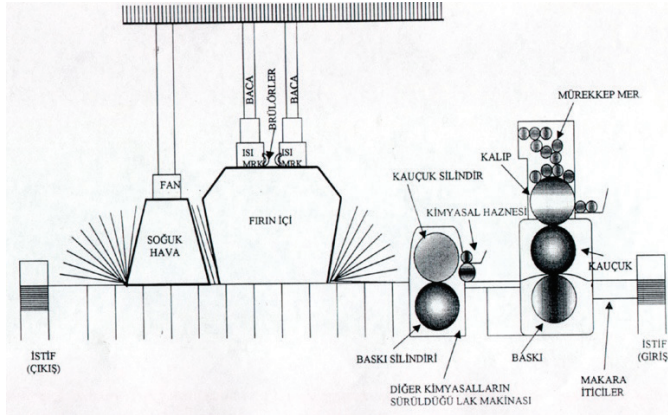
Kurutma metotları: Yüksek sıcaklıkta fırınlama ile hızlandırılan oksidasyon, fırınlama ile polimerizasyon, UV ışığı.

Metal ofsetin maliyeti oldukça yüksektir. Bu nedenle UV kürlenmiş mürekkepler bu uygulamada pratik hale gelmektedir. Eski sistemlerde mürekkepler, metal kutular şekillendirilmeden önce 10-20 dakika süreyle geniş ve pahalı fırınlarda kürlenerek kurutulurdu (Şekil 2). Bu işlem sert ve parlak bir film üretmekte, ancak işlem yavaş ve masraflı olmaktadır (Ülgen, M., et al.2012).

Seize (Vernik) : Metal tabakanın üzerine basılan bir maddedir. Zemin olarak basılır ve şeffaftır. Tenekenin pürüzlerini kapatır. Emayenin veya baskının metal yüzeye daha iyi tutunmasını sağlar. Seize basıldıktan sonra 180 °C sıcaklıkta fırınlanır.

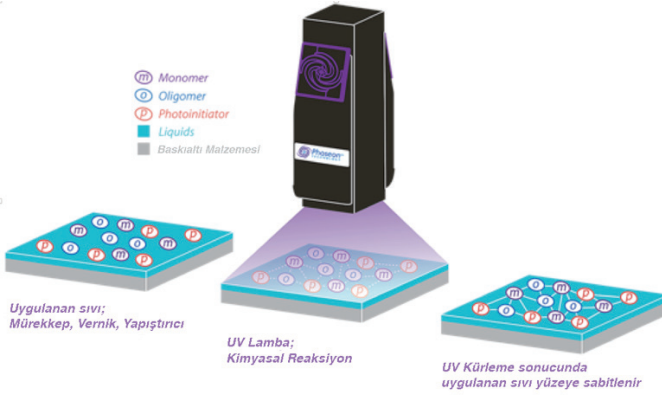
Vernik: Kağıt basan makinalardaki vernik diğer maddelerin (pigmentler, kurutucular, mumlar ve modifiye edicilerin) süspansiyonu olduğu veya bu maddelerin çözündürüldüğü bir mürekkep bileşenidir. Vernik bu maddeleri çözmeli veya dağıtmalı, mürekkeplerin hızlı bir şekilde kurumalarına ve yüksek aşınma direnci oluşturmalarına imkan vermelidir (Ülgen, M., et al. 2019). Metal ofset baskısında kullanımında ise baskı işlemi bittikten sonra, yüzeye parlaklık vermek ve mürekkebi dış etkenlere karşı korumak için en son aşamada vernik basılır. Vernik yapıldıktan sonra 180 °C’de fırınlanır.

Diğer baskı sistemlerinde olduğu gibi bu baskı sisteminde de baskı sırasında ve sonrasında yapılan hatalar ve kontrol altına alınamayan önemli parametrelerden dolayı birçok problem yaşanmaktadır (Yam, K.L., 2010). Bu problemlerden biri olan renk uyumsuzluğu müşterilerin şikayet ettiği en önemli hatadır. Bu problemin en büyük sebebi basılmış olan metal plakaların baskıdan hemen sonra 25-30 metre boyunca uzanan iki ucu açık bir fırına girip mürekkebin, seize verniğin, emayenin veya verniğin kurutulması sırasındaki fırın sıcaklığıdır (MEGEP, 2008). Bu işlem ısıdan kaynaklı olarak renklerin sapmasına neden olmaktadır.



Şekil 2. Konvansiyonel Metal Ofset Sisteminin Baskı ve Kuruma Süreci

UV mürekkeplerde de basılı olan plakaların üzerindeki mürekkebin kuruması amacı ile UV lambaları altında kürleme yapılır (Şekil 3). Bu yöntemde de UV lambanın gücü kürleme süresi mürekkebin yapısal özellikleri gibi parametreler etkili olmaktadır (Ink Formation, 2017).



Şekil 3. UV kırılma (Ink Formation, 2017)

3. CIE $L^*a^*b^*$ RENK EVRENİ

CIE (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu) 1931 yılında ilk standart renk evrenini geliştirdi. CIE'nin temel renk evren yapısı rengin üç temel ögesi ile açıklanır. Bunlar rengin adı (hue), doygunluğu (saturation) ve parlaklığı (brighthness)'dır. CIE renk sistemi bu üç özelliği ile bir rengi renk evren modelinde yerleştirir. CIE zamanla birçok renk evren modeli tasarlamıştır. Bunlar teknolojik gelişim süreçlerinde farklılıklar gösterse de esası, renk, doygunluk ve parlaklık özellikleridir. CIE'nin asıl amacı, boya, mürekkep gibi malzeme üreticileri için renk iletişim standartlarının tekrarlanabilir bir sistemini oluşturmaktır. Renk eşleşmesi için evrensel bir şablon sağlamak bu standartların en önemli fonksiyonudur. Bu şablonun kaynağı ise standart gözlemci ve XYZ renk uzayı olarak belirlenmiştir. Günümüzde en çok kullanılan ve temel alınan renk evreni CIE $L^*a^*b^*$ evrenidir. Masaüstü yayıncılıkta bilgisayarlar, programlar ve renk yönetim sistemleri $L^*a^*b^*$ sistemini temel alırlar (Köse, E. 2006).

$L^*a^*b^*$ renk modeli aslında insan gözünün görme sistemini temel almaktadır (Şekil 4). İnsan gözündeki gibi üç temel sinyal üzerinden çalışır; açık-koyu, kırmızı-yeşil, sarı-mavi. CIE $L^*a^*b^*$ 'da bir rengi gösterirken, L^* lightness'ı, a^* kırmızı/yeşil değerini ve b^* sarı/mavi değerini gösterir (Şahinbaşkan T., Gençoğlu E., 2010).

3.1. Renk Mesafesi (ΔE_{76})

Renk mesafesi, renk uzayının içerisindeki iki rengin birbirinden ne kadar uzak olduğunu gösterir. CIE $L^*a^*b^*$ hesaplamaları $L^*a^*b^*$ renk evrenine dayanır. CIE $L^*a^*b^*$ 'ı kullanarak standart rengin yeri, ölçüm verisiyle $L^*a^*b^*$ renk evreninde kesin olarak belirlenir. Daha sonra bu rengin etrafında teorik bir tolerans küresi çizilir. Bu küre standart renk

ile örnekler arasındaki kabul edilebilir değişiklik miktarını gösterir. Ölçüm verisi, kürenin içinde kalan örnekler kabul edilebilirdir. Ölçüm verisi, kürenin dışına düşen renkler ise Kabul edilemezdir. ΔE_{76} aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanır.

$$\Delta L^* = L^* \text{ mevcut} - L^* \text{ hedef} \quad (1)$$

$$\Delta a^* = a^* \text{ mevcut} - a^* \text{ hedef} \quad (2)$$

$$\Delta b^* = b^* \text{ mevcut} - b^* \text{ hedef} \quad (3)$$

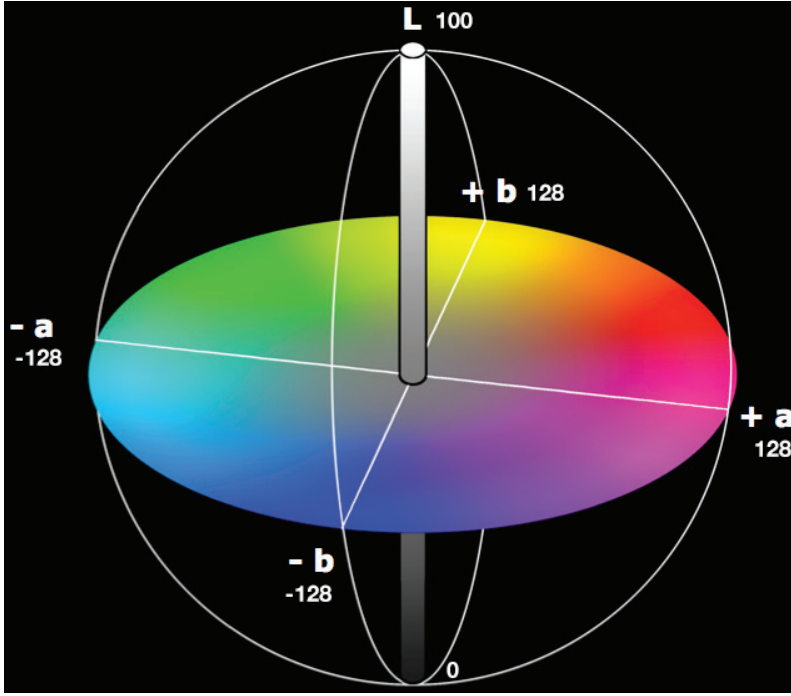
$$\Delta E_{76}^* = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (4)$$

Basım endüstrisinde renk farkı toleransı genellikle 1 ve 6 ΔE_{76} arasındadır. Matbaacılıkta genellikle ΔE_{76} 2-3 fark, kabul edilebilir farktır. Ofset baskı standardı olan ISO-12647-2'ye göre ΔE_{76} 4-5 kabul sınırları içerisindedir (ASLAN B. et all).

*L eksen*i (0'dan 100'e kadar) rengin açıklığını tanımlar (koyu rengin düşük L değeri, açık rengin yüksek bir değeri vardır),

*a eksen*i (-128'den 128'e kadar) bir rengin ne kadar yeşil veya kırmızı olduğunu tanımlar (düşük değerde renk yeşilimsi, yüksek değerde renk kırmızımsı),

*b eksen*i (-128'den 128'e kadar) bir rengin ne kadar mavi veya sarı olduğunu tanımlar (düşük değerde renk mavimsi, yüksek değerde renk sarımsı).



Şekil 4. CIE L*a*b* renk evreni (<https://docs.esko.com>)

Tablo 1. ΔE_{76} farklılıkları

ΔE_{76} , 0 ile 1 arasında	Gözle görünmeyen renk farkı
ΔE_{76} , 1 ile 2 arasında	Tecrübeli gözle az fark edilebilen renk farkı
ΔE_{76} , 2 ile 3,5 arasında	Gözle fark edilen renk farkı
ΔE_{76} , 3,5 ile 5 arasında	Gözle anlaşılan renk farkı
ΔE_{76} , 5'in üzerinde	Farklı renk tonu

4. MATERYAL ve METOT

4.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

4.1.1. X-Rite eXact Spektrofotometre

Kullanılan modelde parlak yüzeyden ölçüm yapıldığı için UV Cutoff filtre ve polarizasyon filtresi mevcuttur. Spektrofotometreler içindeki ışık kaynağı ile numuneye bir ışık gönderir ve yansıyan ışığa ait 380-740 nm arasında rengin yansıma enerji grafiğini ölçer. Görünür ışıktaki dalga boyu yansıma değerleri rengin parmak izini oluşturur. Bu sayede sabit ışık kaynağı altında renklerin parmak izi elde edildiğinden spektrofotometreler,

renk kontrolünde yaygın bir problem olan metamerizmden etkilenmez. Metamerizm iki rengin bir ışık kaynağı altında aynı görünürken başka bir ışık kaynağı altında farklı görünmesidir. Bunun sebebi her ışık kaynağının gönderdiği enerjinin spektral dağılımının farklı olmasıdır. İnsan gözü her ne kadar en iyi görme aracı olsa da dışardan gelen ışıkla renk karşılaştırması yaptığı için metamerizmi net olarak algılayamaz.

4.1.2. UV Tech EB200-PM UV Kürleme Cihazı

UV mürekkep kullanılarak baskı yapılmasından dolayı geçiş hız ayarı yapılabilen UV kurutucu cihazı kullanıldı. Ultraviyole baskı kurutma tekniği, özel olarak üretimi gerçekleştirilen ve güneş ışığına karşı dayanıklılık süresi oldukça yüksek olan mürekkeplerin kurutma süresini çok kısa süreye indiren ve bu işlemin özel taşıyıcılara sahip kurutma makineleriyle yapıldığı bir tekniktir. UV mürekkepler sahip oldukları özelliklerinden dolayı güneşten solma vb. gibi basılı materyale zarar veren faktörlerin ve deformasyonun ortadan kaldırılmasını sağlar.

4.1.3. IGT C1 Ofset Baskı Test Cihazı

IGT C1 Ofset Baskı Test Cihazı, Ofset baskı sistemini taklit eden bir test cihazıdır. Bir mürekkepleme bölümü ve çıkarılabilir baskı diskli (baskı formu) bir baskı bölümünden oluşur. Mürekkep ünitesi iki alüminyum tambur ve bir üst silindirden oluşur. Mürekkebin dağılımı, çap oranı ve tambur hareketi nedeniyle yalnızca 30 saniye sürer. Baskı diskinin mürekkepleme süresi 15 saniyedir. Baskı ünitesi, baskı formu ve bir baskı silindirinden oluşur. Baskı altı malzemesi, bir taşıyıcıya eklenir. Alt tabaka taşıyıcı daha sonra baskı silindiri ile baskı diski arasına alt tabaka kılavuzuna yerleştirilir. Baskı kuvveti uygulandıktan sonra baskı otomatik olarak yapılır. Baskı diski daha sonra otomatik olarak kaldırılır, ardından alt tabaka değerlendirme için çıkarılır ve baskı diski temizlenir. Baskı kuvveti, 100 ile 1000 N arasında 19 adımda ayarlanabilir (URAL, E.)

4.1.4. Mettler Toledo Hassas Tartı

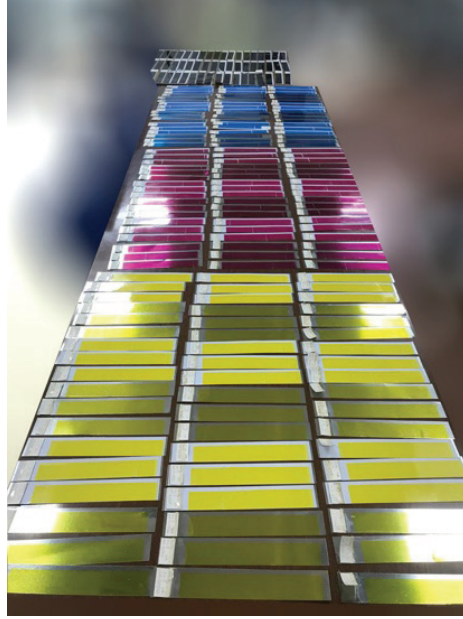
Çalışmada test mürekkeplerinin tartımı için 10.000/1 hassasiyetine sahip hassas terazi kullanıldı.

4.1.5. Binder Fırın

Çalışmada 450°C 'a kadar çıkabilen bilgisayar kontrollü fırın kullanıldı.

4.2. Kullanılan Yöntem

Baskıda kullanılacak olan üzerine seize baskısı yapılmış, 25x4 cm ebadında, 0,2 mm kalınlığındaki metal şeritler üzerine C1 Ofset baskı test cihazında her bir renkten 28 adet olmak üzere test baskıları yapıldı. Mürekkepler C1 cihazının diskine hassas terazi kullanarak 2g mürekkep verildi. Baskıdan hemen sonra metal şeritler 4m/dak, 6m/dak, 21m/dak hız seviyesi ayrı ayrı olacak şekilde UV kürleme cihazından geçirildi. Kürlenen şeritler xRite spektrofotometre kullanılarak mürekkep renklerinin $L^*a^*b^*$ değerleri ölçüldü ve kayıt edildi. Basımları biten şeritler gruplara ayrılarak üzerlerine C1 test baskı cihazı kullanılarak vernik baskıları yapıldı. 4m/dak hızda geçirilen 3 şerit 180°C fırında 8 dakika kurutuldu. Sonraki 3 şerit 12 dakika kurutuldu ve serinin sonuna kalan 3 şerit 16 dakika fırında kurutuldu. Sonrasında 6m/dak hızda kürlenen şeritler aynı sıralamayla, 21m/dak kürlenen şeritler de yine aynı sıralama ile fırında kurutularak spektrofotometre ile ölçümleri yapıp değerleri kaydedildi. Bu değerler MS Excel programında oluşturulan hesap tablosuna girilerek, ΔE_{76} formülü kullanılarak renk farkları hesaplandı.



Şekil 5. Baskıları yapılmış test şeritleri

5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER

Seize vernik uygulaması yapılmış olan metal şeritlerin üzerine UV mürekkeple baskı yapıldıktan sonra spektrofotometre ile ölçümleri yapılmış ardından vernik basılıp, fırınlanıp tekrar ölçümleri yapıldı. Farklı

sürelerde kürlenene ve farklı ısıda kurutulan şeritlerin (Şekil 5) ΔE_{76} renk sapmaları tespit edildi. Yapılan baskıda kullanılan optimum kürleme baskı hızı 6 m/dak ve fırınlama süresi ise 150°C ısıda 12 dakikadır. Çalışmada bu değerler sabit olarak alınmış, bu değerlere göre farklı ısıda kürlenene ve fırınlanan renklerin ΔE_{76} 'leri tespit edilmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. $L^*a^*b^*$ renk fark değerleri

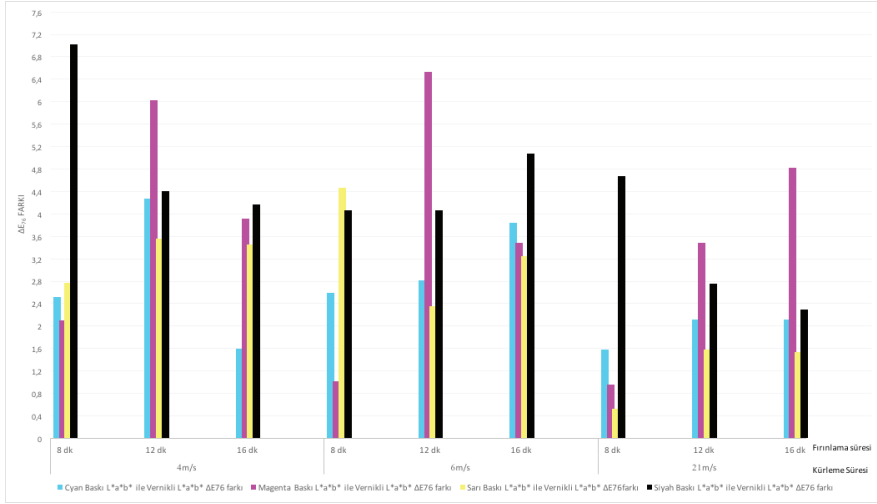
Hız	Fırın Süresi	Cyan Baskı $L^*a^*b^*$ ile Vernikli $L^*a^*b^*$ ΔE_{76} farkı	Magenta Baskı $L^*a^*b^*$ ile Vernikli $L^*a^*b^*$ ΔE_{76} farkı	Sarı Baskı $L^*a^*b^*$ ile Vernikli $L^*a^*b^*$ ΔE_{76} farkı	Siyah Baskı $L^*a^*b^*$ ile Vernikli $L^*a^*b^*$ ΔE_{76} farkı
4m/s	8 dk	2,52	2,1	2,77	7,03
	12 dk	4,27	6,02	3,56	4,41
	16 dk	1,59	3,92	3,45	4,17
6m/s	8 dk	2,59	1,01	4,46	4,06
	12 dk	2,81	6,53	2,35	4,06
	16 dk	3,84	3,48	3,25	5,07
21m/s	8 dk	1,58	0,95	0,52	4,67
	12 dk	2,12	3,48	1,58	2,76
	16 dk	2,12	4,82	1,53	2,29

Cyan mürekkeple baskı yapıldığında en az renk farkı ($\Delta E_{76}=1,58$) 21m/dak kürleme, 8 dakika fırınlama süresinde görülmüştür. 4m/dak kürleme 16dak fırınlama yapıldığında ($\Delta E_{76}=1,59$) ile çok yakın bir sonuç alınmıştır.

Magenta mürekkeple baskı yapıldığında en az renk farkı 21m/dak kürleme, 8 dakika fırınlama süresinde ($\Delta E_{76}=0,95$) görülmüştür.

Sarı mürekkeple baskı yapıldığında en az renk farkı 21m/dak kürleme, 8 dakika fırınlama süresinde ($\Delta E_{76}=0,52$) görülmüştür.

Siyah mürekkeple baskı yapıldığında en az renk farkı 21m/dak kürleme, 16 dakika fırınlama süresinde ($\Delta E_{76}=2,29$) görülmüştür.



Şekil 6. Metal ofset baskıdan sonra CMYK renklerin $L^*a^*b^*$ ölçümleri ve Vernik baskı sonrası $L^*a^*b^*$ ölçümleri arasındaki ΔE_{76} renk sapması grafiği

Bu verilerin ışığında sarı, cyan ve magenta mürekkeplerin baskısında ideal baskının $21m/dak$ kürleme, 8 dakika fırınlama sürelerinde olduğu görülmüştür. Siyah rengin baskısında diğerlerinden farklı olarak ideal fırınlama süresinin 16 dakika olduğu görülmüştür. ISO 12647-2 2004'e göre ofset baskıda kabul edilen değerin $\Delta E_{76} \leq 5$ olması gereklidir (ISO Standartları). Siyah mürekkep baskısında da 16 dak yerine 8 dak fırınlama yapıldığında tolerans değeri içinde olacağından; bu verilerin ışığında baskı sürelerinden ve enerjiden tasarruf sağlanacağı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. MEGEP, “Teneke Ofset Baskı”, Milli Eğitim Basımevi, Ankara, 2008.
2. Kipphan, H., “Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods”, Springer, 2014.
3. Ülgen, M., Oktav, M., Gençoğlu E., “Matbaacının Mürekkep Hakkında Bilmesi Gerekenler”, BASEV, İstanbul, S-19, 2012.
4. Yam, K.L., “The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology: Edition 3”, John Wiley & Sons, 2010.
5. Huber Group Ink Academy, “Ink Formation”, Almanya, 2017.
6. Köse, E., “Renk Yönetiminde Kullanılacak Dijital Prova Sistemleri ve Monitör Görüntülerindeki Seçim Kriterleri”,(Doktora Tezi), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 39,48,50,52 (2006).
7. Ülgen, M., Oktav, M.,Çakır, N., “Grafik Sanatları İçin Kimya”, BASEV, İstanbul, s.285, 2019.
8. Şahinbaşkan T., Gençoğlu E., “Basım Sektöründe Renk ve Renk Yönetimi”, Odak Kimya Endüstri San., İstanbul,29,35 (2010).
9. Aslan B., Özomay Z., Köse E., “Ofset Baskıda Mürekkebin Kuruma Sürecinde Renk Değişimlerinin Tespit Edilmesi”, Politeknik Dergisi Cilt:13 Sayı: 2 s. 151-158, 2010.
10. https://docs.esko.com/docs/enus/packproof/14.1/userguide/home.html?q=enus/common/pp/concept/co_pp_ChoosingColorTolerances.html
11. Ural, E., “Kaplanmış ve Kaplanmamış Kağıtlara Yapılan Ofset Baskıda; Baskı Basıncı, Mürekkep Miktarı ve Zemin Ton Densitesi İlişkisinin Uygulamalı İncelenmesi”, İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Yıl: 9 Sayı: 17 Bahar 2010 s.61-71.
12. ISO 12647-2 (2004) Ofset Baskı Standardı.

Bölüm 5

SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI)

İYONUNUN *Boletus edulis* İLE

BİYOSORPSİYONU



Ash Göçenoğlu SARIKAYA¹

¹ Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Bursa

GİRİŞ

Endüstrinin gelişmesiyle birlikte endüstriyel atık sular en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Metal kaplama, plastik, tekstil, otomotiv gibi fabrikaların atık sularında özellikle ağır metallere rastlanmaktadır (Kocaoba & Arısoy, 2011). Ağır metallerin suda yaşayan canlılar ve insanlar üzerinde alerjen, toksik ve kanserojen etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle ağır metallerin atık sulardan giderilmesi gerekmektedir (Kang ve ark., 2007). Atık sulardan ağır metal giderimi için genellikle solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi, koagülasyon, ters osmoz gibi klasik yöntemler uygulanmaktadır (Ertugay & Bayhan, 2010). Bu tür yöntemlerin pahalı, yüksek enerji gerektirmesi, toksik atıklar oluşturması ve yeniden kullanılamaması gibi birçok dezavantajı vardır (do Nascimento ve ark., 2019). Son yıllarda atık sulardan metal gideriminde ucuz, etkili ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır (Zhou ve ark., 2016).

Metabolik olarak aktif ve inaktif olmak üzere iki ana sınıfı ayrılan biyosorpsiyon yönteminde genel olarak mantar, bakteri, maya, alg, bitki gibi birçok organizma kullanılabilmektedir (Fernandez ve ark., 2018). Metabolik olarak aktif organizmaların dış etkenlerden kolaylıkla etkilenmeleri, büyüyebilmeleri ve aktiviteleri için besi yerine ihtiyaç duymaları, uygun büyüme koşullarının büyük ölçekli uygulamalarda kolaylıkla karşılanamaması, dış etkenlerden kolaylıkla etkilenmeleri gibi bazı dezavantajları vardır (Fu & Wang, 2011). Bu nedenle cansız (inaktif) biyokütlelerin kullanımı daha uygundur (Göçenoğlu Sarıkaya, 2019(a)).

Krom metali sulu ortamda Cr(III) ve Cr(VI) şeklinde bulunur. Cr(VI)'nın mutajenik, alerjenik ve kanserojen etki göstermesi nedeniyle atık sulardan uzaklaştırılması oldukça önemlidir (Yao ve ark., 2020). Cr(III)'ün Cr(VI)'ya göre toksisitesi daha düşük olmasına rağmen, uzun süreli maruz kalınması durumunda Cr(III)'ün de deride alerjik reaksiyonlar verdiği ve kansere yol açtığı bilinmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'ne göre yüzey ve içme sularında Cr(VI)'nın izin verilen üst limiti 0.05 mg/L'dir (Fernandez ve ark., 2018).

Halk arasında porçini ya da çörek mantarı olarak bilinen *Boletus edulis* Boletaceae ailesine ait yenilebilir bir mantar türüdür. Genellikle kayın ve meşe ormanlarında Eylül-Ekim ayları gibi çıkan *B. edulis*, Türkiye'de yaygın olarak Kırklareli'nde bulunmaktadır. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonunun biyosorpsiyonu için *B. edulis* mantarından elde edilen biyokütlelerin biyosorbent olarak kullanımı araştırılmıştır.

MATERYAL ve METOT

Biyosorbentin Karakterizasyonu

Biyosorbent olarak kullanılan *B. edulis* Kırklareli'nden toplanmıştır. *B. edulis* 3 kere destile su ile yıkandıktan sonra etüvde 50 °C'de kurutulmuş ve homojenizatör ile 80-100 µm aralığında parçalanmıştır. Biyokütlenin karakterizasyonu için FTIR spektrofotometresi (Perkin Elmer Spectrum BX FTIR System), yüzey morfolojisinin aydınlatılabilmesi için taramalı elektron mikroskopu (SEM, ZEISS EVO 40) kullanılmıştır.

Biyosorpsiyon Çalışmaları

Cr(VI) stok çözeltisi 1000 mg/L olacak şekilde susuz potasyum dikromat destile suda çözülmüş ve biyosorpsiyon çalışmaları 10-100 mg/L derişim aralığında çalışılmıştır. Kesikli biyosorpsiyon çalışmaları için 50 mL'lik erlenlere toplam çözelti hacmi 25 mL olacak şekilde stok çözeltiden seyretme yapılmıştır. Optimum pH'ın belirlenmesi için pH 2.0-6.0 aralığında çalışılmıştır. Çözelti pH'ları 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH ile ayarlanmıştır. Optimum sıcaklığın belirlenmesi için 15-35 °C aralığında çalışılmıştır. Tüm çalışmalar boyunca biyosorbent miktarı 0.02 g, karıştırma hızı 125 rpm ve çalışma süresi 120 dakika olarak ayarlanmıştır. Biyosorpsiyon sonrası biyosorbent santrifüj yardımı ile (5 000 rpm, 15 dakika) çözelti ortamından uzaklaştırıldıktan sonra, ortamdaki Cr(VI) miktarı asidik ortamda 1,5-difenilkarbazid yöntemi ile spektrofotometrik olarak (540 nm) belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon yüzdesi Eşitlik 1'de verilmiştir:

$$\% \text{Biyosorpsiyon} = \frac{C_{\text{baş}} - C_{\text{son}}}{C_{\text{baş}}} \times 100 \quad (1)$$

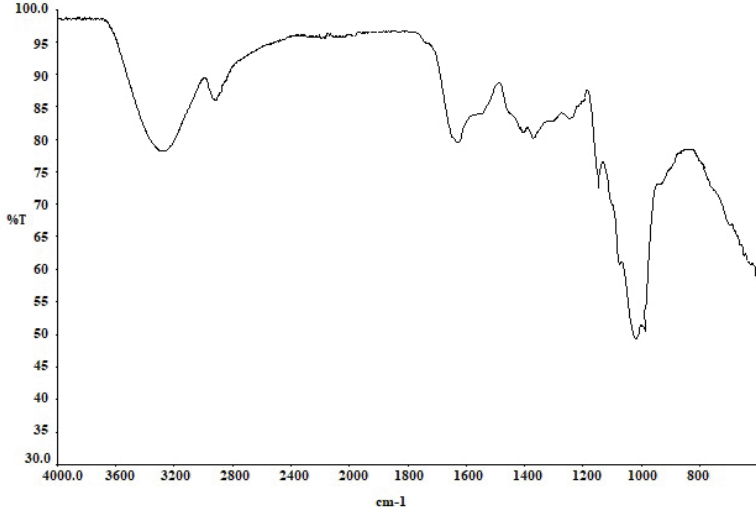
Denklemden $C_{\text{baş}}$ ve C_{son} değerleri başlangıçtaki ve denge halindeki Cr(VI) derişimidir (mg/L) (Gül ve ark., 2020).

SONUÇ ve TARTIŞMA

Biyosorbentin Karakterizasyonu

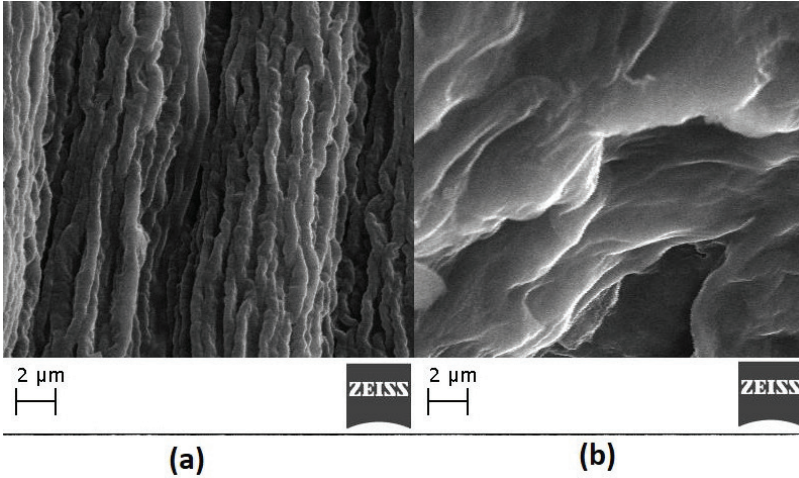
Biyosorbentin hücre yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların aydınlatılması amacıyla yüzey karakterizasyonu FTIR ile yapılmıştır (Şekil 1). Elde edilen verilere göre 1626 cm⁻¹'de karboksil gruplarına ait pik görülmektedir. -OH ve -NH gruplarına ait bantlar 3270-3280 cm⁻¹ aralığında yer alırken, C-H gerilmesine ait bant ise 2926 cm⁻¹'de görülmektedir. 1375 cm⁻¹'deki pik -COO gerilmesini, 1015 cm⁻¹'deki pik -C-O- ve -C-N- gruplarını, 1150 cm⁻¹'deki pik ise karboksilik asidi

göstermektedir (Akar ve ark., 2009; Bhanoori & Venkateswerlu, 2010; Joo ve ark., 2010).



Şekil 1. *B. edulis* biyokütlesine ait FTIR spektrumu.

Biyosorbentin Cr(VI) biyosorpsiyonundan önce ve sonra SEM görüntüsü alınarak yüzey morfolojisi aydınlatılmıştır (Şekil 2). Elde edilen sonuçlara göre biyosorbentin yüzeyi oldukça pürüzlü ve geniştir. Biyosorpsiyon sonrası elde edilen görüntüye göre yüzey daha homojen ve pürüzsüz hale gelmiştir. Bu da Cr(VI) iyonlarının yüzeye bağlanarak biyosorbent morfolojisini değiştirdiğini göstermektedir (Göçenoğlu Sarıkaya, 2019(b)).

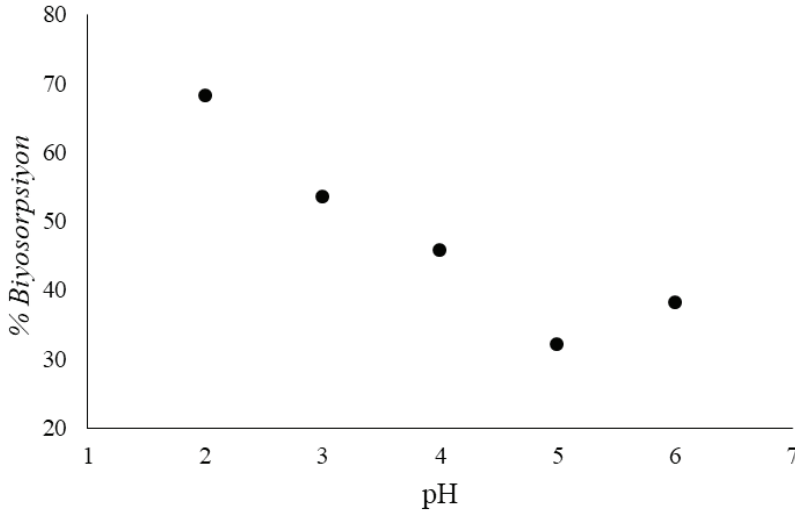


Şekil 2. *B. edulis* biyokütlesinin biyosorpsiyondan (a) önce ve (b) sonra SEM görüntüleri.

Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyosorpsiyona pH'ın etkisi

Ağır metallerin biyosorpsiyonunda ortamın pH'ı oldukça önemlidir. Ortam pH'ının değişmesiyle bağlanmanın gerçekleşeceği fonksiyonel grupların iyonizasyonu da değişmektedir. Düşük pH'larda hücre yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (özellikle amino grupları) protonlanmış halde bulunur. Cr(VI) iyonu sulu çözeltilerde kromat, dikromat, asit kromat ve kromun diğer oksianyonları formunda bulunmaktadır. pH'ın artmasıyla Cr(VI) iyonu asit kromat formundan kromat ve dikromat formuna dönmektedir. Elde edilen sonuçlara göre optimum pH 2.0 olarak belirlenmiştir (Şekil 3). Bu da pozitif yüklü hücre yüzeyi ile anyonik haldeki Cr(VI) iyonları arasında bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.

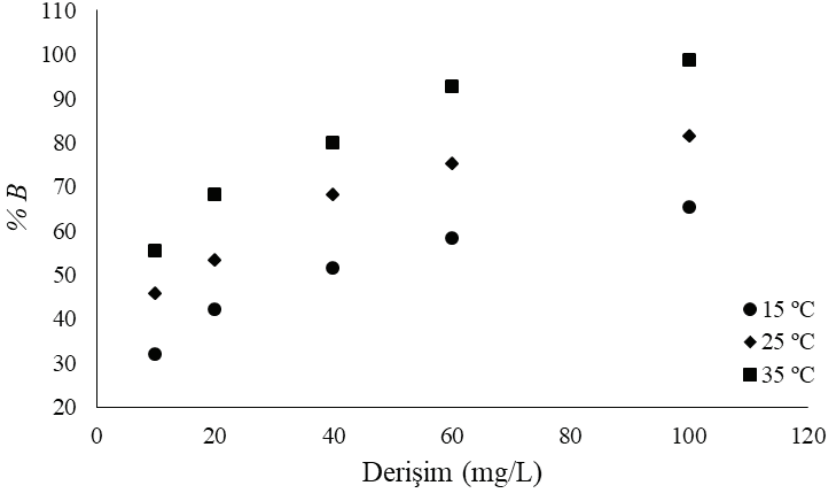


Şekil 3. pH'ın % Biyosorpsiyon üzerine etkisi (40 mg/L Cr(VI) çözeltisi, 25 °C, 120 dakika, 0.02 g biyosorbent)

Biyosorpsiyona sıcaklık ve çözelti derişiminin etkisi

Biyosorpsiyona derişimin ve sıcaklığın etkisini belirlemek için 10-100 mg/L aralığında Cr(VI) çözeltileri 15, 25 ve 35 °C'lerde 120 dakika boyunca inkübe edilmiştir (pH 2.0, 125 rpm). Elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık ve Cr(VI) derişimi arttıkça biyosorpsiyon değeri de artmaktadır. 15 °C'de biyosorpsiyon değeri 10 mg/L Cr(VI) çözeltisi için % 31.85 iken 100 mg/L Cr(VI) çözeltisi için % 65.19'dur. Elde edilen sonuçlara göre, 10 mg/L için % biyosorpsiyon değeri 25 °C ve 35 °C için sırasıyla % 45.16 ve % 55.38'dir. 100 mg/L Cr(VI) çözeltisi için % biyosorpsiyon değeri 25 °C'de % 81,39 iken, 35 °C'de bu değer % 98,68'e çıkmıştır. Bu

sonuçlara göre, derişimin artmasıyla biyosorbentin biyosorpsiyon yüzdesi de artmaktadır. Aynı zamanda biyosorpsiyon işleminin gerçekleştiği ortam sıcaklığının artmasıyla da yine biyosorpsiyon yüzdesi artış göstermektedir.



Şekil 4. *Cr(VI)* derişiminin ve sıcaklığın % Biyosorpsiyon üzerine etkisi (pH 2.0, 120 dakika, 0.02 g biyosorbent)

Farklı biyosorbentler kullanılarak gerçekleştirilen *Cr(VI)* biyosorpsiyonu için elde edilen değerler Tablo 1’de verilmiştir.

Biyosorbent	pH	Süre	% Biyosorpsiyon	Kaynakça
<i>Agaricus bisporus</i>	1	45 dakika	92.4	(Ertugay ve Bayhan, 2008)
<i>Trichoderma sp.</i>	5	120 dakika	96.5	(Smily ve Sumithra, 2017)
<i>Pseudomonas alcaliphila</i>	7	48 saat	96.6	(El-Naggar ve ark., 2020)
<i>Araucaria cunninghamii</i> Linn	2	60 dakika	99.7	(Dilshad ve ark., 2020)
<i>Boletus edolis</i>	2	120 dakika	98.7	Mevcut çalışma

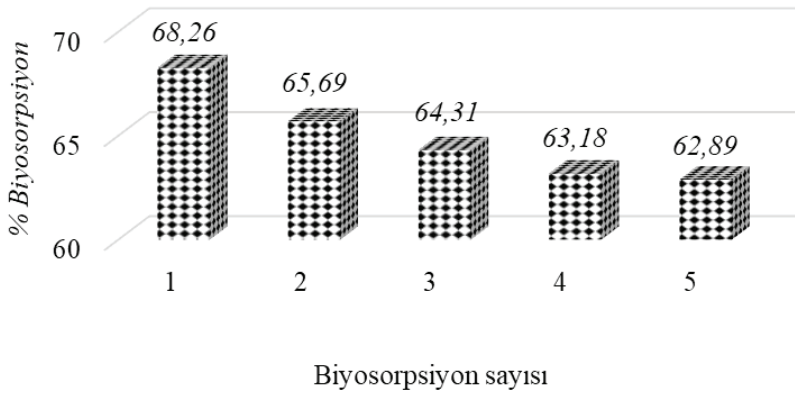
Desorpsiyon ve tekrar kullanım

Biyosorbentin tekrar kullanımının araştırılması için 5 tekrarlı biyosorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon ajanı olarak 0.1 N HNO_3 ve 0.1 N HCl kullanılmıştır. % *Desorpsiyon* Eşitlik 2’de verilmiştir:

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{c_d}{c_b} \times 100 \quad (2)$$

Eşitlikteki C_d desorpsiyon ortamındaki Cr(VI) iyon miktarı (mg/L), C_b ise biyosorbent tarafından biyosorbe edilen Cr(VI) iyon miktarıdır (mg/L).

Elde edilen verilere göre desorpsiyon verimi 0.1 N HNO₃ için % 97.16 olarak bulunurken 0.1 N HCl için % 41.78'dir. 5 tekrarlı biyosorpsiyon-desorpsiyon sonrası biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitesinin yalnızca % 7.8 oranında azaldığı gözlenmiştir (Şekil 5). Elde edilen sonuçlara göre *B. edulis* biyokütlesinin Cr(VI) biyosorpsiyonu için uygun ve en az 5 kere kullanılabilen bir biyosorbent olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5. Biyosorpsiyon-desorpsiyon döngüsü (pH 2.0, 40 mg/L Cr(VI) çözeltisi, 25 °C, 120 dakika, 0.02 g biyosorbent)

SONUÇ

Bu çalışmada yenilebilen bir mantar türü olan ve halk arasında porçini mantarı olarak bilinen *B. edulis* mantarından elde edilen biyokütlenin sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonunun biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Kırklareli'nden toplanan *B. edulis*, yıkanıp kurutulduktan sonra homojenizatör yardımıyla parçalanmış ve karakterize edilmiştir. Çalışma koşullarının optimize edilmesi için farklı pH, derişim ve sıcaklıklarda biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre, pH 2.0'de en yüksek biyosorpsiyon değeri elde edilmiştir. Sıcaklık 15 °C'den 35 °C 'ye artmasıyla, biyosorpsiyon değeri de % 65.19'dan % 98.68'e çıkmaktadır. Sonuç olarak, *B. edulis* biyokütlesinin sulu çözeltilerden Cr(VI) biyosorpsiyonu için uygun bir biyosorbent olarak kullanılabileceği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Akar, T., Kaynak, Z., Ulusoy, S., Yuvaci, D., Ozsari, G., Akar, S.T. (2009). Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3):1134-1141.
- Bai, R. T. & Abraham, E. (2001). Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*, 79:73–81.
- Bhanoori, M. & Venkateswerlu, G. (2000). In vivo chitin-cadmium complexation in cell wall of *Neurospora crassa*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1523(1):21-28.
- Dilshad, A., Anwer, H., Shah, F., Siddiqui, A., Muhammad, H., Ali, N., Hanif, M., Mahmood, T. (2020). Biosorptive removal of Cr(VI) from aqueous solution by *Aracaria Cunninghamii* Linn: A multivariate study. *Analytical Letters*, <https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1799225>.
- do Nascimento, J. M., de Oliveira, J. D., Rizzo, A. C. L., Leite, S. G. F. (2019). Biosorption Cu (II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Reports*, 21:e00315.
- El-Ahmady El-Naggar, N., El-khateeb, A. Y., Ghoniem, A. A., El-Hersh, M. S., Saber, W. A. (2020). Innovative low-cost biosorption process of Cr⁶⁺ by *Pseudomonas alcaliphila* NEWG-2. *Scientific Reports*, 10:14043.
- Ertugay, N. & Bayhan, Y. K. (2008). Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*. *Journal of Hazardous Materials*, 154:432–439.
- Ertugay, N. & Bayhan, Y. K. (2010). The removal of copper (II) ion by using mushroom biomass (*Agaricus bisporus*) and kinetic modelling. *Desalination*, 255:137-142.
- Fernandez, P. M., Vinarta, S. C., Bernal, A. R., Cruz, E. L., Figueroa, L. I. C. (2018). Bioremediation strategies for chromium removal: current research, scale-up approach and future perspectives. *Chemosphere*, 208:139-148.
- Fu, F. & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92:407–418.
- Göçenoğlu Sarıkaya, A. 2019(a). Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(VI) in aqueous solutions by *Agaricus campestris*. *Environmental Technology*, <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1620867>
- Göçenoğlu Sarıkaya, A. 2019(b). Sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın biyosorpsiyonunda *Pleurotus ostreatus*'un biyokütle olarak kullanılmasının araştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 17:1173-1183.
- Gül, Ü. D., İrdem, E., Yavuz Ş. A., İlhan, S. (2020). Determination of dye biosorption capacity of lichens and reusability of wastes as antimicrobial

agents. *The Journal of the Textile Institute*, <https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1797263>

- Joo, J. H., Hassan, S. H. A., Oh, S. E. (2010). Comparative study of biosorption of Zn^{2+} by *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64(8):734-741.
- Kocaoba, S. & Arisoy, M. (2011). The use of a white rot fungi (*Pleurotus ostreatus*) immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination. *Bioresource Technology*, 102:8035-8039.
- Kang, S-Y., Lee, J-U., Kim, K-W. (2007). Biosorption of Cr(III) and Cr(VI) onto the cell surface of *Pseudomonas aeruginosa*. *Biochemical Engineering Journal*, 36(1):54-58.
- Mondal, N. K., Samanta, A., Dutta, S., Chattoraj, S. (2017). Optimization of Cr(VI) biosorption onto *Aspergillus niger* using 3-level Box-Behnken design: equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 15:151–160.
- Samuel, M. S., Subramaniyan, V., Bhattacharya, J., Chidambaram, R., Qureshi, T., Singh, N. D. P. (2018). Ultrasonic-assisted synthesis of graphene oxide – fungal hyphae: an efficient and reclaimable adsorbent for chromium(VI) removal from aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 48:412–417.
- Smily, J. R. M. B. & Sumithra, P. A. (2017). Optimization of chromium biosorption by fungal adsorbent, *Trichoderma sp.* BSCR02 and its desorption studies. *HAYATI Journal of Bioscience*, 24:65–71.
- Sugashini, S. & Begum, K. M. M. S. (2013). Optimization using central composite design (CCD) for the biosorption of Cr(VI) ions by cross linked chitosan carbonized rice husk (CCACR). *Clean Technologies and Environmental Policy*, 15:293–302.
- Yao, F., Jia, M., Yang, Q., Luo, K., Chen, F., Zhong, Y., He, L., Pi, Z., Hou, K., Wang, D., Li, X. (2020). Electrochemical Cr(VI) removal from aqueous media using titanium as anode: Simultaneous indirect electrochemical reduction of Cr(VI) and in-situ precipitation of Cr(III). *Chemosphere*, 260:127537.
- Zhou, J., Wang, Y., Wang, J., Qiao, W., Long, D., Ling, L. 2016. Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 462:200-207.

Bölüm 6

BRYOFİTLERİN ANTİOKSİDAN İÇERİKLERİ



Sevinç AYDIN¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi Munzur Üniversitesi / Çemizgezek Meslek Yüksek Okulu/Tunceli



Bitkisel İçeriklere Giden Tarihi Süreç

Geçmişten günümüze kadar hastalıkların tedavisi için tarih sürecini incelediğimizde, özellikle de hayvanların davranışlarının gözlenmesi ilaçların üretiminde önem taşımaktadır. Hayvanların çevresindeki bitkileri kullanarak kendilerini tedavi etmeleri insanlara ilham olmuştur. Bu gözlemlerin de etkisiyle bitkilerin tedavi edici özellikleri araştırılmış ve bitki içeriklerinin bazı fizyolojik etkilere sahip olduğu gözlenmiştir. Bu etkilere mikrobiyal, viral, analjezik, depresan, inflamatuvar, apoptotik, akıl hastalıkları, diyabet gibi hastalıklara karşı koruyucu ve tedavi edici özellikler örnek verilebilir. Ve bu etkilerin temelinde bitkilerin antioksidan içerikleri olduğu bilinmektedir (Aydın, 2008).

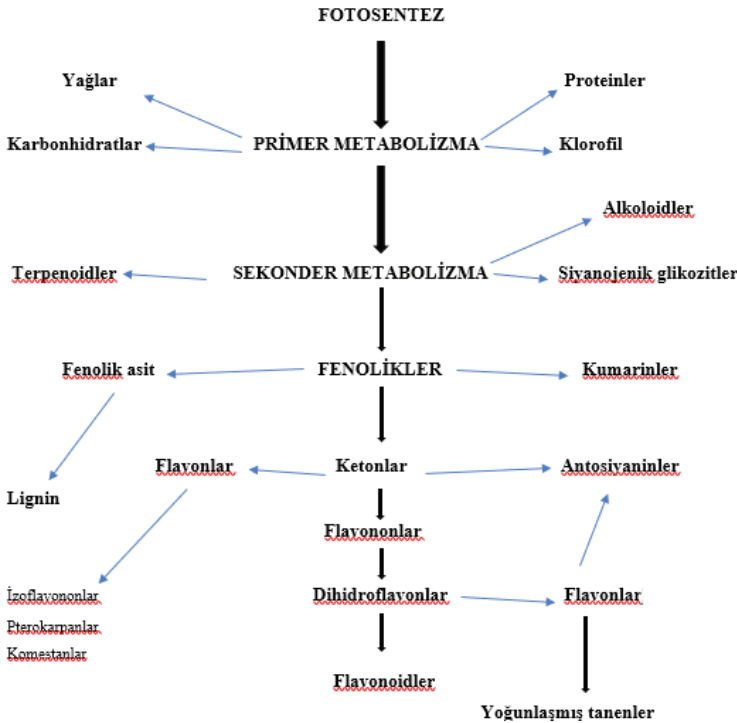
Günümüzde sentetik ilaçların yan etkilerinin çoğalması ile bitkisel ürünlere talep artmıştır. Bu talebin yanı sıra bitkilere yönelmenin temelinde hastalıkların önlenmesi, etkilerinin azaltılması ve yaşlanmanın geciktirilmesi yatmaktadır. Böylelikle yıllardır bitkilerin antioksidan etkileri araştırılmış ve antioksidan eki gösteren maddeler izole edilmeye çalışılmıştır. Ve her geçen gün bu çalışmaya farklı bitki grupları eklenmiş, antioksidan etkinin incelendiği çalışmalar çoğalmıştır.

Genel olarak bitki fitokimyasalları temel metabolik süreçlerdeki rollerine, yani birincil (primer) ve ikincil (sekonder) metabolitlere dayalı olarak iki kategoriye ayrılır. Primer bitki metabolitleri, temel yaşam fonksiyonlarında yer alır ve bu nedenle tüm canlı hücrelerde aşağı yukarı

benzerdirler. Diğer taraftan sekonder metabolitler, shikimik asit yolu olarak primer yolların ürünleridir (Hussein ve El-Anssary, 2018).

Tıbbi bitkilerden elde edilen sekonder metabolitler antioksidanlar olarak işlev görür, ancak bunların belirli etki mekanizmaları değişkendir ve hem yapıya hem de ortama bağlıdır (Halliwell, 2008). İkincil bitki metabolitleri, bitki hücresi tarafından birincil metabolik yollardan türetilen metabolik yollardan üretilen çok sayıda kimyasal bileşiktir (Şekil 1). İkincil bitki metabolitlerinin başlıcaları şunlardır: fenolikler, alkaloidler, saponinler, terpenler, karbohidratlar ve lipitlerdir.

Çeşitli bryofit türleri Çin’de geleneksel tıpta yanıklara, çürüklere, dış yaralara, yılan ısırıklarına, akciğer tüberkülozuna, nevraljiye, kırıklara, kasılmalara, üropatiye, pnömونيye, nörotansiyona karşı ilaç olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Garnier vd., 1969; Suire, 1975; Ding, 1982; Wu, 1982; Ando ve Matsuo, 1984; Asakawa, 1999). Bryofitler geleneksel tıpta kullanılmakla birlikte sekonder metabolit analizi bakımından vasküler bitkilere oranla fazla araştırılmamıştır. Bu nedenle bryofitlerin ticari ve tıbbi kullanımları hakkında yapılacak bilimsel analizlerin çoğalması bilime katkı sağlayacaktır.



Şekil 1. Bitkilerde sekonder metabolitlerin ana sentez yolları (Oskay ve Oskay, 2009)

Bryofitlerin Sınıflandırılması

Bryofitler yapılan son moleküler bazlı çalışmalara kadar, morfolojik özelliklerine göre Bryophyta bölümü altında üç sınıfta incelenmekteydi. Ancak, morfolojik özelliklerin yanı sıra rRNA dizileri ve değişkenliği az olan kloroplast genleri üzerine yapılan çalışmalardan sonra, bu üç sınıfın Bryobiotina alt alemi altında ve 3 bölümde ele alınmasının gereğini ortaya koymuştur. Bu bölümler; Marchantiophyta (ciğerotları, yaklaşık 5.000 tür) (şekil 2), Anthocerotophyta (boynuzsu ciğerotları, yaklaşık 150 tür) (şekil 3) ve Bryophyta'dan (karayosunları, yaklaşık 13.000 tür) (şekil 4) oluşmaktadır (Goffinet ve Shaw, 2009, Hazer ve ark., 2017).



şekil 2. *Marchantia polymorpha* L. (Marchantiophyta rneği)



şekil 3. *Anthoceros punctatus* L. (Anthocerotophyta rneği)



Şekil 4. *Grimmia pulvinata* (Hedw.) Sm. (Bryophyta Örneği) (Hazer ve ark., 2017)

Bryofitlerin Antioksidan Bileşikleri

Karayosunları toplumlar tarafından çeşitli amaçlar için kullanılmıştır. Bu onların içerdiği kimyasal içeriklerle ilişkilidir. Bryofitler birçok ikincil metabolit içerir. İçerdikleri çok çeşitli maddelerden dolayı çeşitli fizyolojik aktivitelere sahiptirler. Karayosunlarına antioksidan aktivite sağlayan ikincil metabolitlerin; aromatik bileşikler, terpenoidler ve yağ asitleri gibi bileşikler olduğu ve bunların karayosunlarının türlerine göre değişiklik ve çeşitlilik gösterdiği bildirilmiştir. (Serin, 2007) Bu çeşitliliğin nedenleri ise habitat, mevsimsel değişiklikler, su seviyesi ve neme maruz kalma ve çevreden alınan malzemelerdir (Heinrichs ark., 2000). Ayrıca karayosunları biyomediatör özelliklerinden ötürü çevrelerinde bulunan maddeleri yapılarına katabilmektedir. Bu durum organizmada bulunan elementlerde ve bu elementlerin miktarlarında değişikliği neden olabilmektedir.

Aromatik Bileşikler:

Bryofitlerde bulunan aromatik bileşikler benzoik ve sinnamik asit türevleri, fenoleterler, alkilfenoller, fenilglikozitler, bisbibenziller, bisbibenzildimerleri, stilbenler, fenantrenler, naftalenler, asetofenonlar, lignanlar, flavonoidler, kumarinler, isokumarinler, komestanlar ve benzonaftoksantenonlar sayılabilir (Heinrichs ark., 2000).

Briyofitlerde sekonder metabolit çalışmalarına bakıldığında, ilk olarak araştırmacı Paul (1908) *Sphagnum* türünde antosiyanin pigmentlerinin varlığını göstermiştir. Daha sonraları ender bulunan üç flavonoid türü olan 3-deoksiantosiyanin, luteolinidin 5-O-glikozid, 5-O-diglikozid'in *Bryum cryophilum* Mårtensson türünde izole edildiği belirtilmiştir (Bendz ve ark., 1962). Başka bir çalışmada Markham (1969) adlı araştırmacı tarafından

çiğerotunda (*Hymenophyton flabellatum* (Labill.) Dumort) apigenin di-C-glikoziti izole ederek flavonoidlerin varlığını ilk kez ortaya konulmuştur.

Birçok çalışmayla ile de karayosunu ekstraktlarının içindeki fenolik içerik miktarının, antioksidan aktivitenin göstergesi olan radikal süpürücü etkiyi olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. Başka bir deyişle, bitkisel özler içindeki fenolik bileşiklerin seviyesi ile antioksidan etki arasında güçlü bir ilişki vardır (Aydn, 2020; Dey ve De, 2012; Sadamori, 2009).

Briyofitlerin fenolik bileşiklerinin analizi yapıldığında sonuçların bölüm düzeyinde birbirinden oldukça farklı olduğu, sadece yapraklı ve talluslu çiğerotları grubunun fenolik bileşikler bakımından benzer olduğu görülmektedir (Hazer ark., 2017)

Bu çalışmalardan günümüze gelinceye kadar briyofitlerden birkaç yüzden fazla yeni bileşik izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Asakawa, 1982; Asakawa, 1990a; Asakawa, 1990b; Asakawa, 1993; Asakawa, 1995; Asakawa, 1999).

Terpenoidler:

Bitkilerde, terpenoidler 5 C'lu yapı taşları diye bilinen izoprenil (C_5H_8) gruplarından türerler; (C_5H_8)'in formülüne uyan izoprenil moleküllerinin birleşmesiyle; $C_{10}H_{16}$ ($CH_2=CH-C.CH_3=CH_2$) formülüne uyarlar; bu izopren molekülü hemi-terpen diye bilinir. Terpenler bitkilerdeki uçucu yağların (kokulu maddeler, aromatik maddeler, esanslar) önemli bir kısmını oluşturur; son derece güçlü kokulu maddelerdir (1).

Briyofitlerdeki terpenoidlerin, özellikle çiğەر otlarındaki çeşitliliği son derece zengindir. Bu bitki grubundan 1600'den fazla terpenoid rapor edilmiştir. Hem briyofitlerde hem de tohumlu bitkilerde birçok terpenoid gözlenirken, bazıları briyofitlere özgüdür. Mevcut literatür, briyofitler tarafından üretilen terpenoidlerin, özellikle biyotik ve abiyotik streslere karşı savunma olarak çeşitli biyolojik ve ekolojik süreçlerde önemli işlevlere sahip olduğunu göstermektedir (Chen ve ark., 2018).

Ciğەر otlarında bulunan en çeşitli ve en büyük terpenoid grubu seskiterpenoidlerdir. Şimdiye kadar Marchantiophyta'da 900 bileşik izole edilmiş veya tespit edilmiştir. Bunlar eudesmane ve aromadendran iskeletlerinin en yaygın olduğu 60'tan fazla farklı iskelet grubuna aittir. Ayrıca Cuparane, pinguicane ve barbatane gibi diğerleri de oldukça yaygındır (Ludwiczuk ve Asakawa, 2020).

Ciğerotu türlerinde merkezi sinir sistemi aktivitesi sergileyen bazı terpenoidler ve aromatik bileşikler mevcuttur. Bunların arasında *Mastigophora diclados* 'den dimerik herbertan tipi seskiterpenoidler ve *Plagiochila fruticosa* 'den nörotrofik özellikler sergileyen

sekoaromadendranlar olan mastigoforenlerden bahsedilebilir. Ayrıca makrosiklik bisbibenziller grubuna ait olan Marchantin A, kas gevşetici aktivite gösterirken, *Marsupella alpina* ent-longipinan tipi seskiterpenoidler asetilkolinesteraz inhibitör aktivitesi gösterdiği rapor edilmiştir (Ludwiczuk ve Asakawa. 2020).

Yağ asitleri:

Bitkilerdeki yağ asitleri düz zincir türevli olup doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak 2 sınıfta gruplandırılır. Bitkilerde bulunan en önemli doymuş yağ asitleri; Laurik asit (C12:0), Miristik asit (C14:0), Palmitik asit (C16:0), Stearik asit (C18:0), Arasidik asit (C20:0) ve Behenik asit (C22:0)'dir. Özellikle palmitik ve stearik asit en yaygın bulunan doymuş yağ asitleridir (Kümeli, 2006).

Doymamış yağ asitleri ise, karbon zinciri üzerinde bir veya daha fazla kovalent çift bağ içeren yağ asitleridir. Yapılarındaki çift bağlar nedeniyle, doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerine göre daha reaktiftir. Bu özellik yağ asidi zincirindeki çift bağ sayısına göre artış göstermektedir (Nas ve ark., 2001). Doymamış yağlar vücudun gereksinim duyduğu zorunlu yağ asitlerindendir. (Karaca ve Aytaç, 2007).

Briyofitlerde bol miktarda bulunan yağ asitleri, organizmaların çoğunda yaygındır. Bununla birlikte, birçok briyofit, yüksek miktarlarda tipik olarak asetilen (Anderson ve ark., 1974; Jamieson, 1975; Jamieson ve Reid, 1976a; Kohn, 1987a; Kohn, 1987b; Dembitsky ve ark., 1993b; Dembitsky ve ark., 1993c; Dembitsky ve Rezanka, 1994;) araşidonik ve eikosapentaenik aside sahiptir. Bu tür bileşikler bitkilerin geri kalanında bulunmaz (Gellerman ve ark., 1972; Hartmann ve ark., 1986; Hansen ve Rossi, 1991; Beike ve ark., 2014; Shanab ve ark., 2018; Lu ve ark., 2019).

Bazı araştırmacılar briyofitlerin sınıflandırılmasında yağ asitlerinin dağılımını bir kriter olarak kullanmışlardır. Bu araştırmacılar, yağ asidi kompozisyonu açısından briyofitler ve ciğer otu familyalarında farklılıklar olduğunu ve bu farklılıkların alt ve süper gruplar arasında arttığını bildirmişlerdir. Bu gözlemler sonucunda asetilenik asit ve belirli çoklu doymamış asitler gibi çeşitli yağ asitlerinin varlığını veya yokluğunu bir gösterge olarak değerlendirdiler. (Anderson ve ark., 1974; Karunen, 1982; Sewon, 1992). Yapılan bir çalışmada, 25 briyofit için 20: 4 ve 20: 5 yağ asitleri analizleri yapılmıştır. Rhytheciaceae ve Hypnaceae familyalarından 6 türün bu çoklu doymamış asitlerin en yüksek seviyelerine (%23-47) sahip olduğunu bildirdiler. (Hansen ve Rossi, 1991).

Günümüze kadar kadar Bryophyta türleri üzerinde yapılan çalışmalarda hem C16 hem de C18 çoklu doymamış asitler (anjiosperm

tipleri) ve C20 çoklu doymamış yağ asitleri (briyofitler tipi) asitleri miktarlarında önemli farklılıklar gözlenmiştir. Bryophyta'da yüksek düzeyde bulunan 16: 3 (n-3) ve 18: 3 (n-3) yağ asitlerinin anjiyospermilerin bileşimine benzerliği, bu benzerliğin yüksek düzeyde bir evrimin göstergesi olduğunu düşündürmüştür. (Karunen, 1982; Dembitsky, 1993). Aydın ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, *Dicranum scoparium* and *Porella platyphylla* türlerinin yağ asitlerinin analizi sonucunda, *Dicranum* türünde 18: 3 n3 yağ asidinin ve *Porella* türünde ise diğer yağ asitlerinde anlamlı düzeyde artışlar olduğunu tespit etmişlerdir. *Dicranum* türlerinde yüksek evrim düzeyinin göstergesi olarak kabul edilen 18: 3 (n-3) yağ asidinin yüksek olmasını bu türlerde DPPH etkisinin yüksek olması ile ilişkilendirmişlerdir. Bütün bu sonuçlar doymamış yağ asitlerinin fosfolipit yapısına katıldığı ve faydalarının olduğuyla ilişkilendirilebilir.

Briyofitler, suda yaşayan canlılardan göç eden ilk bitkilerdir. Toprağın çevresinde, özellikle savunma ve büyüme için moleküler mekanizmaları düzenlemeye yardımcı olan diğer karasal bitkilerin karmaşık yapısından yoksundurlar. Bu nedenle, ciğer otları, hayatta kalmaya yardımcı olmak ve kendilerini çevresel faktörlere karşı korumak için bu ikincil metabolitlerin biyokimyasal aktivitelerini kullanmıştır.

Günümüze kadar yapılan tüm çalışmalar ile Briyofitlerin terpenoidler, flavonoidler, doymamış yağ asitleri, aromatikler dahil olmak üzere çok sayıda potansiyel olarak yararlı bileşik içerdiği rapor edilmiştir. Ancak bu bileşiklerin ve fenolik maddelerin tıbbi etkilerini belirlemek veya bileşikleriyle ilişkilendirmek için hala çok çalışmaya ihtiyaç vardır. Ve yapılacak bu çalışmalar ışığında gerek gıda gerekse sağlık sektöründe daha faydalı şekilde kullanılması söz konusu olacaktır.

KAYNAKLAR

- Anderson W.H., Hawkins J.M., Gellerman, J.L., Schlenk, H. (1974). Fatty acid composition as criterion in taxonomy of mosses. *The Journal of the Hattori Botanical Laboratory*, 38, 99-103.
- Ando, H., Matsuo, A. (1984). Applied Bryology In: Schultze-Motel, W., Cramer, J. (Ed.) *Advances in Bryology*. Vaduz, West Germany, 133–224.
- Asakawa, Y. (1982). *Chemical Constituents of the Hepaticae*, Springer.
- Asakawa, Y. (1990a). Biologically Active Substances From Bryophytes, In: Chopra, R.N., Bhatla, S.C. (Ed.) *Bryophyte Development: Physiology and Biochemistry*. CRC Press, 259-287.
- Asakawa, Y. (1990b). Terpenoids and Aromatic Compounds with Pharmacological Activity from Bryophytes, In: Zinsmeister, D.H., Mues, R. (Ed.) *Bryophytes: Their Chemistry and Chemical Taxonomy*. Oxford University Press, 369-410.
- Asakawa, Y. (1993). Biologically Active Terpenoids and Aromatic Compounds from Liverworts and Edible Mushroom *Cryptopus Volvatus*, In: Colegate, S.M., Molyneux, R.J. (Ed.) *Bioactive Naturel Products: Detection, Isolation, and Structural Determination*, CRC Press, 319-347.
- Asakawa, Y. (1995). Chemical Constituents of the Bryophytes, In: Herz, W., Kirby, W.B., Moore, R.E., Steglich, W., Tamm, C. (Ed.) *Progress in the Chemistry of Organic Natural Product*. Springer, 1-618.
- Asakawa, Y. (1999). Phytochemistry of Bryophytes: Biologically Active Terpenoids and Aromatic Compounds from Liverworts, In: Romeo, J. (Ed.) *Phytochemicals in Human Health Protection, Nutrition, and Plant Defense*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 319–342.
- Aydın, E. (2008). Bazı *Salvia* Genusu Üyelerinin *Acanthamoeba Castellani* Tedavisindeki Kullanım Potansiyelleri ve Sitotoksik Aktivitelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Beike, A.K., Jaeger, C., Zink, F., Decker, E.L., Reski, R. (2014). High contents of very long-chain polyunsaturated fatty acids in different moss species. *Plant Cell Reports*, 33, 245-254.
- Bendz, G., Martensson, O., Terenius, L. (1962). Moss Pigments. I. The Anthocyanins of *Bryum cryophilum* O. Mårt. *Acta Chem. Scand*, 16, 1183.
- Chen, F., Ludwiczuk, A., Wei, G., Chen, X. (2018). Barbara Crandall-Stotler & John L. Bowman. Terpenoid Secondary Metabolites in Bryophytes: Chemical Diversity, Biosynthesis and Biological Functions. *Critical Reviews in Plant Science*, 37, 210-231.

- Dembitsky, V.M. (1993). Lipids of bryophytes. *Progress in Lipid Research*, 32, 281-356.
- Dembitsky, V.M., Rezanka, T., Bychek, I.A., Afonina, O.M. (1993b). Acetylenic acids and lipid compositions of some mosses from Russia. *Phytochemistry*, 33, 1021-1027.
- Dembitsky, V.M., Rezanka, T., Bychek, I.A., Afonina, O.M. (1993c). Polar lipid and fatty acid compositions of some bryophytes. *Phytochemistry*, 33, 1009-1014.
- Dembitsky, V.M., Rezanka, T. (1994). Acetylenic acids of the Dicranaceae. *Phytochemistry*, 36: 685-689.
- Dey, A., De, N.J. (2012). Antioxidative potential of Bryophytes: Stress tolerance and Commercial Perspectives: A Review. *Pharmacologia*, 3, 151-159.
- Ding, H. (1982). Zhong guo Yao Yun Bao zi Zhi Wu, Kexue Jishu Chubanshe, Shanghai.
- Garnier, G., Bezaniger-Beauquesne L., Debraux, G. (1969). Ressources medicinales de la flore francaise, *Revue Bryologique et Lichenologique*, 41, 105-256.
- Gellerman, J.L., Anderson, W.H., Schlenk H. (1972). Highly unsaturated lipids of *Mnium*, *Polytrichum*, *Marchantia* and *Matteuccia*. *Bryologist*, 75, 550-557.
- Goffinet, B., Shaw, A.J. (2009). Bryophyte Biology. Second Edition, Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK, 565.
- Halliwell, B. (2008). Are polyphenols antioxidants or pro-oxidants? What do we learn from cell culture and in vivo studies? *Arch. Biochem. Biophys*, 476, 107-112.
- Hartmann, E., Beutelmann, P., Vandekerckhove, O., Euler, R., Kohn, G. (1986). Moss cell cultures as sources of arachidonic and eicosapentaenoic acids. *FEBS Letters*, 198, 51-58.
- Hansen, C.E., Rossi, P. (1991). Effects of culture conditions on accumulation of arachidonic and eicosapentaenoic acids in cultured cells of *Rhytidiadelphus squarrosus* and *Eurhynchium striatum*. *Phytochemistry*, 30, 1837-1841.
- Hazer, Y., Çölgeçen, H., Uyar, G. (2017). Phenolic Compounds in Bryophytes, *Karaelmas Fen ve Müh. Derg.*, 7(1):333-340.
- Heinrichs, J., Anton, H., Gradstein, S.R., Mues, R. (2000). Systematics of Plagiochila Sect. Glaucoscentes Carl (Hepaticae) from Topical America. *A Morphological and Chemotaxonomical Approach*, 220, 1-2.
- Hussein, R.A., El-Anssary, A.A. (2018). Plants Secondary Metabolites: The Key Drivers of the Pharmacological Actions of Medicinal Plants. Herbal Medicine, Chapter 2.

- Jamieson G.R. 1975. Identification of octadeca-9,12-dien-6-ynoic acid in the moss *Fontinalis antipyretica*. *Journal of Chromatographic Science*, 13, 491-494.
- Jamieson, G.R., Reid, E.H., (1976a). Gas-liquid chromatography characteristics of some long-chain acetylenic methyl esters. *Journal of Chromatography*, 128, 193-195.
- Karaca, E., Aytaç, S. (2007). Yağ bitkilerinde yağ asitleri kompozisyonu üzerine etki eden faktörler. *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, 22(1), 123-131
- Karunen, P. (1982). Possible evolutionary significance of galacto-lipid fatty acid in bryophyta. The *Journal of the Hattori Botanical Laboratory*, 53, 255-269.
- Kohn, G., Demmerle, S., Vandekerkhove, O., Hartmann, E., Beuteimann, P. (1987a). Distribution and chemotaxonomic significance of acetylenic fatty acids in mosses of the Dicranales. *Phytochemistry*, 26, 2271-2275.
- Kohn, G., Vierengel, A., Vandekerkhove, O., Hartmann, E. (1987b). 9-Octadecen-6-ynoic acid from *Riccia fluitans*. *Phytochemistry*, 26, 2101-2102.
- Lu, Y., Eiriksson, F.F., Thorsteinsdottir, M., Simonsen, H.T. (2019). Valuable fatty acids in bryophytes-production, biosynthesis, analysis and applications. *Plants (Basel)*, 19, 524.
- Ludwiczuk, A and Asakawa, Y. (2020). Terpenoids and Aromatic Compounds from Bryophytes and their Central Nervous System Activity. *Current Organic Chemistry*, 24(1), 113-128.
- Markham, K.R., Porter, L.J., Brehm, B.G. (1969). Flavonoid C-Glycosides in The Hepaticae. *Phytochem.*, 8(2), 193-197.
- Nas, S., Gökalp, Y.H., Ünsal, M. (2001). Bitkisel Yağ Teknolojisi. *Pamukkale Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Matbaası*, 322.
- Oskay, D., Oskay, M. (2009). Bitki Sekonder Metabolitlerinin Biyoteknolojik Önemi. *Ecological Life Sciences*, 4(2), 31-41.
- Paul, H. (1908). Mitt, K. Bayer. *Mookulturanstalt*, 2, 63-117.
- Sadamori, M. (2009). Studies on the new biologically active substances of Tahitian and Tokushima's Plagiochila genus. Master thesis, Tokushima Bunri University, Tokushima
- Serin, Ç. (2007). Zonguldak ve Çevresinde Bulunan İki Bitki Türünde Biyolojik Aktif Bileşiklerin Taranması, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Sewon, P. (1992). Fatty acyl composition of monogalactosyldiacyl glycerols in bryophyta. *Phytochemistry*, 31, 3461-3465.
- Shanab, S.M.M., Hafez, R.M., Fouad, A.S. (2018). A review on algae and plants as potential source of arachidonic acid. *Journal of Advanced Research*, 11, 3-13.

Suire, C. (1975). Chimie des bryophytes, *Revue Bryologique et Lichenologique*, 41, 105-256.

Wu, P.C. (1982). Some uses of mosses in China, *The Bryological Times*, 13, 5.

İnternet Kaynakları

1-<https://azkurs.org/tbbi-olarak-kullanlan-bitki-ksm-drog-kendi-ismi-ile-adlandrnr.html>, 14.12.2020.

Bölüm 7

KONVEKS VE YILDIZIL MEROMORF FONKSİYONLAR



Hasan BAYRAM¹

¹ Öğr. Gör. Dr. Hasan BAYRAM, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Matematik Bölümü

1. Temel Kavramlar

1.1 Tanım. D kompleks düzlemde bir küme olsun. $0 \leq t \leq 1$ ve $z_0 \in D$ sabit bir nokta olmak üzere her $z \in D$ için $(1-t)z_0 + tz \in D$ ise D bölgesine z_0 noktasına göre *yıldızıldır* denir. $z_0 = 0$ olması halinde D bölgesini yıldızıl bir bölgeye resmeden $f(z)$ fonksiyonuna *yıldızıl fonksiyon* denir. Bu fonksiyonların sınıfı S^* ile gösterilir (Alexander 1915).

1.2 Tanım. $0 \leq t \leq 1$ olmak üzere her $z_1, z_2 \in D$ için $tz_1 + (1-t)z_2 \in D$ ise D bölgesine *konvektir* denir. D yi konveks bir bölgeye resmeden $f(z)$ fonksiyonuna *konveks fonksiyon* denir. Konveks fonksiyonların sınıfı C ile gösterilir (Alexander 1915).

1.3 Teorem. $f, f(0) = f'(0) - 1 = 0$ eşitliklerini sağlayan analitik bir fonksiyon olsun. Bu taktirde $f \in C$ olması için gerek ve yeter şart $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left(1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \right) > 0$$

olmasıdır veya denk olarak;

$$f \in C \Leftrightarrow 1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \in P$$

dir (Goodman 1983).

1.4 Teorem. $f(0) = f'(0) - 1 = 0$ eşitliklerini sağlayan analitik bir f fonksiyonunun S^* sınıfına ait olması için gerek ve yeter şart $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left(\frac{zf'(z)}{f(z)} \right) > 0$$

olmasıdır veya denk olarak;

$$f \in S^* \Leftrightarrow \frac{zf'(z)}{f(z)} \in P$$

dir (Goodman 1983).

Konvekslik ve yıldızılılık arasındaki bağıntı aşağıdaki teorem ile verilmiştir.

1.5 Teorem. $f(0) = f'(0) - 1 = 0$ eşitliklerini sağlayan $\mathbb{D}$ de analitik bir f fonksiyonunun konveks olması için gerek ve yeter şart $g(z) = zf'(z)$ fonksiyonunun yıldızlı olmasıdır (Alexander 1915).

2.1 Konveks ve Yıldızlı Meromorf Fonksiyonlar

$0 < p < 1$ olmak üzere, $z = p$ noktasında basit kutba ve $|z| < p$ için

*Öğr. Gör. Dr. Hasan BAYRAM, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü

$$f(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} a_n z^n \quad (2.1)$$

biçiminde bir Taylor açılımına sahip $\mathbb{D} = \{z: |z| < 1\}$ daireesinde yalınkat, meromorf fonksiyonların sınıfını $S(p)$ ile gösterelim. $S(p)$ sınıfına ait f fonksiyonlarının (2.1) açılımından başka $0 < |z - p| < 1 - p$ eşitsizliğini sağlayan z 'ler için

$$f(z) = \sum_{n=-1}^{\infty} b_n (z - p)^n \quad (2.2)$$

biçiminde bir Laurent açılımını göz önüne alalım.

$\bar{\mathbb{C}} \setminus f(\mathbb{D})$ kümesini konveks yapan $f \in S(p)$ fonksiyonlarının oluşturduğu alt sınıfını $C(p)$ ile gösterelim. Ayrıca, $\rho < |z| < 1$ özelliğindeki bütün z noktaları ve $f \in S(p)$ fonksiyonları için

$$\operatorname{Re} \left[1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \right] < 0 \quad (2.3)$$

olacak biçimde $p < \rho < 1$ eşitsizliğini sağlayan ρ sayısı varsa, bu fonksiyonların sınıfına $K(p)$ diyelim. $K(p) \subset S(p)$ ve $K(p) \subset C(p)$ olduğu açıktır. Üstelik her $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left[1 + z \frac{f''(z)}{f'(z)} + \frac{2p}{z-p} - \frac{2pz}{1-pz} \right] < 0 \quad (2.4)$$

bağıntısını sağlayan $f \in S(p)$ fonksiyonlarının sınıfı $\Sigma(p)$ ile gösterilsin. Pfaltzgraff ve Pinchuk (1971), $\Sigma(p)$ sınıfındaki fonksiyonların $\mathbb{D}$ dairesini konveks bir bölgenin dışına resmettiğini gösterdi. Ayrıca, Royster (1970) tarafından $p < 2 - \sqrt{3}$ için $K(p) = \Sigma(p)$ ve $p \geq 2 - \sqrt{3}$ için ise $K(p)$ sınıfının $\Sigma(p)$ 'nin öz alt kümesi olduğu gösterildi. Pfaltzgraff ve Pinchuk (1971) da $0 < p < 1$ için $C(p) = \Sigma(p)$ eşitliğini elde etti. Şimdi bu eşitliğin Livingston (1994) tarafından verilen ispatına geçmeden önce aşağıdaki hazırlıkları yapalım.

Şimdi biz bunu $K(p)$ ve $\Sigma(p)$ sınıflarına genelleştireceğiz.

2.1.1 Teorem. $f \in K(p)$ ise bu durumda $|z| < 1, |\xi| < 1$ için

$$\operatorname{Re} \left[\frac{2zf'(z)}{f(z) - f(\xi)} - \frac{z + \xi}{z - \xi} + \frac{z + p}{z - p} - \frac{1 + pz}{1 - pz} \right] < 0 \quad (2.5)$$

dır (Miller 1980).

İspat. $f \in S(p)$ olmak üzere $z, \xi \in \mathbb{D}$ için $F(z, \xi)$ fonksiyonu

$$F(z, \xi) = \begin{cases} 1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} + \frac{z + p}{z - p} - \frac{1 + pz}{1 - pz} & ; z = \xi \\ \frac{2zf'(z)}{f(z) - f(\xi)} - \frac{z + \xi}{z - \xi} + \frac{z + p}{z - p} - \frac{1 + pz}{1 - pz} & ; z \neq \xi \end{cases} \quad (2.6)$$

biçiminde tanımlanırsa F fonksiyonu her $f \in S(p)$ için $\mathbb{D} \times \mathbb{D}$ de analitik olur. ($|z| < p$ olduğuna dikkat edilmelidir.) Şimdi $f \in K(p)$ alalım. $\rho(f)$ sayısını $\rho(f) < |z| < 1$ iken

$$\operatorname{Re} \left[1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \right] < 0$$

olacak şekilde seçelim. $0 \leq r < 1$ için $C(r) = \{f(z): |z| = r\} = f(|z| = r)$ olsun. Böylece $r > \rho(f)$ için $C(r)$ konveks eğridir. Bu demektir ki $\arg\{f(re^{it}) - f(re^{i\theta})\}$, $t \in (\theta, \theta + 2\pi)$ için t 'nin azalan bir fonksiyonudur. Dolayısıyla $z = re^{it} \neq \xi = re^{i\theta}$ için

$$\operatorname{Re} \left[\frac{zf'(z)}{f(z) - f(\xi)} \right] = \frac{\partial}{\partial t} \arg\{f(re^{it}) - f(re^{i\theta})\} < 0$$

dır. $|z| = |\xi|$ ve $z \neq \xi$ için ise

$$\operatorname{Re} \left[\frac{z + \xi}{z - \xi} \right] = \operatorname{Re} \left[\frac{(z + \xi)(\bar{z} - \bar{\xi})}{|z - \xi|^2} \right] = \operatorname{Re} \left[\frac{2i \operatorname{Im}(\bar{\xi}z)}{|z - \xi|^2} \right] = 0$$

dır. Böylece her $|z| = |\xi| > \rho(f)$ ve $z \neq \xi$ için

$$\operatorname{Re} \left[\frac{2zf'(z)}{f(z) - f(\xi)} - \frac{z + \xi}{z - \xi} \right] \leq 0$$

bulunur. $F(z, \xi)$ fonksiyonu her $z, \xi \in \mathbb{D}$ için analitik ve $|z| = 1$ için

$$\operatorname{Re} \left[\frac{z + p}{z - p} - \frac{1 + pz}{1 - pz} \right] = 0$$

olduğundan harmonik fonksiyonlar için maksimum prensibi gereği (2.5) eşitsizliği elde edilir.

2.1.2 Teorem. $f \in S(p)$ olsun. $f \in \Sigma(p)$ olması için gerek ve yeter şart $z, \xi \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left[\frac{2zf'(z)}{f(z) - f(\xi)} - \frac{z + \xi}{z - \xi} + \frac{z + p}{z - p} - \frac{1 + pz}{1 - pz} \right] < 0 \quad (2.7)$$

eşitsizliğinin sağlanmasıdır (Miller 1980).

İspat. $f \in S(p)$ ve $z, \xi \in \mathbb{D}$ için $F(z, \xi)$ fonksiyonu (2.6) bağıntısında tanımlanan fonksiyon gibi olsun. $\xi \rightarrow z$ için

$$F(z, z) = 1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} + \frac{z+p}{z-p} - \frac{1+pz}{1-pz}$$

olduğundan (2.7) bağıntısı $f \in \Sigma(p)$ olduğunu gösterir.

Öte yandan $f \in \Sigma(p)$ ise $f \in K(p)$ 2.1.1 Teoreminden (2.7) bağıntısının sağlandığı açıktır.

(2.7) bağıntısında $\xi = 0$ konumu yapılırsa aşağıdaki sonuç elde edilir.

2.1.3 Sonuç. $f \in \Sigma(p)$ ise

$$\operatorname{Re} \left[\frac{zf'(z)}{f(z)} + \frac{p}{z-p} - \frac{pz}{1-pz} \right] \leq \frac{1}{2} \quad (2.8)$$

dir (Miller 1980).

İspat. (2.7) eşitsizliğinde $\xi = 0$ konumu yapalım. $f \in \Sigma(p)$ ise 2.1.2 Teoreminden $|z| < 1$ için $P(0) = 1$ ve $\operatorname{Re} P(z) > 0$ iken $P \in \wp$ olmak üzere

$$\frac{2zf'(z)}{f(z) - f(\xi)} - \frac{z+\xi}{z-\xi} + \frac{z+p}{z-p} - \frac{1+pz}{1-pz} = -P(z)$$

dir. Böylece $\xi \neq 0$ için

$$P(z) = 1 + \left(\frac{1}{f(\xi)} - \frac{1}{\xi} + \frac{1}{p} + p \right) 2z + \dots$$

olduğu görülür.

Burada z nin katsayısına bağlı olarak aşağıdaki teorem elde edilir.

2.1.4 Teorem. $f \in \Sigma(p)$ ise

$$\left| \frac{1}{f(z)} - \frac{1}{z} + \frac{1}{p} + p \right| \leq 1 \quad (2.9)$$

dir (Miller 1980).

2.1.5 Teorem. $\Sigma(p)$ sınıfı için

$$\left\{ \frac{-p}{(1+p^2)} \right\} = \bigcap_{f \in \Sigma(p)} \{C/f(\Delta)\}$$

dır (Miller 1980).

İspat. $|\lambda| = 1$ olmak üzere

$$f_\lambda(z) = \frac{pz - p^2(1+\lambda)z^2/(1+p^2)}{p - (1+p^2)z + pz^2}$$

fonksiyonu $\mathbb{D}$ birim dairesini $w = -p/(1+p^2)$ boyunca uzanan doğru parçasının veya ışının dışı üzerine dönüştürür. Dolayısıyla her $f \in \Sigma(p)$ için $-p/(1+p^2)$, noktası $f(\mathbb{D})$ bölgesinin dışında olabilecek tek noktadır. Herhangi bir $z_0 \in \mathbb{D}$ sayısı için $f(z_0) = -p/(1+p^2)$ olduğunu kabul edelim. Bu taktirde (2.9) eşitsizliğinden $|-1/z| \leq 1$ elde edilir ki bu durum $|z| < 1$ olması ile çelişir. Dolayısıyla w değerini $\mathbb{D}$ dairesinde almaz.

$\Sigma(p)$ sınıfındaki fonksiyonlar $-p/(1+p^2)$ değerini almadığından ve $\mathbb{D}$ dairesini konveks bir kümenin tümleyenine resmettiğinden aşağıdaki teoremleri elde edebiliriz.

2.1.6 Teorem. $f \in \Sigma(p)$ ise $f \in \Sigma^*(p, -p/(1+p^2))$ dir (Miller 1980).

2.1.7 Teorem. $f \in K(p)$ ise $f \in S^*(p, -p/(1+p^2))$ dir (Miller 1980).

2.1.8 Teorem. f fonksiyonunun $\mathcal{C}(p)$ sınıfına ait olması için gerek ve yeter şart

$$\operatorname{Re} \left[1 + p^2 - 2pz + \frac{(z-p)(1-pz)f''(z)}{f'(z)} \right] < 0 \quad (2.10)$$

eşitsizliğinin sağlanmasıdır (Livingston 1994).

İspat. $f \in \mathcal{S}(p)$ için $h(z) = f((z+p)/(1+pz))$ olsun. Bu taktirde h fonksiyonu $z = 0$ noktasında basit kutba sahiptir ve $\bar{\mathbb{C}} \setminus h(\mathbb{D}) = \bar{\mathbb{C}} \setminus f(\mathbb{D})$ dır. Böylece $f \in \mathcal{C}(p)$ olması için gerek ve yeter şart h fonksiyonunun $z = 0$ noktasında basit kutba sahip konveks bir fonksiyon olmasıdır. Bu ise Pfaltzgraft ve Pinchuk (1971) dan gerek ve yeter şart olarak $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left[1 + \frac{zh''(z)}{h'(z)} \right] < 0$$

olmasıdır.

$$\operatorname{Re} \left[1 + \frac{zh''(z)}{h'(z)} \right] := \operatorname{Re} Q(z)$$

olarak tanımlanırsa, basit hesaplama ile

$$Q(z) = \frac{1-pz}{1+pz} + \frac{\frac{(1-p^2)z}{(1+pz)^2} f''\left(\frac{z+p}{1+pz}\right)}{f'\left(\frac{z+p}{1+pz}\right)}$$

elde edilir. Ancak, $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re} Q(z) < 0$ olması için gerek ve yeter şart $\operatorname{Re} Q((z-p)/(1-pz)) < 0$ olmasıdır. Bununla beraber

$$Q\left(\frac{z-p}{1-pz}\right) = \frac{1+p^2-2pz}{(1-p^2)} + \frac{(z-p)(1-pz)f''(z)}{(1-p^2)f'(z)}$$

olup, buradan (2.10) bağıntısının sağlandığı görülür.

2.1.9 Uyarı. 2.1.8 Teoreminde $f \in \mathcal{C}(p)$ için

$$P(z) = 2pz - 1 - p^2 - \frac{(z-p)(1-pz)f''(z)}{f'(z)}$$

biçiminde tanımlanırsa $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re} P(z) > 0$, $P(p) = 1 - p^2$ ve $P'(p) = 0$ dır.

2.1.10 Lemma. $P(z)$ fonksiyonu $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re} P(z) > 0$ ve $P(0) = 1$ şartlarını sağlasın. $0 < p < 1$ olmak üzere $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left[\frac{(z-p)(1-pz)P(z) + p}{z} - pz \right] > 0$$

dır (Livingston 1994).

2.1.11 Lemma. $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re} P(z) > 0$ ve $P(p) = 1 - p^2$ ise $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left[\frac{zP(z) - p + pz^2}{(z-p)(1-pz)} \right] > 0$$

dır (Livingston 1994).

2.1.12 Teorem. $0 < p < 1$ için $\mathcal{C}(p) = \Sigma(p)$ dir (Livingston 1994).

İspat. $f \in \Sigma(p)$ ve

$$P(z) = -1 - \frac{zf''(z)}{f'(z)} + \frac{1+pz}{1-pz} - \frac{z+p}{z-p}$$

olsun. Bu durumda, $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re} P(z) > 0$ ve $P(0) = 1$ dir. Basit bir hesaplama ile

$$\begin{aligned}
2pz - 1 - p^2 - \frac{(z-p)(1-pz)f''(z)}{f'(z)} \\
= \frac{(z-p)(1-pz)P(z) + p}{z} - pz
\end{aligned}$$

bulunur. Böylece 2.1.10 Lemması ve 2.1.8 Teoremi gereği $f \in C(p)$ olur.

Tersine, $f \in C(p)$ ve

$$P(z) = 2pz - 1 - p^2 - \frac{(z-p)(1-pz)f''(z)}{f'(z)}$$

olsun. 2.1.8 Teoreminden $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re} P(z) > 0$ ve $P(p) = 1 - p^2$ dir.

Basit hesaplama ile

$$-1 - \frac{zf''(z)}{f'(z)} - \frac{z+p}{z-p} + \frac{1+pz}{1-pz} = \frac{zP(z) - p + pz^2}{(z-p)(1-pz)}$$

bulunur. Böylece 2.1.11 Lemmasından $f \in \Sigma(p)$ olduğu görülür.

2.1.13 Teorem. $f \in C(p)$ fonksiyonunun $zf''(z) + 2f'(z) = \phi(z)f''(z)$

bağıntısını sağlaması için gerek ve yeter şart $p \in (0,1)$ olmak üzere

$$(i) |\phi(z)| \leq 1$$

$$(ii) \phi(p) = p, \phi'(p) = \phi''(p) = 0$$

(iii) ϕ fonksiyonunun $\mathbb{D} \setminus \{p\}$ de sabit noktası yoktur.

şartlarının sağlanmasıdır.

Burada sabit noktasının tek olması Schwarz Lemmasının bir sonucudur.

Böylece (i) ve (ii) den (iii) nin ispatı görülür. Öte yandan (i) ve (ii) nin sağlanması için gerek ve yeter şart

$$\phi(z) = \frac{p + \left(\frac{z-p}{1-zp}\right)^3 \psi(z)}{1 + \left(\frac{z-p}{1-zp}\right)^3 p\psi(z)}$$

olacak biçimde $z \in \mathbb{D}$ için $|\psi(z)| \leq 1$ özelliğinde ψ analitik fonksiyonu vardır.

2.2 Katsayı Bağlılıları

2.2.1 Teorem. $f \in S(p)$ fonksiyonu (2.1) tipinde bir açılıma sahip olsun. Bu durumda

$$|a_n| \leq \frac{1 + p^2 + \dots + p^{2n-2}}{p^{n-1}} \quad (2.13)$$

eşitsizliği geçerlidir. Eşitlik $f(z) = -pz/((z-p)(1-pz))$ fonksiyonu için sağlanır (Jenkins 1962).

2.2.2 Teorem. $f \in \Sigma(p)$ ise

$$\left| a_2 - \frac{1 + p^2 + p^4}{p(1 + p^2)} \right| \leq \frac{p}{1 + p^2} \quad (2.14)$$

ve

$$\frac{1 + p^4}{p(1 + p^2)} \leq |a_2| \leq \frac{1 + p^2}{p} \quad (2.15)$$

dir. (2.14) deki eşitlik $|\lambda| = 1$ için

$$f_\lambda(z) = \frac{pz - p^2(1 + \lambda)z^2/(1 + p^2)}{(p - z)(1 - pz)}$$

fonksiyonu için, (2.15) bağıntısındaki eşitlik ise f_1 ve f_{-1} fonksiyonları için geçerlidir (Miller 1980).

2.2.3 Sonuç. $f \in \Sigma(p)$ ise

$$\left| a_3 - \frac{1+p^2}{p} a_2 + 1 \right| \leq \frac{2p}{3(1+p^2)}$$

dir (Miller 1980).

İspat. $F \in \Sigma^*(p, -p/(1+p^2))$ olduğundan $|\lambda| \leq 1$ için

$$a_2 = \frac{1+p^2+p^4}{p(1+p^2)} + \frac{p\lambda}{1+p^2}$$

bulunur ve

$$\left| a_3 - \frac{1+p^2}{p} a_2 + 1 \right| \leq \frac{2}{3} \frac{p}{1+p^2}$$

elde edilir. ■

2.2.4 Teorem. $p \in (0,1)$ ve $f \in \mathcal{C}(p)$ olsun. $n = 2$ ve $n = 3$ için

$$\left| a_n - \frac{1-p^{2n+2}}{p^{n-1}(1-p^4)} \right| \leq \frac{p^2(1-p^{2n-2})}{p^{n-1}(1-p^4)} \quad (2.16)$$

eşitsizliği sağlanır. (2.16) eşitsizliğini sağlayan herhangi bir nokta, bir $f \in \mathcal{C}(p)$ fonksiyonunun sırasıyla ikinci ve üçüncü katsayısı için elde edilir (Avkhadiev, Pommerenke ve Wirths 2004). Örneğin; $c \in \mathbb{D}$ için

$$f_c(z) = (1-p^2c)^{-1} \frac{z(1-p^2c) - z^2(1-c)p}{\left(1 - \frac{z}{p}\right)(1-zp)}$$

fonksiyonlarıdır. (2.16) daki dairenin sınırı üzerindeki noktalar ancak ve ancak $c \in e^{i\theta}$, $\theta \in [0, 2\pi)$, $f(z) = f_c(z)$ için sağlanır.

Wirths (2004), (2.16) eşitsizliğinin $n = 2, 3, 4, 5$ için geçerli olduğunu göstermiştir. Eşitlik

$$f_{\theta}(z) = \frac{z - \frac{p}{1+p^2}(1 + e^{i\theta})z^2}{\left(1 - \frac{z}{p}\right)(1 - zp)}$$

fonksiyonu için geçerlidir.

(2.16) açılımına sahip fonksiyonları göz önüne alalım. Bu fonksiyonlar $\mathbb{D}$ dairesini, $\bar{\mathbb{C}}$ kapanışına göre tümleyeni konveks olan bir bölgeye resmedenlerin sınıfı olup $C(p)$ ile gösterilecek ve konkav ünivalent fonksiyonların sınıfı olarak adlandırılacaktır. Avkhadiev ve Wirths (2002) tarafından $n \in \mathbb{N}$ için $|a_n| \geq 1$ eşitsizliği tahmin edildi, ispatı aşağıdaki teoremden verilecektir.

2.2.5 Lemma. F ve G fonksiyonları $\mathbb{D}$ dairesinde meremorf ve orijinin bir komşuluğunda analitik olsun, burada

$$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n z^n$$

ve

$$G(z) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n z^n$$

açılımına sahiptirler. Eğer $\mathbb{D}$ dairesinde analitik ϕ ve ω fonksiyonları $|\phi(z)| \leq 1$ ve $|\omega(z)| \leq |z|$, $z \in \mathbb{D}$ (Yani ω_1 , $z = 0$ noktasında analitik olmak üzere $\omega(z) = z\omega_1(z)$ dir.) ve

$$F(z) = \phi(z)G(\omega(z)) \quad (2.17)$$

olacak şekilde mevcut ise her $n \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ için

$$\sum_{k=0}^{\infty} |A_k|^2 \leq \sum_{k=0}^{\infty} |B_k|^2 \quad (2.18)$$

eşitsizlikleri sağlanır (Avkhadiev, Pommerenke ve Wirths2004).

2.2.6 Sonuç. $n \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ için, F ve G fonksiyonları yukarıdaki gibi ve $\lambda_0 \geq \lambda_1 \geq \dots \geq \lambda_n \geq 0$ olsun. Bu takdirde

$$\sum_{k=0}^{\infty} \lambda_k |A_k|^2 \leq \sum_{k=0}^{\infty} \lambda_k |B_k|^2$$

eşitsizliği sağlanır (Avkhadiev, Pommerenke ve Wirths 2004).

2.2.6 Teorem. $f \in C(p)$ olsun. Bu takdirde $n \in \mathbb{N}$ için $|a_n| \geq 1$ dir.

Eşitlik bir $n \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$ için sağlanır ancak ve ancak $f(z) = z/(1 - \exp(i\tau)z)$, $\tau \in [0, 2\pi)$ dir (Avkhadiev, Pommerenke ve Wirths2004).

İspat. Avkhadiev ve Wirths (2002) bir ϕ analitik fonksiyonu, $z \in \mathbb{D}$ için $|\phi(z)| \leq 1$ olacak şekilde ve $\mathbb{D}$ daireinde

$$zf''(z) + 2f'(z) = \phi(z)f''(z) \quad (2.19)$$

eşitliğini sağlayan birim dairede bir $f \in C(p)$ fonksiyonunun varlığını göstermişlerdir. Şimdi

$$F(z) = zf''(z) + 2f'(z) \text{ ve } G(z) = f''(z)$$

alınarak 2.2.5 Lemması uygulanırsa $a_1 = 1$ iken $k \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ için sırasıyla

$$A_k = (k+1)(k+2)a_{k+1} \text{ ve } B_k = (k+1)(k+2)a_{k+2}$$

elde edilir. Bu (2.18) ile birlikte düşünülürse $n \in \mathbb{N}$ için

$$\sum_{k=0}^{n-1} (k+1)^2(k+2)^2|a_{k+1}|^2 \leq \sum_{k=0}^{n-1} (k+1)^2(k+2)^2|a_{k+2}|^2$$

bulunur. Bu eşitsizlik $n \in \mathbb{N}$ için

$$\sum_{k=1}^n k^2(k+1)^2|a_k|^2 \leq \sum_{k=2}^n (k-1)^2 k^2 |a_k|^2 \quad (2.20)$$

ifadesine denktir. Şimdi tümevarım metodu ile devam edelim. $n = 1$ için (2.20) eşitsizliğinden $|a_1| = 1$ olduğundan $|a_2| \geq 1$ elde edilir. Bu ifade Avkhadiev ve Wirths (2002) tarafından ispatlandı. Eşitliği sağlayan fonksiyonların da 2.2.6 Teoreminde verilen fonksiyonlar olduğu gösterildi. Ayrıca (2.20) eşitsizliğinden

$$4 \sum_{k=1}^n k^3 |a_k|^2 \leq n^2(n+1)^2 |a_{n+1}|^2 \quad (2.21)$$

elde edilir. $4 \sum_{k=1}^n k^3 \leq n^2(n+1)^2$ eşitliği (2.21) ile düşünülürse tümevarım metodu ile $n \in \mathbb{N}$ ve $f \in C_o$ için $|a_n| \geq 1$ bulunur. Eşitliğin sağlanması için gerek ve yeter şart $|a_2| = \dots = |a_{n-1}| = 1$, ve tümevarım metoduyla her $n \in \mathbb{N}$ için $|a_n| = 1$ elde edilir. ■

2.2.7 Sonuç. $f \in C(1)$ olsun. Bu taktirde $n = 2,3$ için

$$\left| a_n - \frac{n+1}{2} \right| \leq \frac{n-1}{2} \quad (2.22)$$

eşitsizliği sağlanır (Avkhadiev, Pommerenke ve Wirths2004).

Tahmin. $f \in C(1)$ olsun. $p \in (0,1)$ ise bütün n sayıları için (2.16) elde edilir ve $p = 1$ ise bütün n sayıları için (2.22) elde edilir. Özel olarak, bütün n sayıları için $\operatorname{Re} a_n \geq 1$ elde edilir (Avkhadiev, Pommerenke ve Wirths2004).

Avkhadiev ve Wirths (2002) tarafından yalnızca $n = 2,3,4$ için $|a_n| \geq 1$ olduğu ve $n \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$ için $|a_n| \geq 1/2$ olduğu ispatlandı.

$f \in C(p)$ fonksiyonunun kutbu bir noktada sabit ise daha fazlası söylenebilir. $C(p)$ ile p noktasında kutbu olan konkav ünivalent

fonksiyonların sınıfı gösterilsin. Gereksiz karışıklıkları önlemek için $p \in (0,1)$ kabul edilsin. Aynı şekilde $C(1)$ ile $\mathbb{D}$ dairesinde analitik ve $f(1) = \infty$ koşulunu sağlayan konkav ünivalent fonksiyonların sınıfı gösterilsin. $p \in (0,1)$ için $C(p)$ nin bu alt sınıfları birçok yazar tarafından çalışıldı.

Bu kısımda (2.2) açılımına sahip $f \in C(p)$ fonksiyonlarının b_1 ve b_2 katsayıları için bağıntılar elde edilecek. Bunun için aşağıdaki lemma kullanılacaktır.

2.2.8 Lemma. $P(z)$ fonksiyonu $\mathbb{D}$ dairesinde analitik ve $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re} P(z) > 0, P(p) = 1 - p^2$ ve $0 < p < 1$ iken $P'(p) = 0$ olsun. $|z - p| < 1 - p$ için $P(z) = (1 - p^2) + d_2(z - p)^2 + d_3(z - p)^3 + \dots$ açılımına sahip ise

$$|d_2| \leq \frac{2}{1 - p^2} \quad (2.23)$$

dir. Ayrıca $2/3 \leq p < 1$ için

$$\left| \frac{p}{1 - p^2} d_2 + d_3 \right| \leq \frac{6p}{(1 - p^2)^2} \quad (2.24)$$

ve $0 < p \leq 2/3$ için

$$\left| \frac{p}{1 - p^2} d_2 + d_3 \right| \leq \frac{2[1 + (9/4)p^2]}{1 - p^2} \quad (2.25)$$

dir. Bu eşitsizlikler kesindir (Livingston 1994).

2.2.9 Teorem. $f \in C(p)$ fonksiyonu (2.2) tipinde bir açılıma sahip olsun. Bu durumda

$$|b_1| \leq \frac{p^2}{(1 - p^2)^3} \quad (2.26)$$

dir. Ayrıca $0 < p \leq 2/3$ için

$$|b_2| \leq \frac{(4 + 9p^2)|b_{-1}|}{12(1 - p^2)^3} \quad (2.27)$$

ve $2/3 \leq p < 1$ için

$$|b_2| \leq \frac{p}{(1 - p^2)^3} |b_{-1}| \leq \frac{p^3}{(1 - p^2)^4} \quad (2.28)$$

dir. Bütün eşitsizlikler kesin olup (2.26) ve (2.28) deki eşitlik $f(z) = -pz/((z - p)(1 - pz))$ fonksiyonu ile sağlanır. (2.27) deki eşitlik; $P(z)$, 2.2.8 Lemmasının hipotezini sağlayan ve (2.25) ile verilen bir fonksiyon olmak üzere

$$2pz - 1 - p^2 - \frac{(z - p)(1 - pz)f''(z)}{f'(z)} = P(z)$$

eşitliğini sağlayan f fonksiyonu ile gerçekleşir (Livingston 1994).

İspat. $z \in \mathbb{D}$ için

$$P(z) = 2pz - 1 - p^2 - \frac{(z - p)(1 - pz)f''(z)}{f'(z)}$$

denirse P fonksiyonu 2.2.8 Lemmasının hipotezini sağlar. Üstteki eşitlikten

$$\begin{aligned} [2p(z - p) - (1 - p^2)]f'(z) - (z - p)[(1 - p^2) - p(z - p)]f''(z) \\ = P(z)f'(z) \end{aligned}$$

elde edilir. Her iki tarafın katsayıları eşitlenerek

$$2b_1(1 - p^2) = b_{-1}d_2 \quad (2.29)$$

ve

$$6(1-p^2)b_2 = 2pb_1 + b_{-1}d_3 \quad (2.30)$$

elde edilir. (2.23) ve (2.29) bağıntıları kullanılarak

$$|b_1| \leq \frac{|b_{-1}|}{(1-p^2)^2} \quad (2.31)$$

bulunur. Bununla beraber Kirwan ve Schober (1976) $|b_{-1}| \leq p^2/(1-p^2)$, eşitsizliğini gösterdi. Bu eşitsizlik (2.31) de yerine yazılırsa (2.26) eşitsizliği elde edilir. (2.29) ve (2.30) eşitlikleri yardımıyla

$$b_2 = \frac{1}{6(1-p^2)} \left[\frac{p}{1-p^2} d_2 + d_3 \right] b_{-1} \quad (2.32)$$

elde edilir. $0 < p \leq 2/3$ ise (2.29) ve (2.32) bağıntıları (2.27) eşitsizliğini verir. $2/3 \leq p < 1$ ise (2.24) ile (2.32) birleştirilerek (2.28) elde edilir.

$|z| = 1$ çemberindeki sonlu sayıdaki noktalar dışında $\operatorname{Re} P(z) = 0$ olduğundan ve

$$1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} = \frac{z}{(z-p)(1-pz)} \left[p \left(z - \frac{1}{z} \right) - P(z) \right]$$

oldüğundan $|z| = 1$ çemberindeki sonlu sayıdaki noktalar dışında

$$\operatorname{Re} \left(1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \right) = \frac{1}{|1-pz|^2} \operatorname{Re} P(z) = 0$$

dır.

Ağır işlemler sonucunda $e^{i\gamma} \neq e^{i\beta}$ ve $0 < p < 2/3$ için $e^{i\beta}$ reel değil iken

$$P(z) = \frac{(1-p^2)(2+2p-p^2)}{2-2p-p^2} \cdot \frac{(1+z)(z-e^{i\gamma})(z-e^{-i\gamma})}{(1-z)(z-e^{i\beta})(z-e^{-i\beta})}$$

bulunur. Böylece $|z| = 1$ çemberindeki üç istisna nokta dışında $\operatorname{Re}(1 + zf''(z)/f'(z)) = 0$ dır. Buradan $0 < p < 2/3$ olması halinde extremal fonksiyon için, $\mathbb{C} \setminus f(\mathbb{D})$ bir üçgenin içinde kalır.

2.2.10 Uyarı. Burada $0 < p < 2/3$ olması halinde (2.27) de $|b_{-1}| \leq p^2/(1-p^2)$ eşitsizliğini kullanmanın eşitsizliğin sınırı için kesin bir sonuç vermez.

2.2.11 Teorem. $f \in \mathcal{C}(p)$ fonksiyonu (2.2) tipinde bir açılıma sahip olsun. Bu durumda

$$\left| p + \frac{b_0(1-p^2)}{b_{-1}} \right| \leq \frac{1+p^2}{p}$$

olup eşitlik $f(z) = -pz/((z-p)(1-pz))$ fonksiyonu için sağlanır (Livingston 1994).

İspat. $z \in \mathbb{D}$ için

$$h(z) = \frac{-b_{-1}}{(1-p^2)f\left(\frac{p-z}{1-pz}\right)}$$

biçiminde tanımlanırsa $h \in S(p)$ olup, $|z-p| < 1-p$ özelliğindeki z sayıları için,

$$h(z) = z + \left(p + \frac{(1-p^2)b_0}{b_{-1}} \right) z^2 + \dots$$

yazılabilir. (2.13) eşitsizliğinde $n = 2$ yazılarak

$$\left| p + \frac{b_0(1-p^2)}{b_{-1}} \right| \leq \frac{1+p^2}{p}$$

elde edilir.

$f \in \mathcal{C}(p)$ fonksiyonu (2.1) açılımına sahip olsun. Bütün n sayıları için $|a_n|$ katsayılarının kesin üst sınırları ve $Re(a_2)$ nin kesin alt sınırları Miller (1980) ile biliniyordu. Aşağıdaki teoremde $Re(a_3)$ için Livingston (1994) tarafından verilen kesin alt sınır elde edilecektir.

2.2.12 Teorem. $f \in \mathcal{C}(p)$ fonksiyonu (2.1) açılımına sahip olsun. Bu durumda

$$Rea_2 \geq \frac{1 + p^4}{p(1 + p^2)} > 1 \quad (2.33)$$

ve

$$Rea_3 \geq \frac{1 - p^2 + p^4}{p^2} = \frac{1 + p^6}{p^2(1 + p^2)} > 1 \quad (2.34)$$

dir. Her iki eşitsizlik de kesin olup eşitlik

$$f(z) = \frac{p(1 + p^2)z - 2p^2z^2}{(1 - p^2)(p - z)(1 - pz)}$$

fonksiyonu için geçerlidir (Livingston 1994).

İspat. $z \in \mathbb{D}$ için

$$P(z) = 2pz - 1 - p^2 - \frac{(-p + (1 + p^2)z - pz^2)f''(z)}{f'(z)}$$

seçilirse $ReP(z) > 0$, $P(p) = 1 - p^2$ ve $P'(p) = 0$ olur. $P(z) = c_0 + c_1z + c_2z^2 + \dots$ olsun.

$$P(z)f'(z) = [2pz - (1 + p^2)]f'(z) - [-p + (1 + p^2)z - pz^2]f''(z)$$

eşitliğinde karşılıklı olarak katsayılar eşitlenirse

$$c_0 = 2pa_2 - (1 + p^2) \quad (2.35)$$

ve

$$2c_0a_2 + c_1 = 2p - 4(1 + p^2)a_2 + 6pa_3 \quad (2.36)$$

elde edilir. Buradan (1.35) ve (2.36) eşitliklerinden

$$a_2 = \frac{c_0 + (1 + p^2)}{2p} \quad (2.37)$$

ve

$$6p^2a_3 = c_0^2 + 3(1 + p^2)c_0 + pc_1 + 2(1 + p^2 + p^4) \quad (2.38)$$

elde edilir. $w(z) = [P(z) - (1 - p^2)]/[P(z) + (1 - p^2)]$ seçilirse $z \in \mathbb{D}$ için $|w(z)| < 1$ ve $w(p) = w'(p) = 0$ olur. Böylece $z \in \mathbb{D}$ için $|\phi(z)| < 1$ olmak üzere

$$w(z) = \left(\frac{z - p}{1 - pz} \right)^2 \phi(z)$$

yazılabilir. Buradan

$$P(z) = \frac{(1 - p^2)(1 + w(z))}{1 - w(z)}$$

elde edilir. Böylece

$$c_0 = P(0) = \frac{(1 - p^2)(1 + w(0))}{1 - w(0)} = \frac{(1 - p^2)(1 + p^2\phi(0))}{1 - p^2\phi(0)} \quad (2.39)$$

ve buradan da

$$\operatorname{Rec}_0 \geq (1 - p^2) \frac{1 - p^2|\phi(0)|}{1 + p^2|\phi(0)|} \geq \frac{(1 - p^2)^2}{1 + p^2}$$

bulunur. Bu eşitsizlik (2.37) ile birlikte düşünülürse (2.33) elde edilir. (2.33) formülü aynı zamanda Miller (1980) tarafından da değişik teknikle elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} c_1 = P'(0) &= \frac{2(1-p^2)w'(0)}{(1-w(0))^2} \\ &= \frac{2(1-p^2)[-2p(1-p^2)\phi(0) + p^2\phi'(0)]}{(1-p^2\phi(0))^2} \end{aligned} \quad (2.40)$$

bulunur. Son olarak (2.38), (2.39) ve (2.40) birleştirilerek

$$\begin{aligned} &6p^2a_3 \\ &= (1-p^2) \left[(1-p^2) + \frac{2p^3\phi'(0)}{(1-p^2\phi(0))^2} \right. \\ &\quad \left. + 3(1+p^2) \frac{1+p^2\phi(0)}{1-p^2\phi(0)} \right] \\ &\quad + 2(1+p^2 \\ &\quad + p^4) \end{aligned} \quad (2.41)$$

elde edilir.

$$Q(z) = \frac{1+p^2\phi(z)}{1-p^2\phi(z)}$$

olsun. $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re}Q(z) \geq (1-p^2)/(1+p^2) > 0$ dir ve (2.41) eşitliği

$$\begin{aligned} 6p^2a_3 &= (1-p^2)[(1-p^2) + pQ'(0) + 3(1+p^2)Q(0)] \\ &\quad + 2(1+p^2+p^4) \end{aligned} \quad (2.42)$$

biçiminde yazılabilir. $T(z) = Q(z) - (1-p^2)/(1+p^2)$ olsun. $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re}T(z) > 0$ olduğundan

$$|T'(0)| \leq 2\operatorname{Re}T(0)$$

eşitsizliğinin sağlandığı bilinmektedir. Böylece

$$|Q'(0)| \leq 2\operatorname{Re} \left[Q(z) - \frac{1-p^2}{1+p^2} \right]$$

dir. Buradan

$$2\operatorname{Re}Q(0) \geq |Q'(0)| + 2\frac{1-p^2}{1+p^2}$$

elde edilir. Son eşitsizliği (2.42) ile birlikte kullanırsak

$$\begin{aligned} 6p^2\operatorname{Re}a_3 &\geq (1-p^2) \left[(1-p^2) - p|Q'(0)| + \frac{3}{2}(1+p^2)|Q'(0)| \right. \\ &\quad \left. + 3(1-p^2) \right] \\ &\quad + 2(1+p^2+p^4) \\ &= (1-p^2) \left[(1-p^2) + \frac{3+3p^2-2p}{2}|Q'(0)| + 3(1-p^2) \right] \\ &\quad + 2(1+p^2+p^4) \\ &\geq (1-p^2)[4(1-p^2)] + 2(1+p^2+p^4) = 6(1-p^2+p^4) \end{aligned}$$

elde edilir. Bu ise (2.34) bağıntısını verir.

2.2.13 Uyarı. Livingston (1994) $f \in \mathcal{C}(p)$ iken her n için

$$\operatorname{Re}(a_n) \geq \frac{1+p^{2n}}{p^{n-1}(1+p^2)}$$

olduğunu tahmin etti.

Diyebiliriz ki $f: \mathbb{D} \rightarrow \bar{\mathbb{C}}$ fonksiyonunun $\mathcal{C}(p)$ sınıfına ait olabilmesi için gerek ve yeter şart

(i) f fonksiyonu $\mathbb{D}$ daireesinde meromorf ve $p \in (0,1)$ noktasında basit kutba sahip.

(ii) $f(0) = 0$ ve $f'(0) = 1$ dir.

(iii) f fonksiyonu $\mathbb{D}$ dairesini $\bar{\mathbb{C}}$ kümesine göre tümleyeni koveks olan bir kümeye konform olarak resmeder.

KAYNAKLAR

- Ahlfors, L.V. 1966.** Complex Analysis. McGraw-Hill Book Company, Inc. 317p.
- Alexander, J. W. 1915.** Functions which map the interior of the unit circle upon simple regions. *Ann. of Math.*, 17: 12-22.
- Avkhadiev, F.G., Wirths, K.J. 2002.** Convex holes produce lower bounds for coefficients, *Complex Var.* 47:553-563.
- Avkhadiev, F.G., Wirths, K.J. 2007.** A proof of the Livingston conjecture, *Forum Math.* 19: 149-157.
- Avkhadiev, F.G., Pommerenke, C., Wirths, K.J. 2004.** On the coefficients of concave univalent functions, *Math. Nachr.* 271:3-9.
- Bieberbach, L. 1916.** Über einige Extremalprobleme im Gebiete der konformen Abbildung *Sitz. Ber. Preuss. Akad. Wiss.* 38: 940-955.
- Caratheodory, C. 1911.** “Über den Variabilitätsbereich der Fourier’schen Konstanten von positiven harmonischen Funktionen” *Rend. Circ. Mat. Palermo*, 32: pp. 193–217
- Duren, P. L. 1983.** Univalent Functions. Springer-Verlag. New York. 382p.
- Goodman, A. W. 1983.** Univalent Fonksiyonlar I. Mariner Publishing Company, Inc. 246p.
- Goodman, A. W. 1983.** Univalent Fonksiyonlar II. Mariner Publishing Company, Inc. 311p.
- Koebe, P. 1907.** Über die Uniformisierung beliebiger analytischer Kurven, *Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl.*, 191-210.
- Livingston, A. E. 1994.** Convex meromorphic mappings, *Annales Polonici Mathematici* 3: 275-291.
- Miller, J. 1970.** Convex meromorphic mappings and related functions, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 25: 220–228.
- Pfaltzgraf, J., Pinchuk, B. 1971.** A variational method for classes of meromorphic functions. *J. Analyse Math.*, 24: 101-150.
- Pommerenke, C. 1975.** Univalent Functions One than hoeckand Ruprecht Göttingen. 376p.
- Royster, W.C. 1970.** Convex meromorphic functions, *Mathematical Essays Dedicated to A.J. Macintyre, Ohio Univ. Press.* 42:331-339.

Bölüm 8

**ANTİBAKTERİYEL VE BİYOBOZUNUR
NANO SiO_2 KATKILI POLİ
(HİDROKSİETİLMETAKRİLAT) (PHEMA)
NANOKOMPOZİT HİDROJELLER**



Fatma Özge GÖKMEN¹

Sinan TEMEL¹

Elif YAMAN¹

1. GİRİŞ

Son on yıldaki çalışmalarda, nano özelliklere sahip yeni akıllı malzemelerin sentezi ile ilgili araştırmalar inanılmaz ve kayda değer bir artışa neden olmuştur. Bu bağlamda, akıllı hidrojeller, hidrofilik karakterleri ve potansiyel biyo-uyumlulukları nedeniyle birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Poli (2-hidroksietil metakrilat) (HEMA), toksik olmayışı, antijenisitesi ve canlı organizma dokusu ile mükemmel uyumluluğu nedeniyle biyomedikal alanda yaygın şekilde kullanılan bir polimer hidrojeldir. HEMA bazlı hidrofilik polimerler, korozyona dirençli ve esnek olup aynı zamanda yumuşak kontakt lenslerde metallerin yerine kullanılmışlardır. PHEMA ayrıca doku mühendisliği alanında, yapay yara imalatı ve yanık pansumanlarında, iyi yara iyileşme koşulları sağladığı için çok çeşitli doku ve organların onarımı ve yenilenmesi için matris olarak da uygulanmıştır. Biyo-tıbbi uygulamalarda kullanıldığında polimerlerin en büyük dezavantajlarından biri, mikrobiyal saldırılara karşı açık olmalarıdır. Antimikrobiyalleri içeren biyoaktif maddelerin polimerlere dahil edilmesi, ilaç ve böcek ilacı dağıtımında, ev eşyalarında, tekstil ürünlerinde, cerrahi implantlarda ve diğer biyomedikal cihazlarda ticari olarak uygulanmasını sağlamaktadır (Pradhan, et al., 2015, Siddiqui et al., 2016).

Hidrojeller, suda şişen, katı bir matristen oluşan sıvı-katı sistemlerdir. Bu polimerler, sıvılarda çözülmezler, çünkü polimer zincirleri kimyasal veya fiziksel olarak çapraz bağlı üç boyutlu ağ yapısındadır. Hidrojeller iki ana özellik taşır; i) yumuşak dokulara benzer yumuşaklık ve elastikiyet ii) iç ve dış fazlar arasındaki değişimlere yanıt veren açık sistemler olmaları. Bu özelliklerinden dolayı, en başarılı uygulamalar ve biyo-malzemelerin kullanıldığı çeşitli alanlardaki gelişmeler hidrojelleri uygulama alanlarına göre çalışma odağı haline getirmiştir. Bu alanlar; hijyen ürünleri, yenileyici tıp, kontrollü salınım, yara iyileştirici ve hücreler için yapı iskelesi. Biyomedikal uygulamalar için uygun bir hidrojel, polimerin hidrofilik yapısından dolayı şişme özelliği ile beklenen ölçüde sert, gözenekli, kimyasal kararlılıkta olmalıdır. Örneğin, ilaç salınımlarında hidrojelin suda şişme özelliği gözenek boyutunu artırır ve bunun sonucu olarak ilaç moleküllerinin erken salınımını gerçekleştirebilir. Polimer iskeletlerde, hidrojelin en bilinen dezavantajı, su absorpsiyonunun bir sonucu olarak mekanik özelliğin azalmasıdır. Bu dezavantaj, hidrojellerin kullanıldıkları bazı uygulamalarda kullanımlarını kısıtlar. Bu sebepten dolayı, sulu ortamda hidrojelin şişmesi bastırılmalı ya da tercihen kontrol altında tutulmalıdır.

Bir hidrojel, yeterli miktarda su emebilen bir polimer ağı olarak tanımlanır. Biyouyumlulukları, özel yüzey özellikleri ve yüksek su içeriği nedeniyle, hidrojeller birçok biyomedikal uygulamada tercih edilen

malzemelerdir. Birçok polimer hidrojel hazırlamada kullanılabilir. Örnek olarak, poliakrilik asit (PAA), poli (2-hidroksietilmetakrilat) (PHEMA), polietilen glikol (PEG) ve polivinil alkol (PVA) verilebilir. Bu polimerler, ilacın kalış süresini ve doku geçirgenliğini artıran muko-yapışkan ve biyo-yapışkan özelliklere sahiptirler. Hidrojel polimerinin fonksiyonel grupları ve mukus glikoproteinleri arasındaki zincir köprüler sebebiyle bu yapışkan özellik, kolon, burun ve vajina gibi doku bölgelerine spesifik bağlanmayı artırır. PHEMA matrisli hidrojel düşük şişme oranına sahiptir. Implant, kontak lens, hücre immobilizörü ve ilaç taşıyıcıları gibi biyomedikal ve farmakolojik uygulamalarda güçlü ve sağlamdır. Hidrofilik ve lipofilik dengelerinin iyi olması sebebiyle, düşük şişmeye sahip PHEMA hidrojel potansiyel olarak sabit bir şişme ve mekanik özellikler sunarlar (Pradhana, 2015). Silika bazlı organik-inorganik hibrit malzemeler, katalizör içerikli, membran, su uygulamaları ve sensör gibi birçok uygulamanın düzenlenmesinde yaygın olarak kullanılırlar. Polimerler bu malzemelerin eldesinde kullanılmaktadır. Örnek olarak, polieter imit, poliüre, polimetil siloksan, poli(tetrametilenoksit) ve poli(hidroksietilmetakrilat) (PHEMA) verilebilir (Costa, 2016). Sol-gel işleminde yaygın olarak kullanılan su-alkol karışımlarında önemli derecede bir çözünürlük sergilediği için PHEMA ilgi çekici bir seçim olarak karşımıza çıkmaktadır. Buna ek olarak, PHEMA oldukça önemli bir seviyede biyouyumluluk göstermektedir.

Nanoparçacık içeren sistemler, içerdikleri nano-boyut karakteristiğinden dolayı eşsiz fizikokimyasal özellikler gösterirler. Kontrol edilebilir biçimleri ve çoklu fonksiyonellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Uygulanacak alanlara özel fiziksel-mekanik özelliklerin iyileştirilmesi ve yeni özelliklerin eklenebilmesi kolaylığı sunar. Örneğin, nanoparçacıkların dahil edilmesi ile şişme, gözeneklilik ve sertlik gibi özelliklerin modifiye edilmesi mümkündür. Bu malzemelerin çok yönlülüğü çeşitli polimerlerin (doğal, sentetik, kopolimer vb.) ve karbon bazlı, doğada bulunan seramik gibi inorganik nanoparçacıklar ve metal/metal oksit nanoparçacıklar gibi sentezlenebilir ya da ticari temin edilebilir olmalarından kaynaklanır (Zhang & Yu, 2007, Khoonsap et al., 2014).

Polimerlerin takviye inorganik bileşikler ile kompozitlerinin elde edilmesi, tek başlarına sahip oldukları fizikokimyasal özelliklerini üstün kılar. Bu doğrultuda nano yapıların kullanım çeşitliliğinden faydalanılarak kompozitlerin amaca yönelik uygulama alanlarında öne çıkması bu projeden beklediğimiz faydadır. Nanokompozit hidrojel amaca yönelik fiziksel, kimyasal, elektriksel ve biyolojik modifikasyonlarla ileri seviye biyo-malzeme geliştirmeye imkan sağlar. Bu projede elde edilecek malzemeler, her aşamasında kontrol edilebilir fizikokimyasal özellikleri sebebiyle spesifik uygulamalara kolayca adaptasyon sağlayabilir.

Biyobozunur polimerler uygulama alanlarına göre inorganik takviye malzemeleri kullanarak kompozit halinde elde edilebilir. Kompozitlerdeki her bir komponentin spesifik özelliği tek bir malzemede birleştirilip, elde edilecek yapının daha dayanıklı hale getirilmesi hedeflenir. PHEMA [poli (2-hidroksietil metakrilat)] yüksek biyouyumluluğu nedeniyle birçok medikal uygulamada kullanılmakta ve yapılan araştırmalar geliştirilmektedir. Biyomedikal uygulamalarda en çok incelenen polimerlerden birisi olan PHEMA, mükemmel biyouyumluluk ve canlı dokulara benzer fiziksel özelliklere sahip olmasından dolayı biyomedikal çalışma alanlarında sıklıkla tercih edilen bir polimerdir.

Bu çalışmada, antibakteriyel ve biyobozunur nanokompozitler; 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerinin in situ (yerinde) polimerizasyon tekniği kullanılarak, başlatıcı (amonyum persülfat (APS)) ve çapraz bağlayıcı ajan (NNMBAAm) varlığında PHEMA/ nano-SiO₂ kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilerek hazırlanması amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında; PHEMA tabanlı nano-SiO₂ katkılı nanokompozit hidrojeller, in situ (yerinde) radikalik başlatıcı ve çapraz bağlayıcı eşliğinde serbest radikal polimerleştirme tekniği ile üretilmiştir. Katalizör olarak N,N,N',N'-tetrametil etilendiamin (TEMED) kullanılmıştır. Seçilen takviye malzemesi (SiO₂) polimer (PHEMA) ile etkileşimi ve yapısal özelliklerinin uygulama alanına yönelik geliştirilmesi projenin bir diğer amacıdır. Elde edilen jellerin ve filmlerin kimyasal yapı ve morfoloji özelliklerinin incelenmesi sonucu, antimikrobiyel malzeme kullanım alanlarında test edilebilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin FTIR, SEM analizleri yapılmış ve elastik davranışları incelenmiştir. Biyobozunur testler sonucu nano-tıp ve biyo-medikal kullanım alanları denenmesi amaçlanmıştır.

Polimerizasyonun gerçekleştirileceği su banyosunun şartlara uygun olarak hazırlanıp, hidrojellerin sentezlenirken gerekli çözeltilerin seçilmesi ve kullanılacak kimyasalların belirlenmesi ile deney parametrelerinin oluşturulması gerçekleştirilmiştir. Serbest radikalik polimerizasyon tekniği, polimerleşmenin diğer üretim tekniklerinden daha hızlı ve kontrol edilebilme kolaylığından dolayı tercih edilmiştir.

Öncelikle HEMA monomerinden PHEMA eldesi sağlanmıştır. Polimerleştirme aşamasında radikalik başlatıcı ve çapraz bağlayıcı optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen film/jel üzerine en uygun nano-SiO₂ dağılımı gerçekleştirilip, çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak istenilen dağılımın sağlandığı ispatlanmıştır.

Aşağıda, biliminsanları tarafından benzer polimerler ile yapılmış çalışmaların özetini bulabilirsiniz.

Zhang ve ark., 2007 yılında HEMA ve AA (akrilik asit) monomerlerini kullanarak kopolimerik hidrojel üretmişlerdir. Kompozitler emülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Hidrofilik SiO_2 nanoparçacıkları varlığında ve yokluğunda elde edilen nanokompozit hidrojellerin partikül boyutları, monomer çevrim verimleri ve şişme davranışları incelenmiştir. Değişen polimerizasyon sıcaklığında kompozitlerin partikül boyutlarının değiştiği gözlemlenmiştir. Yapıdaki AA monomerinin varlığı nano- SiO_2 varlığında etkin polimer verimine neden olmuştur (Zhang & Yu, 2007). Bach ve ark., 2012’de yaptıkları çalışmada ATRP- Atom Transfer Radikalik Polimerizasyon tekniği ile boronik asit katkılı HEMA-Au nanokompozitler üretmişlerdir. Hibrid sistemlerde yeni denenen bu yöntem, literatüre kolay bir sentez yaklaşımı kazandırarak başarılı bir şekilde nanokompozitlerin elde edilmesini sağlamıştır (Bach et al., 2012).

Gonzales-Henrique ve ark., 2019 yılında HEMA/PEGDA (poly(ethylene glycol) diacrylate) hibrid hidrojel elde ederek, nano gümüş parçacıklarını hidrojel üzerinde homojen dağıtmışlardır. In-situ (yerinde) polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Kompozitler, farklı gümüş nanoparçacıkların mekanik yoğunluğu ve dağılımına sahip hidrojel elde etmek için nihai olarak farklı miktarlarda gümüş nitrat sulu çözeltisinin monomer karışımına eklenmesini gerektiren yeni bir metodoloji kullanılarak in-situ (yerinde) sentezlenmiştir (González-Henríquez et al., 2019).

Khoonsap ve ark., 2014 yılında UV-indüklenmiş graft polimerizasyon tekniği ile HEMA- SiO_2 nanokompozitleri üretmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan teknik ile polimerin etkin zincir uzunluğu incelenmiştir (Khoonsap et al., 2014).

Castro ve ar., 2015’te sol-gel hibrid membran hazırlama tekniği ile yüksek proton iletkenliğine sahip mezo ve makro gözenekli SiO_2 - TiO_2 - P_2O_5 kompozit malzemeler üretmişlerdir. Elde edilen malzemelerin yüzey alanları ve gözenek dağılımları karşılaştırılmıştır (Castro et al., 2015).

Pradhan ve ark., 2015 yılında, kaolin katkılı kitosan aşılantı PHEMA kompozit hidrojellerin biyobozunurluk ve şişme kapasitelerini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Numunelerin su içerisindeki şişme davranışları 6.5-8.0 arasındaki farklı pH aralıklarında ölçülmüş ve biyomedikal uygulamalar için pH 7.5’te optimum şart bulunmuştur. Ayrıca, numunelerin biyobozunurluğu 1 yıla kadar farklı zaman aralıklarında takip edilmiş bunun sonucu olarak da kaolin bazlı nanohidrojellerin iyi bir biyolojik bozunabilirlik sergilediğini gözlemlemişlerdir (Pradhan et al., 2015).

Costa ve ark., 2016 yılında, 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan modifiye edilmiş silika-PHEMA hibrid malzemesini hazırlamışlardır. Çalışmada sol-gel yöntemi kullanılmıştır. Organik-inorganik hibrit sistemlerde polimer miktarının jel yapısına etkisi incelenmiştir (Costa et al., 2016).

Hema ve Tamilselvi 2016 yılında yaptıkları çalışmada, nano-SiO₂ ve TiO₂ dolgu malzemeli PVA:PVDF polimer elektrolitlerinde Lityum iyon iletkenliğini incelemişlerdir. Modül parsellerinin sıcaklığa bağlılığı, elde edilen örnekler içerisinde en yüksek iletkenliğe sahip olma için incelenmiştir. Daha geniş elektrokimyasal nano-kompozit polimer elektrolitler için kararlılık sağlanmıştır. Sonuçlar, hazırlanan CPE-II'nin en iyi performansı gösterdiği ve lityum iyon piller için uygun olacağı sonucuna varmıştır (Hema & Tamilselvi, 2016).

Siddiqui ve ark., 2016 yılında nano-Ag içerikli PHEMA hidrojenlerini in-situ radikalik polimerizasyon tekniği kullanarak sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Hidrojen bağlarının, gümüş agregatların oluşumundan ve bunların makromoleküler zincire bağlanmalarından yok edilmesine dayanarak nanokompozit hidrojenlerin bağlanma şekilleri açıklanmıştır (Siddiqui et al., 2016).

Tian ve ar., 2016'da kolloidal fotonik kristaller ile çift bantlı optik kodlama malzemelerinin kolay üretimi üzerine çalışmışlardır. HEMA-AA kopolimerleri üretilerek SiO₂ nanoparçacıkları kompozit üzerinde dağıtılmıştır. Bu çalışmada, çift katmanlı veya Janus yapı kolloidal fotonik kristallerden (CPC) gelen çift refleksi optik kod malzemelerinin yapımı için uygulanabilir bir strateji oluşturulmuştur (Tian et al., 2016).

Toledo ve ark., 2016 yılında PHEMA bazlı gözenekli hidrojenler üretmişlerdir. Yüzey aktif madde ve nano-SiO₂ partiküllerinin hidrojen yüzeyine, şişme derecesine ve termal özelliklere etkisi incelenmiştir. Hidrojenlerin sentezi yüksek iç faz emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ve SiO₂ nanopartiküllerinin yapıya eklenmesinin gözenekli polimer üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Gözenekli malzemenin mikro hücresel yapıyı, yüzey aktif madde ve silika içeriği ile önemli ölçüde değiştiği sonucuna varılmıştır (Toledo & Urbano, 2016).

Hema ve ark., 2017'de gama ışın ışıması ile sentezlenmiş SiO₂ katkılanmış PVA/PVDF nanokompozit polimer elektrolitlerin iletkenlik artışı çalışması yapılmıştır. Gama radyasyonunun kullanılması, polimer zincirlerinin makaslanmasına ve çapraz bağlanmasına neden olarak iyonik iletkenliği arttırdığı için polimer matrisinin amorf fazını arttırdığı sonucuna varılmıştır (Hema et al., 2017).

Tsuru ve ark., 2017 yılında yaptığı çalışmada şekil tutmada üstün olan İrlanda yosunu katkılı PHEMA süperparamanyetik IPN jellerinin yapısını incelemişlerdir. Mevcut IPN sisteminin, hidro çevrede kullanılan biyoyumlu bir manyetik malzeme olarak uygulama potansiyeli sunduğu gözlemlenmiştir (Tsuru et al., 2017).

Huang ve ark., 2018'de küresel yapıda akrilik reçine/ nano-SiO₂ kompozitlerinin su bazlı delme sıvısında gözenekleri tıkmak için kullanımını çalışmışlardır. Filtre kalitesinin geliştirildiği sonucuna varılmıştır (Huang et al., 2018).

Kuceki ve ark., 2018 de yaptığı çalışma folik asidin seçici ve hassas voltametrik tayini, grafit / kısıtlı erişimli moleküler baskılı poli (metakrilik asit) / SiO₂ kompozitini kullanarak tayini içindir. Farmakolojik formülasyon için geliştirilen bu çalışma, biyomedikal uygulama alanında kılavuz niteliğindedir (Kuceki et al., 2018).

Toledo ve ar., 2018'de düşük konsantrasyonlarda TiO₂ nanopartikülleriyle doldurulmuş fiziksel nanokompozit hidrojjeller elde etmişlerdir. Şişme, ağ parametreleri ve hücre tutma çalışmaları yapılmıştır (Toledo et al., 2018).

Yapılan literatür çalışmasından sonra deney parametreleri belirlenmiş ve uygun çapraz bağlayıcı ve başlatıcı miktarları optimize edilmiştir. Elde edilecek nanokompozit hidrojjellerin çözeltileri hazırlanmış ve su banyosu şartları belirlenip sistem kurulmuştur. Nanokompozit hidrojel üretmek için her bir monomer matrise serbest radikalik polimerizasyon tekniği uygulanmıştır. Takviye malzemeler matrise polimerleştirme esnasında, çeşitli miktarlarda eklenip optimizasyonu sağlanmıştır.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kullanılan Kimyasalların Özellikleri

Çalışmada elde edilen PHEMA jel ve filmlerin kimyasal sentezinde kullanılan kimyasalların kimyasal yapı karakterizasyonu FT-IR tekniği kullanılarak yapılmıştır. Polimerin eldesinde tepken fazlası olup olmadığı tartışılmıştır.

2.2. PHEMA Jel ve Film Sentezi

Elde edilen PHEMA sentezinde monomer olarak HEMA, başlatıcı olarak APS, çapraz bağlayıcı olarak N,N-MBAAm, katalizör olarak TEMED ve inorganik katkı malzemesi olarak da nano-SiO₂ kullanılmıştır. Tepkime banyosunun sıcaklığı hem film hem de jeller için 55 °C'dir. Tepkime süresi 3 sa olarak belirlenmiştir. Jeller PVC pipetlerde, filmler

ise cam petri kaplarında elde edilmiştir. Elde edilen PHEMA çözeltisine kütlece %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO₂ katkılanmıştır. Takviye malzemesi katkılanması yerinde polimerizasyon tekniği ile çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Katkılama hem filmlere hem de jellere uygulanmıştır.

2.3. PHEMA Jel ve Filmlerin Kurutulması

PHEMA jel sentezinde, tepkime süresi tamamlandıktan sonra, pipetler su banyosundan çıkartılır ve 24 saat oda koşullarında bekletilir. 24 saat sonunda, elastik yapıdaki jeller maket bıçağı yardımıyla pipetlerden çıkartılır ve 3-4 mm kalınlığında eşit aralıklarla kesilir. Kesilen her bir disk şeklindeki hidrojel plastik petri kaplarına dik duracak şekilde yerleştirilip ağzı yarım kapalı petri kabında 48 saat oda koşullarında bekletilerek kurutulur.

PHEMA filmleri su banyosunda tepkime süresi tamamlandıktan sonra 15 dk degaz işlemi uygulanır. Filmler ağzı açık şekilde oda koşullarında kurumaya bırakılır. Polimer filmler kuruduktan sonra petri kabından çıkartılır.

2.4. PHEMA Jel ve Filmlerin Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

PHEMA jel ve filmlerin kimyasal yapı karakterizasyonu FT-IR tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tepkimeye giren çapraz bağlayıcı, başlatıcı, monomer ve katalizörün FT-IR sonucu tepkime sonunda elde edilen PHEMA polimerinin FT-IR sonucu ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuca göre ortamda tepken kalmadığı, polimerleşmenin yüksek verimle gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

FT-IR analizleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka, Spectrum 100 model FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Dalga sayısı aralığı 4000-400 cm⁻¹'dir. ATR modu kullanılmıştır. 4 kez taramalı ve 4 cm⁻¹ ayırma gücünde çalışılmıştır.

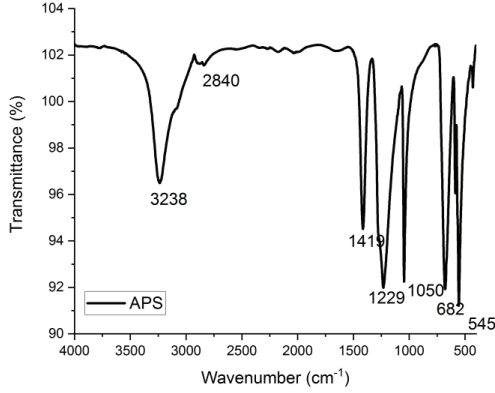
2.5. PHEMA Jellerin Mekanik Dayanım Testleri

PVC pipetlerden çıkartılan nano-SiO₂ katkılı ve katkısız PHEMA jel örneklerinin mekanik dayanımı çekme testi ile belirlenmiştir. Katkılamanın mekanik dayanıma etkisi bu yöntem ile incelenmiştir.

3. SONUÇLAR

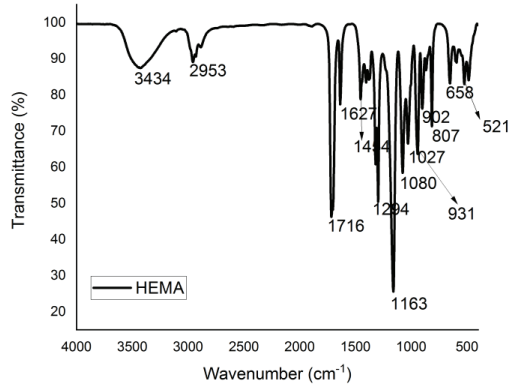
3.1. Kullanılan Kimyasalların Karakterizasyon Sonuçları

APS, HEMA, nano-SiO₂ ve N,N-MBAAm'ın FT-IR spektrumları sırası ile Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir.



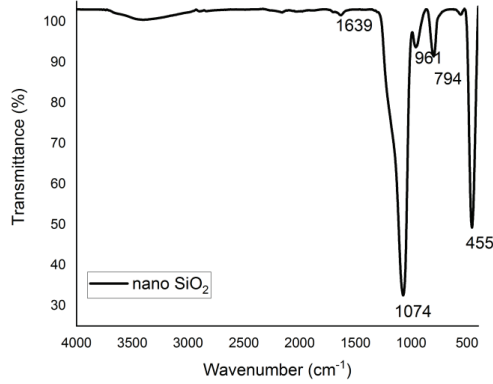
Şekil 1. APS'nin FT-IR spektrumu

APS'nin FT-IR spektrumuna göre 3238 cm⁻¹ şiddetli pik ve 2840 cm⁻¹'deki pik APS yapısındaki N-H gerilme bağlarını göstermektedir. 1419 cm⁻¹'deki şiddetli pik, sülfat yapısındaki S=O gerilmesini göstermektedir ve 1229 cm⁻¹'de görülen pik ise yapıdaki S-O bağına kanıtlar (Şekil-1). HEMA'nın FT-IR spektrumuna göre (Şekil-2), 3434 cm⁻¹'de görülen yayvan pik yapıdaki -OH gerilmesinden kaynaklanmıştır. 2953 cm⁻¹'de görülen pik alifatik C-H gerilme pikine aittir. HEMA yapısındaki karbonil C=O bağı 1716 cm⁻¹ bölgesinde görülmüştür. C=C 1700 cm⁻¹-1300 cm⁻¹ bölgesi arasında orta şiddetli ve şiddetli pikler halinde gözlemlenmiştir. 1163 cm⁻¹'de ve 1080 cm⁻¹'de görülen şiddetli pikler C-O gerilmesine aittir.



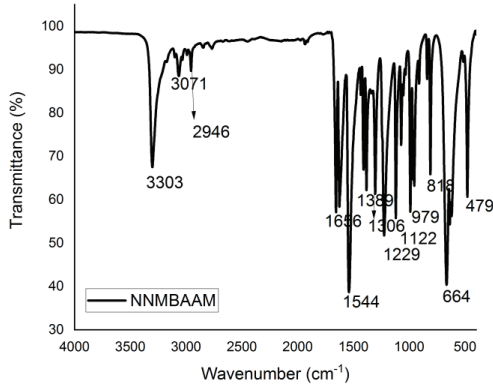
Şekil 2. HEMA'nın FT-IR spektrumu

Nano-SiO₂'nin FT-IR spektrumunda (Şekil-3) 1074 cm⁻¹'de görülen keskin pik Si-O titreşim bağlarına aittir. 455 cm⁻¹ ve 794 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla Si-O-Si eğilme ve gerilme titreşimlerini verir.



Şekil 3. Nano-SiO₂'nin FT-IR spektrumu

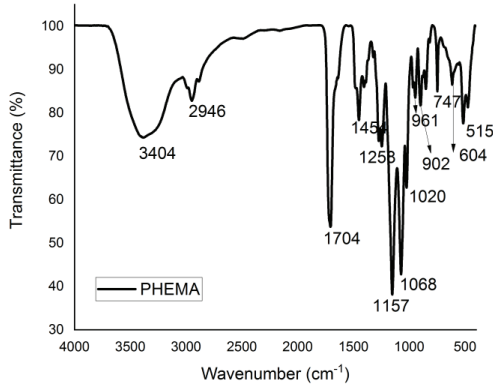
N,N-MBAAm'in FT-IR spektrumunda (Şekil-4) 3303 cm⁻¹'de ve 3071 cm⁻¹'de görülen pikler N-H gerilmesine aittir. 2946 cm⁻¹'de görülen pik ise, alifatik C-H grubuna ait gerilme pikidir. 1656 cm⁻¹'de görülen pik karbonil gerilmesine aittir. C=C'ye ait gerilme piki 1544 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir.



Şekil 4. *N,N*-MBAAm'in FT-IR spektrumu

3.2. PHEMA Jel ve Filmlerin Karakterizasyon Sonuçları

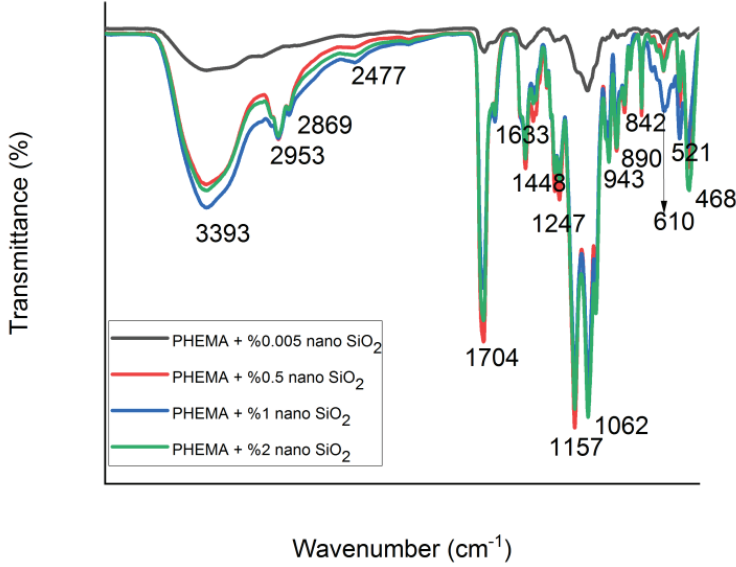
Deneyisel çalışmalar sonucu elde edilen PHEMA polimerinin FT-IR spektrumu Şekil 5'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre polimer yapının elde edildiği spektrumdan açıkça görülmektedir. Ortamdaki çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve katalizörlerin, polimer yapıdan uzaklaştığı görülmüştür.



Şekil 5. PHEMA'nın FT-IR spektrumu

Şekil-6'da %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO₂ katkılı PHEMA'nın FT-IR spektrumları verilmiştir. Katkılama arttıkça % geçirgenliğin arttığı ve FTIR piklerinin daha şiddetli görüldüğü gözlemlenmiştir. Ancak en yüksek katkılama oranı küttelece %2 nano SiO₂ ilavesinden sonra pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Miktarı artan nano takviye

malzemesi, matriste homojen dağıtılamamış olabilir. Bu da yüzeyde birikmelere sebep olur. Biriken takviyeler, matrisin gözenekli yapılarını doldururlar.



Şekil 6. %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO₂ katkılı PHEMA'nın FT-IR spektrumları

4. TARTIŞMA

Çalışma sonucunda elde edilen PHEMA-nanoSiO₂ katkılı ve katkısız hidrojenlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yapı karakterizasyonu FT-IR analizi ile yapılmıştır. Monomerlerin ve tepkenlerin FT-IR sonuçları PHEMA ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda, tam polimerleşmenin gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir.

Elde edilen hidrojenlerin ve nanokompozitlerin elastikiyet testleri milimetrik ölçüm ile mukayese edilmiştir. Bu durumda %0, %0,05; %0,5; %1 ve %2 nano-SiO₂ katkılı PHEMA'nın mekanik dayanımları nano SiO₂ katkılanmış ve katkılanmamış PHEMA jellerinin mekanik dayanımları tartışılmıştır. Buna göre katkısız PHEMA jelinin esneklik yüzdesi %54 olarak hesaplanmıştır. Nano takviye malzemesi farklı oranlarda jele ilave edilmiştir. Ve aynı hesaplama nano SiO₂ miktarı arttıkça yapıp, karşılaştırılmıştır. Katkılama miktarı %0,05 nano SiO₂ olan nanokompozitin esneme yüzdesi % 74 olarak hesaplanmıştır. Bu kadar az miktarda inorganik takviyenin katkılama olmayan jel arasında büyük

bir fark yaratması beklenmiştir. Nanokompozitlerin en önemli özelliği, küçük miktarlarla büyük değişimler gerçekleştirmektir. %0,5 nano SiO₂ ihtiva eden jelin esneklik yüzdesi %54 olarak bulunmuştur. Katkılamanın anlaşılamamış olması ise miktar arttıkça nano malzemeyi polimer yüzeyde homojen dağıtmanın zorluğu ile açıklanmıştır. %1 nano SiO₂ PHEMA yüzeyinde homojen dağıtılmıştır. Mekanik dayanım takviye malzemesi arttıkça artmıştır (%90). En yüksek takviye miktarı %2 kullanılmıştır. Bu jelin esneklik yüzdesi %84 olarak hesaplanmıştır. Belirli bir miktardan sonra mekanik dayanımın azalması beklenen bir durumdur.

KAYNAKLAR

- Bach, L. G., Islam, M. R., Jeong, Y. T., Gal, Y. S., & Lim, K. T. (2012). Synthesis and characterization of chemically anchored adenosine with PHEMA grafted gold nanoparticles. *Applied Surface Science*, 258(7), 2816–2822. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.140>
- Castro, Y., Mosa, J., Aparicio, M., Pérez-Carrillo, L. A., Vílchez, S., Esquena, J., & Durán, A. (2015). Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ materials with high proton conductivity. *Materials Chemistry and Physics*, 149, 686–694. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.028>
- Costa, R. O. R., Lameiras, F. S., Nunes, E. H. M., Vasconcelos, D. C. L., & Vasconcelos, W. L. (2016). Preparation of silica-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hybrids modified with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Ceramics International*, 42(2), 3465–3472. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.145>
- González-Henríquez, C. M., Pizarro, G. del C., Sarabia-Vallejos, M. A., Terraza, C. A., & López-Cabaña, Z. E. (2019). In situ-preparation and characterization of silver-HEMA/PEGDA hydrogel matrix nanocomposites: Silver inclusion studies into hydrogel matrix. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 1413–1423. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.012>
- Hema, M., & Tamilselvi, P. (2016). Lithium ion conducting PVA:PVdF polymer electrolytes doped with nano SiO_2 and TiO_2 filler. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 96–97, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2016.04.008>
- Hema, M., Tamilselvi, P., & Pandaram, P. (2017). Conductivity enhancement in SiO_2 doped PVA:PVDF nanocomposite polymer electrolyte by gamma ray irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 403, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.04.074>
- Huang, X., Sun, J., Lv, K., Liu, J., Shen, H., & Zhang, F. (2018). Application of core-shell structural acrylic resin/nano- SiO_2 composite in water based drilling fluid to plug shale pores. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 55(May), 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.05.023>
- Khoonsap, S., Narkkun, T., Ratphonsan, P., Klinsrisuk, S., & Amnuaypanich, S. (2014). Enhancing the grafting of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) on silica nanoparticles ($\text{SiO}_2\text{-g-PHEMA}$) by the sequential UV-induced graft polymerization with a multiple-UV irradiation. *Advanced Powder Technology*, 25(4), 1304–1310. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.03.010>
- Kuceki, M., de Oliveira, F. M., Segatelli, M. G., Coelho, M. K. L., Pereira, A. C., da Rocha, L. R., de Cássia Mendonça, J., & Tarley, C. R. T. (2018). Selective and sensitive voltammetric determination of folic acid using

- graphite/restricted access molecularly imprinted poly(methacrylic acid)/SiO₂ composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 818(April), 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.043>
- Pradhan, A. K., Rana, P. K., & Sahoo, P. K. (2015). Biodegradability and Swelling capacity of Kaolin based Chitosan-g-PHEMA Nanocomposite hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 620–626. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.12.024>
- Siddiqui, M. N., Redhwi, H. H., Tsagkalias, I., Softas, C., Ioannidou, M. D., & Achilias, D. S. (2016). Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/silver hydrogel nanocomposites prepared via in situ radical polymerization. *Thermochimica Acta*, 643, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.09.017>
- Tian, Y., Zhang, J., Liu, S. S., Yang, S., Yin, S. N., Wang, C. F., Chen, L., & Chen, S. (2016). Facile construction of dual bandgap optical encoding materials with PS@P(HEMA-co-AA)/SiO₂-TMPTA colloidal photonic crystals. *Optical Materials*, 57, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.04.027>
- Toledo, L., Racine, L., Pérez, V., Henríquez, J. P., Auzely-Velty, R., & Urbano, B. F. (2018). Physical nanocomposite hydrogels filled with low concentrations of TiO₂ nanoparticles: Swelling, networks parameters and cell retention studies. *Materials Science and Engineering C*, 92(June), 769–778. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.024>
- Toledo, L., & Urbano, B. F. (2016). Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based porous hydrogel: Influence of surfactant and SiO₂ nanoparticles on the morphology, swelling and thermal properties. *European Polymer Journal*, 81, 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.06.021>
- Tsuru, T., Sugimura, K., & Nishio, Y. (2017). Superparamagnetic IPN gels of carrageenan/PHEMA excelling in shape retention. *Carbohydrate Polymers*, 178(September), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.018>
- Zhang, F. A., & Yu, C. L. (2007). Acrylic emulsifier-free emulsion polymerization containing hydrophilic hydroxyl monomer in the presence or absence of nano-SiO₂. *European Polymer Journal*, 43(4), 1105–1111. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.02.007>

Bölüm 9

MEMBRAN KİRLENME PROBLEMLERİ VE ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ



Adem SARIHAN¹

¹ Dr. Öğr Üyesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, adem.sarihan@bilecik.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-1809-7034>

1. Giriş

Membranlar, filtrasyon süreçlerinde iki fazı birbirinden ayıran ve seçici geçirgen özellik gösteren malzemedir. Seçici geçirgen özellikleri sayesinde ilgilenilen bileşenlerin karşı faza geçişini, çeşitli mekanizmalara göre sınırlandırarak kontrollü geçişe imkân sağlarlar. Kontrollü geçişte elektriksel itme-çekme kuvvetlerinin de etkili olması ile birlikte, sürecin temeli gözenek boyutuna göre dışlama mekanizması üzerinden yürümektedir (Giglia, Bohonak, Greenhalgh, & Leahy, 2015; Gwak & Hong, 2018; Zhu, 2015). Gözenek boyutuna göre dışlama prensibi, bir çözelti içerisindeki, membran gözenek boyutundan küçük çözülmüş yapıların membranın karşı tarafına geçişine izin verilirken, membran gözenek boyutundan daha büyük çözülmüş yapıların membrandan geçişinin engellenmesi, yani dışlanması şeklindedir (Hu, Engtrakul, Bischoff, Lu, & Alemseghed, 2018). Farklı filtrasyon ve arıtım süreçlerinde kullanılan çok çeşitli gözenek boyutlarına sahip membranlar hazırlanabilmektedir. Bu membranlar, su arıtımı başta olmak üzere birçok ayırma ve saflaştırma sürecinde kullanılmaktadır. Çeşitli avantajları sayesinde, membranların kullanıldığı süreçlerin kullanım oranı her geçen gün artmakta ve membran filtrasyon süreçleri, geleneksel ayırma ve saflaştırma tekniklerinin yerini almaktadır. Temel olarak süreçlerde kullanılan membranların gözenek boyutlarının farklılığına göre, basınç farkına dayalı membran filtrasyon süreçleri, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz olmak üzere dört ayrı sınıfa ayrılır. Bu süreçlerde, 10 µm dan 0,0001 µm' ye kadar değişen çok çeşitli gözenek boyutuna sahip membranlar kullanılmakta ve bakterilerden tek yüklü iyonlara kadar farklı boyutlardaki yapıların dışlanması sağlanabilmektedir.

Membranların performansları, dışlama kabiliyetleri ve geçirgenlik özellikleri ile belirlenir (R. Wang et al., 2012). Belli bir amaç için hazırlanmış uygun morfolojide ve gözenek yapısındaki membranın, bir akışkan içerisindeki (çoğunlukla su) ilgilenilen madde(ler) için kabul edilebilir seviyede dışlama sağlarken mümkün olduğunca yüksek geçirgenliğe sahip olması beklenir. Membran geliştirme ve performans iyileştirme amacı ile gerçekleştirilen çalışmalar, membran dışlama performansından önemli seviyede taviz vermeden, geçirgenliğini artırmak veya azalmasını engellemeye odaklanmıştır. Membran geçirgenliğinde azalma temelde iki sebeple ortaya çıkar. Bunlar; konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenmedir (Field, 2010). Membran filtrasyon süreçleri üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar, membran kirlenmesinin bu süreçlerdeki en önemli problem olduğunu göstermektedir (Zularisam, Ismail, Salim, Sakinah, & Hiroaki, 2007) (Jiang, Li, & Ladewig, 2017). Membran kirlenmesi, çözülmüş yapıların ya da partiküllerin membran yüzeyinde veya gözenekleri içerisinde birikmesi sonucu membran performansının olumsuz yönde

etkilenmesidir. Kirlenme, membran geçirgenliğini azaltır, arıtılmış çözelti kalitesini azaltır, yüksek basınç gereksinimine sebep olur, membran kullanım ömrünü kısıtlar ve böylece filtrasyon sürecinin maliyeti yükseltir (Jepsen, Bram, Pedersen, & Yang, 2018; Liao, Bokhary, Maleki, & Liao, 2018). Bu nedenle etkili ve düşük maliyetli bir membran filtrasyon süreci için membran kirlenmesinin kontrolü, mümkün olabildiğince yavaşlatılması, kirlenme türünün belirlenmesi, kirlenmeye uygun, etkili bir temizleme yönteminin belirlenmesi ve uygulanması oldukça önemlidir.

Membran kirlenmesi, kirlenmenin membran yüzeyinde veya gözenekleri içerisinde gerçekleşmesine bağlı olarak dış ve iç şeklinde, kirlenme probleminin çözümünde kullanılması gereken yöntemlere bağlı olarak tersinir ve tersinmez kirlenme şeklinde sınıflandırılabilir (Abdelrasoul, Doan, & Lohi, 2013; Jepsen et al., 2018; Obotey Ezugbe & Rathilal, 2020). Ayrıca kirleticiler türüne göre, organik kirlenme, inorganik kirlenme, biyokirlenme ve kolloidal kirlenme olmak üzere dört çeşit membran kirlenmesi vardır (Obotey Ezugbe & Rathilal, 2020). Bu kirleticiler boyutlarına ve yük vb. özelliklerine bağlı olarak, birkaç farklı formlarda kirlenmeye sebep olabilmektedirler. Bu kirlenme formları, adsorpsiyon, gözenek tıkanması ve jel tabaka oluşumu şeklindedir (Shi, Tal, Hankins, & Gitis, 2014; Xu et al., 2020). Kirlenme problemlerinin çözümü ve membranın istenilen performans özelliklerini, kabul edilebilir oranda tekrar geri kazanması için kirlenmenin türü, kirleticiler türü ve kirlenme modeli gibi parametrelere bağlı olarak, fiziksel temizleme ve/veya kimyasal temizleme olarak adlandırılan teknikler kullanılır.

2. Membranlarda Konsantrasyon Polarizasyonu ve Kirlenme

2.1. Konsantrasyon polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu, basınç uygulamalı bir filtrasyon sürecinde, dışlanma sonucu karşı faza geçişi engellenen çözünmüş yapıların veya partiküllerin membran/çözelti arayüzeyinde derişimlerinin artması ve/veya birikmesi şeklinde tanımlanabilir. Bu durum membran yapısının seçici geçirgen özelliğinin doğal bir sonucu olarak sebebiyle filtrasyon süreçlerinde kaçınılmaz bir durumdur (Shi et al., 2014). Filtrasyon sürecinde permeatın (süzüntü) karşı faza akışı ile birlikte büyük yapılar da membran yüzeyine doğru taşınır ancak dışlanarak sınır tabakada yoğunlaşırlar. Genel akış yönünün membran yüzeyine doğru olması sebebiyle, dışlanarak membran yüzeyine yakın bölgede yoğunlaşan yapıların çözelti ortamında yayılma hızı nispeten düşüktür. Bu nedenle, filtrasyon sürecinin ilerlemesiyle dışlana yapıların, arayüzeydeki derişimleri, yığın çözelti içerisindekiğine göre 20-50 kat daha yüksek hale

gelebilmektedirler (Shi et al., 2014). Bu şekilde, membran yüzeyine yakın bölgede derişim artışı ile meydana gelen konsantrasyon polarizasyonu sonucunda besleme ve permeat arasındaki osmotik basınç farkından dolayı etkin transmembran basıncının azalması ile permeat geçişini yavaşlar ve membran geçirgenlik performansını düşer (Field, 2010). Konsantrasyon polarizasyonu kaçınılmaz bir süreçtir ancak membran yapısına zarar veren veya değıştiren bir süreç değil, geri dönüştürülebilir bir durumdur. Bu durum transmembran basıncının ve akışın ortadan kaldırılması ile geri dönüştürülebilmektedir.

2.2. Membran kirlenmesi

Membran kirlenmesi, filtrasyon sürecinde kullanılan çözelti içerisindeki, permeat içerisinde karşı faza geçememiş yani dışlanmış bileşenlerin çeşitli mekanizmalara göre membran yüzeyinde veya gözeneklerin içerisinde birikmesidir. Membran kirlenmesinin en önemli olumsuz etkisi membran geçirgenliği üzerinedir ve elde edilecek su kalitesi üzerine doğrudan etkisi yoktur çünkü kirleticisi madde veya kirlenmenin membran yapısı ve özellikleri üzerinde doğrudan bir değıştirici etkisi bulunmamaktadır (Gao et al., 2011). Geçirgenlik üzerindeki azaltıcı sebebiyle, yeterli akışı elde etmek için daha yüksek basınç gereksinimi ve buna bağılı olarak maliyet artışına sebep olmaktadır. Ayrıca kirlenmeyi önleme veya geciktirme amacıyla gerçekleştirilen ön işlemler, kirlenme giderimi için gerçekleştirilmesi gereken işlemler ve bunlara ek olarak kirlenmenin membran kullanım ömrünün azaltılması sebebiyle daha sık membran değışim gereksinimi de yine filtrasyon süreci üzerinde maliyet artırıcı etkiye sahiptirler (Jiang et al., 2017). Öte yandan kirlenme süreci her ne kadar membran yapısını doğrudan değıştirmese ve permeat kalitesini etkilemese de, bazı kirlenme durumlarında, temizlenme süreçleri asit, alkali veya organik yapılar gibi set kimyasalların kullanımını gerektirmektedir. Bu uygulamalar membran yapısı üzerinde değışikliğe sebep olabilmekte ve böylece kirlenme dolaylı olarak permeat kalitesini de olumsuz olarak etkileyebilmektedir.

2.3. Kirlenme formları

Kirlenme süreci, kirleticilerin yapı ve özelliklerine bağılı olarak farklı formlarda gerçekleşebilmektedir. Bu formlar genel olarak adsorpsiyon, gözenek tıkanması ve jel tabaka oluşumu şeklindedir.

2.3.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon formunda kirlenme, çözünen maddeler ve partiküller ile membran arasında belli etkileşimlerin varlığında meydana gelebilir. Bu etkileşimler genelde zayıf Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik

etkileşimler veya kimyasal bağlardır. Etkileşimin veya bağın özelliği ve kuvveti membran ve su içerisindeki bileşenlerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirler. Bu olay bir termodinamik denge sürecidir ve yüzey enerjisinden kaynaklanır (Shi et al., 2014). Adsorpsiyon, termodinamik yapısı sebebiyle, diğer kirlenme formlarına göre farklılık gösterir. Adsorpsiyon su içerisindeki yapıların ve membran gözeneklerinin boyutlarına bağlı olarak yüzeyde veya gözenekler içerisinde gerçekleşebilir. yüzeyde Ayrıca adsorpsiyon derecesinin konsantrasyona bağlı olduğu durumlarda, konsantrasyon polarizasyonu adsorpsiyonu artırıcı etki yapar. Şekil 1’de membran yüzeyi ve gözeneklerinde çeşitli etkileşimlerle membran yapısına tutunarak adsorpsiyon formunda kirlenmeye gerçekleşmiş membran yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1. Kirlenmemiş (Temiz) membran (a) ve adsorpsiyon formunda kirlenmiş membran (b) yapılarının şematik gösterimi.

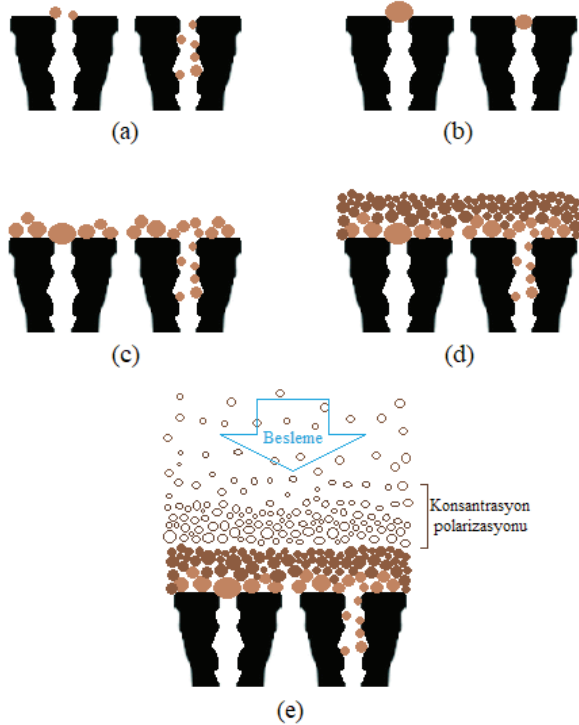
2.3.2. Gözenek tıkanması

Gözenek tıkanması şeklinde kirlenme formu, genellikle partiküller veya kolloidler tarafından, tamamen ve kısmen tıkanma şeklinde gerçekleşmektedir. Gözenek tıkanması genel itibarıyla filtrasyon sürecinde başlangıç aşamasında ortaya çıkan bir kirlenme formudur. Bu kirlenme formu kendi içerisinde üç türe ayrılır (Guo, Ngo, & Li, 2012; F. Wang & Tarabara, 2008):

- Standart tıkanma: bu tıkanma türünde partiküller gözenek girişi çevresinde birikir veya gözenekler içerisinde birikir ve gözenek büyüklüğünü azaltır.
- Tamamen tıkanma: gözenek boyutundan daha büyük bir kirletici tarafından gözeneklerin tamamen kapanması şeklinde ortaya çıkan tıkanma türüdür. Burada partiküller birbiri üzerine binmez ve her gözenek bir partikül tarafından tıkanır.
- Ara tıkanma: diğer iki tür tıkanmanın bileşimi şeklinde olduğu kabul edilir. Bazı türler gözenekleri takarken bazı türler bu yapıların üzerinde birikir.

2.3.3. Jel tabaka oluşumu

Jel tabaka oluşumu formunda kirlenme esasında hâlihazırda yukarıda bahsi geçen formlarda kirlenmenin gerçekleşmiş olduğu ve kısmen gözeneklerin tıkanmış olduğu membran yüzeyi ve/veya diğer formlardaki kirleticilerin üzerinde, bir tabaka halinde birikmesi şeklinde gerçekleşen kirlenme formudur (F. Wang & Tarabara, 2008). Dolayısıyla zaten kirlenme durumunun gerçekleştiği bir yüzeyde oluşan bu tabaka gözenekleri tıkayıcı bir etkisinin olmadığı kabul edilir. Ancak transmembran basıncının etkisini azaltıcı etki yaptığından, membran geçirgenliği üzerinde olumsuz etkileri vardır. Jel tabaka membran gözenekleri ile bağlantılı olmadığından ve membran yüzeyi ile doğrudan etkileşim halinde olmadığından kontrolü (temizlenmesi) diğer kirlenme formlarından daha basit tekniklerle gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 2’de gözenek tıkanması türleri, jel tabaka oluşumu ve konsantrasyon polarizasyonu şematik olarak gösterilmiştir. Tablo 1’de ise şekil 2’de verilen bazı kirlenme formları için kirlenme sürecine dahi olan partikül boyut özellikleri ve kirlenme formlarının filtrasyon süreci üzerindeki olumsuz etkileri verilmiştir.



Şekil 2. Konsantrasyon polarizasyonu ve bazı kirlenme formları (Standart tıkanma (a), tamamen tıkanma (b), ara tıkanma (c), jel tabaka oluşumu (d) ve konsantrasyon polarizasyonu (e).

Tablo 1. bazı kirlenme formları için kirlenme sürecine dahi olan partikül boyut özellikleri ve kirlenme formlarının filtrasyon süreci üzerindeki olumsuz etkileri

Kirlenme formları	Kirlenme şekli ve sebep olan partiküllerin boyutları	Filtrasyon sürecine etkisi
Standart tıkanma	Partiküller gözenek girişinden daha küçük boyuttadırlar, bu sayede gözenekler içerisine girerler. (birikme veya adsorpsiyon şeklinde tutunabilirler).	Gözenek boyutlarındaki azalma sebebiyle membran direncinde artış ve geçirgenlikte azalma.
Tamamen tıkanma	Partiküller gözenek boyutundan daha büyüktürler ve gözeneklerin girişini tamamen tıkarlar.	Membran aktif yüzey alanında azalmaya sebep olur.
Ara tıkanma	Yüzeye ulaşan partiküller gözenekleri kısmen kapatabilir ya da tıkanma veya köprü oluşturma şeklinde kapanma oluşturabilir veya inaktif bölgelerde birikebilir (partiküller gözenek boyutunda küçük veya büyük olabilirler)	Tamamen tıkanmaya benzer şekilde etki gösterir ancak şiddeti nispeten daha azdır.
Jel tabaka oluşumu	Gözeneklere girmeyen ve gözenekleri tıkamayan partiküllerin membran yüzeyi üzerinde tabaka halinde birikmesi. (partiküller gözenek boyutunda küçük veya büyük olabilirler)	Hali hazırda kirlenmeye uğramış bir membranın direncine ek olarak jel tabakanın da direnci eklenmiş olur.

2.4. Kirlenme türleri

Membran kirlenmesi, kirlenme sürecinin gerçekleştiği yere bağlı olarak dış ve iç kirlenme olarak ikiye ayrılır. Membran yüzeyinde partikül, kolloid veya makromolekül vb. yapıların membran yüzeyinde birikmesi şeklindeki kirlenme dış kirlenme ve yüzey kirlenmesi olarak adlandırılır (Kumar, Gayakwad, & Nagale, 2007). Jel tabaka oluşumu bu tür kirlenmeye örnek olarak verilebilir. Çözünmüş ve kolloidal haldeki yapıların membran gözenekleri içerisinde adsorpsiyonu veya birikmesi şeklinde meydana gelen kirlenme ise iç kirlenme olarak adlandırılır. İç kirlenme ayrıca gözenek tıkanması olarak da bilinir (Du et al., 2020).

Kirlenme probleminin çözümünde uygulanacak işlemlere göre kirlenme, tersinir ve tersinmez olarak ikiye ayrılır. Tersinir kirlenme, ters yıkama veya aralıklı kullanma (kullanım sonrasında bir süre bekletme) gibi fiziksel temizleme teknikleri olarak bilinen, nispeten basit tekniklerle çözülebilen kirlenme problemidir. Tersinmez kirlenme ise fiziksel temizleme yöntemleri ile giderilemeyen, ultrasonik temizleme gibi yeni nesil tekniklerle veya kimyasal temizleme yöntemleri ile etkisi azaltılabilen veya giderilebilen kirlenme türüdür. Genel olarak, kirleticisi

maddelerin membran yüzeyindeki birikmeleri tersinir kirlenmeye sebep olurken, kirleticiler tarafından membran gözeneklerinin tıkanması ya da yüzeyde veya gözeneklerde kirleticilerin kuvvetli etkileşimlerle tutunması tersinmez kirlenme oluşturma eğilimindedir (X. Du et al., 2020; Kumar et al., 2007).

2.5. Kirletici türüne göre kirlenme

Membran filtrasyon süreçleri, çözünmüş yapılar ve partiküller gibi birçok farklı boyut ve özellikte bileşenin ayrılması ve dışlanma işlemlerinde kullanılabilir. Dolayısıyla bu süreçlerde kirlenme oluşumları çok çeşitli maddeler tarafında meydana gelebilmektedir. Genel olarak kirletici türüne göre, organik kirlenme, inorganik kirlenme, biyokirlenme ve kolloidal kirlenme olmak üzere dört çeşit membran kirlenmesi vardır.

2.5.1. Organik kirlenme

Su içerisinde çözünmüş organik yapıların çeşitli formlarda membran yapısında sebep olduğu kirlenme organik kirlenme olarak adlandırılır. Sular içinde çözünmüş birçok organik madde bulunur ve bu maddeler üç ayrı kategoride incelenebilir. Bunlar: doğal organik maddeler, sentetik organik maddeler ve çözünür mikrobiyal ürünler şeklindedir.

Sentetik organik maddeler, tüketiciler tarafından eklenen sentetik bileşenler ve dezenfeksiyon süreçlerinde üretilen dezenfeksiyon yan ürünlerini kapsar.

Çözünür mikrobiyal ürünler ise biyolojik arıtma sırasında organik maddelerin ayrışması nedeniyle oluşan organik bileşenlerdir (Guo et al., 2012).

Polimerik membranlar (su artım süreçlerinde kullanılan membranların çok büyük çoğunluğu bu tür membranlardır) için başlıca kirletici madde ise doğal organik maddelerdir. Bu maddeler, bitkisel ve hayvansal materyallerin ayrışması sonucu oluşan karmaşık bileşiklerdir. Küçük moleküllü hidrofobik asitler, hümik asit, fulvik asit, amino asitler ve proteinler bu sınıftaki önemli bileşik gruplarıdır. Bunlar içerisinde en önemli grup, doğal organik maddeler içerisindeki çözünmüş karbonun % 5'sinden fazlasını oluşturan ve karboksilik asit (COOH), hidroksil alkol (OH), karbonil (C=O) gibi üç temel fonksiyonel grubu da içeren ve hem alifatik hem de aromatik bileşenlere sahip olan hümik maddelerdir. Bu maddeler molekül ağırlıkları 1000-100.000 Da arasında değişen, çeşitli hidrofilik-hidrofobik yapılarda ve farklı yük yoğunluklarında birçok bileşiği kapsamaktadır. Genel olarak hidrofilik yapıdaki doğal organik bileşikler membran yapılarında hızlı şekilde kirlenme gerçekleştirirler ancak oluşan kirlenme tersinirdir. Organik sever bileşiklerin sebep

olduğu kirlenme süreçleri yavaşdır ancak tersinmez kirlenme oluşturlar (Chollom & Rathilal, 2018).

2.5.2. İnorganik kirlenme

Bazı inorganik yapılar sular içerisinde çok fazla bulunurlar ve çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu bileşiklerin çözünürlük dengesi aşıldığında ve aşırı doygun hale geldiklerinde membran yüzeylerinde ve/veya gözeneklerinde birikerek kirlenme meydana getirirler, bu kirlilik türü inorganik kirlilik olarak adlandırılır (Jiang et al., 2017). İnorganik kirlenmeye sebep olan en temel iyonlar, kalsiyum, magnezyum, baryum, bikarbonat ve sülfattır (Field, 2010). Sularda bulunabilecek inorganik bileşenlerin boyut aralığı organik bileşenlere göre daha dardır ve nispeten inorganik bileşikler daha küçük boyutlu kirleticilerdir. Bu nedenle inorganik kirlenme genel olarak, nanofiltrasyon ve ters osmoz süreçlerinde kullanılan membranlar için problem oluşturmaktadır. Tablo 2' de ters osmoz membranlarında inorganik kirlenme oluşturma olasılığı en yüksek olan anyon ve katyonlar ile oluşan kirleticiler tuz bileşikler verilmiştir.

Tablo 2. İnorganik kirlenme oluşturma olasılığı en yüksek olan anyon ve katyonlar ile oluşan kirleticiler tuz bileşikler (Xie, Gomez, Xing, & Klose, 2004).

Katyonlar	Anyonlar				
	F ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Al ³⁺	AlF ₃	Al(OH) ₃	-	-	AlPO ₄
Ca ²⁺	CaF ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	CaSO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂
Fe ³⁺	FeF ₂	Fe(OH) ₃	-	-	FePO ₄
Mg ²⁺	MgF ₂	Mg(OH) ₂	MgCO ₃	MgSO ₄	Mg ₃ (PO ₄) ₂

Tablo 2' de verilen bileşiklerin yanı sıra silika da (SiO₂) en önemli inorganik kirleticilerdendir. Doğal sularda yüksek oranda bulunur ve çözünürlüğü de oldukça düşüktür. Ayrıca silika kaynaklı inorganik kirlenmenin temizlenme süreci de kısıtlıdır (Ibrar et al., 2019).

Ayrıca inorganik kirlenme süreçleri ile ilgili çalışmalar, bu tür kirlenmede gözeneklilik ve pürüzlülük gibi membran özelliklerine, inorganik tuzların kristalizasyonlarına, modül geometrisi ve membran materyallerine, besleme çözeltisi özelliklerine ve uygulama basıncı gibi filtrasyon uygulama koşullarına da bağımlı olduğunu göstermiştir (Guo et al., 2012).

2.5.3. Biyokirlenme

Biyokirlenme, membran yüzeylerinde mikroorganizmaların yapışması, çoğalması ve biyofilm oluşturmaları şeklinde gerçekleşen membran kirlenme türüdür. Oluşan biyofilmlerin iki temel bileşeni vardır: bakteriler ve metabolizma sürecinde bakteriler tarafından atılan hücre dışı polimerik maddelerdir (Jiang et al., 2017). Bakterilerin membran yüzeyinde birikmesi, bağlanma ve çoğalma süreçleri ile gerçekleşir.

Deniz ortamları, proteobakteriler, bakteroidler, firmikütler ve siyanobakteriler gibi birçok farklı ve çeşitli bakteri topluluklarının sahiptir. Farklı su ortamı ve bakteri topluluklarına bağlı olarak, temelde polisakkaritler, proteinler, glikoproteinler, lipoproteinler veya lipidler olmak üzere çok çeşitli hücre dışı polimerik maddeler bu ortamlarda bulunabilmektedir. Membran yüzeyinde bakteri büyümesi, mikrobiyal özellikler, membran yüzey özellikleri, yüzey-bakteri etkileşimleri ve uygulama koşulları olarak sınıflandırılacak birçok faktöre bağlıdır. Bu sınıflandırma içerisinde, mikrobiyal özellikler; hidrofobiklik, yüzey yapısı ve yüzey yükünü vb. membran özellikleri; kimyasal bileşimi, yüzey morfolojisini, yüzey yükünü ve yüzey hidrofobikliğini vb. uygulama koşulları; permeat akışı, çapraz akış hızı, sıcaklık, basınç vb. faktörleri kapsamaktadır.

Biyokirlenme, çözümü en zor membran kirlenme problemi olarak kabul edilmektedir. Diğer kirlenme türlerinin aksine, biyokirlenmede ön işlemler ile yok edilmesi zordur. Biyokirlenme mikroorganizmalar tarafından oluşturulur ve mikroorganizmalar büyüyebilme ve çoğalabilme özelliğine sahiptir. Dolayısıyla, ön işlem ile bakteriler % 100 oranında membrandan uzaklaştırılmadığı sürece kademeli olarak tekrar büyüyebilir ve kirlenme tekrar artabilir. Ancak, biyofilm oluşması için gerekli koşullar, bakterilerin ve besinlerin varlığıdır. Dolayısıyla ortamdan tüm besinler uzaklaştırılır ise kalan hücreler besin kaynaklarının yetersizliği çoğalamayacaklardır.

2.5.4. Kolloidal kirlenme

Doğal sular ve atık sular içerisindeki maddeler boyutlarına göre genel olarak çökebilen yapılar, kolloidal yapılar ve çözünmüş yapılar olarak sınıflandırılabilir. Genel olarak 1 nm den daha küçük yapılar çözünmüş yapılar, 1 nm - 1 µm boyutları arasında boyuttaki yapılar kolloidal katılar (Guo et al., 2012), 1 µm – 100 µm arasındaki yapılar askıda katılar ve 100 µm den daha büyük yapılar çökebilen katılar olarak bilinir. Tüm bu yapılar içerisinde kolloitler oldukça önemli bir yere sahiptir. Kolloidal yapılar, gerçek çözelti ile heterojen karışımlar arasında yer alan ara karışımlardan oluşmaktadır. Kolloidal kirlenme, kolloitlerin membran

yüzeyinde tutunması veya birikmesi ile gerçekleşen kirlenme türüdür. Kolloidal kirleticiler organik ve inorganik kirleticiler olmak üzere iki sınıfta incelenir. Doğal sular içerisinde bulunabilecek en önemli inorganik kolloidal kirleticiler; alüminyum silikat mineralleri, silika, demir oksit/ hidroksitler, en önemli organik kolloitler ise; polisakkaritler, proteinler ve bazı doğal organik maddelerdir (Jiang et al., 2017). Kolloitler katı veya jel benzeri sıvı formda olabildikleri gibi virüsler de bu sınıfta yer almaktadırlar (Lohaus, Perez, & Wessling, 2018). Kolloidal kirlenme, kolloitlerin boyutu, şekli, yükü ve ayrıca ortamdaki iyonlarla kolloitlerin ve membran yapısının etkileşimleri gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

Tablo 3’ de sular içerisinde bulunabilen bazı kirleticiler ve bu kirleticilerin sebep olabilecekleri kirlenme formları verilmiştir.

Tablo 3. Bazı kirleticiler ve potansiyel kirlenme formları (Field, 2010; Shi et al., 2014).

Kirleticiler	Potansiyel kirlenme formları
Büyük askıda katılar	Bu tür yapılar besleme sularında bulunabilmekte ve konsantrasyon polarizasyonu sürecinde oluşabilmektedirler. Bu yapılar membran filtrasyon modüllerinin kanallarını tıkayabilmekte ve jel tabaka oluşumuna sebep olabilmektedirler.
Kolloidal partiküller	Membran yüzeyinde jel tabakası oluşumu, membran gözenek girişini daraltma ve gözeneklerde tıkanmaya sebep olma potansiyelleri vardır.
Yüksüz makromoleküller	Jel tabaka oluşturma
Yüklü makromoleküller	Proteinler ve hümitik asitler bu sınıftadırlar ve membran yüzey ve/veya gözeneklerinde adsorpsiyon formunda kirlenme oluşturulabilirler.
Küçük moleküller	Özelliklerine bağlı olarak, bazı moleküller yapılarındaki fonksiyonel gruplara bağlı olarak polimerik membran yapıları ile güçlü etkileşimler kurabilmektedirler.
Biyolojik bileşenler	Bakteri gibi aktif organizmaların büyümesi ve hücre dışı polimerik bileşenlerinin biyofilm oluşturmaları.
İnorganik yapılar	Tuzlar ve hidroksitler olarak çökelme ve birikme.

2.6. Membran kirlenme oranları ve kirlenme dirençlerinin belirlenmesi

Deneyisel olarak membranların kirlenme ve kirlenme direnci incelemeleri, dinamik kirlenme çalışmaları adı verilen süreçlerle gerçekleştirilmektedir. Bu işlemlerde, ilgilenilen filtrasyon süreci ve

membran türüne bağlı olarak model bir kirlenici seçilir. (Örneğin; nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon süreçlerinde kullanılan membranlar için albümin (BSA) proteini model organik kirlenici olarak kullanılır). Standart bir kirlenme çalışması için, ilgilenilen membrana ait uygun şartlarda gerçekleştirilen belirli filtrasyon sürecine ait akış (veya geçirgenlik) verilerine ihtiyaç vardır. Bunlar; **i.** Temiz membran için uygun çalışma şartlarında saf su ile gerçekleştirilen filtrasyon sürecine ait akış (A_0). **ii.** Saf su yerine uygun derişimde kirlenici içeren besleme çözeltisinin kullanıldığı filtrasyon sürecindeki akış (A_1). **iii.** Kirlenici içeren besleme çözeltisi ile gerçekleştirilen filtrasyon sonrasında uygun şartlarda, belirli bir membran temizleme tekniği ile uygun süre yıkama sonrasında tekrar besleme olarak saf suyun kullanıldığı filtrasyon sürecine ait akış (A_2). Belirlenen akış verileri kullanılarak membran kirlenme türlerine ait oranlar ve kirlenme direnci özellikleri ile ilgili hesaplamalar gerçekleştirilir. Akış verilerinin elde edilmesinde çapraz akış veya dikey akış filtrasyon hücreleri kullanılabilir. Filtrasyon sürecinde uygulanan basınç, kullanılan membran özelliklerine ve besleme çözeltisinin içeriğine göre değişiklik gösterebilmektedir.

Kirlenme çalışmaları gerçekleştirilen membran için, A_1 , A_2 ve A_3 akış değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 1 kullanılmaktadır.

$$A = \frac{V}{S.t} \quad (1)$$

Eşitlik 1’ de V , incelenen filtrasyon koşullarındaki permeat hacmi (L), S , membran etkin yüzey alanı (m^2) ve t , filtrasyon süresi (h, (saat)). Bu veriler yardımıyla çeşitli şartlardaki akış değerleri (A_1 , A_2 , A_3), ($L/m^2.h$), hesaplanmaktadır.

Hesaplanan akış verileri yardımıyla, Eşitlik 2, 3 ve 4 kullanılarak, akış geri kazanım oranı (A_{GO}), toplam kirlenme oranı (T_{KO}), tersinir kirlenme oranı (R_{KO}) ve tersinmez kirlenme oranı (Z_{KO}) (%) değerleri hesaplanmaktadır. Akış geri kazanım oranı, membranların kirlenmeye karşı gösterdikleri direncin bir ölçüsü olarak belirlenir ve yorumlanır. Toplam, tersinir ve tersinmez kirlenme oranları ise kirlenmenin türlerini ve bu kirlenme türlerine uygun temizlenme yöntemlerinin belirlenmesinde kullanılır (T. Wang et al., 2018).

$$A_{GO} (\%) = \frac{A_2}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

$$T_{KO} (\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

$$R_{KO} (\%) = \frac{A_2 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (4)$$

$$Z_{KO} (\%) = \frac{A_0 - A_2}{A_0} \times 100 \quad (5)$$

Filtrasyon verilerinden faydalanılarak gerçekleştirilen hesaplamalar yardımıyla elde edilen verilerle birlikte, kirlenmenin hangi form(lar) da olduğunun incelenmesi ve değerlendirilmesi amacıyla membran (temiz ve kirlenmiş) ve kirleticilerin kimyasal ve fiziksel analizleri gerçekleştirilerek yapısal ve morfolojik özellikleri belirlenmektedir. Bu amaçla, kirletici ve membranların kimyasal yapısı, fonksiyonel grupları ve elementel bileşimin belirlenmesinde kullanılan en yaygın teknikler, İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) teknikleridir. Temiz ve kirlenmiş membranların yüzey ve enine kesit morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenebilmektedir. Özellikle kirlenmenin iç veya dış olma durumu, gözenelerin kısmen veya tamamen tıkanma durumları, membran yüzeyinde jel tabaka oluşumu incelemelerinde enine kesit SEM görüntüleri oldukça net sonuçlar verebilmektedir. Kirlenme öncesi ve sonrasında membran yüzey pürüzlülüğü ise Atomik Güç Mikroskobu (AFM) analizleri ile belirlenebilmektedir. AFM görüntüleri de membran yüzeyi üzerinde kirlenme sonucu meydana gelen değişiklikleri belirlemede oldukça kullanışlıdır.

3. Membranların Temizlenmesi

Kirlenme sebebiyle yüzey ve/veya gözenek özellikleri ve performansları olumsuz etkilenen membranların yapısal özelliklerini ve dışlama performansını olumsuz yönde değiştirmeden geçirgenlik özelliklerinin eski haline getirilmesi amacı ile gerçekleştirilen işlemler membran temizlenmesi olarak adlandırılır. Membran temizlenmesi için, kirlenme türü, formu, kirletici ve membran yapısına bağlı olarak, fiziksel temizleme, kimyasal temizleme, biyolojik temizleme ve enzimatik temizleme gibi çeşitli türleri vardır (Jiang et al., 2017). Bu türler içerisinde en önemli olanalar fiziksel ve kimyasal temizleme metotlarıdır. Temizleme metodunun fiziksel veya kimyasal olması, temizleme sürecinde kimyasal kullanılıp kullanılmamasına bağlıdır. Biyolojik ve enzimatik temizleme metotları ise çok spesifik kirlenme durumlarında ve kirleticiler için kullanılan, nispeten daha az tercih edilen metotlardır ve bu temizleme süreçlerin de kimyasal kullanımı gerektiğinden kimyasal temizleme sınıfı içerisinde kabul edilebilirler.

3.1. Fiziksel temizleme

Fiziksel temizleme süreçleri herhangi bir kimyasalın kullanılmadığı, temelde hidrolik, mekanik, elektriksel ve ultrasonik kuvvetlerin kullanıldığı, nispeten daha yumuşak membran temizleme metodudur (Shi et al., 2014). Bu metod ile temel olarak tersinir kirlenme giderilebilmektedir (Kumar et al., 2007).

Hidrolik ve mekanik kuvvetlerin kullanıldığı fiziksel temizleme süreçlerinde membran yüzeyindeki birikme şeklinde oluşmuş tortu vb. kirliliklerin gevşetilerek giderilmesinde sargılar böylece yüzeydeki akışı engelleyen kuvvetler azaltılmış olur. Bu kuvvetlerin kullanıldığı işlemler kısaca, membranların dinlendirilmesi, membranların gevşetilmesi, hidrolik yıkama, geri yıkama süreçleridir. Membranların su içerisinde bekletilmesi ve dinlendirilmesi en basit ve temel fiziksel temizleme işlemidir. Filtrasyon sürecinde uygulanan basıncın azaltılarak bir süre membranın gevşetilmesi, kirlenme ilerlemeden temizlenme sayesinde filtrasyonun daha uzun süre daha uzun süre sürdürülebilmesine olanak sağlar. Hidrolik yıkama, membran yüzeyindeki birikintilerin türbülanslı çapraz akışla gideriminde kullanılır. Geri yıkama, permeat tarafından besleme tarafına basınçlı bir şekilde akışla gerçekleştirilir. Geri akış hem membran gözeneklerindeki birikimleri dışarı çıkarır hem de dış yüzeydeki jel tabakayı gevşeterek uzaklaştırır. Geri yıkama işlemi ile gerek membran gözeneklerindeki gerekse yüzeydeki tersinir kirliliklerin çoğu uzaklaştırılabilir ve filtrasyon performansları iyileştirilebilir. Ancak geri yıkama akışının genellikle normal akıştan daha yüksek olması gereklidir. Yüksek geri akış işlemi membran yapılarında hasara yol açabilmektedir. Bu nedenle geri yıkamanın kontrollü şekilde gerçekleştirilmesi ve nispeten mekanik dayanımı yüksek membranların temizliğinde kullanılması daha uygundur.

Elektriksel ve ultrasonik kuvvetlerle temizleme işlemleri geleneksel olmayan, yeni tekniklerdir. Ancak bu teknikler de kimyasal kullanımı olmadığından fiziksel temizlik olarak değerlendirilebilirler. Filtrasyon sistemlerine entegre edilerek, süreç devam ederken uygulanabilme, herhangi bir kimyasal ve geri yıkama suyu vb. gereksinimi olmaması sebebiyle geleneksel temizlik metodlarına göre nispeten avantajlı ve aynı zamanda çevreye duyarlıdır.

Elektriksel kuvvetlerin kullanıldığı fiziksel temizleme işlemlerinde ise hedef kirleticiler yüklü yapılardır. Membran boyunca uygulanan voltaj sayesinde yüklü yapıların itilmesi ve etkileşimlerinin azaltılması böylece membrandan uzaklaştırılması sağlanır. Uygulanan elektrik alan, yüklü yapıların zıt yüklü elektroda doğru hareket etmesini sağlar. Bu süreç elektroforez olarak adlandırılır ve elektriksel temizlemenin temeli

bu işleme dayanır. Ultrasonik membran temizlemede, sulu ortamın titreştirilmesi için yüksek frekanslı ses dalgaları kullanılır. Bu dalgalar membran yüzeyinde biriken kirlenmeler üzerinde etkilidir.

3.2. Kimyasal temizleme

Kimyasal temizleme, membran temizleme süreçlerinde, kirlilik türlerine göre çeşitli kimyasalların kullanıldığı, fiziksel temizlemeye göre daha sert bir temizleme tekniğidir. Genellikle membrandaki kirliliğin çözümünde fiziksel temizleme çözüm sağlamadığı, tersinmez kirlenme durumlarında kullanılır (Kumar et al., 2007). Kimyasal temizleme, filtrasyon süreci devam ederken yerinde temizleme veya membranın modülden dışarı alınması ile dışarıda temizleme olmak üzere iki şekilde temizleme gerçekleştirilebilir. Yerinde temizlemede besleme çözeltisi ile uygun kimyasal(lar) içeren temizleme çözeltisi yer değiştirilir ve temizleme çözeltisinin membrandan geçirilmesi ile kirlilikler giderilir. Dışarıda temizlemede ise membran modülden ayrılır ve uygun kimyasal ortamında bekletilerek, kirliliklerin kimyasallar tarafından uzaklaştırılması sağlanır. Kimyasal temizleme süreçleri, temizleme kimyasallarının hazırlanmasından sonra beş aşamada gerçekleşir;

1. Temizleme kimyasallarının kirlenmiş membran yüzeylerine taşınması
2. Kirli yüzeylere taşınan kimyasalların kirli tabakalar içerisine iletilmesi
3. Kimyasallar ve kirlenmeler arasında reaksiyonların gerçekleşmesi,
4. Reaksiyon ürünlerinin membran içerisinden ve/veya yüzeyinden arayüze taşınması
5. Ara yüzeye ulaşan ürünlerin yığın çözelti ortamına geçişi

Tüm aşamalar için sınırlayıcı aşama, temizleyici kimyasalların kirlenme tabakasına taşınmasıdır. Temizleme kimyasalları, kirlenme tabakasını çözerek, kirlenmelerle yer değiştirerek veya kirlenmeleri kimyasal olarak değiştirerek membranı temizler.

Kimyasal temizlemede, uygun kimyasal temizleyicilerin seçimi oldukça önemlidir. Bu aşamada kirlenmelerin ve kirlenme formlarının dikkate alınması ile birlikte ekonomik ve çevresel faktörlerde devreye girmektedir. Membran temizleme işlemleri genel olarak filtrasyon süreçleri için ekstra maliyet oluşturmaktadır. Kimyasal temizleme ise kimyasal gereksinimi sebebiyle daha da maliyetli bir süreçtir. Bu nedenle kirlenme üzerinde yeterince etki gösterebilecek en düşük maliyetli temizleyici ideal temizleyicidir. Ancak maliyet etkinliğinin yanı sıra seçilen kimyasalların

membran yapısı üzerinde yapıyı bozucu hasar oluşturmayacak özellikte seçilmeleri de oldukça önemlidir.

Yaygın olarak kullanılan kimyasal temizleyiciler, asitler, alkaliler, yükseltgen maddelerdir yüzey aktif maddeler, ligantlar ve enimlerdir.

Hidroklorik asit, nitrik asit ve sülfürik asit gibi kuvvetli asitler inorganik kirlenmeyi gidermede oldukça etkilidirler. Bununla birlikte, kuvvetli asitler çözelti pH' ını çok düşük seviyelere çekerler. Düşük pH ortamları ise membran yapısı ve bütünlüğünü tehdit eden ortamlardır. Dolayısıyla membran ortamlarındaki temizlik süreçlerinde asidik temizleyiciler olarak genellikle zayıf asitler tercih edilmektedir. Fosforik asit ve bazı organik asitler temizleme sürecinde pH üzerinde tamponlayıcı etkisi olan asitlerdir ve aynı zamanda kuvvetli asitlere göre daha az aşındırıcıdır.

Sodyum hidroksit gibi alkali maddeler organik ve biyokirlenme üzerinde daha etkilidir. Bu tür bazik maddeler, protein, polisakkarit vb. kirleticiler kısa süre de hidroliz ederek küçük amit ve karbonhidratlara dönüştürürler böylece büyük kirlilikler yapıdan uzaklaştırılmış olur. Ancak kuvvetli baz çözeltilerinin de dezavantajı pH üzerinde tamponlama etkileri olmaması ve çözelti ortamının pH' ını yükseltmeleridir. Asitlere benzer şekilde, bazik temizleyici olarak kuvvetli bazlar yerine zayıf bazların tercih edilmesi, pH ile ilgili olumsuzlukları ortadan kaldırmaktadır ancak zayıf bazların iki değerlikli metal iyonları içe çözünmeyen tuzlar oluşturmaları ve fosfatlı yapıların çevre üzerindeki olumsuz etkileri gibi dezavantajları bulunmaktadır (Shi et al., 2014).

Yükseltgen maddeler oldukça güçlü temizleyicilerdir. Sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit, ve perasetik asit önemli yükseltgen maddelerdir. Bu maddelerin birincil kullanım amacı dezenfeksiyon ve hastalık yapıcı mikroorganizmaları ortadan kaldırmaktır. Membranlar üzerinde biyokirlenme süreçleri ile oluşan biyofilmler dezenfeksiyon süreçleri ile giderilebilmektedirler. Özellikle gıda endüstrisinde kullanılan mikrofiltrasyon membranlarının temizlenmesi için rutin olarak dezenfeksiyon süreçleri kullanılmaktadır. Bu nedenle membranların kullanıldığı endüstriyel süreçlerdeki kirlenme gideriminde yükseltgen maddelerin kullanımı kaçınılmazdır. Sodyum hipoklorit mebranlarda çokça kullanılan bir yükseltgendir ve yükseltgeyici etkisini yanı sıra membran yapılarında şişmeye de sebep olabilmektedir ve bu durum gözeneklere yerleşmiş kirliliklerin daha kolay uzaklaşmasına yardımcı olur. Ancak bu madde aynı zamanda kısmi olarak polimerik membranların yüzeylerini de yükseltgeyebilmektedir. Böylece membranların mekanik ve fiziksel özellikleri ve dolayısıyla dışlama kabiliyetleri olumsuz yönde etkilenmekte, kullanım ömürleri azalmaktadır. Hidrojen

peroksit ve perasetik asit ise neredeyse bütün membranlarda kullanıma elverişlidirler. Perasetik asit ayrıştığında zehirli olmayan asetik asit yapısını oluşturduğundan hemodiyaliz membranlarının temizlenmesi gibi süreçlerde bile kullanıma elverişlidirler.

Yüzey aktif maddeler, yapılarında hem hidrofilik hem de hidrofobik uçları bulunan amfilik maddelerdir. Yüzey aktif maddelerin fonksiyonel özellikleri amfilik yapılarından kaynaklanmaktadır. Genel olarak membran yüzeyinde gerçekleşen organik kirliliklerin gideriminde yüzey aktif maddelerin kullanımı yaygındır. Yüzey aktif maddeler ile membran temizleme süreçlerinde, yüzey aktif maddenin derişimi kritik misel konsantrasyonundan daha yüksek olarak ayarlanır ve bu çözelti içerisinde misellerin oluşumunu sağlar. Oluşan miseller membran yüzeyindeki kirlilik tabakasına yayılırlar, kirliticiyi yüzeyden ayırmak için çözünürler ve kirliliği hidrofobik uçları sayesinde tutarak yüzeyden ayırırlar (Naim, Levitsky, & Gitis, 2012).

Ligantlar metallerle kararlı kompleks bileşikler oluşturabilen kimyasal yapılardır. Membran temizlemesinde kullanılan en önemli ligant, etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) dır ve kalsiyum gibi minerallerle kararlı kompleksler oluşturabilmektedir. Membran yüzeylerinde biriken çeşitli fonksiyonel gruplara sahip organik kirlilikler ile Ca^{2+} iyonunun etkileşmesi ile oluşan yoğun kirlilik tabakası EDTA tarafından tabakadan iyonlarının koparılması ile daha serbest ve daha az direnç oluşturabilecek hale gelmesi, membran temizlenmesinde ligant kullanımına en önemli örnektir.

Enzimler, belirli hedefler yapılar için tasarlanmış seçici katalizörlerdir. Örneğin, proteaz enzimi protein yapıların bozunarak daha küçük yapılara parçalanmasını katalizleyen özel katalizördür ve endüstriyel UF süreçlerinde protein kirliliğinin gidermede kullanılır. Enzimlerin kullanıldığı membran temizlenmesi, süreçlerinin düşük sıcaklıklarda ve orta düzeydeki pH' larda gerçekleşmesi ve enzimlerin polimerik membranlar açısından güvenli olması gibi avantajları sayesinde sert kimyasallara ve aşırı pH ortamlarına dayanıklı olmayan membranlar için de uygundur. Ayrıca enzimatik reaksiyonları çok etkilidir ve daha az durulama gerektirir, bu da kimyasal maliyeti azaltır ve daha az atık su üretimi oluştururlar. Ayrıca enzimler biyolojik olarak parçalanabilir ve çevre dostudur. Ancak, enzimlerin maliyetleri oldukça yüksektir ve maliyet enzimlerin kullanıldığı işlemleri kısıtlayan en önemli etkidir.

4. Sonuçlar

Membranlar, su arıtımı başta olmak üzere birçok ayırma ve saflaştırma işleminde kullanılan oldukça önemli malzemelerdir. Membranlarda kirlenme membran performansı ve membran kullanım ömrünü kısıtlayan ve dolayısıyla membran filtrasyon sürecinin maliyetini artıran en önemli problemdir. Kirlenme probleminin çözülebilmesi için öncelikle kirlenme türünün belirlenmesi ve kirlenme bileşenlerinin tanınması gereklidir. Kirlenmenin türü, özellikleri kirlenme ve membranın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve birbirleri arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Kirlenmenin membran yüzeyinde veya gözenekleri içerisinde gerçekleşmesi, membran ile kirlenme arasında etkileşimlerin kuvveti ve kirlenmenin kimyasal özellikleri kirlenmenin tersinir veya tersinmez oluşunu belirler. Kirlenmenin türü ve formu temizleme yöntemlerini belirlemede en önemli etkenlerdir. Tersinir bir kirlenme problemi fiziksel yöntemlerle ve kimyasal gereksinimi olmadan çözülebilirken, tersinmez kirlenmenin çözümünde kimyasal temizlik süreçlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Membran temizlenme süreçlerinde mümkün olduğunca fiziksel temizlik yöntemleri tercih edilmelidir. Yalnızca fiziksel temizleme yöntemlerinin biri veya birkaçının kullanımı ile çözülemeyen problemlerde kimyasal temizleme süreçlerine başvurulmalıdır. Kimyasal temizlenme sürecinde kullanılacak kimyasal bileşikler kirlenmenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Kimyasal temizleme kullanılan kimyasallar, filtrasyon sürecinin maliyetini artırıcı etki yaparlar ve ayrıca bazı kimyasallar membran yapısına zarar verebilmekte ve kullanım ömrünü kısaltabilmektedir. Bu nedenle kimyasal temizlemede, ilgilenilen kirlenme yapısına bağlı olarak, potansiyel temizleyici kimyasal veya kimyasal karışımlarından, membran yapısına zarar vermeyen veya zarar verme potansiyeli en az olan, en maliyetsiz, en çevreci olanlar tercih edilmelidir.

Kaynaklar

- Abdelrasoul, A., Doan, H., & Lohi, A. (2013). Fouling in Membrane Filtration and Remediation Methods. In H. Nakajima (Ed.), *Mass Transfer—Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*. InTech. <https://doi.org/10.5772/52370>
- Chollom, M. N., & Rathilal, S. (2018). Fouling and Cleaning in Osmotically Driven Membranes. In H. Du, A. Thompson, & X. Wang (Eds.), *Osmotically Driven Membrane Processes—Approach, Development and Current Status*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.73047>
- Du, X., Shi, Y., Jegatheesan, V., & Haq, I. U. (2020). A Review on the Mechanism, Impacts and Control Methods of Membrane Fouling in MBR System. *Membranes*, 10(2), 24. <https://doi.org/10.3390/membranes10020024>
- Field, R. (2010). Fundamentals of Fouling. In K.-V. Peinemann & S. Pereira Nunes (Eds.), *Membrane Technology* (pp. 1–23). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527631407.ch1>
- Gao, W., Liang, H., Ma, J., Han, M., Chen, Z., Han, Z., & Li, G. (2011). Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination*, 272(1–3), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.051>
- Giglia, S., Bohonak, D., Greenhalgh, P., & Leahy, A. (2015). Measurement of pore size distribution and prediction of membrane filter virus retention using liquid–liquid porometry. *Journal of Membrane Science*, 476, 399–409. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.053>
- Guo, W., Ngo, H.-H., & Li, J. (2012). A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology*, 122, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>
- Gwak, G., & Hong, S. (2018). Draw Solute Selection. In *Membrane-Based Salinity Gradient Processes for Water Treatment and Power Generation* (pp. 87–122). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63961-5.00003-1>
- Hu, M., Engtrakul, C., Bischoff, B., Lu, M., & Alemseghed, M. (2018). Surface-Engineered Inorganic Nanoporous Membranes for Vapor and Pervaporative Separations of Water–Ethanol Mixtures. *Membranes*, 8(4), 95. <https://doi.org/10.3390/membranes8040095>
- Ibrar, I., Naji, O., Sharif, A., Malekizadeh, A., Alhawari, A., Alanezi, A. A., & Altaee, A. (2019). A Review of Fouling Mechanisms, Control Strategies and Real-Time Fouling Monitoring Techniques in Forward Osmosis. *Water*, 11(4), 695. <https://doi.org/10.3390/w11040695>

- Jepsen, K., Bram, M., Pedersen, S., & Yang, Z. (2018). Membrane Fouling for Produced Water Treatment: A Review Study From a Process Control Perspective. *Water*, 10(7), 847. <https://doi.org/10.3390/w10070847>
- Jiang, S., Li, Y., & Ladewig, B. P. (2017). A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Science of The Total Environment*, 595, 567–583. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.235>
- Kumar, A., Gayakwad, A., & Nagale, B. D. (2007). *A REVIEW: NANO MEMBRANE AND APPLICATION*. 3(1), 9.
- Liao, Y., Bokhary, A., Maleki, E., & Liao, B. (2018). A review of membrane fouling and its control in algal-related membrane processes. *Bioresource Technology*, 264, 343–358. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.102>
- Lohaus, J., Perez, Y. M., & Wessling, M. (2018). What are the microscopic events of colloidal membrane fouling? *Journal of Membrane Science*, 553, 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.023>
- Naim, R., Levitsky, I., & Gitis, V. (2012). Surfactant cleaning of UF membranes fouled by proteins. *Separation and Purification Technology*, 94, 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.031>
- Obotey Ezugbe, E., & Rathilal, S. (2020). Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, 10(5), 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
- Shi, X., Tal, G., Hankins, N. P., & Gitis, V. (2014). Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 121–138. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.003>
- Wang, F., & Tarabara, V. V. (2008). Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(2), 464–469. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.028>
- Wang, R., Li, Y., Wang, J., You, G., Cai, C., & Chen, B. H. (2012). Modeling the permeate flux and rejection of nanofiltration membrane separation with high concentration uncharged aqueous solutions. *Desalination*, 299, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.014>
- Wang, T., Qiblawey, H., Judd, S., Benamor, A., Nasser, M. S., & Mohammadian, A. (2018). Fabrication of high flux nanofiltration membrane via hydrogen bonding based co-deposition of polydopamine with poly(vinyl alcohol). *Journal of Membrane Science*, 552, 222–233. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.009>
- Xie, R. J., Gomez, M. J., Xing, Y. J., & Klose, P. S. (2004). Fouling assessment in a municipal water reclamation reverse osmosis system as related to concentration factor. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3(1), 61–72. <https://doi.org/10.1139/s03-054>
- Xu, H., Xiao, K., Yu, J., Huang, B., Wang, X., Liang, S., ... Huang, X. (2020). A Simple Method to Identify the Dominant Fouling Mechanisms during

Membrane Filtration Based on Piecewise Multiple Linear Regression. *Membranes*, 10(8), 171. <https://doi.org/10.3390/membranes10080171>

Zhu, L. (2015). Rejection of Organic Micropollutants by Clean and Fouled Nanofiltration Membranes. *Journal of Chemistry*, 2015, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2015/934318>

Zularisam, A. W., Ismail, A. F., Salim, M. R., Sakinah, M., & Hiroaki, O. (2007). Fabrication, fouling and foulant analyses of asymmetric polysulfone (PSF) ultrafiltration membrane fouled with natural organic matter (NOM) source waters. *Journal of Membrane Science*, 299(1–2), 97–113. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.04.030>

Bölüm 10

PARAMETRİK DOĞRUSAL HEDEF PROGRAMLAMA ÇALIŞMASI



Çiğdem CENGİZ¹

¹ Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi İstatistik Bölümü, 13000, Bitlis,
cigdemcengiz44@gmail.com

GİRİŞ

Optimizasyon problem formülasyonunda genellikle kesikli değişimlerin en iyi çözüme etkisi üzerinde durulur. Oysa problemdeki katsayıların önceden belirlenmiş doğrusal değişimlerine bağlı olarak, yani katsayıların ya da parametrelerin sürekli açıklıklarına göre en iyi çözümlerin davranışını incelemek de mümkündür. Bu amacı gerçekleştirmek için kullanılan yöntem **Parametrik Programlama** denir. Parametrik programlamanın yalnızca sağ taraf sabitlerinde parametrenin olması üzerinde durulacaktır.

$$\text{Min} \alpha = \{n_1, n_2\}$$

$$x_1 + x_2 + n_1 - p_1 = 10 - d$$

$$8x_1 + 10x_2 + n_2 - p_2 = 300 - d$$

$$x, n, p \geq 0$$

Tablo 1: Başlangıç Tablosu

		ρ_2	0	0	0	0		
		ρ_1	0	0	0	0		
ρ_2	ρ_1	V	x_1	x_2	p_1	p_2	b	d
0	1	n_1	1	1	-1	0	10	-1
1	0	n_2	8	10	0	-1	300	-1
		ρ_1	1	1	-1	0	10	-1
		ρ_2	8	10	0	-1	300	-1

d 'nin kabul edilebilir her açıklığına göre bütün çözümlerini bulalım

Çözüm 1: Optimum tablonun bulunması:

$Min = \{10/1, 300/8\}$ $i'=1$ $a_i \geq 0$ olduğu için gösterge satırındaki pozitif en büyük pozitif değere bakılır. Buradan temel çözüm değişkene x_1 ya da x_2 'nin gireceği görülür. Sırasıyla temel çözüm değişkene x_2 alınırsa $s'=2$ olarak belirlenir. Temel çözümünden ayrılacak değişken ise;

$$Min \{b_i/e_{is'} \mid e_{is'} > 0\}$$

ile i satırındaki değişken ayrılacak değişken olarak;

$$Min = \{10/1, 300/8\}$$

$i'=1$ olarak belirlenir. Tabloyu optimal yapmak için gerekli $\hat{e}_{is}$ ve $\hat{b}_i$ değerleri aşağıdaki formüller sayesinde hesaplanarak Tablo 2 oluşturulur.

$$\hat{e}_{is} = e_{is} - \frac{e_{is'} e_{is'}}{e_{is'}} \quad \text{ve} \quad \hat{b}_i = b_i - \frac{b_i e_{is'}}{e_{is'}}$$

$$\hat{e}_{21} = e_{21} - \frac{e_{11} e_{22}}{e_{12}} = 8 - \frac{1 * (10)}{1} = -2$$

$$\hat{e}_{23} = e_{23} - \frac{e_{13} e_{22}}{e_{12}} = 0 - \frac{(-1) * (10)}{1} = 10$$

$$\hat{e}_{24} = e_{24} - \frac{e_{14} e_{21}}{e_{11}} = -1 - \frac{0 * (10)}{1} = -1$$

$$\hat{b}_2 = b_2 - \frac{b_1 e_{21}}{e_{11}} = 300 - \frac{10 * (10)}{1} = 200$$

Tablo 2:

		ρ_2	0	0	0	0		
		ρ_1	0	0	0	0		
ρ_2	ρ_1	V	x_1	n_1	p_1	p_2	b	d
0	1	x_2	1	1	-1	0	10	-1
1	0	n_2	-2	-10	10	-1	200	-1
		ρ_1	1	1	-1	0	10	-1
		ρ_2	-2	-10	10	-1	200	-1

$a_1 \geq 0$ olduğu için optimum çözüm sağlanamaz.

Ancak problemimizi aşağıdaki şekilde yeniden tasarlırsak;

$$\text{Min} \alpha = \{p_1, n_2\}$$

$$x_1 + x_2 + n_1 - p_1 = 10 - d$$

$$8x_1 + 10x_2 + n_2 - p_2 = 300 - d$$

$$x, n, p \geq 0$$

Çözüm 1: Optimum tablonun bulunması:

Tablo 1: Başlangıç Tablosu

		ρ_2	0	0	0	0		
		ρ_1	0	0	1	0		
ρ_2	ρ_1	V	x_1	x_2	p_1	p_2	b	d
0	0	n_1	1	1	-1	0	10	-1
1	0	n_2	8	10	0	-1	300	-1
		ρ_1	1	1	-1	0	10	-1
		ρ_2	8	10	0	-1	300	-1

$Min = \{10 / 1, 300 / 8\}$ $i'=1$ ve $s'=2$ olarak belirlenir. Temel çözümden ayrılacak değişken ise n_1 olarak belirlenir. Aynı işlemler tekrarlanırsa aşağıdaki sonuçlar elde edilir.

$$\hat{e}_{21} = e_{21} - \frac{e_{11}e_{22}}{e_{12}} = 8 - \frac{1*(10)}{1} = -2$$

$$\hat{e}_{23} = e_{23} - \frac{e_{13}e_{22}}{e_{12}} = 0 - \frac{(-1)*(10)}{1} = 10$$

$$\hat{e}_{24} = e_{24} - \frac{e_{14}e_{21}}{e_{11}} = -1 - \frac{0*(10)}{1} = -1$$

$$\hat{b}_2 = b_2 - \frac{b_1e_{21}}{e_{11}} = 300 - \frac{10*(10)}{1} = 200$$

Tablo 2: Optimum Tablo

		ρ_2	0	0	0	0		
		ρ_1	0	0	1	0		
ρ_2	ρ_1	V	x_1	n_1	p_1	p_2	b	d
0	0	x_2	1	1	-1	0	10	-1
1	0	n_2	-2	-10	10	-1	200	9
		ρ_1	0	0	-1	0	0	0
		ρ_2	-2	-10	10	-1	200	9

$a_1 = 0$ olduğu için 1. öncelikteki hedefler sağlanıyor demektir. Tablonun optimal olabilmesi için sağ taraf sabitleri pozitif olmalıdır. Bu durumda yeni çözüm aşağıdaki şartları sağlamalıdır.

$$X_B^* = B^{-1}b$$

$$X_B = \begin{bmatrix} 10 \\ 200 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -10 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -d \\ -d \end{bmatrix} \geq 0$$

$$= \begin{bmatrix} 10 - d \\ 200 + 9d \end{bmatrix} \geq 0$$

$$10 - d \geq 0 \Rightarrow d \leq 10$$

$$200 + 9d \geq 0 \Rightarrow -200/9 \leq d$$

Buradan d 'nin açıklığı $-200/9 \leq d \leq 10$ olacaktır. Bu açıklıkta optimum çözüm;

$$x^* = (0, 10 - d)$$

ve başarı vektörü ise;

$$\alpha = (0, 200 + 9d)$$

olacaktır.

Çözüm 2: d'nin Uç Değerleri Alması Durumu

Öncelikle $d = -200/9$ durumunu incelersek tabloda $n_2 = 0$ olacaktır. Bu durumda dual simplex yöntemi kullanılarak n_2 'yi temel çözümden çıkarıp yerine yeni bir değişken temel çözüme alınır. Bu işlem için n_2 'nin bulunduğu satırdaki negatif değerlere sahip $\hat{e}_{is}$ 'lere bakılarak karar verilir.

$$O_1 = \{ |0 / -2|, |-2 / -2| \} = (0, 1)$$

$$O_2 = \{ |0 / -10|, |-10 / -10| \} = (0, 1)$$

$$O_3 = \{ |0 / -1|, |-1 / -1| \} = (0, 1)$$

Bütün oranlar eşit olduğundan temel değişkene alınacak değişkenin belirlenmesi aşaması sırasıyla yapılır. Öncelikle x_1 değişkeni temel çözüme girerken n_2 değişkeni temel çözümden çıkarılır. Yeni oluşan tablomuz ise aşağıdaki gibi olacaktır:

$d = -200/9$ olması durumunda $n_2 = 0$, $i'=2$ ve $s'=1$ olacaktır.

$$\hat{e}_{12} = e_{12} - \frac{e_{22}e_{11}}{e_{21}} = 1 - \frac{(-10) * (1)}{(-2)} = -4$$

$$\hat{e}_{13} = e_{13} - \frac{e_{23}e_{11}}{e_{21}} = -1 - \frac{10 * (1)}{(-2)} = 4$$

$$\hat{e}_{14} = e_{14} - \frac{e_{24}e_{22}}{e_{21}} = 0 - \frac{(-1) * (1)}{(-2)} = -1/2$$

$$\hat{b}_1 = b_1 - \frac{b_2e_{22}}{e_{21}} = 10 - \frac{200 * (1)}{(-2)} = 110$$

Tablo 3:

		ρ_2	0	0	0	0		
		ρ_1	0	0	1	0		
ρ_2	ρ_1	V	n_2	n_1	p_1	p_2	$\bar{b}$	$\bar{d}$
0	0	x_2	1/2	-4	4	1/2	110	-1
0	0	x_1	-1/2	5	-5	1/2	-100	-9/2
		ρ_1	0	0	-1	0	0	0
		ρ_2	0	0	0	0	0	0

$$X_B = \begin{bmatrix} 110 \\ -100 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -4 & 1/2 \\ 5 & -1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -d \\ -9/2d \end{bmatrix} \geq 0$$

$$= \begin{bmatrix} 110 + 7/4d \\ -100 - 11/4d \end{bmatrix} \geq 0$$

$$110 + 7/4d \geq 0 \Rightarrow d \geq -440/7$$

$$-100 - 11/4d \geq 0 \Rightarrow -400/11 \geq d$$

Buradan d'nin açıklığı $-440/7 \leq d \leq -400/11$ olacaktır. Bu açıklıkta optimum çözüm ;

$$x^* = (-100 - 9/2d, 110 - d)$$

ve başarı vektörü ise;

$$\alpha = (0, 0) \text{ olacaktır.}$$

$d=10$ olması durumunda ise bu sefer $x_2 = 0$ olacaktır. Bu durumda dual simplex yöntemi kullanılarak x_2 'yi temel çözümden

çıkarıp yerine yeni bir değişken temel çözüme alınır. Bu işlem için x_2 'nin bulunduğu satırdaki negatif değerlere sahip $\hat{e}_{is}$ 'lere bakılarak karar verilir. Optimum tabloda sadece p_1 için negatif değer mevcut olduğundan temel çözüme p_1 alınıp temel çözümden x_2 çıkacaktır.

$d=10$ olması durumunda $x_2 = 0$, $i'=2$ ve $s'=1$ olacaktır.

$$O_4 = \left\{ \left| -1/-1 \right|, \left| 0/-1 \right| \right\} = (1, 0)$$

$$\hat{e}_{21} = e_{21} - \frac{e_{11}e_{23}}{e_{13}} = -2 - \frac{1*(10)}{(-1)} = 8$$

$$\hat{e}_{22} = e_{22} - \frac{e_{12}e_{23}}{e_{13}} = -10 - \frac{1*(10)}{(-1)} = 0$$

$$\hat{e}_{24} = e_{24} - \frac{e_{13}e_{23}}{e_{13}} = -1 - \frac{0*(10)}{(-1)} = -1$$

$$\hat{b}_2 = b_2 - \frac{b_1e_{23}}{e_{13}} = 200 - \frac{(-10)*(10)}{(-1)} = 100$$

Tablo 4:

		ρ_2	0	0	0	0		
		ρ_1	0	0	1	0		
ρ_2	ρ_1	V	x_1	n_1	x_2	p_2	b	d
0	1	p_1	-1	-1	-1	0	-10	1
1	0	n_2	8	0	-10	-1	100	9
		ρ_1	-1	-1	-2	0	-10	0
		ρ_2	8	0	-10	-1	100	0

$$X_B = \begin{bmatrix} -10 \\ 100 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -d \\ -9d \end{bmatrix} \geq 0$$

$$= \begin{bmatrix} -10+d \\ 100-9d \end{bmatrix} \geq 0$$

$$-10+d \geq 0 \Rightarrow 10 \geq d$$

$$-100-9d \geq 0 \Rightarrow -100/9 \leq d$$

Buradan d 'nin açıklığı $-110/9 \leq d \leq 10$ olacaktır. Bu açıklıkta optimum çözüm ;

$$x^* = (-10 - d, -100 - 9d)$$

ve başarı vektörü ise;

$$\alpha = (-10, 100) \text{ olacaktır.}$$

Tablo 5: Sonuçların Özeti

d 'nin açıklığı	Çözüm	Başarı Fonksiyonu
$-200/9 \leq d \leq 10$	$x^* = (0, 10 - d)$	$\alpha = (0, 200 + 9d)$
$-440/7 \leq d \leq -400/11$	$x^* = (-100 - 9/2d, 110 - d)$	$\alpha = (0, 0)$
$-110/9 \leq d \leq 10$	$x^* = (-10 - d, -100 - 9d)$	$\alpha = (-10, 100)$

SONUÇLAR

Parametrik programlamada karşımıza oldukça sık çıkan problem türlerinden olan yalnızca sağ taraf sabitlerinde parametrelerin sürekli açıklıklarına göre en iyi çözümlerin davranışını incelenerek bir örnek üzerinde incelenerek uygulanabilir olduğu gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Bal, Hasan, (1995), “Optimizasyon Teknikleri”, Gazi Üniversitesi Yayını, Ankara
- Cengiz. Ç., Yapıcı, İ., Cengiz, MS. 2018. Fourier Analysis in Rail Systems, International Conference on Multidisciplinary, Science, Engineering and Technology (2018 Dubai)
- Chen,L-H., Tsai,F-C., (2001), “Fuzzy Goal Programming With Different Importance And Priorities”, European Journal of Operational Research 133, s.548-556
- Ignizio, James, P., (1976), “Goal Programming and Extensions”, Lexington Books D.C. Health and Company, Toronto
- Masud A., Hwang C., (1981), “Interactive Sequential Goal Programming”, J. Opr. Res. 32, s.391-400
- Rao, S.S., (1984), “Optimization Theory and Applications”, Second Edition, Wiley Eastern Limited, India
- Saber H.M., Ravindran A., (1993), “Nonlinear Goal Programming Theory And Practice: A Survey”, Computers Operations Research 20 (3), s.275-291
- Schniederjans, Marc, J., (1994), “Goal Programming: Methodology and Applications”, Kluwer Academic Publishers, USA
- Weistroffer H., (1983), “An Interactive Goal Programming Method for Nonlinear Multiple-Criteria Decision-Making Problems”, Computers Operations Research 10, s.311-320
- Yıldırım, S., Yapıcı, I., Atıç, S.,Eren, M.,Palta, O., Cengiz, Ç., Cengiz, MS., Yurci., Y. (2017) Numerical Analysis of Productivity and Redemption Periods in Illumination, Imeset Book of Abstracts, Int. Mult. Sci. Eng. Tech., 1 (1), pp. 12-14.

Bölüm 11

DOĞRUSAL OLMAYAN YAPISAL EŞİTLİK MODELLEME ÇALIŞMASI



Çiğdem CENGİZ¹

Hasan BAL²

1 Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi İstatistik Bölümü, 13000, Bitlis,
cigdemcengiz44@gmail.com

2 Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi İstatistik Bölümü, Ankara, hasanbal@gazi.edu.tr

1. GİRİŞ

Yapısal Eşitlik Modelleme - Yapısal Eşitlik Modeli (YEM; Structural Equation Model; SEM) son yıllarda tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de giderek yaygınlaşan, gözlenemeyen değişkenler arasındaki nedensel ilişkilerin sınanmasında kullanılan kapsamlı istatistiksel analiz yöntemidir.

Geleneksel YEM'in tanımında doğrusallık kısıtı olmasına rağmen, gerçek hayat problemlerinde genellikle doğrusal olmayan modellerle karşılaşılmaktadır. Diğer bir deyişle, gerçek hayat problemlerinde tam anlamıyla doğrusal ilişkilerin olma ihtimali yoktur. Gerçekte aralarında doğrusal ilişkilerin olmadığı gizil değişkenli modellerin yakın zamana kadar doğrusal varsayılp çözülmesi bazı sakıncalarıda beraberinde getirmiştir. Bu sakıncaların yanı sıra, bu istatistiksel modelleme yönteminin esnetilebilmesi ve uyarlanıbilirliğinin genişletilebilmesi için ,doğrusal ilişkilerin yanı sıra gizil değişkenler arasındaki doğrusal olmayan ilişkilerinde yapısal eşitlik modelinin doğal bir uzantısı olarak modele dahil edilmesi gerekmektedir.(Wall ve Amemiya, 2007)

Bu ihtiyaç üzerine doğrusal YEM, gizil değişkenler arasındaki doğrusal olmayan ilişkileride içeren ve gizil değişkenlerle gözlenen değişkenler arasındaki ilişkileri doğrusal olmayan fonksiyonlarla temsil eden, doğrusal olmayan YEM'e genişletilmiştir(Codd,2011) Yem'in genişletilmesi doğrusal olmayan fonksiyonlarla daha iyi temsil edilen ve daha anlamlı modellerin elde edilmesini sağlamaktadır.

Yeni parametre tahmin yöntemlerinin ortaya çıkmasıyla , doğrusal olmayan YEM'in farklı çeşitleri ve onların tahmin edicileri ile ilgili yapılan çalışmalar gittikçe artmaktadır. Doğrusal olmaya Yem için kullanılan tahmin yöntemleri gizil değişkenler altında yatan dağılımsal varsayımlara dayanarak ya da özel olarak tanımlanmamış bir dağılımdan yararlanılarak belirlenebilir . Ayrıca bu yöntemin kullanım alanı, yapısal modelin özel olarak tasarlanmış basit bir formundan, yapısal modelin doğrusal olmayan belirli bir formuna kadar genişletilebilir.Buradaki belirli bir formdan kasıt, gizil değişkenler arasındaki ilişkileri tanımlayan ve oldukça geniş bir kümesi olan fonksiyon sınıflarıyla temsil edilebilen yapısal modellerdir.

2. DOĞRUSAL OLMAYAN İLİŞKİLER

- 1) İçsel ve dışsal değişkenlerin her ikisinde de doğrusal olmadığı
- 2) İçsel gizil değişkenlerin doğrusal olduğu,dışsal gizil değişkenlerin doğrusal olmadığı
- 3) İçsel gizil değişkenlerin doğrusal olduğu ,modele sonradan eklenen dışsal gizil değişkenlerin doğrusal olmadığı

4) Dışsal gizil değişkenlerin pür kuvvetlerinden ve bu kuvvetlerinin etkileşimlerinden oluşan genel polinomlu

5) Genel polinom modellerinin özel bir hali olan ve ana etkilerle ve sadece 2.dereceden etkilerle sınırlı kuadratik ve etkileşimli

Modelleri oluşturabilirler.(Wall ve Amemiya, 2007)

Değişkenler arasındaki doğrusal olmayan ilişkilerin değerlendirmesi, sosyal ve davranışsal bilimlerin farklı alanlarına yönelik önemli bir meseledir. Günümüzde ele alınan geçek veriler genelde doğrusallık varsayımına uymaz. Bu nedenle doğrusal olmayan yapısal eşitlik modellemesi üzerinde araştırılması gereken önemli bir konudur. Bu konuda yapılmış çalışma sayısı oldukça azdır. Bu nedenle çalışmamızda doğrusal olmayan yapısal eşitlik modellemesinde tahmin yöntemleri üzerinde ayrıntılı bir şekilde durularak uygulamalı bir çalışma yürütülecektir. Yapısal eşitlik modellemelerinde karşılaşılan sorun, gizil değişkenler arasında doğrusal ilişkilerin yanı sıra daha karmaşık olan doğrusal olmayan ilişkilerinde var olduğudur. Bu durumda genel doğrusal olmayan yapısal eşitlik modelleri eşitlik 1.1 deki ölçüm modeli ve eşitlik 1.2 deki yapısal modelin bileşiminden oluşur

$$z = \mu + \Lambda f + \varepsilon \quad (1.1)$$

$$H_0(\beta_0, f) = \delta_0 \quad (1.2)$$

Eşitlik 1.2 deki yapısal model doğrusal modeldeki gibidir. Zaten ölçüm modeli değişmeyip hala doğrusaldır. Eşitlik 1.2 deki eş anlı genel doğrusal olmayan yapısal eşitlik modeli sistemi de, doğrusal modelde olduğu gibi $(d \times 1)$ boyutlu vektörle tanımlanmıştır. H_0 bilinen bir f fonksiyonundan ve bilinmeyen B_0 parametrelerinden oluşur.

$$E(\varepsilon) = 0 \quad V(\varepsilon) = \Psi \quad (1,3)$$

$$E(\zeta_0) = 0 \quad V(\zeta_0) = \psi_{\zeta_0}$$

η ve ξ Sırasıyla içsel ve dışsal gizil değişkenler olarak ele alındığında , doğrusal olmayan yapısal eşitlik modeli eşitlik 1.4 teki gibidir.

$$\eta = H(\eta, \xi; \beta) + \zeta \quad (1.4)$$

Eşitlik 1.4'te $H(d \times 1)$, bilinmeyen B parametrelili vektör fonksiyonudur. ζ, ξ den bağımsız rasgele denklem hatalarıdır ve $E(\zeta) = 0$, $V(\zeta) = \psi$, $\psi(d \times d)$: sabit veya bilinmeyen skalerlerden oluşan matristir. Burada H hem η ları hem ξ leri içeren fonksiyon olduğundan, denklem kapalı formdadır.

Eşitlik 1.4'deki parametrelerin tanımlı olması için modelin net bir şekilde yazılabilmesi önemlidir. Bunun için tek yol, modeli açık bir indirgenmiş formda yazmaktır. Fakat, eşitlik 1.4 ile gösterilen denklem η ya göre çözülürse indirgenmiş form doğrusal modelde olduğu kadar kolay bir şekilde yazılamaz. Eşitlik 1.4'deki denklemi indirgenmiş formda yazmak için H fonksiyonunun η ları içermeyen bir fonksiyon olduğu varsayılacaktır. Bu durumda genel olarak indirgenmiş form eşitlik 1.5'teki gibi yazılabilir.

$$\eta = h(\xi, \zeta; \beta^*) \quad (1.5)$$

Eşitlik 1.5'de $h(d \times 1)$, bilinmeyen parametreleri B^* olan bir vektör fonksiyonudur. Doğrusal olmayan Yapısal Eşitlik Modellemesinde en çok kullanılan formu 1.6'daki gibidir.

$$\eta = b + Bf(\eta) + \Gamma g(\xi) + \zeta \quad (1.6)$$

Eşitlik 1.6'da $f(\eta): (d \times 1)$, içsel gizil değişkenlerin yani η 'ların mümkün doğrusal olmayan vektör fonksiyonudur $g(\xi): (s \times 1)$, dışsal gizil değişkenlerin, yani ξ 'lerin mümkün doğrusal olmayan vektör fonksiyonudur. ξ ve η 'ların dağılımsal varsayımları doğrusal model varsayımları ile aynıdır. Yani burada $E(\zeta) = 0$ $\text{cov}(\zeta, \zeta') = \psi_{\zeta}(d \times d)$ $E(\xi) = 0$ $\text{cov}(\xi, \xi') = \Phi(s \times s)$. Aynı zamanda, gözlenen ve gizil değişkenler arasında doğrusal ilişkiler söz konusu olduğu için ölçüm modeli doğrusal modeldeki gibidir.

Eşitlik 1.6'daki modelin potansiyel bir faydası doğrusal olmayan birçok ilişkiyi kapsamasıdır. Yani bu model, doğrusal olmayan yapısal modellerin birçok formunu kapsamaktadır. İki gizil değişken arasındaki doğrusal olmayan ilişkilere ek olarak etkileşim etkileri, araçlar, 2.dereceden ilişkiler ve özyinelemeli ilişkiler de tahmin edilebilir.

Doğrusal olmayan yapısal eşitlik modellerinin alt formları en genel halleriyle aşağıdaki gibi incelenebilir

1) İçsel gizil değişkenlerin doğrusal olduğu, dışsal gizil değişkenlerin doğrusal olmadığı modeller

$$\eta_i = B\eta_i + g(\varepsilon_i, \gamma) + \delta_i \quad (1.7)$$

Eşitlik 1.7 de g :bilinmeyen γ parametresi ile ξ nin bir vektör fonksiyonu ve $(1-B)$ tersi alınabilir matristir. İçsel gizil değişkenlerin doğrusal olmasından dolayı bu genel model, aynı zamanda özyinelemeli olmayan modelleri de kapsamaktadır. Eşitlik 1.7 nin her iki tarafı $(1-B)$ nen tersi ile çarpılarak indirgenmiş form kolayca elde edilir.

2) İçsel ve dışsal gizil değişkenlerin her ikisinin de doğrusal olmadığı modeller

Bu model literatürde özyinelemeli doğrusal olmayan modeller olarak isimlendirilir. Burada eş anlı denklem sistemleri özyinelemelidir. Yani, bir denklem sisteminin içerisinde ve bu modeller genel olarak eşitlik 1.8 deki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} \eta_{1i} &= g_1(\xi, B_1) + \delta_{1i} \\ \eta_{2i} &= g_1(\eta_{1i}, \xi, B_1) + \delta_{2i} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Eşitlik 1.8 de $g_1 \dots g_d$:bilinmeyen parametreleri sırasıyla $B_1, \dots, B_d$ olan ggizil değişkenlerin doğrusal olmayan fonksiyonlarıdır.

3) İçsel gizil değişkenlerin doğrusal olduğu, eklemeli (additive) dışsal gizil değişkenlerin doğrusal olmadığı modeller:

Bu model eşitlik 1.8 deki denklemin kısıtlanmış halidir. eşitlik 1.8 deki $g(\xi_i, \gamma)$ burada sadece ξ_i yi içeren mümkün doğrusal olmayan terimlerin eklemeli bir fonksiyonudur. Bu modelin parametreleri doğrusal olarak tanımlanabilir, fakat dışsal gizil değişkenlerin doğrusal olmadığı durumda yapısal model eşitlik 1.9 daki gibidir.

$$\eta = B\eta + \Gamma g(\xi_i) + \varsigma \quad (1.9)$$

Eşitlik 1.9 da r : eklemeli dışsal gizil değişken sayısı olmak üzere $\Gamma(d \times r)$ sabit veya bilinmeyen skalerlerin bir matrisidir ve $g(\xi) = (g_1(\xi), g_2(\xi), \dots, g_r(\xi))'$ $(r \times 1)$ boyutlu, dışsal değişkenlerin bilinmeyen fonksiyonlarından oluşan bir vektör fonksiyonudur.

Bu doğrusal olmayan modellerin bu formu ve bu formun alt kümeleri literatürde sıklıkla incelenmiştir. ξ 'nin normallik varsayımıyla Arminger ve Muthen (1998) ile Zhu ve Lee (1999) (5) doğrusal ölçüm modeliyle (14) için bayes yöntemini tanımlarken, Lee ve Zhu (2002) ise buna tam en çok olabilirlik yöntemini tarif ederken Arminger ve Muthen, 1998 ve Lee ve Zhu (2000), eşitlik 1.1 deki ölçüm modeliyle birlikte bu modeller için Bayesci tahmin yöntemini tanımlamıştır.

4) Genel Polinom Modelleri

Eşitlik 1.9 daki model $g(\xi)$ nın tüm pür kuvvetlerini ve ξ nın tüm elemanlarının çoklu etkileşimlerini içerecek şekilde kısıtlandığında, bu modeller, genel polinom modelleri Wall ve Amemiya (2000, 2003) tarafından tanımlanmıştır.

Genel polinom modellerinin öze hali olan etkileşimli ve kuadratik modeller gizil değişkenler arasındaki mevcut birçok ilişkiyi iyi temsil ettiği için literatürde sıklıkla incelenmiş ve incelenmeye devam edilmektedir.

5) Kuadratik ve Etkileşimli modeller

Genel polinom modellerinin sadece 2.dereceden etkileri ile sınırlı olduğu modellerdir. Ele alınan model, sadece 2.dereceden pür kuvvetlerden oluşan ve dolayısıyla sadece kuadratik ilişkileri içeren kuadratik model veya sadece etkileşimli ilişkileri içeren etkileşimli model olabilir. Kuadratik bir modelle ait yapısal denklem eşitlik 1.10 daki gibi etkileşimli bir modele ait yapısal denklemini eşitlik 1.11 deki gibi yazılabilir. Hem kuadratik hem etkileşimli modellere ait yapısal denklemini ise eşitlik 1.12 deki gibi yazılabilir.

$$\eta = \gamma_0 + \gamma_1 \xi_i + \gamma_2 \xi_i^2 + \zeta_i \quad (1.10)$$

$$\eta_i = \gamma_0 + \gamma_1 \xi_1 + \gamma_2 \xi_2 + \gamma_3 \xi_1 \xi_2 + \zeta \quad (1.11)$$

$$\eta = \gamma_0 + \gamma_1 \xi_1 + \gamma_2 \xi_2 + \gamma_3 \xi_1 \xi_2 + \gamma_4 \xi_1^2 + \gamma_5 \xi_2^2 + \zeta \quad (1.12)$$

Kuadratik ve etkileşimli modellerin öncüsü Kenny ve Judd ,1989 olduğundan literatürde bu modeller Kenny-Judd modeli olarak bilinir.

Kenny ve Judd (1984)'un yöntemi, ε_i 'nin normallik varsayımına dayanmakta olup, gözlenen göstergelerin normal bir şekilde dağılmadığı durumlarda tutarsız tahminçiler ürettiği de görülmüştür (Wall ve Amemiya, 2001). Çalışmalarının temellerini gösterge yöntemine ait ürünler üzerine kuran Wall ve Amemiya (2001), altta yatan faktör veya hatalar için herhangi dağılımsal bir formu varsaymaksızın tutarlı tahminçiler üreten karesel ve etkileşim modeli için pratik bir tahmin yöntemi geliştirmiştir. Etkileşim modeli üzerine birkaç farklı yaklaşım arasında simülasyon yoluyla yapılan mukayeseler, Marsh ve ark. (2004) tarafından incelenmiştir.

Davranış modellerinde kuadratik ve etkileşimli modelleri içeren sayısız teori ve hipotez mevcuttur. Ganzach, 1997 de ailelerin eğitim düzeyleri ile çocukların eğitimden beklentileri arasındaki ilişkiyi test ederken modelde etkileşim etkisinin ve kuadratik etkilerin tutarlı olduğunu bulmuştur. Bir ebeveynin eğitim düzeyi yüksek olduğunda, diğer ebeveynin eğitim düzeyi düşük olsa bile çocuğun eğitimden beklentisi yüksek olmaktadır. Her bir ebeveyn ayrı ayrı incelendiğinde, ebeveyn eğitimi ile çocuğun eğitimden beklentisi arasındaki ilişkinin, ebeveyn eğitim düzeyi arttıkça arttığı görülmüştür.

$$CEE = \beta_0 + \beta_1 ME + \beta_2 FE + w_{12} ME.FE + w_{12} ME^2 + w_{12} FE^2 + \varepsilon$$

CEE=Çocuğun eğitimden beklentisi(İçsel gizil değişken)

ME=Annenin eğitim düzeyi(dışsal gizil değişken)

FE=Babanın eğitim düzeyi

ε =Yapısal hatalar

β_0 = Sabit katsayı

β Doğrusal etkilerin katsayıları

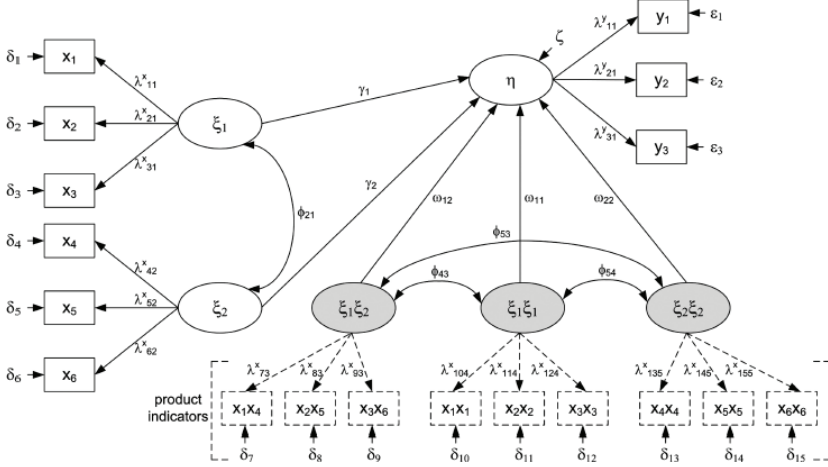
W 'ler doğrusal olmayan etkilerin katsayılarını temsil etmektedir.

Bu Ganzach (1997) bir etkileşim ve iki karesel etkinin bulunduğu modelini Augustin Kelava 2011de Şekil 1'de şekilde göstermiştir.

$$\eta = \alpha + \gamma_1 \xi_1 + \gamma_2 \xi_2 + \omega_{12} \xi_1 \xi_2 + \omega_{11} \xi_1^2 + \omega_{22} \xi_2^2 + \zeta$$

$$\eta = \alpha + \Gamma \xi + \xi' \Omega \xi + \zeta$$

$$= \alpha + \begin{pmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \xi_1 & \xi_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \omega_{11} & \omega_{12} \\ 0 & \omega_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} + \zeta$$



Şekil 1. İki karesel etkinin bulunduğu model

SONUÇLAR

Geleneksel Yapısal eşitlik Modellemesinde doğrusallık şartı barındırmaktadır. Ancak kısıt olmasına rağmen, gerçek hayattaki iş işlem ve problemler büyük bir çoğunlukla doğrusal olmayan durumlar ile karşılaşmayı gerektirmektedir. Yani gerçek hayatta karşılaştığımız gerek sosyal gerekse endüstri kaynaklı problemler tam anlamıyla doğrusal olmayan durumlardan oluşmaktadırlar. Bu problemlerin doğrusal olma ihtimali hemen hemen yoktur. Gerçekte hayatta aralarında doğrusal ilişkilerin olmadığı gizil değişkenli modellerin yakın zamana kadar doğrusal varsayılp çözülmesi bazı sakıncalı problem çözümlerinin üretilmesine sebep olmuştur. Bu nedenle gerçek hayatta doğru sonuca ulaşabilmek için, istatistiksel modelleme yöntemlerinin uyarlanabilirliğini arttırmak için kesinlikle doğrusal olmayan modellemeler kullanılmalıdır. Yapısal eşitlik modellemesi kullanılarak gizil değişkenleri dikkate alarak doğru sonuçlar üretmek mümkün hale gelmiştir. Bu yönüyle yapısal eşitlik modellemesi avantaj sağlamaktadır.

Kaynaklar

- Arminger, G., Muthen, B. (1998), "A Bayesian Approach to Nonlinear Latent Variable Models Using the Gibbs Sampler and The Metropolis-Hastings Algorithm". *Psychometrika*, 63, 271-300.
- Bollen, K.A. (1995), "Structural Equation Models That Are Nonlinear in Latent Variables: A Least Squares Estimator," *Sociological Methodology*, 25, 223-251.
- Cengiz, Ç., Yapıcı, İ., Cengiz, MS. 2018. Fourier Analysis in Rail Systems, International Conference on Multidisciplinary, Science, Engineering and Technology (2018 Dubai).
- Jaccard, J., & Wan, C. K. (1995). Measurement error in the analysis of interaction effects between continuous predictors using multiple regression: Multiple indicator and structural equation approaches. *Psychological Bulletin*, 117, 348–357.
- Jöreskog, K. G., & Yang, F. (1996). Nonlinear structural equation models: The Kenny-Judd model with interaction effects. In G. Marcoulides & R. Schumacker (Eds.), *Advanced structural equation modeling* (pp. 57–87). Mahwah, NJ: Lawrence Erlbaum Associates
- Lee, S. Y., Lu, B., & Song, X. Y. (2005). Assessing local influence for nonlinear structural equation models with ignorable missing data. *Computational Statistics and Data Analysis*.
- Lee SY, Song XY, Tang NS. Bayesian methods for analyzing structural equation models with covariates, interaction, and quadratic latent variables. *Structural Equation Modeling*. 2007; 14:404–434.
- Kelava, A., and Brandt, H. (2009). Estimation of nonlinear latent structural equation models using the extended unconstrained approach. *Rev. Psychol.* 16, 123–131.
- Kelava A, Moosbrugger H, Dimitruk P, Schermelleh-Engel K. Multicollinearity and missing constraints: A comparison of three approaches for the analysis of latent nonlinear effects. *Methodology: European Journal of Research Methods for the Behavioral and Social Sciences*. 2008; 4:51–66.
- Kelava, A., and Nagengast, B. (2012). A bayesian model for the estimation of latent interaction and quadratic effects when latent variables are non-normally distributed. *Multivar. Behav. Res.* 47, 717–742.
- Kelava, A., Nagengast, B., and Brandt, H. (2014). A nonlinear structural equation mixture modeling approach for non normally distributed latent predictor variables. *Struct. Equ. Model.* 21, 468–481.
- Kenny, D. A., & Judd, C. M. (1984). Estimating the nonlinear and interactive effects of latent variables. *Psychological Bulletin*, 96, 201–210.

- Kenny, D. A., & Judd, C. M. (1984). Estimating the nonlinear and interactive effects of latent variables. *Psychological Bulletin*, 96, 201–210.
- Klein A, Moosbrugger H. Maximum likelihood estimation of latent interaction effects with the LMS method. *Psychometrika*. 2000; 65:457–474.
- Klein, A., Moosbrugger, H., Schermelleh-Engel, K., Frank, D. (1997), “A New Approach to the Estimation of Latent Interaction Effects in Structural Equation Models”, In W. Bandilla and F. Faulbaum (Eds.) *SoftStat '97 Advances in Statistical Software 6*, Stuttgart: Lucius & Lucius, 479-486.
- Lee S-Y, Song X-Y, Lee JCK. Maximum likelihood estimation of nonlinear structural equation models with ignorable missing data. *Journal of Educational and Behavioral Statistics*. 2003; 28:111–134.
- Lee, S. Y. and Zhu, H. T. (2000). Statistical analysis of nonlinear structural equation models with continuous and polytomous data. *British J. Math. Statist. Psych.* 53, 209-232.
- Muthén, L. K., & Muthén, B. O. (1998–2007). *Mplus user's guide* (5th ed.). Los Angeles: Muthén & Muthén.
- Yıldırım, S., Yapıcı, I., Atıç, S., Eren, M., Palta, O., Cengiz, Ç., Cengiz, MS., Yurci., Y. (2017) Numerical Analysis of Productivity and Redemption Periods in Illimination, *Imeset Book of Abstracts, Int. Mult. Sci. Eng. Tech.*, 1 (1), pp. 12-14.
- Wall, M. M., & Amemiya, Y. (2000). Estimation for polynomial structural equation models. *Journal of the American Statistical Association*, 95, 929–940.
- Wall, M.M. and Amemiya, Y. (2001), “Generalized Appended Product Indicator Procedure for Fitting Polynomial Structural Models”, *Journal of Educational and Behavioral Statistics*, 26, 1-29.

Bölüm 12

LİTYUM TRİBORAT BİLEŞİĞİNİN SENTEZLENMESİ VE FOTOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI



Sera İFLAZOĞLU¹

¹ Dr. Sera İflazoğlu, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

GİRİŞ

Bor rezervleri açısından oldukça zengin olan ülkemizde bor madeni işletmeciliği 1860'lı yıllarda başlamış olmasına rağmen özellikle 1980'li yılların başlarından itibaren hızla kurulmaya başlanan rafine ürün tesisleri ile önemli bir üretim kapasitesine erişilmiştir. Bor ve bor ürünleri çağımızın gelişen modern teknolojisinin vazgeçilmez birer unsuru haline gelmiştir. Bor ürünlerinin tüketim alanlarının yaygınlaştırılması ve yeni bor ürünlerinin üretilmesi, bu ürünlerin ve potansiyel kullanım alanlarının sanayi sektörüne tanıtılması ve bu amaçla geniş katılımlı Ar-Ge çalışmaların yapılması için özellikle son zamanlarda daha yoğun çalışmalara başlanmıştır.

Başta cam, metalürji, seramik, tarım, sanayi sektörü olmak üzere roket, nükleer enerji, eczacılık, jet ve jet yakıtı, kimya ve daha birçok tüketim alanında kullanılan bor minerallerinin kullanım alanları gelişen teknoloji ile birlikte her geçen gün artmaktadır (Nina vd., 2011). Özellikle, yüksek lüminesans özellikleri, renk saflığı ve kimyasal kararlılıkları sebebiyle, metal iyonları katkılanmış borat bileşikler birçok inorganik bileşik arasında fazlaca dikkat çekmektedir (Zheng vd., 2015; Bedyal vd., 2014).

Borat bileşiklerinin en önemli kullanım alanları içinde avantajlı optik özellikleri nedeniyle, ışık saçan diyot (LED, Light Emitting Diode), FED (Field Emission Display), katı hal lazerleri, doku eşdeğerlilikleri ve kararlılıklarından dolayı termolüminesans dozimetreler ve yüksek enerjili radyasyon detektörleri yer almaktadırlar (Zheng vd., 2015). Beyaz ışık saçan diyotlar, çevre ile uyumlulukları, düşük enerji tüketimleri, yüksek şiddette ve ayarlanabilir parlaklık ayrıcalıkları ile yeni nesil aydınlanma kaynağı olarak değerlendirilebilir. Bunun yanında, borat bileşikler sıra dışı kararlı kimyasal ve yapısal özellikleri ile en gözde ev sahibi matris bileşik olarak kabul edilir.

Bor mineralleri için yapılan sınıflandırma genel olarak değerlendirildiğinde; inorganik bor bileşikler amonyum biborat, magnezyum diborür, baryum metaborat, amonyum pentaborat, potasyum pentaborat, bakır borat, lityum borat, kalsiyum borat, titanyum diborür, bu grupta sayılabilecek bileşiklerdir. Bu bileşiklerden özellikle $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB) ve LiB_3O_5 (LBO) gibi en çok bilinen lityum borat bileşikler ilk keşiflerinden itibaren yüksek bozulma eşiği, ışığın çok geniş geçiş aralığı, üstün manyetik ve optik özellikleri, kimyasal kararlılık ve doku eşdeğerliği gibi özelliklere sahip olması nedeniyle günümüze dek dozimetre olarak, endüstride piezoelektrik teknolojisi, akustik elektroniği, UV lambalar, floresan lambalar, düz TV ekranları üretiminde, radar, lazer silahları yapımı, cerrahi, haberleşme ve doğrusal olmayan optik malzemelerde olmak üzere çok geniş bir uygulama alanının bulunduğu görülmektedir (Depci vd., 2008; Kayhan vd., 2011; Patra vd., 2013). Borat bileşiklerinin, bilinen diğer oksit, silikat, alüminat, vanadat ve fosfat gibi ev sahibi lüminesans bileşiklere göre daha pratik

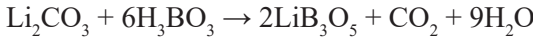
ve düşük maliyetli yöntemlerle sentezlenebilmeleri de ekonomik açıdan verimliliği yükseltmektedir (Cai vd., 2010). Borat bileşikler üzerine yapılacak her çalışma bor rezervi bakımından çok zengin olan ülkemize büyük katkıda bulunacaktır. Kullanım alanlarının çeşitliliği ile yeni endüstriyel gelişimlere imkân sağlayacaktır.

1. LİTYUM TRİBORAT (LiB_3O_5) BİLEŞİĞİNİN SENTEZLENMESİ

Lityum triborat (LiB_3O_5) bileşiğinin sentezi için, katı hal sentez metodu (çözelti metodu), mikrodalga yardımcı katı hal sentez metodu ve yüksek sıcaklık katı hal sentez metodu kullanılmıştır.

1.1 Katı hal sentez yöntemi (Çözelti Metodu)

Li_2CO_3 (% 98.5 saflıkta, Merck) ve H_3BO_3 (% 99.5 saflıkta, Merck) sitokiyometrik oranda alınarak agat havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Beklenen tepkime aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir.



Daha sonra karışım behere aktarılarak üstüne 15 ml distile su eklenmiştir. Homojen bir karışım elde etmek için beher ısıtıcılara yerleştirildi. Karışım çamursu hale gelene kadar ısıtılarak karıştırılmıştır (yaklaşık olarak 1-2 saat). Çamursu hale gelen karışım beherden porselen krozeve aktarıldı. İlk aşamada ön ısıtma için fırın 200 °C sıcaklıkta 6 °C/dk ısıtma hızı ile 4 saate ayarlandı.

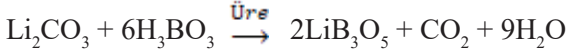
Bu aşamada oluşan tepkime sonucu sistemden ayrılması gereken CO_2 gazı ve su buharı çıkışına izin verildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan lityum triborat bileşiği agat havan içinde öğütülerek başlangıç maddelerinin birbiri içine daha kolay difüzyonu sağlanmıştır. Ara öğütme işleminden sonra bileşik, tekrar porselen krozeve aktarıldı. İkinci aşama için fırın 750 °C sıcaklıkta 6 °C/dk ısıtma hızı ile 4 saate ayarlandı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan lityum triborat bileşiğine son olarak öğütme işlemi uygulandı ve bileşiğin sentezi sağlandı.

1.2 Mikrodalga yardımcı katı hal sentez yöntemi

Mikrodalga yardımcı katı hal sentez yöntemi için yakıt olarak üre kullanılmıştır. Li_2CO_3 (% 98.5 saflıkta, Merck), H_3BO_3 (% 99.5 saflıkta, Merck) ve $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (% 99.5 saflıkta, Merck) sitokiyometrik oranda alınarak agat havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra karışım porselen krozeve konuldu ve mikrodalga fırına yerleştirildi. Bileşik mikrodalga fırında en yüksek sıcaklıkta (800 Watt) 5 dakika fırımlandı. Mikrodalga fırından alınan bileşik 750 °C sıcaklıkta 2 saat ayar-

lanmış konvansiyonel fırına konulup ısıtılmıştır. Isıtma işleminden sonra oda sıcaklığına kadar soğuyan lityum triborat bileşiği fırından alındı ve agat havanda öğütme işlemi yapıldı.

Beklenen tepkime aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir.



1.3 Yüksek sıcaklık katı hal sentez yöntemi

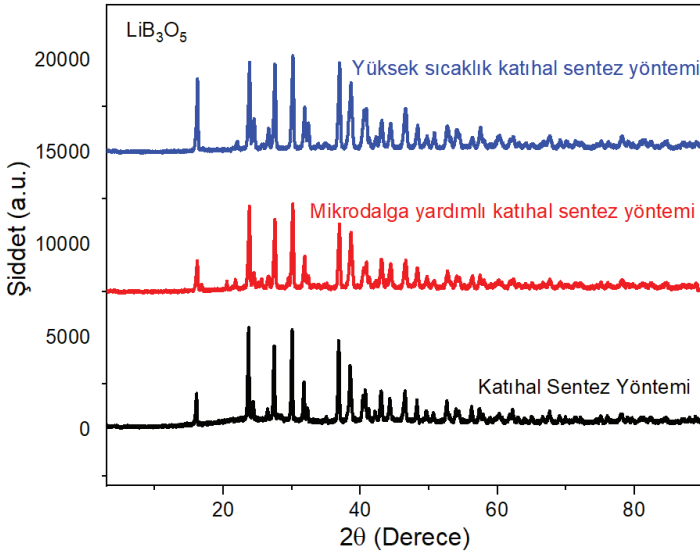
Yüksek sıcaklık katı hal sentez yönteminde yakıt olarak üre kullanılmıştır. Li_2CO_3 (% 98.5 saflıkta, Merck), H_3BO_3 (% 99.5 saflıkta, Merck) ve $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (% 99.5 saflıkta, Merck) sitokiyometrik oranda alınarak agat havanda homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra karışım porselen krozelere alındı ve konvansiyonel fırına yerleştirildi. Lityum triborat bileşiği 750 °C sıcaklıkta 2 saat fırınladı. Isıtma işleminden sonra oda sıcaklığına kadar soğuyan bileşik fırından alındı ve agat havanda öğütme işlemi yapıldı.

2. X-IŞINI TOZ KIRINIMI (XRD) VE FOURİER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ (FT-IR) SPEKTROSKOPİSİ ANALİZ SONUÇLARI

2.1 X-Işını Toz Kırınımı (XRD)

Lityum triborat bileşiği sentezinden sonra X-ışını Toz Kırınım (XRD) karakterizasyon çalışması, kristal yapı ve birim hücre parametrelerinin tayini için yapıldı. Radyasyon kaynağı Cu-K α line ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) olan Rigaku MiniFlex X-ray powder Diffractometer (XRD) cihazı kullanıldı. Tarama hızı 2°/dk ve 2 θ aralığı ise 3° ile 90° arasında yapıldı. Bileşikler JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kart numaralarına göre belirlendi.

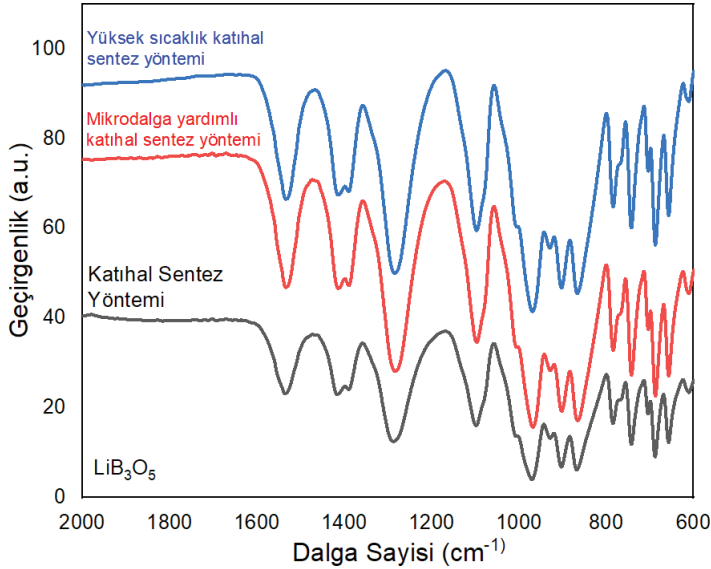
Lityum triborat ortorombik yapıda kristalleşir ve Pna21 uzay grubuna sahiptir. Birim hücre parametreleri ise $a = 8.456 \text{ \AA}$ $b = 7.376 \text{ \AA}$ and $c = 5.133 \text{ \AA}$ değerlerine sahiptir. Sentezlenen lityum triborat bileşiklerinin, bu karakterizasyon yöntemi ile faz kompozisyonu ve kristal yapıları belirlendi (Ogorodnikov vd., 1999; Kananen vd., 2018). Şekil 1’de verilen XRD sonuçlarına göre difraktogramdaki piklerin büyük bir kısmının JCPDS (Card No: 77-0774) kartı ile örtüştüğü görülmüştür. XRD sonuçlarına göre farklı sentez yöntemlerine göre üretilen lityum triborat bileşiklerin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür.



Şekil 1. Farklı yöntemler ile sentezlenen LiB_3O_5 bileşiklerinin XRD desenleri

2.2 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

Bu çalışmada sentezlenen lityum triborat bileşiklerin FT-IR analizleriyle kristal örgüde atomlar/iyonlar arasında oluşan bağların titreşim frekansları ölçüldü ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgiler elde edilerek üretilen bileşiklerin karakteristiklerine etkileri gözlemlendi.



Şekil 2. Farklı yöntemler ile sentezlenen lityum triborat örneklerine ait FT-IR spektrum

VARIAN 1000 FTIR spektrometre kullanılarak 600 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} aralığı taranarak sentezlenen bileşiğin bağ oluşumları ve anyon gruplarının titreşim modları belirlendi. Sentezleri yapılan lityum triborat bileşiklerinin FT-IR spektrumunda BO_3 ve BO_4 bağ oluşumları ve titreşim bantları belirlenirken Tablo 1’de verilen referanslar kullanılmıştır.

Tablo 1. *FT-IR spektrum analizi için literatür çalışması*

Frekans (cm^{-1})		Referans
~ 685	B-O-B titreşim bandları	Rojas vd., 2006
~ 700	Borat halkalarındaki B-O-B titreşim bandları	Rojas vd., 2006; Depci vd., 2010; Ozdemir vd., 2007
850-1100	Tetrahydral BO_4^- grubunun B-O gerilme bandı	Rojas vd., 2006; Depci vd., 2010; Ozdemir vd., 2007
600-800	Çeşitli borat segmentlerinin titreşim bandları	Depci vd., 2010; Ozdemir vd., 2007
~ 907	Tri, tetra, ve pantaborate BO_4 gruplarındaki B-O gerilme titreşim bandı	Rojas vd., 2006; Manam vd., 2005
~ 1400	BO_3 grubunun B-O trigonal gerilme titreşim bandı	Rojas vd., 2006; Depci vd., 2010; Ozdemir vd., 2007; Pekpak vd., 2011

FT-IR spektroskopisi yardımıyla titreşim modlarına göre üç sentez yöntemi ile sentezlenen lityum triborat içerisindeki kimyasal bağ oluşumları belirlenmiştir. Buna göre yapı içerisindeki BO_3 ve BO_4 yapılarının titreşim modlarına göre spektrumları elde edilmiştir. 1200 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} deki pikler BO_3 birimi içindeki B-O gerilme titreşim bandından kaynaklanmaktadır. BO_4 birimi içerisindeki B-O bağı gerilme pikini $850\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ civarında elde edilmektedir. $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar, çeşitli borat segmentlerinin band titreşimlerine aittir. 700 cm^{-1} band ise bor oksijen birleşimindeki O-B-O birimlerine aittir. Lityum triborat bileşiğinin FT-IR spektrumu Şekil 2’de görülmektedir (Depci ve ark, 2008).

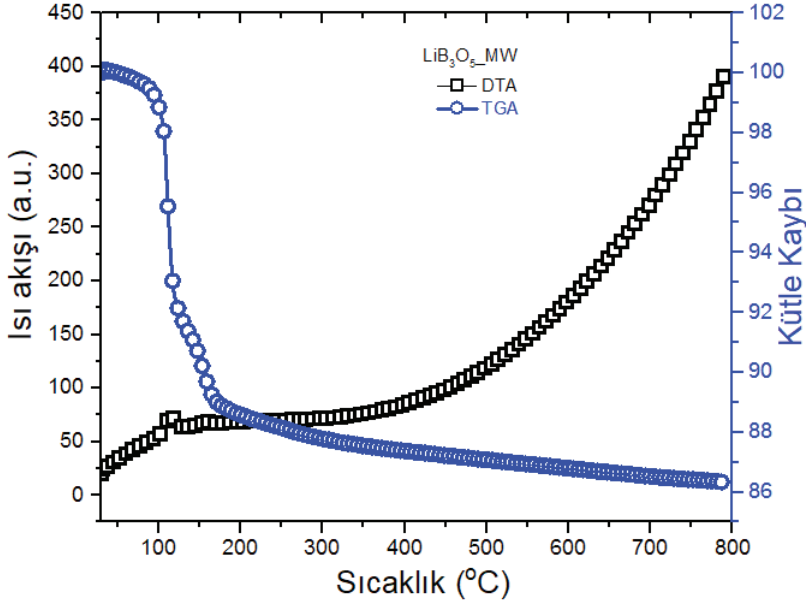
3. TERMAL VE MORFOLOJİK ANALİZ SONUÇLARI

3.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termal analizde bileşiklerin sıcaklığın fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerinin ölçümü yapıldı. Fiziksel ölçüm sonuçlarından maddenin yapısında meydana gelen kimyasal değişimler de gözlemlendi. Bu çalışmada lityum triborat bileşiklerinin fiziksel özellikleri, sıcaklığa bağlı kütle değişimi,

termal davranışı ve kararlılığı termal analiz ölçümü yapılarak izlenmiştir. Diferansiyel termal analiz ve Termogravimetrik analiz ölçümleri Pyris 1 Perkin Elmer DTA-TGA Analyzer cihazı ile azot ortamında 30 °C ve 800 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızı ile yapıldı. Termogramlarda yer alan mavi eğri TGA analizini, siyah eğri ise DTA analizini simgelemektedir.

Şekil 3’ te mikrodalga yardımcı katıhal sentez yöntemi ile üretilen LiB_3O_5 bileşiğinin termal analiz sonucu gösterilmektedir. Lityum triborat bileşiğinin yaklaşık olarak %14 değerinde bir kütle kaybının olduğu görülmektedir. Bu kütle kaybının çoğunun yaklaşık olarak 150 °C’de meydana geldiği belirlenmiştir. DTA grafiği incelendiğinde ise 110 °C civarında bir su çıkışının olduğu, fakat genel olarak 30 °C ve 800 °C sıcaklık aralığında pik oluşumu gözlenmediğinden termal olarak dengede olduğu sonucuna varılmıştır.



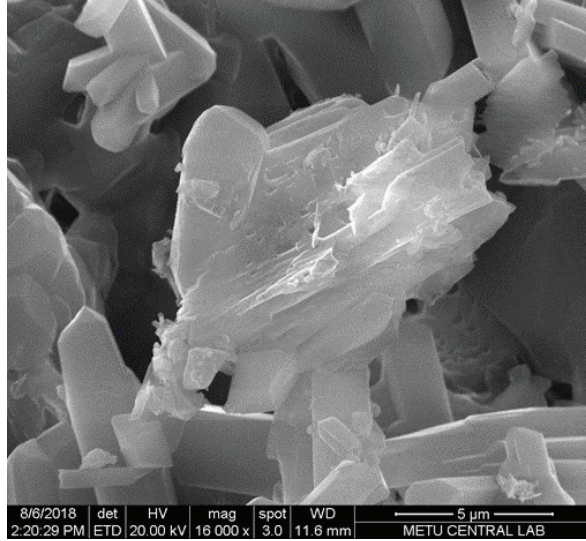
Şekil 3. Saf lityum triborat bileşiğinin DTA-TGA ölçüm grafiği

Lityum triborat bileşiğinin DTA/TGA grafiği incelendiğinde termal olarak yapının kararlı olduğu görülmüştür. Sıcaklığa bağlı olarak yapıda değişiklik olmaması bileşiğin termal olarak kararlılıkları istenen bir sonuçtur.

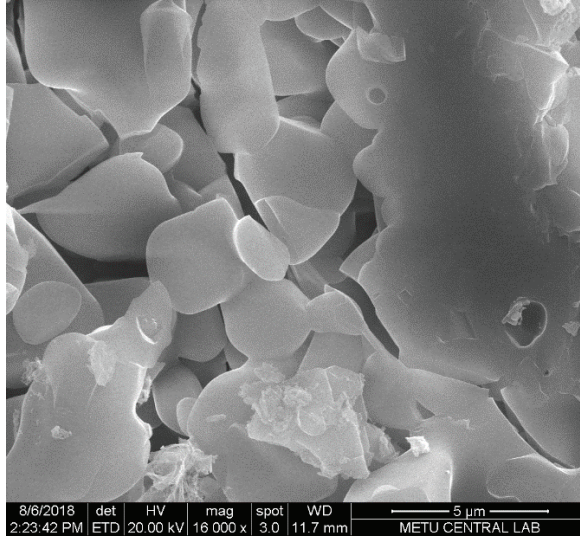
3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) Spektroskopisi ve Analiz Sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu yüksek büyütmelerde yüksek çözünürlüklü görüntü alma tekniğidir. Bu teknik sayesinde sentezlenen borat bileşiklerin düşük büyütmelerden, çok yüksek büyütmelere kadar morfolojik ve elementel bilgileri belirlenmiştir. Lityum triborat bileşiklerinin SEM görüntüleri 5 µm büyüklüğünde incelenmiştir.

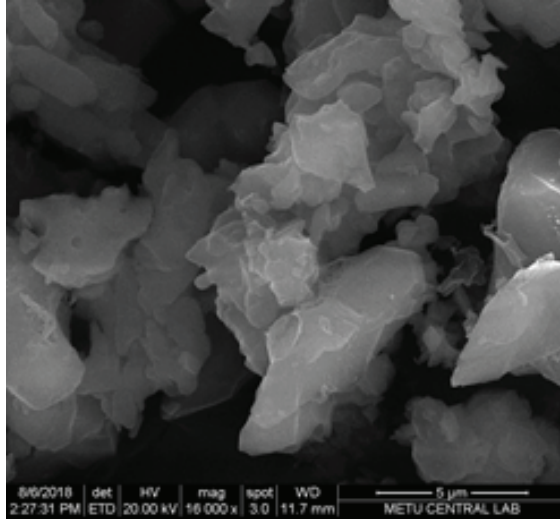
Morfolojik ölçümler için Quanta 400 F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanıldı. Cihaz 1.2 nm çözünürlükte ve 1.000.000 büyütme gücüne sahiptir. Bu analiz farklı yöntemlerle sentezi yapılan lityum triborat bileşiklerinin morfolojilerini incelemek amacıyla yapıldı.



Şekil 4. Katı hal yöntemi ile sentezlenen saf lityum triborat bileşiğinin SEM görüntüsü



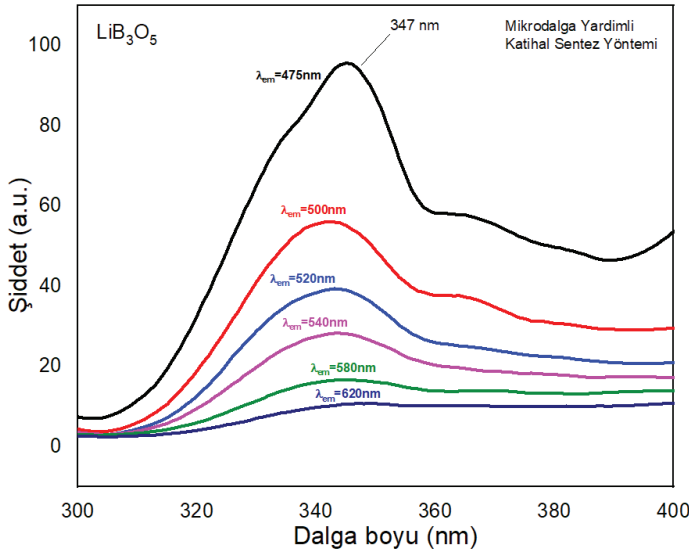
Şekil 5. Mikrodalga yardımlı katı hal yöntemi ile sentezlenen saf lityum triborat bileşiğinin SEM görüntüsü



Şekil 6. Yüksek sıcaklık yöntemi ile sentezlenen saf lityum triborat bileşiğinin SEM görüntüsü

Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6’da farklı yöntemlerle sentezlenen lityum triborat bileşiğinin SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerine göre üç yöntemle de sentezlenen bileşik, büyük parçacıklardan meydana gelmektedir. Şekil 5’te mikrodalga sentezinde bileşik büyük parçacıkların yanında küçük parçacıkların da olduğu gözlenmiştir. Şekil 7’de lityum triboratin EDX grafiği verilmektedir. Bu analiz grafiğine göre saf bir bileşiğin elde edildiği görülmektedir. Lityum (${}^3\text{Li}$) atomunun atomik numarası küçük olduğundan EDX’te görülmesi de Bor (${}^5\text{B}$) atomu EDX’te atom

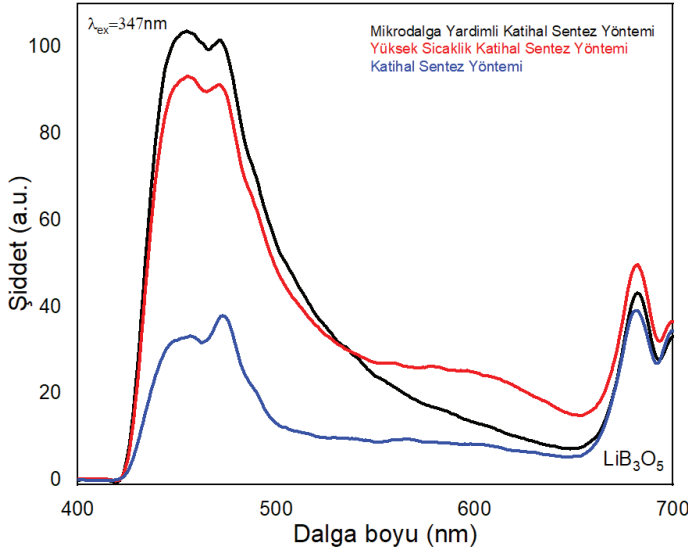
timum sinyal toplayacak şekilde ayarlandı. Her ölçümden önce örneklerin uyarılma spektrumları 300-400 nm aralığında taranıp en yüksek şiddette ışımanın görüldüğü dalga boyunda yeniden uyarma yapılarak emisyon spektrumları kayıt edildi. Emisyon spektrumu dakikada 100 nm tarama hızı ile 430-700 nm dalga boyu aralığında ölçüldü. Bileşiklerin ölçümleri için hem uyarılma hem de emisyon sliti (yarık) 5 nm olacak şekilde ayarlandı. Buna ek olarak, uyarılma filtresi 240-395 nm bant geçiren filtre ve emisyon filtresi 430-1100 nm bant geçiren filtre olarak seçildi.



Şekil 9. Lityum triborat bileşiğinin farklı dalga boylarında uyarılma spektrumları

Uyarılma spektrumlarını elde etmek için mikrodalga yardımcı katı hal sentez yönteminden üretilen saf lityum triborat bileşiği kullanılmıştır. Şekil 9’da lityum triboratın 475, 500, 520, 540, 580 ve 620 nm’de emisyonları alınarak uyarılma spektrumları elde edilmiştir.

Uyarılma spektrumlarında 347 nm en yüksek şiddet olduğundan emisyon spektrumları bu dalga boyunda ölçülmüştür (Kananen vd., 2018). Mikro dalga yardımcı ve yüksek sıcaklık katı hal sentez yöntemleri ile saf halde sentezlenen bileşiklerin 400-700 nm dalga boyu aralığında bir ışıma şiddetine sahip emisyon bandının olduğu belirlenmiştir. Şekil 10’ da saf lityum triboratın emisyon spektrumları incelendiğinde mikrodalga ve yüksek sıcaklık yönteminin katı hal sentez yöntemine göre ışıma şiddeti bakımından daha iyi oldukları görülmektedir.



Şekil 10. Lityum triborat bileşiğinin 347 nm emisyon spektrumları

Literatürdeki çalışmalarda ev sahibi materyallere metal iyon katılması yapıldığında metal iyonların enerji geçiş seviyelerine göre emisyon spektrumu elde edilirken bu çalışmada metal iyon katılması yapılmadan saf lityum triborat bileşiğinden ışıma şiddeti elde edilmiştir. Saf lityum triborat bileşiğinin ışıma şiddetini artırmak amacıyla bileşiğe metal iyon katılması yapılmıştır.

Saf bileşiğin emisyon spektruma sahip olması yapı içerisinde bazı kusurlar ya da safsızlıklarla birlikte yapı içerisinde enerji geçişlerinin olabileceği gibi oksijen boşluklarından da kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Bileşik saf olduğundan yapı içerisinde oluşan kusurları tanımlamak veya iki bant arasında oluşan enerji geçişlerini açıklamak ihtimaller üzerinde olabilmektedir.

4.3 CIE (Commission International de l'Enclaire) Renk Koordinatları

İnsan gözüyle görülen renk, renklilik diyagramında tanımlanabilir. Işığın renginin insan gözü tarafından nasıl algılandığını tahmin etmek için 1931'de CIE renk koordinatları kabul edildi. CIE kısaltması, "Commission International de l'Enclaire" adlı Fransız isminden gelmektedir. Retina-daki koni hücrelerinin duyarlı olduğu üç ana ışık rengi vardır. $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ ve $\bar{z}(\lambda)$ olarak gösterilen renk eşleştirme fonksiyonları sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi renk (Şekil 11b) her bir koni hücrelerinin duyarlılığına göre tasarlanmıştır. İnsanın renk görme duyusu, tristimulus değerleri olarak adlandırılan X, Y ve Z değerleri 1.1, 1.2 ve 1.3 denklemlerinde verilen ve spektral enerji dağılımı $P(\lambda)$ ile ifade edilen denklemlerle hesaplanır. Bu

tristimulus değerleri, renk koordinatlarının (x,y) hesaplanması için denklem 1.4 ve 1.5 kullanılır. Bir insan gözüyle algılanan ışığın rengi CIE renklilik diyagramında (Şekil 11a) hesaplanan koordinatlar (x,y) noktasından tahmin edilebilir.

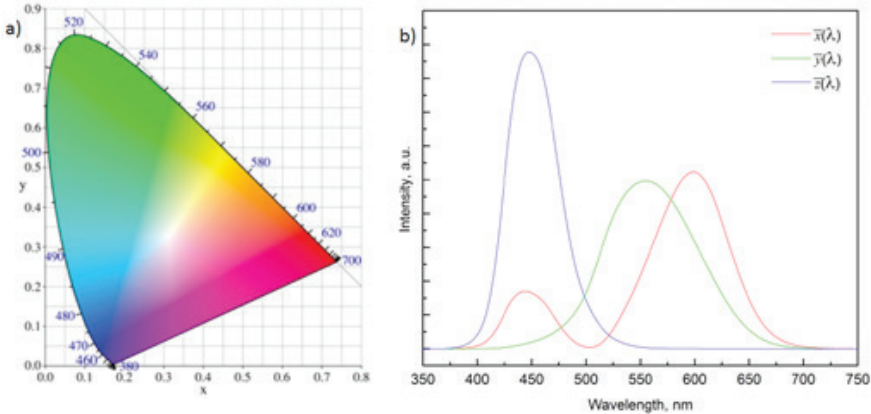
$$X = \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (1.1)$$

$$Y = \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (1.2)$$

$$Z = \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (1.3)$$

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (1.4)$$

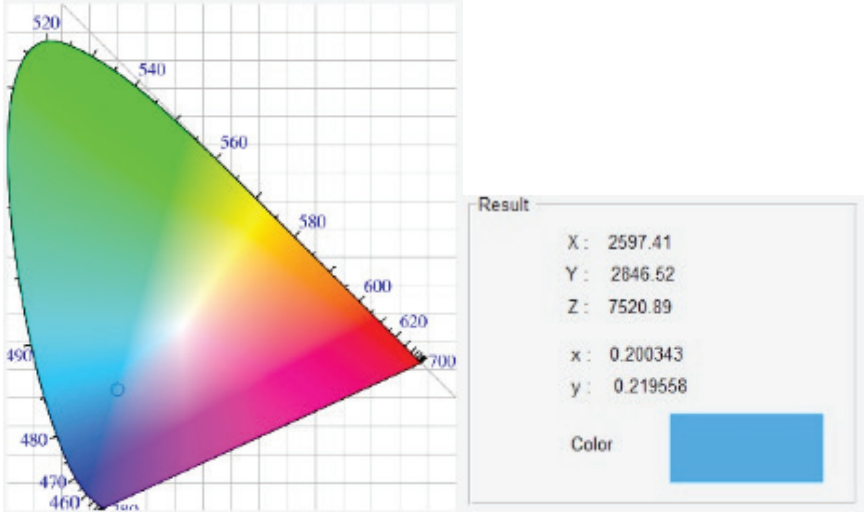
$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (1.5.)$$



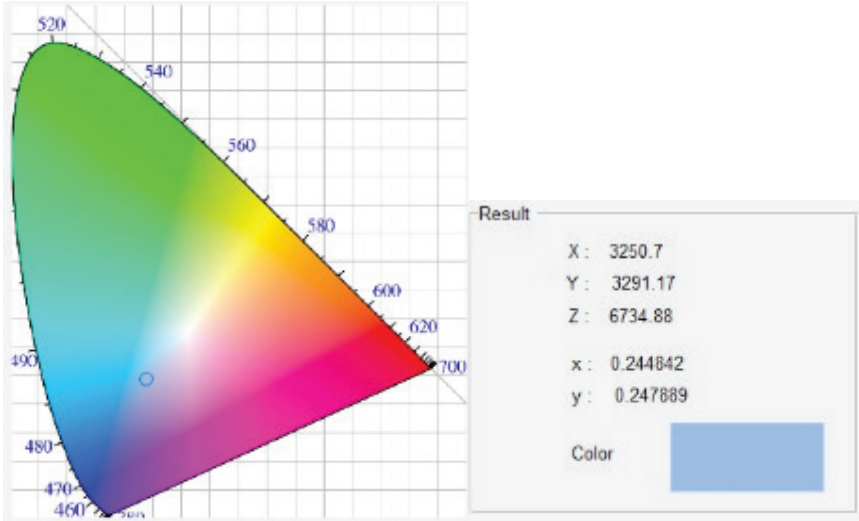
Şekil 11. a) CIE renklilik diyagramı b) Renk eşleştirme fonksiyonları (Shyichuk, 2015)

4.4 CIE (Commission International de l'Enclairage) Hesaplamaları

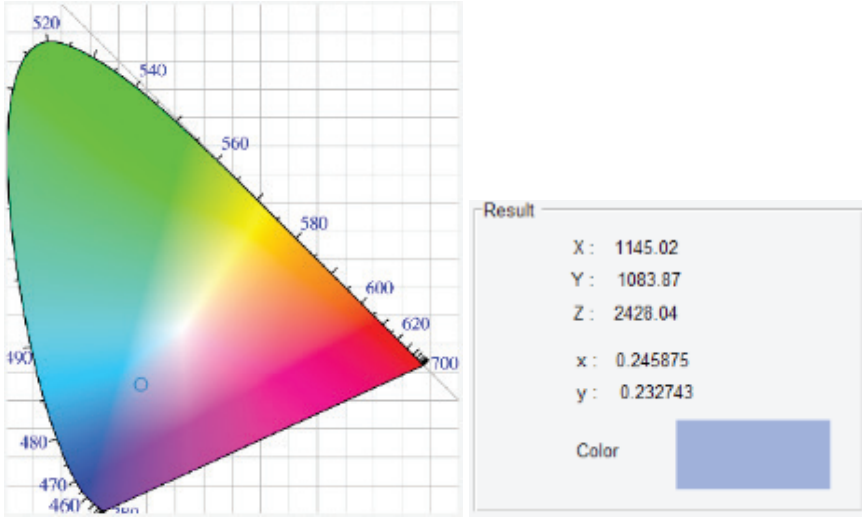
Uluslararası Aydınlatma Kurulunun belirlediği metoda göre her türlü renk bileşimi üç temel renge göre (kırmızı-yeşil-mavi) tanımlanır. CIE renklilik diyagramı kullanılarak fotolüminesans spektrum sonuçlarından bileşiklerin renk tayini yapılır. Farklı yöntemler kullanılarak sentezlenen lityum triborat bileşiklerinin emisyon spektrumlarına göre yaptıkları renk ışınmaları belirlendi.



Şekil 12. Mikrodalga yardımcı katı hal yöntemi ile sentezlenen saf LiB_3O_5 bileşiğinin CIE değeri



Şekil 13. Yüksek sıcaklık katı hal yöntemi ile sentezlenen saf LiB_3O_5 bileşiğinin CIE değeri



Şekil 14. Katı hal yöntemi ile sentezlenen saf LiB_3O_5 bileşiğinin CIE değeri

Fosforların ışıma renk değerlendirmesi fotölüminesans spektrallerinin kullanıldığı CIE 1931 koordinatları ile tanımlanır. Saf lityum triborat bileşiklerinin ışıma renk değerleri Şekil 12, Şekil 13 ve Şekil 14'te verilmektedir. Mikrodalga yardımlı katı hal sentez yöntemi ile sentezlenen saf LiB_3O_5 bileşiğinin CIE renk koordinatları (0.200343, 0.219558) mavi renk ışımaya karşılık gelmektedir. Yüksek sıcaklık ve katı hal sentez yöntemi ile sentezlenen bileşiklerin renk koordinatları (0.244842, 0.247889), (0.245875, 0.232743) olarak belirlenmiştir. Bu bileşiklerin ışıma renkleri mavi olarak gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, lityum triborat (LiB_3O_5) bileşikleri saf olarak sentezlendi. Bu bileşiklerin sentezi için katı hal sentez metodu (çözelti metodu), mikrodalga yardımlı katı hal sentez metodu ve yüksek sıcaklık katı hal sentez metodu kullanıldı.

Kristal yapıları ve birim hücre parametreleri JCPDS kartlarına göre belirlendi. XRD desenlerine göre, difraktogramdaki piklerin büyük bir kısmının JCPDS kartları ile örtüştüğü görüldü. XRD sonuçlarına göre lityum triborat bileşikleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. FT-IR ölçümünde bileşiklerin bağ yapıları hakkında bilgi edinildi. FTIR spektrumundaki pikler incelenerek yapıda farklı titreşim bantlarının ve kimyasal bağların oluşmadığı gözlemlendi. DTA ve TGA termal analizler ile bileşiklerin sıcaklık değişimine göre analizleri gerçekleştirildi. Analiz sonuçlarında herhangi bir pik gözlenmediği için, lityum triborat bileşiklerinin termal kararlılıklarını korudukları ve termal olarak dengede oldukları söylenebilir. SEM görüntüleri ile lityum triborat bileşiklerinin morfolojik özellikleri incelendi. SEM

görüntülerine göre bileşiklerin büyük parçacıklardan oluştuğu ve ‘ergimiş’ oldukları görülmüştür.

Fotolüminesans spektrum sonuçlarına göre saf lityum triborat bileşiklerinden başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışma kapsamında, metal iyon katkılanması yapılmayan, saf halde sentezlenen lityum triborat bileşiklerinin emisyon spektrumlarının yaklaşık olarak 450 nm civarında bir ışıma şiddetine sahip olduğu belirlenmiştir. Mikro dalga yardımcı katı hal sentez metodu ve yüksek sıcaklık katı hal sentez metodu ile üretilen lityum triborat bileşikleri, katı hal sentez metoduda göre daha yüksek ışıma şiddet değerlerine sahiptirler. Fotolüminesans emisyon spektrumu sonuçları doğrultusunda, ev sahibi matris bileşiğin kristal yapısı ve sentezleme yöntemi fotolüminesans özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir etken olduğu gözlenmiştir. Saf lityum triborat bileşiklerinin fotolüminesans ölçümlerinden elde edilen spektrumlar kullanılarak CIE hesaplamaları yapıldı ve emisyonlarının rengi tayin edildi.

Kaynağının %75 Ülkemizde var olan bor ve bor türevlerinden, lityum triborat bileşikleri farklı yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Kristal yapı, morfolojik, termal analiz ve Fotolüminesans ölçüm teknikleri kullanılarak dikkate değer sonuçlar elde edilmiştir. Günümüzde artan doğal ve yapay radyasyon, optik uygulama alanları ve bu alanlarda çalışan insanlar için, optiksel ve dozimetrik özelliklere sahip bileşiklerin sentezlenip geliştirilebilmesi, büyük bir önem taşımaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK BİDEB 2218 Yurt İçi Doktora Sonrası Araştırma Burs Programı tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK kurumuna sağlanan bu destek için teşekkürü bir borç bilirim. Doktora Sonrası Araştırma Projesinde olan Saygıdeğer Danışman hocalarım Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Enver BULUR ve Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ayşen YILMAZ’ a destekleri ve sağladıkları tüm imkânlar için sonsuz teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Nina, O., Lugovy, M., 2011. Boron Rich Solids, NATO Science for Peace and Security Series-B: Physics and Biophysics, Springer.
- Zheng J., Cheng Q., Chen W., Guo Z., b and Chena C., 2015. Luminescence Properties of an Orange-Red $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$: Sm^{3+} Phosphor with High Color Purity, Solid State Sci. 4, R72-R77.
- Bedyal sswws A. K., Kumar V., Ntwaeaborwa O. M., and Swart H. C., 2014. A Promising Orange-Red Emitting Nanocrystalline $\text{NaCaBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ Phosphor for Solid State Lightning, Mater. Res. Exp. 1, 015006.
- Zheng J., Cheng Q., Wu J., Jui X., Chen R., Chen W., 2015. A Novel Single Phase White Phospor NaBaBO_3 : Dy^{3+} K^{+} for Near-UV White Light-emitting Diodes, Materials Research Bulletin, 73, 38-47.
- Depci T., Ozbayoglu G., Yilmaz A. Yazıcı N., 2008. The thermoluminescent Properties of Lithium Triborate, LiB_3O_5 activated by aluminium, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B, B266, 755-762.
- Kayhan M., Yilmaz A., 2011. Effects of Synthesis, Doping Methods and Metal Content on Thermoluminescence Glow Curves of Lithium Tetraborate, Journal of Alloys and Compounds, 509, 7819-7825.
- Patra G.D., Singh S.G., Tiwari B., Sen S., Desai D.G., Gadkari S.C., 2013. Thermally stimulated luminescence process in copper and silver co-doped lithium tetraborate single crystals and its implication to dosimetry, Journal of Luminescence, 37, 28-31.
- Cai G.M., Zheng F., Yi D.Q., Jin P., Chen X.L., 2010. New promising phosphors $\text{Ba}_3\text{InB}_9\text{O}_{18}$ activated by $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, Journal of Luminescence 130, 910–916.
- Ogorodnikov I. N., Kruzhalov A. V., Radzhabov E. A., Isaenko L. I., 1999. Luminescent properties of crystalline lithium triborate LiB_3O_5 , Physics of the Solid State, 41:(2), 223-228.
- Kananen B.E., McClory J.W., Giles N.C., Halliburton L.E., 2018. Copper-doped lithium triborate (LiB_3O_5) crystals: A photoluminescence, thermoluminescence, and electron paramagnetic resonance study, Journal of Luminescence, 194:700-705.
- Rojas, S.S.; Yukimitu, K.; de Camargo, A.S.S.; Nunes, L.A.O.; Hernandes, A.C., 2006. Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter. J. Non-Cryst. Solids, 352, 3608–3612.
- Depci, T.; Ozbayoglu, G.; Yilmaz, A., 2010. Comparison of Different Synthesis Methods to Produce Lithium Triborate and Their Effects on Its Thermoluminescent Property. Metall, Mater. Trans. A, 41, 2584–2594.

- Ozdemir, Z.; Ozbayoglu, G.; Aysen, Y., 2007. Investigation of thermoluminescence properties of metal oxide doped lithium triborate, J. Mater. Sci., 42, 8501–8508.
- Manam, J.; Sharma, S.K., 2005. Evaluation of trapping parameters of thermally stimulated luminescence glow curves in Cu-doped Li₂B₄O₇ phosphor, J. Radiat. Phys. Chem., 72, 423–427.
- Pekpak, E.; Yilmaz, A.; Ozbayoglu, G., 2011. The effect of synthesis and doping procedures on thermoluminescent response of lithium tetraborate, J. Alloy. Comp., 509, 2466–2472.

Bölüm 13

NANOPARTİKÜLLERİN YEŞİL SENTEZ YÖNTEMLERİ İLE ELDESİ



Gülen Oytun AKALIN¹

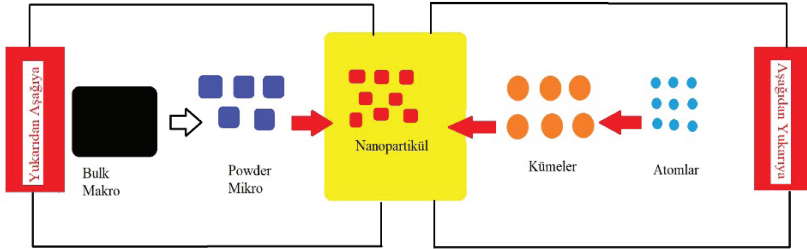
¹ Dr. Öğr. Üyesi, Aksaray Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Laboratuvar Teknikleri Bölümü, 68100 Aksaray, oytunakalin@aksaray.edu.tr

Giriş

Geniş yüzey alanları ve küçük boyutları sebebiyle metal ve metal oksit nanopartikülleri, eşsiz kimyasal, mekanik, elektronik, manyetik özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı bu malzemeler biyosensörler, fotonik, kataliz, optoelektronik ve antibakteriyel uygulamaları gibi çeşitli alanlarda kullanılırlar. Nanopartiküller çeşitli morfolojik (küresel, silindirik, çubuk vb.) ve fizikokimyasal (yüksek enerji, geniş bir spesifik yüzey alanı vb.) özelliklere sahiptir. Sentezleri sırasında yüzey aktif maddelerin kullanımı nanopartiküllerin yüzey özelliklerini geliştirebilir. Yüzey/hacim oranının ve yüzey enerjisinin artması nanopartiküllerin daha reaktif hale gelmesine neden olur. Böylece, atomlarla etkileşim etkinliği, adsorblama kapasitesi ve reaksiyona girme eğilimi artar. Nanopartiküllerin çözelti içindeki agregasyonu (kümelenmesi), spesifik yüzey alanının azalmasına neden olur. Bunu önlemek için farklı sentez yolları ve yüzey modifikasyonu yöntemleri geliştirilmiştir. Agregasyon oluşumu, yüzey aktif maddelerin kullanımı ile azaltılabilir. Nanopartiküller süspansiyon halindeyken kullanılan bu ajanlar, nanopartiküllerin yüzeyleriyle etkileşerek partikül yüzeyini kaplarlar ve yüzeyleri kaplı partiküller aynı yüke sahip oldukları için elektrostatik olarak birbirini iter, bunun sonucunda agregasyon meydana gelmez [1-3].

Nanopartiküllerin Üretim Yolları

Genellikle nanopartiküllerin sentezi aşamaları yukarıdan aşağıya veya aşağıdan yukarıya yaklaşım ile gerçekleşir. Nanopartikül oluşumunun şematik gösterimi Şekil-1’de verilmiştir [4].



Şekil 1. Nanopartikül oluşumunun şematik gösterimi

Yukarıdan aşağıya yaklaşımda makro yapıdaki katı (bulk) kütlelerin daha küçük parçacıklara bölünmesi gerçekleşir. Bu yöntem maddenin buharlaşmasını ve buharlaşan bileşenlerinin yoğunlaşmasını veya maddenin öğütülmesini içerebilir. Yukarıdan aşağıya metotlara, mekanik aşındırma ve litografi örnek olarak verilebilir [4].

Aşağıdan yukarıya yaklaşımda, gaz karışımı veya çözelti içerisindeki atomların veya moleküllerin yoğunlaşması ile nanopartiküllerin sentezi

gerçekleşir. Bu metotta, bir materyalin alttan birikmesi meydana gelir. Aşağıdan yukarıya metotlara, atomik katman çökeltmesi, moleküler kendinden montaj, kimyasal buhar yoğunlaştırma metodu ve sol-gel yöntemi örnek olarak verilebilir [4].

Yeşil Sentez

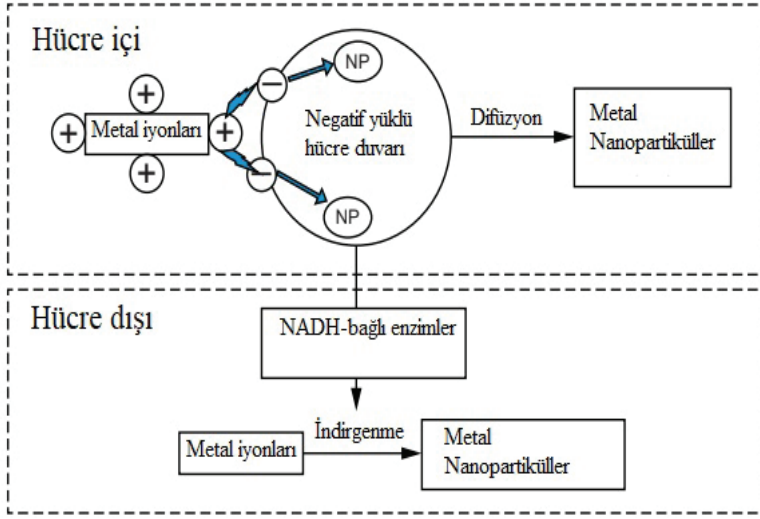
Sentetik nanopartiküllerin sentezleri ve uygulamaları çok pahalıdır ayrıca bu malzemeler çevre dostu değildirler. Sentetik nanomalzemelerin zararları yan etkilerini ortadan kaldırmak için son yıllarda yeşil sentez yöntemi geliştirilmiştir. Yeşil nanoteknolojinin amacı, çevre dostu olan yeni nano ürünler üretmektir. Bu metotta nanomalzemeleri üretmek için yeşil kaynaklar kullanılır. Örneğin, yeşil sentezlenmiş manyetik nanopartiküller, toksik organik çözücülerini yok eder ve ağır metalleri ortamdan uzaklaştırır. Yeşil sentezlenmiş nanomalzemelerin kullanımı ile çevrede az miktarda sera gazı üretilir, fosil yakıt kullanımı azalır, böylece yakıt yanmasından kaynaklı kirlilik azalmış olur. Bu nanoteknoloji ile nanopartiküllerin sentezi, genel olarak, bakteri, bitki veya mantar gibi biyolojik yolların kullanımı ile gerçekleşir [5].

Bakteriler ile Yeşil Sentez

Bakterilerden gümüş ve altın gibi metalik nanopartiküllerin eldesi için, ekstrasellüler ya da intrasellüler yollar kullanılır. Bu yollarla pek çok inorganik malzeme sentezlenebilir. Bazı bakteriler, gümüşe karşı direnç göstererek hücre duvarlarında gümüşü biriktirebilirler ve böylece, gümüşün potansiyel olarak geri kazanımı gerçekleşir [6]. Örneğin bakterilerden gümüş nanopartikülleri sentezi için izole edilmiş *Pseudomonas stutzeri* AG259 suşu kullanılabilir [7].

Gümüş nanopartiküllerin sentez mekanizması, nitrati nitrite dönüştüren nitrat redüktaz enziminin varlığı ile gerçekleşir.

Bir çalışmada manyetik nanopartiküller, *Potomac Riversediment*lerden izole edilen bir bakteri olan *Geobacter metallireducens* GS-15 kullanılarak anaerobik ortamda elde edilmiştir [8]. Başka bir çalışmada ekstrasellüler olarak ferromanyetik kobalt (II,III) oksit nanopartikülleri, metal toleranslı bir deniz bakterisi olan *Brevibacterium casei* kullanılarak elde edildi [9]. Şekil 2’de bakterilerin yeşil sentezinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2 Bakterilerin yeşil sentezinin şematik gösterimi

Mantarlar ile Yeşil Sentez

Mantarlar, yüksek bağlanma kapasitesine ve yüksek metal biyoakümülyasyon kabiliyetine sahip olmalarından dolayı yeşil sentezde kullanılırlar [10-12]. *Colletotrichum sp.*, *Fusarium sp.* ve *Phaenerocheate chrysosporium* türleri sentezde kullanılan mantar türlerine örnek olarak verilebilir. Mantarların hızlı büyüme ve kolayca işlenebilme özellikleri diğer mikroorganizmalara kıyasla daha gelişmiştir.

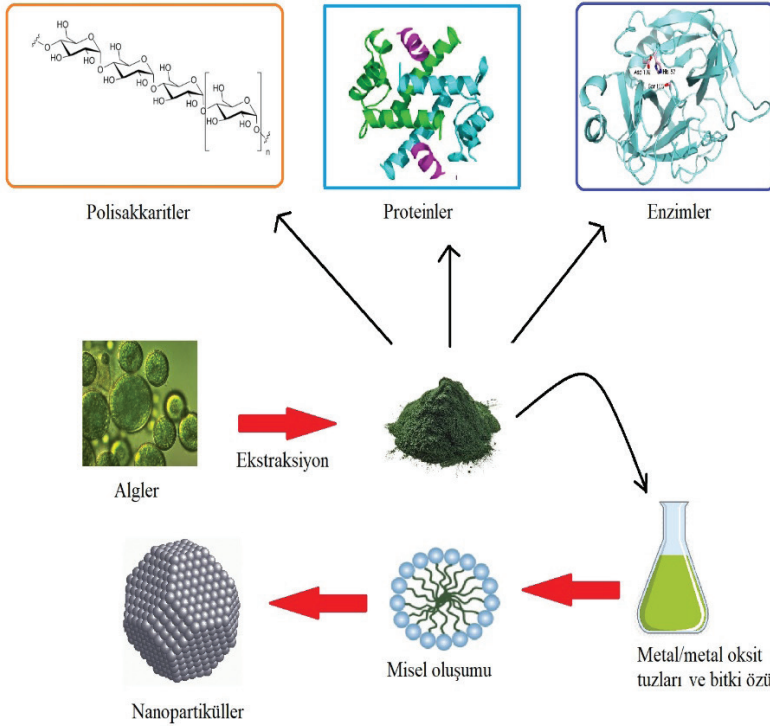
Bir çalışmada gümüş nanopartiküller *Verticillium* mantarı kullanılarak sentezlenmiştir [13,14]. Başka bir çalışmada, *Verticillium luteoalbum*, hücre içi altın nanopartikül üretimi için kullanıldı ve partikül boyutunun pH dan etkilendiği tespit edildi [15,16]. Diğer bir çalışmada, saman mantarı ile adlandırılan *Volvariella volvacea*, altın, gümüş ve gümüş-altın nanopartiküllerin biyosentezinde kullanıldı [17].

Mayalar ile Yeşil Sentez

Mayalar tek hücreli ökaryotik mikroorganizmalardır. Yarı iletken nanomalzemelerin sentezinde kullanılırlar. Bir çalışmada *Schizosaccharomyces pombe* ve *Candida glabrata* mayaları kullanılarak peptide bağlı CdS kristalitleri sentezlenmiştir. Gümüş nanopartiküllerinin üretimi gümüş toleranslı maya suşu MKY3 kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen nanopartiküller, Taramalı Elektron Mikroskobu, optik absorpsiyon, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve X-ışını kırınımı ile tespit edilmiştir [18,19].

Alg ile Yeşil Sentez

Nanopartiküllerin yeşil sentezinde algler de kullanılabilir. Bir çalışmada *Spirulina platensis* mavi-yeşil alg kullanılarak sentezlenen altın nanopartiküllerin antibakteriyal uygulamaları yapılmıştır [20]. *Sargassum wightii* kahverengi alg başka bir çalışmada altın nanopartiküllerin sentezinde kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküller, Taramalı Elektron Mikroskobu, Uv-vis spektrometresi ve X-ışını kırınım analizi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen gümüş nanopartiküller antibakteriyal uygulamalarda kullanılmıştır [21]. *Navicula atomus* ve *Diademesis gallica* algleri kullanılarak altın nanopartiküller başka bir çalışmada üretilmiştir. [22]. Şekil 3'te alglerin yeşil sentezi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3 Alglerin yeşil sentezinin şematik gösterimi

Bitkiler ile Yeşil Sentez

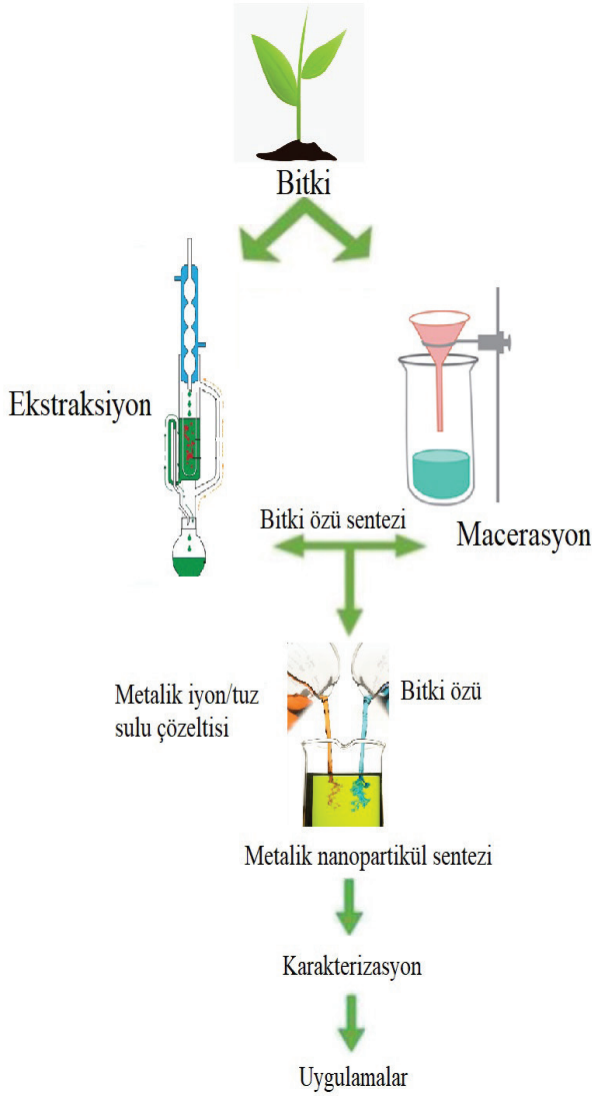
Nanopartiküllerin biyosentezinde daha çok bitkiler kullanılır. Bitkiler metalik oksit ve inorganik metal nanopartiküllerini absorblayabilirler, parçalayabilirler veya hiperakümleme edebilirler [23]. Kurtulmuş bitkilerden ekstraksiyon yoluyla bitki özleri (ekstraktları) elde edilir. Bitki özlerinin pahalı olmaması ve çevre dostu olması onları alternatif üretim kaynağı haline getirir. Bitki yapraklarından, meyvelerinden, köklerinden

ve tohumlarından bitki özleri elde edilir. Bitki özünde yer alan fenolik bileşikler, alkaloidler, terpenoidler bitkiye indirgeyici özellik kazandırır. Fenolik bileşikler, kimyasal yapısında hidroksil ve keton gruplarını içeren, metallerle kolaylıkla bağlanan bileşiklerdir. Alkaloidler, bitkiler tarafından üretilen amin gruplarına sahip kimyasal bileşiklerdir. Terpenoidler, izopren polimerlerden türetilen organik yapıli bileşiklerdir. Bitki terpenoidleri, aromatik özelliklerinden dolayı bitkisel ilaçların hazırlanmasında etkin rol oynar. Terpenoidler, domateste kırmızı renge, okaliptüs bitkisinde kokuya, karanfil, tarçın ve zencefilin tatlarına, ayçiçeğın sarı rengine vb. durumlara katkıda bulunurlar. Yeşil sentezde, bitki özleri indirgeyici ajan amacıyla kullanılır. Ayrıca bu özler, stabilize edici özelliğede sahiptir. Bitki özlerinin sahip olduğu bu özellikler, nano yapılarını doğrudan etkilerler [24]. Şekil 4'te bitkilerden nanopartiküllerin yeşil sentezi şematik olarak gösterilmiştir.

Metal ve metal oksit nanopartiküllerinin biyosentezinde bitki özlerinin eldesi, daha çok yaprak, meyve, gövde, kök tohumlar gibi çeşitli bitki kısımlarının ekstrakte edilmesiyle elde edilir [25]. Bitkilerden sentezlenen küresel, çubuk, kübik veya üçgen şeklindeki nanopartiküllerin, mikroorganizmalar üzerine etkileri (biyosidal etki) farklı olabilmektedir [26]. Son yıllarda yapılan çalışmalar, biyosentezlenen nanopartiküllerin boyutlarının ne kadar küçük olursa bu etkinin de o kadar kuvvetli olacağını açıklamıştır [27]. Bitki özleri ile nanopartiküller fonksiyonelleştirebilir, bu malzemeler kanser tedavi yöntemlerinde ya da antimikrobiyal/antibakteriyal uygulamalara olumlu yönde etki ederler. Biyosidal etkileri sayesinde, kanser hücrelerindeki toksisite azalabilir, antibakteriyal veya antimikrobiyal etki gözlenebilir. Bu yüzden, yeşil sentez ile üretilen nanopartiküllerin tıbbi uygulamaları son yıllarda artmıştır. Ancak sentez mekanizmaları hala tam olarak anlaşılamamaktadır [28].

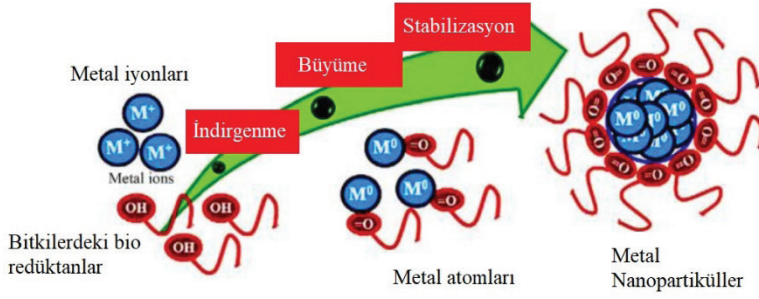
Bitkilerde nanopartikül eldesi iki aşamada meydana gelir. İlk aşama çekirdekleşme, ikinci aşama partikül büyümesi, organik moleküllerin indirgenmesi ve stabilizasyondur. Şekil 5'te nanopartiküllerin oluşum aşamaları gösterilmiştir.

Nanopartikül sentezini, bitki özü konsantrasyonu, sıcaklık, pH, maruziyet süresi ve güneş ışığı gibi çeşitli faktörler etkileyebilir [29]. pH ile kimyasalların elektrik yüklerinin değişimi meydana gelebilir. Biyomoleküllerin stabilizasyonu, elektrik yüklerinin değişiminden doğrudan etkilenir. Böylece nanopartiküllerin büyümesini gerçekleştirebilir.



Şekil 4 Bitkilerden nanopartiküllerin yeşil sentezinin şematik gösterimi

Fitokimyasal taramayla, bitki içeriğinde bulunan fenoller, terpenoidler, alkaloidler, flavonoidler, karbonhidratlar ve proteinler gibi biyomoleküllerin kimyasal yapıları belirlenebilmektedir. Biyosentezde, karbonil, hidroksil, amin ve metoksit gibi fonksiyonel gruplar etkin rol oynar. Nanopartiküllerin üretiminden sorumlu bitkilerdeki bazı bileşikler Şekil 6’da verilmiştir [30].



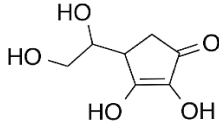
Şekil 5 Nanopartikül oluşum aşamaları

Yeşil sentezde, kurutulmuş veya taze bitkiler kullanılabilir. Ancak içerdiği su miktarından dolayı taze bitkiler çok fazla tercih edilmez. Kurutma işleminin kısa sürmesi için daha çok etüvde veya fırında kurutma yapılır. Dondurarak kurutma indirgenme işlemini sağlayan moleküllerin (flavonoidler ve terpenoidler gibi) kurutulması için gerçekleştirilir. Çünkü bu biyomoleküller sıcaklığa dayanıklıdır. Kurutulmuş bitkiler önce öğütülerek parçalara ayrılır. Parçalarının küçültülmesi, yüzey alanını artırır. Bir çalışma, kurutulmuş örneklerin fenolik bileşik içeriğinin taze örneklerle göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak fazla kurutmanın, fenolik moleküllerin yapısında değişikliğe yol açtığı bildirilmiştir [31].

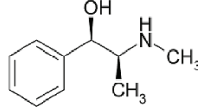
Ekstraksiyon için polar veya polar olmayan çözücüler kullanılır. Uygun ekstraksiyonda biyomoleküllerle aynı polariteye sahip çözücüler kullanılır. Örneğin; hücre duvarının bozulmasında ekstrakte işlemi için etanol veya metanol gibi organik çözücüler tercih edilir.

Nanopartiküllerin Yeşil Sentezini Etkileyen Parametreler

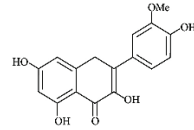
Sıcaklık pH ve reaksiyon süresi gibi çeşitli parametreler, nanopartiküllerin sentezini ve stabilizasyonunu doğrudan etkiler.



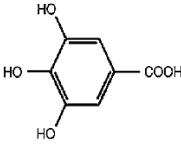
1. Askorbik asit



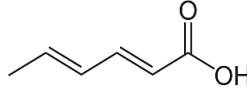
2. Alkoloidler



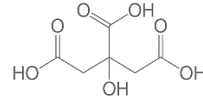
3. Flavonoidler



4. Gallik asit



5. Sorbik asit



6. Sitrik asit

Şekil 6. Nanopartiküllerin üretiminden sorumlu bitkilerdeki bazı bileşikler
pH

Ortam pH'sı, nanopartiküllerin biyosentezinde önemli bir rol oynar. Nanopartiküllerin morfolojisine ve boyut farklılaşmasına neden olur. Bazı çalışmalarda, büyük boyutlardaki nanopartiküller asidik pH değerlerinde sentezlenmiştir. Örneğin; *Avena sativa*'dan sentezlenen altın nanopartiküller, pH 2'de, pH 3 ve pH 4'e kıyasla daha büyük ölçeklidir. Ancak başka bir çalışmada, pH 5 üzerindeki pH değerlerinde, *Cinnamon zeylanicum* kabuğu ekstresi kullanılarak daha büyük boyutlarda gümüş nanopartiküller üretilmiştir.

Sıcaklık

Sıcaklık, nanopartiküllerin sentezinde morfolojiye ve partikül boyutlarına etki eden bir faktördür. Bir çalışmada, *Cymbopogon flexosus* yaprak ekstresi ile küresel altın nanopartiküller üretilmesi yüksek sıcaklıklarda meydana gelmiştir.

Basınç

Basınç faktörü, nanopartiküllerin üretiminde boyutsal ve şekilsel olarak etki eder. Araştırmalara göre, ortam basıncı değiştirilerek, fitokimyasal maddeler yoluyla metal iyonlarının indirgenmesinin daha hızlı olduğu tespit edilmiştir.

İnkübasyon Süresi

İnkübasyon süresi nanopartiküllerin morfolojisini büyük ölçüde etkiler. İnkübasyon süresinin uzun sürmesi, nanopartikülleri olumsuz etkileyerek agregasyona veya yapısal olarak büzülmeye sebep olabilir [32].

Sonuçlar

Nanopartiküllerin endüstriyel kullanım alanlarının oldukça fazla olması, sentez yöntemlerinin araştırılmasını önemli kılmıştır. Sentetik nanopartiküllerin yerine çevresel doğa dostu nanopartiküllerin üretimine olan ilgi son yıllarda daha fazladır. Bitkisel kaynakların kolay ulaşılabilirliğı ve toksik özellik göstermemeleri, yeşil sentezin önemli özelliklerindendir. Yeşil sentez ile nanopartiküllerin sentezi, bakteri, bitki, alg veya mantarların kullanımı ile gerçekleşir. Nanopartiküllerin biyosentezinde en çok bitkiler kullanılır. Bitki yapraklarından, meyvelerinden, köklerinden ve tohumlarından bitki ekstraktları hazırlanır. Bitki özünde bulunan biyomoleküller (fenolik bileşikler, alkaloidler, terpenoidler vb.) metal veya metal oksit iyonlarını indirgeyerek nanopartikül sentezi gerçekleşir. Sıcaklık pH ve reaksiyon süresi gibi çeşitli parametreler, nanopartiküllerin sentezini doğrudan etkiler.

Kaynakça

1. Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chem*, 13(10), 2638–50.
2. Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B.L. & Ikram, S. (2016). A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. *J Adv Res*, 7(1), 17–28.
3. Monica, R.C., & Cremonini, R. (2009). Nanoparticles and higher plants. *Caryologia*, 62(2), 161–5.
4. Grumezescu, A. & Holban, A. (Ed.). (2020) Nanoengineering in the Beverages Industry. Academic Press.
5. Nasrollahzadeh, M., Sajadi, M., Issaabadi, Z. & Atarod, M. (2019). (Ed.). An Introduction to Green Nanotechnology.
6. Pooley, F.D. (1982). Bacteria accumulate silver during leaching of sulphide ore minerals, *Nature*, 296(5858), 642–3.
7. Prabhu, S. & Poulose, E.K. (2012). Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *Int Nano Lett*, 2(1), 32.
8. Lovely, D.R., Stolz, J.F., Nord, G.L. & Phillips, E.J. (1987). Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature*, 330(6145), 252–4.
9. Kumar, U., Shete, A., Harle, A.S., Kasyutich, O., Schwarzacher, W., Pundle, A. & Poddar, P. (2008). Extracellular bacterial synthesis of protein-functionalized ferromagnetic Co₃O₄ nanocrystals and imaging of self-organization of bacterial cells under stress after exposure to metal ions. *Chem Mater*, 20(4), 1484–91.
10. Ahmad, A., Mukherjee, P., Senapati, S., Mandal, D., Khan, M.I., Kumar, R. & Sastry, M. (2003). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 28(4), 313–8.
11. Ahmad, A., Senapati, S., Khan, M.I., Kumar, R., Ramani, R., Srinivas, V. & Sastry, M. (2003). Intracellular synthesis of gold nanoparticles by a novel alkalotolerant actinomycete, *Rhodococcus* species. *Nanotechnology*, 14(7), 824.
12. Ahmad, A., Senapati, S., Khan, M.I., Kumar, R. & Sastry, M. (2003). Extracellular biosynthesis of monodisperse gold nanoparticles by a novel extremophilic actinomycete, *Thermomonospora* sp. *Langmuir*, 19(8), 3550–3.
13. Mukherjee, P., Ahmad, A., Mandal, D., Senapati, S., Sainkar, S.R., Khan, M.I., Parishcha, R., Ajaykumar, P.V., Alam, M., Kumar, R. & Sastry,

- M. (2001). Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis. *Nano Lett*, 1(10), 515–9.
14. Mukherjee, P., Ahmad, A., Mandal, D., Senapati, S., Sainkar, S.R., Khan, M.I., Ramani, R., Parischa, R., Ajayakumar, P.V., Alam, M. & Sastry, M. (2001). Bioreduction of AuCl_4^- ions by The fungus, *Verticillium* sp. and surface trapping of the gold nanoparticles formed. *Angew Chem Int Ed*, 40(19), 3585–8.
 15. Gericke, M. & Pinches, A. (2006). Biological synthesis of metal nanoparticles. *Hydrometallurgy*, 83(1-4), 132–40.
 16. Gericke, M. & Pinches, A. (2006). Microbial production of gold nanoparticles. *Gold Bulletin*, 39(1), 22–8.
 17. Philip, D. (2009). Biosynthesis of Au, Ag and Au–Ag nanoparticles using edible mushroom extract. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 73(2), 374–81.
 18. Kowshik, M., Deshmukh, N., Vogel, W., Urban, J., Kulkarni, S.K. & Paknikar, K.M. (2002). Microbial synthesis of semiconductor CdS nanoparticles, their characterization, and their use in the fabrication of an ideal diode. *Biotechnol Bioeng*, 78(5), 583–8.
 19. Kowshik, M., Ashtaputre, S., Kharrazi, S., Vogel, W., Urban J., Kulkarni, S.K. & Paknikar, K.M. (2002). Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain MKY3. *Nanotechnology*, 14(1), 95.
 20. Suganya KU, Govindaraju K, Kumar VG, Dhas TS, Karthick V, Singaravelu, G. & Elanchezhian, M. (2015). Blue green alga mediated synthesis of gold nanoparticles and its antibacterial efficacy against Gram positive organisms. *Mater Sci Eng C*, 47, 351–6.
 21. Govindaraju, K., Kiruthiga, V., Kumar, V.G. & Singaravelu, G. (2009). Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a marine alga, *Sargassum wightii* Grevilli and their antibacterial effects. *J Nanosci Nanotechnol*, 9(9), 5497–501.
 22. Schröfel, A., Kratošová, G., Bohunická, M., Dobročka, E. & Vávra, I. (2011). Biosynthesis of gold nanoparticles using diatoms—silica-gold and EPS-gold bionanocomposite formation. *J Nanopart Res*, 13(8), 3207–16.
 23. Kulkarni, N. & Muddapur, U. (2014). Biosynthesis of metal nanoparticles: a review. *J Nanotechnol*, 1–8.
 24. Ibrahim, H.M.M. (2015). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using banana peel extract and their antimicrobial activity against representative microorganisms. *J Radiat Res Appl Sci*, 8, 265–75.
 25. Barhoum, A. & Makhlof, A. (Ed.). (2018). Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures.

26. Pal, S., Tak, Y.K. & Song, J.M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl Environ Microbiol*, 73 (6), 1712–1720.
27. Lee, H.J., Lee, G., Jang, R., Yun, J.H., Song, J.Y. & Kim, B.S. (2011). Biological synthesis of copper nanoparticles using plant extract. *NSTI-Nanotech*, 371–375.
28. Rajan, R., Chandran, K., Harper, S.L., Yun, S.I. & Kalaichelvan, P.T. (2015). Plant extract synthesized silver nanoparticles: an ongoing source of novel biocompatible materials. *Ind Crops Prod*, 70, 356–373.
29. Dwivedi, A.D. & Gopal, K. (2010). Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract, *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*, 369 (1–3), 27–33.
30. Benelli, G. (2016). Plant-mediated biosynthesis of nanoparticles as an emerging tool against mosquitoes of medical and veterinary importance: a review. *Parasitol Res*, 115(1), 23–34.
31. Gan, P.P. & Li, S.F.Y. (2012). Potential of plant as a biological factory to synthesize gold and silver nanoparticles and their applications, *Rev Environ Sci Bio/Technol*, 11 (2), 169–206.
32. Grumezescu, A.M. (Ed.). (2018) *Inorganic Frameworks as Smart Nanomedicines*.