



KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM
ÜNİVERSİTESİ

e-ISSN 1309-1751

Mühendislik Bilimleri Dergisi
Journal of Engineering Sciences

2021

SAYI / NUMBER : 3

CILT / VOLUME : 24



Yazışma Adresi / Corresponding Address

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Mühendislik Bilimleri Dergisi
46050, Onikişubat/Kahramanmaraş
TÜRKİYE

E - Posta

jes@ksu.edu.tr

Web

<http://jes.ksu.edu.tr/>

Bu dergi hakemli olup yılda 4 kez yayınlanır.

This journal is peer - reviewed and published 4 issues per year.



Sahibi / Owner

Prof.Dr. Niyazi CAN
KSU Rector

Baş Editör / Editor in Chief

Prof. Dr. Hüseyin TEMİZ
htemiz@ksu.edu.tr

Baş Editör Yardımcısı / Vice Editor in Chief

Assist. Prof. Dr. Zeynep Banu ÖZGER
zeynepozger@ksu.edu.tr

Editörler / Editors

Prof. Dr. Ahmet Serdar YILMAZ
Electrical and Electronics Eng.
KSU Univ. TURKEY
asyilmaz@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Ahmet ALKAN
Electrical and Electronics Eng.
KSU Univ. TURKEY
aalkan@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Mehmet ÜNSAL
Civil Eng.
KSU Univ. TURKEY
munsal@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Ahmet KAYA
Mechanical Eng.
KSU Univ. TURKEY
kaya38@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Remzi ŞAHİN
Civil Eng.
Atatürk Univ., TURKEY
rsahin@atauni.edu.tr

Prof Dr. Yücel ÖZMEN
Mechanical Eng.
Karadeniz Teknik Univ., TURKEY
yozmen@ktu.edu.tr

Prof.Dr. Özlem TURGAY
Food Eng.
KSU Univ. TURKEY
ozlem@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Fatih MENGELOĞLU
Landscape Arc.
KSU Univ. TURKEY
fmengelo@ksu.edu.tr

Assoc.Prof.Dr. Suat ÇETİNER
Textile Eng.
KSU Univ. TURKEY
suatcetiner@ksu.edu.tr

Assoc. Prof.Dr.Tamer RIZAOĞLU
Geological Eng.
KSU Univ.
TURKEY
tamer@ksu.edu.tr

Assoc. Prof. Dr. Çetin AKINCI
Electrical Eng.
İstanbul Teknik Univ,
TURKEY
akincitc@itu.edu.tr

Assist. Prof. Dr. Toni NIKOLIC
Civil Eng.
Univ. Dzemat Bijedic,
BOSNIA AND HERZEGOVINA
nikolic_t@yahoo.com

Assist.Prof.Dr. Yakup CUCİ
Environmental Eng.
KSU Univ. TURKEY
cuci@ksu.edu.tr

Assist. Prof. Dr. Beril ÖZÇELİK
Mechanical Eng.
KSU Univ. TURKEY
bozcelik@ksu.edu.tr

Assist. Prof. Dr. Hasan BADEM
Computer Eng.
KSU Univ. TURKEY
hbadem@ksu.edu.tr

Research Assist. Fahriye GEMCİ
Technical Editor
KSU Univ. TURKEY
fahriyegemci@ksu.edu.tr

Research Assist. Elif ÇELİK
Technical Editor
KSU Univ. TURKEY
elifcelik@ksu.edu.tr

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Cetin Kaya KOC

Dep. of Computer Eng.
Univ Of Cal.
Santa Barbara. USA
koc@cs.ucsb.edu

Prof. Dr. Ayhan ÖZDEMİR

Dep. of Elect. & Elcn Eng.
Sakarya Univ. Sakarya,
TURKEY
aozdemir@sakarya.edu.tr

Prof. Dr. Hüseyin AKILLI

Dep. of Mechanical Eng.
ÇU Univ.
Adana, TURKEY
hakilli@cu.edu.tr

Prof. Dr. Mehmet KORÜREK

Dep. Of Elcn & Comm Eng.
İTU Univ.
İstanbul. TURKEY
korurek@itu.edu.tr

Prof. Dr. Yasemin KORKMAZ

Dep. of Textile Eng.
KSU Univ.
TURKEY
ykorkmaz@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Ahmet PINARBAŞI

Dep. of Mechanical Eng.
Alanya Alaaddin Keykubat
Univ. Antalya, TURKEY
apinarbasi@alanya.edu.tr

Prof. Dr. S. Serhat ŞEKER

Dep. Of Elect. Eng.
İTU Univ. İstanbul.
TURKEY
sekers@itu.edu.tr

Prof. Dr. Şerafettin EREL

Dep. of Elect. & Elcn Eng.
YBU Univ.
Ankara, TURKEY
serel@ybu.edu.tr

Assoc. Prof. Dr. Mustafa ONAT

Dep. of Computer Eng.
Marmara Univ.
İstanbul. TURKEY
monat@marmara.edu.tr

Prof. Dr. Eyüp DEBİK

Dep. of Environmental Eng.
Yıldız Technical Univ.
İstanbul. TURKEY
debik@yildiz.edu.tr

Prof. Dr. Fan MIZI

Dep. of Civil Eng.
Brunel Univ.
Uxbridge,UK
mizi.fan@brunel.ac.uk

Prof. Dr. A. Fevzi BABA

Dep. of Elect. & Elcn. Eng.
Marmara Univ. İst.,
TURKEY
fbaba@marmara.edu.tr

Dr. Amit CHAUDHRY

Dep. of Microelectronics
Panjab Univ,
Chandigarh, India
amit_chaudhry01@yahoo.com

Assoc. Prof. Dr. Nazmi EKREN

Dep. of Elect. & Elcn. Eng.
Marmara Univ.
İstanbul, TURKEY
nekren@marmara.edu.tr

Prof. Dr. Mustafa YAZICI

Dep. of Physics Education.
KSU Univ.
K.Maras. TURKEY
yazici@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Selim AY

Dep. Of Elect. Eng.
YTU Univ.
İstanbul. TURKEY
selimay@yildiz.edu.tr

Prof. Dr. Musa GÖĞEBAKAN

Dep. of Physics
KSU Univ.
K.Maras, TURKEY
gogebakan@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Murat PALA

Dep. of Civil Eng.
Adiyaman Univ.
Adiyaman. TURKEY
pala@adiyaman.edu.tr

Prof. Dr. İ.Taner OKUMUŞ

Dep. of Computer Eng
KSU Univ.
K.Maras. TURKEY
iokumus@ksu.edu.tr



İÇİNDEKİLER

ARAŞTIRMA MAKALESİ – RESEARCH ARTICLE

- Narenciye Atıksularının Arıtılabilirliğinde Koagülasyon-Flokülasyon Metodunun Uygulanabilirliği**
Applicability Of Coagulation-Flocculation Process In Treability Of Citrus Wastewater 126-137
 Hasan Kıvanç YEŞİLTAŞ, Çağatayhan Bekir ERSU
- Kentsel Nitelikli Anaerobik Çürütülmüş Çamurdan Kireç ile Fosfor Geri Kazanımında pH Etkisinin Araştırılması**
Investigation Of Ph Effect On Phosphorus Recovery With Lime From Anaerobic Digested Sewage Sludge 138-145
 Turan YILMAZ, İsmail Yiğit SEÇKİN, Mahmut ALTINER
- Vakum Atmosferinde Yapılan Isıl İşleminin Kavak Odununun Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisinin Araştırılması**
Investigation Of The Effect Of Heat Treatment In Vacuum Atmosphere On The Mechanical Properties Of Poplar Wood 146-153
 Bekir Cihad BAL, Murat KILAVUZ
- Synthesis Of Hydroxyapatite From European Sea Bass (Dicentrarchus Labrax) Scales And Investigation Of Its Usability In Pb(II) Removal From Waters**
Atık Balık Pullarından Hidroksiapatit Sentezi Ve Sulardan Pb(II) Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması 154-165
 Yağmur UYSAL, Ertuğrul ATICI
- Gümüşdamla (Aydıntepe-Bayburt) Skarn Cevherleşmesinin Mineral Kimyası Özellikleri**
Mineral Chemistry Characteristics Of Gümüşdamla (Aydıntepe-Bayburt) Skarn Mineralization 166-197
 Enver AKARYALI, Ali Hakim KURT
- Heksilsiyano-bifenil, Oktilsiyano-bifenil Ve E7 Nematik Sıvı Kristallerin Dielektrik Özellikleri**
Dielectric Properties Of Hexylcyanobiphenyl, Octylcyanobiphenyl And E7 Nematic Liquid Crystals 198-215
 Şükrü ÖZĞAN, Engin AVŞAR
- Kaman Deresi Alt Havzasının Erozyon Duyarlılığı**
Erosion Susceptibility Of The Kaman Sub-Basin 216-232
 Muhterem KÜÇÜKÖNDER, Kadir ALPARSLAN

DERLEME MAKALESİ – REVIEW ARTICLE

- Aromaterapi Özelliklere Sahip Tekstil Yüzeyleri Ve Yıkama Performansları**
Textile Surfaces With Aromatherapy Features And Washing Performances 233-257
 Hatice COŞKUN, Ayşe Ebru TAYYAR, Gamze TETİK



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 19.11.2020
Kabul Tarihi : 10.06.2021

Received Date : 19.11.2020
Accepted Date : 10.06.2021

NARENCİYE ATIKSULARININ ARITILABİLİRLİĞİNDE KOAGÜLASYON-FLOKÜLASYON METODUNUN UYGULANABİLİRLİĞİ

APPLICABILITY OF COAGULATION-FLOCCULATION PROCESS IN TREATABILITY OF CITRUS WASTEWATER

Hasan Kıvanç YEŞİLTAS¹ (ORCID: 0000-0003-3331-3209)
Çağatayhan Bekir ERSÜ^{1*} (ORCID: 0000-0001-6289-6947)

¹ Çukurova Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Adana, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Çağatayhan Bekir ERSÜ, cbersu@cu.edu.tr

ÖZET

Bu araştırma makalesinde, Akdeniz bölgesinde faaliyet gösteren bir narenciye işleme tesisi atıksularının koagülasyon-flokülasyon metodu ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Arıtılabilirlik çalışması üç aşamada sürdürülmüş olup ilk aşamasında alum, demir-III-klorür ve magnezyum klorür koagülantları kullanılmıştır. Araştırmanın ikinci aşamasında, uygulanan alum dozunun artırılması ile atıksuda gerçekleşecek olan KOİ ve AKM gideriminin etkisi incelenmiştir. Son aşamada ise sadece kireç kullanılması durumunda ham atıksuda gerçekleşecek olan KOİ ve AKM giderimleri araştırılmıştır.

Bu çalışmada kullanılmış olan üç koagülant arasında, narenciye atıksularının arıtılmasında alum koagülantının kullanılmasının daha uygun olacağı tespit edilmiş olup pH ayarlamada kireç kullanılması neticesinde arıtma veriminin arttığı görülmüştür. Üç aşamadan oluşan arıtılabilirlik çalışması sonucunda, narenciye atıksularının arıtılmasında koagülasyon-flokülasyon prosesinin bir ön arıtma alternatifi olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu çalışmada tespit edilen en yüksek KOİ giderim verimi 1.000 mg/L alum dozu için %60,25 ve en yüksek AKM giderim verimi ise pH 11 değerinde %87,22 olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Narenciye atıksuyu, koagülasyon-flokülasyon prosesi, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi, arıtılabilirlik çalışması.

ABSTRACT

In this research article, the treatability of the wastewater of a citrus processing plant operating in the Mediterranean region by coagulation-flocculation method was examined. Treatability study was carried out in three stages, and in the first stage alum, ferric chloride and magnesium chloride coagulants were used. In the second stage of the study, the effect of increasing the dose of the applied alum coagulant on COD and TSS removal was investigated. In the last stage, COD and TSS removals that would occur in raw wastewater in case of using only lime were examined.

Among the three coagulants used in this study, it was determined that it would be more appropriate to use alum coagulant in the treatment of citrus wastewater and that the treatment efficiency would increase as a result of lime use for pH adjustment. As a result of the laboratory work, it was understood that the coagulation-flocculation process can be used as a pre-treatment alternative in the treatment of citrus wastewater. The highest COD removal efficiency determined in this study was 60.25% for 1000 mg/L alum dose and the highest TSS removal efficiency was measured as 87.22% at pH 11.

Keywords: citrus wastewater, coagulation-flocculation process, chemical oxygen demand (COD) removal, treatability studies

GİRİŞ

Akdeniz iklimi, yerkürede, narenciye çeşitlerinin (portakal, mandalina, limon, greyluft vb.) büyük ölçekli tarımın gerçekleştirilebileceği uygun niteliklere sahip önemli bölgelerden bir tanesidir (Aygün vd., 2018; Guzmán vd., 2016; Saraçoğlu, 2017). Bünyesinde bulunan vitamin ve minerallerden kaynaklı olarak bağışıklık sistemini güçlendiren narenciye ürünleri, kalp ve damar hastalıklarına da iyi gelmektedir (Eryildiz vd., 2020; Aygün vd., 2018; Sharma vd., 2017; Sollid, 2016). İnsan sağlığına olumlu etkileri sebebiyle günlük olarak sıklıkla tüketilen narenciye çeşitlerinin endüstriyel tesislerde de (meyve suyu, gıda, konserve, kimya, kozmetik, ilaç sanayi) kullanımları mevcuttur (Eryildiz vd., 2020; Saraçoğlu, 2017).

Narenciye işleme tesislerinde bol miktarda su tüketilmekte olup oluşan atıksuyun karakteristiği, narenciye ürününün çeşidine ve hasat mevsimine göre değişiklik göstermektedir (Corsino vd., 2018). Üretim prosesi sonucu oluşan atıksu ise asidik (genel olarak $pH < 3$) nitelikte olup yüksek organik içeriğe sahiptir (Zema vd., 2019; Corsino vd., 2018). Ayrıca narenciye atıksuları yağlı bir içeriğe sahip olup eser miktarda azot ve fosfor elementlerini de bünyelerinde barındırmaktadır (Corsino vd., 2018; Guzmán vd., 2016). Narenciye prosesi atıksularının uygun arıtma işlemine tabi tutulmadan alıcı ortama deşarj edilmesi neticesinde istenmeyen koku problemleri oluşmakta olup bünyesinde yer alan katı madde muhtevassından dolayı haşere oluşumları da gözlenmektedir (Eryildiz vd., 2020). Ayrıca atıksuyun pH değerinin düşük olması ve biyolojik olarak parçalanabilir organik madde muhtevassının yüksek olması sebebiyle, deşarj işlemini takiben toprak ekosisteminde ve su kalitesinde arzu edilmeyen etkiler meydana getirmektedir (Eryildiz vd., 2020; Zema vd., 2019). Alıcı ortamlarda meydana gelebilecek olan tahribatın engellenmesi için idari yönetimler tarafından deşarj işleminin kontrollü yapılabilmesi amacıyla deşarj standartları belirlenmekte ve bu tip atıksular için arıtılma zorunluluğu Dünya'nın çeşitli bölgelerinde uygulanmaktadır (Zema vd., 2019; Corsino vd., 2018). Ülkemizde ise narenciye atıksularının alıcı ortama arıtılmadan deşarj edilmemesi amacıyla ilgili deşarj standartları belirlenmiş olup yetkili kurumlar tarafından denetimleri sürdürülmektedir (SKKY, 2004).

Narenciye atıksuların arıtılmasında lagün sistemleri ve aktif çamur süreçleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Zema vd. 2019; Koppa & Pullammanappallil, 2013). Arıtma sistemi olarak doğal ekosistemin bir taklidi olan insan yapımı lagün sistemlerinin tercih edilmesi durumunda arıtma süreci yavaş ilerlemekte olup büyük alan gereksinimlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Andiloro vd., 2013; Zaimoğlu & Bozkurt, 2010). Ayrıca atıksu arıtımında kullanılması planlanan lagünlerin yerleşim yerlerine uzak olması da oluşabilecek koku vb. olumsuzlukların önlenmesi açısından tercih edilmektedir (Carawan & Chambers, 1979). Aktif çamur prosesleri ise atıksuyun arıtılması için özel olarak tasarlanmış biyolojik sistemler olup arıtma lagünlerine kıyasla aynı miktarda atıksuyun arıtılması için daha az alan gereksinimi bulunmaktadır (Metcalf & Eddy, Inc., 2003). Fakat aktif çamur prosesinden kaynaklı olarak oluşan atık çamur miktarının fazla olması ve sistemin yüksek miktarda oksijen gereksinimine ihtiyaç duyması bu metodun önemli dezavantajları olarak görülmektedir (Speece, 1996). Narenciye atıksularının arıtılmasında tercih edilen bir diğer biyolojik sistem olan anaerobik arıtma sistemleri, organik maddenin özümlemesinde kullanılan biokütlelerin metabolik faaliyetleri sebebiyle aktif çamur süreçlerine göre daha az miktarda atık çamur üretmektedir (Van Haandel & Lettinga, 1994). Ayrıca anaerobik üretim neticesinde arıtma ünitesinde biyogaz elde edilmekte olup bu gazın yakıt olarak kullanılması neticesinde işletme masraflarının azaltılmasında olumlu katkı sağlanmaktadır (Rosas-Mendoza vd., 2020; Koppa & Pullammanappallil, 2013).

Atıksuların biyolojik arıtımında, giriş suyunun sürekli izlenmesi ve arıtma ünitesi için olumsuz etkiler yapabilecek kirleticilerin ya da kirleticilerin yüksek konsantrasyonlarının kontrol edilmesi gerekmektedir. Guzmán (2012), Küba'da yer alan bir narenciye işleme şirketinin soğuk sıkılmış yağ üretim hattı ile ilgili bir çalışma yapmış ve narenciye atıksularının yüksek miktarda yağ içerdiğini belirterek aerobik arıtma esaslı sistemlerde istenilmeyen işletme problemlerinin çıkabileceğini bildirmiştir. Bu tip durumlarda ise gerekli önlemlerin alınması aşamasında bir ön arıtma ünitesi teşkil edilebilmektedir. Ayrıca ön arıtımın bir avantajı da kendisinden sonra teşkil edilmiş/edilecek olan ünitenin kirlilik yükünü azaltmasıdır. Aktif çamur proseslerinde ise tasarım aşamasında, organik yük temel bir tasarım parametresi olmakta ve tesis için alan ihtiyacının belirlenmesinde kullanıldığı gibi sisteme gerekli oksijen miktarının hesaplanmasında da kullanılmaktadır (Crittenden vd., 2005). Dolayısıyla bir ön arıtma prosesi ile birlikte planlanacak olan aktif çamur prosesi için daha az alan gereksinimi olabileceği gibi işletme maliyetleri de düşürülebilecektir. Organize sanayi bölgelerinde ya da ölçeğine göre mücavir alan sınırları içerisinde yer alan işletmelerde oluşacak narenciye atıksularının ise ön arıtıma tabi tutularak ortak arıtma tesislerinde ya da yerel yönetimlere ait atıksu arıtma tesislerinde arıtılması mümkün olabilmektedir (Carawan & Chambers, 1979). Guzmán vd. (2016), narenciye atıksularının ön arıtımında kimyasal oksidasyon proseslerinin

uygun olacağını belirterek ileri oksidasyon prosesleri ile atıksuda bulunan yüksek organik içeriğin de azaltılabileceğini bildirmişlerdir.

Endüstriyel üretimin gerçekleştirildiği sanayi tesislerinde ürünün talebine bağlı olarak kapasite artışları gerçekleştirilebilmektedir. Üretimin artırılması neticesinde ise oluşacak atıksu miktarı ve karakteri değişebilmekte ve mevcut atıksu arıtma tesisi kapasitesi yerine göre yetersiz kalabilmektedir. Bu tip durumlarda ise mevcut arıtma tesisine gelecek kirlilik yükünü azaltmak amacıyla ön arıtma uygulamaları bir alternatif olarak tercih edilmektedir. Çeşitli araştırmacılar literatürde endüstriyel faaliyetlerden kaynaklı oluşan atıksuların (tekstil, biyodizel, şeker, gıda vb.) arıtılmasında bir kimyasal arıtma prosesi olan koagülasyon-flokülasyon metodu ile çalışmış olup bu metodun endüstriyel atıksuların arıtılmasında uygulanabilir olduğunu bildirmişlerdir (Yılmaz & Yılmaz, 2019; Daud vd., 2015; Konieczny vd., 2005; Khan vd., 2003). Koagülasyon-flokülasyon prosesi endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılan temel bir proses olup koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme adımlarından oluşan üç aşamalı bir yöntemdir (Sahu & Chaudhari, 2013). Koagülasyon-flokülasyon prosesinin ilk aşamasında (koagülasyon) reaktöre bir kimyasal madde (koagülant) eklenerek, su içerisinde kendi ağırlıkları ile çökelemeyen partiküllerin stabiliteilerinin bozulması hedeflenmektedir. Devamında ise stabilitesi bozulan partiküllerin karışımı ortamda çökmesi engellenerek daha büyük partiküller floklar oluşturulmaktadır. Son adımda ise floklar arasında yer alan ve kirlilik yaratan maddeler çökelti olarak sistemden uzaklaştırılmaktadır (Sahu & Chaudhari, 2013; Crittenden vd., 2005). Üç aşamadan oluşan koagülasyon-flokülasyon prosesi, mevcut arıtma tesislerinde ön arıtma niteliğinde teşkil edilebileceği gibi işletilmekte olan arıtma ünitesinden sonra da ileri arıtma olarak teşkil edilebilmektedir (Bouchareb vd., 2020; Guerreiro vd., 2016; Guzmán vd., 2016; Teh vd., 2016; Di Bella vd., 2014; Sahu & Chaudhari, 2013; Rizzo vd., 2008; Crittenden vd., 2005).

Bu çalışmada, kimyasal bir süreç olan koagülasyon-flokülasyon metodunun narenciye atıksularının arıtılmasında uygulanabilirliği deneysel olarak çalışılmıştır. Bu amaç ile çeşitli alum, demir-III-klorür ve magnezyum klorür koagülantları kullanılarak arıtılabilirlik çalışması gerçekleştirilmiştir. KOİ ve AKM parametreleri üzerinden giderim verimleri tespit edilmiş olup en uygun koagülant ile dozu tespit edilmiştir. Arıtılabilirlik çalışması kapsamında pH ayarlamalarında kireç kullanılmış olup pH'nin değişmesine bağlı olarak arıtım veriminin de değişimi izlenmiştir. Bu araştırma ayrıca koagülasyon-flokülasyon prosesinin KOİ ve AKM giderme verimleri üzerinden narenciye atıksularının ön arıtımında kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu çalışmanın önemi ise daha önce literatürde benzeri bir çalışmanın sunulmamış olmasıdır. Bu durumun sebebinin ise önemli bir atıksu arıtma yüzdesinin elde edilmemesi ve deşarj standartlara uygun çıkış suyu kalitesine ulaşamamış olması düşünülmektedir. Ancak, yine de önemli bir ön arıtma yöntemi olduğu düşünülmektedir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Narenciye Atıksuyu, Kullanılan Cihazlar ve Reaktifler

Bu çalışmada kullanılmış olan narenciye atıksuyu Adana bölgesinde faaliyet gösteren bir narenciye işleme tesisinden temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan ham atıksuda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (ÇKOİ), askıda katı madde (AKM) ve pH parametreleri ölçülmüştür. Arıtılabilirlik çalışması esnasında Velp Scientifica marka FC6S model jar test cihazı, pH ölçümleri için WTW marka 3110 model pH metre ve askıda katı madde analizinde ise Whatman GF/C filtre kağıdı, vakum pompası ve etüv kullanılmıştır. KOİ analizleri ise Selecta marka yakma ünitesi kullanılarak analize hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan çözeltiler ise Tablo 1'de yer alan kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Bilgileri

Kimyasal adı	Formülü	Marka
Alüminyum sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Merck
Demir-III-klorür	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Merck
Magnezyum klorür	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Merck
Kalsiyum hidroksit	$Ca(OH)_2$	Sigma-Aldrich

Metot

Koagülasyon-Flokülasyon Çalışması

Koagülasyon-flokülasyon çalışması laboratuvar şartlarında (24°C), karıştırma hızı el ile ayarlanabilen altı pedala sahip jar test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araştırma esnasında her bir deneme setinde 500'er mL atıksu

hacmi ile çalışılmıştır. Her bir koagülant denemesi, içinde atıksu bulunan reaktöre karışımli ortamda koagülant eklenecek başlanmış olup devamında ise kireç kullanılarak uygun başlangıç pH'ı ayarlanmıştır. Koagülasyon (hızlı karıştırma) adımı reaksiyon süresi 3 dakika ile sınırlandırılmış ve 120 dev/dk karıştırma hızında işlem sürdürülmüştür. Flokülasyon (yavaş karıştırma) işlemi 17 dakika temas süresi ile 30 dev/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Çöktürme adımı ise 30 dakika olarak belirlenmiş olup sürecin sonunda üst fazdan numune alınarak KOİ ve AKM analizleri yapılmıştır.

Arıtılabilirlik çalışması üç aşamada gerçekleştirilmiş olup ilk aşamasında koagülant olarak alum, demir-III-klorür ve magnezyum klorür kullanılmıştır. İlk aşamada üç koagülant için aynı başlangıç dozlarında çalışılmış olup uygun koagülant belirlenmiştir. Birinci aşamaya ait ilgili başlangıç pH'ları ve uygulanan dozlar Tablo 2'de (Set 1-3) verilmiştir. İkinci aşamada ise optimum koagülant olan alumun dozunun artırılması neticesinde arıtma verimindeki değişim incelenmiştir (Tablo 2-Set 4). Son adımda ise arıtma pH'ın etkisi kireç kullanılarak çalışılmıştır (Tablo 2-Set 5).

Tablo 2. Çalışmada Kullanılan Koagülantlar, Koagülant Dozları ve Başlangıç pH'ları

Analiz	Koagülant	Uygulanan Doz, mg/L	Başlangıç pH'ı
Set 1	Alum	50; 100;150; 200 ve 250	6,5
Set 2	Demir-III-klorür	50; 100;150; 200 ve 250	8,5
Set 3	Magnezyum Klorür	50; 100;150; 200 ve 250	10,5
Set 4	Alum	200; 300; 400; 500; 600 ve 1.000	6,5
Set 5	Kireç	-	6,0; 6,5; 7,0; 8,0; 8,5; 9,0; 10,0; 10,5 ve 11,0

Analytik Metotlar

Araştırma sürecinde pH, askıda katı madde (AKM) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri gerçekleştirilmiştir. pH analizleri Standart Methods 4500 H⁺ metoduna uygun olarak WTW pH sentix 41 probu ile elektrometrik olarak, AKM analizleri ise Standart Methods 2540 D gravimetrik metoduna uygun olarak ölçülmüştür. KOİ analizleri, numunede mevcut organik bileşiklerin kuvvetli asidik şartlarda oksitlenmesi neticesinde Standart Methods 5220 C titrimetrik metoduna uygun olarak ölçülmüştür (APHA vd., 2012).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Atıksu Karakterizasyonu

Narenciye endüstrisinden 24 saatlik kompozit olarak alınan ham atıksu örneğinde bu çalışmanın materyal ve metot bölümünde belirtilen analizler gerçekleştirilmiştir. Ham atıksuya ait su karakterizasyonu Tablo 3'te özetlenmiştir.

Tablo 3. Ham Atıksu Değerleri

Parametre	Değer
pH	3,8
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	6.551 mg/L
Çözülmüş KOİ (ÇKOİ)	3.173 mg/L
Askıda Katı Madde (AKM)	783 mg/L

Narenciye atıksuları ile çalışan çeşitli araştırmacılar, çalıştıkları atıksuyun ham pH değerlerinin 3,3-5,2 arasında değiştiklerini bildirmişlerdir (Corsino vd., 2018; Guzmán vd., 2016; Andiloro vd., 2013). Bu çalışmada kullanılan atıksuyun pH değeri ise 3,8'dir. Bu sektöre ait atıksuyun düşük pH değerleri aktif çamur, damlatmalı filtre vb. biyolojik sistemlerin işletilebilmesi ve reaktörde mevcut olan canlıların fizyolojileri açısından uygun olmamaktadır (Kimball, 1999). Ayrıca asidik nitelikteki atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmesi neticesinde mevcut sistemin ekolojik dengesi de bozulacağından yasal mevzuatlar gereği gerekli önlemler alınmalıdır.

Narenciye endüstrisi atıksularının ham KOİ değerleri geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Narenciye atıksuları ile çalışan araştırmacıların genel olarak 3.065-10.019 mg/L arasında değişen KOİ değerlerine sahip atıksular ile çalıştıkları bildirilmiştir (Zema vd., 2019; Corsino vd., 2018; Guzmán vd., 2016; Andiloro vd., 2013;). Bu çalışmada kullanılan ham atıksuyun başlangıç KOİ değeri ise 6.551 mg/L'dir. KOİ parametresi, biyolojik sistemlerde oksitlenmesi mümkün olan organik maddeler ile birlikte biyolojik asimilasyona uygun olmayan organik maddelerin tümünün ifadesidir (Metcalf & Eddy, Inc., 2003). Ayrıca KOİ parametresi partiküller ve çözülmüş organik madde fraksiyonunun tümünü ifade etmektedir. İlgili atıksu biyolojik sistemler kullanılarak arıtılacak ise

KOİ içerisinde mevcut biyolojik parçalamaya uygun organik madde miktarının belirlenmesi, arıtma tesisinin tasarımı ve verimli olarak işletilmesi açısından önem taşımaktadır (Çalışkan vd., 2002; Orhon & Çokgör, 1997).

Corsino vd. (2018), bu sektöre ait atıksularla yaptıkları çalışmalarda çözünmüş KOİ'nin (çözünmüş KOİ) 1.595-6.480 mg/L aralığında değiştiğini bildirmişlerdir (Corsino vd., 2018). ÇKOİ analizi yapılırken atıksu numunesi Whatman GF/C filtre kağıdından geçirilmekte ve atıksuyun bünyesinde bulunan partiküller içerik filtre üzerinde tutulmaktadır. Devamında ise süzütüden numune alınarak KOİ analizi yapılmakta ve tespit edilen sonuç, ÇKOİ konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu çalışmada ise ham atıksuya ait ÇKOİ değeri 3.173 mg/L olarak tespit edilmiştir. ÇKOİ parametresi, KOİ'nin; biyolojik parçalanmaya hazır organik kısmını, koloidal KOİ'nin küçük bir kısmını ve biyolojik olarak parçalanmayan KOİ'nin çözünmüş kısmını ifade etmektedir (Metcalf & Eddy, Inc., 2003). KOİ ve ÇKOİ arasındaki fark ise KOİ'nin biyolojik sistemler tarafından uzun sürede çözünebilir partiküller fraksiyonunu ve biyolojik olarak çözünemeyen partiküller kısmını ifade etmektedir. KOİ'nin partiküller fraksiyonunun ifadesi olan bu fark ise (KOİ - ÇKOİ) bu çalışmada 3.378 mg/L (ham atıksuyun KOİ'sinin %48'i) olarak hesaplanmıştır. Bu durumda narenciye atıksularının arıtılmasında fiziksel ve kimyasal proseslerin kullanılmasının istenilen deşarj standartlarının sağlanması açısından önemli olacağı düşünülmektedir. Ayrıca biyolojik arıtma sistemlerinin kullanıldığı tesislerde, kimyasal arıtma prosesleri ile biyolojik olarak parçalanmayan fraksiyonun azaltılmasının mümkün olduğu ve teşkil edilecek olan ön ya da ileri arıtma neticesinde işletme giderlerinin de düşürülebileceği düşünülmektedir.

Çeşitli araştırmalarda çalışılan narenciye atıksuları için AKM değerleri 190-1.871 mg/L arasında değişmektedir (Zema vd., 2019; Corsino vd., 2018; Guzmán vd., 2016; Osorio vd., 2006). Bu çalışmada kullanılan atıksuyun AKM değeri 783 mg/L dir. AKM parametresi, arıtma tesislerinin mekanik aksamalarında tıkanmalara ve istenmeyen kirlilik birikimlere sebep olabileceği gibi arıtma ünitesinin tasarımı ve işletilmesi aşamasında önemli bir kontrol parametresi olmaktadır. Alıcı ortamlarda AKM'nin bulunması durumunda suyun bulanıklığı artmakta, su ortamına güneş ışığının girişi azalmakta olup bu değişimler mevcut ekosistemi olumsuz olarak etkilemektedir. Biyolojik sistemlerde ise canlılar AKM'den kaynaklı organik maddeleri asimile edememekte ya da çok az bir kısmını kullanabilmektedir. Bu durumda ise yüksek AKM konsantrasyonları biyolojik sistemler için istenmeyen bir kirlilik yükü olmaktadır.

Kimyasal Arıtılabilirlik Çalışması - KOİ Giderimi

Bu çalışmanın ilk aşamasında alum ($Al_2(SO_4)_3$), demir-III-klorür ($FeCl_3$) ve magnezyum klorür ($MgCl_2$) koagülantları kullanılmıştır. Aynı koagülant dozlarında sürdürülmüş olan çalışma en uygun arıtılabilirlik performansının alum ile çalışılması durumunda gerçekleşeceği belirlenmiştir. Çalışmanın birinci aşamasına ait kullanılan koagülant dozlarına karşı arıtma sonrası elde edilen KOİ değerleri (mg/L) ve giderme verileri Tablo 4'te verilmiştir (Ham suyun başlangıç KOİ değeri 6.551 mg/L dir).

Tablo 4. Birinci Aşamaya Ait Sonuç Çizelgesi

Doz, mg/L	Alum		Demir-III-klorür		Magnezyum klorür	
	KOİ*, mg/L	Giderme Verimi, %	KOİ*, mg/L	Giderme Verimi, %	KOİ*, mg/L	Giderme Verimi, %
50	4.801	26,71	4.597	29,82	3.804	41,93
100	4.516	31,06	4.516	31,06	3.886	40,69
150	4.353	33,55	4.272	34,79	3.942	39,82
200	4.190	36,03	4.150	36,65	3.989	39,12
250	4.132	36,92	4.068	37,90	4.102	37,38

* Jar testi çalışması sonrası arıtılmış atıksudaki değer

Tablo 4'te yer alan sonuçlar incelendiği zaman düşük koagülant dozlarında magnezyumun daha etkili olduğu fakat dozun artırılması ile arıtım veriminde büyük bir farklılık oluşturmadığı görülmektedir. 50-200 mg/L dozlarda verim değerleri birbirine oldukça yakın olurken dozun 250 mg/L'ye çıkarılması ile arıtma veriminde düşüş gözlenmiştir. Alum ve demir-III-klorür koagülantları ile yapılmış olan denemelerde ise arıtma verimlerinin ve ulaşılan çıkış KOİ değerlerinin birbirlerine yakın olduğu gözlenmiştir. Fakat reaktörlere koagülantların eklenmesini takiben başlangıç pH değeri 3,8 olan atıksu numunesinin pH'ı Tablo 3'de yer alan pH değerlerine yükseltilmekte ve bu aşamada kireç kullanılmaktadır. Kireç kullanımı da göz önüne alınması durumunda alum koagülantının daha işlevsel olacağı düşünülmektedir. Ayrıca SKKY Tablo 5.9'a göre (Tablo 5) Gıda sanayi (sebze, meyve yıkama ve işleme tesisleri) atıksuları için atıksu arıtma tesisi çıkışında pH değerinin 6-9 arasında olması istenilmektedir

(SKKY, 2004). Alım kullanılması durumunda ise atıksuyun çıkış pH değeri bu aralıkta (pH 6-9) olacak ve ihtiyaç durumunda pH ayarlaması yapılarak alıcı ortama arıtılmış atıksu deşarj edilebilecektir.

Tablo 5. SKKY Tablo 5.9: Sektör: Gıda Sanayi (Sebze, Meyve Yıkama ve İşleme Tesisleri)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	150	100
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/L	200	100
pH	-	6-9	6-9

Birinci aşamada denenmiş olan, alım ve demir-III-klorür koagülantlarının dozun artması neticesinde arıtma veriminin arttığı gözlenmiştir. Birinci aşama sonucunda pH ayarlamalarından kaynaklı kimyasal kullanımı ve işletme maliyeti göz önüne alınarak narenciye atıksularının arıtılmasında alım koagülantının kullanılmasının avantajlı olacağı düşünülmektedir. İkinci aşamada ise alım dozu artırılarak atıksuyun KOİ ve AKM değerlerindeki değişim tespit edilmiştir. İkinci aşamaya ait sonuç çizelgesi Tablo 6'da yer almaktadır.

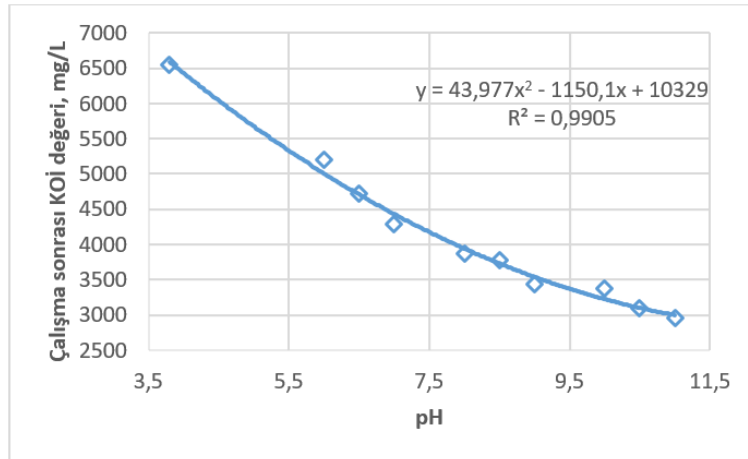
Tablo 6. İkinci Aşamaya Ait Sonuç Çizelgesi*

Alım Dozu	KOİ, mg/L	Giderme Verimi (%)
200	4.129	36,96
300	4.057	38,08
400	3.702	43,48
500	3.438	47,52
600	3.313	49,43
1.000	2.604	60,25

* Ham suyun başlangıç KOİ değeri 6.551 mg/L dir.

İkinci aşamanın tamamlanmasını takiben narenciye atıksuyunun arıtımında kullanılan alım dozunun artması neticesinde KOİ miktarında azalma tespit edilmiş olup ayrıca 1.000 mg/L alım dozunda %60,25 arıtma verimi değerine ulaşılmıştır. Bu çalışmada koagülant olarak alım kullanılması durumunda birinci ve ikinci aşamalarda alım %26,71 ile %60,25 arasında KOİ giderim verimi tespit edilmiştir. Alım dozunun yükseltilmesi neticesinde giderim verimi artarken kullanılan koagülant miktarı da artmaktadır. Bu da endüstriyel faaliyet için bir gider kalemi olarak sonuçlanmaktadır. Ayrıca her narenciye atıksuyu aynı seviyede kirlilik içermemekte olup ham KOİ miktarının artması durumunda kullanılacak olan koagülant miktarı da bu değişime oranla daha da artacaktır.

Bu çalışmanın üçüncü aşamasında ise pH ayarlamasında kullandığımız kalsiyum hidroksit (kireç) narenciye atıksuyu arıtımına olan etkisi ile birlikte, pH'ın kireç ile değiştirilmesi neticesinde atıksuda KOİ giderimi incelenmiştir. Kirecin su ortamında iyonlaşması neticesinde yapısında bulunan hidroksit (OH⁻) ve kalsiyum (Ca⁺²) iyonlarını su ortamına geçmektedir. OH⁻ anyonu su ortamında pH değerini yükseltirken Ca⁺² katyonları ise suda mevcut bulunan alkalinite ile çeşitli reaksiyonlara girmekte ve devamında floklar oluşturarak sistemden çökelti olarak uzaklaştırılmaktadır (Metcalf & Eddy, Inc., 2003). Üçüncü aşama kapsamında yapılan çalışma neticesinde tespit edilen çıkış değerleri Şekil 1'de yer almaktadır (Başlangıç pH değeri 3,8 olup grafik üzerine ham atıksuya ait KOİ değeri işlenmiştir).



Şekil 1. Üçüncü Aşamaya Ait Atıksu Çıkışı KOİ Değerleri

Şekil 1 incelendiğinde, arıtılabilirlik çalışması esnasında pH ayarlama için kullanılan kirecin aynı zamanda koagülant etkisi yarattığı ve başka herhangi bir kimyasal kullanılmadan da arıtıma destek olduğu görülmektedir. Arıtma verimlerinin hesaplanması neticesinde ise pH 6 değerinde %34,48 giderim verimi tespit edilirken pH'ın 11'e gelmesi neticesinde giderim verimi %54,97 seviyesine ulaşmaktadır.

Andiloro vd. (2013), laboratuvar ölçeğinde işlettikleri reaktör (1 m³ hacme sahip silindirik reaktör) ve arazi ölçeğinde kurulu arıtma ünitesinde (7 m yüksekliğinde ve 10.000 m³ hacme sahip, su geçirmez plastik ünite) narenciye atıksularının arıtımını araştırmışlardır (Andiloro vd., 2013). Araştırmacılar, yüksek organik yüklem oranlarında çalışmış olup belirli aralıklarda aerobik ve anaerobik bölgeler teşkil ederek çalışmalarını tamamlamışlardır. Laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen çalışmada, KOİ giderimi %9-35 (5-6 g/L KOİ değerinde başlayarak 3-12 g/L KOİ değerine yaklaşmışlardır) arasında değişmekte olup arazi ölçeğinde ise %59-97 (20-30 g/L KOİ değerinde çalışmışlardır) arasında değişen KOİ giderimlerine ulaşmışlardır (Andiloro vd., 2013).

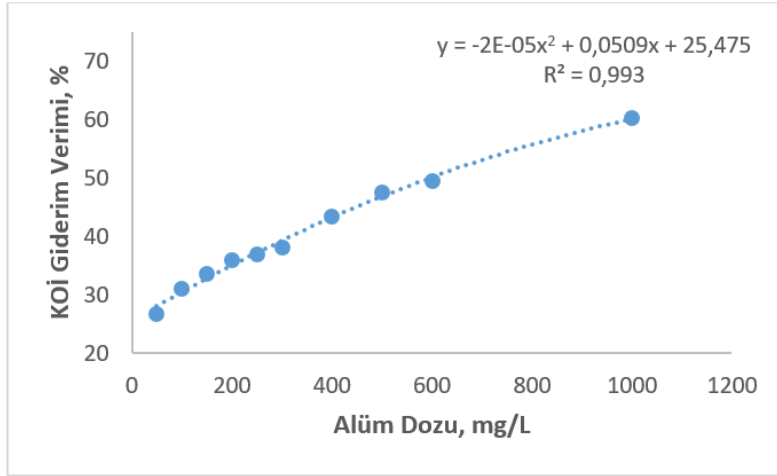
Corsino vd. (2018), ardışık kesikli reaktörlerde (AKR) aerobik granüler çamur kullanarak, başlangıç KOİ konsantrasyonu 5.464±1.291 mg/L olan narenciye atıksuyunun arıtılabilirliğini çalışmışlardır (Corsino vd., 2018). Araştırmacılar yapmış oldukları çalışmada %90 KOİ giderimine ulaşmışlardır (Corsino vd., 2018). Osorio vd. (2006) ise kil destek malzemesi kullanarak teşkil ettikleri biyolojik havalandırmalı aktif çamur sistemi ile %97 KOİ giderimi (ilgili hesaplamaların yapıldığı havalandırmalı biyolojik filtre sistemine ait ham narenciye atıksuyunun KOİ değeri 2.430-5.795 mg/L arasında değişmekte olup araştırmacılar KOİ değeri 1960-6425 mg/L arasında değişen ham narenciye atıksuyu ile çalışmışlardır) elde etmişlerdir (Zema vd., 2019; Osorio vd., 2006).

Rosas-Mendoza vd. (2018) ise narenciye endüstrisi atıksularının anaerobik hibrit reaktör vasıtasıyla özümlemesine çalışmışlardır. Bu araştırma neticesinde araştırmacılar %75-85 arasında değişen oranlarda KOİ giderimi (ham KOİ değeri 38.780 mg/L olmaktadır) tespit etmişlerdir (Rosas-Mendoza vd., 2018). Guzmán vd. (2016) ise sentetik olarak hazırlamış oldukları narenciye atıksuyunda ozon tabanlı proseslerin ön arıtımını çalışmışlardır (Guzmán vd., 2016). Araştırmacıların hazırlamış oldukları sentetik atıksuyun başlangıç KOİ değeri ise 10.000 mg/L olmaktadır. Araştırmacılar ozon prosesleri arasından foto-fenton prosesinin kullanılması neticesinde %76,9 KOİ giderim verimi gerçekleştirmişlerdir (Guzmán vd., 2016). Literatür çalışmalarına ait çalışma şartları ve KOİ giderimi Tablo 8'de özetlenmiştir. Bu çalışmada ise başlangıç KOİ değeri 6.551 mg/L olan narenciye atıksuyu ile çalışılmış olup çalışma adımları arasında en yüksek KOİ giderim verimi yaklaşık %60 olarak belirlenmiş olup koagülant dozunun artırılması ile KOİ giderim veriminin artacağı düşünülmektedir (Şekil 2).

Tablo 8. Literatürde Narenciye Atıksuları İçin Farklı Yöntemlerle Yapılmış Arıtılabilirlik Çalışmaları

Yöntem	İşletme Koşulları	Giriş Değerleri	Giderme Verimi	Kaynak
Lagün	1 m ³ işletme hacminde aerobik ve aerobik-anaerobik 1 yıl	5-6 g/L KOİ değeri 3-12 g/L KOİ değerine yükseltilecek	%9-35 KOİ giderimi	Andiloro vd., 2013
Lagün	7 m yükseklik ve 10.000 m ³ hacimde aerobik ve anaerobik bölgeler	Organik yüklem değeri 20-30 g/L KOİ değerine artırılarak	%97 KOİ giderimi	Andiloro vd., 2013
Aktif çamur	Ardışık kesikli reaktörler aerobik granüler çamur 3-7 kg KOİ m ³ /gün 7-15 kg KOİ m ³ /gün Çalışma pH'ları 7,0 ve 5,5	5,464±1,291 g/L KOİ	%90 KOİ giderimi	Corsino vd., 2018
Aktif çamur	Kil destek malzeme biyolojik havalandırmalı aktif çamur reaktörü	1,960-6,425 g/L arasında değişen KOİ	%75-97 KOİ giderimi	Osorio vd., 2006
Anaerobik Arıtma	AHR 1 günden daha az HBS 8-10 g KOİ /L.gün OYO	38,780 g/L KOİ	%75-85 KOİ giderimi	Rosas-Mendoza vd., 2018
Kimyasal oksidasyon	Ozon tabanlı prosesler solar foto-fenton prosesi sentetik narenciye atıksuyu ön arıtılabilirlik	10 g/L KOİ	%77 KOİ giderim verimi (foto-fenton prosesi ile)	Guzmán vd., 2016
Bu çalışma (KFC)	KFC	6,551 g/L KOİ	%60 KOİ giderimi	-

*HBS: Hidrolik bekleme süresi, AHR: Anaerobik hibrit reaktör, OYO: Organik yükleme oranı, KFÇ: Koagülasyon-Flokülasyon ve Çöktürme



Şekil 2. KOİ Giderim Veriminin Koagülant Dozunun Arttırılması İle Değişimi

Artılabilirlik Çalışması-AKM Giderimi

Narenciye işleme tesislerine ait atıksuların deşarj edilmeden önce SKKY Tablo 5.9'a (Bkz. Tablo 5) göre uygun standartları sağlaması gerekmektedir (SKKY, 2004). İlgili kurumlar tarafından yönetmelikler ile pH, KOİ ve AKM parametreleri deşarj esnasında öncelikli kontrol parametresi olarak belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında koagülant olarak alum kullanılması durumunda ve pH'ın kireç kullanılarak yükseltilmesi neticesinde atıksuda kalan AKM değerleri ölçülmüş olup Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Artılabilirlik Çalışması Sonrasında Çözeltide Kalan AKM Değerleri*

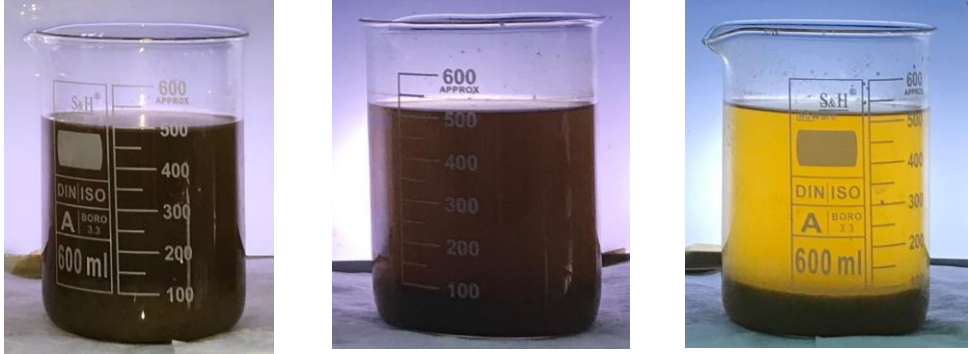
Alum Dozu, mg/L	Çıkış AKM Değeri, mg/L	Giderim Verimi, %	pH	Çıkış AKM Değeri, mg/L	Giderim Verimi, %
200	241	69,20	9	107	86,33
500	254	67,54	10	105	86,58
1000	267	65,88	11	100	87,22

* Ham atıksuyun başlangıç AKM değeri 783 mg/L dir.

Osorio vd. (2006), yapmış oldukları araştırmada reaktör çıkışında 43-466 mg/L (%39-%46) ve 188-380 mg/L (%35-%77) arasında AKM değerlerine ulaşmışlardır (Osorio vd., 2006; Zema vd., 2019). Guzmán ve ark. (2016) ise solar foto-fenton prosesi kullanarak %70,2 AKM giderim verimi elde etmişlerdir (Guzmán vd., 2016). Bu çalışmada kireç ilavesi ile pH 11 değerinde çalışılarak %87,22 AKM giderim verimi elde edilmiştir. pH 9 ve 10 değerlerinde ise tespit edilen AKM giderimlerinin (sırası ile %86,33 ve 86,58) pH 11 değeri ile büyük bir farklılık göstermediği görülmüştür. Benzer bir durum alum koagülantının 200, 500 ve 1.000 mg/L dozları için geçerlidir (Bkz. Tablo 8). AKM analizlerinin gerçekleştirildiği setlerde alınan sonuçlar değerlendirildiği zaman alum kullanımı neticesinde AKM giderimlerinde büyük bir farklılığın olmadığı, kireç ile pH yükseltilmesi neticesinde ise aynı şekilde AKM giderimlerinin yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda ise AKM giderimi için sadece kireç kullanılmasının yeterli olacağı ve atıksuyun pH derecesinin 11 gibi yüksek değerlere kireç ile yükseltilmeden yüksek AKM giderimine ulaşabileceği anlaşılmaktadır. Fakat arıtma performansının değerlendirilmesi için sadece AKM parametresi yeterli olmamaktadır. KOİ parametresi ile birlikte değerlendirilmesi neticesinde alum kullanılarak KOİ giderim veriminin arttığı ve aynı şekilde pH'ın kireç ile yükseltilmesi neticesinde KOİ giderim veriminin arttığı yapılan bu çalışma da tespit edilmiştir (Bknz. kimyasal artılabilirlik çalışması – KOİ giderimi). Ayrıca 1.000 mg/L alum dozunda bu çalışmada ulaşılan en yüksek KOİ giderimi (%60,25) elde edilmiş olup kireç ile pH'ın yükseltilmesi sonucunda ise en yüksek KOİ gideriminin (%54,97) alum kullanımına göre daha az olduğu görülmüştür. Dolayısıyla AKM ve KOİ parametrelerine uygun olarak arıtımın yapılacak olması sebebiyle koagülant olarak alum kullanımının daha uygun olacağı bu çalışmada tespit edilen sonuçlara bağlı olarak önerilmektedir.

Arıtma Sonrası Oluşan Atık Çamur Hacimleri

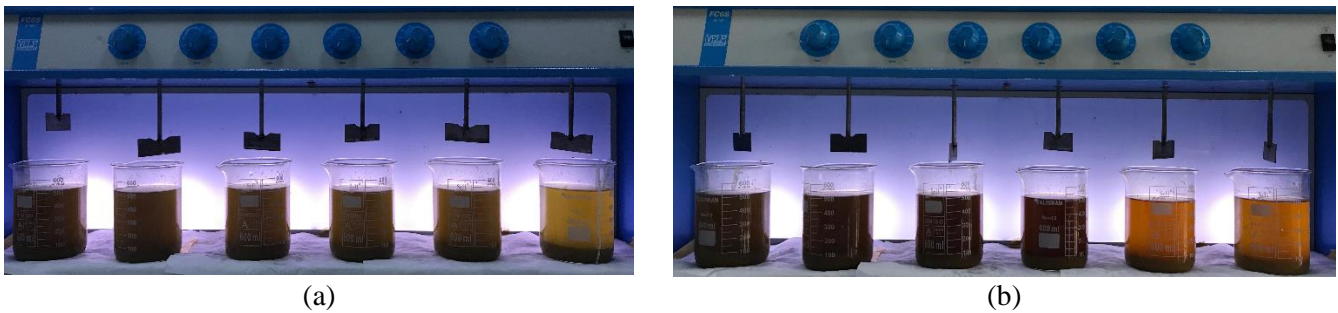
Koagülasyon-flokülasyon prosesi sonucunda oluşan atık çamur, çeşitli kimyasalları içermesi sebebiyle ilgili yasal mevzuat kapsamında kontrollü bir şekilde bertaraf edilmelidir. Dolayısıyla proses sonucunda oluşan atık çamurun bertarafı endüstriyel tesis için bir gider kalemi olarak düşünülmelidir. Çalışmanın birinci aşamasında alum ve demir-III-klorür koagülantları kullanılarak yapılan çalışmada benzer koagülant dozları için oluşan çamur hacminin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Ayrıca çamur tabakasının üstünde kalan berrak tabakanın ise ham atıksuyun rengine benzer olduğu tespit edilmiştir. Koagülant olarak magnezyum klorür kullanılması durumunda ise alum ve demir-III-klorür koagülantlarına oranla daha az çamur gözlenmiş olup çamur üstünde yer alan arıtılmış su tabakasının daha açık renkte olduğu belirlenmiştir. Birinci, 2. ve 3. setlerde 250 mg/L koagülant dozu kullanılması neticesinde yapılan çalışma sonrasına ait fotoğraf görüntüsü Şekil 2’de yer almaktadır.



Şekil 2. 250 mg/L Koagülant Dozu Kullanılmasını Takiben Çökeltme Sonrası Görüntüleri (Sırası ile Alum, Demir-III-klorür ve Magnezyum Klorür yer almaktadır.)

Çalışmanın ikinci aşamasında ise koagülant dozu arttıkça oluşan atık çamur miktarının arttığı ve arıtılmış su tabakasının (çökeltme sonrası üst fazda) renginin daha da açıldığı gözlenmiştir. Bu araştırmanın son aşamasında ise pH’ın artması ile arıtılmış suyun renginin açıldığı fakat oluşan atık çamur hacminin değişiminde büyük bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir. Tüm çalışma adımlarında çökeltme aşamasında eşit sürede beklenilmiş olup (30 dakika) bekleme süresinin artması neticesinde daha az hacim kaplayacak şekilde atık çamur birikeceği düşünülmektedir. Fakat atık çamurun bertarafından önce su içeriği azaltılmakta olduğundan atık çamurun içindeki katı madde miktarı birim maliyetlerin hesaplanması aşamasında önemli olmaktadır.

Bu çalışmanın tüm uygulamaları arasında en açık renkli arıtılmış su tabakasının (çamur tabakasının üzerinde yer alan su tabakası) koagülant magnezyum klorür ile çalışılması neticesinde tespit edilmiştir. Fakat uygulanan magnezyum klorür dozunun artması neticesinde oluşan atık çamur miktarlarının birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmanın ikinci ve üçüncü adımlarına ait arıtılabilirlik çalışması sonrası görüntüleri Şekil 3’te yer almaktadır. Şekil 3’te çalışma seti 4’ün bitiminde çekilmiş olan görüntü (a) ve Set 5’e ait sırası ile pH 6,7,8,9,10 ve 11’e ait çalışma sonrası görüntüleri (b) yer almaktadır (Soldan sağa doğru gittikçe koagülant dozu ve pH derecesi artmaktadır.).



Şekil 3. Çalışmanın ikinci (değişen alum dozları) ve üçüncü aşamasının (kireç ile farklı pH değerleri) bitimini takiben çekilmiş olan görüntüleri

SONUÇ

Yaptığımız bu çalışma neticesinde narenciye atıksularının arıtılmasında kimyasal bir arıtma metodu olan koagülasyon-flokülasyon prosesinin bir ön arıtma alternatifi olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir. Arıtılabilirlik çalışmasının ilk aşamasında kullanılan üç koagülant arasında magnezyum klorür koagülantının aynı dozdaki alum ve demir-III-klorür koagülantlarına göre daha yüksek KOİ giderimi yaptığı belirlenmiştir (Tablo 4). Fakat magnezyum klorür dozunun artırılması ile KOİ giderimlerinde fazla bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Alum ve demir-III-klorür koagülantlarının kullanılması ile birlikte tespit edilen KOİ giderimleri birbirine yakın olup başlangıç pH değerleri farklılık göstermektedir (Tablo 4). Atıksuyun asidik özellikte (pH 3,8) olması sebebiyle pH'ın artırılması aşamasında daha fazla kireç kullanılacak olması sebebiyle alum koagülantının seçilmesinin daha ekonomik ve çevreye duyarlı olacağı düşünülmektedir. İkinci aşama neticesinde alum miktarının artırılması ile birlikte 1.000 mg/L alum dozunda bu çalışmada elde edilmiş en yüksek KOİ giderim değerine (%60,25) ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- APHA, AWWA & WEF (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, New York.
- Andiloro, S., Bombino, G., Tamburino, V., Zema, D.A. & Zimbone, S.M. (2013). Aerated lagooning of agro-industrial wastewater: Depuration performance and energy requirements. *Journal of Agricultural Engineering*, 44, 827–832. <https://doi.org/10.4081/jae.2013.408>
- Aygün İ., Çakmak B. & Alayunt F.N. (2018). Narenciye hasadının ergonomik açıdan incelenmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 6, 312-318. <https://doi.org/10.21923/jesd.358270>
- Bouchareb, R., Derbal, K., Özay, Y., Bilici, Z. & Dizge, N. (2020). Combined natural/chemical coagulation and membrane filtration for wood processing wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101521. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101521>.
- Carawan, R. E. & Chambers, J. V. (1979). Spinoff on fruit and vegetable water and wastewater management. *Extension Special Report No. AM-18E, North Carolina State University, Cornell University and Purdue University*.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R. Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2005). MWH's water treatment: principles and design. John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey, Amerika Birleşik Devletleri.
- Corsino S.F., Trapani D.D., Torregrossa M. & Viviani G. (2018). Aerobic granular sludge treating high strength citrus wastewater: Analysis of pH and organic loading rate effect on kinetics, performance and stability. *Journal of Environmental Management*, 214, 23-35. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.087>
- Çalışkan, M., Değirmenci, M. & Çiner, F. (2002). Kot boyama tekstil atıksuyunda kalıcı KOİ'nin belirlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 4 (1), 1-9.
- Daud Z., Awang H., Latif A.A.A., Nasir N., Ridzuan M.B. & Ahmad Z. (2015). Suspended solid, color and oil and grease removal from biodiesel wastewater by coagulation and flocculation processes. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 195, 2407-2411. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.234>
- Di Bella, G., Giustra, M. G. & Freni, G. (2014). Optimisation of coagulation/flocculation for pre-treatment of high strength and saline wastewater: Performance analysis with different coagulant doses. *Chemical Engineering Journal*, 254, 283-292. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.115>
- Eryildiz B., Lukitawesa & Taherzadeh M.J. (2020). Effect of pH, substrate loading, oxygen, and methanogens inhibitors on volatile fatty acid (VFA) production from citrus waste by anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 302, 122800. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122800>
- Guerreiro, L. F., Rodrigues, C. S., Duda, R. M., de Oliveira, R. A., Boaventura, R. A. & Madeira, L. M. (2016). Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. *Journal of Environmental Management*, 181, 237-248. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.027>
- Guzmán J., Mosteo R., Sarasa J., Alba J.A. & Ovellerio J.L. (2016). Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments. *Separation and Purification Technology*, 164, 155-162. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.025>

- Guzmán J. (2012). Sustainability of the Process of Obtaining Citrus Essential Oil (Sostenibilidad del proceso de obtención de aceite esencial cítrico). *Academic Publishing GmbH & Co. KG, Alemania, ISBN 978-3-8484-5530-0*.
- Khan, M., Kalsoom, U., Mahmood, T., Riaz, M. & Khan, A.R. (2003). Characterization and treatment of industrial effluent from sugar industry. *Journal Chemical Society*, 25 (3), 242-247.
- Kimball, D. A. (1999). Citrus processing: A complete guide 2nd Edition. *An Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland*.
- Koppar A. & Pullammanappallil P., (2013). Anaerobic digestion of peel waste and wastewater for on site energy generation in a citrus processing facility. *Energy*, 60, 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.007>
- Konieczny, P., Ekner, E., Uchman, W. & Kufel, B. (2005). Effective use of ferric sulfate in treatment of different food industry wastewater. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 4 (1), 123-132.
- Metcalf & Eddy, Inc. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th Edition. McGraw-Hill, New York.
- Orhon, D. & Çokgör, E.U. (1997). COD Fractionation in wastewater characterization-the state of the art. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68, 283-293. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199703\)68:3<283::AID-JCTB633>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199703)68:3<283::AID-JCTB633>3.0.CO;2-X)
- Osorio, F., Torres, J.C. & Hontoria, E. (2006). Study of Biological Aerated Filters for the Treatment of Effluents from the Citrus Industry. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 41, 2683–2697. <https://doi.org/10.1080/10934520600966136>
- Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M. & Belgiorno, V. (2008). Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 63 (3), 648-653. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.07.003>
- Rosas-Mendoza E.S., Contreras J.M., Aguilar-Lasserre A.A., Vallejo-Cantú N.A. & Alvarado-Lassman A., (2020). Evaluation of bioenergy potential from citrus effluents through anaerobic digestion. *Journal of Cleaner Production*, 254, 120128. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120128>
- Rosas-Mendoza, E.S., Méndez-Contreras, J.M., Martínez-Sibaja, A., Vallejo-Cantú, N.A. & Alvarado-Lassman, A. (2018). Anaerobic digestion of citrus industry effluents using an anaerobic hybrid reactor. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20, 1387-1397. <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1483-1>
- Sahu O.P. & Chaudhari P.K. (2013). Review on chemical treatment of industrial waste water. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 17 (2) 241-257. <https://doi.org/10.4314/jasem.v17i2.8>
- Saraçoğlu T. (2017). Bazı narenciye türlerinin seçilmiş fiziksel ve hidrodinamik özellikleri. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 32, 206-215. <https://doi.org/10.7161/omuanajas.303881>
- Sharma K., Mahato N., Cho M.H. & Lee Y.R. (2017). Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmentally friendly approaches. *Nutrition*, 31, 29-46. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2016.09.006>
- SKKY (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmî Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmî Gazete Sayısı: 25687.
- Speece, R.E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*. *Archae Press, Nashville, Tennessee*.
- Sollid, K. (2016). Citrus: Great Fruits for Heart Health, <https://foodinsight.org/citrus-great-fruits-for-heart-health/> Erişim Tarihi: 12.10.2020.
- Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y. & Wu, T. Y. (2016). Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (16), 4363-4389. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>
- Van Haandel A.C. & Lettinga G. (1994). *Anaerobic Sewage Treatment*. *John Wiley ve Sons Ltd, England*.
- Yılmaz T. & Yılmaz. K. (2019). Tekstil atıksuyu ve sentetik boyarmadde çözeltilerinden renk ve koi gideriminde alum ve magnezyum klorürün karşılaştırılması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22 (4) , 271-280. <https://doi.org/10.17780/ksujes.637637>
- Zaimoğlu Z. & Bozkurt S. (2010). Yapay sulak alanlarda atıksu arıtımı. Nobel Yayınevi, Adana.

Zema D.A., Calabro P.S., Folino A., Tamburino V., Zappia G. & Zimbone S.M. (2019). Wastewater management in citrus processing industries: an overview advantages and limits. *Water*, *11*, 2481. <https://doi.org/10.3390/w11122481>



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 11.12.2020
Kabul Tarihi : 31.05.2021

Received Date : 11.12.2020
Accepted Date : 31.05.2021

KENTSEL NİTELİKLİ ANAEROBİK ÇÜRÜTÜLMÜŞ ÇAMURDAN KİREÇ İLE FOSFOR GERİ KAZANIMINDA pH ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

INVESTIGATION OF pH EFFECT ON PHOSPHORUS RECOVERY WITH LIME FROM ANAEROBIC DIGESTED SEWAGE SLUDGE

İsmail Yiğit SEÇKİN¹ (ORCID: 0000-0003-1212-656X)
Mahmut ALTINER² (ORCID: 0000-0002-7428-5999)
Turan YILMAZ^{3*} (ORCID: 0000-0003-1265-7117)

¹ Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Adana, Türkiye

² Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana, Türkiye

^{3*} Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Adana, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Turan YILMAZ, tyilmaz@cu.edu.tr

ÖZET

Atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurları, bertarafı ve yönetim maliyetleri bakımından tüm dünyada önemli bir sorun haline gelen atıklardır. Evsel atıksu arıtma tesislerinde, anaerobik stabilizasyon sonrası ortaya çıkan arıtma çamurları bu atıklar içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Son yıllarda arazide ve tarımda direk olarak kullanımı birçok ülkede kısıtlanan bu çamurlar için yeni bertaraf yöntemleri araştırılmaktadır. Kaynağı giderek tükenen fosfor elementinin arıtma çamurlarından geri kazanımı da son yıllarda önem verilen araştırma konularından bir tanesidir. Bu çalışmada anaerobik olarak stabilize edilmiş evsel atıksu çamuru, asidifikasyona tabi tutularak, sıvı fazdaki çözünmüş fosfor konsantrasyonu artırılmıştır. Asidifikasyon ön işlemine tabi tutulan çamur santrifüj edilerek katı faz uzaklaştırılmıştır. Fosfor geri kazanımı için elde edilen sıvı faz 5 basamaktan oluşan ardışık kesikli reaktöre beslenerek, her basamakta farklı pH derecelerinde kireç ile çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. pH 5, 6, 7, 8 ve 10 değerlerinde ayrı ayrı çalışan seri bağlı ardışık 5 reaktörde elde edilen çöktürülen içeriği, reaktörlerde giderilen orto-fosfat (o-P), Zn, Fe, Al, Cr, Ca ve Mg konsantrasyonları açısından değerlendirilmiştir. Maksimum o-P geri kazanım verimi ve elde edilen fosfor içerikli üründe safsızlık oluşturan metal içeriğinin minimize edilmesi açısından optimum değer pH 6 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: fosfor geri kazanımı, çamur bertarafı, arıtma çamurları, fosforun çöktürülmesi, asidifikasyon

ABSTRACT

Waste sludge from wastewater treatment plants has become a major problem all over the world in terms of disposal and management costs. Amount of anaerobic stabilized sewage sludge is significant part of these wastes. Due to some limitations legislated for utilization sewage sludge in agriculture for many countries. Different valorization methods have been investigated for these sludges in recent years. Phosphorus recovery from sewage sludge is one of the important research area because of depletion resources of phosphorus. In this study, anaerobic stabilized sewage sludge acidified for enhancement phosphorus concentration in liquid phase. Supernatant of acidified sample obtained by centrifugation and then was fed to sequencing batch reactor that consist of 5 stage. Phosphorus precipitation was performed with lime addition. Each stage of reactor was operated at different pH

To Cite: SEÇKİN, İ.Y., ALTINER, M., & YILMAZ, T., (2021). KENTSEL NİTELİKLİ ANAEROBİK ÇÜRÜTÜLMÜŞ ÇAMURDAN KİREÇ İLE FOSFOR GERİ KAZANIMINDA pH ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24, 3.

levels that 5, 6, 7, 8, 10 incrementally. Contents of precipitates discussed for each reactor, according to removal rates of ortho-phosphate (o-P), Zn, Fe, Al, Cr, Ca and Mg concentrations at pH 5, 6, 7, 8 and 10 separately. pH 6 value was specified for maximum o-P removal rate and minimizing metal content that caused impurity in recovered phosphorous precipitate.

Keywords: phosphorus recovery, sludge disposal, sewage sludge, phosphorus precipitation, acidification

GİRİŞ

Ülkemizde ve dünyada evsel atıksular genellikle aktif çamur, damlatmalı filtre ve havalandırılmalı lagünler gibi aerobik metabolizmalara dayanan arıtma prosesleri ile arıtılmaktadırlar. Bu yöntemlerin içinde en yaygın olarak kullanılan teknoloji ise aktif çamur prosesidir. Aktif çamurda gerçekleşen aerobik metabolizma faaliyetlerinde, hücre tarafından metabolize edilen organik maddenin yaklaşık %33'ü yıkım olayları için kullanılırken, %67 oranındaki organik fraksiyon anabolik faaliyetler için kullanılmaktadır. Bu sebeple aktif çamur prosesleri sonrasında ciddi miktarlarda atık çamur meydana gelmektedir (Van Haandel & Lettinga, 1994; Kalbar vd., 2013). Anaerobik çürütme, atık arıtma çamurlarının hacimlerinin azaltılması ve stabilize edilmesi açısından yaygın olarak tercih edilen bir prosestir. Ayrıca, arıtma çamurlarının anaerobik çürütme ile stabilizasyonu sonucunda elde edilen biyogaz, enerji geri kazanımında kullanılarak tesis maliyetlerinin düşürülmesi açısından avantaj teşkil etmektedir (Pinto vd., 2016; Walter vd., 2019). Yine de anaerobik çürütme prosesi sonrası ortaya çıkan çamurlar atık niteliği taşımakta ve bu atıkların yönetimi gerekmektedir (Burgos-Castillo vd., 2018).

Anaerobik olarak stabilize edilmiş çamurların (ASC), içerdikleri organik madde, azot, fosfor ve potasyum gibi bileşenleri nedeniyle gübre olarak tarımsal alanlarda yeniden kullanımları en kolay ve yaygın bertaraf yöntemidir (Quist-Jensen vd., 2018). Fakat, çamur içeriğinde bulunan ağır metaller, patojen ve diğer kirleticiler (endokrin bozucular, ilaçlar, vs.) nedeniyle çamurların tarımsal amaçla kullanımına belirli sınırlar getirilmiştir. Ayrıca çamur uygulamalarının, bitki ihtiyacının üstündeki miktarlarda yapılması bitki ve tohum gelişimini engellemektedir. Bu uygulamalarla ek olarak, azot ve fosfor toprakta birikmekte, buna bağlı olarak yer altı ve yüzeysel su kaynakları kirlenmektedir (Ito vd., 2013; Fontmorin & Sillanpää, 2017; Selçuk Kuşçu & Çelik, 2019). Bu nedenle, arıtma çamurlarının sahip oldukları içerik ve özelliklere göre farklı geri kazanım yöntemleri ile değerlendirilmeleri, atık yönetimi açısından uygun bir seçenek haline gelmektedir (Devi & Saroha, 2017).

Doğal kaynakların korunması amacıyla; karbon, azot ve fosforun geri kazanım çalışmaları, atık çamurların önde gelen değerlendirme konuları arasındadır (Yu vd., 2017; Yuan vd., 2011). Alıcı su ortamlarında ötrofikasyona neden olması ve buna bağlı olarak arıtılmış sulardaki deşarj limitlerinin giderek düşürülmesi nedeniyle fosfor, arıtma sonucu atıksu arıtma çamurlarında daha çok birikmekte ve gerikazanım için cazip bir element haline gelmektedir (Pakdil & Filibeli, 2007). Ayrıca; dünyadaki fosfor kaynaklarının 100 ile 250 yıl arasında tükeneceğine dair elde edilen bulgular ve fosfat yataklarının Avrupa Birliği Komisyonu tarafından kritik öneme sahip 20 kaynak arasına alınması, fosfor geri kazanımının sürdürülebilir çevre uygulamaları açısından büyük önem taşıdığını ortaya koymaktadır (Shu vd., 2006; AB Komisyonu, 2014).

Atık çamurda fosfor geri kazanımı, çamurun kendisinden veya çamurun yakılması sonucu geriye kalan kül muhtevassından gerçekleştirilmektedir. Çamur külünden fosfor geri kazanımı sürdürülebilir bir yöntem olsa da, uygulamanın maliyeti bu işlemin kullanımını sınırlamaktadır (Vaneekhaute vd., 2017). Atık arıtma çamurundan fosfor gerikazanımı ise genellikle fosforun çözünür forma geçirilerek daha sonrasında çözeltilen ayrılması prensibine dayanmaktadır (Pakdil & Filibeli, 2007).

Bu çalışmada materyal olarak kullanılan ASC'den fosfor gerikazanımı için yapılan güncel çalışmalarda en yaygın kullanılan yöntem; asidifikasyon, ayırma ve fosforun çöktürülmesi işlemlerinin sırasıyla uygulanması şeklindedir (Quist-Jensen vd., 2018). Anaerobik çürütme esnasında mikroorganizmaların bir kısmı, hücre içinde depoladıkları fosforun bir bölümünü hücre dışına bırakırlar (Hu vd., 2018). Fosfor içeriğinin büyük kısmını oluşturan metal tuzları ise çamurun katı fazında kalmaktadır (Meulepas vd., 2015). Yapılan son çalışmalarda asidifikasyonun metal-fosfat bileşiklerinin çözünürlüğünü arttırdığı görülmüştür (Latif vd., 2015). Çözeltiye alınan fosforun ise yüksek pH değerlerinde çöktürülerek strüvit ve kalsiyum fosfat bileşikleri olarak geri kazanılabildikleri belirtilmiştir (Tarayre vd., 2016).

Yapılan bu çalışmada, anaerobik çürütücü çıkışından alınan çamur numunesi seçilen uygun pH değerinde asidifikasyona tabi tutularak katı fazdaki fosforun sulu çözeltilmeye alınması sağlanmıştır. Asidifikasyon sonrasında

santrifüjleme ile katı faz uzaklaştırılarak, fosfor içerikli düşük pH değerine sahip üst suya kireç dozlaması ile ardışık kesikli reaktörde basamaklı çöktürme prosesi uygulanmıştır. Bu çalışma ile farklı pH değerlerinde ve aralıklarında, fosfor ve beraberindeki içeriklerin çökeltme davranışları incelenerek, fosfor geri kazanımı için uygun pH değerlerinin seçilmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada kullanılan ASÇ numunesi, Adana ilinde yer alan, aktif çamur prosesi ile karbon giderimi yapılan bir evsel atıksu arıtma tesisinde bulunan, mezofilik anaerobik çamur çürütücülerin çıkış hattından temin edilmiştir. Numune ile ilgili analitik ve deneysel çalışmalar numunenin alındığı gün gerçekleştirilmiştir.

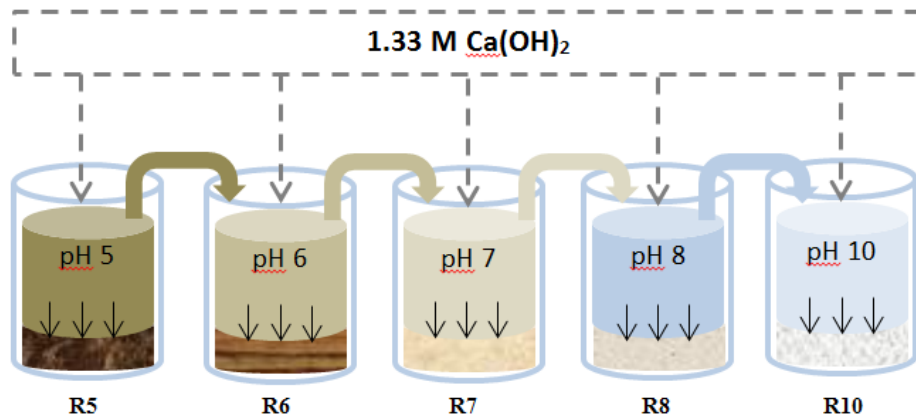
Deneyel Yöntem

Asidifikasyon İşlemi

Evsel atıksu arıtma tesisinden temin edilen ASÇ, 500 mL hacmindeki reaktörlerde %37'lik HCl ile pH 1, 2 ve 3 değerlerinde asidifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Asidifikasyon işlemi, VELP Scientifica FC6S marka ve modelindeki jar test cihazında 120 rpm karıştırma hızında ve 1 saat süre boyunca gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda 3 ayrı pH değerindeki çamurlar için 2'şer ve 6'şar saatlik çökebilirlik deneyleri yapılmıştır. Çökeltme performansları, çöken çamur hacmi açısından karşılaştırılarak asidifikasyon için uygun pH seçilmiştir. Asidifikasyon işlemi sonrasında çamur, Eppendorf Centrifuge 5804R marka ve model santrifüj cihazı kullanılarak, 4000 rpm'de 5 dakika boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüjleme sonrası elde edilen sıvı üst faz, fosfor geri kazanım çalışmaları için 5 bölmeden oluşan ardışık kesikli reaktöre beslenmek üzere ayrılmıştır.

Fosforun Kireç ile Çöktürülerek Geri Kazanımı

Asidifikasyon ve çökeltme işlemleri sonrasında elde edilen çamur üst sıvı fazı; 500'er mL hacmindeki 5 adet ardışık kesikli reaktörden oluşan deney setindeki ilk reaktöre beslenmiştir (Şekil 1). İlk besleme yapılan reaktörden itibaren sırasıyla; R5, R6, R7, R8 ve R10 olarak adlandırılan deney setinde; reaktörlerin her birinde çöktürme işleminin hemen ardından, toplam numune hacminin %40'ına karşılık gelen üst sıvı faz bir sonraki reaktöre beslenmiştir. Reaktörlerde uygulanan çöktürme işlemine ait pH değerleri Şekil 1'de verilmiştir. Reaktörlerin çıkış sularından numuneler alınarak fosfor ve metal giderimleri incelenmiştir. Bu sayede her pH basamağı aralığında gerçekleşen değişimlerin incelenmesine olanak sağlanmıştır. Reaktörlerin tamamında istenen pH değerleri 1.33 M konsantrasyonundaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dozlaması ile sağlanmıştır. Deney setinde yer alan 5 reaktörün her birinde ; istenilen pH değerlerine ulaşıldıktan sonra, 90 rpm karıştırma hızında 1 saat karıştırma ve sonrasında 30 dakikalık bekletme süresince çöktürme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 1. Ardışık Kesikli Reaktör Prensibine Dayalı Deney Setinin Şematik Gösterimi

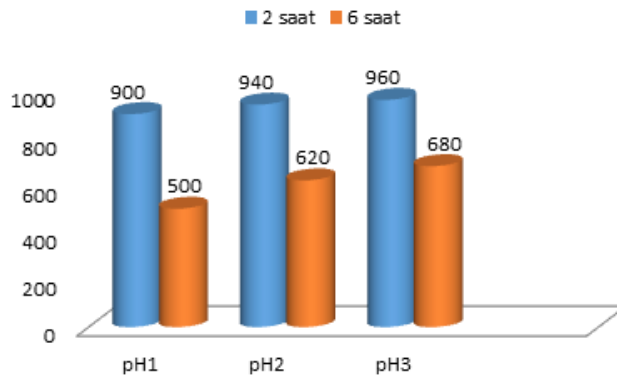
Analitik Yöntemler

Çalışmada katı ve sıvı numunelere ait toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM) ve orto-fosfat (o-P) analizleri APHA metoduna göre gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005). Sıvı numunelerdeki metal analizleri ise atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer PinAAcle 900 H) ile yapılmıştır. Metal ve orto-fosfat analizleri öncesinde numunelerdeki katı partiküllerin uzaklaştırılması amacıyla Eppendorf Centrifuge 5804R marka ve model santrifüj cihazı ve hemen ardından 0,45 µm gözenek çapına sahip Sartorius marka filtre kullanılarak ölçümlere hazır hale getirilmiştir. pH ölçümlerinde WTW 3110i marka ve modeline sahip cihaz kullanılmıştır. Analizler 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Asidifikasyon İşleminin Çamur Numunesi Üzerindeki Etkileri

Atıksu arıtma tesisinden alınan 7.41 pH değerine sahip ASÇ numunesine ait TKM ve UKM yüzde değerleri sırasıyla, %1.72 ve %50.7 olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda, ASÇ numunesinin TKM oranının %13'lere kadar ulaştığı görülmektedir (Wang vd., 2019). Bu nedenle %37'lik HCl asit çözeltisi ile yapılan asidifikasyon işleminin sonunda, pH 1, 2 ve 3 değerlerindeki çamur numunelerinde 2'şer ve 6'şar saatlik çökebilirlik çalışmaları yapılarak katı partiküllerin sudan ayrılma eğilimleri kıyaslanmıştır.



Şekil 2. Çökeltme Deneyleri Sonunda Gözlenen Çöken Çamur Hacim Değerleri (mL/L)

2 saatlik bekletme süresi sonucu gözlenen çöken çamur hacimleri pH 1, 2 ve 3 seviyelerinde sırasıyla 900, 940 ve 960 mL/L olarak belirlenmiştir. Daha sonrasında aynı şartlarda yapılan 6 saatlik gözlem sonunda ise çamurun çökeltme performansının arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 2). En iyi çökeltme performansı ise pH1 değerinde görülmüştür (500 mL/L). Shiba ve Ntuli (2016), anaerobik çürütücü sonrası çıkan atık anaerobik çamur ile yaptıkları çalışmada, düşük pH değerlerinde çamur viskozitesinin azaldığını belirtmişlerdir. Literatürde yapılan çamur susuzlaştırma çalışmalarında, viskozite değerinin azalması ile birlikte arıtma çamurunun susuzlaştırma performansının arttığı gözlemlenmiştir (Zhen vd. 2012). Bu nedenle pH 1 değerinde elde edilen çökeltme performansı, asidik ortamda çamur viskozitesinin azalması ile ilişkilendirilebilmektedir. Bu sonuç itibarıyla, ASÇ numunesinden fosfor geri kazanımında ön işlem olarak seçilen asidifikasyon prosesinin pH1 değerinde uygulanması uygun görülmüştür. pH1 değerinde asidifikasyona tabi tutulan çamurdan santrifüjleme işlemi ile elde edilen ve fosfor geri kazanımı için kullanılacak üst sıvı fazdaki metal ve o-P konsantrasyonları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. pH 1 Değerinde Asidifikasyon Ön İşlemi Sonrasında Elde Edilen ve Çöktürme İşleminde Kullanılacak Sıvı Fazdaki Metallerin ve Fosforun Konsantrasyon Değerleri (mg/L)

Parametre	Değer (mg/L)	Parametre	Değer (mg/L)
Zn	15,76	Al	34,98
Fe	55,12	Ca	165
K	184,8	Mg	160
Cr	0,549	o-P	165

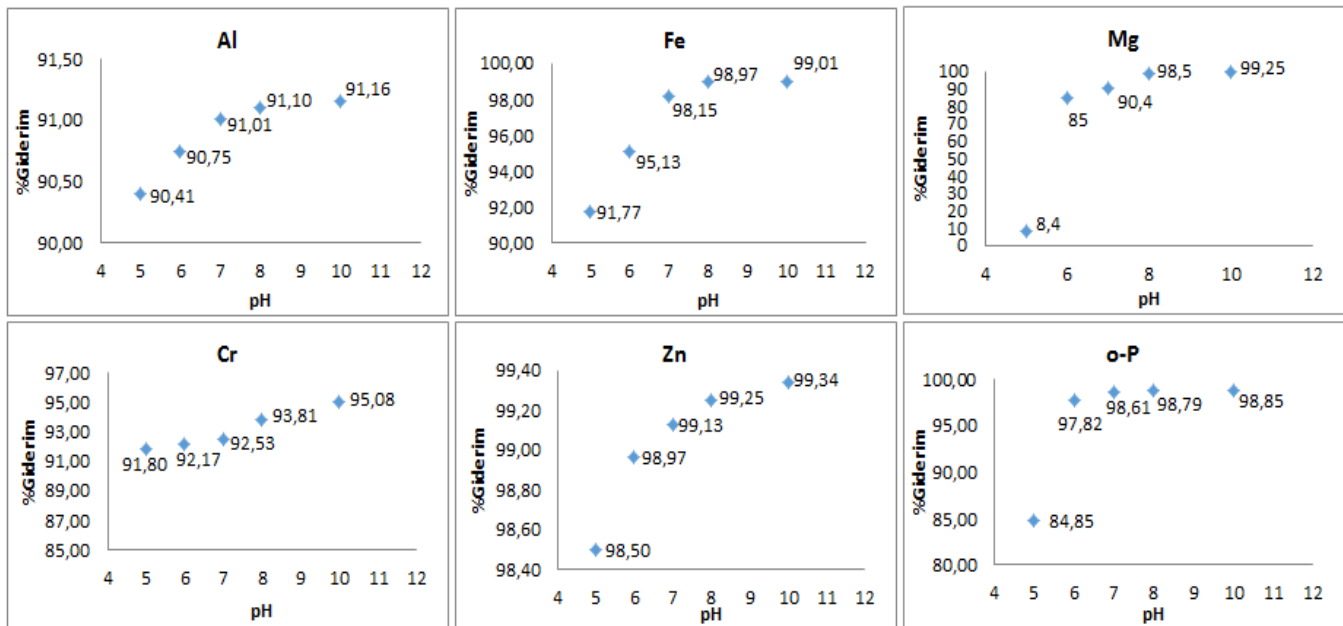
Kireç ile Fosfor Geri Kazanımı

Asidifikasyon sonrasında fosfor geri kazanımı amacıyla elde edilen sıvı faz, ilk reaktörden başlanarak sırasıyla R5, R6, R7, R8 ve R10 olarak adlandırılmış ve ardışık kesikli reaktör prensibine dayalı olarak işletilen deney setine beslenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda 5 reaktörün her birinden ayrı ayrı alınan çıkış suyu numunelerine ait o-P, Zn, Fe, K, Cr, Al, Ca ve Mg konsantrasyonları Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Kireç ile Çöktürme Sonrasında Reaktörlere Ait Çıkış Suyu Değerleri

Reaktör	o-P (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Cr (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)
R5	25	0,236	4,534	3,356	0,045	110,4	146,6
R6	3,6	0,163	2,686	3,235	0,043	231,6	24
R7	2,3	0,137	1,021	3,143	0,041	264,4	15,36
R8	2	0,118	0,567	3,112	0,034	140,8	2,4
R10	1,9	0,104	0,543	3,092	0,027	141,6	1,2

Reaktörlerdeki giderim miktarları incelendiğinde, o-P ve diğer metal konsantrasyonlarının her reaktör çıkışında azaldığı görülmüştür. En yüksek giderim verimlerinin görüldüğü reaktörler, R5 ve R6 olarak belirlenmiştir. R7, R8 ve R10 reaktörlerinde giderim devam etse de, reaktörlere giren o-P ve metal konsantrasyonları düşük olduğundan, giderim miktarlarının da düşük olduğu görülmüştür (Tablo 2). Literatürde, evsel atıksulardan kireç ile fosforun giderilmesi ve gerikazanımı için yapılan çalışmalarda, alınan en iyi sonuçların pH 7 ile 9,5 aralığında olduğu rapor edilmiştir (Dursun & Oktaç, 2005; Yiğit & Mazlum, 2006). Fakat bu çalışmada, pH 5 ve 6 değerlerinde kümülatif o-P giderim verimlerinin sırasıyla %84,85 ve %97,82 olduğu görülmüştür (Şekil 3). Joko (1984), çözeltide kalsiyum konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, fosfor çökeltme mekanizmasındaki kritik pH değerinin düştüğünü belirtmiştir. Buna bağlı olarak, bu çalışmada o-P gideriminin pH 5 ve 6 değerlerinde en yüksek değerlerine ulaşmasının nedeni, sisteme Ca(OH)_2 dozlaması yapılması olarak gösterilebilir. Literatürde kalsiyum-fosfat bileşiklerinin çöktürülmesine ait çalışmalarda, pH 5,6 ve nötr pH değerlerine yakın koşullarda oluşan kalsiyum-fosfat bileşiklerinin, dikalsiyum fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve amorf yapıdaki kalsiyum fosfat oldukları rapor edilmiştir (Montastruc vd., 2003; Oliveira vd., 2007; Vasenko & Qu, 2017). Bu nedenle R5, R6 ve R7 reaktörlerinde elde edilen çöktürmelerde, fosforun $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veya amorf kalsiyum fosfat formunda olduğu düşünülmektedir. pH 8 ve 11 aralığında kalsiyum ile fosforun çöktürülmesi ile ilgili çalışmalarda ise, elde edilen çöktürmelerde fosforun, pH 8’de hidroksiapatit ve pH 9-11 aralığında karbonatlı fosfat bileşikleri halinde olduğu vurgulanmıştır. Buna paralel olarak, R8 ve R10 reaktörlerinde elde edilen çöktürmelerde sırasıyla, hidroksiapatit ve karbonatlı fosfat bileşiklerinin bulunduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 3. Ardışık Kesikli Reaktör Deney Setinde Farklı Konsantrasyonlara Ait Kümülatif Giderim Verimleri

Metallerin kümülatif giderim verimleri incelendiğinde, R7 reaktöründen sonra ciddi bir verim artışına rastlanmamaktadır. Kalsiyum konsantrasyonu ise dışarıdan kireç dozlaması nedeniyle pH değişimi ile orantılı bir değişme göstermemektedir. pH 5 değerinde, Zn, Fe ve Al konsantrasyonlarının büyük kısmı R5 reaktöründe giderilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda fosforun Zn ve Fe yüzeyinde adsorplanabildiği ve Al ile organik fosforun düşük pH değerlerinde çökebildiği rapor edilmiştir (De Bashan & Bashan, 2004). Bu sebeple R5 reaktöründe elde edilen çökeltide fosforun kalsiyum dışında Zn, Fe ve Al metalleri ile de gerikazanıldığı düşünülmektedir.

Reaktörlerde Elde Edilen Çökeltilerin Organik İçerikleri

Reaktörlerde farklı pH değerlerinde elde edilen çökeltilerin organik madde oranları, yakma kaybına göre hesaplanarak kıyaslanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Reaktörlerde Elde Edilen Çökeltilere ait UKM Oranları

Reaktör	Uçucu Katı Madde (%)
R5	40,62
R6	26,74
R7	11,66
R8	3,46
R10	8,18

Elde edilen çökeltilerin tamamında organik madde içeriği olduğu tespit edilmiştir. En yüksek organik madde içerikleri, R5 ve R6 reaktörlerinde elde edilmiştir. R5 ve R6 reaktörlerinde elde edilen çökeltilerdeki yüksek organik madde yüzdeleri, her iki reaktörde de çöken Al, Fe ve Mg metalleri ile doğru orantı göstermektedir. R7, R8 ve R10 reaktörlerinde giderilen Al ve Fe konsantrasyonlarının 1,5 mg/L'den küçük, Mg konsantrasyonunun ise R7 ve R8 reaktörlerinde ortalama 10 mg/L değerine yakın olduğu hesaplanmıştır. Bu nedenle R7 ve R8 reaktörlerinde gerçekleşen organik madde gideriminde kireç ile birlikte Mg metalinin etkili olduğu görülmüştür.

SONUÇ

Bu çalışmada anaerobik olarak stabilize edilmiş evsel atıksu çamuru asidifikasyon ön işlemine tabi tutulmuş ve asidifikasyon sonrası santrifüjleme yoluyla elde edilen sıvı fazdan kireç ile fosfor çöktürmesi yoluyla geri kazanım çalışması yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlara göre pH 1, 2 ve 3 değerlerinde yapılan asidifikasyon işlemlerinde; pH 1 değeri, katı partiküllerin sıvıdan ayrılma eğilimleri açısından en uygun değer olarak belirlenmiştir. pH 1 de yapılan asidifikasyon ön işlemi sonrasında fosfor geri kazanımı için santrifüjleme yoluyla elde edilen sıvı faz sırasıyla pH, 5, 6, 7, 8 ve 10 değerlerinde işletilen 5 basamaklı ardışık kesikli reaktöre beslenmiştir. Beslenen sıvı fazda bulunan o-P ve metal konsantrasyonlarının çökelme eğilimleri pH basamakları arasında ve kümülatif olarak incelenerek uygun geri kazanım pH değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Toplam o-P konsantrasyonunun yaklaşık %98'inin çökeltilmeye alındığı pH 6 değeri, bu çalışmada uygulanan kireç ile fosfor geri kazanım prosesi için optimum değer olarak belirlenmiştir. Daha yüksek pH değerlerinde geri kazanılan fosfor içerikli çökeltilerin daha fazla Fe, Cr ve Mg içerdikleri ve bu nedenle safsızlıklarının arttığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

APHA-AWWA. WEF., (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21nd ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation Washington, DC, USA.

Burgos-Castillo, R., Sillanpää, M., Brillas, & E., Sirés, I., (2018). Removal of metals and phosphorus recovery from urban anaerobically digested sludge by electro-Fenton treatment. *Science of the Total Environment*, 644, 173–182.

De-Bashan, L.E., & Bashan, Y., (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, 38, 4222–4246.

- Devi, P. & Saroha, A.K., (2017). Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: a review. *Sci. Total Environ.*, 578, 16–33.
- Dursun, Ş., & Oktaç, N.H., (2005). Evsel atık sudan çökeltilmeyle fosfat giderim metotlarının karşılaştırılması. *Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen. Derg.*, 26, 51- 58.
- European Commission, (2014). 20 Critical Raw Materials - Major Challenge for EU Industry. Press Release, Brussels.
- Fontmorin, J.-M., & Sillanpää, M., (2017). Dewatering and removal of metals from urban anaerobically digested sludge by Fenton's oxidation. *Environ. Technol.*, 38, 495–505.
- Hu, P., Liu, J., Bao, H., Wu, L., Jiang, L., Zou, L., Wu, Y., Qian, G., & Li, Y.Y., (2018). Enhancing phosphorus release from waste activated sludge by combining high-voltage pulsed discharge pretreatment with anaerobic fermentation. *J. Clean. Prod.*, 196, 1044-1051.
- Ito, A., Takahashi, K., Suzuki, J., & Umita, T., (2013). Heavy metal removal and phosphorous retention using the Fenton process for sustainable recycling of anaerobically digested sewage sludge. *J. Water Environ. Technol.* 11, 309–318.
- Joko, I., (1984). Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method. *Wat. Sci. Tec.*, 17, 121-132.
- Kalbar, P.P., Karmakar, S., & Asolekar, S.R., (2013). Assessment of wastewater treatment Technologies: life cycle approach. *Water and Environmental Journal*, 193, 1087-1093.
- Latif, M.A., Mehta, C.M., & Batstone, D.J., (2015). Low pH anaerobic digestion of waste activated sludge for enhanced phosphorous release. *Water Res.*, 81, 288-293.
- Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Cabassud, M., & Domenech, S., (2003). A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor, *Chem. Eng. J.*, 94 (1), 41–50.
- Oliveira, C., Georgieva, P., Rocha, F., Ferreira, A., & Feyo de Azevedo, S., (2007). Dynamical model of brushite precipitation, *J. Cryst. Growth*, 305, 201–210.
- Pakdil, N.B., & Filibeli, A., (2007). Arıtma çamurlarında fosfor salınmasını etkileyen parametrelerin Box-Wilson deneysel tasarım metodu kullanılarak incelenmesi. *itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü*, 17(3), 25-32.
- Pinto, N., Carvalho, A., Pacheco, J., & Duarte, E., (2016). Study of different ratios of primary and waste activated sludges to enhance the methane yield. *Water and Environment Journal*, 30, 203–210.
- Selçuk Kuşçu, Ö., & Çelik, V.E., (2019). Biyolojik atık çamurdaki azot ve fosforun darbeleri elektrik alan tekniği ile geri kazanımı ve strüvit eldesi. *Pamukkale Univ. Muh. Bilim Derg.*, 25(6), 700-704.
- Shiba, N.C., & Ntuli, F., (2017). Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Management*, 60, 191-200.
- Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V., & Johnson, J., (2006). An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresour. Technol.* 97, 2211–2216.
- Tarayre, C., De Clercq, L., Charlier, R., Michels, E., Meers, E., Camargo-Valero, M., & Delvigne, F., (2016). New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste. *Bioresour. Technol.*, 206, 264-274.

Quist-Jensen, C.A., Wybrandt, L., Hanne Løkkegaard, H., Antonsen, S.B., Jensen, H.C., Nielsen, A.H., & Christensen, M.L., (2018). Acidification and recovery of phosphorus from digested and non-digested sludge. *Water Research*, 146, 307-317.

Van Haandel, A.C., & Lettinga, G. (1994). Anaerobic Sewage Treatment, A Practical Guide for Regions with a Hot Climate. Chichester: *John Wiley & Sons Ltd.* (Chapter 1).

Vaneekhaute, C., Lebuf, V., Michels, E., Belia, E., Vanrolleghem, P.A., Tack, F.M.G., & Meers, E., (2017). Nutrient recovery from digestate: systematic technology review and product classification. *Waste and Biomass Valorization* 8, 21-40.

Vasenko, L., & Qu, H., (2017). Effect of NH₄-N/P and Ca/P molar ratios on the reactive crystallization of calcium phosphates for phosphorus recovery from wastewater. *Journal of Crystal Growth*, 459, 61–66.

Walter, A., Probst, M., Franke-Whittle, I.H., Ebner, C., Podmirseg, S.M., Etemadi-Shalamzari, M., Hupfauf, S., & Insam, H., (2019). Microbiota in anaerobic digestion of sewage sludge with and without co-substrates. *Water and Environment Journal*, 33, 214–222.

Wang, J., Chon, K., Ren, X., Wu, H., Kou, Y., Hwang, M.H. & Chae, K.J., (2019). Combined use of polymeric ferric sulfate and chitosan as a conditioning aid for enhanced digested sludge dewatering. *Environmental Technology*, 40:20, 2695-2704.

Yu, Y., Lei, Z., Yuan, T., Jiang, Y., Chen, N., Feng, C., Shimizu, K., & Zhang, Z., (2017). Simultaneous phosphorus and nitrogen recovery from anaerobically digested sludge using a hybrid system coupling hydrothermal pretreatment with MAP precipitation. *Bioresource Technol.*, 243, 634–640.

Yiğit, N.Ö., & Mazlum, S., (2006). Kesikli işletim durumunda kimyasal çöktürme işlemiyle atıksudan fosfat geri kazanım potansiyeli. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10-1, 116-124.

Yuan, Q., Sparling, R., & Oleszkiewicz, J.A., (2011). VFA generation from waste activated sludge: effect of temperature and mixing. *Chemosphere*, 82, 603–607.

Zhen, G., Lu, X., Zhao, Y., Chai, X., & Niu, D., (2012). Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of Fe(II)-activated persulfate oxidation. *Bioresource Technology*, 116, 259-265.



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi :25.02.2021
Kabul Tarihi :30.06.2021

Received Date : 25.02.2021
Accepted Date : 30.06.2021

VAKUM ATMOSFERİNDE YAPILAN ISIL İŞLEMİN KAVAK ODUNUNUN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HEAT TREATMENT IN VACUUM ATMOSPHERE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF POPLAR WOOD

Bekir Cihad BAL^{1*} (ORCID: 0000-0001-7097-4132)

Murat KILAVUZ², (ORCID: 0000-0003-4385-9707)

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Malzeme Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Bekir Cihad BAL, bcbal@hotmail.com

ÖZET

Ardıç, sedir, servi, akasya gibi bazı ağaç türleri doğal dayanıklılığı yüksek olan ağaç türleridir. Ancak, bu ağaç türleri ormanlarda bol miktarda bulunmamaktadır. Ayrıca hızlı büyüyen ağaç türleri değildir. Kavak ise hızlı büyüyen bir ağaç türüdür. Kavak odunun kötü özelliklerinden birisi biyolojik olarak dayanıksız bir tür olmasıdır. Isıl işlem modifikasyonu, biyolojik olarak dayanıklılığı artırmak için kullanılan yöntemlerden birisidir. Ancak, Isıl işlem ile muamele edilen odunun biyolojik dayanıklılığı artmakta, mekanik özellikleri ise kötüleşmektedir. Bu nedenle, yapılan bilimsel çalışmalarda, mekanik özellikleri etkilemeyen ısıl işlem metotları araştırılmaktadır. Bu çalışmada, vakum atmosferinde uygulanan ısıl işlemin kavak odununun mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Isıl işlem vakumlu etüvde uygulanmıştır. Isıl işlem görmüş kavak odununun yoğunluğu, eğilme direnci, elastikiyet modülü, şok direnci kontrol grubu ile karşılaştırılarak araştırılmıştır. Eğilme direnci, kontrol grubunda ve 0, 200, 400 ve 600 mbar vakum uygulanan deney gruplarında sırasıyla; 75.6, 57.1, 58.9, 60.1 ve 61.3 N/mm² olarak belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre, ısıl işlemin kavak odunun mekanik özelliklerini azalttığı belirlenmiştir. Vakum miktarının ısıl işlem üzerine etkili olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vakum atmosferi, mekanik özellikler, ısıl işlem, kavak odun

ABSTRACT

Some tree species such as juniper, cedar, cypress, and acacia are tree species with high natural durability. Poplar is a fast-growing tree species. One of the bad features of poplar wood is that it is a biologically unstable species. Heat treatment modification is one of the methods used to increase biological durability. However, the biological durability of the wood treated with heat treatment increases and its mechanical properties deteriorate. For this reason, heat treatment methods that do not affect mechanical properties are being investigated in scientific studies. In this study, the effect of heat treatment applied in vacuum atmosphere on mechanical properties of poplar wood was investigated. Heat treatment was applied in a vacuum oven. The density, bending strength, modulus of elasticity and shock resistance of heat-treated poplar wood were compared with the control group. The bending strength, in the control group and in the experimental groups applied 0, 200, 400 and 600 mbar vacuum, 75.6, 57.1, 58.9, 60.1 and 61.3 N/mm², respectively. According to the data obtained, it was determined that heat treatment reduced the mechanical properties of poplar wood. It has been determined that the amount of vacuum has an effect on the heat treatment.

Keywords: Vacuum atmosphere, mechanical properties, heat treatment, poplar wood

To Cite: BAL B.C., & KILAVUZ M., (2021). VAKUM ATMOSFERİNDE YAPILAN ISIL İŞLEMİN KAVAK ODUNUNUN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24,3.

GİRİŞ

Odunun çalışmasını ve şekil değiştirmesini önlemek için ve daha geniş ve düzgün yüzeyler elde edilebilmesi için uygulanan endüstriyel yöntemler bulunmaktadır. Örneğin soyma kaplamalardan kontrplak elde edilmesi, odun yongalarından yonga levha elde edilmesi, odun liflerinden lif levha elde edilmesi bu yöntemlerdendir. Ayrıca, odunun istenmeyen özelliklerini iyileştirebilmek için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Çeşitli kimyasal maddelerle emprenye edilmesi, yüksek sıcaklıkla muamele edilmesi, bazı yağlarla yüzey muamelesi, boya veya vernik uygulanması gibi yöntemler odunun doğal dayanıklılığını artırmayı amaçlayan yöntemlerdir.

Bu yöntemlerden olan, ısı işlem modifikasyonu son yıllarda endüstriyel olarak çok uygulanan yöntemlerdendir. Farklı ülkelerde farklı ısı işlem modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Günümüzde Thermowood ve Oil Heat Treatment (OHT) yöntemi en fazla kullanılan yöntemlerdendir (Korkut & Kocaefe 2009).

Isıl işlemin eğilme direnci, elastiklik modülü ve dinamik eğilme direnci gibi mekanik özellikleri azalttığı yapılan birçok çalışma ile belirlenmiştir (Jamsa & Viitaniemi 2001; Bal 2013; Bal & Bektaş 2013; Bal 2018). Ayrıca, ısı işlem esnasında kullanılan ısıtma aracı olan sıcak yağ ile sıcak havanın fiziksel özellikler üzerine etkisi (Sailer vd., 2000; Calonogo 2012; Bal 2016), azot atmosferi ve vakum atmosferinin mekanik özellikler üzerine etkisi (Bal 2018) bazı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir.

Daha önce yapılan birçok bilimsel çalışmada, farklı yöntemlerle ısı işlem uygulanan odun örnekleri üzerinde bazı teknolojik testler yapılmıştır. Yapılan bu testlerle, odun örneklerinin fiziksel özelliklerinde, mekanik özelliklerinde (Jamsa & Viitaniemi 2001; Esteves & Pereira 2009; Bal 2014), kimyasal içeriğinde (Brito vd., 2008; Candelier vd., 2013a; Bektaş vd., 2017), biyolojik dayanıklılığında, yüzey renginde, parlaklığında (Ayata vd., 2018a; Ayata 2020) ve pürüzlülüğünde (Korkut ve Güller 2008; Ayata vd., 2018b) ne gibi değişikliklerin meydana geldiğini tespit edilmeye çalışılmıştır. Özellikle bazı çalışmalarda, ısı taşıma aracının (azot gazı, su buharı, kızgın yağ vs.) ısı işlem sıcaklığının ve süresinin ısı işlemin etkisini nasıl değiştirdiği belirlenmeye çalışılmıştır (Candelier vd., 2013a; Candelier 2013b).

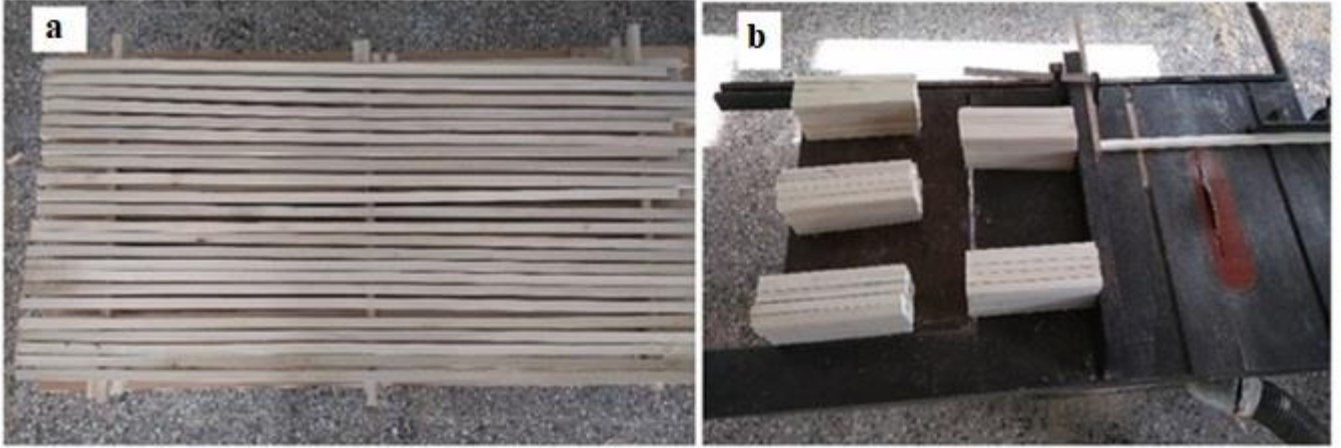
Isının transferi ile ilgili olarak üç farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar; iletim (kondüksiyon), taşınım (konveksiyon) ve ışınım (radyasyon) yöntemleridir. İletim yönteminde direk temas eden katı malzemeler vasıtasıyla ısı iletimi yapılmaktadır. Taşınım yönteminde ise hava veya sıvı madde ile ısı taşınmaktadır. Isının elektromanyetik dalgalar vasıtası ile iletildiği ısı transferi ise ışınım olarak adlandırılmaktadır (Göktürkler 2002). Vakum ortamında yapılan ısı işlem metodunda, ortamdaki hava miktarı uygulanan vakumla azaltılmaktadır. Isıl işlem gören keresteler, yüzeylerine temas eden metal plakalar vasıtasıyla temas yöntemi ile ısıtılmaktadır (Candelier vd., 2013a). Böylece, daha hızlı ve etkin bir ısı iletimi yapılmaktadır. Ayrıca, vakum ortamında hava miktarı azaltıldığı için, odun bileşenlerinin havadaki oksijenle reaksiyona girip bozulmaları önlenmektedir.

Bu çalışmanın amacı, vakum ortamında ve taşınım yöntemiyle ısı iletimi yapılarak uygulanan ısı işlem metodunda, vakum miktarının, ısı işlem esnasında odunun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesidir. Bu amaç için, tam kuru yoğunluk, statik eğilme direnci, elastiklik modülü, dinamik eğilme(şok) direnci gibi bazı mekanik özellikler araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışmada, testler için kavak (*Populus subsp.*) odunu kullanılmıştır (Alt tür belirlenmemiştir). Kavak odunu Kahramanmaraş iline bağlı bir köyden, özel bir kavak yetiştiricisinden tomruk olarak satın alma yoluyla temin edilmiştir. Tomruklar bir kereste atölyesinde biçilmiş ve keresteye dönüştürülmüştür. Biçme işlemi TS 2470'e göre yapılmıştır. Tomruklar kaba biçme sonrası, tahtalara biçilmiş ve bu haliyle doğal kurutmaya bırakılmıştır. Doğal kurutma sonucun istenilen rutubet seviyesine ulaşılması nedeniyle, iki aylık süreden sonra bu tahtalardan 2 x 2 x150 cm ölçüsünde çıtalar elde edilmiştir (Şekil 1-A). Bu çıtalardan, eğilme direnci, elastikiyet modülü ve şok direnci testleri için test örnekleri hazırlanmıştır (Şekil 1-B). Aynı çıta ya da tahtalardan yan yana kesilen test örnekleri ile test grupları oluşturulmuştur.



Şekil 1. a. Test Örneklerinin Hazırlandığı Çıtalar, b. Test Örneklerinin Hazırlanması

Metot

Test örnekleri hem tam kuru yoğunluk için ve hem de mekanik özellikler için dört farklı deney grubu ve birde kontrol grubu olarak hazırlanmıştır. Her grup için 30 adet test örneği hazırlanmıştır. Her bir örneğin yoğunluk değeri tam kuru hale getirildikten sonra hesaplanmıştır. Sonra test örnekleri hava kurusu rutubet haline gelmesi için $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ ve $\%65\pm 5$ bağıl nem şartlarında bekletilmiştir. Daha sonra ısı işlem uygulanmıştır. Kontrol grubuna ısı işlem uygulanmamıştır. Deney gruplarından, 0 mbar vakum grubuna ısı işlem uygulanmış ancak vakumlu etüv içerisine vakum uygulanmamıştır. 200, 400 ve 600 mbar deney gruplarına vakum ve ısı işlem uygulanmıştır. Isıl işlem, 210°C sıcaklık altında, ısıtma periyodu dahil 3 saat boyunca Şekil 2’de görülen vakumlu etüvde uygulanmıştır. Test örnekleri bu sürenin sonunda etüvden çıkarılmış ve naylon poşetlere bırakılarak hava ile teması önlenmiştir.



Şekil 2. Test Örneklerine Vakumlu Etüvde Isıl İşlem Uygulaması

Tam kuru yoğunluk değeri TS 2472’de belirtilen esaslara uygun olarak yapılmıştır. Statik eğilme direnci testleri TS 2474’e ve elastikiyet modülü TS 2478’e göre yapılmıştır. Test örnekleri $2\times 2\times 30$ cm boyutlarındaki hazırlanmıştır. Testlerde mesnet açıklığı 24 cm olarak alınmıştır. Kuvvet teğet yönde uygulanmıştır. Dinamik eğilme (şok) direnci testleri TS 2477’ye göre $2\times 2\times 30$ cm’lik örnekler üzerine yapılmıştır.

İstatistik Analizlerin Yapılması

Laboratuvar denemeleri sonrası, mekanik özelliklerle ilgili testlerden elde edilen bulgular Excel programına kaydedilmiş ve düzenlenmiştir. Bazı istatistik değerler (aritmetik ortalama, standart sapma, maksimum değer ve minimum değer) bu program vasıtasıyla elde edilmiştir. Gruplar arasında önemli bir fark olup olmadığı basit varyans analizi ile (One-Way ANOVA) SPSS programında belirlenmiştir. Duncan testi ile farklılık gösteren gruplar belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Eğilme direncine ait elde edilen veriler Tablo 1’de verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde, en yüksek eğilme direnci değerinin kontrol grubunda ve deney gruplarından ise 600 mbar vakum uygulanan gruptan elde edildiği görülmektedir. Tabloda ayrıca her grubun yoğunluk değeri verilmiştir. Uygulanan ısıl işlem sonucunda yoğunluk değerlerinde azalma olduğu görülmektedir.

Tablo 1. Eğilme Direncine Ait İstatistik Değerler (Kılavuz, 2019)

	Kontrol grubu		0 mbar		200 mbar		400 mbar		600 mbar	
	D	ED	D	ED	D	ED	D	ED	D	ED
	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²
x	409	75,6B	388	57,1A	389	58,9A	388	60,1A	385	61,3A
ss	18	3,8	20	5,6	19	6,2	21	7,6	18	6,7
min	363	67,5	352	44,8	354	44,9	354	47,2	344	50,5
mak	448	83,3	432	68,4	448	69,6	442	76,5	412	83,0

D: tam kuru yoğunluk, ED: eğilme direnci, *Duncan testi sonuçları küçükten büyüğe doğru sıralanmıştır. En küçük değer “A” ile gösterilmiştir.

Tespit edilen eğilme direnci test sonuçları arasında önemli bir farklılık olup olmadığını belirlemek için ANOVA testi yapılmıştır. Bu test sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre elde edilen eğilme direnci testi sonuçları arasında çok ileri düzeyde farklılık vardır. Hangi grupların diğerlerinden farklı olduğunu belirlemek için Duncan çoklu ayırım testi yapılmış ve sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. Bu Duncan testi sonuçlarına göre, kontrol grubu ile deney grupları arasında fark vardır. Deney grupları arasında önemli bir farklılık belirlenmemiştir.

Tablo 2. Eğilme Direnci Gruplarına Ait ANOVA Testi Sonuçları

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	SD	Kareler ortalaması	F oranı	Önem seviyesi
Gruplar arası	6645	4	1661	44.47	0.000
Gruplar içi	5417	145	37		
Toplam	12062	149			

Eğilmede elastikiyet modülüne ait elde edilen bazı istatistik değerler Tablo 3’de verilmiştir. Ayrıca, her grubun yoğunluk değeri de karşılaştırma yapabilmek için verilmiştir. Tabloda verilen elastikiyet modülü değerlerine göre, çok küçük bir farkla en yüksek değer 600 mbar vakum uygulanan gruptan elde edilmiştir. En küçük elastikiyet modülü değeri ise vakum uygulanmayan gruptan elde edilmiştir. Bu değerler diğer mekanik özelliklerle karşılaştırıldığında ısıl işlemten en az etkilenen mekanik özelliğin elastikiyet modülü olduğu söylenebilir.

Tablo 3. Eğilmede Elastikiyet (EM) Modülüne Ait İstatistik Değerler (Kılavuz, 2019)

	Kontrol grubu		0 mbar		200 mbar		400 mbar		600 mbar	
	D	EM	D	EM	D	EM	D	EM	D	EM
	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²	kg/m ³	N/mm ²
x	409	5986B*	388	5605A	389	5763AB	388	5812AB	385	5987B
ss	18	428	20	617	19	427	21	670	18	645
min	363	4870	352	3966	354	4698	354	4715	344	4709
mak	448	6739	432	6621	448	6577	442	7174	412	7457

*Duncan testi sonuçları küçükten büyüğe doğru sıralanmıştır. En küçük değer “A” ile gösterilmiştir.

Elde edilen elastikiyet modülü değerleri arasında istatistiksel olarak fark olup olmadığı ANOVA testi ile test edilmiştir. Elde edilen ANOVA testi sonuçları Tablo 4’de verilmiştir. Buna göre, uygulanan ısı işlem prosesinin kavak odununun elastikiyet modülü üzerine etkisinin sınır değerinde olduğu ($P = 0.05$) tespit edilmiştir. Duncan çoklu ayırım testi sonuçları Tablo 3’de verilmiştir. Duncan testi sonuçlarına göre bazı gruplar arasında küçük farklar tespit edilmiştir.

Tablo 4. Elastikiyet Modülü Gruplarına Ait ANOVA Testi Sonuçları

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	SD	Kareler ortalaması	F oranı	Önem seviyesi
Gruplar arası	3133443	4	783361	2,4	0,05015
Gruplar içi	46703572	145	322094		
Toplam	49837015	149			

Denemeler sonunda elde edilen şok direncine ait istatistik değerler Tablo 5’de verilmiştir. Gruplar arasındaki yoğunluk farklarının görülebilmesi için ayrıca her grubun yoğunluk değeri de tabloda gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde, ısı işlem uygulanan deney gruplarının şok direnci değerlerinin kontrol grubuna göre oldukça azaldığı görülmektedir. En fazla azalan şok direnci vakum uygulanmayan grupta elde edilmiştir.

Tablo 5. Şok Direncine Ait İstatistik Değerler (Kılavuz, 2019)

	Kontrol grubu		0 mbar		200 mbar		400 mbar		600 mbar	
	D	ŞD	D	ŞD	D	ŞD	D	ŞD	D	ŞD
	kg/m ³	kgm/cm ²	kg/m ³	kgm/cm ²	kg/m ³	kgm/cm ²	kg/m ³	kgm/cm ²	kg/m ³	kgm/cm ²
x	413	0,42C	387	0,20A*	386	0,21A	389	0,22A	394	0,26B
ss	21	0,06	24	0,04	23	0,05	21	0,03	19	0,05
min	363	0,28	347	0,10	328	0,15	333	0,16	358	0,18
mak	454	0,52	449	0,27	436	0,33	440	0,30	427	0,35

*Duncan testi sonuçları küçükten büyüğe doğru sıralanmıştır. En küçük değer “A” ile gösterilmiştir.

Isıl işlemin şok direnci değeri üzerine etkisinin olup olmadığını gösteren ANOVA testi sonuçları ise Tablo 6’da gösterilmiştir. Bu tabloya göre ısı işlem uygulamasının çok ileri düzeyde ($P < 0.001$) şok direnci üzerine etkili olduğu görülmektedir.

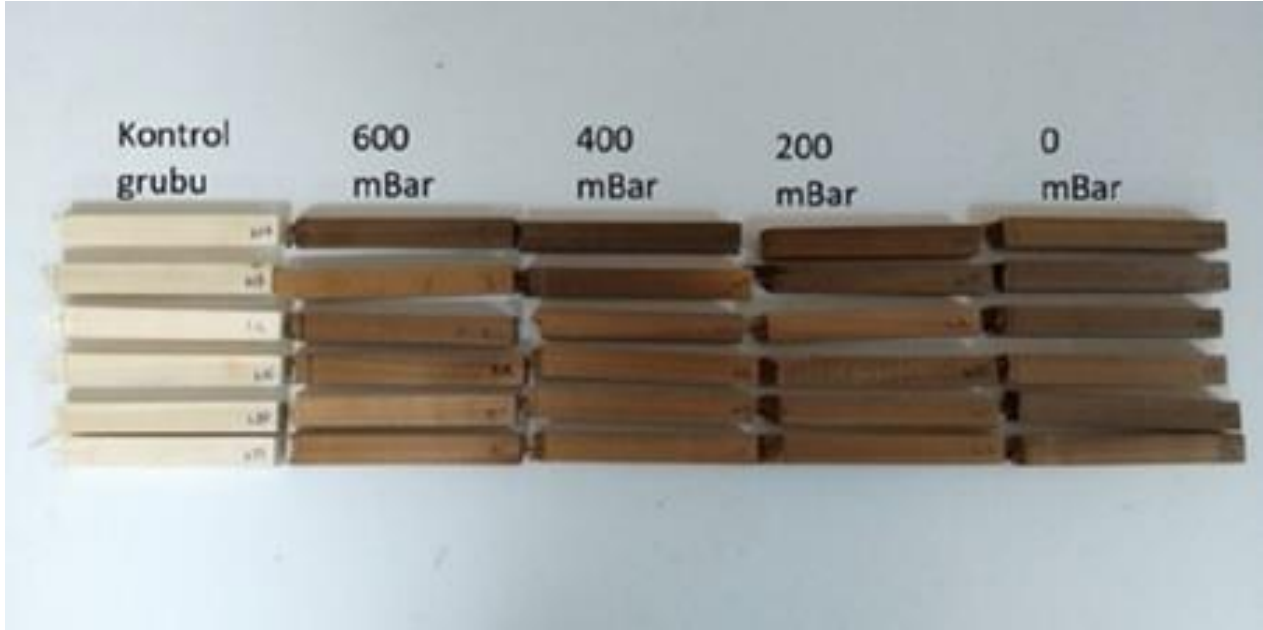
Tablo 6. Dinamik Eğilme Direnci Test Gruplarına Ait ANOVA Testi Sonuçları

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	SD	Kareler ort.	F oranı	Önem sev.
Gruplar arası	1,05	4	0,26	111,17	0,000
Gruplar içi	0,34	145	0,00		
Toplam	1,39	149			

Dinamik eğilme direnci test örneklerinin test sonrası görüntüsü, aşağıda Şekil 3’de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde, çıplak gözle yapılan muayene sonrasında, deney grupları arasında kontrol grubuna kıyasla en fazla renk değişimi vakum uygulanmayan 0 mbar grubunda ve en az renk değişimi ise 600 mbar vakum uygulanan grupta elde edilmiştir. Diğer iki grubun renk değişimleri benzerlik göstermektedir. Renk değişimi, ısı işlem uygulanmış ahşap malzemede işlemin şiddetine dair bilgi vermesi bakımından göz önünde bulundurulacak özelliklerden sayılmaktadır. Bu konuda birçok araştırmacı ısı işlem uygulanmış ahşap malzemenin renk değişimi üzerine araştırmalar yapmıştır (Bourgeois vd., 1991; Patzelt vd., 2003; Bekhta & Niemz 2003; Ayata vd., 2018; Karamanoğlu & Kaymakçı 2018). Yapılan bu çalışmalar sonunda ısı işlem uygulanmış ahşap malzemenin renk değişimine uğradığı belirlenmiştir. Bu çalışmalarda genel olarak ışıklılık (L^*) ve kırmızı renk (a^*) sarı renk (b^*), kırmızı ve sarı renk farkı ve toplam renk farkı değeri (ΔE^*) gibi renk değerleri incelenmiş ve değişim miktarları rapor edilmiştir.

Tartışma

Yapılan bu çalışmada, biri ısı işlem uygulanmayan kontrol grubu birisi vakum uygulanmayan ısı işlem uygulanan grup ve 3 farklı vakum seviyesinde ısı işlem görmüş 3 deney grubu olmak üzere 5 test grubu oluşturulmuş ve bu test gruplarının eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü ve şok direnci gibi mekanik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen mekanik özelliklere ait veriler ve istatistik testleri bulgular kısmında verilmiştir. Elde edilen verilere göre; eğilme direnci ısı işlem gören gruplarda, ısı işlem görmeyen kontrol grubuna göre, azalmıştır. En fazla azalma, vakum uygulanmayan (0 mbar) deney grubunda ölçülmüştür. Vakum uygulanan deney grubu test örneklerinde en yüksek eğilme direnci 600 mbar deney grubunda elde edilmiştir. Bu konuda yapılan önceki çalışmalarda da, ısı işlem uygulanan odunun eğilme direncinde azalma olduğu bir çok çalışmada belirlenmiştir (Bekta & Niemz 2003; Korkut ve Güler 2008; Borrega 2008; Kocaefe vd., 2008; Bal & Bektaş 2013; Bal 2014).



Şekil 3. Dinamik Eğilme Direnci Test Örneklerinin Test Sonrası Görüntüsü

Elastikiyet modülü üzerine ısı işlemin etkisine ait çalışmalarda farklı bazı sonuçlar rapor edilmiştir. Bazı araştırmacılar elastikiyet modülünün azaldığını belirlemişlerdir (Bekhta & Niemz 2003; Jimenez vd., 2011; Calonego vd., 2012). Ancak, Santos (2000), arttığını belirlemiştir. Elastikiyet modülündeki artmanın, kristalimsi selülozun nispi miktarındaki artma sebebiyle meydana geldiği belirtilmiştir. Ayrıca, ısı işlem uygulaması görmüş odunun, ısı işlem görmemiş oduna göre hücre çeperi içerisinde daha az bağlı su içermesinden dolayı daha az elastiktir. Bu nedenle elastikiyet modülü daha yüksek ölçülmektedir (Korkut & Kocaefe 2009).

Şok direnci ise ısı işlem uygulamasından en fazla etkilenen mekanik özelliktir. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Jimenez vd., 2011; Bal & Bektaş, 2013). Şok direnci diğer mekanik özelliklerden kuvvetin uygulanma süresi bakımından çok farklıdır. Diğer mekanik özellikler (statik yüklemeler) 1-2 dakikalık kuvvet uygulaması sonucu ölçülen mekanik özelliklerdir. Ancak, şok direnci dinamik bir yükleme sonucunda ve 1 saniyenin altında meydana gelen yüklemeler sonunda ölçülen bir özelliktir. Bu şekildeki şok yüklemelerine karşı ahşap malzeme şoku absorbe edebilen bir yapıya sahipken, ısı işlem görmüş ahşap malzemenin şok direnci çok aşağı düşmektedir. Bunun önemli sebepleri, ısı işlem esnasında odunun bileşenlerinin değişmesi ve odunun rutubet miktarının azalmasıdır. Odunun rutubet miktarı azaldıkça daha gevrek-kırılğan bir hale gelmektedir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma sonunda elde edilen verilere göre şu sonuçlar söylenebilir;

- Kavak odununun eğilme direnci ve şok direnci, uygulanan ısı işlem sonrası, kontrol grubuna göre önemli derecede azalmıştır.
- Eğilmede elastikiyet modülünde ise önemli bir değişim meydana gelmemiştir.
- Eğilme direncinde ve şok direncinde en fazla azalma vakum uygulanmayan grupta meydana gelmiştir.
- Vakum uygulanan gruplarda ise en fazla azalma 200 mbar vakum uygulanan grupta meydana gelmiştir.

- Elde edilen test sonuçlarına göre; vakum ortamında yapılan ısıl işlemin odunun mekanik özelliklerini normal atmosfer şartlarında yapılan uygulamalara göre daha az etkilediği tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu makale, Murat Kılavuz isimli yazarın “Vakum atmosferinde yapılan ısıl işlemin kavak odununun teknolojik özellikleri üzerine etkisinin araştırılması” başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir. Çalışma herhangi bir fon tarafından desteklenmemiştir.

KAYNAKLAR

- Ayata, Ü , Gürleyen, T , & Gürleyen, L . (2018a). Effect of heat treatment on color and glossiness properties of zebrano, sapeli and merbau woods . *Mobilya ve Ahşap Malzeme Araştırmaları Dergisi*, 1 (1), 11-20. <https://doi.org/10.33725/mamad.428913>
- Ayata, Ü , Gürleyen, T , Gürleyen, L , & Çakıcıer, N . (2018b). Determination of surface roughness parameters of heat-treated and untreated scotch pine, oak and beech woods. *Mobilya ve Ahşap Malzeme Araştırmaları Dergisi*, 1 (1), 46-50. <https://doi.org/10.33725/mamad.433945>
- Ayata, Ü . (2020). Ayous odununun bazı teknolojik özelliklerinin belirlenmesi ve ısıl işlemde sonra renk ve parlaklık özellikleri, *Mobilya ve Ahşap Malzeme Araştırmaları Dergisi*, 3(1), 22-33. <https://doi.org/10.33725/mamad.724596>
- Bal, B.C., (2014). Some physical and mechanical properties of thermally modified juvenile and mature black pine wood, *European Journal of Wood and Wood Products*. 72: 61–66, <https://doi.org/10.1007/s00107-013-0753-9>
- Bal, B.C., & Bektaş, İ, (2013). The Effects of Heat Treatment on Some Mechanical Properties of Juvenile Wood and Mature Wood of Eucalyptus grandis, *Drying Technology*, 31 (4), 479-485. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.742910>
- Bal, BC. (2013). A comparative study of the physical properties of thermally treated poplar wood and plane wood, *BioResources*, 8 (4), 6493-6500.
- Bal BC, (2016). Sıcak bitkisel yağ ile muamele edilen Toros göknarı odununun bazı fiziksel özellikleri, *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19 (2), 20-26. <https://doi.org/10.17780/ksujes.58765>
- Bal, BC, (2018). A Comparative Study of Some of the Mechanical Properties of Pine Wood Treated in Vacuum, Nitrogen, and Air Atmospheres, *Bioresources*, 13(3), 5504-5511.
- Bekhta, P. & P. Niemi (2003). Effect of high temperature on the change in colour, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforchung* 57:539–546. <https://doi.org/10.1515/HF.2003.080>
- Bektaş, İ, Düzkale, G, Bal BC, & Altuntaş, E., (2017) Kavak Odununun Kimyasal Özellikleri Üzerine Termal ve Basınçlı Termal Modifikasyon İşlemlerinin Etkisi, *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20 (1), 31-37. <https://doi.org/10.17780/ksujes.287672>
- Bourgeois, P.J., G. Janin and R. & Guyonnet (1991). The color measurement: A fast method to study and to optimize the chemical transformations undergone in the thermally treated wood. *Holzforchung* 45(5), 377–382. <https://doi.org/10.1007/s13595-016-0541-xf>
- Borrega, M. & Karenlampi, P.P.(2008). Mechanical Behavior of heat-treated spruce (Picea abies) Wood at Constant moisture content and ambient humidity, *Holz als Roh-und Werkstoff* 66:63-69. <https://doi.org/10.1007/s00107-007-0207-3>
- Brito, J.O., Silva, F.G., LEao, M.M. & Almeida, G., (2008), Chemical Composition changes in Eucalyptus and Pinus Woods submitted to Heat Treatment, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 8545-8548. [10.1016/j.biortech.2008.03.069](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.069)
- Calonego, FW, Severo, ETD, & Ballarin, AW. (2012). Physical and mechanical properties of thermally modified wood from E. Grandis, *European Journal of Wood and Wood Products*, 70(4), 453-460. <https://doi.org/10.1007/s00107-011-0568-5>
- Candelier, K., Dumarçay, S., Pétrissans, A., Desharnais, L., Gérardin, P., & Pétrissans, M. (2013a). Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres: Nitrogen

or vacuum. *Polymer degradation and Stability*, 98(2), 677-681. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.022>

Candelier, K., Dumarçay, S., Pétrissans, A., Gérardin, P., & Pétrissans, M. (2013b). Comparison of mechanical properties of heat-treated beech wood cured under nitrogen or vacuum. *Polymer degradation and stability*, 98(9), 1762-1765. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.026>

Esteves, BM., & Pereira, HM. (2009). Wood modification by heat treatment: A review, *BioResources* 4(1), 370-404

Göktürkler, G. (2002). Yer bilimlerinde ısı transferi modellemesi: kararlı-hal kondüktif ısı iletimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4(3), 67-80.

Karamanoğlu, M, & Kaymakçı, A . (2018). Higrotermal yaşlandırma işleminin ısı işlem görmüş kestane odununun renk ve sertlik özellikleri üzerine etkisi. *Mobilya ve Ahşap Malzeme Araştırmaları Dergisi*, 1 (1), 31-37. <https://doi.org/10.33725/mamad.429726>

Kılavuz M., (2019). Vakum atmosferinde yapılan ısı işlem kavak odununun teknolojik özellikleri üzerine etkisinin araştırılması, KSÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.

Kocaefe, D., Poncsak, & S., Boluk, Y. (2008). Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen, *Bioresources*, 3(2) 517-537.

Korkut DS., & Güller B., (2008). The effects of heat treatment on physical properties and surface roughness of red-bud maple (*Acer trautvetteri* Medw.) wood, *Bioresource technology*, 99: 2846-2851.

Korkut, S., & Kocaefe, D. (2009). Isıl işlemin odun özellikleri üzerine etkisi. *Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi*, 5(2), 11-34.

Jamsa S, & Viitaniemi P (2001). Heat treatment of wood - Better durability without chemicals, Review on heat treatments of wood, in proceedings of Special Seminar held in Antibes, France.

Jimenez JP, Acda MN, Razal RA, & Madamba PS, (2011). Physico-mechanical properties and durability of thermally modified Malapapaya (*Polyscias nodosa* seem) wood, *Philip. J. of Sci.* 140 (1), 13-23.

Patzelt, M., G. Emsenhuber & R. Stingl (2003). Colour Measurement as means of Quality Control of Thermally Treated Wood. Proceedings of the first European conference on wood modification, Ghent, Belgium. April 3-4 2003.

Sailer, M., Rapp, A. O., Leithoff, H., & Peek, R. D. (2000). Upgrading of wood by application of an oil-heat treatment. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 58(1/2), 15-22.

Santos, J.A. (2000). Mechanical behavior of Eucalyptus Wood Modified by Heat, *Wood Science and Technology* 34: 39-43. <https://doi.org/10.1007/s002260050006>

TS 2470 Odunda Fiziksel ve Mekaniksel Deneyleer İçin Numune Alma Metotları ve Genel Özellikler, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 2472 Odunda Fiziksel ve Mekaniksel Deneyleer İçin Hacim Yoğunluk Değerinin Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 2474 Odunun Statik Eğilme Dayanımının Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 2477 Odunun Çarpmada Eğilme Dayanımının Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 2478 Odunun Statik Eğilmede Elastiklik Modülünün Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 12.03.2021
Kabul Tarihi : 31.05.2021

Received Date : 12.03.2021
Accepted Date : 31.05.2021

SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE FROM EUROPEAN SEA BASS (*DICENTRARCHUS LABRAX*) SCALES AND INVESTIGATION OF ITS USABILITY IN Pb(II) REMOVAL FROM WATERS

ATIK BALIK PULLARINDAN HİDROKSİAPATİT SENTEZİ VE SULARDAN Pb(II) GİDERİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Ertuğrul ATICI¹ (ORCID: 0000-0002-6712-5321)

Yağmur UYSAL^{2*} (ORCID: 0000-0002-7217-8217)

¹Department of Environmental Engineering, Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, Turkey
²Department of Environmental Engineering, Mersin University, Mersin, Turkey

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yağmur UYSAL, yuysal@mersin.edu.tr

ABSTRACT

In this study, low-cost and eco-friendly hydroxyapatite (FS-HAp) particles were obtained from the raw fish scales of European Seabass (*Dicentrarchus labrax*), and used as adsorbent material to remove Pb(II) ions from solutions. For this purpose, experiments were carried out in the aqueous solutions prepared at different Pb(II) concentrations to determine optimum pH, adsorbent concentration, reaction time and initial Pb(II) concentration. Optimum removal conditions for Pb(II) adsorption onto FS-HAp were determined as pH 4.0, adsorbent concentration of 7.5 g/L, reaction time of 60 min, and initial Pb(II) concentration of 50 mg/L. Under these experimental conditions, the maximum Pb(II) removal was obtained as 97%. According to results of the study, hydroxyapatite obtained from fish scales was found to be highly efficient material to remove Pb(II) ions from water by adsorption method in order to reach high efficiency values when compared with many adsorbent materials.

Keywords: Fish scales, european seabass, hydroxyapatite, lead, removal, wastewater

ÖZET

Bu çalışmada, Avrupa Deniz Levreği (*Dicentrarchus labrax*) pullarından düşük maliyetli ve çevre dostu hidroksiapatit (BP-HAp) partikülleri elde edilmiş ve su ortamından kurşun-Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmak için adsorban malzeme olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, optimum pH, adsorban konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve başlangıç Pb(II) konsantrasyonunu belirlemek için farklı Pb(II) konsantrasyonlarında hazırlanan sulu çözeltilerde deneyler yapılmıştır. BP-HAp üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için optimum giderim koşulları pH 4.0, adsorban konsantrasyonu 7,5 g/L, reaksiyon süresi 60 dk ve başlangıç Pb(II) konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu deneysel koşullar altında, maksimum Pb(II) giderimi %97 olarak elde edilmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, balık pullarından elde edilen hidroksiapatit, birçok adsorban materyale kıyasla yüksek verimlilik değerlerine ulaşmak için adsorpsiyon yöntemi ile sudan Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmada oldukça verimli bir materyal olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Balık pulu, deniz levreği, hidroksiapatit, kurşun, adsorpsiyon, atıksu, giderim

To Cite: ATICI E., & UYSAL Y., (2021). SYNTHESIS of HYDROXYAPATITE FROM EUROPEAN SEA BASS (*DICENTRARCHUS LABRAX*) SCALES and INVESTIGATION OF ITS USABILITY IN Pb(II) REMOVAL FROM WATERS *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24, 3.

INTRODUCTION

Wastewater must undergo appropriate treatment methods to reach a level that does not threaten the environment and human health before discharged to the receiving environment. Industrial wastewaters especially contain many harmful compounds particularly depending on the type of industry from which they originate. Lead (Pb) is a heavy metal with high toxic effect potential and dangerous in terms of environment and human health. Lead ions are present commonly in many industrial wastewaters, so they are considered as one of the important contaminant worldwide. For this reason, when environmental protection legislation and public environmental issues are taken into consideration, to search for new techniques to separate from industrial wastewater is encouraged.

Sorption is the process of attaching a substance in a solution to the surface or inside of another solid substance. The adsorption method is one of the separation techniques that allows the pollutant removal from water and recycling (by desorption) (Pai et al., 2020). Many studies have been carried out to remove Pb(II) from water, and many adsorbents have been used as raw materials or as modified surfaces. The common feature of these studies is to find adsorbents that are relatively efficient, low cost and easily available for the adsorption of lead ions from wastewater. Hydroxyapatite (HAp) is a natural mineral presented in the structure of hard tissues of vertebrates such as teeth, bones and scales (Trakoolwannachai et al., 2019), and the main feature is hard and strong structure. The mineral component of hydroxyapatite is mainly composed of calcium and phosphate, and its chemical formula is $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Although HAp has been widely used in the regeneration of bones in dental and orthopedic applications, it is now being used in wastewater treatment to remove different pollutants in water. Therefore, HAp which is obtained from natural sources or can be synthesized by different methods, appears as a promising material in water pollution control studies due to its high pollutant holding and ion exchange capacity and thermal durability (Ibrahim et al., 2020). It is possible to use HAp in powder or granule form, and different methods such as sol-gel (Phatai 2019), hydrothermal (Chen et al., 2020), ultrasound-microwave (U-M) (Nyoo et al., 2014), co-precipitation (Banerjee et al., 2018) and sono-chemical (Utara & Klinkaewnarong, 2015) for HAp synthesis have been tried in the literature.

If hydroxyapatite is to be used to remove contaminants such as heavy minerals from water, it is of great importance to determine the mechanism by which sorption process takes place. Because this mechanism shows the behavior of the pollutant in aqueous solution. The main idea of the present study to evaluate wastes arise from fish markets. With this aim, fish scales were used, and the most consumed fish species were evaluated in the evaluation of scales. Therefore, we used fish scales of European seabass (*Dicentrarchus labrax*) to prepare HAp as adsorbent material. It is thought that this study will lead other researchers in the use of fish scale wastes as a source for hydroxyapatite synthesis in waste management in accordance with the principles of zero waste within the scope of sustainable environment. Thus, FS-HAp particles were synthesized in this study, and then it was assessed as adsorbent material to remove Pb(II) ions from aqueous solution.

MATERIAL AND METHODS

Chemicals

All chemicals used in this research were analytical grade (Merck). Stock solution of Pb(II) was prepared from the $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Preparation of the Hydroxyapatite (FS-HAp) from NaOH-treated Fish Scales of Seabass

The raw fish scales (FS) of European Seabass (*Dicentrarchus labrax*) were collected from sellers in the fish markets in Kahramanmaraş. The FS was washed repeatedly with deionized water to remove soluble impurities from their surface, and left to air dry in the laboratory. Then, according to Kongsri et al. (2013), FS was soaked with 0.1 M HCl to remove remaining proteins, heated and stirred at 70 °C for 5 h with 5% NaOH solution. The thermally pretreated FS were treated with a 50% w/v NaOH solution at 100 °C for 1 h to produce inorganic-rich adsorbent. The resulting solution was washed with deionized water to reach neutral pH, and the neutralized adsorbent was dried in the oven. After the dried fish scales were grinded and passed through a 100 µm pore diameter microcellular, powder FS-HAp in the same grain size was obtained (Pon-On et al., 2016).

HAp has low solubility in the pH range of 4.56-9.67 (Kamieniak et al., 2018). At low pH values, the phosphate and hydroxyl ions in the structure of HAp pass into the water and therefore HAp dissolves in a high acidity environment (Ferri et al., 2019). Thus, the high solubility of hydroxyapatite in highly acidic solutions is of great importance in determining the basic characteristics of the solution in which the adsorbent product will be used.

Characterization of the Adsorbent

The morphological characterization and the chemical composition of the FS-HAp particles were investigated by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX). The functional groups of the adsorbent were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR). The pH was determined using a Hanna HI 2211 pH/ORP pH-meter. The Pb(II) concentrations were determined using an ICP-OES (Optima 2100-Perkin Elmer). All the metal adsorption experiments were performed in triplicate.

Experiments

Optimization of pH

Eight solutions with different pH (2.0-9.0) were prepared to investigate the effect of pH on Pb(II) adsorption by HAp. Subsequently, 12.5 g/L FS-HAp was added to each solution having different initial Pb(II) concentrations of 10 and 50 mg/L, and experiment duration was adjusted to 150 min. Since lead ions were expected to precipitate as hydroxides at pH > 9.0, the maximum pH value was chosen as pH 9.0.

Optimization of FS-HAp Amount

The amount of FS-HAp was optimized at the optimum pH. Different amounts of FS-HAp (2.5-22.5 g/L) were added to 50 mL solutions containing 10-50 mg/L Pb(II), and experiments were conducted for 150 min.

Optimization of Time and Concentration

Experiments were carried out at constant pH (optimum), adsorbent concentration (optimum), and different Pb(II) initial concentrations of 5.0-200 mg/L for 15-360 min to find optimal conditions.

Kinetic study

Adsorption kinetics express how the process changes depending on time and the behavior of the adsorbent in solution. For the kinetic studies, 7.5 g/L of FS-HAp was added into 50 mL flasks at pH 4.0 and containing 50 mg/L Pb(II). The change of Pb(II) concentration in the solution was measured by sampling at different times by continuously mixing the mixture for 60 minutes. The purpose of this process is to determine the time when the Pb(II) concentration in the solution reaches equilibrium. Zero-order (Eq. 1), first-order (Eq. 2), and second-order (Eq. 3) kinetic models were used to describe the removal kinetics of Pb(II) by FS-HAps.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

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

$$q_e = k_p t^{0.5} \quad (3)$$

where; q_e and q_t show the amounts of adsorbate on the adsorbent at equilibrium and at any time of t (mg/g). k_1 is the rate constant of first-order sorption (1/min), k_2 (g/mg.min) is the rate constant of second-order adsorption, and k_p is the rate constant for pore diffusion model (mg/g 1/2); $t^{0.5}$ is half time (min).

Adsorption Isotherms

The adsorption equilibrium data were analyzed using the Langmuir (Eq. 4), Freundlich (Eq. 5) and Dubinin Radushkevich (D-R) (Eq. 6, 7) adsorption isotherm models:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

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

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (6)$$

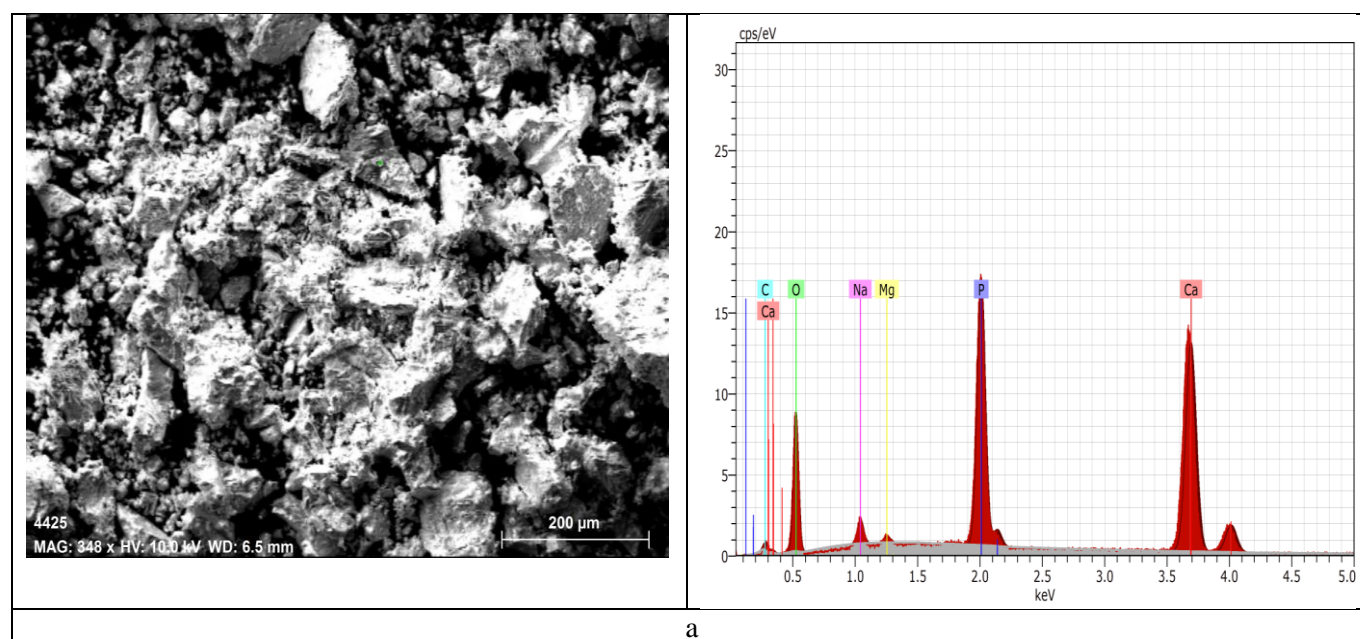
$$\ln q_e = \ln X_m - K \varepsilon^2 \quad (7)$$

where; C_e is Pb(II) concentration in equilibrium (mg/L), q_m is maximum capacity of FS-HAp for Pb(II) adsorption (mg/g), K_f and b are the coefficients of Freundlich and Langmuir models, and n is the exponent of Freundlich model. X_m is maximum capacity of FS-HAp for Pb(II) adsorption (mg/g), K is isotherm constant, ϵ is Polanyi adsorption potential (kJ/mol), R is gas constant (8.314 J) and T is temperature ($^{\circ}\text{K}$)

RESULTS AND DISCUSSION

Adsorbent Characterization

EDX results for the raw FS-HAp obtained from FS, and treated FS-HAp after the adsorption treatment were presented in Fig. 1. In the EDX analysis carried out at one point of the adsorbent, and the presence of elements in the structure of the adsorbent appear before the adsorption. The main structure of raw FS-HAp composed of calcium (52.85 % wt.), oxygen (25.01% wt.) and phosphorus (19.32 % wt.). The results of EDX analysis indicate that lead ions are attached to adsorbent after adsorption and in this case the adsorption process is performed successfully. After the adsorption process, its EDX analysis showed that it contains 30.42% Ca, 13.35% O, 11.37% P, and 44.16% Pb(II) in its mass. After the adsorption process, the percentages of calcium and phosphorus in the content decreased and lead (44.16 % wt.) was added to this mass structure of FS-HAp. It implies that Pb(II) has been adsorbed on the surface of FS-HAp successfully. In addition, the decrease in the calcium and phosphorus content in the FS-HAP content after the adsorption process can be explained by the replacement of these anions by Pb (II) ions. As seen from the analysis of SEM, it is seen that each particle structure is different. The physical and chemical structure of the adsorbent is an important factor affecting the rate and efficiency of the adsorption. The size of the surface area of the adsorbent and the small size of the particle structure are also the factors affecting the adsorption efficiency. Increasing surface area and decreasing particle size positively affect adsorption.



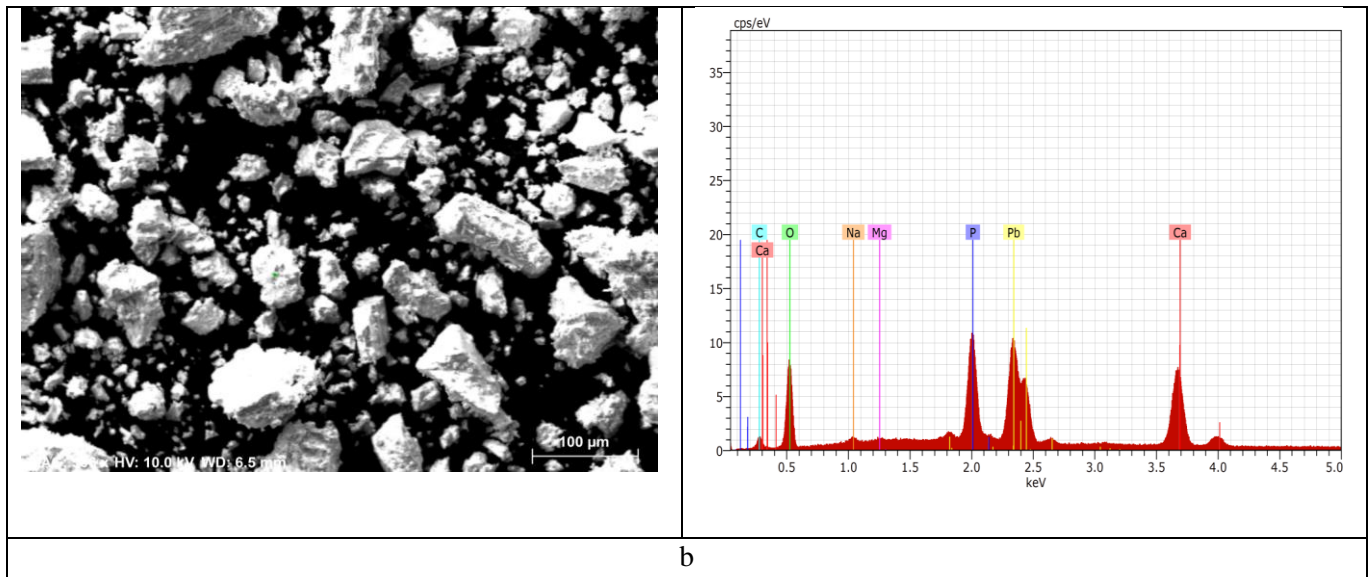


Figure 1. Elemental Analysis of FS-Hap Before (a) and After the Adsorption (b).

FTIR analyses were also performed to identify the adsorbents before and after the adsorption process, and spectra were obtained as below (Fig. 2). In the FTIR spectrum, the signaling of the oxygen-hydrogen (OH) bonds was observed in the strong broad peak at 3361 cm^{-1} regions. The medium strength peak of 1644 cm^{-1} corresponds the C=C stretching. The peaks of $416\text{-}600$ are considered to belong to the low phosphate bonds, and the peaks in the area of $1416\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ and $962\text{-}1017\text{ cm}^{-1}$ considered to belong to the high phosphate bonds (Chen & Chang, 2012). The weak peaks in the $871\text{-}875\text{ cm}^{-1}$ regions are considered to the carbonate bands. When the FTIR spectra after adsorption were examined, it was interpreted that peaks at 3361 cm^{-1} and 1644 cm^{-1} regions were relatively lost after the adsorption, and lead could be bounded to the bonds in these regions.

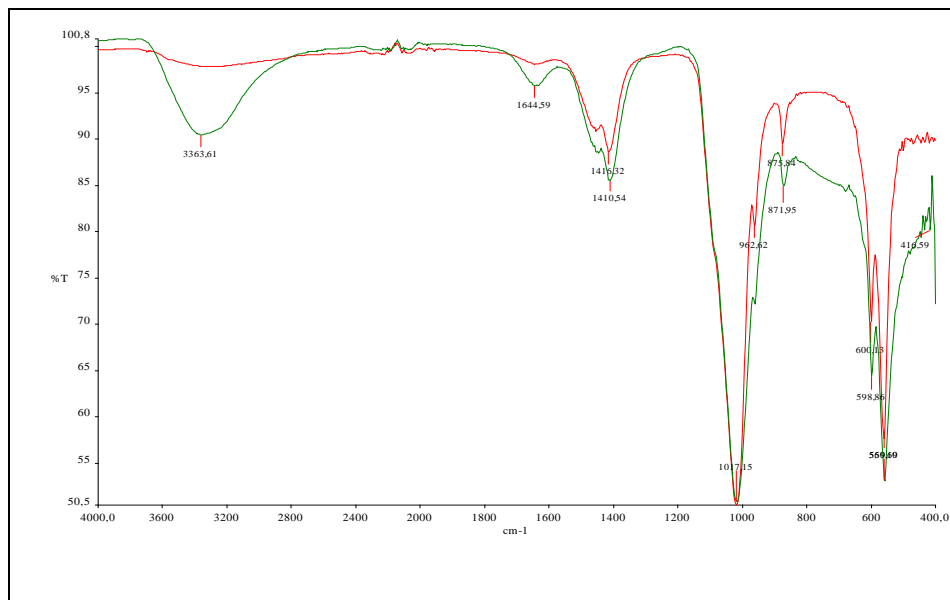


Figure 2. FTIR Analyzes Before (Green Line) And After (Red Line) The Adsorption Process of The FS-Hap

SEM surface analyses of the adsorbent before and after the adsorption were occurred, and the following images were obtained (Fig. 3). It was seen that the hydroxyapatites had a smooth and porous surface structure before the adsorption process. The comparison of Fig. 3 (a, b, c) with (d, e, f) reveals that the particles adhered together, pores and cavities closed, and formed a more compact structure after the adsorption.

a

b

c

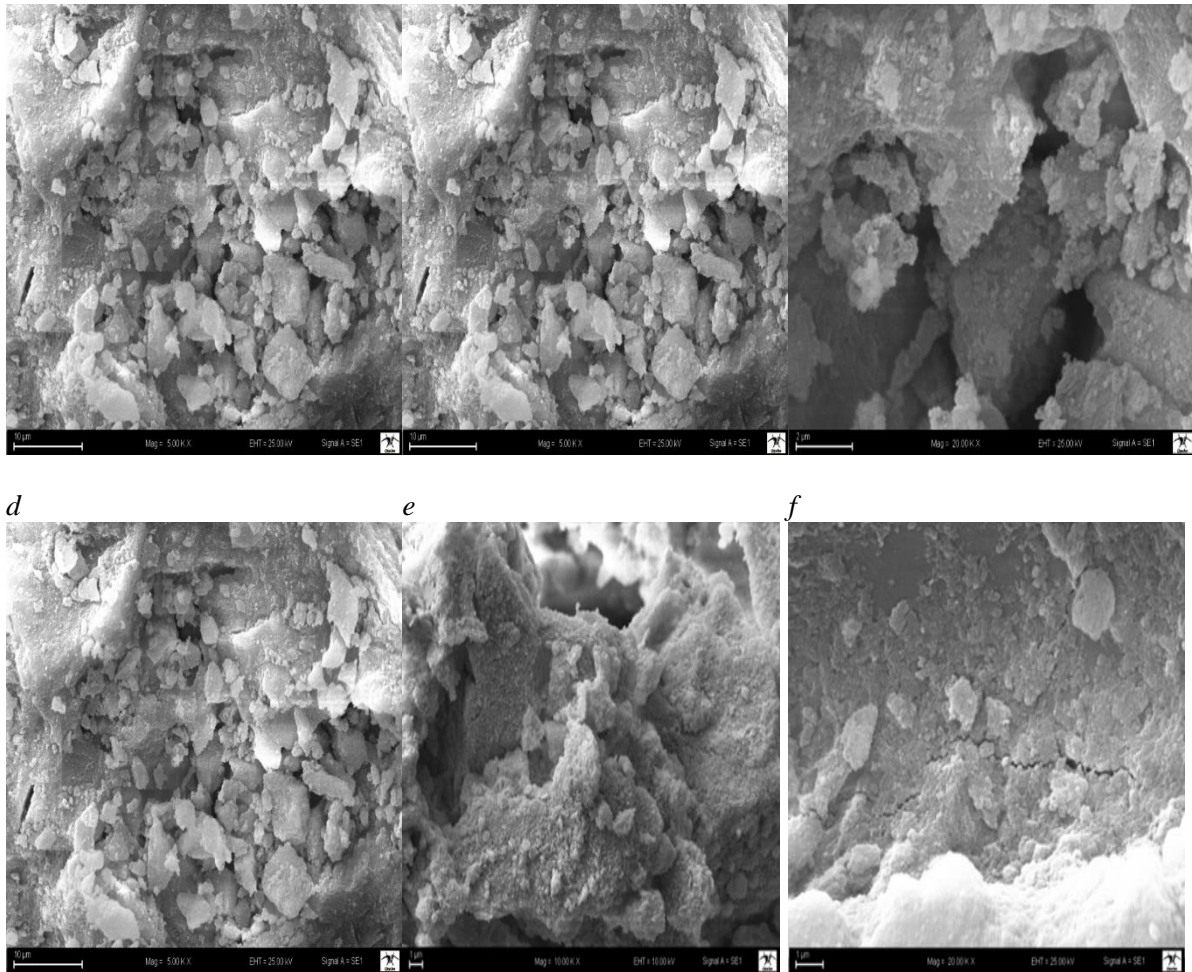


Figure 3. SEM Surface Analyses of FS-Hap Particles Before (a: Mag 5.00 KX, b: 10.00 KX, c: 20.00 KX) and After (d: 5.00 KX, e: 10.00 KX, f: 20.00 KX) the Adsorption Process

Batch Adsorption Experiments

The Change of Pb(II) Adsorption by FS-Hap with pH

pH is one of the most fundamental parameters having the effect on the efficiency of any water treatment application. Because the pH of the aquatic environment directly affects the solubility of the substances it contains and the surface charge of the adsorbent when it is said on the basis of the adsorption process. In order to investigate the effect of different initial pH on adsorption process, the pH effect on adsorption process was studied by adding FS-HAP nanoparticles (12.5 g/L) to the flasks containing 10 and 50 mg/L Pb(II) ions at different pH (2.0-9.0) for 150 min. at room temperature (Figure 4).

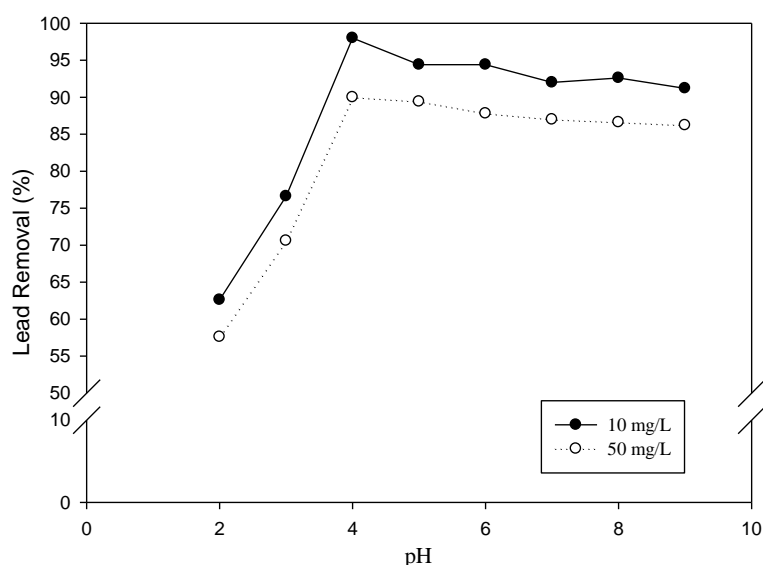


Figure 4. pH Effect on Lead Removal by FS-HAp
(pH: 2.0-9.0, C_0 : 10-50 mg/L, FS-HAp: 12.5 g/L, t: 150 min)

It is clearly seen from Figure 4 that the adsorption of Pb(II) on to FS-HAp increased with increasing pH up to pH 4.0, then adsorption efficiency of the adsorbent decreased with increasing of solution pH. This positive effect on adsorption revealed the pH had strong effect on the process. According to the experimental results, the best removal efficiencies were obtained at pH 4.0 as 98% and 90% for 10 mgPb(II)/L and 50 mgPb(II)/L, respectively. The reason of this; the predominant types of metals below pH 5.0 is divalent, and all of the metal ions are completely soluble in the solution and therefore no precipitation (Haşimi, 2006). At low pHs (pH<3.0), Pb(II) ions are competing with H^+ ions that want to settle in active adsorption sites. This reduces metal ion adsorption. At high pHs (pH> 5.5), lead is precipitated as $Pb(OH)_2$ (Gupta et al., 2012). The predominant removal mechanism at pH 2.0 and 3.0 was the dissolution of FS-HAp followed by precipitation of hydroxypyromorphite. It was also stated that Ca(II) and Pb(II) in FS-HAp structure were replaced by cation exchange reaction at pH 4.0 and 5.0. Thus, in the present study, optimum pH for Pb(II) adsorption was fixed at 4.0 for the next steps of the adsorption experiments. Thanh et al. (2018) used the magnetite-hydroxyapatite nanocomposite for the removal of Cu (II) and Ni (II) ions from the solutions. In order to determine pH effect on the adsorption process, they tried different pH ranges of (3.0-5.0) and (3.0-7.0), and they found optimum pH values for Cu (II) and Ni (II) adsorption as 5.0 and 7.0, respectively.

The Change of Pb(II) Adsorption by FS-Hap with Its Concentration

Adsorbate concentration in the solution changes the adsorption capacity and reaction rate. Since the amount of adsorbent per unit volume will vary at different concentrations, the amount of adsorbate adsorbed by the adsorbent will also change. Experiments were carried out at room temperature (22 ± 1 °C) for 150 min using the amount of adsorbents in the range of 2.5-22.5 g/L at pH 4.0 in order to find optimum adsorbent concentration for Pb(II) removal by FS-HAp (Fig. 5). As seen in Fig. 6, Pb(II) removal efficiency for both concentrations of 10 and 50 mg/L increased by increasing of adsorbent concentration linearly. The surface area and number of active sites increased with increasing of adsorbent concentration which leads to high Pb(II) removal. The maximum removal efficiency was obtained at the maximum adsorbent concentration of 22.5 g/L as 98.2% and 93.2 for both of the Pb(II) concentrations of 10 and 50 mg/L while, these values were found as 89% and 92% for 2.5 g/L adsorbent concentration, respectively. The removal efficiency of the adsorbent at lowest adsorbent concentration of 2.5 g/L is very close to the removal efficiency obtained when working with the highest adsorbent concentration of 22.5 g/L, this result demonstrates how successful the hydroxyapatite obtained from fish scale wastes is in the removal of lead ions. For this reason, optimum FS-HAp dose was chosen as 7.5 g/L (with 95 and 90% removal efficiencies) for next set of the experiments. It has been stated that with increasing adsorbent concentration, suitable surface areas and adsorption zones for Pb(II) ions increase, and thus removal efficiency increases.

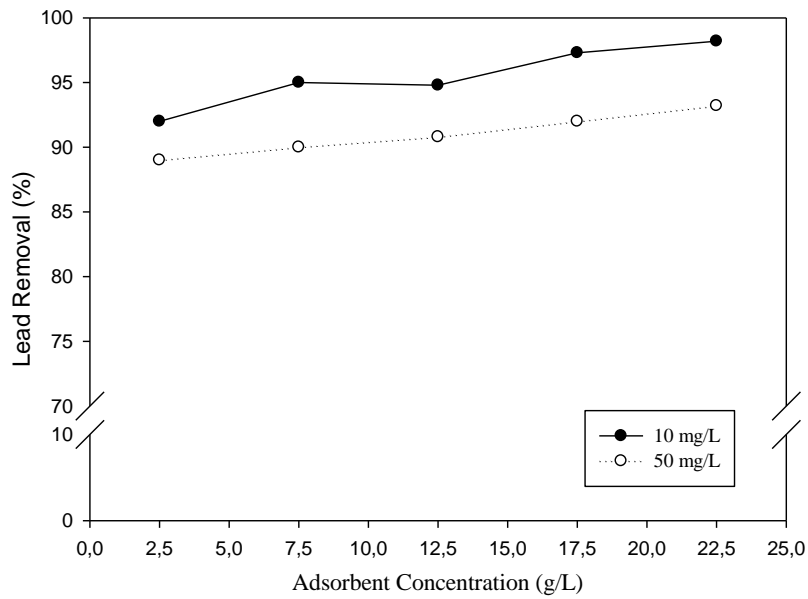


Figure 5. Adsorbent Concentration Effect on Lead Removal by FS-HAp (pH:4.0, C₀: 10-50 mg/L, FS-HAp: 2.5-22.5 g/L, t:150 min)

The Change of Zn(II) Adsorption by Concentration and Time

Since industrial wastewater contains heavy metal ions in different concentrations and types depending on the type of industry, it is an important factor to know the amount of heavy metals present in the raw wastewater in adsorption studies. Thus, determination of its effect is so important for adsorption process. The effect of Pb(II) amount on the adsorption by FS-HAp was studied by varying the initial Pb(II) concentrations of 5 to 200mg/L in the test solution, keeping all other parameters constant (pH: 4.0, FS-HAp: 7.5 g/L, t: 360 min, T: 22±2°C). The amount of Pb(II) adsorbed decreased with increasing initial Pb(II) ion concentration because of the solution's adsorbent concentration was constant and it tends to saturation at higher Pb(II) concentrations (Fig. 6). The maximum removal efficiency was obtained as 93% for 5 mg Pb(II)/L while, it decreased to 84.6% in 200 mg Pb(II)/L. It can be seen that this value is quite high for such a high lead concentration for 200 mg/L. It was decided to choose optimum initial concentration of Pb(II) as 50 mg/L because of high removal efficiency of 90% was achieved.

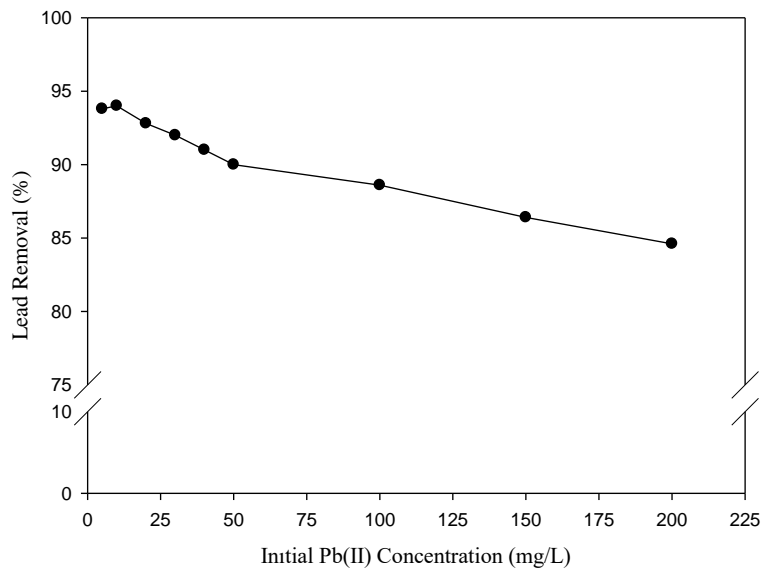


Figure 6. The Change of Pb(II) Removal by Initial Pb(II) Concentration (pH:4.0, C₀: 5-200 mg/L, FS-HAp: 7.5 g/L, t:60 min)

In the adsorption process, a certain time is required to adhere the adsorbate to the adsorbent surface. Thus, one of the most important criteria to be determined in the applications of the adsorption is to determine the optimum contact time. Adsorption efficiency will increase with increasing of the contact time up to a certain period, and it will reach to stable value after the reach to equilibrium. In order to determine the effect of contact time on the adsorption, experiments were conducted keeping all other parameters constant (pH: 4.0, adsorbent concentration: 7.5 g/L, and 10-150 mgPb(II)/L) for 15-360 min. According to Fig. 7, the removal efficiencies for each studied Pb(II) concentrations reached the maximum in the first 60 minutes (97-80% range), and they decreased slightly when the reaction time was extended to 360 min. However, this decrease was not significant because of the removal efficiencies were still in the range of 92-72.3% range. As predicted, removal efficiencies decreased with increasing of Pb(II) concentrations.

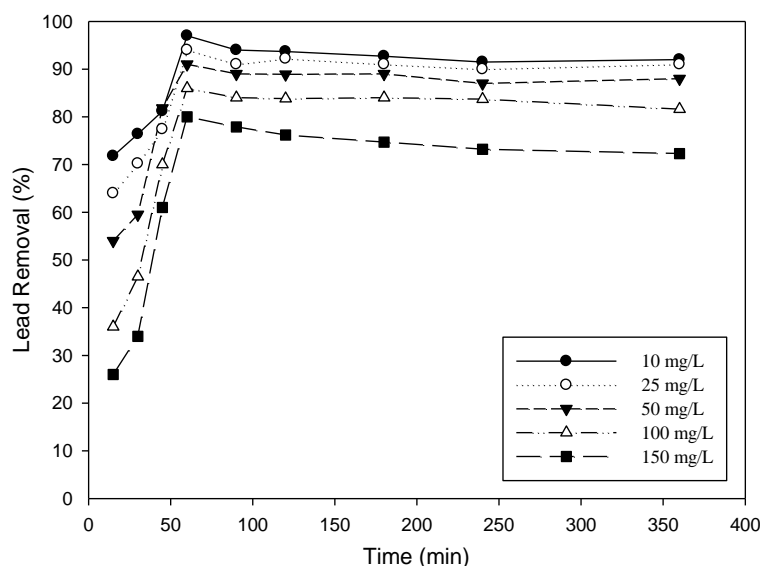


Figure 7. The Change of Pb(II) Removal By Reaction Time (pH: 4.0, C_0 : 10-150 mg/L, FS-HAp: 7.5 g/L)

Adsorption Kinetics

Kinetic experiments are made to understand the adsorption mechanisms such as chemical and/or physical reaction and diffusion. With this aim, time-adsorption capacity results were fitted to the first-order, second-order, and intra-particle diffusion models, and adsorbent/adsorbate relationships were determined between Pb(II) and FAS-HAp. Figure 8 shows the linear plots of Lagergren first-order, Lagergren second-order and intra-particle diffusion models for the sorption of Pb(II). The correlation coefficients (R^2) for each model were checked and parameters of each model were summarized to see which of the examined models explain the kinetic results of our study better (Table 1).

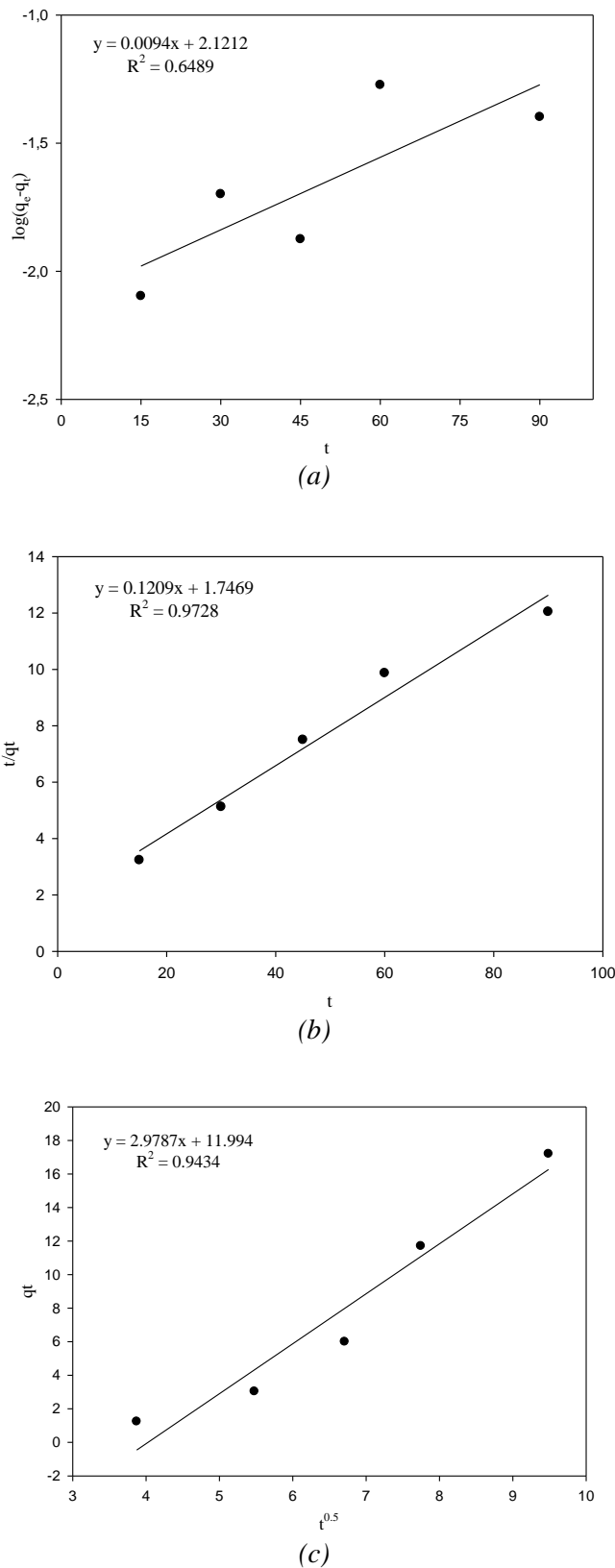


Figure 8. The Pseudo First Order (a): Pseudo-Second Order (b): And Intraparticle Diffusion (c): Models for Pb(II) Removal by FS-Hap

The pseudo second order equation with R^2 values of 0.973 for FS-Hap was found to be best kinetic equation describing Pb(II) adsorption kinetic on hydroxyapatite powders followed by the diffusion-controlled process which is the intraparticle (pore) diffusion model (R^2 : 0.943). The results showed that not only the surface adhesion or

surface chemistry is effective on the adsorption rate but also closely related to the pore structure of the hydroxyapatite at the micro or macro grade. The results also showed that in the adsorption process, firstly, Pb (II) ions were rapidly transported to the surface of the adsorbents and then diffused into the particles (Harja & Ciobanu, 2018).

Table 1. Kinetic Parameters for Pb(II) Adsorption onto FS-HAp (pH: 4.0, FS-HAp: 7.5 g/L, 50 mg Pb(II)/L, T: 22±2 °C)

Kinetic models	Parameters	Value
Pseudo-first order kinetic	q_e (mg/g)	18.74
	k_1 (min ⁻¹)	0.02
	R ²	0.649
	SS	3330
	MS	832.5
	P	0.1
Pseudo-second order kinetic	q_e (mg/g)	133.333
	k_1 (g/mg.min)	0.007
	R ²	0.973
	SS	3330
	MS	832.5
	P	0.002
	Intraparticle diffusion	q_e (mg/g)
k_p (mg/g.min ^{0.5})		2.9787
R ²		0.943
SS		18.339
MS		4.585
P		0.006

SS: Sum of Squares; MS Mean Squares; Results are statistically significant (p <0.05).

Adsorption Isotherms

In the adsorption processes, removal of a material from the solution continue until an equilibrium to be form between the adsorbent and adsorbate. Results of the isotherm studies are applied on the selection and to determine the potential efficiency of the adsorbent to be used before the results are put into practice in real scale. Process feasibility can be assessed for a given application by using experimental isotherms for example the most suitable adsorbent or the adsorbent dosage requirements can be determined. The regression coefficients of the three isotherm models used, and the parameters required to show the which isotherm is compatible are given in Table 2.

Table 2. Isotherms and Their Calculated Parameters Used in The Pb(II) Adsorption On FS-HAp

Isotherms	Parameters			
Langmuir	R ²	b	q_m	R_L
	0.9588	0.040	39.52	0.33
Freundlich	R ²	K_f	n	
	0.9989	1.91	1.370	
Dubinin Radushkevich	R ²	K	X_m	ϵ
	0.9256	2x10 ⁸	3.66	5.0

The correlation coefficients (R²) for Freundlich and Langmuir models were found to be higher than the correlation coefficients of the D-R isotherm model for FS-HAp. Freundlich model explained the isotherm behavior of adsorbents very well. According to the R² values, the Freundlich model defined the adsorption of Pb(II) on the FS-HAp very well and revealed that the adsorption on the surface occurs in the form of multiple layering. Particularly, the 1/n value (0.730), which is close to 1, proves that the binding regions are homogeneously distributed on the adsorbent surface. In addition, the separation factor (R_L) of Langmuir model was found to be between 0 and 1 (0.33), this indicated a favorable sorption process. The maximum Pb(II) adsorption capacities obtained by unit adsorbent mass were calculated from Langmuir model as 39.5 mg/g. The Langmuir model shows that binding sites of adsorbent have an equal affinity for the adsorbate, and adsorption occurred with the formation of a monolayer. In the D-R isotherm, the ϵ takes a value between 8-16 kJ/mol according to what is expressed in the Polanyi potential,

and if it is below 8 kJ/mol, the adsorption process is expressed physically and if greater than 8 kJ/mol, the adsorption process is expressed chemically. According to this study, it can be said that the adsorption process is physical. The values of the mean sorption energy (ϵ) of 5 kJ showed that there was a chemical bonding and chemisorption (chemical adsorption).

CONCLUSIONS

In this study, an environmentally friendly adsorbent was synthesized from waste fish scales (FS-HAP) to investigate the removal potential of Pb(II) ions from solutions by adsorption method. The results of this study represented the usability of waste fish scales as a valuable, renewable and low-cost adsorbent material in terms of waste minimization. Adsorption experiments were made to show the change of the adsorbent behavior in different aqueous media with different pH and Pb(II) concentrations, and the results obtained showed that the adsorption reactions took place quickly and reached the maximum removal value with 7.5 g/L FS-HAP in the first 60 minutes. In these conditions, FS-HAP exhibited quite high Pb(II) removal ability (97%). Hydroxyapatite synthesized from fish scales has been found to be a reliable adsorbent material for lead removal from wastewater in treatment applications.

REFERENCES

- Banerjee, S., Bagchi, B., Bhandary, S., Kool, A., Hoque, N.A., Thakur, P., & Das, S. (2018). A facile vacuum assisted synthesis of nanoparticle impregnated hydroxyapatite composites having excellent antimicrobial properties and biocompatibility. *Ceramics International*, 44(1), <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.10.051>
- Chen, J., Liu, J., Deng, H., Yao, S., & Wang, Y. (2020). Regulatory synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystals by a microwave-assisted hydrothermal method. *Ceramics International*, 46, 2185–2193. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.203>
- Chen, J.P., & Chang, F.N. (2012). Preparation and characterization of hydroxyapatite/gelatin composite membranes for immuneisolation. *Applied Surface Science*, 262(1), 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.097>
- Ferri, M., Campisi, S., Scavini, M., Evangelisti, C., Carniti, P., & Gervasini, A. (2019). In-depth study of the mechanism of heavy metal trapping on the surface of hydroxyapatite. *Applied Surface Science*, 475, 397–409. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.264>
- Gupta, P., Vermani, K., & Garg, S. (2012). Hydrogels from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug Discovery Today*, 7(10), 569-579. [https://doi.org/10.1016/S1359-6446\(02\)02255-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6446(02)02255-9)
- Harja, M., & Ciobanu, G. (2018). Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. *Science of the Total Environment*, 628-629, 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.027>
- Haşimi, D.Ü. (2006). Metallerin aljinat bilyelerine adsorplanma mekanizmasının ve kinetiğinin incelenmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Ibrahim, M., Labaki, M., Giraudon, J.M., & Lamonier, J.F. (2020). Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 383, 121139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121139>
- Kamieniak, J., Kelly, P.J., Banks, C.E., & Doyle, A.M. (2018). Mechanical, pH and thermal stability of mesoporous hydroxyapatite. *J Inorg Organomet Polym*, 28, 84–91. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0652-3>
- Kongsri, S., Ayuttaya, P.L.N, Yookhum, S., Techawongstein, S., & Chanthai, S. (2013). Characterization of hydroxyapatite nanoparticles from fish scale waste and its adsorption of carotenoids. *Asian Journal of Chemistry*, 25(10), 5847-5850. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.OH108>
- Nyoo, J., Handoyo, N., Kristiani, V., & Adi, S. (2014). Pomacea sp shell to hydroxyapatite using the ultrasound-microwave method (U-M). *Ceramics International*, 40, 11453–11456. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.162>

Pai, S., Kini, S.M., Selvaraj, R., & Pugazhendhi, A. (2020). A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101574. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101574>

Phatai, P. (2019). Structural characterization and antibacterial activity of hydroxyapatite synthesized via sol-gel method using glutinous rice as a template. *J. Solgel Sci. Technol.*, 89, 764–775. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4910-9>

Pon-On, W., Suntornsaratoon, P., Charoenphandhu, N., Thongbunchoo, J., Krishnamra, N., & Tang, I.M. (2016). Hydroxyapatite from fish scale for potential use as bone scaffold or regenerative material. *Materials Science and Engineering C*, 62, 183-189. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.051>

Thanh, D.N., Novak, P., Vejpravova, J., Vu, H.N., Lederer, J., & Munshi, T. (2018). Removal of copper and nickel from water using nanocomposite of magnetic hydroxyapatite nanorods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 451-460. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.064>

Trakoolwannachai, V., Kheolamai, P., & Ummartyotin, S. (2019). Characterization of hydroxyapatite from eggshell waste and polycaprolactone (pcl) composite for scaffold material. *Composites Part B*, 173, 106974. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106974>

Utara, S., & Klinkaewnarong, J. (2015). Sonochemical synthesis of nano-hydroxyapatite using natural rubber latex as a templating agent. *Ceramics International*, 41(10), 14860-14867. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.018>



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 17.03.2021
Kabul Tarihi : 26.08.2021

Received Date : 17.03.2021
Accepted Date : 26.08.2021

GÜMÜŞDAMLA (AYDINTEPE-BAYBURT) SKARN CEVHERLEŞMESİNİN MİNERAL KİMYASI ÖZELLİKLERİ

MINERAL CHEMISTRY CHARACTERISTICS OF GÜMÜŞDAMLA (AYDINTEPE-BAYBURT) SKARN MINERALIZATION

Enver AKARYALI^{1*} (ORCID: 0000-0003-1495-9186)
Ali Hakim KURT² (ORCID: 0000-0003-2978-2993)

¹ Gümüşhane Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Enver AKARYALI, eakaryali@gmail.com

ÖZET

İnceleme alanı, Bayburt ilinin kuzeyinde yer alan Aydıntepe İlçesi Gümüşdamla Köyü yakın çevresini kapsamaktadır. Çalışma alanında Kabaköy formasyonunun tortul birimleri ve Kaçkar Granitoidine ait kayaçlar yüzeyleme vermektedir. Detaylı inceleme yapılan cevherleşme alanı ve yakın çevresi Eosen yaşlı Kaçkar Granitoidi ile Kabaköy formasyonu kontakta bulunmaktadır. Cevherleşmenin parajenezini ağırlıklı olarak manyetit ve hematit az oranda ise pirit ve kalkopirit oluşturmaktadır. Arazide yapılan gözlemler sonucunda hematitleşme, limonitleşme, epidotlaşma ve killeşme türü alterasyonlar tespit edilmiştir. Cevherli örneklerden yapılan mineral kimyası analiz sonuçlarına göre piroksenlerin diyopsit, plajiyoklasların andezin ve anortit, granatların grossular ve andradit bileşiminde olduğu belirlenmiştir. Piroksen ve granatların mineral kimyası değerlerine göre çalışma alanında bulunan skarn cevherleşmesinin Fe-Skarn tipinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bayburt, epidot, granat, mineral kimyası, skarn

ABSTRACT

The study area is located in the vicinity of Gümüşdamla Village of Aydıntepe District in the north of Bayburt province. In this study, The sedimentary units of Kabaköy Formation and rocks belonging to Kaçkar Granitoid outcrops in the study area. Detailed investigation of the mineralized area and its immediate surroundings are in the contact of Eocene aged Kaçkar Granitoid with Kabaköy Formation. The paragenesis of the mineralization is composed of intensively magnetite and hematite and to a lesser amount pyrite and chalcopyrite are also found. As a result of field observations, hematitization, limonitization, epidotization and argilitization were determined as the alteration types. According to the results of mineral chemical analysis, it was determined that pyroxene is diopside, plagioclase is andezine and anorthite, granat is grossular and andradite in composition. Considering the mineral chemical values of pyroxene and granat it is concluded that skarn mineralization found in the study area is Fe-Skarn type.

Keywords: Bayburt, epidote, granat, mineral chemistry, skarn

GİRİŞ

Balkanlar'dan Himalayalar'a kadar uzanan yaklaşık 6000 km uzunluğundaki metalojeni kuşağı içinde yer alan Pontidler, Türkiye'nin önemli bir maden yataklarını içerisinde barındırmaktadır. Yaklaşık 700 km uzunluğundaki Doğu Pontid metalojenik provensi (bölge) içinde farklı tiplerde çok sayıda bakır, kurşun, çinko, molibden, demir ve mangan zehir ve yatakları yer almaktadır. Doğu Karadeniz Bölgesi, özellikle de Gümüşhane kurşun, çinko, bakır ve bunların yanı sıra altın ve gümüş gibi değerli metaller açısından yüksek bir potansiyele sahiptir. Bölgenin jeodinamik evrimi ve cevherleşmelerini meydana getiren magmatizma maden yataklarının yaygın olmasında en önemli rolü oynamaktadır. Başta masif sülfid, porfiri bakır, skarn ve epitermal damar tipi Cu, Pb, Zn, Au ve Ag olmak üzere bölgede konu ile ilgili çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir (Akaryalı & Akbulut 2016; Akaryalı, 2016; Eyüboğlu vd., 2014; Akaryalı & Tüysüz 2013; Akaryalı, 2010; Lermi 2003; Çiftçi, 2000; Tüysüz, 2000; Akçay, vd. 1998). Bu çalışmanın da içerisinde bulunduğu Gümüşhane-Bayburt yöresi ve çevresi, geçmişte olduğu gibi günümüzde de madencilik açısından önemli bir konuma sahiptir. Bölge işletilen, işletilmeyi ve/veya keşfedilmeyi bekleyen pek çok önemli maden yatağını barındırmaktadır. Doğu Pontid Tektonik Birliği'nin hâkim kırık sistemi içerisinde ve dokanaklarında sisteme paralellik sunarak KB-GD ve D-B doğrultulu fay ve kırık sistemlerinde jeotektonik konumu ile uyumlu cevherleşmeler gelişmiştir. Bu çalışma kapsamında incelenen skarn cevherleşmesi de aynı kırık sistemine bağlı olarak alanda yüzeyleyen birimlerin dokanaklarında, Au ve Ag gibi kıymetli metaller içeren Pb, Zn ve Cu cevherleşmeleri ile birlikte ortaya çıkmıştır. Çınar vd. (1982) Gümüşhane ve çevresinde yaptıkları genel jeolojisi ve maden araştırma çalışmalarında Kopuz Köyü cevher zehirundaki cevherleşmelerin granitoid ile kristalize kireçtaşları arasındaki skarn zonunda geliştiğini belirtmişlerdir. MTA (1985) Gümüşhane ve civarında yapmış oldukları çalışmalar kapsamında, tüm maden yataklarını jeolojik, stratigrafik açıdan incelemişlerdir. Özdoğan (1992), Karadağ ve civarının jeolojisi ve maden zehirlerinin genetik incelemesi sonucu Karadağ ve civarındaki cevherlerin skarn, porfiri tip ve damar tip yataklar olduğunu, skarn yataklarının Malm-Alt Kretase yaşlı Berdiga kireçtaşlarını ve bunları kesen Geç Kretase yaşlı kuvars porfir ve mikrogranitlerin dokanağında oluştuğunu ortaya koymuştur. Skarn cevherleşmeleri üzerine yapılan Saraç (2003), Saraç & Van (2005) ve Sipahi (1996 & 2011) tarafından kısmen kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Saraç (2003) Ordu'dan Artvin'e kadar olan sahada 5 tane demirli skarn yataklarının karşılaştırmalı mineralojik ve jeokimyasal özelliklerini incelemiştir. Saraç & Van (2005) Çambaşı (Ordu) ve Dereli (Giresun) yörelerindeki skarn yataklarının ayrıntılı jeolojisi, mineralojisi ve alterasyonunu inceleyerek birbirleriyle kıyaslamalarını yapmışlardır. Araştırmacılar söz konusu iki cevherleşme sahasında granat-piroksen ve epidot skarn olmak üzere iki zon tespit etmişlerdir. Skarn zonlarının mineralojisi ve mineral kimyaları incelemelerine göre Çambaşı (Ordu) yöresine ait granatların grossular-andradit, Dereli (Giresun) sahasında ise granatların andradit ve andradit-grossular bileşimine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Gümüşhane ili Arnastal mevkiinde skarn cevherleşmesine yönelik mineral kimyası verilerine göre, cevherleşmenin mineral parajenezinin piroksen, granat ve epidot minerallerinden oluştuğunu ve cevherleşmenin Fe-Skarn tipinde olduğunu ortaya koymuştur (Sipahi, 1996 & 2011). Gümüşdamla skarn yatağının oluşmasında ısı kaynağı olarak etkili olan granitoidik ve volkanik kayaçlarla ilgili çalışmaları (Kaygusuz & Selvi, 2020; Kurt, 2018; Kaygusuz & Öztürk, 2015) tarafından gerçekleştirilmiştir. Kaygusuz ve Selvi (2020) Gümüşdamla-Erikdibi (Bayburt) volkanitlerinin mineralojik, petrografik ve mineral kimyasal özellikleri ve termobarometrik özelliklerine göre magmaların sıg ve orta kabuk seviyelerinde susuz ve sulu kristalleşmeler geçirdiğini, Kaygusuz & Öztürk (2015) ise Kılıçkaya ve Kozluk sokulumlarının tüm kaya jeokimyasal ve Sr-Nd-Pb-O izotopik verilerinin yanı sıra U-Pb zirkon yaşları ile elde ettikleri verilerle, Doğu Pontidler'deki erken Senozoyik magmatik aktivitesinin Torit-Anatolit platformu ve Avrasya Plakası arasındaki çarpışma sonrası kabuk kalınlaşması ve delaminasyonla ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Sipahi vd. (2017), Eğrikar (Torul-Gümüşhane) Fe-Cu skarn yatağının mineral parajenezinde birincil cevher minerallerinin manyetit, pirit, hematit, kalkopirit, altın ve nabit bakırdan oluştuğunu, ikincil cevher minerallerinin ise götit, limonit, dijenit, malahit, azurit, bornit ve lepidokrozitten oluştuğunu belirlemişlerdir. Sipahi vd. (2020), Eğrikar Fe-Cu skarn yatağına ait manyetit mineralinin oksijen izotopik özelliklerinden yararlanılarak Doğu Pontidler'de gelişen skarn cevherleşmeleri ve demir oluşumunu / oluşumlarını kontrol eden olası faktörleri tespit etmişlerdir. Çalışma konusunu oluşturan Gümüşdamla (Aydıntepe-Bayburt) skarn cevherleşmesi, Eosen yaşlı Kabaköy formasyonu ve Kaçkar Granitoidi ile ilişkilidir. Bu çalışmada, Doğu Pontidler'in, Güney Zonunda Gümüşdamla Köyü'nde bulunan skarn cevherleşmesinin; jeolojisi, petrografisi, jeokimyası ve mineral kimyası özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

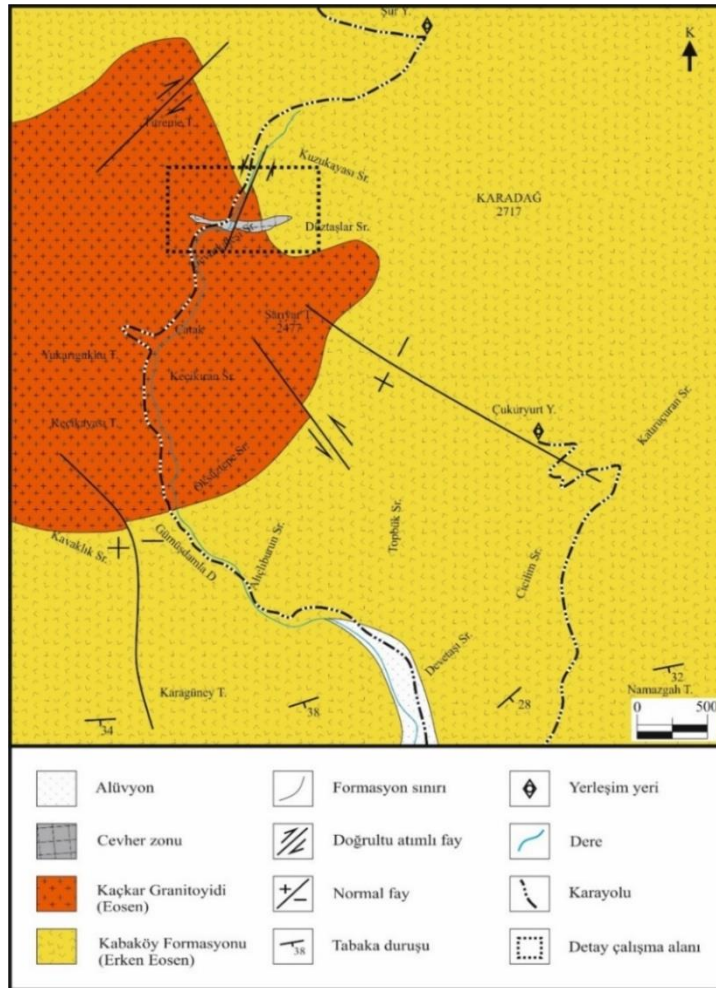
MATERYAL VE METOD

Bu çalışma kapsamında inceleme sahasında yüzeyleyen birimler, stratigrafik adlama kuralları dikkate alınarak ayırtlanmış, seçilen volkanik kayaç ve cevher örneklerinden jeokimyasal analizler yapılmıştır. Arazi çalışmalarının ilk etabı, Gümüşdamla cevherleşmesinin de içinde bulunduğu yaklaşık 30 km²'lik bir alan içinde yaygın olan

birimlerin tanımlanması, stratigrafik özelliklerinin ortaya konması ve yapısal özelliklerinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmaları kapsamaktadır. Gümüşdamla cevherleşmesine ait cevher mineral dizilimini, gang minerallerini ve minerallerin kimyasını ortaya koymak, cevherleşmede mineral zonlanmasını belirlemek için faz farklılıklarını da dikkate alarak örnek derlenmiştir. Ayrıca Gümüşdamla sahasında Gümüşdamla Yayla mevkiinde gözlenen cevherleşmenin bulunduğu alanın 1/2000 ölçekli detay alterasyon haritası oluşturulmuştur. Gümüşdamla cevherleşme sahasından derlenen cevher ve yan kayaç örneklerinden, cevher mineral parajenezini ve dizilimini ortaya çıkarmak için parlak kesitler hazırlanmıştır. Araziden toplanan örnekler, amaca yönelik olarak 2*2*2 cm boyutunda kesilmiştir. Kesilen bu parçalar öncelikle çeşitli boyutlarda aşındırıcılar kullanarak kaba parlatma işlemine tabi tutulmuş ve son olarak 0.1 mikron boyutunda alüminyum oksit tozuyla uygun yüzeyleri amaca uygun olarak parlatılmıştır. Cevher ve yan kayaç örneklerinden hazırlanan parlak kesitler ise üstten aydınlatmalı cevher mikroskobu ile incelenerek cevherleşmenin mineral parajenezi belirlenmiştir. Hazırlanan ince kesitler ise polarizan mikroskopta incelenerek kayaçların petrografik özellikleri ve alterasyon mineralleri tayin edilmiştir. Gümüşdamla cevherleşme sahasından alınan 4 adet cevherli örnekte gözlenen cevher minerallerinin mikroprob analizleri New Mexico Bureau of Geology & Mineral Resources New Mexico Institute of Mining & Technology KANADA'da elektron mikroprob laboratuvarında CAMECA SX-100 model cihaz ile 20 kV ve 30 nA koşulları altında yapılmıştır.

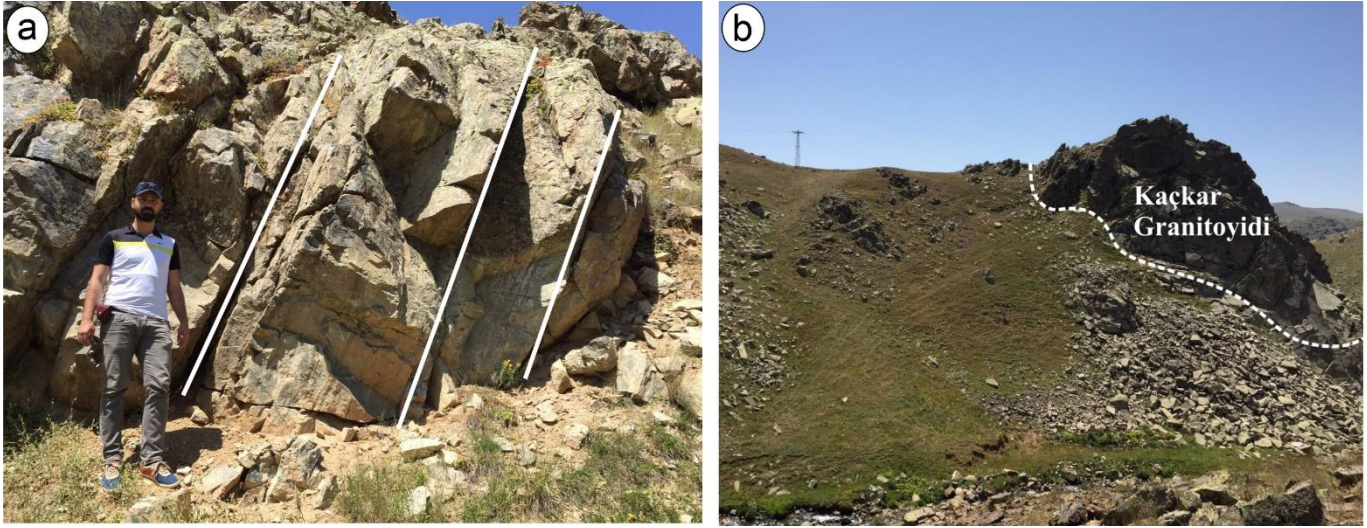
BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma konusunu oluşturan cevherleşme, Kabaköy formasyonu ile Kaçkar Granitoyidi dokanağında geliştiğinden, bu bölümde cevherleşmeye ev sahipliği yapan birimler detaylı olarak ele alınmıştır. Güven (1993) tarafından adlandırılan Kabaköy formasyonu; andezit-bazalt lav ve piroklastları, andezitik-bazaltik aglomera tüf ve tüfit ardalanmasından oluşmaktadır. İnceleme alanının kuzey, kuzeybatı kesimlerinde yüzeylenen granitik kayaçlar daha önce yapılan çalışmalarda "Kaçkar Granitoyidi" (Güven, 1993) olarak adlandırılmıştır. Kaçkar Granitoyidi inceleme alanının kuzeybatısında Eosen yaşlı Kabaköy formasyonunu keserek yerleşmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışma Alanını Kapsayan Bölgenin 1/25000 Ölçekli Genel Jeoloji Haritası.

Kabaköy formasyonu ağırlıklı olarak çalışma alanının güneyinde yayılım göstermekle beraber granitik kayaç ile olan dokanak çalışma alanının kuzeybatı kesimindedir. Cevherleşmenin bulunduğu alanda daha çok andezitik kayaçlar egemen olup birimde yer alan kumtaşı, kumlu kireçtaşı, aglomera ve tüf aralanmaları granitik kayaç dokanağından daha uzak kesimlerde yüzeylemektedir. Cevherleşme sahasında granitik kayaç dokanağında gözlenen kırıklı ve çatlaklı andezitik kayaçlar (Şekil 2a) koyu gri ve gri renklerde, ayrışmanın yoğun olduğu bölgelerde ise sarımsı renklerde gözlenir. Granitik kayaç ile olan dokanağında, düşük sıcaklıklı kontakt metamorfizmanın etkisinin yanı sıra yüzey sularının da katkısıyla sahada meydana gelen hidrotermal alterasyonlardan kaynaklı oluşan alterasyon ürünleri olarak silisleşme, epidotlaşma, hematitleşme ve killeşme görülmektedir. Alterasyonun daha yoğun olduğu bölgelerde saçınımlı pirit minerallerini de görmek mümkündür. Ayrıca Gavurkalesi Sırtı'nda ve çevresinde andezitik kayaçların kırık ve çatlaklarında manyetit oluşumları gözlenmektedir. Granitik kayaçlar; renk, alterasyon gibi özellikleriyle diğer birimlerden kolayca ayırt edilmektedir. Taze yüzeyleri oldukça sert ve sağlam olup, üst kısmı oldukça ayrışmış ve toprak örtüsüyle kaplanmıştır (Şekil 2b). Çatlak yüzeyleri boyunca kloritleşme, kalsitleşme, silisleşme, killeşme, hematitleşme ve epidotlaşma izlenmektedir. Genellikle gri, koyu gri tonlarda görülen monzogranit bileşimli kayaçlarda makroskobik olarak kuvars, biyotit ve amfibol mineralleri kolaylıkla ayırt edilmektedir. Kaçkar Granitoyidi'nden alınan örneklerin ince kesitleri üzerinde modal analiz yapılmış (Kurt, 2018) ve sonuçlar QAP diyagramına (Streckeisen, 1976) aktarılmıştır. Buna göre granitik kayaçların, kuvars-granitoyid ve monzogranit bileşimli olduğu belirlenmiştir.

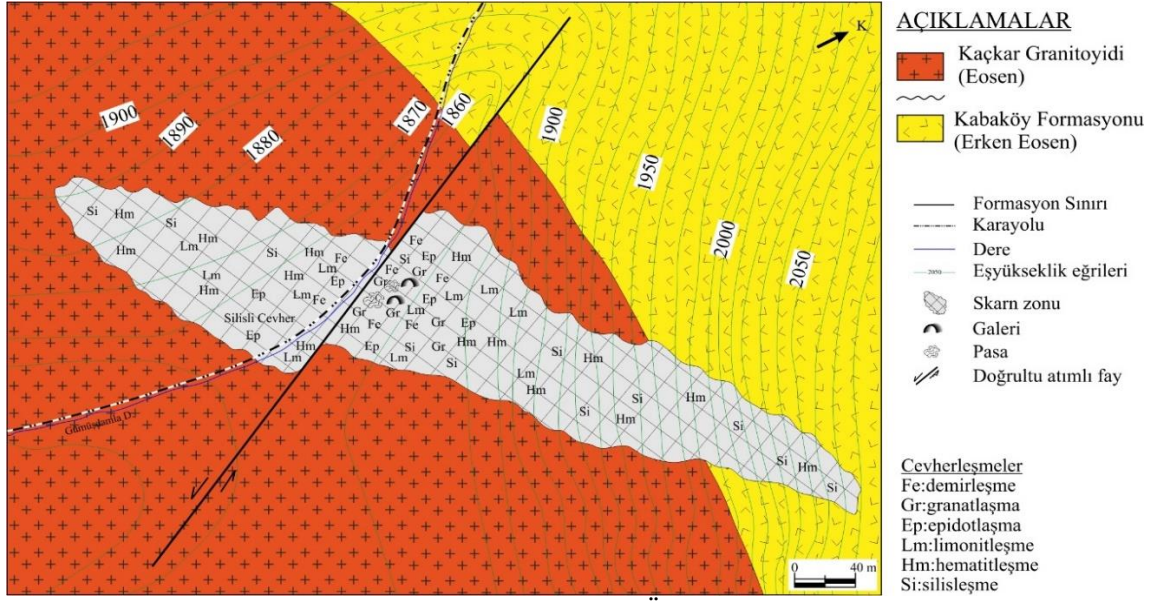


Şekil 2. Cevherleşme Sahasında (a) Kırıklı Yapıdaki Andezitlerin, (b) Granitik Kayaçların Görünümü

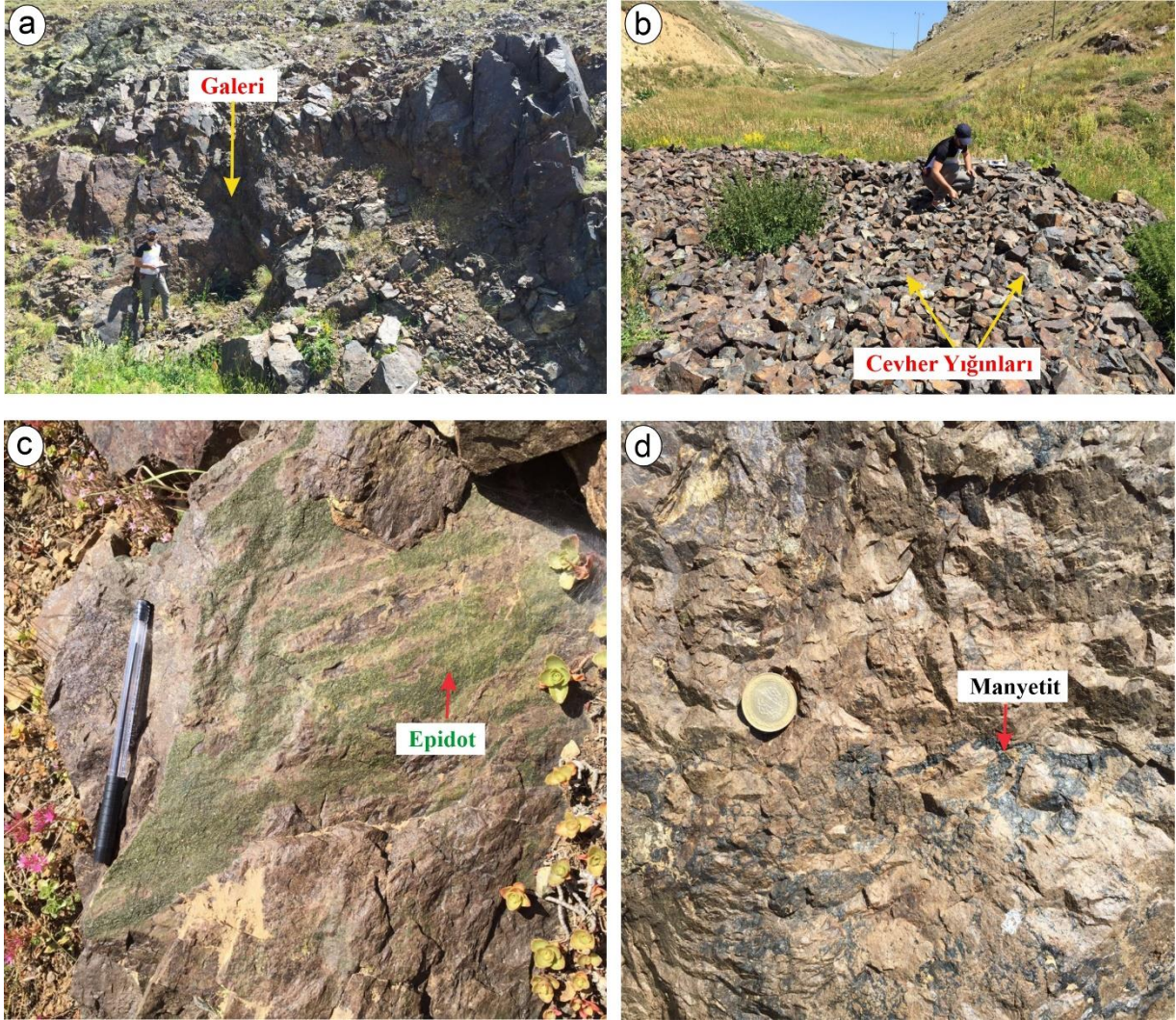
Gümüşdamla Skarn Cevherleşmesi

Skarn yatakları magmatik kayaçların karbonatlı kayaçlar içerisine sokulum yapması sonucunda magmatik kayaktan karbonatlı birime başta Si olmak üzere daha az oranda Al, Mg ve Fe ilave edilmesiyle, karbonatlı minerallerin başlıca Ca silikatlı ve Mg silikatlı minerallere dönüşmesi ile oluşur. Çalışılan sahada skarn yatağı granitik kayaçlar ile andezitik kayaçların dokanağında gelişmiş olup granitik kayaçların karbonatlı kayaçlar ile dokanağı çalışma sahası dışında gözlenmektedir. Özellikle skarn cevherleşmenin gözlemlendiği alanda demirleşme, hematitleşme, limonitleşme granatlaşma, epidotlaşma, silisleşme ve killeşme gibi alterasyonlar bulunmaktadır (Şekil 3).

Skarn cevherleşmesi granitoyidik kayaç içerisinde yer alan K70D doğrultulu kırık hattı ile ilişkilidir. Skarn cevherleşmesinin kalınlığı yaklaşık 40 m, uzunluğu ise 250 m'dir. Söz konusu iki birimin dokanaklarında manyetit, hematit, epidot ve granatla birlikte manyetitelere pirit ve kalkopirit eşlik etmektedir. Çalışma sahasında yapılan detay incelemeler sonucunda, alanda eski işletilmiş galerilerin önünde cevher yığınları ve pasaların bulunduğu, (Şekil 4a ve b), epidot ve manyetit oluşumları tespit edilmiştir (Şekil 4c ve d). Hidrotermal alterasyonun en belirgin ayrışma ürünü olarak hematitleşmeler cevherleşme ve yakın çevresinde gözlemlenmiştir. Terkedilmiş eski galeri girişlerinde ve çevresinde, gözlenen asidik özellikli suların oluşumunda, yüzeysel suların etkisiyle demir içeren manyetit ve hematit minerallerinin ayrışmaları etkili olmuştur.



Şekil 3. Gümüşdamla Yayla Cevherleşme Sahasının 1/2.000 Ölçekli Detay Maden Jeoloji-Alterasyon Haritası.

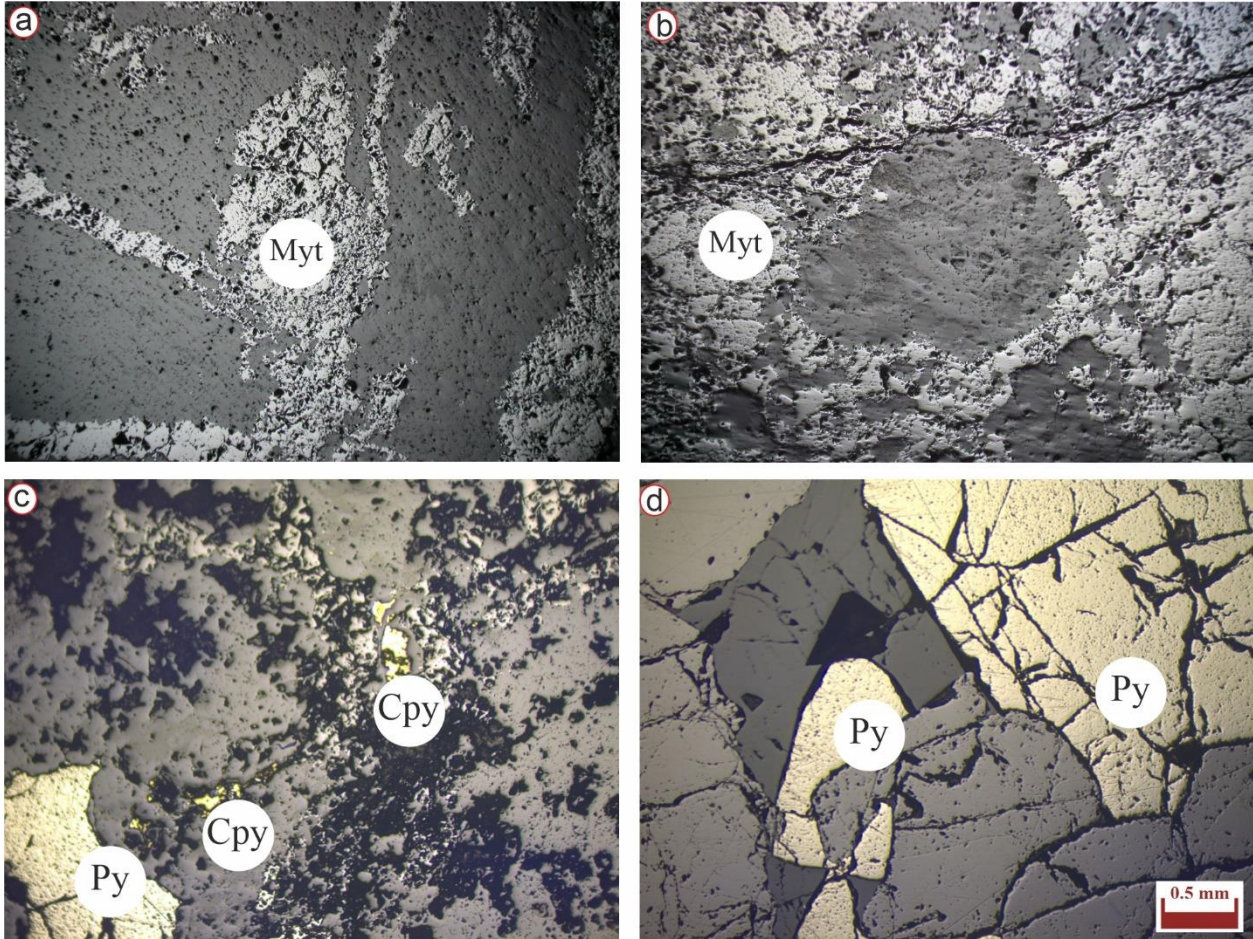


Şekil 4. Gümüşdamla Cevherleşme Sahasında Gözlenen; (a) İşletilmiş Galerie Girişi, (b) Cevher Yığınları, (c) Skarn Zonunda Epidotlaşmalar, (d) Manyetit Damarcıkları.

Gümüşdamla cevherleşme sahasından alınan cevherli örneklerin cevher mikroskobisi incelemeleri sonucunda yoğun olarak manyetit az oranda da pirit ve kalkopirit tespit edilmiştir. Manyetit, en yaygın gözlemlenen cevher minerali olup, beyazımsı gri rengi karakteristiktir. Parlak kesitlerde yaklaşık %70 oranında, 0.04 mm'den 1 mm'ye değişen boyutlarda yarı özşekilli-öz şekilsiz iri kristallerin yanı sıra gang içerisinde ince kristaller halinde bulunmakta ve kırıklı yapı göstermektedir (Şekil 5a ve b). Birinci evrede oluşan manyetitin hematite dönüştüğü, ikinci evrede oluşan manyetitin ise gang tarafından ornatıldığı tespit edilmiştir. İkinci fazda oluşan manyetit mineralleri ise daha çok öz şekilsiz ve kırıklı olarak gözlenmektedir.

Manyetitten sonra en yaygın mineral pirit olup açık sarı renklere öz şekilsiz ve kısmen de öz şekilli olarak 0.25 mm'ye varan boyutlarda gözlenir. İki farklı evrede pirit oluşumu gerçekleşmiştir. Hem kalkopiritler tarafından ornatılan hem de kalkopiritler içerisinde kapanım halinde gözlenen piritlerin (Şekil 5c ve d) yanı sıra tektonik faaliyetlere bağlı olarak kataklastik doku gösteren piritler de gözlenmektedir.

Kalkopirit ise açık sarı renklere çoğunlukla öz şekilsiz olarak, 0.02 mm'den 0.5 mm arasında değişen boyutlarda, manyetiti içinde kapanımlar halinde iki farklı evrede gözlenir. Piritleri ornatmış kalkopiritler bazen de gang içinde parçalanmış küçük taneler şeklinde saçınımlar halinde bulunmaktadır (Şekil 5c). Cevherleşme sahasında ise gang minerali olarak öz şekilli ve yarı öz şekilli kuvars ile öz şekilsiz olarak kalsitler tespit edilmiştir (Şekil 5c ve d).



Şekil 5. Gümüşdamla Cevherleşmesine Ait (a-b) Manyetitlerin, (c-d) Pirit Ve Kalkopiritin Parlak Kesit Görüntüleri Görünümü (Myt: Manyetit, Py: Pirit; Cpy: Kalkopirit)

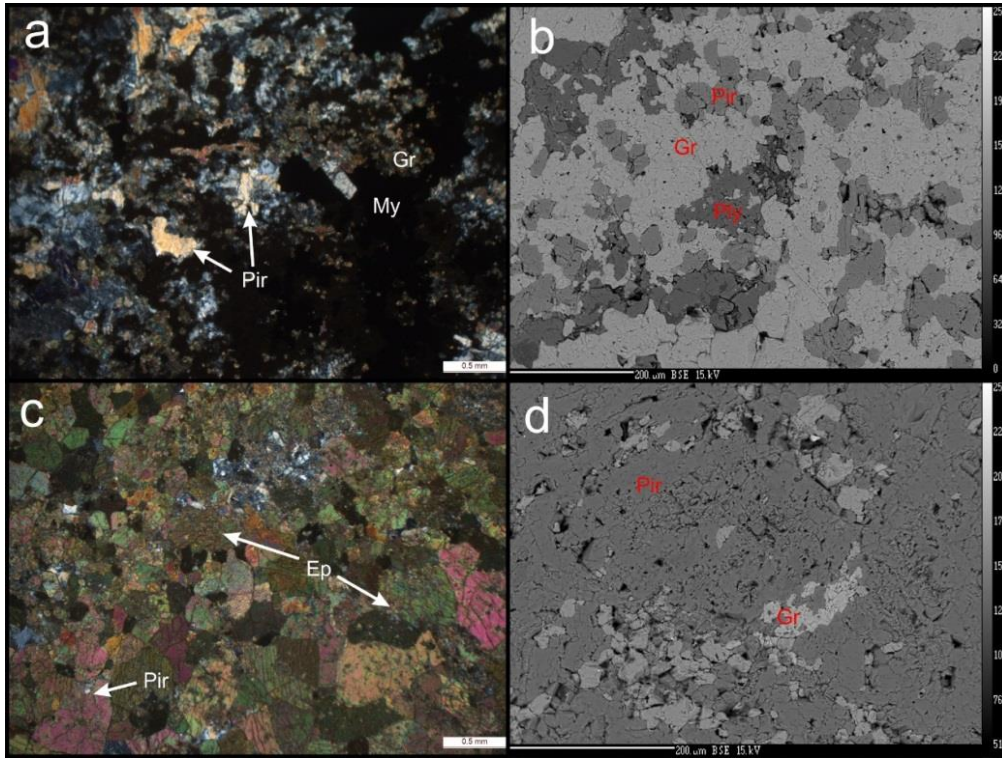
Mineral kimyası

Gümüşdamla skarn cevherleşmesindeki minerallerin türlerini ve cevher minerallerinin kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla piroksen, plajiyoklas, epidot ve granat gibi silikat mineralleri ile manyetitlerin mineral kimyası çalışmaları alt başlıklar halinde aşağıda ele alınmıştır. Çalışma sahasında volkanik kayaların dış kısmında endoskarn ve iç kısmına doğru ekzoskarn zonlarının geliştiği tespit edilmiştir. Ekzoskarn zonu 2 alt faza ayrılabilir. Endoskarn zonunda piroksen, granat, epidot, kuvars ve kalsit tespit edilmiştir. Ekzoskarn

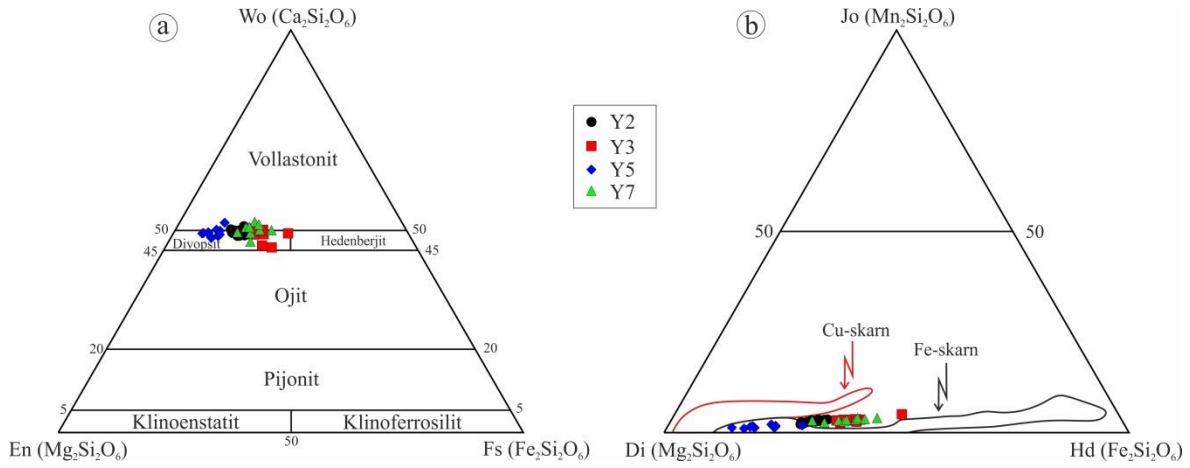
zonunda ise iki faz belirlenmiş olup, birinci fazda granat, manyetit ve epidot; ikinci fazda ise pirit ve kalkopirit gözlenmiştir. Kuvars ve kalsit ise ekzoskarn zonuunun her iki fazında da tespit edilmiştir. Hematit ise oksidasyon ürünü olarak belirlenmiştir. Piroksen ve granat gibi susuz ve yüksek sıcaklık minerallerinin prograd evrede olduğu, Epidotun, piroksenlerin bir kısmının yerini almış olmasının ekzoskarn zonuna geçişe işaret ettiği ve epidotların retrograd evrede geliştiği belirlenmiştir. Andezitlerde gözlenen epidot damarlarını Murakami (2005) retrograd evrede minerallerin bazen damarlar şeklinde de geliştiği ile açıklamıştır.

Piroksen

Gümüşdamla skarn cevherleşmesinden alınan örneklerin mikroskobik incelemelerinde piroksenlere manyetit, granat ve epidotun eşlik ettiği tespit edilmiştir (Şekil 6). Piroksenlerin kimyasal analiz sonuçlarına göre (Ek Tablo 1) SiO₂, CaO ve Na₂O değerleri sırasıyla; % 44.14 – 59.60, % 22.76 – 27.7 ve % 0.02 – 0.33 arasında, MnO değerleri ise % 0.34 – 1.43 arasında değişmektedir. İnce kesitte yer yer hafif yeşilimsi görülen minerallerde TiO₂ içeriği % 0.01-0.22 arasında değişmekte olup, düşük Al₂O₃ (% 0.30-3.47) içeriklerine sahiptir. Bununla birlikte, MgO ve FeO_T değerleri ise sırasıyla % 14.63-15.16 ve % 8.11-8.64 aralığındadır. İncelenen örneklerde, Morimoto vd. (1988)'nin sınıflamasına göre piroksenlerin türleri diyopsit olarak belirlenmiştir (Şekil 7a). Bu mineraller genel olarak Wo₄₇₋₅₃ En₂₅₋₄₃ Fs₆₋₂₄ bileşimindedir ve Mg/(Mg⁺Fe²⁺) oranları 0.51-0.88 (n=45) arasında değişmektedir. Nakano vd. (1994) tarafından yapılan çalışmalarda skarn yataklarında Al₂O₃ bileşiminin genellikle %1'in altında olduğu ifade edilse de inceleme alanındaki piroksenlerin Al₂O₃ konsantrasyonları % 3.47'ye varan değerlere ulaşmaktadır. Johansenit-Diyopsit-Hedenberjit üçgen diyagramında göre ise örneklerin Fe-skarn bölgelerinde yoğunlaştığı (Jo₁₋₅Di₄₇₋₈₅Hd₁₄₋₄₉) tespit edilmiştir (Şekil 7b).



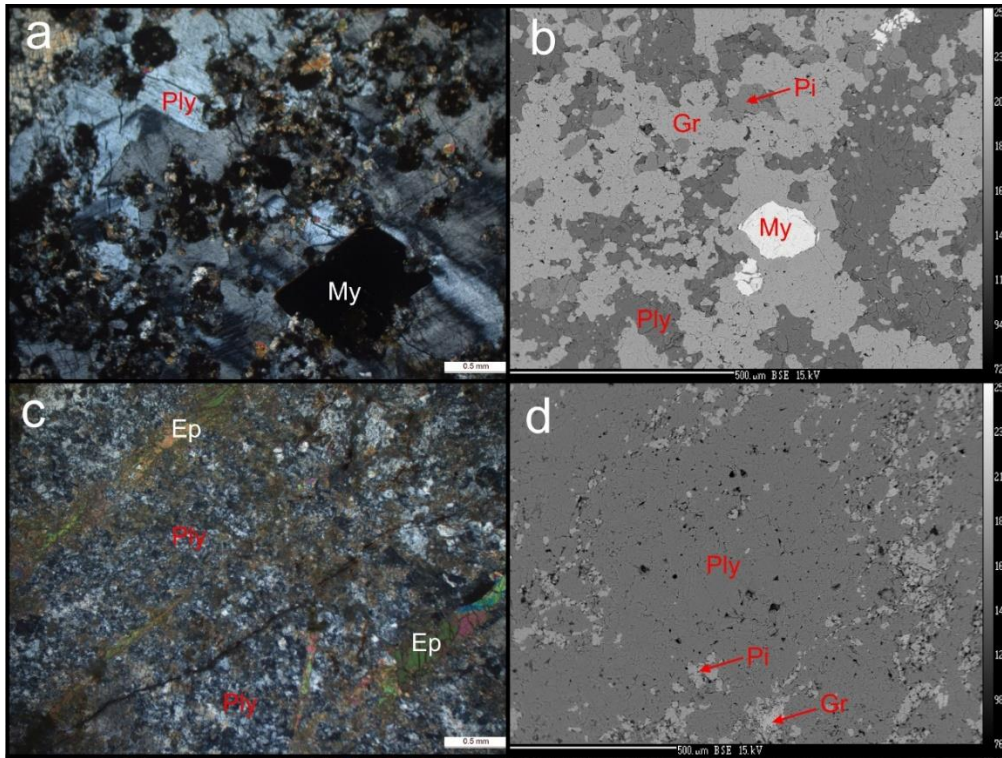
Şekil 6. Gümüşdamla Skarn Yatağında Piroksenlerin Mikroskobik (a ve c) ve BSE (b ve d) Görünümleri (Pir: Piroksen, Ply: Plajiyoklas, Ep: Epidot, Gr: Granat My: Manyetit)



Şekil 7. Gümüşdamla Skarn Yatağındaki Piroksenlerin a) Wo-En-Fs ve b) Johansenit Diyopsit-Hedenberjit Üçgen Diyagramlarındaki Konumu. Cu Ve Fe-Skarn Yatağındaki Piroksen Değerleri Einaudi & Burt (1982)'den alınmıştır.

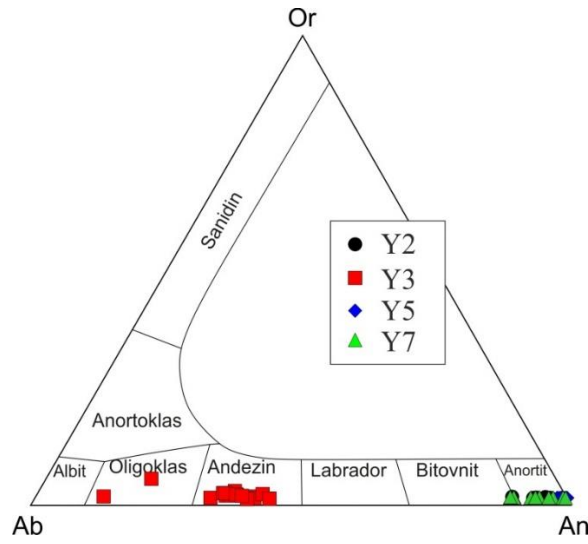
Plajiyoklas

Plajiyoklas Gümüşdamla skarn cevherleşmesinde incelenen örneklerde bir diğer ana mineral türünü oluşturmaktadır. Plajiyoklaslar granat, epidot, piroksen ve manyetitle birlikte bulunmaktadır (Şekil 8).



Şekil 8. Gümüşdamla Cevherleşmesinde Plajiyoklasların Mikroskopik (a, ve c) ve BSE (b ve d) Görünümleri (Ply: Plajiyoklas, Pi: Piroksen, Ep: Epidot, Gr: Granat My: Manyetit)

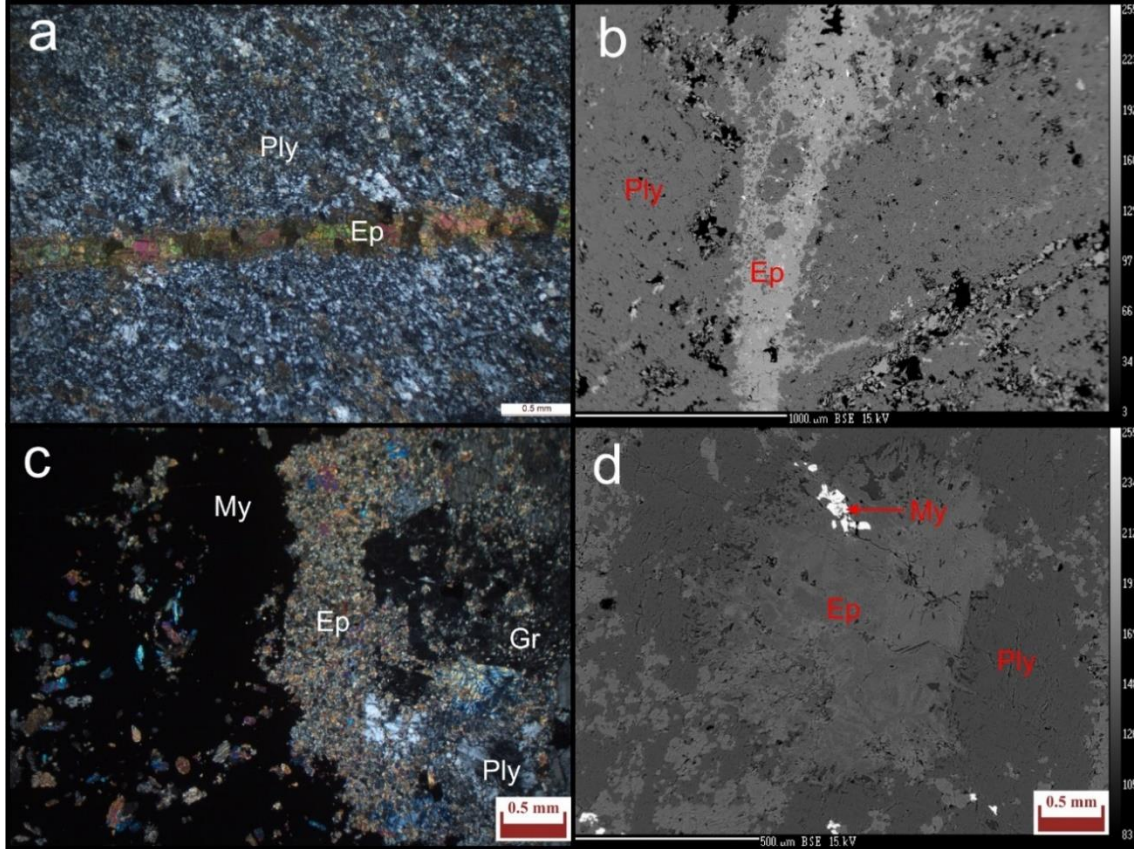
Örneklerden elde edilen kimyasal analiz sonuçları ve yapılan hesaplamalar Ek Tablo 2'de verilmiştir. SiO₂ değerleri %36.89 - 99.86, CaO ve Na₂O içerikleri ise sırasıyla % 0.07 - 21.08 ve % 0.05 - 11.38 arasında değişmektedir. Plajiyoklasların bileşimi An₁₃₋₉₉Ab₀₋₈₆Or₀₋₁₂ aralığında değişmekte olup, sınıflama diyagramında (Einaudi & Burt, 1982) türlerinin andezin ve anortit (iki örnek oligoklas) olduğu belirlenmiştir (Şekil 9). Anortit olarak belirlenen plajiyoklasların, hidrotermal alterasyon etkisi ile An içeriklerinin yükselmiş olabileceği düşünülmektedir. Örnek dağılımları bakımından ise Y3 örneğinin genellikle andezin (An₃₅), diğer örneklerin (Y2, Y5 ve Y7) ise anortit (An₉₆) bileşiminde olduğu saptanmıştır.



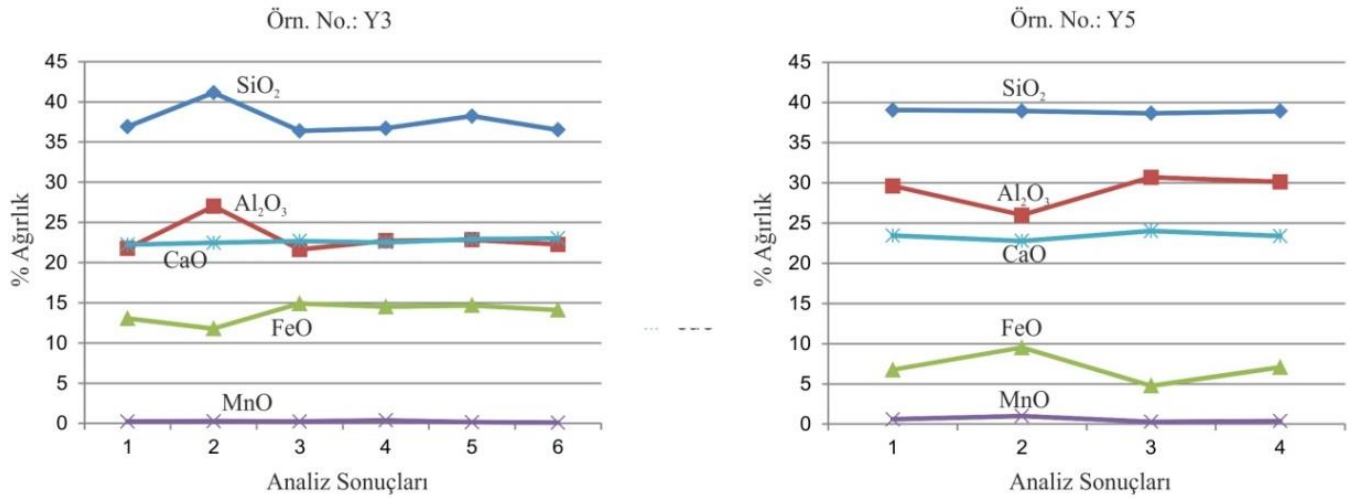
Şekil 9. Gümüşdamla Cevherleşmesinde Plajiyoklasların Albit-Anortit-Ortoklas Üçgen Diyagramında Sınıflandırılması.

Epidot

Gümüşdamla skarn yatağında epidotlar cevhere yakın yerlerde yaygın olarak andezitlerin kırık ve çatlaklarında damarlar halinde, granat ve hematitlerle birlikte daha çok piroksenlerin yerini almış olarak gözlenmektedir (Şekil 10). İncelenen örneklerin kimyasal SiO₂ içerikleri % 32.54 – 50.63 ve Al₂O₃ içerikleri ise % 19.69 – 34.58 arasında değişmektedir (Ek Tablo 3). FeO değerleri % 1.34 – 15.64 arasında değişirken, MnO değerlerindeki değişim % 0.02 – 0.37 gibi dar bir aralıkta dağılım göstermektedir. Epidotların kimyasal içerikleri, merkezden kenara doğru bir istikamette yapılan ölçüm sonuçlarına bağlı olarak incelendiğinde FeO ile Al₂O₃ bileşimleri arasında bileşimsel farklılık (zonlanma vb.) pek gözlenmemiştir (Şekil 11).



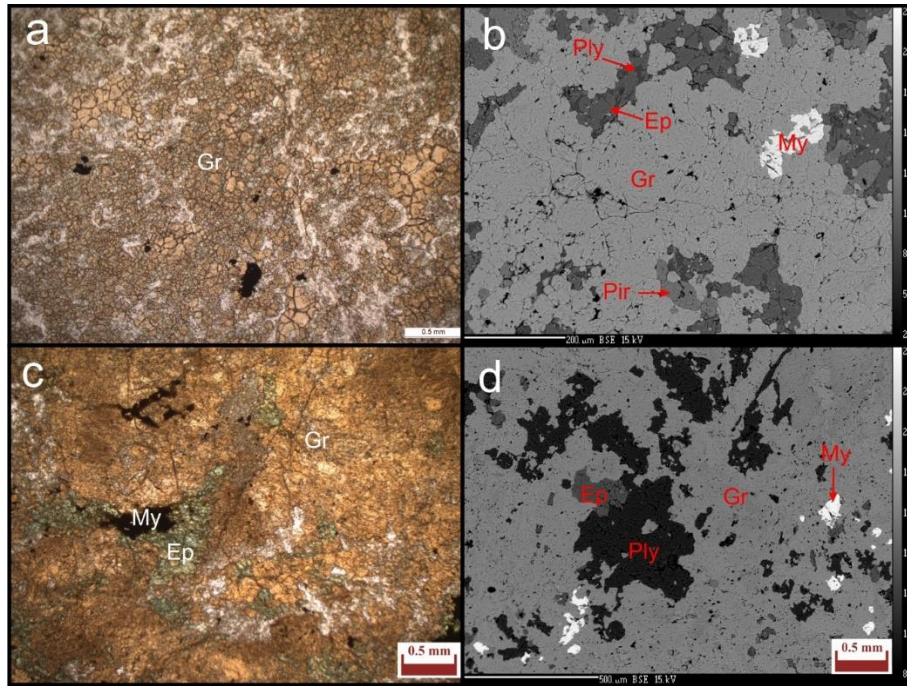
Şekil 10. Gümüşdamla Cevherleşmesinde Epidotların Mikroskobik (a ve c) ve BSE (b ve d) Görünümleri (Ply: Plajiyoklas, Ep: Epidot, Gr: Granat My: Manyetit)



Şekil 11. Gümüşdamla Skarn Yatağında Epidotların Kimyasal İçeriklerinde FeO ile Al₂O₃ değişimleri

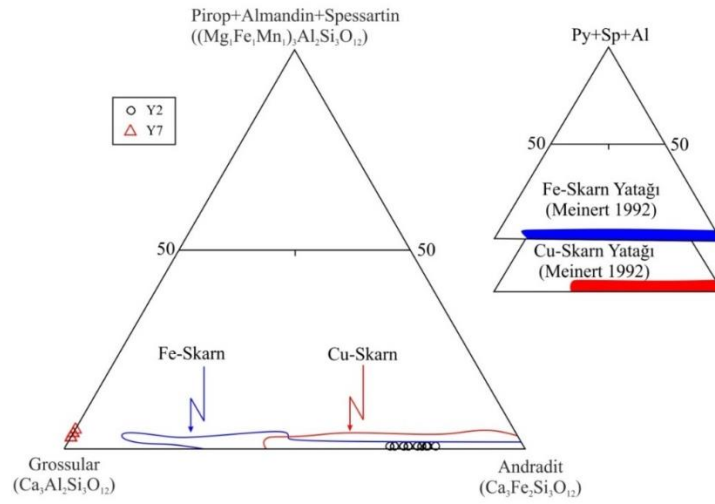
Granat

İncelenen örneklerde granat mineralleri, sarımsı kahverengi ve yuvarlağımsı, kırıklı öz ve yarı öz şeklindedir (Şekil 12a). Granatların çatlaklarında kalıntı olarak epidot (Şekil 12c) ve manyetitler gözlenmektedir (Şekil 12b ve d). Granatlarda gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları Ek Tablo 4’de verilmiştir.



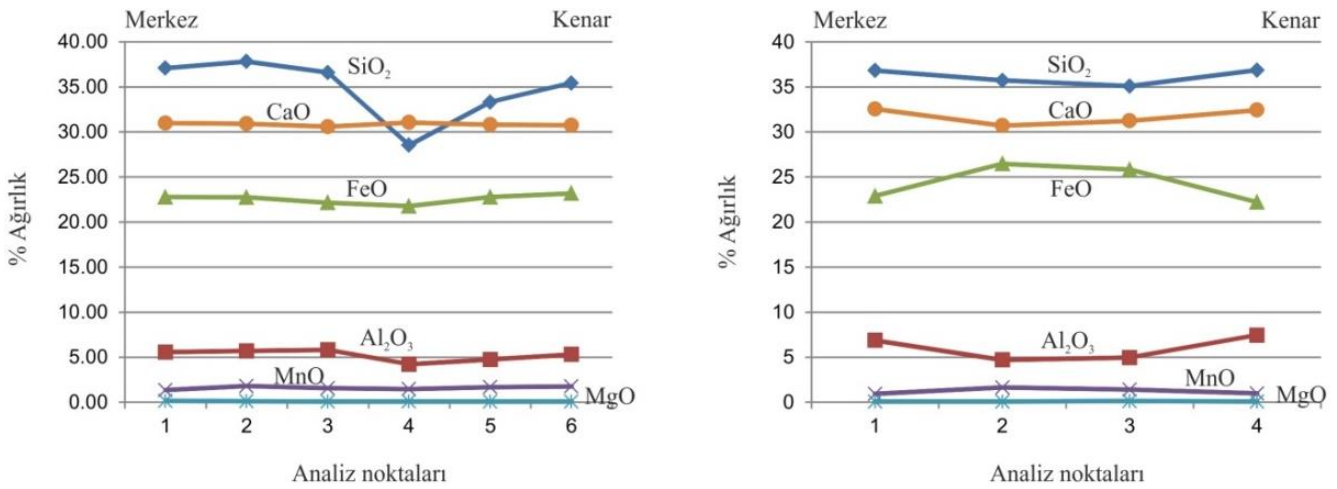
Şekil 12. Granat Minerallerinin Mikroskobik (a ve c) ve BSE (b ve d) Görünümleri (Pir: Piroksen, Ply: Plajiyoklas, Ep: Epidot, Gr: Granat My: Manyetit)

Kimyasal analiz sonuçlarına göre granatların iki farklı bileşimsel özellik sergilediği tespit edilmiştir. I. grup granatlarda (Y2 nolu örnek) FeO_T içerikleri % 20.91-24.37 arasında değişirken, II. grup granatlarda (Y7) ise bu oran % 0.93-1.68 aralığındadır. Benzer durum MnO, MgO ve CaO içeriklerinde de gözlenmekte olup I. grup örneklerde sırasıyla % 1.36-1.84, % 0.07-0.19 ve % 29.44-31.55 arasında değişirken, II. grup örneklerde bu oranlar sırasıyla % 30.33-32.83, % 20.32-27.24 ve % 0.08-0.32 arasındadır. Buna göre I. grup granatlar andradit (Alm₀Grs₁₉₋₂₉Prp₀And₇₀₋₈₀Sps₁) türünde, II. grup granatlar ise grossular (Alm₀Grs₂₉₋₉₇Prp₀₋₁And₀Sps₂₋₄) türündedir (Şekil 13).



Şekil 13. Gümüşdamla Skarn Yatağındaki Granatların Pirop+Almandin+Spessartin–Grossular–Andradit Üçgen Diyagramında Sınıflandırılması. Cu ve Fe Skarn Yatağındaki Piroksen Değerleri Einaudi & Burt (1982)'den alınmıştır.

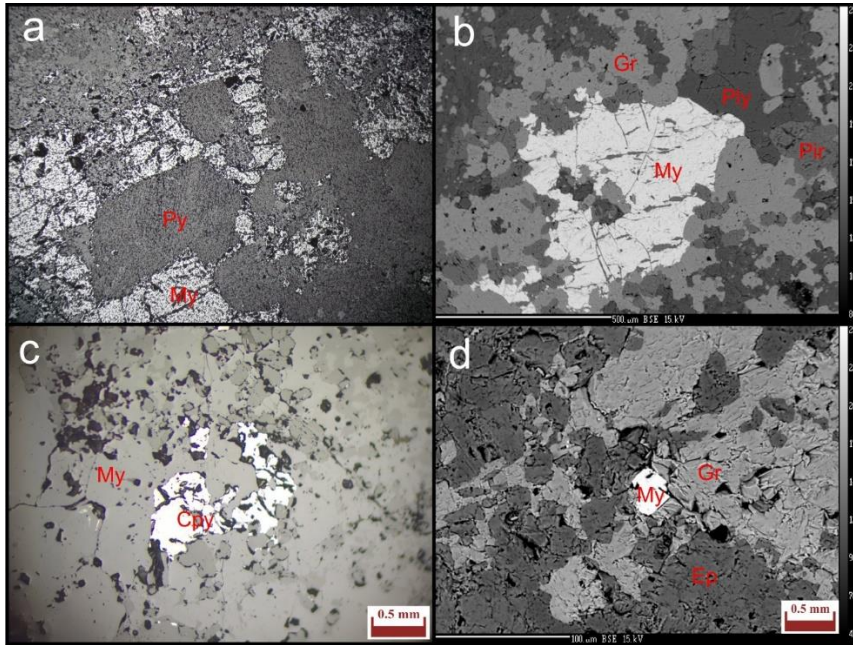
Granatlar üzerinde kimyasal zonlanmayı ortaya çıkarmak amacıyla, iri kristalli granatlarda merkezden kenara doğru alınan profillerden elde edilen bileşimlerin yer yer değişiklik göstermekle birlikte belirgin bir zonlanma göstermediği, ana oksitlerin homojen dağıldığı tespit edilmiştir (Şekil 14). Bu çalışmada granatlardan elde edilen kimyasal bileşimleri, çalışma alanına yakın bölgedeki Fe-skarn yataklarındaki (Arnastal-Gümüşhane Fe-skarn yatağı; Sipahi, 2011) granatların kimyasal bileşimleri ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 14. Gümüşdamla Skarn Cevherleşmesinde Granatların FeO ile Al₂O₃ Arasındaki Kimyasal Değişimler

Manyetit

Gümüşdamla skarn cevherleşmesinden alınan örneklerde manyetitlerin genellikle granat, epidot, piroksen az miktarda plajiyoklaslarla birlikte yer aldığı, cevherli örneklerde ise daha çok pirit ve kalkopiritle birliktelik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 15). İncelenen örneklerdeki manyetitelere ait mineral kimyası analiz sonuçları Ek Tablo 5'te verilmiştir. Manyetitler yaklaşık homojen bileşimde ve herhangi bir iz element zenginleşmesi içermemektedir. FeO_T içeriklerinin % 73.10 – 93.20 arasında değiştiği manyetitlerin bazı iri kristalli olanlarında (Y5-51 Y5-56 nolu analiz merkezden kenara doğru TiO₂ ve MnO içeriklerinin arttığı (TiO₂ için; % 0.19-4.08 ve MnO için; % 0.64-3.71) görülmektedir (Ek Tablo 5).



Şekil 15. Gümüşdamla Skarn Cevherleşmesinde Manyetitlerin Mikroskopik (a ve c) ve BSE (b ve d) Görünümleri (Pir: Piroksen, Ply: Plajiyoklas, Ep: Epidot, Gr: Granat My: Manyetit, Cpy: Kalkopirit, Py: Pirit).

Gümüşdamla skarn cevherleşmesine yönelik olarak gerçekleştirilen gerek polarizan mikroskop gerekse cevher mikroskopisi çalışmalarından elde edilen bulgular yardımıyla belirlenen mineral dizilimi (süksesyonu) çalışmasında endoskarn, ekzoskarn ve oksidasyon evresi olmak üzere 3 evre belirlenmiştir (Şekil 16).

Mineraller	Endoskarn	Ekzoskarn		Oksidasyon
		I. Faz	II. Faz	
Piroksen	? - - - - -	- - - - -		
Granat	? - - - - -	- - - - -	- - - - -	
Epidot	? - - - - -	- - - - -	- - - - -	
Manyetit	? - - - - -	- - - - -	- - - - -	
Pirit		- - - - -	- - - - -	
Kalkopirit		- - - - -	- - - - -	
Kuvars	? - - - - -	- - - - -	- - - - -	
Kalsit	? - - - - -	- - - - -	- - - - -	
Hematit			- - - - -	- - - - -

Şekil 16. Gümüşdamla Fe-Skarn Cevherleşmesinin Mineral Dizilimi (Süksesyonu)

Gümüşdamla Fe-Skarn tip cevherleşmesinde tespit edilen silikat minerallerinden piroksen, epidot ve granatın ilk olarak sokulum kayacın bünyesinde yani endoskarn zonunda daha sonra ekzoskarn zonunda iki farklı evrede oluşumlarının devam ettiği, başlıca cevher minerali olan manyetitin oluşumunun ise endoskarn zonunda başlayıp ekzoskarn zonunda iki farklı evrede gerçekleştiği, pirit ve kalkopiritin ise ekzoskarn zonunda hem birinci hem de ikinci evrede olduğu tespit edilmiştir. Gang minerallerinden kuvars ve kalsitin oluşumları endoskarn zonunda başlayıp ekzoskarn zonunda her iki fazda da devam etmiştir. Hematit ve limonitler ise cevherleşmenin oksidasyon zonu evresinde oluşmuştur. Çalışma kapsamında gerek cevher mikroskopisi gerekse mineral kimyası çalışmaları kapsamında elde edilen verilere bağlı olarak Gümüşdamla skarn cevherleşmesinin Fe-Skarn tipinde olduğu sonucuna varılmıştır. Buna bağlı olarak çalışma sahasına yakın bölgede yer alan ve daha önce çalışılmış olan skarn cevherleşmelerine (Özdil (Trabzon) Fe-Cu skarn (Aslan, 1991; Sadıklar, 1993), Arnastal (Gümüşhane) Fe-skarn (Sipahi, 2011), Eğrikar (Gümüşhane) Fe-Cu Skarn (Sipahi vd. 2017), Kopuz (Gümüşhane) Fe-skarn (Sipahi vd. 2018) ait skarn mineral parajenezi ve mineral kimyası verileri, Gümüşdamla skarn cevherleşmesine ait parajenez, süksesyon ve mineral kimyası verileri ile karşılaştırıldığında önemli benzerlikler göze çarpmaktadır. Söz konusu bu benzerlikler ise çalışılan cevherleşmenin Fe-skarn tip bir cevherleşme olduğu yönünde varılan sonucu destekler niteliktedir.

SONUÇLAR

Gümüşdamla (Aydıntepe-Bayburt) skarn cevherleşme sahasında alterasyon çalışma amacına yönelik olarak yapılan jeokimya, cevher mikroskobisi, alterasyon ve mineral kimyası çalışmaları ile elde edilen önemli sonuçlar şunlardır;

Gümüşdamla skarn cevherleşmesi Eosen yaşlı Kabaköy formasyonu ve Kaçkar Granitoidinin sınırında endoskarn, ekzoskarn ve oksidasyon evrelerinden geçerek gelişmiştir. Gümüşdamla skarn mineralizasyonunda tespit edilen başlıca alterasyon türleri hematitleşme, limonitleşme, epidotlaşma ve killeşmedir. Cevherleşmede birincil mineral parajenezi yaygın gözlenen manyetit ve hematitin yanı sıra az oranda da olsa pirit ve kalkopiritten oluşmaktadır. Mineral kimyası çalışmalarına göre piroksenlerin diyopsit, plajiyoklasların andezin ve anortit, granatların grossular ve andradit bileşiminde olduğu, belirlenmiştir. Piroksen ve granatların mineral kimyası değerlerine göre çalışma alanında bulunan skarn cevherleşmesi Fe-Skarn tipte bir cevherleşmedir.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma, ikinci yazarın yüksek lisans tez çalışmasının bir bölümü olup, Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörü tarafından (Proje No: 17.F5114.02.03) desteklenmiştir. Yazarlar, çalışmaya katkı sağlayan Dr. Ferkan SİPAHİ, Dr. Mehmet Ali GÜCER ve Öğr. Gör. İbrahim AKPINAR ile arazi çalışmalarındaki katkılarından dolayı, Kadir SÜNNETÇİ ve Fatih ŞAL'a teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Akaryalı, E. (2010). Arzular (Gümüşhane KD-Türkiye) altın yatağının jeolojik, mineralojik, jeokimyasal ve kökensel incelenmesi. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 174s.

Akaryalı, E. (2016). Geochemical, fluid inclusion and isotopic (O, H and S) constraints on the origin of Pb-Zn±Au vein-type mineralizations in the Eastern Pontides Orogenic Belt (NE Turkey). *Ore Geology Reviews*, 74, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.11.013>

Akaryalı, E., & Akbulut, K. (2016). Constraints of C–O–S isotope compositions and the origin of the Ünlüpinar volcanic-hosted epithermal Pb–Zn±Au deposit, Gümüşhane, NE Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 117, 119–134. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.12.012>

Akaryalı, E., & Tüysüz, N. (2013). The genesis of the slab window-related Arzular low- sulfidation epithermal gold mineralization (Eastern Pontides, NE Turkey). *Geoscience Frontiers*, 4-4, 409-421. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2012.12.002>

Akçay, M., Gündüz, Ö., & Çoban, H., (1998). A Multi-phase intrusion around the Gümüşhane Village (Artvin) and associated mineralisation types: A geologic and geochemical approach, *Geosound*, 33, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2003.11.001>

Aslan, Z. (1991). Özdil (Yomra-Trabzon) yöresinin petrografisi, skarn oluşukları ve granat-piroksen ritmitleri. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 74s.

Çınar, S., Türk, O., Er, M., Güç, A., Musaoğlu, A., Gümüşel, A., Özdemir, M., & Kurtoğlu, T. (1982). Gümüşhane ili ve güneybatı yöresinin 1:25 000 ölçekli jeolojisi ile maden zuhurlarına ilişkin rapor: MTA Raporu, (yayımlanmamış), Ankara.

Çiftçi, E. (2000). Mineralogy, paragenetic sequence, geochemistry and genesis of the gold and silver bearing upper cretaceous mineral deposits, north eastern Turkey. Ph. D Thesis. University of Missouri-Rolla, Missouri.

Einai, M.T., & Burt, D.M. (1982). Introduction-terminology, classification and composition of skarn deposits, a special issue devoted to skarn deposits, *Economic Geology*, 77 (4), 745-754. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.4.745>

Eyüboğlu, Y., Santosh, M., Keewook, Y., Tüysüz, N., Korkmaz, S., & Akaryalı, E. (2014). The eastern black sea-type volcanogenic massive sulfide deposits: geochemistry, zircon u–pb geochronology and an overview of the geodynamics of ore genesis, *Ore Geology Reviews*, 59, 29-54. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.11.009>

Güven, İ.H. (1993). Doğu Pontidler'in 1/25000 ölçekli kompilasyonu, MTA Genel Müdürlüğü (yayımlanmamış), Ankara.

- Kaygusuz, A., & Selvi, D. (2020). Crystallization conditions and petrography of eocene volcanic rocks in the Gümüşdamla Erikdibi area Bayburt NE Turkey. *Journal of Engineering Research and Applied Science*, 9(2), 1529–1537.
- Kaygusuz, A., & Öztürk, M. (2015). Geochronology, geochemistry, and petrogenesis of the eocene Bayburt intrusions, Eastern Pontide, NE Turkey: implications for lithospheric mantle and lower crustal sources in the high-K calc-alkaline magmatism, *Journal of Asian Earth Sciences*, 108, 97-116. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.04.017>
- Kurt, A. H. (2018). Gümüşdamla (Aydıntepe-Bayburt) skarn cevherleşmesinin jeolojik, mineralojik ve kökensel incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane, 55s.
- Lermi, A. (2003). Midi (Karamustafa/Gümüşhane, KD Türkiye) Zn-Pb yatağının jeolojik, mineralojik, jeokimyasal ve kökensel incelemesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 266.
- Morimoto, M. (1988). Nomenclature pyroxenes, *Mineralogical Magazine*, 52, 535-550. <https://doi.org/10.1180/minmag.1988.052.367.15>
- Murakami, H. (2005). “How to study skarn type deposits”, A short term expert seminar, submitted to remote sensing center, MTA (<http://staff.aist.go.jp/hmurakami/skarn.pdf>).
- MTA, (1985) The cooperative mineral exploration of Gümüşhane area, Phase 1, MTA Raporu, No: 334, Ankara.
- Nakano, T., Yoshino, T., Shimazaki, H. & Shimizu, M. (1994). Pyroxene composition as an indicator in the classification of skarn deposits, *Economic Geology*, 89, 1567-1580. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.89.7.1567>
- Özdoğan, K. (1992). Karadağ (Torul-Gümüşhane) ve yakın çevresinin jeolojisi-mineralojisi-petrografisi ve maden zuhurlarının jenetik incelenmesi. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Sadıklar, M.B. (1993.) Granat-pyroxene-rhythmite bei Özdil-Trabzon, NE-Türkei. *Chemie der Erde*, 53, 341–353.
- Saraç, S. (2003). Doğu Karadeniz Bölgesi demirli skarn yataklarının karşılaştırmalı mineralojik ve jeokimyasal özellikleri. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 259.
- Saraç, S., & Van, A. (2005). Çambaşı (Ordu) ve Dereli (Giresun) yörelerindeki skarn yataklarının karşılaştırılmalı kimyasal ve mineralojik özellikleri: Doğu Pontid Kuzey Zonu (KD Türkiye), *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 29(2), 27-44.
- Sipahi, F. (1996). Camiboğazi ve Sarıtaş Yaylaları arasındaki bölgenin petrografi ve maden yatakları açısından incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 69s.
- Sipahi, F. 2011. Formation of skarns at Gümüşhane (Northeastern Turkey), *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 188 (2), 169-190. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2011/0199>
- Sipahi, F., Akpınar, I., Saydam Eker, Ç., Kaygusuz, A., Vural, A., & Meltem Yılmaz, M. (2017). Formation of the Eğrikar (Gümüşhane) Fe–Cu skarn type mineralization in NE Turkey: U–Pb zircon age, litho-geochemistry, mineral chemistry, fluid inclusion, and O-H-C-S isotopic Compositions. *Journal of Geochemical Exploration*, 182 32-52. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.08.006>
- Sipahi, F., Kaygusuz, A., Saydam Eker, Ç., Vural, A., & Akpınar, I. (2018). Late Cretaceous arc igneous activity: the Eğrikar Monzogranite example, *International Geology Review*, 60 (3), 382-400. <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1336120>
- Sipahi, F., Saydam Eker, Ç., & Gücer, M. A. (2020). Geochemical composition of magnetite from different iron skarn mineralizations in NE Turkey: implication for source of ore-forming fluids. *Arabian Journal of Geosciences*, 13-70. <https://doi.org/10.1007/s12517-019-5052-2>
- Streckeisen, A. (1976). To each plutonic rock its proper name, *Earth Science Review*, 12, 1–33,
- Tüysüz, N. (2000). Geology, litho-geochemistry and genesis of the murgul massive sulfide deposit, NE Turkey. *Chemie der Erde*, 60, 231-250.

EKLER

Ek Tablo 1. Gümüşdamla Skarn Örneklerindeki (Y2, Y3, Y5 ve Y7) Piroksenlerin Mikroprob Analiz Sonuçları

Mineral	Piroksen													
	Analiz No	Y2-13	Y2-14	Y2-15	Y2-16	Y2-25	Y2-26	Y2-27	Y2-28	Y2-29	Y2-30	Y2-43	Y2-44	Y2-45
Profil (m-k)	m	m	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k
SiO ₂	52,05	53,29	52,01	51,37	52,32	51,40	52,57	51,90	52,39	52,25	50,66	52,04	52,46	52,41
TiO ₂	0,02	0,03	0,03	0,02	0,07	0,05	0,02	0,07	0,02	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02
Al ₂ O ₃	0,53	0,36	1,05	0,41	1,25	0,80	0,39	0,91	0,34	0,42	0,86	0,61	0,31	0,37
FeO ^T	9,07	9,44	9,17	10,00	10,72	10,71	9,51	10,10	10,22	9,07	10,18	9,69	9,75	10,17
MnO	0,67	0,74	0,84	0,97	0,96	1,04	0,85	1,02	0,92	0,69	0,98	0,98	0,93	0,91
MgO	12,52	12,64	12,62	11,64	11,91	11,33	12,34	11,69	11,87	12,34	11,11	12,02	11,99	12,02
CaO	24,53	24,43	24,26	24,08	24,10	24,03	24,12	24,22	24,06	24,53	24,22	24,40	24,31	24,41
Na ₂ O	0,20	0,15	0,09	0,11	0,13	0,10	0,11	0,14	0,11	0,19	0,14	0,12	0,12	0,13
Toplam	99,59	101,08	100,07	98,60	101,46	99,46	99,91	100,05	99,93	99,53	98,20	99,89	99,89	100,44
Si	1,961	1,982	1,951	1,968	1,948	1,957	1,981	1,959	1,980	1,972	1,951	1,964	1,981	1,969
Ti	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Al	0,024	0,016	0,046	0,019	0,055	0,036	0,017	0,040	0,015	0,019	0,039	0,027	0,014	0,016
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ⁺³	0,068	0,030	0,056	0,053	0,055	0,054	0,028	0,048	0,031	0,049	0,066	0,053	0,032	0,054
Fe ⁺²	0,218	0,263	0,231	0,268	0,278	0,287	0,271	0,271	0,292	0,237	0,262	0,253	0,276	0,266
Mn	0,021	0,023	0,027	0,031	0,030	0,034	0,027	0,033	0,029	0,022	0,032	0,031	0,030	0,029
Mg	0,703	0,701	0,706	0,665	0,661	0,643	0,693	0,658	0,669	0,694	0,638	0,676	0,675	0,673
Ca	0,990	0,973	0,975	0,988	0,961	0,980	0,974	0,979	0,974	0,992	1,000	0,986	0,984	0,983
Na	0,015	0,011	0,007	0,008	0,009	0,007	0,008	0,010	0,008	0,014	0,010	0,009	0,009	0,009
Toplam	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Mg#	0,76	0,73	0,75	0,71	0,70	0,69	0,72	0,71	0,70	0,75	0,71	0,73	0,71	0,72
En	0,37	0,36	0,37	0,35	0,35	0,34	0,36	0,34	0,35	0,36	0,34	0,35	0,35	0,35
Fs	0,11	0,14	0,12	0,14	0,15	0,15	0,14	0,14	0,15	0,12	0,14	0,13	0,14	0,14
Wo	0,52	0,50	0,51	0,51	0,51	0,51	0,50	0,51	0,50	0,52	0,53	0,51	0,51	0,51

Ek Tablo 1'in devamı,

Mineral	Piroksen												
	Analiz No	Y3-05	Y3-08	Y3-09	Y3-10	Y3-31	Y3-32	Y3-33	Y3-34	Y3-57	Y3-58	Y5-09	Y5-11
Profil (m-k)	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	m	k
SiO ₂	51,65	54,31	52,37	50,99	51,68	50,73	51,20	50,46	51,39	53,77	51,91	53,93	51,83
TiO ₂	0,01	0,01	0,02	0,01	0,13	0,13	0,06	0,13	0,06	0,03	0,08	0,09	0,11
Al ₂ O ₃	0,40	0,44	0,32	0,30	0,88	0,97	0,64	0,91	0,62	0,44	1,59	1,42	1,95
FeO ^T	12,46	12,11	11,37	11,46	12,43	12,60	11,90	12,16	15,40	13,11	7,35	6,18	7,41
MnO	0,95	0,79	0,97	0,99	1,03	1,00	0,99	1,02	1,43	0,89	0,48	0,49	0,55
MgO	10,22	11,28	11,02	10,41	10,14	9,78	10,06	9,82	8,23	10,52	13,71	15,02	13,50
CaO	23,61	23,44	23,84	23,92	23,45	23,55	23,41	23,40	23,34	22,92	24,74	24,81	24,63
Na ₂ O	0,24	0,30	0,27	0,24	0,33	0,31	0,23	0,31	0,27	0,30	0,09	0,07	0,05
Toplam	99,54	102,68	100,18	98,32	100,07	99,07	98,49	98,21	100,74	101,98	99,95	102,01	100,03
Si	1,980	2,009	1,984	1,973	1,969	1,956	1,982	1,960	1,975	2,013	1,931	1,955	1,929
Ti	0,000	0,000	0,001	0,000	0,004	0,004	0,002	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003
Al	0,018	0,019	0,014	0,014	0,040	0,044	0,029	0,042	0,028	0,019	0,070	0,061	0,086
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ⁺³	0,040	0,016	0,037	0,058	0,039	0,061	0,020	0,054	0,038	-0,025	0,070	0,030	0,054
Fe ⁺²	0,360	0,390	0,324	0,313	0,358	0,346	0,365	0,341	0,457	0,436	0,159	0,157	0,176
Mn	0,031	0,025	0,031	0,032	0,033	0,033	0,032	0,034	0,047	0,028	0,015	0,015	0,017
Mg	0,584	0,622	0,622	0,600	0,576	0,562	0,581	0,569	0,472	0,587	0,760	0,812	0,749
Ca	0,970	0,929	0,968	0,992	0,957	0,973	0,971	0,974	0,961	0,919	0,986	0,963	0,982
Na	0,018	0,022	0,020	0,018	0,024	0,023	0,017	0,023	0,020	0,022	0,006	0,005	0,004
Toplam	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Mg#	0,62	0,61	0,66	0,66	0,62	0,62	0,61	0,63	0,51	0,57	0,83	0,84	0,81
En	0,31	0,32	0,33	0,32	0,30	0,30	0,30	0,30	0,25	0,30	0,40	0,42	0,39
Fs	0,19	0,20	0,17	0,16	0,19	0,18	0,19	0,18	0,24	0,22	0,08	0,08	0,09
Wo	0,51	0,48	0,51	0,52	0,51	0,52	0,51	0,52	0,51	0,47	0,52	0,50	0,51

Ek Tablo 1'in devamı,

Mineral	Piroksen												
	Analiz No	Y5-18	Y5-19	Y5-20	Y5-36	Y5-37	Y5-38	Y5-39	Y5-42	Y5-43	Y7-13	Y7-14	Y7-15
Profil (m-k)	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k
SiO ₂	52,87	53,73	52,91	53,45	49,45	52,99	52,68	52,83	52,35	53,68	49,98	51,17	50,84
TiO ₂	0,03	0,05	0,04	0,03	0,22	0,04	0,05	0,06	0,09	0,07	0,20	0,09	0,09
Al ₂ O ₃	1,25	1,11	0,69	0,59	3,47	1,31	0,78	1,11	1,64	1,03	1,65	1,23	1,69
FeO ^T	5,47	6,33	5,80	4,54	9,03	7,74	7,26	5,95	7,49	11,06	11,53	12,70	14,00
MnO	0,34	0,41	0,47	0,40	0,56	0,48	0,67	0,53	0,47	0,73	0,88	0,95	1,06
MgO	15,13	15,02	14,76	15,46	12,18	14,10	14,01	14,69	13,82	11,97	10,93	10,27	9,34
CaO	24,86	24,71	24,79	25,16	24,32	24,39	24,47	24,88	24,43	23,64	23,76	23,93	23,63
Na ₂ O	0,08	0,04	0,08	0,02	0,11	0,13	0,03	0,07	0,06	0,24	0,14	0,16	0,19
Toplam	100,03	101,40	99,54	99,65	99,34	101,18	99,95	100,12	100,35	102,42	99,07	100,50	100,84
Si	1,948	1,960	1,965	1,973	1,863	1,947	1,961	1,951	1,941	1,980	1,913	1,942	1,935
Ti	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	0,001	0,001	0,002	0,003	0,002	0,006	0,003	0,003
Al	0,054	0,048	0,030	0,026	0,154	0,057	0,034	0,048	0,072	0,045	0,074	0,055	0,076
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ⁺³	0,054	0,033	0,044	0,028	0,115	0,056	0,043	0,051	0,047	0,009	0,098	0,067	0,064
Fe ⁺²	0,114	0,160	0,136	0,113	0,170	0,182	0,184	0,133	0,186	0,332	0,271	0,336	0,382
Mn	0,011	0,013	0,015	0,013	0,018	0,015	0,021	0,017	0,015	0,023	0,029	0,031	0,034
Mg	0,831	0,817	0,817	0,851	0,684	0,772	0,778	0,809	0,764	0,658	0,624	0,581	0,530
Ca	0,981	0,966	0,986	0,995	0,982	0,960	0,976	0,985	0,970	0,934	0,975	0,973	0,963
Na	0,006	0,003	0,006	0,001	0,008	0,009	0,002	0,005	0,004	0,017	0,010	0,012	0,014
Toplam	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Mg#	0,88	0,84	0,86	0,88	0,80	0,81	0,81	0,86	0,80	0,66	0,70	0,63	0,58
En	0,43	0,42	0,42	0,43	0,37	0,40	0,40	0,42	0,40	0,34	0,33	0,31	0,28
Fs	0,06	0,08	0,07	0,06	0,09	0,10	0,09	0,07	0,10	0,17	0,15	0,18	0,20
Wo	0,51	0,50	0,51	0,51	0,53	0,50	0,50	0,51	0,51	0,49	0,52	0,51	0,51

Ek Tablo 1'in devamı,

Mineral	Piroksen				
	Analiz No	Y7-44	Y7-45	Y7-68	Y7-70
Profil (m-k)	m	k	k	m	k
SiO ₂	51,88	49,03	49,49	49,68	49,82
TiO ₂	0,03	0,05	0,17	0,18	0,08
Al ₂ O ₃	1,36	1,35	2,08	2,51	1,84
FeO ^T	9,94	12,38	13,10	12,02	12,06
MnO	0,87	1,03	0,97	0,81	0,91
MgO	12,20	9,85	9,74	10,79	10,61
CaO	24,09	23,79	23,67	22,99	23,58
Na ₂ O	0,11	0,14	0,20	0,14	0,17
Toplam	100,48	97,62	99,42	99,12	99,07
Si	1,944	1,917	1,901	1,902	1,910
Ti	0,001	0,001	0,005	0,005	0,002
Al	0,060	0,062	0,094	0,113	0,083
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ⁺³	0,059	0,112	0,108	0,084	0,104
Fe ⁺²	0,253	0,292	0,313	0,301	0,283
Mn	0,028	0,034	0,032	0,026	0,030
Mg	0,681	0,574	0,558	0,616	0,606
Ca	0,967	0,996	0,974	0,943	0,969
Na	0,008	0,011	0,015	0,010	0,013
Toplam	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Mg#	0,73	0,66	0,64	0,67	0,68
En	0,36	0,31	0,30	0,33	0,33
Fs	0,13	0,16	0,17	0,16	0,15
Wo	0,51	0,53	0,53	0,51	0,52

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Mg# = Mg/(Mg+Fe⁺²),
Yapısal formüller 6 oksijene göre hesaplanmıştır. m: merkez, k: kenar

Ek Tablo 2. Gümüşdamla Skarn Örneklerindeki (Y2, Y3, Y5 ve Y7) Plajiyoklasların Mikroprob Analiz Sonuçları

Mineral	Plajiyoklas														
	Analiz No	Y2-07	Y2-08	Y2-19	Y2-21	Y2-23	Y2-39	Y2-40	Y3-01	Y3-02	Y3-04	Y3-18	Y3-19	Y3-20	Y3-21
Profil (m-k)	m	k	m	m	m	m	k	m	k	k	merkezden - kenara				
SiO ₂	43,55	43,10	44,11	44,21	44,38	42,88	43,05	58,73	58,42	56,40	55,92	58,96	56,99	59,70	58,16
Al ₂ O ₃	35,75	35,35	34,77	35,22	34,88	34,99	34,51	25,29	26,74	25,72	24,58	25,20	25,45	25,38	25,19
CaO	19,00	19,07	18,56	18,95	18,50	19,22	17,86	7,64	8,54	8,46	7,74	7,16	7,80	7,29	7,64
FeO ^T	0,54	0,91	0,64	0,65	0,62	0,45	0,52	0,33	0,38	0,39	0,26	0,22	0,25	0,26	0,25
SrO	0,07	0,06	0,10	0,04	0,08	0,09	0,09	0,07	0,04	0,07	0,11	0,08	0,06	0,04	0,07
BaO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01
Na ₂ O	0,39	0,42	0,67	0,48	0,74	0,49	1,16	7,11	7,06	6,70	7,71	8,07	7,11	7,45	7,29
K ₂ O	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,04	0,05	0,42	0,22	0,15	0,26	0,17	0,28	0,35	0,25
Toplam	99,34	98,92	98,86	99,56	99,22	98,16	97,24	99,60	101,40	97,89	96,57	99,85	97,96	100,47	98,84
Si	2,031	2,025	2,066	2,056	2,070	2,029	2,052	2,643	2,588	2,589	2,609	2,646	2,611	2,657	2,636
Al	1,966	1,957	1,920	1,931	1,918	1,951	1,939	1,341	1,396	1,392	1,352	1,333	1,374	1,331	1,346
Fe ⁺²	0,021	0,036	0,025	0,025	0,024	0,018	0,021	0,012	0,014	0,015	0,010	0,008	0,010	0,010	0,009
Ca	0,950	0,960	0,932	0,944	0,925	0,974	0,912	0,368	0,405	0,416	0,387	0,344	0,383	0,348	0,371
Na	0,035	0,038	0,061	0,043	0,067	0,045	0,107	0,620	0,606	0,596	0,698	0,702	0,632	0,643	0,641
K	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,024	0,012	0,009	0,015	0,010	0,016	0,020	0,014
Toplam	5,004	5,016	5,005	5,001	5,005	5,019	5,034	5,009	5,023	5,017	5,071	5,044	5,026	5,009	5,018
Or	0,06	0,06	0,12	0,12	0,06	0,24	0,30	2,38	1,21	0,86	1,41	0,92	1,59	1,97	1,41
Ab	3,58	3,83	6,12	4,38	6,75	4,40	10,49	61,25	59,21	58,39	63,41	66,48	61,27	63,63	62,43
An	96,36	96,11	93,76	95,50	93,19	95,36	89,22	36,37	39,58	40,75	35,18	32,60	37,14	34,41	36,16

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 8 oksijene göre hesaplanmıştır. An, Ab ve Or: sırasıyla Anortit, Albit ve Ortoklas yüzdeleri, Fe⁺² toplam Fe olarak alınmıştır. m: merkez, k: kenar.

Ek Tablo 2'nin devamı,

Mineral	Plajiyoklas												
	Analiz No	Y3-24	Y3-25	Y3-26	Y3-27	Y3-29	Y3-38	Y3-39	Y3-41	Y5-01	Y5-02	Y5-03	Y5-05
Profil (m-k)	m	k	m	k	k	m	m	m	m	k	m	m	k
SiO ₂	56,68	56,76	59,16	56,99	56,56	58,33	99,86	89,56	42,72	42,96	42,73	42,97	43,49
Al ₂ O ₃	25,43	25,82	25,24	24,77	24,84	26,10	0,37	4,50	35,74	35,90	36,01	36,16	36,26
CaO	8,10	8,52	7,26	7,63	9,34	7,97	0,07	0,63	19,61	19,53	19,61	19,78	19,47
FeO ^T	0,32	0,40	0,38	0,40	0,98	0,38	0,06	0,29	0,17	0,39	0,23	0,22	0,40
SrO	0,04	0,06	0,13	0,13	0,08	0,07	0,04	0,04	0,07	0,11	0,10	0,09	0,10
BaO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
Na ₂ O	6,79	6,36	7,28	7,01	6,60	6,97	0,15	2,35	0,15	0,10	0,15	0,05	0,13
K ₂ O	0,12	0,30	0,34	0,29	0,14	0,24	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Toplam	97,49	98,24	99,78	97,23	98,53	100,08	100,57	97,42	98,48	99,01	98,83	99,28	99,87
Si	2,607	2,595	2,654	2,631	2,595	2,613	3,981	3,765	2,011	2,013	2,005	2,007	2,018
Al	1,379	1,391	1,335	1,348	1,343	1,378	0,017	0,223	1,983	1,983	1,992	1,990	1,983
Fe ⁺²	0,012	0,015	0,014	0,015	0,038	0,014	0,002	0,010	0,007	0,015	0,009	0,009	0,016
Ca	0,399	0,417	0,349	0,377	0,459	0,383	0,003	0,028	0,989	0,980	0,986	0,990	0,968
Na	0,606	0,564	0,633	0,628	0,587	0,605	0,012	0,192	0,014	0,009	0,014	0,005	0,012
K	0,007	0,017	0,019	0,017	0,008	0,014	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Toplam	5,010	5,000	5,005	5,017	5,031	5,008	4,016	4,221	5,005	5,001	5,006	5,001	4,997
Or	0,70	1,75	1,94	1,67	0,78	1,37	6,52	1,20	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Ab	59,85	56,46	63,22	61,40	55,68	60,44	74,32	86,05	1,36	0,92	1,36	0,46	1,19
An	39,45	41,79	34,84	36,93	43,54	38,19	19,16	12,75	98,58	99,02	98,58	99,49	98,75

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 8 oksijene göre hesaplanmıştır. An, Ab ve Or: sırasıyla Anortit, Albit ve Ortoklas yüzdeleri, Fe⁺² toplam Fe olarak alınmıştır. m: merkez, k: kenar.

E. Akaryalı, A.H.Kurt

Ek Tablo 2'nin devamı,

Mineral	Plajiyoklas												
	Analiz No	Y5-13	Y5-14	Y5-15	Y5-16	Y5-24	Y5-25	Y5-26	Y5-27	Y5-44	Y5-45	Y7-01	Y7-02
Profil (m-k)	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m
SiO ₂	43,05	43,20	43,21	43,20	42,56	43,10	43,91	43,55	42,81	42,46	42,88	44,08	44,31
Al ₂ O ₃	36,01	36,28	35,86	35,71	35,33	35,58	36,36	35,80	35,55	35,71	35,22	33,50	33,70
CaO	19,51	19,57	19,48	19,49	19,34	19,44	19,20	19,02	19,36	19,40	19,06	17,57	17,78
FeO ^T	0,16	0,22	0,31	0,38	0,29	0,36	0,46	0,44	0,38	0,84	0,45	0,67	0,54
SrO	0,10	0,05	0,11	0,11	0,06	0,08	0,08	0,10	0,11	0,06	0,08	0,09	0,13
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Na ₂ O	0,15	0,07	0,17	0,16	0,19	0,18	0,22	0,25	0,18	0,16	0,33	1,20	1,11
K ₂ O	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03
Toplam	98,99	99,39	99,15	99,07	97,79	98,75	100,24	99,17	98,41	98,63	98,05	97,15	97,61
Si	2,015	2,012	2,020	2,022	2,018	2,023	2,027	2,033	2,018	2,002	2,028	2,100	2,100
Al	1,986	1,992	1,976	1,970	1,974	1,969	1,979	1,970	1,975	1,984	1,963	1,881	1,883
Fe ⁺²	0,006	0,009	0,012	0,015	0,011	0,014	0,018	0,017	0,015	0,033	0,018	0,027	0,021
Ca	0,978	0,977	0,976	0,978	0,982	0,978	0,950	0,951	0,978	0,980	0,966	0,897	0,903
Na	0,014	0,006	0,015	0,015	0,017	0,016	0,020	0,023	0,016	0,015	0,030	0,111	0,102
K	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
Toplam	4,999	4,996	5,000	5,000	5,004	5,000	4,994	4,994	5,003	5,014	5,006	5,016	5,011
Or	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00	0,00	0,06	0,06	0,06	0,06	0,12	0,12	0,18
Ab	1,37	0,64	1,55	1,46	1,75	1,65	2,03	2,32	1,65	1,47	3,03	10,99	10,13
An	98,57	99,30	98,39	98,48	98,25	98,35	97,91	97,62	98,29	98,47	96,84	88,89	89,69

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 8 oksijene göre hesaplanmıştır. An, Ab ve Or: sırasıyla Anortit, Albit ve Ortoklas yüzdeleri, Fe⁺² toplam Fe olarak alınmıştır. m: merkez, k: kenar.

Ek Tablo 2'nin devamı,

Mineral	Plajiyoklas												
	Analiz No	Y7-04	Y7-05	Y7-06	Y7-07	Y7-08	Y7-46	Y7-47	Y7-54	Y7-55	Y7-56	Y7-57	Y7-58
Profil (m-k)	k	m	k	m	k	m	k	merkezden - kenara				m	k
SiO ₂	44,57	43,27	45,10	44,20	43,28	44,24	43,85	42,58	42,42	42,51	42,81	43,20	45,36
Al ₂ O ₃	33,99	34,56	34,17	34,78	34,09	35,06	35,04	35,59	35,50	35,80	36,08	35,30	33,27
CaO	17,41	18,54	17,64	18,27	18,42	18,36	18,37	19,23	19,16	19,32	19,21	18,64	16,23
FeO ^T	0,57	0,48	0,64	0,70	0,74	0,45	0,61	0,35	0,23	0,31	0,47	0,44	0,74
SrO	0,03	0,07	0,12	0,10	0,07	0,10	0,07	0,05	0,10	0,12	0,07	0,07	0,09
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Na ₂ O	1,10	0,60	1,19	0,78	0,69	0,68	0,68	0,13	0,13	0,13	0,08	0,41	0,25
K ₂ O	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	1,83
Toplam	97,71	97,56	98,89	98,84	97,31	98,90	98,66	97,95	97,55	98,20	98,72	98,07	97,80
Si	2,104	2,054	2,107	2,070	2,063	2,068	2,057	2,014	2,014	2,007	2,009	2,038	2,148
Al	1,891	1,934	1,882	1,920	1,915	1,931	1,938	1,984	1,987	1,993	1,996	1,963	1,857
Fe ⁺²	0,023	0,019	0,025	0,027	0,029	0,018	0,024	0,014	0,009	0,012	0,018	0,017	0,029
Ca	0,881	0,943	0,883	0,917	0,941	0,919	0,923	0,975	0,975	0,978	0,966	0,942	0,823
Na	0,101	0,055	0,108	0,071	0,064	0,062	0,062	0,012	0,012	0,012	0,007	0,038	0,023
K	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,111
Toplam	5,001	5,007	5,007	5,006	5,012	4,998	5,006	5,000	4,998	5,003	4,997	5,000	4,991
Or	0,18	0,18	0,24	0,12	0,12	0,06	0,18	0,06	0,06	0,12	0,06	0,12	11,55
Ab	10,24	5,52	10,85	7,16	6,34	6,28	6,27	1,21	1,21	1,20	0,75	3,82	2,40
An	89,57	94,30	88,91	92,72	93,54	93,66	93,55	98,73	98,73	98,68	99,19	96,05	86,05

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 8 oksijene göre hesaplanmıştır. An, Ab ve Or: sırasıyla Anortit, Albit ve Ortoklas yüzdeleri, Fe⁺² toplam Fe olarak alınmıştır. m: merkez, k: kenar.

Ek Tablo 3. Gümüşdamla Skarn Örneklerindeki Epidotların (Y3 ve Y5) Mikroprob Analiz Sonuçları

Mineral	Epidot													
	Analiz No	Y3-45	Y3-47	Y3-49	Y3-50	Y3-51	Y3-52	Y3-63	Y3-64	Y3-65	Y3-66	Y3-67	Y3-68	Y3-69
Profil (m-k)	m	kenardan - kenara					merkezden - kenara				merkezden - kenara			
SiO ₂	39,39	36,89	36,38	36,70	38,22	36,51	37,12	34,75	36,21	34,58	38,76	37,61	38,88	
TiO ₂	0,07	0,41	0,10	0,08	0,15	0,22	0,32	0,06	0,17	0,25	0,06	0,26	0,15	
Al ₂ O ₃	24,35	21,77	21,63	22,72	22,83	22,26	22,23	20,83	20,87	19,88	25,56	23,57	27,07	
CaO	22,34	22,24	22,69	22,51	22,93	23,02	23,03	22,96	22,86	23,02	22,30	22,89	23,12	
MnO	0,22	0,24	0,24	0,37	0,15	0,09	0,08	0,15	0,12	0,10	0,18	0,29	0,23	
FeO _T	14,63	13,05	14,90	14,51	14,68	14,11	14,36	14,86	15,14	15,64	11,55	13,12	9,36	
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	
H ₂ O	1,84	1,73	1,72	1,76	1,80	1,75	1,76	1,67	1,71	1,61	1,84	1,79	1,87	
F	0,13	0,08	0,11	0,09	0,10	0,09	0,09	0,11	0,11	0,19	0,08	0,10	0,08	
O=F	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,08	0,03	0,04	0,03	
Toplam	102,92	96,38	97,73	98,72	100,83	98,03	98,96	95,35	97,14	95,20	100,29	99,60	100,72	
Si	6,031	6,035	5,892	5,869	5,983	5,883	5,921	5,800	5,911	5,800	6,042	5,939	5,998	
Ti	0,008	0,050	0,012	0,010	0,018	0,027	0,038	0,008	0,021	0,032	0,007	0,031	0,017	
Al	4,394	4,198	4,129	4,282	4,212	4,228	4,179	4,098	4,015	3,930	4,696	4,386	4,922	
Fe ⁺³	1,527	1,631	2,018	1,941	1,787	1,901	1,903	2,074	2,067	2,194	1,205	1,674	1,050	
Fe ⁺²	0,346	0,154	0,000	0,000	0,135	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,301	0,058	0,158	
Mn	0,029	0,033	0,033	0,050	0,020	0,012	0,011	0,021	0,017	0,014	0,024	0,039	0,030	
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Ca	3,665	3,898	3,937	3,857	3,846	3,974	3,936	4,106	3,998	4,137	3,725	3,873	3,822	
Na	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	
Toplam	16,000	16,000	16,022	16,012	16,000	16,026	16,000	16,106	16,028	16,106	16,000	16,000	16,000	

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir, Yapısal formüller 25 oksijene göre hesaplanmıştır. m: merkez, k: kenar.

Ek Tablo 3'ün devamı,

Mineral	Epidot												
	Analiz No	Y3-70	Y3-71	Y3-72	Y3-73	Y5-21	Y5-22	Y5-57	Y5-58	Y5-59	Y5-61	Y5-62	Y5-63
Profil (m-k)	merkezden - kenara				m	k	m	m	m	m	m	m	k
SiO ₂	40,34	32,97	38,49	40,96	39,14	40,06	40,23	39,88	39,12	39,06	38,94	38,65	38,92
TiO ₂	0,02	0,04	0,06	0,06	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,05	0,02	0,08
Al ₂ O ₃	27,31	20,92	25,61	25,45	31,08	34,54	34,58	33,53	33,94	29,61	25,98	30,68	30,12
CaO	22,01	22,90	23,03	21,48	23,82	23,84	23,94	24,08	23,88	23,45	22,77	24,02	23,38
MnO	0,16	0,08	0,28	0,29	0,21	0,68	0,58	0,25	0,79	0,60	1,00	0,29	0,38
FeO _T	10,73	12,63	11,61	11,18	4,77	1,34	1,38	2,91	1,94	6,74	9,51	4,76	7,07
Na ₂ O	0,03	0,00	0,00	0,43	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
H ₂ O	1,90	1,62	1,83	1,87	1,91	2,01	2,00	1,99	1,99	1,92	1,88	1,90	1,92
F	0,09	0,08	0,11	0,10	0,09	0,03	0,04	0,03	0,00	0,05	0,01	0,07	0,06
O=F	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,03	0,02
Toplam	102,55	91,21	100,98	101,77	100,97	102,50	102,75	102,68	101,67	101,42	100,14	100,38	101,91
Si	6,130	5,747	5,959	6,275	5,938	5,933	5,943	5,916	5,858	5,938	6,061	5,908	5,888
Ti	0,002	0,005	0,007	0,007	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,006	0,002	0,009
Al	4,891	4,298	4,673	4,595	5,557	6,029	6,021	5,862	5,990	5,305	4,766	5,527	5,370
Fe ⁺³	0,853	1,841	1,394	0,969	0,566	0,106	0,094	0,301	0,243	0,813	1,100	0,609	0,836
Fe ⁺²	0,511	0,000	0,109	0,463	0,039	0,060	0,077	0,060	0,000	0,044	0,138	0,000	0,059
Mn	0,021	0,012	0,037	0,038	0,027	0,085	0,073	0,031	0,100	0,077	0,132	0,038	0,049
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	3,584	4,277	3,820	3,526	3,872	3,783	3,789	3,827	3,831	3,820	3,797	3,934	3,790
Na	0,009	0,000	0,000	0,128	0,000	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000
Toplam	16,000	16,179	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,024	16,000	16,000	16,024	16,000

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 25 oksijene göre hesaplanmıştır, m: merkez, k: kenar.

Ek Tablo 4. Gümüşdamla Skarn Örneklerindeki (Y2 ve Y7) Granatların Mikroprob Analiz Sonuçları

Mineral	Granat												
	Analiz No	Y2-09	Y2-10	Y2-11	Y2-12	Y2-31	Y2-32	Y2-33	Y2-34	Y2-35	Y2-36	Y2-49	Y2-50
Profil (m-k)	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m
SiO ₂	37,47	35,66	37,3	38,26	36,49	35,84	35,43	37,16	35,96	37,2	36,85	36,4	37,41
TiO ₂	0,47	0,36	0,32	0,34	0,35	0,35	0,38	0,35	0,45	0,41	0,36	0,43	0,41
Al ₂ O ₃	4,99	5,57	6,42	6,58	5,85	5,58	5,56	5,87	5,11	4,72	6,06	4,24	5,89
FeO ^T	23,46	22,41	21,76	21,74	21,84	22,65	22,21	22,07	23,04	23,87	20,91	24,37	22,09
MnO	1,38	1,63	1,84	1,46	1,6	1,52	1,57	1,73	1,66	1,73	1,42	1,56	1,63
MgO	0,14	0,12	0,15	0,19	0,11	0,15	0,14	0,11	0,09	0,07	0,18	0,08	0,13
CaO	31,51	31,18	31,29	31,55	31,24	29,44	31,51	30,59	31,25	30,88	30,46	30,93	30,99
F	0,05	0,02	0,08	0,06	0,08	0,07	0,06	0,04	0,08	0,07	0,07	0,07	0,05
Toplam	99,46	96,97	99,13	100,16	97,54	95,59	96,83	97,92	97,62	98,92	96,29	98,05	98,59
Si	3,039	2,963	3,018	3,062	3,004	3,021	2,942	3,054	2,970	3,039	3,068	3,005	3,052
Ti	0,029	0,023	0,019	0,020	0,022	0,022	0,024	0,022	0,028	0,025	0,023	0,027	0,025
Al	0,477	0,545	0,612	0,621	0,568	0,554	0,544	0,569	0,497	0,454	0,595	0,413	0,566
Fe ⁺³	1,318	1,395	1,259	1,167	1,319	1,298	1,441	1,220	1,431	1,348	1,178	1,443	1,223
Fe ⁺²	0,274	0,162	0,213	0,288	0,185	0,298	0,102	0,297	0,160	0,282	0,278	0,239	0,284
Mn	0,095	0,115	0,126	0,099	0,112	0,109	0,110	0,120	0,116	0,120	0,100	0,109	0,113
Mg	0,017	0,015	0,018	0,023	0,014	0,019	0,017	0,013	0,011	0,009	0,022	0,010	0,016
Ca	2,738	2,776	2,712	2,705	2,755	2,659	2,803	2,693	2,765	2,703	2,717	2,736	2,708
Toplam	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
And	0,769	0,740	0,706	0,701	0,725	0,742	0,739	0,727	0,762	0,782	0,710	0,803	0,727
Grs	0,222	0,248	0,279	0,286	0,263	0,246	0,250	0,260	0,228	0,208	0,277	0,189	0,261
Sps	0,008	0,010	0,013	0,010	0,011	0,010	0,010	0,012	0,010	0,009	0,010	0,008	0,011
Alm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Prp	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002
Mg#	0,06	0,08	0,08	0,07	0,07	0,06	0,15	0,04	0,06	0,03	0,07	0,04	0,05

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 12 oksijene göre hesaplanmıştır, m: merkez, k: kenar. Mg# = Mg/(Mg+Fe⁺²)

Ek Tablo 4'ün devamı,

Mineral	Granat														
	Analiz No	Y2-52	Y2-53	Y2-54	Y2-55	Y2-56	Y2-57	Y2-58	Y7-17	Y7-18	Y7-19	Y7-20	Y7-21	Y7-22	
Profil (m-k)	k	mk	merkezden - kenara				m		k	m	k	m	k	m	k
SiO ₂	34,66	37,09	37,83	36,6	28,53	33,31	35,43	35,04	35,43	35,89	34,86	36,55	36,38		
TiO ₂	0,43	0,4	0,37	0,36	0,38	0,38	0,39	0,64	0,49	0,6	0,52	0,8	0,54		
Al ₂ O ₃	4,8	5,56	5,7	5,82	4,22	4,75	5,31	4,72	4,98	4,81	4,45	6,48	4,57		
FeO ^T	22,8	22,78	22,75	22,15	21,77	22,77	23,19	1,46	1,68	1,5	1,6	1,01	1,58		
MnO	1,59	1,36	1,8	1,57	1,47	1,69	1,76	31,36	30,52	31,19	31,1	32,34	31		
MgO	0,07	0,16	0,12	0,08	0,1	0,09	0,09	26,01	26,23	26,27	27,24	22,69	26,61		
CaO	31,4	30,98	30,91	30,59	31,05	30,81	30,75	0,09	0,09	0,09	0,11	0,16	0,09		
F	0,04	0,09	0,07	0,05	0,08	0,02	0,07	0,06	0,06	0,08	0,07	0,12	0,08		
Toplam	95,77	98,39	99,51	97,19	87,57	93,82	96,99	99,38	99,44	100,4	99,91	100,1	100,8		
Si	2,921	3,032	3,060	3,030	2,626	2,869	2,947	2,925	2,957	2,964	2,903	2,984	2,996		
Ti	0,027	0,025	0,023	0,022	0,026	0,025	0,024	0,040	0,031	0,037	0,033	0,049	0,033		
Al	0,477	0,536	0,543	0,568	0,458	0,482	0,521	0,464	0,490	0,468	0,437	0,623	0,444		
Fe ⁺³	1,526	1,296	1,238	1,266	2,048	1,610	1,454	0,014	0,097	0,084	0,003	0,052	0,132		
Fe ⁺²	0,081	0,261	0,301	0,268	0,372	0,030	0,159	0,014	0,097	0,084	0,003	0,052	0,132		
Mn	0,113	0,094	0,123	0,110	0,115	0,123	0,124	0,103	0,119	0,105	0,113	0,070	0,110		
Mg	0,009	0,019	0,014	0,010	0,014	0,012	0,011	0,011	0,011	0,011	0,014	0,019	0,011		
Ca	2,835	2,713	2,679	2,713	3,062	2,843	2,740	2,805	2,729	2,760	2,775	2,828	2,735		
Toplam	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	6,366	6,353	6,367	6,293	6,606	6,351		
And	0,771	0,744	0,739	0,730	0,785	0,772	0,756	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Grs	0,219	0,246	0,248	0,259	0,206	0,217	0,233	0,961	0,955	0,960	0,956	0,969	0,958		
Sps	0,009	0,009	0,011	0,011	0,008	0,009	0,011	0,035	0,042	0,036	0,039	0,024	0,039		
Alm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Prp	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004	0,004	0,004	0,005	0,007	0,004		
Mg#	0,10	0,07	0,05	0,04	0,04	0,28	0,07	0,44	0,10	0,12	1,28	0,27	0,08		

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 12 oksijene göre hesaplanmıştır. m: merkez, k: kenar. Mg# = Mg/(Mg+Fe⁺²)

Ek Tablo 4'ün devamı,

Mineral	Granat												
	Analiz No	Y7-23	Y7-24	Y7-25	Y7-26	Y7-27	Y7-28	Y7-29	Y7-30	Y7-31	Y7-32	Y7-33	Y7-48
Profil (m-k)	m	k	m	k	m	k	m	k	m	m	k	m	k
SiO ₂	35,96	36,13	36,02	33,8	36,17	37,03	35,12	34,69	36,2	34,42	36,99	36,08	36,56
TiO ₂	1,17	0,51	1,04	0,82	0,59	0,78	0,62	0,53	0,59	0,56	0,59	0,67	0,02
Al ₂ O ₃	6,6	4,76	7,95	6,9	4,8	7,9	7,55	4,97	4,86	4,71	4,97	4,98	7,52
FeO ^T	1,21	1,6	1,18	1,07	1,56	1,09	1,09	1,19	1,43	1,59	1,53	1,39	1,04
MnO	31,9	30,9	32,46	32,57	30,98	32,31	32,83	31,61	31,27	30,33	30,35	31,26	32,55
MgO	22,68	26,49	20,32	21,05	26,02	20,58	20,94	25,39	26,42	26,25	25,94	25,61	21,6
CaO	0,22	0,09	0,32	0,23	0,1	0,3	0,22	0,13	0,1	0,1	0,11	0,14	0,11
F	0,11	0,05	0,08	0,05	0,05	0,09	0,06	0,08	0,09	0,07	0,07	0,08	0,08
Toplam	99,84	100,52	99,33	96,47	100,25	100,04	98,42	98,57	100,93	98,02	100,53	100,19	99,44
Si	2,948	2,985	2,941	2,856	2,993	3,002	2,901	2,910	2,973	2,918	3,050	2,980	2,989
Ti	0,072	0,032	0,064	0,052	0,037	0,048	0,039	0,033	0,036	0,036	0,037	0,042	0,001
Al	0,638	0,464	0,765	0,687	0,468	0,755	0,735	0,491	0,470	0,471	0,483	0,485	0,724
Fe ⁺³	0,050	0,133	0,003	0,172	0,136	0,086	0,101	0,041	0,099	0,034	0,251	0,099	0,012
Fe ⁺²	0,050	0,133	0,003	0,172	0,136	0,086	0,101	0,041	0,099	0,034	0,251	0,099	0,012
Mn	0,084	0,112	0,082	0,077	0,109	0,075	0,076	0,085	0,099	0,114	0,107	0,097	0,072
Mg	0,027	0,011	0,039	0,029	0,012	0,036	0,027	0,016	0,012	0,013	0,014	0,017	0,013
Ca	2,802	2,735	2,840	2,948	2,747	2,806	2,905	2,840	2,751	2,755	2,681	2,766	2,851
Toplam	6,601	6,353	6,752	6,662	6,380	6,745	6,699	6,398	6,367	6,326	6,390	6,409	6,671
And	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Grs	0,962	0,957	0,959	0,965	0,958	0,962	0,966	0,966	0,961	0,956	0,957	0,960	0,971
Sps	0,029	0,039	0,028	0,025	0,038	0,026	0,025	0,029	0,035	0,040	0,038	0,034	0,025
Alm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Prp	0,009	0,004	0,013	0,009	0,004	0,012	0,009	0,006	0,004	0,004	0,005	0,006	0,005
Mg#	0,35	0,08	0,93	-0,20	0,08	0,30	-0,37	-0,65	0,11	0,27	0,05	0,15	0,53

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 12 oksijene göre hesaplanmıştır, m: merkez, k: kenar. Mg# = Mg/(Mg+Fe⁺²)

Ek Tablo 4'ün devamı,

Mineral	Granat				
	Analiz No	Y7-50	Y7-51	Y7-52	Y7-53
Profil (m-k)	m	k	m	k	
SiO ₂	36,82	35,72	35,09	36,86	
TiO ₂	0,03	0,68	0,62	0,03	
Al ₂ O ₃	6,88	4,7	4,95	7,45	
FeO ^T	0,93	1,64	1,41	0,99	
MnO	32,55	30,7	31,23	32,42	
MgO	22,88	26,47	25,82	22,21	
CaO	0,08	0,08	0,13	0,09	
F	0,09	0,05	0,07	0,08	
Toplam	100,24	100,02	99,3	100,09	
Si	2,999	2,969	2,927	2,999	
Ti	0,002	0,043	0,039	0,002	
Al	0,660	0,460	0,487	0,714	
Fe ⁺³	0,040	0,126	0,022	0,054	
Fe ⁺²	0,040	0,126	0,022	0,054	
Mn	0,064	0,115	0,100	0,068	
Mg	0,010	0,010	0,016	0,011	
Ca	2,840	2,734	2,791	2,826	
Toplam	6,598	6,345	6,379	6,640	
And	0,000	0,000	0,000	0,000	
Grs	0,975	0,956	0,960	0,973	
Sps	0,022	0,040	0,034	0,023	
Alm	0,000	0,000	0,000	0,000	
Prp	0,003	0,003	0,006	0,004	
Mg#	0,20	0,07	0,43	0,17	

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 12 oksijene göre hesaplanmıştır. m: merkez, k: kenar.
Mg# = $Mg / (Mg + Fe^{+2})$,

Ek Tablo 5. Gümüşdamla Skarn Örneklerindeki (Y2, Y3, Y5 ve Y7) Manyetitlerin Mikroprob Analiz Sonuçları

Mineral	Manyetit												
	Analiz No	Y2-01	Y2-02	Y2-03	Y2-04	Y2-05	Y2-06	Y2-17	Y2-18	Y2-37	Y2-38	Y2-47	Y2-48
Profil (m-k)	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m
SiO ₂	0,03	0,12	0,07	3,05	0,07	0,15	0,05	0,12	0,09	0,07	0,27	0,06	2,33
TiO ₂	0,25	0,11	0,08	0,09	0,12	0,08	0,10	0,15	0,28	0,24	0,16	0,12	0,10
Al ₂ O ₃	0,64	0,09	0,35	1,93	0,30	0,40	0,26	0,23	0,22	0,15	0,29	0,13	0,79
Cr ₂ O ₃	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01
FeO	90,59	91,54	92,91	84,95	91,31	91,23	93,20	91,70	91,82	91,27	90,83	91,82	86,12
MnO	0,11	0,05	0,13	0,07	0,10	0,09	0,17	0,21	0,24	0,25	0,23	0,20	0,20
MgO	0,03	0,00	0,01	1,41	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,09	0,01	0,10
CaO	0,05	0,56	0,03	0,67	0,05	0,23	0,01	0,39	0,05	0,12	0,23	0,35	0,89
Toplam	91,71	92,48	93,60	92,18	91,96	92,24	93,84	92,81	92,73	92,14	92,13	92,73	90,54
Si	0,001	0,005	0,003	0,115	0,003	0,006	0,002	0,005	0,003	0,003	0,010	0,002	0,091
Ti	0,007	0,003	0,002	0,003	0,004	0,002	0,003	0,004	0,008	0,007	0,005	0,003	0,003
Al	0,029	0,004	0,016	0,086	0,014	0,018	0,012	0,010	0,010	0,007	0,013	0,006	0,036
Cr	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000
Fe ⁺³	1,954	1,980	1,974	1,678	1,973	1,964	1,978	1,971	1,966	1,973	1,956	1,982	1,775
Fe ⁺²	1,001	0,983	0,999	1,009	1,001	0,995	0,998	0,986	1,002	0,996	0,993	0,984	1,044
Mn	0,004	0,002	0,004	0,002	0,003	0,003	0,005	0,007	0,008	0,008	0,008	0,007	0,007
Mg	0,002	0,000	0,001	0,079	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,005	0,001	0,006
Ca	0,002	0,023	0,001	0,027	0,002	0,010	0,000	0,016	0,002	0,005	0,010	0,014	0,037
Toplam	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe#	1,00	1,00	1,00	0,93	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 4 oksijene göre hesaplanmıştır. m: merkez, k: kenar. Fe# = $\frac{Fe^{+2}}{Mg+Fe^{+2}}$

Ek Tablo 5'in devamı,

Mineral	Manyetit												
	Analiz No	Y3-44	Y3-53	Y3-59	Y3-60	Y3-61	Y5-07	Y5-08	Y5-28	Y5-29	Y5-30	Y5-31	Y5-32
Profil (m-k)	m	m	k	k	m	m	k	m	k	m	k	m	k
SiO ₂	2,61	0,48	9,94	2,69	0,59	0,06	0,12	0,06	0,09	0,08	0,08	0,05	0,28
TiO ₂	0,09	0,02	0,07	0,11	0,03	0,09	0,25	0,10	0,33	0,53	0,23	0,10	0,13
Al ₂ O ₃	0,98	0,11	5,65	0,92	0,08	0,25	0,29	0,30	0,46	0,70	1,22	0,33	0,29
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01
FeO	87,61	90,49	73,10	86,61	89,80	92,91	91,85	91,58	91,25	90,64	91,05	92,18	90,98
MnO	0,19	0,10	0,18	0,21	0,15	0,48	0,62	0,46	0,66	0,86	0,61	0,49	0,41
MgO	0,13	0,01	0,03	0,16	0,01	0,12	0,08	0,17	0,16	0,34	0,37	0,07	0,04
CaO	0,71	0,26	4,91	0,97	0,51	0,03	0,17	0,05	0,09	0,03	0,11	0,05	0,20
Toplam	92,34	91,48	93,89	91,69	91,17	93,95	93,41	92,73	93,05	93,19	93,70	93,29	92,35
Si	0,100	0,019	0,358	0,104	0,023	0,002	0,005	0,002	0,003	0,003	0,003	0,002	0,011
Ti	0,003	0,001	0,002	0,003	0,001	0,003	0,007	0,003	0,010	0,015	0,007	0,003	0,004
Al	0,044	0,005	0,240	0,042	0,004	0,011	0,013	0,014	0,021	0,032	0,055	0,015	0,013
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Fe ⁺³	1,750	1,956	1,040	1,744	1,948	1,978	1,963	1,976	1,953	1,932	1,926	1,975	1,957
Fe ⁺²	1,060	1,005	1,163	1,051	0,997	0,981	0,980	0,978	0,979	0,970	0,965	0,983	0,991
Mn	0,006	0,003	0,005	0,007	0,005	0,015	0,020	0,015	0,021	0,028	0,020	0,016	0,013
Mg	0,007	0,001	0,002	0,009	0,001	0,007	0,005	0,010	0,009	0,019	0,021	0,004	0,002
Ca	0,029	0,011	0,190	0,040	0,021	0,001	0,007	0,002	0,004	0,001	0,004	0,002	0,008
Toplam	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe#	0,99	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	0,99	0,99	0,98	0,98	1,00	1,00

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 4 oksijene göre hesaplanmıştır. m: merkez, k: kenar. Fe# = $\frac{Fe^{+2}}{(Mg+Fe^{+2})}$

Ek Tablo 5'in devamı,

Mineral		Manyetit											
Analiz No	Y5-34	Y5-35	Y5-48	Y5-49	Y5-50	Y5-51	Y5-52	Y5-53	Y5-54	Y5-56	Y7-09	Y7-10	Y7-11
Profil (m-k)	m	k	m	k	m	merkezden - kenara					m	k	m
SiO ₂	0,08	0,12	0,09	0,09	0,10	0,06	0,05	0,06	0,10	0,07	0,11	0,32	0,10
TiO ₂	0,14	0,08	0,22	0,19	0,69	0,19	0,08	0,73	0,16	4,08	0,16	0,18	0,17
Al ₂ O ₃	0,27	0,49	0,38	0,46	0,64	0,70	0,31	0,56	0,31	3,39	0,26	0,33	0,28
Cr ₂ O ₃	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01
FeO	92,42	91,19	92,63	91,38	90,78	91,50	92,66	91,27	92,21	79,90	92,35	90,11	91,48
MnO	0,57	0,47	0,63	0,57	0,99	0,64	0,56	0,94	0,55	3,71	0,18	0,19	0,20
MgO	0,11	0,16	0,29	0,16	0,43	0,46	0,31	0,31	0,28	1,06	0,02	0,02	0,00
CaO	0,02	0,10	0,01	0,11	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,13	0,17	0,26	0,16
Toplam	93,62	92,63	94,25	92,96	93,66	93,58	94,00	93,91	93,65	92,38	93,26	91,40	92,42
Si	0,003	0,005	0,003	0,003	0,004	0,002	0,002	0,002	0,004	0,003	0,004	0,013	0,004
Ti	0,004	0,002	0,006	0,005	0,020	0,005	0,002	0,021	0,005	0,117	0,005	0,005	0,005
Al	0,012	0,022	0,017	0,021	0,029	0,031	0,014	0,025	0,014	0,152	0,012	0,015	0,013
Cr	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Fe ⁺³	1,973	1,964	1,964	1,961	1,924	1,953	1,977	1,929	1,969	1,608	1,970	1,949	1,969
Fe ⁺²	0,982	0,978	0,973	0,977	0,967	0,960	0,968	0,975	0,973	0,934	0,995	0,999	0,996
Mn	0,018	0,015	0,020	0,019	0,032	0,021	0,018	0,030	0,018	0,120	0,006	0,006	0,007
Mg	0,006	0,009	0,016	0,009	0,024	0,026	0,018	0,018	0,016	0,060	0,001	0,001	0,000
Ca	0,001	0,004	0,000	0,005	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,005	0,007	0,011	0,007
Toplam	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe#	0,99	0,99	0,98	0,99	0,98	0,97	0,98	0,98	0,98	0,94	1,00	1,00	1,00

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 4 oksijene göre hesaplanmıştır. m: merkez, k: kenar. Fe# = $Fe^{+2}/(Mg+Fe^{+2})$

Ek Tablo 5'in devamı,

Mineral	Manyetit												
	Analiz No	Y7-12	Y7-36	Y7-37	Y7-38	Y7-39	Y7-40	Y7-41	Y7-42	Y7-43	Y7-60	Y7-61	Y7-62
Profil (m-k)	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k	m	k
SiO ₂	0,06	0,09	0,10	0,06	0,05	0,06	0,08	0,07	0,10	0,04	0,05	0,11	0,11
TiO ₂	0,20	0,12	0,06	0,19	0,15	0,16	0,13	0,13	0,09	0,15	0,22	0,12	0,12
Al ₂ O ₃	0,22	0,19	0,04	0,30	0,17	0,12	0,08	0,10	0,04	0,08	0,13	0,27	0,24
Cr ₂ O ₃	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
FeO	92,30	92,68	91,21	90,71	92,46	91,36	92,07	91,19	91,80	92,12	91,34	92,21	92,20
MnO	0,19	0,20	0,06	0,19	0,17	0,17	0,18	0,19	0,19	0,18	0,18	0,19	0,15
MgO	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02	0,02
CaO	0,18	0,16	0,25	0,13	0,22	0,24	0,37	0,29	0,46	0,20	0,26	0,11	0,13
Toplam	93,18	93,48	91,75	91,62	93,24	92,13	92,91	91,99	92,71	92,80	92,18	93,04	93,00
Si	0,002	0,003	0,004	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,002	0,002	0,004	0,004
Ti	0,006	0,003	0,002	0,006	0,004	0,005	0,004	0,004	0,003	0,004	0,006	0,003	0,003
Al	0,010	0,009	0,002	0,014	0,008	0,006	0,004	0,005	0,002	0,004	0,006	0,012	0,011
Cr	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ⁺³	1,974	1,978	1,987	1,970	1,979	1,980	1,982	1,982	1,985	1,984	1,977	1,972	1,974
Fe ⁺²	0,994	0,994	0,992	0,995	0,992	0,991	0,986	0,988	0,979	0,991	0,991	0,996	0,996
Mn	0,006	0,006	0,002	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,005
Mg	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
Ca	0,007	0,007	0,010	0,005	0,009	0,010	0,015	0,012	0,019	0,008	0,011	0,005	0,005
Toplam	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe#	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Not: Ana oksit değerleri % ağırlık cinsindedir. Yapısal formüller 4 oksijene göre hesaplanmıştır. m: merkez, k: kenar. Fe# = $Fe^{+2}/(Mg+Fe^{+2})$



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 01.07.2021
Kabul Tarihi : 26.08.2021

Received Date : 01.07.2021
Accepted Date : 26.08.2021

HEKSİLSİYANOBİFENİL, OKTİLSİYANOBİFENİL VE E7 NEMATİK SIVI KRİSTALLERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

DIELECTRIC PROPERTIES OF HEXYLCYANOBIPHENYL, OCTYLCYANOBIPHENYL AND E7 NEMATIC LIQUID CRYSTALS

Şükrü ÖZĞAN^{1*} (ORCID: 0000-0001-9334-327X)
Engin AVŞAR² (ORCID: 0000-0002-0709-8640)

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fizik Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Şükrü ÖZĞAN, ozgan@ksu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada heksilsiyano-bifenil (6CB), oktilsiyano-bifenil (8CB) ve E7 nematik sıvı kristallerin dielektrik sabitinin frekans ve gerilime bağlı olarak değişimleri incelenmiştir. 6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin dielektrik sabitinin gerçek kısmı 0-100 Hz frekanslarda büyük değerlere sahip ancak hızlı bir şekilde düşme göstermekte, 100 Hz-0.1 MHz aralığında sabit kalıyor, 0.1 MHz den sonra ani düşerek sıfıra yaklaşmaktadır. Bu sıvı kristal numunelerin dielektrik sanal kısmı ise düşük frekans bölgesinde yüksek değerlere sahiptir ve farklı frekanslarda bir veya iki pik yaparak azalmaktadır. 6CB ve 8CB sıvı kristallerin dielektrik sabitinin gerçek kısmı voltaj artışına bağlı olarak benzer şekilde sabit bir davranış sergilemektedir. E7 sıvı kristalin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ise düşük voltajlarda küçük değerlere, yaklaşık 6 V civarında birden bire bir artışa ve daha büyük değere sahip olduğu görülmektedir. 6CB ve 8CB'nin dielektrik sanal kısmı düşük voltajlarda büyük değere sahip ancak belli bir voltajdan sonra azalmaktadır. E7'nin dielektrik sanal kısmı diğerlerinden biraz farklılık göstermekte, düşük voltajda küçük değerlere sahip ancak belli bir voltajdan sonra bir miktar artış görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Nematik sıvı kristal, 6CB, 8CB, E7, dielektrik

ABSTRACT

In this study, the changes in dielectric constant of hexylcyanobiphenyl (6CB), octylcyanobiphenyl (8CB) and E7 nematic liquid crystals depending on frequency and voltage were investigated. The real part of the dielectric constant of 6CB, 8CB and E7 liquid crystals has large values at frequencies of 0-100 Hz, but shows a rapid decrease, remains constant in the range of 100 Hz-0.1 MHz, drops sharply after 0.1 MHz and approaches zero. The dielectric imaginary part of these liquid crystal samples has high values in the low frequency region and decreases with one or two peaks at different frequencies. The real part of the dielectric constant of 6CB and 8CB liquid crystals exhibits a similarly constant behavior depending on the voltage increase. The real part of the dielectric constant of E7 liquid crystal, on the other hand, appears to have small values at low voltages, a sudden increase of about 6 V, and a larger value. The dielectric imaginary part of 6CB and 8CB has great value at low voltages but decreases after a certain voltage. The dielectric imaginary part of E7 differs slightly from the others, with small values at low voltage but some increase after a certain voltage.

Keywords: Nematic liquid crystal, 6CB, 8CB, E7, dielectric

GİRİŞ

Sıvı kristaller, izotropik sıvı ile kristal katı arasındaki mezofaz olarak bilinir (Kim, 2015). Sıvı Kristaller, 1888 yılında Friedrich Reinitzer tarafından keşfedilmiştir (Singh, 2002). Sıvı kristaller günümüzde televizyon, bilgisayar ve tabletlerde başlıca olmak üzere ileri elektronik cihazlara kadar geniş bir uygulama alanı bulan ve araştırmacıların ilgisini çeken bir malzemedir. Yaklaşık olarak 30 yıl evvel hesap makinelerinde ve dijital saatlerde kullanılmaya başlanan sıvı kristaller, endüstri alanında 2006 yılında 100 milyar dolar üzerinde kendisine yer almakta ve teknolojiye önemi günden güne artmaktadır (Castellano, 2006). Sıvı kristaller tıpta teşhis ve tedavi, memoğrafi (Srilekha vd., 2020; Smith, 1920), holografi (Chen & Brady, 1992), dijital veri depolama (Matharu vd., 2007), nanopartiküller (Eskalen vd., 2017; Gürmen vd., 2008; Ahmet vd., 2018; Malik vd., 2018), boyalar (Gürlük vd., 2017; Zakerhamidi vd., 2016) ve biyosensör (Popov vd., 2016) gibi bir çok alanda kullanılmaktadır.

Sıvı kristal karışımların elektriksel özellikleri, dielektrik spektroskopisi kullanılarak araştırılmış. Sıvı kristalin dielektrik kısmındaki çalışmaların moleküllerin yapısı ve mekanizması hakkında çok değerli bilgiler vermektedir (Okumuş vd., 2014). 6CB sıvı kristaline grafen oksit (GO) farklı oranlarda %0.25GO, %0.5GO, %1GO ve %2GO ilave edilmiş ve katkılı sıvı kristallerin fiziksel özelliklerindeki değişim araştırılmıştır. Hazırlanan numunelerin faz geçişleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve polarize optik mikroskop (POM) ile gözlemlenmiştir. Grafen oksit katkılı numunelerin elektriksel özellikleri, grafen oksit oranının artmasıyla artış göstermiştir. Voltaja bağımlı ışık geçirgenliği eşik voltajının seyrek numuneler için düştüğünü, ancak yoğun numunelerde arttığı tespit edilmiştir (Özğan vd., 2018). İki veya daha fazla sıvı kristal karışımın; termal, optik, dielektrik ve optik anizotropi gibi fiziksel ve yapısal özellikleri araştırılmıştır (Shiju vd., 2017). 6CB ve 8CB karışımının absorpsiyon, kapasitans, iletkenlik, dielektrik anizotropi ve çift kırılma özellikleri ve yayılma elastik katsayısı araştırılmış. Eşik gerilimi 2,1 V olarak belirlenmiş. Kapasitans, 100 kHz'den daha düşük frekanslarda büyük ve daha yüksek frekanslarda küçüktür. Karışım için iletkenlik-voltaj değişimi elde edildiği görülmektedir (Özğan, 2017).

E7 saf nematik sıvı kristali altın nanoparçacıklar ile % 0, % 3, % 12 oranlarında katkılanmıştır. E7'nin eşik voltajını 20 V civarından 14 V a kadar düşürdüğü, dielektrik anizotropisini artırdığı gözlemlenmiştir. Sıvı kristallerde kullanılan elektro-optik aletler ise yüksek dielektrik ve optik anizotropiye sahip ve düşük eşik voltajına ihtiyaçları vardır. Altın nanoparçacık katkılanması ile sıvı kristallerin özelliklerini olumlu yönde etkilemekte ve endüstriyel alanda kullanılmasını sağlayabilmektedir. Bu numunede görülen elektro-optik özelliklerinde belli bir düzeyde iyileşme elde edildi. Eşik voltajını düşürdüğünden daha az enerji tüketerek, enerji tasarrufu sağladığı ifade edilmektedir (Eskalen & Özğan, 2014). E7 nematik sıvı kristal karışımından, 6CB ve heksilbenzoik asitten yeni bir sıvı kristal karışım tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Termal ve morfolojik özelliklerini, DSC ve POM cihazları ile araştırılmıştır (Eskalen vd. 2018). Yoshida vd. 8CB kodlu sıvı kristali püskürtücü yatırma (Sputter Depositing, SP) tekniği ile altın nanoparçacıklar ile katkılanarak, faz geçiş sıcaklığındaki değişimi SP süresine bağlı olarak değiştirdiğini ve eşik voltajı katkılanmış numuneler için yaklaşık olarak % 10 azaldığını elde etmişlerdir (Yoshida vd., 2010).

Nematik sıvı kristallerin; heksilbenzoikasit (6BA), oktiloksibenzoikasit (8OBA) ve desiloksibenzoikasit (10OBA) (Okumuş, 2017); 8CB, oktiloksisyanobifenil (8OCB) (Özğan & Okumuş, 2011); 6CB ve 8CB (Okumuş, 2013); üçlü heksilbenzoikasit, oktiloksibenzoikasit ve desiloksibenzoikasit (Okumuş & Özğan, 2014); 6BA ve 6CB gibi ikili veya üçlü karışımları (Okumuş vd. 2016) incelenmiştir.

Bu çalışmada, 6CB, 8CB ve E7 kodlu nematik sıvı kristallerin dielektrik sabitini frekansa ve gerilime bağlı değişimleri; 0 volt ve oda sıcaklığında 1 Hz-20 MHz frekans aralığında ve 1 kHz frekans ve oda sıcaklığında 1-20V DC gerilim aralığında incelenecektir.

MATERYAL VE YÖNTEM

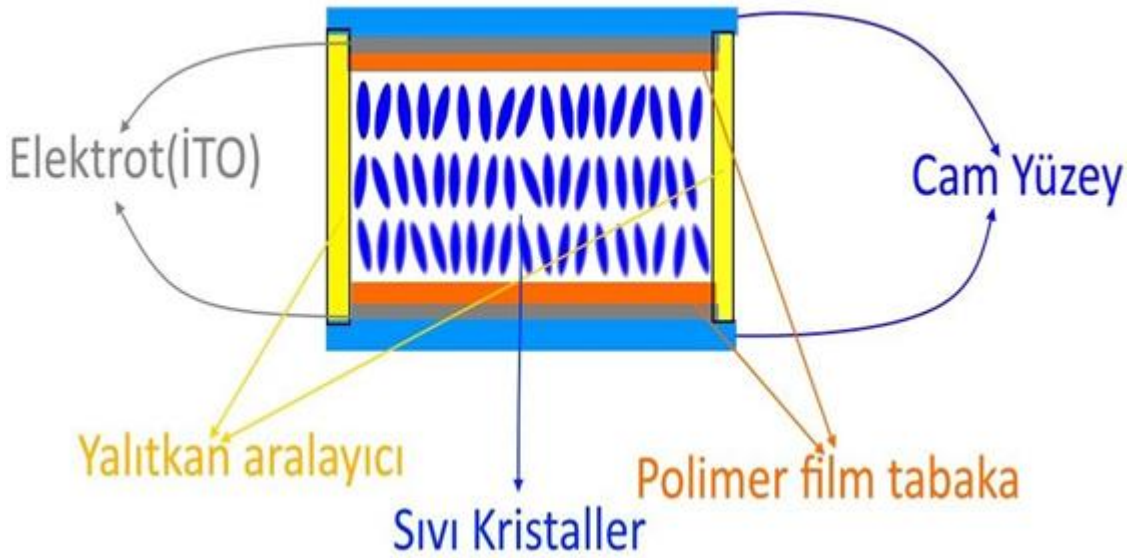
Materyal

Bu çalışmada kullanılan 6CB kodlu (4-Pentyl-4-biphenylcarbonitrile), 8CB kodlu (4-octyl-4-cyanobiphenyl) ve E7 kodlu nematik sıvı kristalleri sigma- aldrich firmasından satın alınmıştır. E7 sıvı kristali, dört farklı sıvı kristalin ötektik karışımından elde edilmektedir. Bu çalışmada kullanılan nematik sıvı kristallerin moleküler yapıları Tablo 1'de görülmektedir. Sıvı kristallerin elektriksel özelliklerini ölçmek için iki cam levha üzerine elektrik iletkenliğini sağlayan İndium Tin Oksit (ITO) malzeme ile kaplanmış ve belirli bir aralıkla üst üste konularak sıvı kristal hücre oluşturulmuştur. Sıvı kristal cam hücrelerine sıvı kristaller kapilarite yöntemi kullanılarak dolduruldu. Bu hücreler

ışık geçirgenliği sağladığı için genellikle saydam yapıdadır ve Şekil 1’de görülmektedir. Sıvı kristal ile doldurulan 8 µm hücre boşluklu planer yönelime sahip sıvı kristal hücreleri empedans analizör kullanılarak numuneleri elektriksel özellikleri incelendi.

Tablo 1. 6CB, 8CB ve E7 Nematik Sıvı Kristallerin Moleküler Yapısı

İsim	Moleküler yapı
6CB	<chem>CCCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#N</chem>
8CB	<chem>CCCCCCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#N</chem>
E7	<chem>CCCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#N</chem> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#N</chem> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#N</chem> <chem>CCCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#N</chem>



Şekil 1. Sıvı Kristal Hücre Yapısı

Yöntem

Sıvı kristal numunelerin elektriksel özelliklerini belirlemek için dielektrik spektroskopi tekniği kullanılır. Dielektrik kompleks ifadesi

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (1)$$

ile verilir. Burada ε' ve ε'' dielektrik sabitinin sırasıyla gerçek ve sanal kısmıdır. Dielektrik sabitinin gerçek kısmı;

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{A}{d} \quad (2)$$

ile ifade edilir. Burada C: kapasitans, ε_0 : boş uzayın elektriksel geçirgenlik sabiti, A: hücrenin yüzey alanı ve d ise plakalar arasındaki mesafeyi ifade eder. Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı (ε'') dielektrik kayıptır,

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta \quad (3)$$

ile hesaplanır. Bu eşitlikte ki $\delta = 90 - \varphi$ ile verilir ve φ ise faz açısıdır. Ayrıca elektrik geçirgenlik sabitinin paralel ve dik bileşenleri arasındaki değişim ise dielektrik anizotropi olarak tanımlanır ve

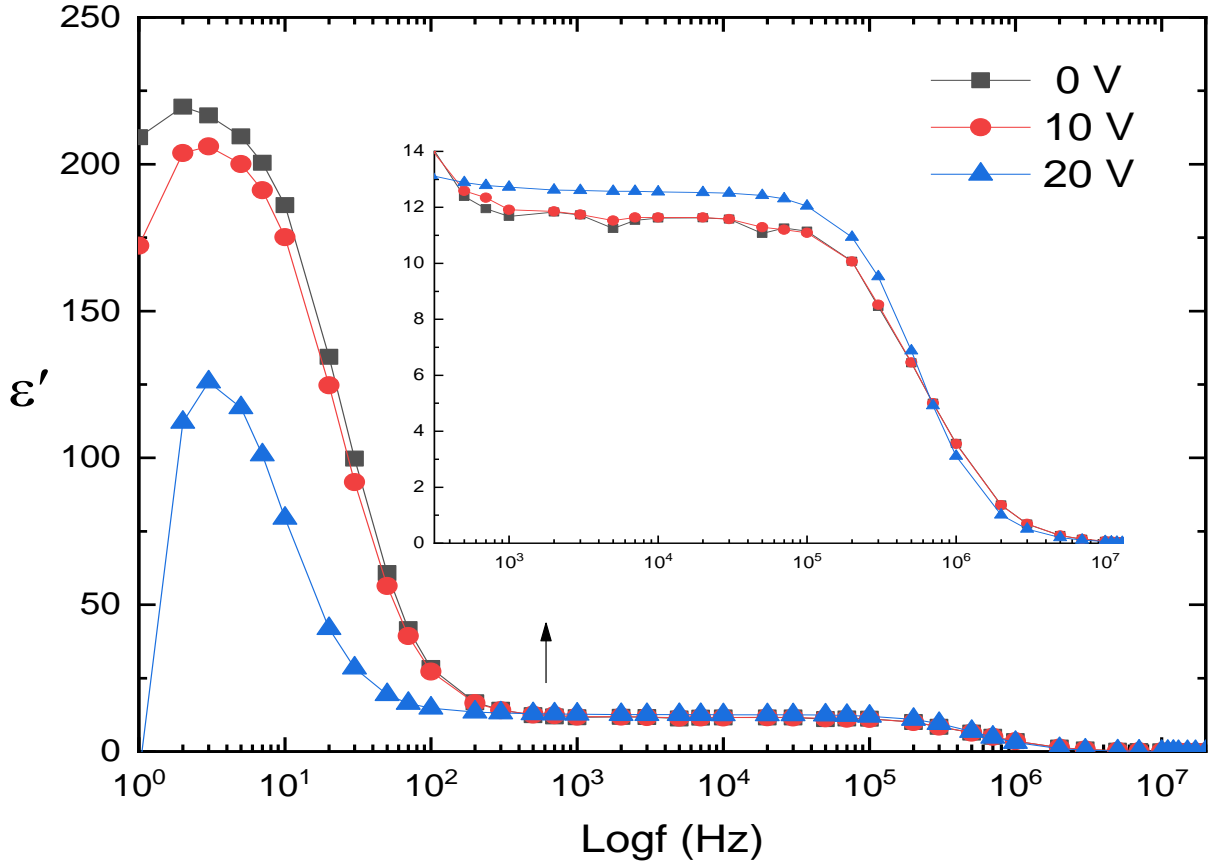
$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \quad (4)$$

olarak gösterilir. Burada; $\Delta\varepsilon$: dielektrik anizotropi, ε_{\parallel} ve ε_{\perp} ise sırasıyla dielektrik sabitinin paralel ve dik bileşenleridir.

BULGULAR

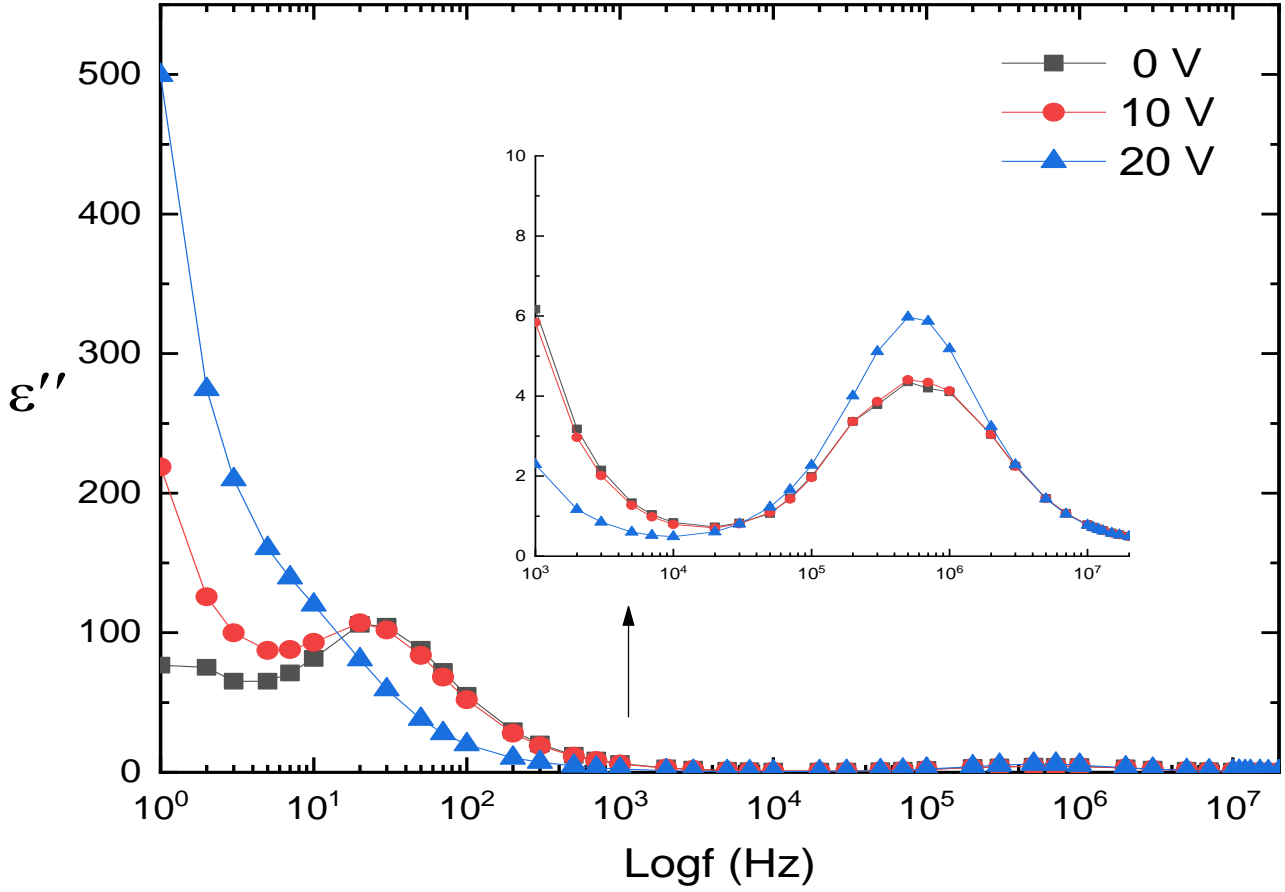
6CB Sıvı kristalin incelenmesi

6CB sıvı kristalin dielektrik sabiti gerçek kısmının frekansa bağlı değişimi 0, 10 ve 20 volt için 1 Hz–20 MHz frekans aralığında oda sıcaklığında elde edildi ve Şekil 2’de görülmektedir. Dielektrik gerçek kısmı 1-100 Hz frekans aralığında oldukça büyük değerlere sahiptir. Yaklaşık 50 Hz’de tüm voltajlarda dielektrik gerçek kısmı maksimum seviyesine ulaşır ve bir an önce düşer, daha sonra 100 Hz-0.1 MHz frekans aralığında sabit kalarak sifıra doğru yaklaşmaktadır. Dielektrik sabiti düşük frekanslarda büyük voltajlarda azalan değere sahip fakat büyük frekanslarda tersi bir durum sergilemektedir. 1 kHz ile 20 MHz frekans aralığındaki davranış açık bir şekilde anlaşılması için o bölgenin grafiği çizilerek iç grafik olarak eklenmiştir.



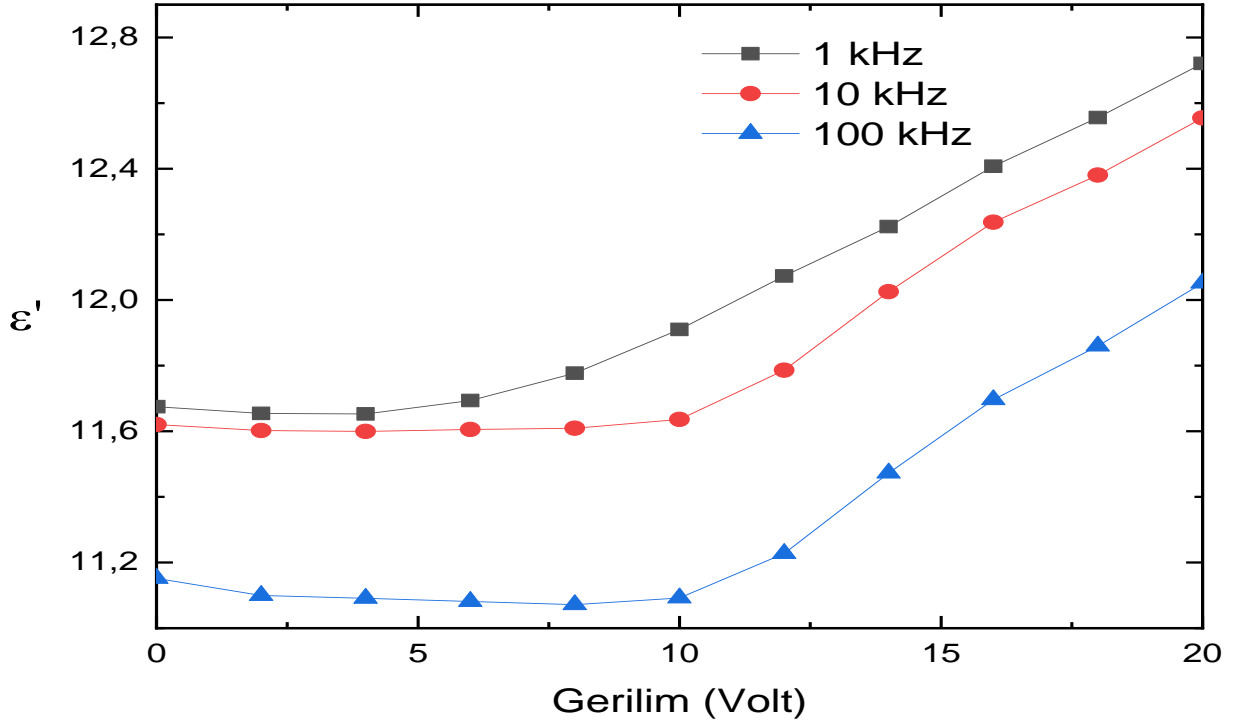
Şekil 2. 6CB'nin Dielektrik Gerçek Kısmının Frekansa Bağlı Değişimi

6CB sıvı kristalin dielektrik sanal kısmının frekansa bağlı değişimi 0, 10 ve 20 volt için elde edildi ve Şekil 3’de görülmektedir. Dielektrik sanal kısmı 0, 10 voltta aynı yerde benzer şekilde 2 defa pik yapıp daha sonra azalmaktadır. 20 voltta ise sürekli düşüşteyken 10⁵ Hz frekansta yükselerek pik yapmış ve devamında sifıra doğru kaymıştır. Dielektrik davranışını belirli kısmının daha iyi görülebilmesi için 1 kHz ve 20 MHz frekans aralığında odaklanarak grafik elde edilmiş ve iç grafik olarak verilmiştir.



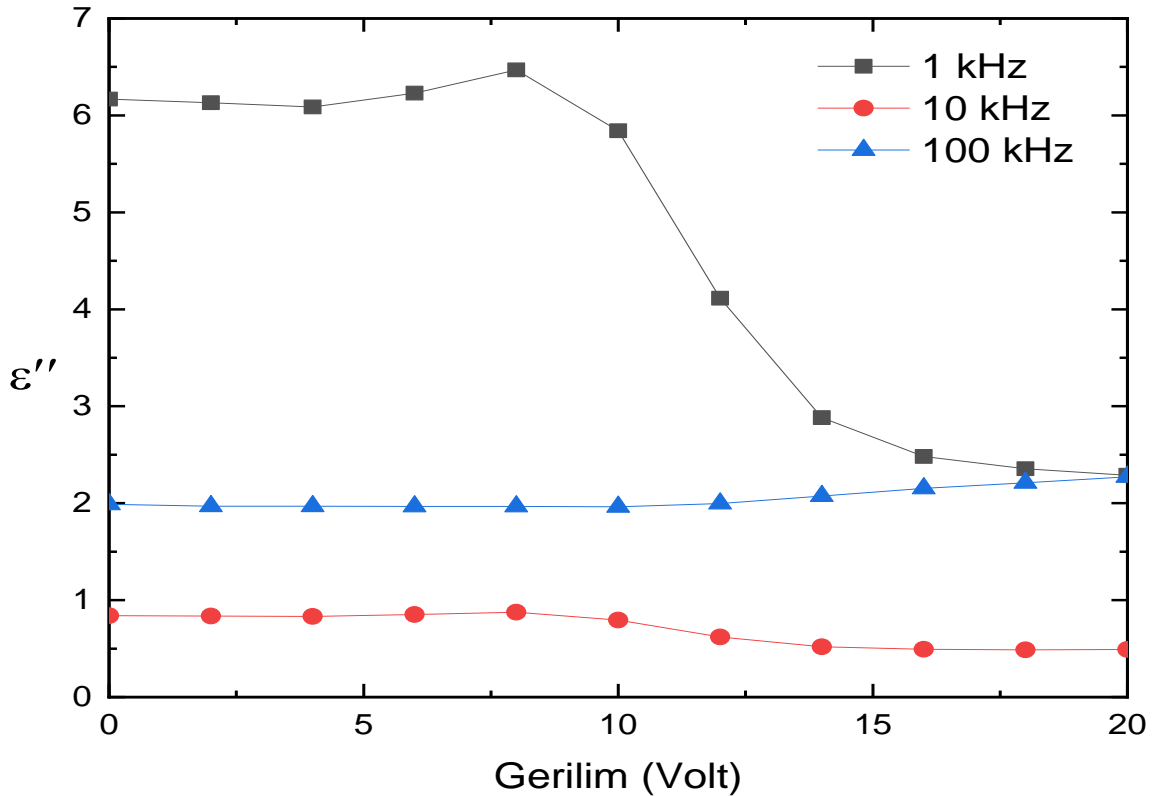
Şekil 3. 6CB'nin Dielektrik Sanal Kısmının Frekansa Bağlı Değişimi

6CB sıvı kristalin dielektrik sabiti gerçek kısmının gerilime bağlı değişimi 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekans için 1-20 V DC gerilim aralığında elde edildi ve Şekil 4'de görülmektedir. Dielektrik gerçek kısmı düşük voltajlarda sabit bir davranışa sahipken bir miktar voltaj artmasıyla birlikte bütün frekans değerlerinde artış görülmektedir. 1 kHz frekans, 10 kHz ve 100 kHz frekansa göre daha yüksek dielektrik değerlerine sahiptir ve 10 kHz ise 100 kHz'e göre daha büyük değer almaktadır.



Şekil 4. 6CB'nin Dielektrik Gerçek Kısmının Gerilime Bağlı Değişimi

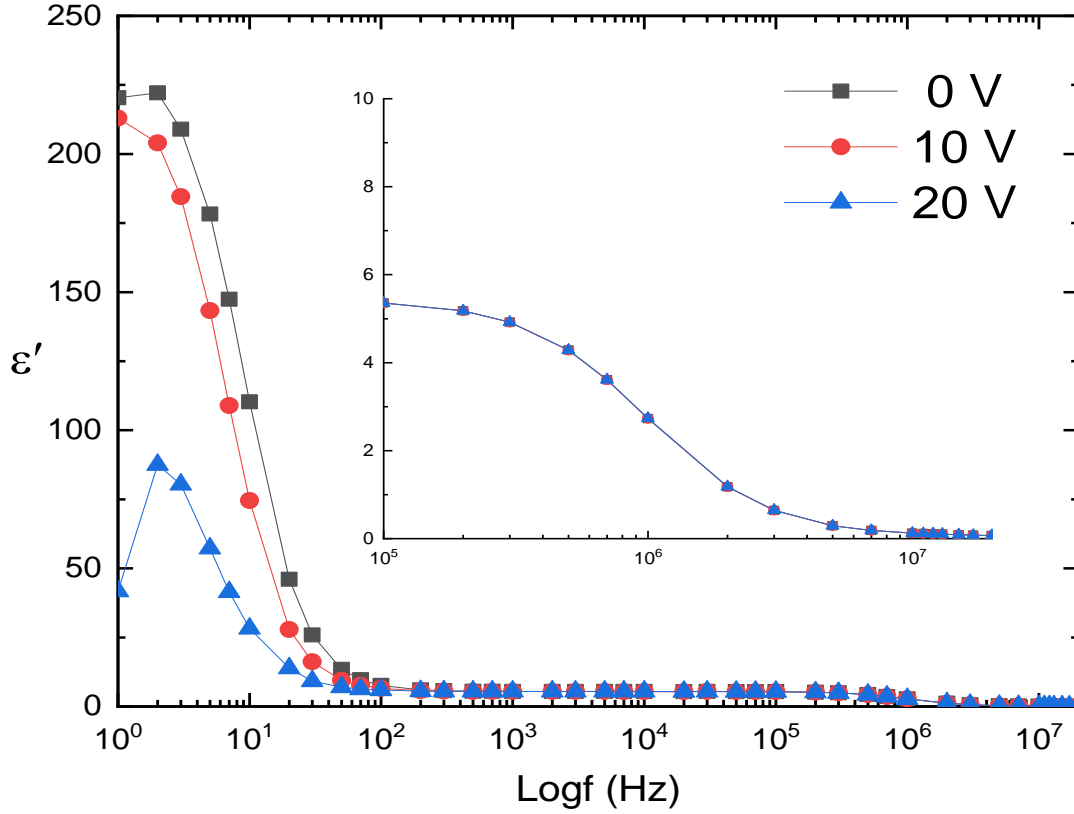
6CB sıvı kristalin dielektrik sabiti sanal kısmının gerilime bağlı değişimi 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz için elde edildi ve Şekil 5'te görülmektedir. Dielektrik sanal kısmı 1 kHz frekans, yaklaşık 7 voltta maksimum seviyesine varıp daha sonra aniden azalmaya başlayıp sabit bir davranış göstermekte ve diğer frekans değerlerinden daha yüksek dielektrik değerlere sahiptir. 100 kHz frekans tüm voltajlarda 10 kHz frekans değerlerinden yüksektir ve ikiside sabite yakın bir şekilde davranış göstermektedir.



Şekil 5. 6CB'nin Dielektrik Sanal Kısmının Gerilime Bağlı Değişimi

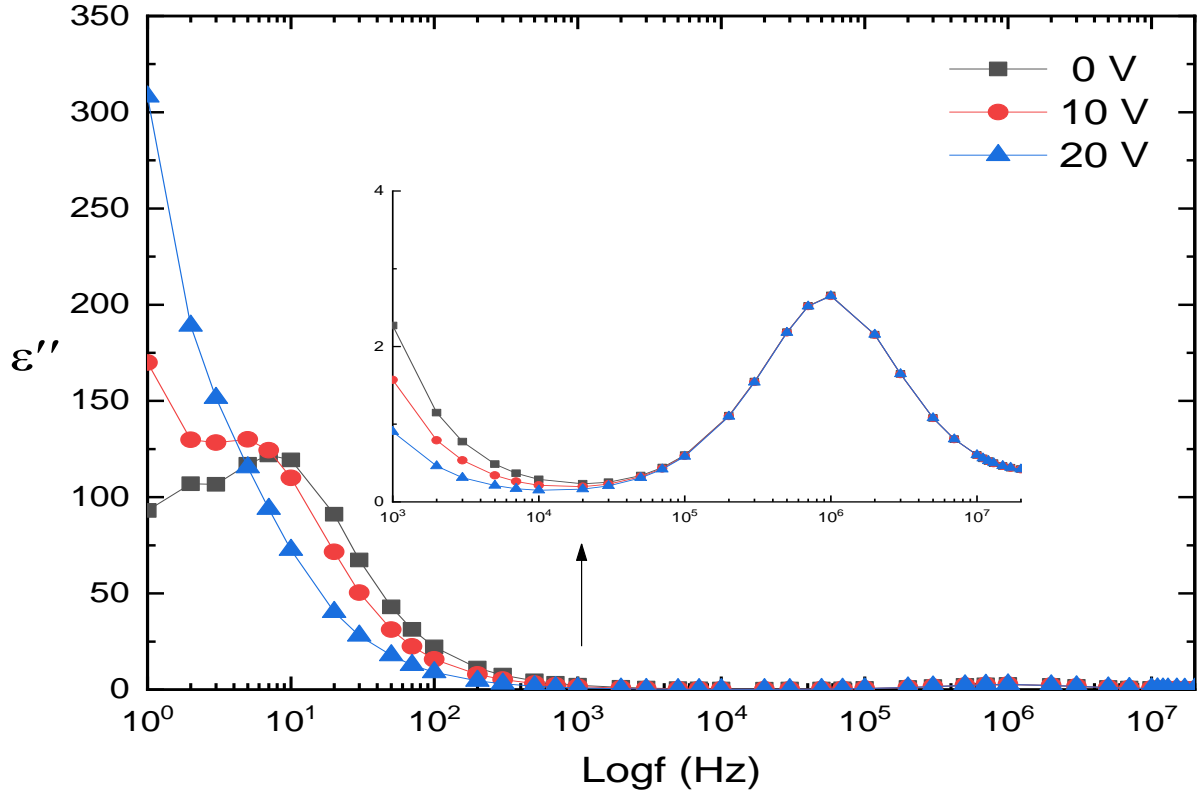
8CB Sıvı kristalin incelenmesi

8CB sıvı kristalin dielektrik sabitin gerçek kısmının frekansa bağlı değişimi 0, 10 ve 20 volt için 1 Hz-20 MHz frekans aralığında oda sıcaklığında elde edildi ve Şekil 6'da görülmektedir. Dielektrik gerçek kısmı düşük frekans bölgesinde yüksek değerlere sahip fakat yüksek frekanslarda bu değerler oldukça azalmaktadır. 0 ve 10 voltajda benzer bir şekilde tüm frekans aralıklarında azalmaktadır. 20 voltta ise 2 Hz'de pik yapıp azalmaya başladıktan daha sonra 100 Hz-20 MHz aralığında, 0 ve 10 volt değerleri ile birlikte benzer bir davranış sergileyip azalarak sifira yaklaşmaktadır.



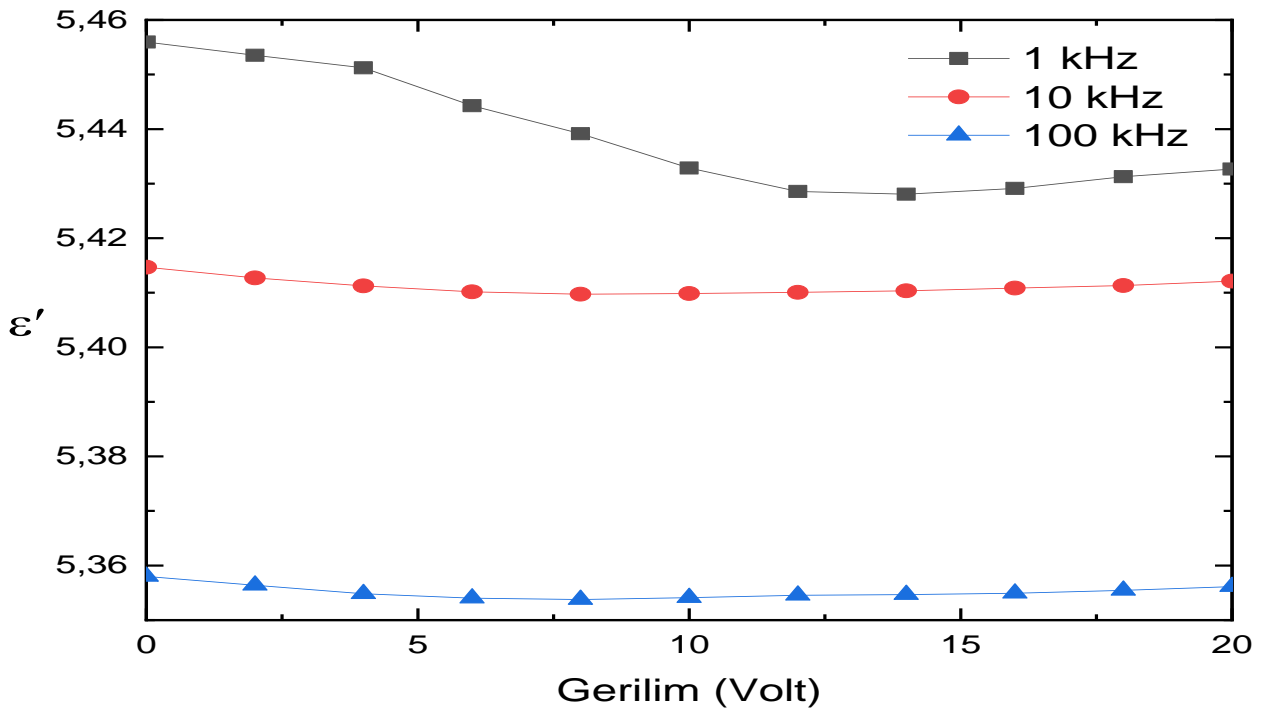
Şekil 6. 8CB'nin Dielektrik Gerçek Kısmının Frekansa Bağlı Değişimi

8CB sıvı kristalin dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı değişimi 0, 10 ve 20 volt için elde edildi ve Şekil 7'de görülmektedir. 8CB sıvı kristalin sanal kısmı gerçek kısmından daha dalgalı bir davranış sergilemektedir. Dielektrik sanal kısmı 0 ve 10 voltajda benzer şekilde iki defa aynı frekansta maksimum değerlerine sahiptir. 20 volt ise düşük frekanslarda yüksek değerler alarak azalmaktadır. 10³ Hz frekanstan sonra tüm voltaj değerleri benzer davranış gösterip 0.1 MHz-20 MHz aralığında hepsi birden artarak daha sonra düşüş göstererek sifira kaymışlardır.



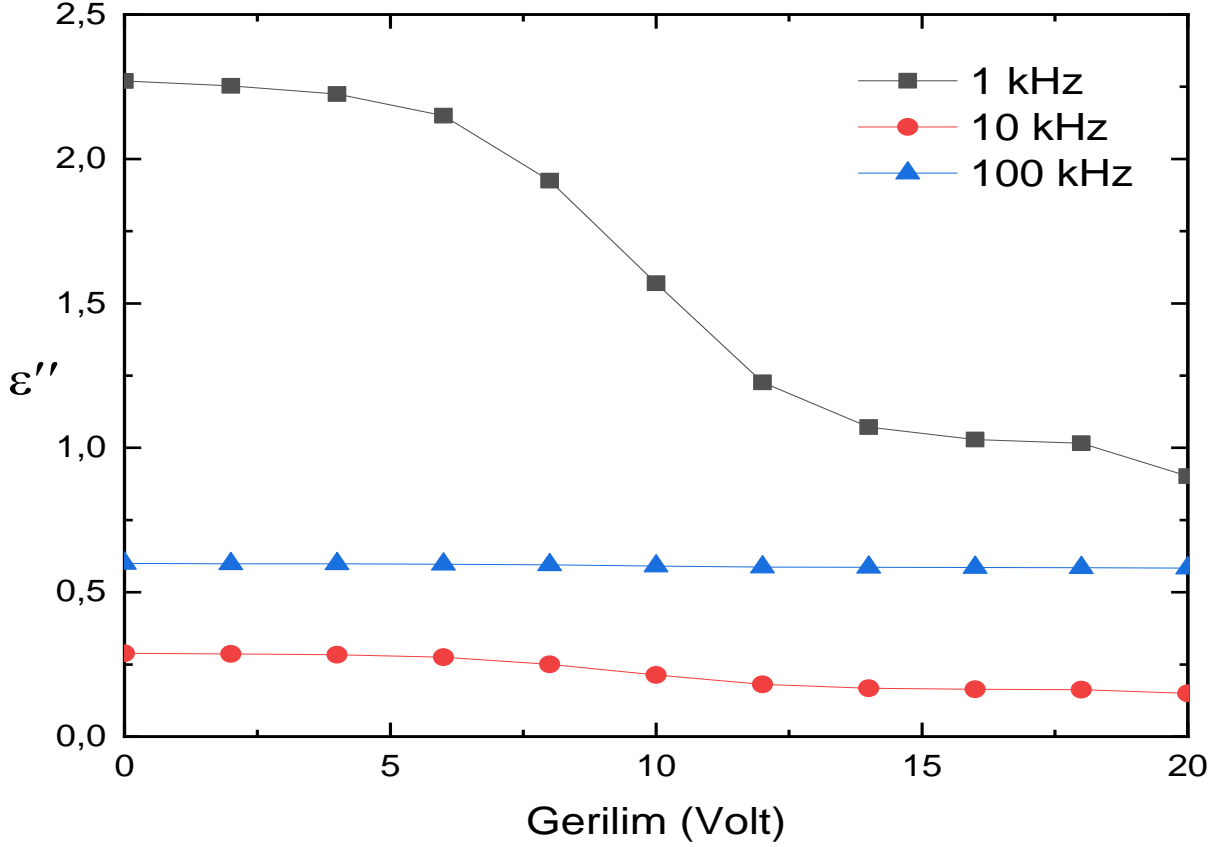
Şekil 7. 8CB'nin Dielektrik Sanal Kısmının Frekansa Bağlı Değişimi

8CB sıvı kristalin dielektrik sabiti gerçek kısmının gerilime bağlı değişimi 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekans için, 1-20V DC gerilim aralığı ile elde edildi ve Şekil 8'de görülmektedir. Dielektrik gerçek kısmı 1 kHz frekans, düşük voltajlarda oldukça yüksek değerler alıp dalgali bir davranış sergilemekte ve diğer frekans değerlerinden daha yüksek değerlere sahiptir. 10 kHz ise 100 kHz' e göre tüm voltaj aralıklarında daha yüksek değerler almakta ve ikiside sabite yakın bir davranış sergilemektedir.



Şekil 8. 8CB'nin Dielektrik Gerçek Kısmının Gerilime Bağlı Değişimi

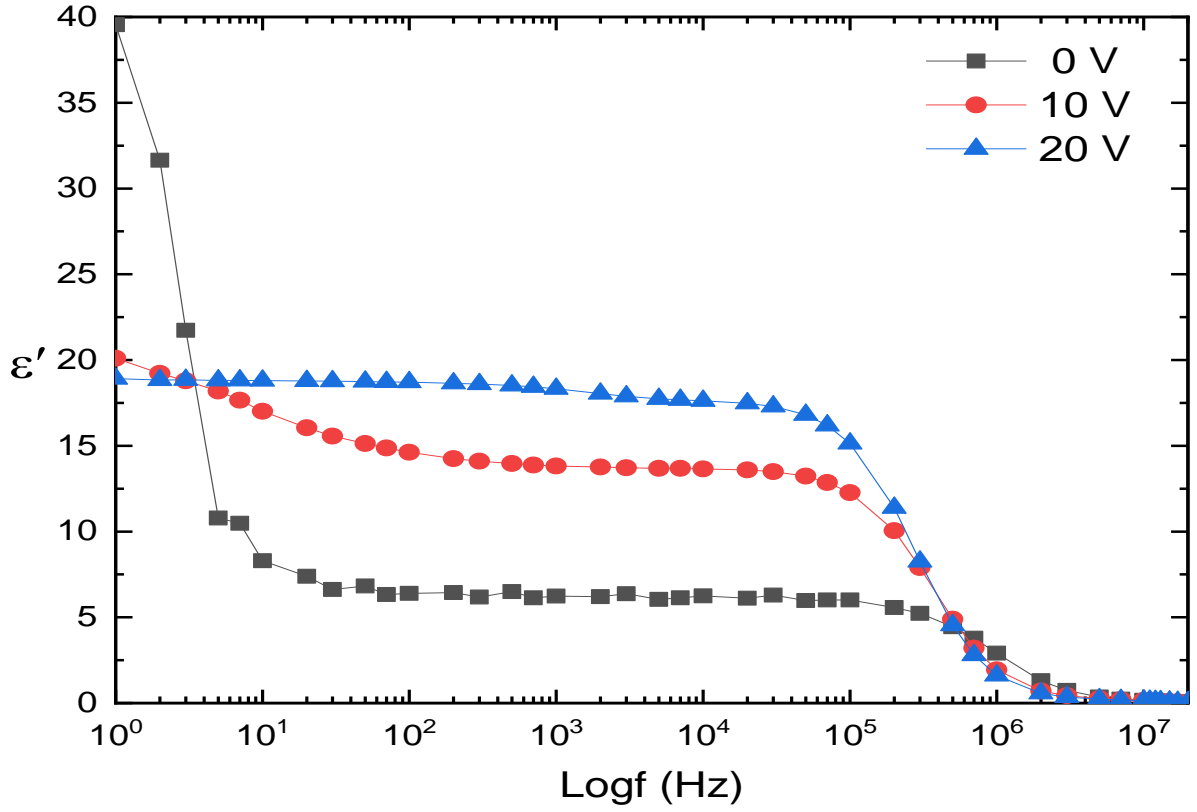
8CB sıvı kristalin dielektrik sabiti sanal kısmının gerilime bağlı değişimi 1kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekans için elde edildi ve Şekil 9’da görülmektedir. Dielektrik sanal kısmı 1 kHz frekans, yaklaşık 6 volt civarında maksimum seviyesine varıp daha sonra aniden artan voltaj ile birlikte bu değerler azalmaya başlamakta ve sabit bir davranışa yaklaşma görülmekte ve diğer tüm frekanslara göre yüksek dielektrik değerlere sahiptir. 100 kHz frekans, tüm voltaj aralıklarında 10 kHz’den daha büyük değerler almakta ve ikiside sabit bir davranış göstermektedir.



Şekil 9. 8CB'nin Dielektrik Sanal Kısmının Gerilime Bağlı Değişimi

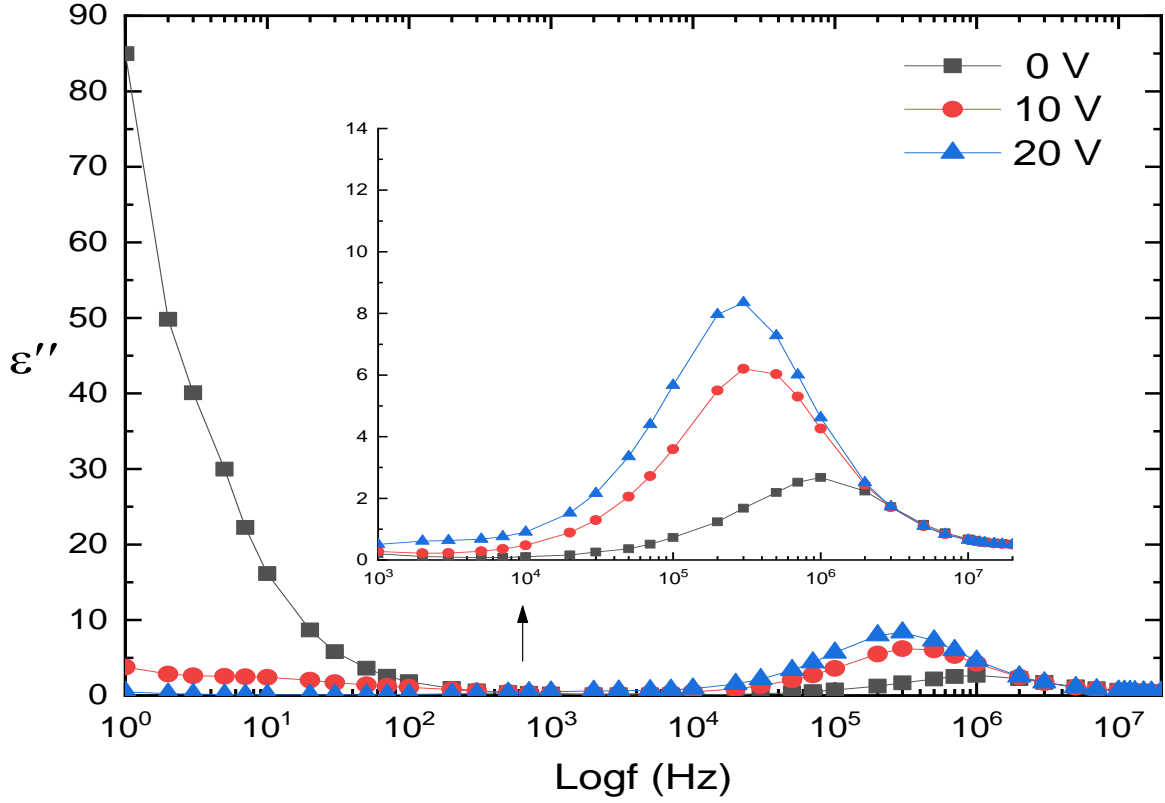
E7 Sıvı kristalinin incelenmesi

E7 sıvı kristalin dielektrik sabiti gerçek kısmının frekansa bağlı değişimi 0, 10 ve 20 volt için 1 Hz-20 MHz frekans aralığında oda sıcaklığında elde edildi ve Şekil 10’da görülmektedir. Dielektrik gerçek kısmı düşük frekans bölgesinde oldukça büyük değerlere sahip ancak belli frekans aralığında voltaj artışı ile birlikte dalgalı bir davranış sergilemekte, 50 Hz-0.1 MHz aralığında tüm voltaj değerleri sabit bir davranış gözlemlenmekte ve 10^6 frekans civarında tüm voltaj değerleri aniden azalarak sıfıra yaklaşmaktadır.



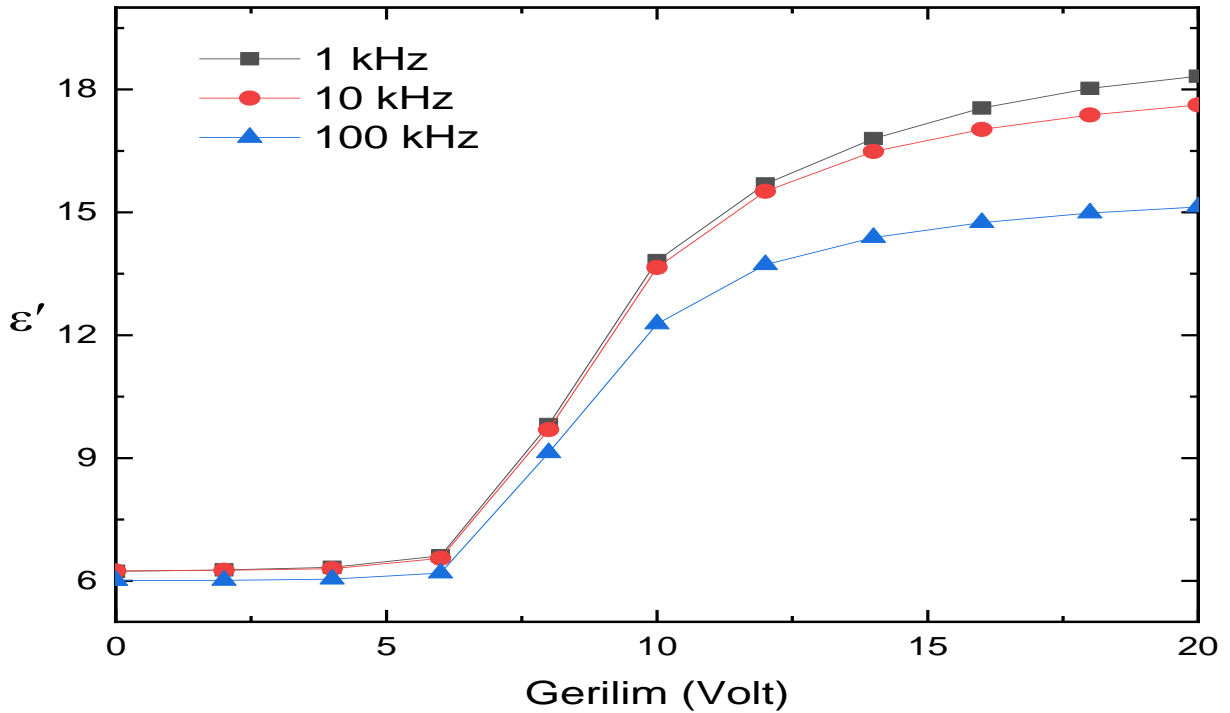
Şekil 10. E7'nin Dielektrik Gerçek Kısmının Frekansa Bağlı Değişimi

E7 sıvı kristalin dielektrik sabiti sanal kısmının frekansa bağlı değişimi 0, 10 ve 20 volt için elde edildi ve Şekil 11'de görülmektedir. Dielektrik sanal kısmı 0 volt, düşük frekans bölgesinde yüksek değerlere sahip ancak artan frekans aralıklarında bu değerler düşüş göstermekte ve 10⁶ Hz frekansta bir miktar artış görülmektedir. 10 ve 20 voltajda birbirine yakın dielektrik değerlerine sahiptir ve ikisinde 10⁶ Hz civarında maksimum değerlerini aldıktan daha sonra azalarak sifıra yaklaşmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki dielektrik davranışını daha iyi görülebilmesi için içerisine iç grafik olarak eklenmiştir.



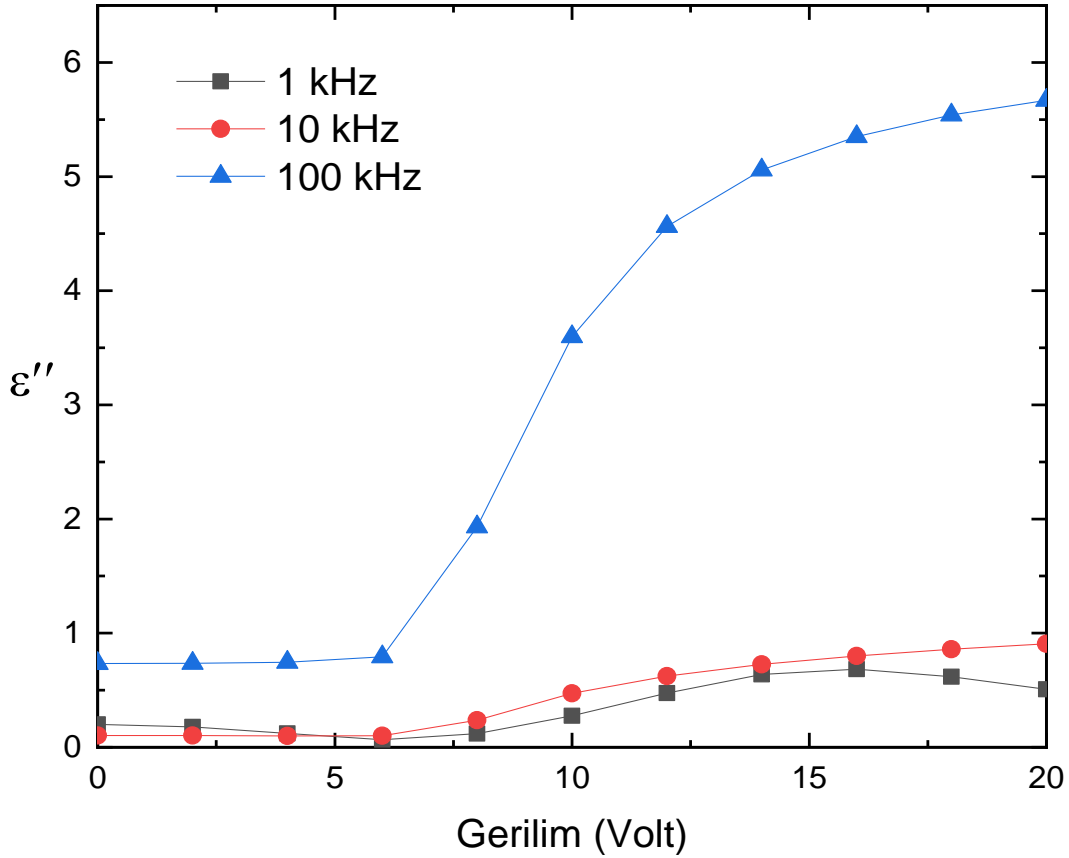
Şekil 11. E7'nin Dielektrik Sanal Kısmının Frekansa Bağlı Değişimi

E7 sıvı kristalin dielektrik sabiti gerçek kısmının gerilime bağlı değişimi 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekans için elde edildi ve Şekil 12'de görülmektedir. Dielektrik gerçek kısmı düşük voltaj bölgesinde sabit bir davranışa sahipken tüm voltaj aralıklarında ve tüm frekans değerlerinde altı volt civarında aniden artış gözlemlenmekte ve yüksek voltaj bölgesinde frekansın azalmasıyla birlikte dielektrik değerlerinde yüksek değerlerde olduğu grafikten anlaşılmaktadır.



Şekil 12. E7'nin Dielektrik Gerçek Kısmının Gerilime Bağlı Değişimi

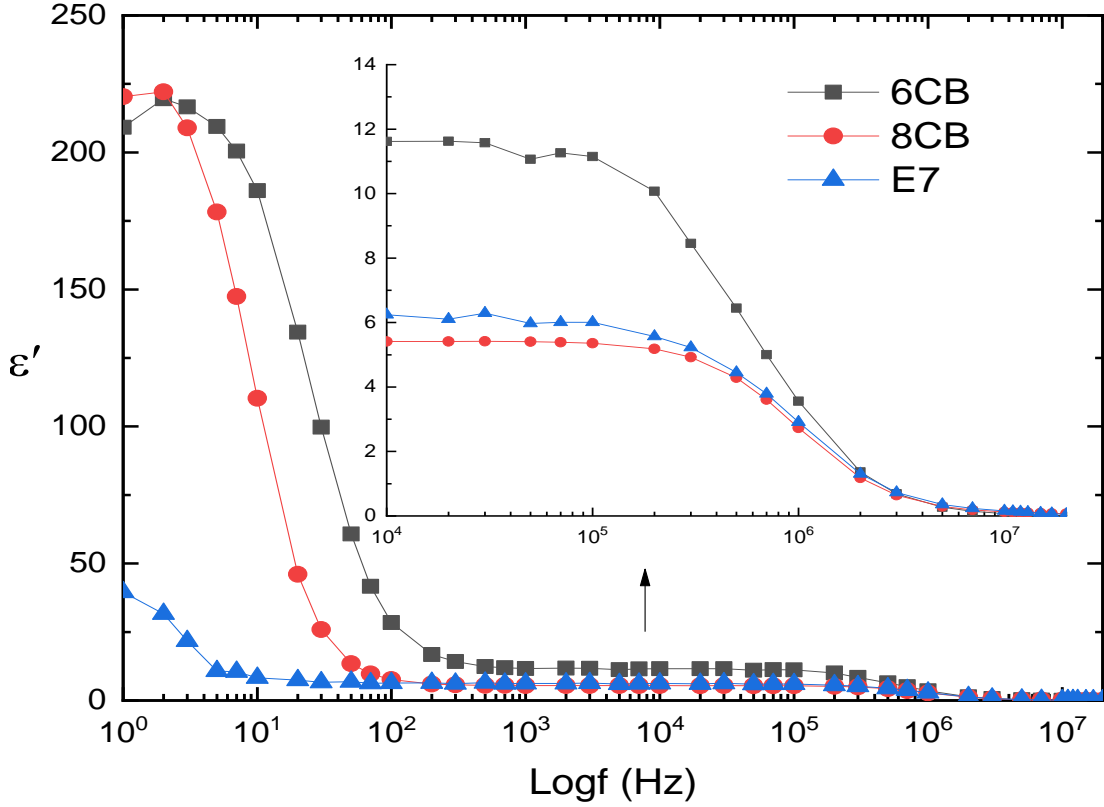
E7 sıvı kristalin dielektrik sabiti sanal kısmının gerilime bağlı değişimi 1kHz, 10 kHz ve 100 kHz için elde edildi ve Şekil 13’de görülmektedir. Dielektrik sanal kısmı düşük voltaj bölgesinde tüm frekans değerlerinde sabit bir davranış sergilemekte ve voltaj artışıyla beraber tüm frekans değerleri için dielektrik değerlerinde artış görülmektedir. 100 kHz frekans düşük voltajlarda sabit kalarak altı volt civarında aniden artarak tüm frekanslardan daha büyük dielektrik değerlerine sahiptir. 10 kHz frekans ise düşük voltajlarda sabit kalarak bir miktar 1 kHz frekanstan daha yüksek değerler almakta ve iki frekansında benzer bir şekilde davranış sergilediği görülmektedir.



Şekil 13. E7'nin Dielektrik Sanal Kısmının Gerilime Bağlı Değişimi

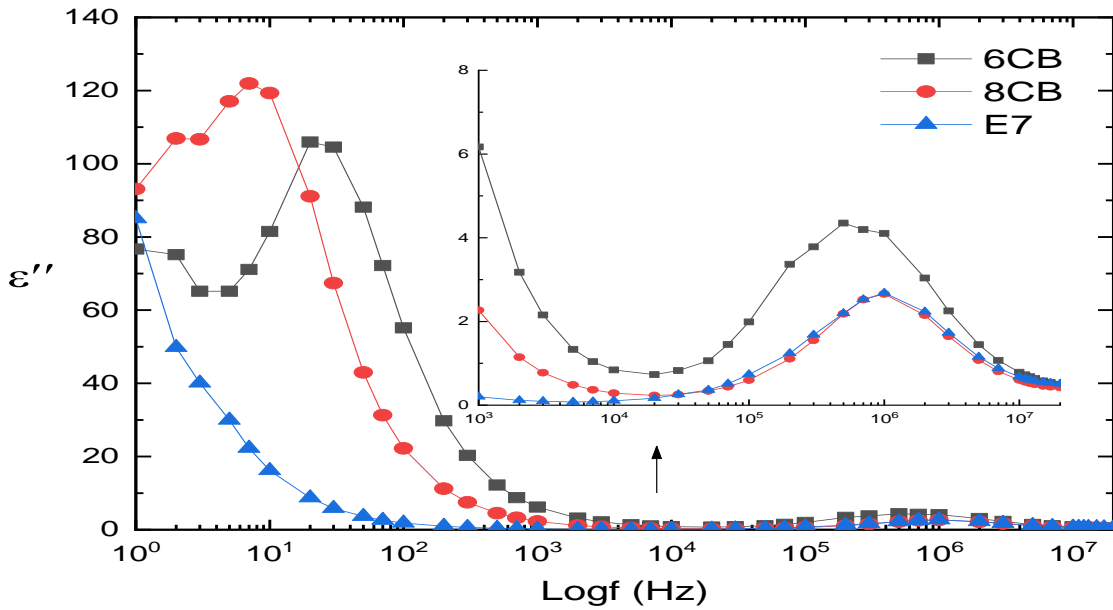
6CB, 8CB ve E7 Sıvı kristalinin karşılaştırılması

6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin dielektrik sabiti gerçek kısmının frekansa bağlı değişimi 0 volt için 1 Hz-20 MHz frekans aralığında oda sıcaklığında elde edildi ve Şekil 14'de görülmektedir. 6CB, 8CB ve E7 sıvı kristalleri dielektrik gerçek kısmı 0-100 Hz frekans aralığında büyük değerlere sahip ancak hızlı bir şekilde düşme göstermektedir. 8CB sıvı kristali düşük frekans bölgesinde yüksek dielektrik değerlerine sahip ancak artan frekanslarda azalan bir davranış göstermekte ve 100 Hz-0.1 MHz frekans aralığında tüm numuneler sabit bir davranış göstermektedir. E7 sıvı kristali ise artan frekanslarda hep azalırken belli bir frekansta 8CB numunesinden bir miktar dielektrik değerleri yüksek bir davranış sergilemekte ve yaklaşık 0.1 MHz frekanstan sonra bütün sıvı kristaller benzer bir şekilde aniden düşerek sıfıra yaklaşmaktadır. 10 kHz ile 20 MHz frekans aralığındaki davranışı açık bir şekilde anlaşılması için o bölgenin grafiği çizilerek iç bir grafik olarak eklenmiştir.



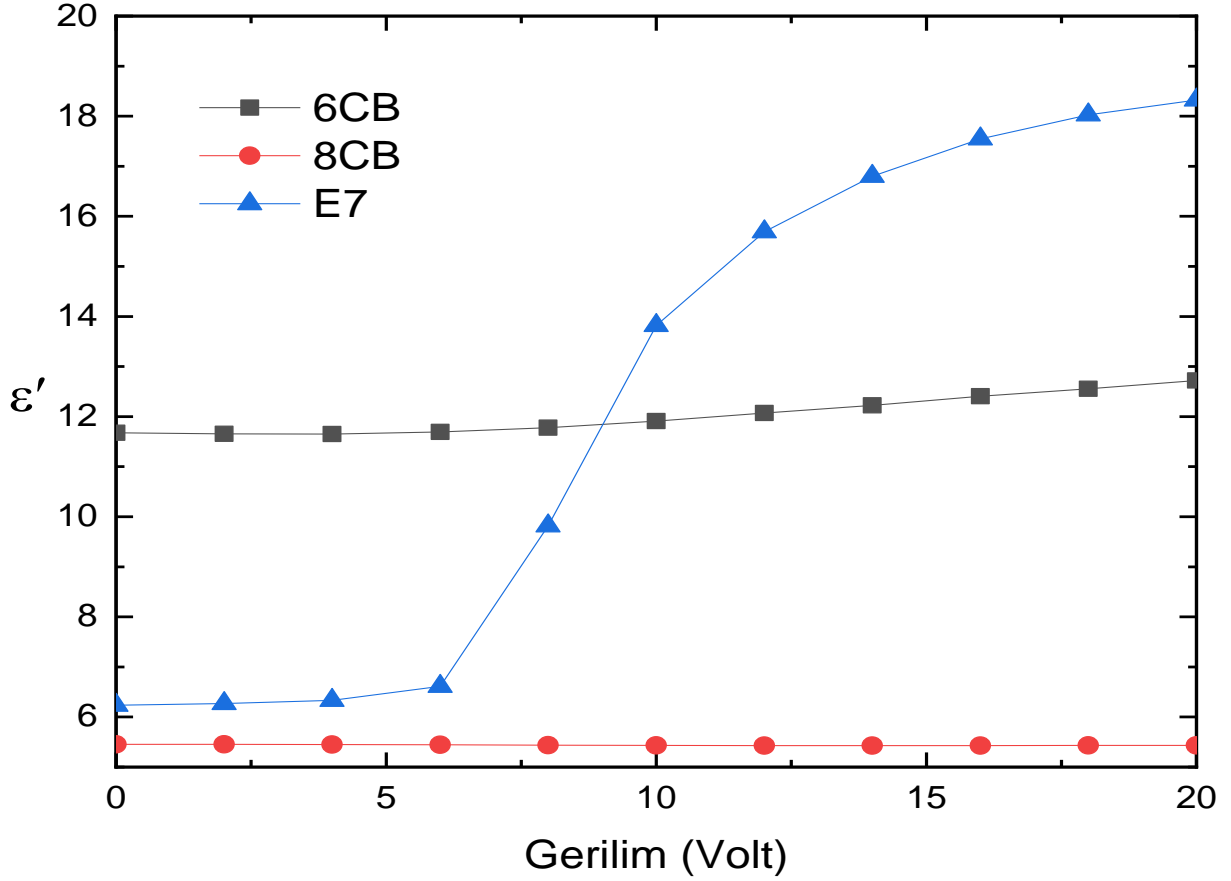
Şekil 14. 6CB, 8CB ve E7'nin Dielektrik Gerçek Kısımının Frekansa Bağlı Değişimi

6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin dielektrik sabiti sanal kısmının frekansa bağlı değişimi 0 volt için elde edildi ve Şekil 15'de görülmektedir. 6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin dielektrik sanal kısmı düşük frekans bölgesinde yüksek değerlere sahiptir ancak artan frekansla birlikte azalma görülmektedir. 8CB ve 6CB sıvı kristali farklı frekanslarda bir veya iki pik yaparak azalmakta ve E7 numunesi artan frekans aralığında düşüş gerçekleşirken bir miktar 8CB sıvı kristalinden yüksek dielektrik değerleri aldığı görülmektedir. 0.1 MHz-20 MHz frekans aralığında hepsi birden artarak daha sonra aniden düşerek sıfıra kaymışlardır. Dielektrik davranışını 1 kHz ve 20 MHz frekans aralığında daha iyi görülebilmesi için odaklanarak grafik elde edilmiş ve iç grafik olarak verilmiştir.



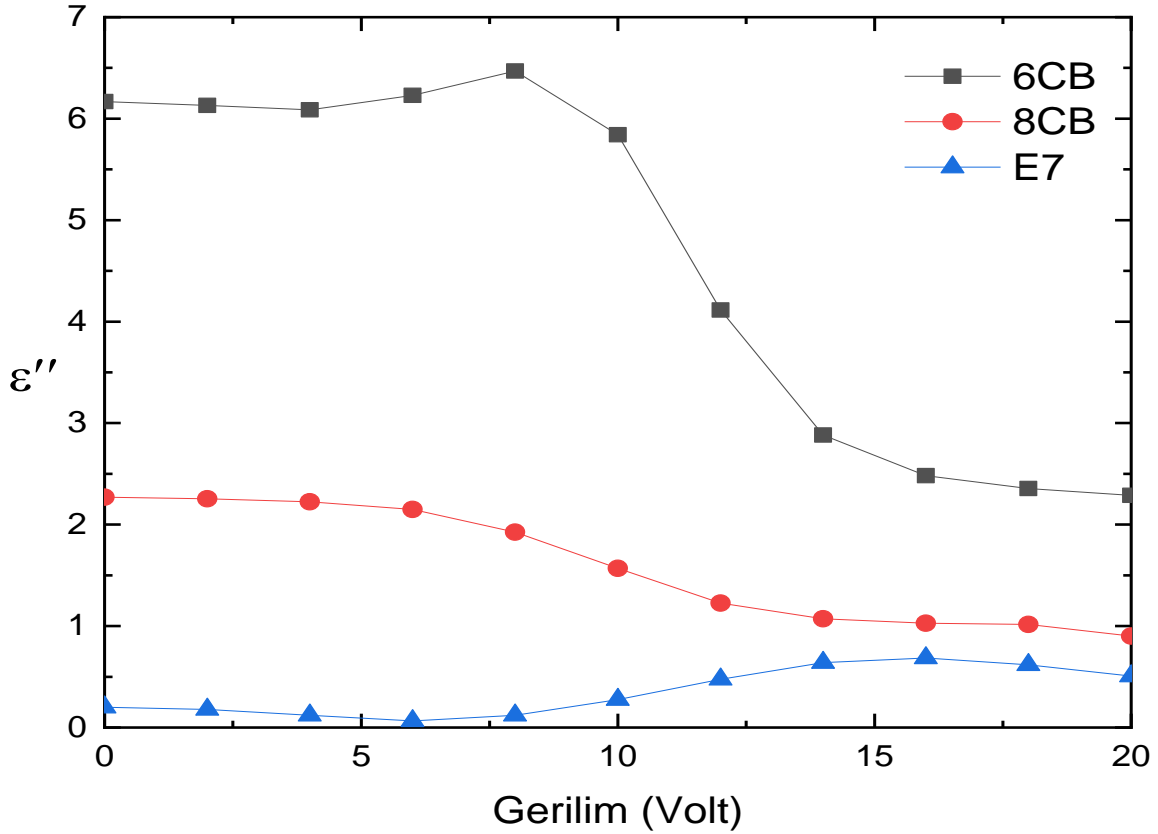
Şekil 15. 6CB, 8CB ve E7'nin Dielektrik Sanal Kısımının Frekansa Bağlı Değişimi

6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin dielektrik sabiti gerçek kısmının gerilime bağlı değişimi 1 kHz frekans için elde edildi ve Şekil 16'da görülmektedir. 6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin dielektrik gerçek kısmı düşük voltaj bölgesinde sabit bir davranış sergilemekte ancak E7 numunesi düşük voltajlarda küçük değerlere sahipken 6 volt civarında aniden artmakta ve belli bir voltaj değerinde diğer sıvı kristallerden yüksek dielektrik değerlerine sahip olduğu görülmektedir. 6CB ve 8CB sıvı kristali artan voltaj aralıklarında benzer şekilde sabit bir davranış sergilemektedir.



Şekil 16. 6CB, 8CB ve E7'nin Dielektrik Gerçek Kısmının Gerilime Bağlı Değişimi

6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin dielektrik sabiti sanal kısmının gerilime bağlı değişimi 1 kHz frekans için elde edildi ve Şekil 17'de görülmektedir. 6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin düşük voltajlarda sabit olmakta fakat artan voltaj aralıklarında farklılıklar görülmektedir. 6CB numunesi 1 kHz frekansta yaklaşık 7 volt civarında pik yapmakta ve daha sonra aniden azalmaya başlamakta 15 V-20 V aralığında sabit bir davranış sergilemekte ve bu numune tüm voltaj aralıklarında diğer sıvı kristallerden daha yüksek dielektrik değerlerine sahiptir. 8CB sıvı kristali düşük voltajlarda büyük değere sahip ancak belli bir voltajdan sonra azalmaktadır. E7 numunesi diğerlerinden biraz farklılık göstermekte, düşük voltajda küçük değerlere sahip ancak belli bir voltajdan sonra bir miktar artış görülmektedir.



Şekil 17. 6CB, 8CB ve E7'nin Dielektrik Sanal Kısımının Gerilime Bağlı Değişimi

TARTIŞMA VE SONUÇ

Nematik sıvı kristaller, görüntüleme sistemlerinde ve birçok teknolojik uygulamada kullanılmaktadır. Gösterge sistemlerinin geliştirilmesinde nematik sıvı kristallerin elektriksel özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada sonuç olarak 6CB (heksilsiyaniobifenil), 8CB (oktilsiyaniobifenil) ve E7 kodlu nematik sıvı kristallerin dielektrik gerçek ve sanal kısımlarının frekans ve gerilime bağlı değişimleri incelendi.

6CB sıvı kristali sıfır, on ve yirmi voltaj değeri için belirli frekans aralığındaki grafikleri elde edildi. 8CB sıvı kristalin dielektrik gerçek kısmı 1-100 Hz frekans aralığında oldukça büyük değerlere sahiptir. Yaklaşık 50 Hz'de tüm voltajlarda dielektrik gerçek kısmı maksimum seviyesine ulaşır ve sonra ani bir şekilde düşer ve daha sonra 100 Hz-0.1 MHz frekans aralığında sabit kalarak sıfıra doğru yaklaşmaktadır. Dielektrik sabiti düşük frekanslarda büyük voltajlarda azalan değere sahip fakat büyük frekanslarda tersi bir durum gerçekleşmektedir. Bu sıvı kristalin sanal kısmı ise 0, 10 voltta aynı yerde benzer şekilde iki defa pik yapıp daha sonra azalmaktadır. 20 volta ise sürekli düşüşteyken 10^5 Hz frekansta yükselerek pik yapmış ve devamında sıfıra doğru yaklaşmıştır.

6CB sıvı kristali bir kHz, on kHz ve yirmi kHz değeri için belirli voltaj aralığındaki grafikleri elde edildi. 6CB sıvı kristalin dielektrik gerçek kısmı düşük voltajlarda sabit bir davranışa sahipken bir miktar voltaj artmasıyla birlikte bütün frekans değerlerinde artış görülmektedir. 1 kHz frekans, 10 kHz ve 100 kHz frekansa göre daha yüksek dielektrik değerlerine sahiptir ve 10 kHz ise 100 kHz'e göre daha büyük değer görülmektedir. Bu sıvı kristalin sanal kısmı ise 1 kHz frekans, yaklaşık 7 voltta maksimum seviyesine ulaşmakta ve aniden azalmaya başlayıp sabit bir davranış göstermekte ve diğer frekans değerlerinden daha yüksek dielektrik değerlere sahiptir. 100 kHz ve 10 kHz sabite yakın bir şekilde davranış sergilemektedir.

8CB sıvı kristali sıfır, on ve yirmi voltaj değeri için belirli frekans aralığındaki grafikleri elde edildi. 8CB sıvı kristalin dielektrik gerçek kısmı düşük frekans bölgesinde yüksek değerlere sahip fakat yüksek frekanslarda bu değerler oldukça azalmaktadır. 0 ve 10 voltajda ise benzer bir şekilde tüm frekans aralıklarında azalmaktadır. 20 voltta ise 2 Hz'de pik yapıp azalmaya başladıktan daha sonra 100 Hz-20 MHz frekansta, 0 ve 10 volt değerleri ile

birlikte benzer bir davranış sergileyip azalmaktadır. Bu sıvı kristalin sanal kısmı gerçek kısmından daha dalgalı bir davranış göstermektedir. 0 ve 10 voltajda benzer şekilde iki defa aynı frekansta maksimum değerlerini almaktadır. 20 volt ise düşük frekanslarda yüksek değerler alarak azalmaktadır. 0.1 MHz-20 MHz aralığında hepsi birden artarak daha sonra düşüş göstererek sıfıra kaymışlardır.

8CB sıvı kristali bir kHz, on kHz ve yirmi kHz değeri için belirli voltaj aralığındaki grafikleri elde edildi. 8CB sıvı kristalin dielektrik gerçek kısmı 1 kHz frekans, düşük voltajlarda oldukça yüksek değerler almakta ve dalgalı bir davranış sergilemekte, diğer frekans değerlerinden daha yüksek değerlere sahiptir. 10 kHz ise 100 kHz' e göre tüm voltaj aralıklarında daha yüksek dielektrik değerleri almaktadır.

E7 sıvı kristali sıfır, on ve yirmi voltaj değeri için belirli frekans aralığındaki grafikleri elde edildi. E7 sıvı kristalin dielektrik gerçek kısmı düşük frekans bölgesinde oldukça büyük değerlere sahip ancak belli frekans aralığında voltaj artışı ile birlikte dalgalı bir davranış sergilemekte, 50 Hz-0.1 MHz aralığındaki tüm voltaj değerleri sabit bir davranış gözlemlenmekte ve 10^6 frekans civarında tüm voltaj değerleri aniden azalmaktadır. Bu sıvı kristalin sanal kısmı ise 0 volt, düşük frekans bölgesinde yüksek değerlere sahip ancak artan frekans aralıklarında bu değerler azalmakta ve 10 ve 20 voltajda birbirine yakın dielektrik değerlerine sahiptir ve ikisinde 10^6 Hz civarında maksimum değerlerini aldıktan daha sonra azalmaktadır.

E7 sıvı kristali bir kHz, on kHz ve yirmi kHz değeri için belirli voltaj aralığındaki grafikleri elde edildi. E7 sıvı kristalin dielektrik gerçek kısmı düşük voltaj bölgesinde sabit bir davranışa sahipken tüm voltaj aralıklarında ve tüm frekans değerlerinde altı volt civarında aniden artış gözlemlenmekte ve yüksek voltaj bölgesinde frekansın düşmesiyle birlikte dielektrik değerleri yüksek değerler almaktadır. Bu sıvı kristalin sanal kısmı ise düşük voltaj bölgesinde tüm frekans değerlerinde sabit bir davranış sergilemekte ve voltaj artmasıyla tüm frekans değerleri için dielektrik değerlerinde artış görülmektedir. 100 kHz frekans düşük voltajlarda sabit kalarak altı volt civarında aniden artarak tüm frekanslardan daha büyük dielektrik değerlerine sahiptir. 10 kHz frekans ise düşük voltajlarda sabit kalarak 1 kHz frekanstan daha yüksek değerler almaktadır.

6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin sıfır voltaj değeri için belirli frekans aralığındaki grafikleri elde edildi. 6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin dielektrik gerçek kısmı 0-100 Hz frekans aralığında büyük değerlere sahip ancak sürekli bir şekilde düşme göstermektedir. 8CB numunesi düşük frekans bölgesinde yüksek dielektrik değerlerine sahip ancak artan frekanslarda azalan bir davranış göstermekte, E7 sıvı kristali ise artan frekanslarda hep azalırken belli bir frekansta 8CB numunesinden bir miktar dielektrik değerleri yüksektir. Bu sıvı kristallerin sanal kısmı ise düşük frekans bölgesinde yüksek değerlere sahiptir ancak artan frekansla birlikte azalmaktadır. 8CB ve 6CB sıvı kristali farklı frekanslarda bir veya iki pik yaparak azalmakta ve E7 sıvı kristali artan frekans aralığında düşüş gerçekleşirken bir miktar 8CB sıvı kristalinden yüksek dielektrik değerleri almaktadır. Belirli bir frekans aralığında hepsi birden artarak daha sonra aniden düşüp azalmaktadır.

6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin bir kHz frekans için belirli voltaj aralığındaki değerleri için grafikleri elde edildi. 6CB, 8CB ve E7 sıvı kristallerin dielektrik gerçek kısmı düşük voltaj bölgesinde sabit bir davranış sergilemekte ancak E7 sıvı kristali düşük voltajlarda küçük değerlere sahipken 6 volt civarında aniden artmakta ve belli bir voltaj değerinde diğer sıvı kristallerden yüksek dielektrik değerlerine sahiptir. Bu sıvı kristallerin sanal kısmı ise düşük voltajlarda sabit olmakta fakat artan voltaj aralıklarında değişiklik göstermekte, 6CB numunesi 1 kHz frekansta 7 volt civarında pik yapmakta ve daha sonra aniden azalmaya başlamaktadır. 8CB sıvı kristali düşük voltajlarda büyük değere sahip ancak belli bir voltajdan sonra azalmaktadır. E7 ise diğerlerinden biraz farklılık göstermekte, düşük voltajda küçük değerlere sahip fakat belli bir voltajdan sonra artış görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Castellano, J. A. (2006). Modifying light: ubiquitous today, liquid-crystal displays are the outgrowth of more than a century of experimentation and development. *American scientist*, 94(5), 438-445.
- Chen, A. G., & Brady, D. J. (1992). Real-time holography in azo-dye-doped liquid crystals. *Optics letters*, 17(6), 441-443. <https://doi.org/10.1364/OL.17.000441>
- Eskalen, H., & Özgan, Ş. (2014). Altın Nanoparçacıklarla Katkılandırılan Nematik Sıvı Kristallerin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2(2), 407-414.
- Eskalen, H. Kerli, S., & Özgan, Ş. (2017). Hydrothermally produced cobalt oxide nanostructures at different temperatures and effect on phase transition temperature and threshold voltage of nematic liquid crystal host. *Cobalt (InTech)*, 2017, 71.
- Eskalen, H., Okumuş, M., & Özgan, Ş. (2019). Electro-optical, thermal and dielectric properties of ternary mixture of E7/6CB/6BA liquid crystal mixture complex. *Optik*, 187, 223-229. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.02.119>
- Gürmen, S., Ebin, B., & İTÜ, M. (2008). Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1. *Metaller Dergisi*, 150, 31-38.
- Gürlük, M., Abdulkadir, H. A., Akkuş, M. S., Akkurt, F., & Alicilar, A. (2017). Comparison of guest–host liquid crystal systems doped with azo or anthraquinone dyes. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 41(1), 1-5. <https://doi.org/10.1007/s40995-017-0186-0>
- Kim, Y. K. (2015). *Topological defects in lyotropic and thermotropic nematics*. Kent State University.
- Matharu, A. S., Jeeva, S., & Ramanujam, P. S. (2007). Liquid crystals for holographic optical data storage. *Chemical Society Reviews*, 36(12), 1868-1880. <https://doi.org/10.1039/B706242G>
- Okumuş, M. (2013). Investigation of the phase transition and absorption properties of liquid crystal hexylcyanobiphenyl/octylcyanobiphenyl mixtures. *Asian Journal of Chemistry*, 25(7), 3879.
- Okumuş, M., Özgan, Ş., & Yılmaz, S. (2014). Thermal and optical properties of some hydrogen-bonded liquid crystal mixtures. *Brazilian Journal of Physics*, 44(4), 326-333. <https://doi.org/10.1007/s13538-014-0217-7>
- Okumuş, M., & Özgan, Ş. (2014). Thermal and mesomorphic properties of ternary mixtures of some hydrogen-bonded liquid crystals. *Liquid Crystals*, 41(9), 1293-1302. <https://doi.org/10.1080/02678292.2014.919669>
- Okumuş, M., Özgan, Ş., Kırık, İ., & Kerli, S. (2016). Thermal and optical characterization of liquid crystal 4'-hexyl-4-biphenylcarbonitrile/4-hexylbenzoic acid mixtures. *Journal of Molecular Structure*, 1120, 150-155. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.036>
- Okumuş, M. (2017). Bazı Üçlü Karıştırılmış Hidrojen Bağlı Sıvı Kristallerin Termal özelliklerine 4-oktiloksi-4'-siyanobifenil (8OCB) mezojeninin etkisi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 101-108.
- Özgan, Ş. & Okumuş, M. (2011). Thermal and spectrophotometric analysis of liquid crystal 8CB/8OCB mixtures. *Brazilian Journal of Physics*, 41(2-3), 118. <https://doi.org/10.1007/s13538-011-0034-1>
- Özgan, Ş. (2017). Investigating of dielectric anisotropy and birefringence of binary liquid crystal mixtures. *International Journal of Chemistry and Technology*, 1(1), 1-6. <https://doi.org/10.32571/ijct.335298>
- Özgan, Ş., Eskalen, H., & Tapkıranlı, Y. (2018). Thermal and electro-optic properties of graphene oxide-doped hexylcyanobiphenyl liquid crystal. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 12(3), 169-176. <https://doi.org/10.1007/s40094-018-0307-y>
- Pal, K. Mohan, M. M., Foley, M., & Ahmed, W. (2018). Emerging assembly of ZnO-nanowires/graphene dispersed liquid crystal for switchable device modulation. *Organic Electronics*, 56, 291-304. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.12.044>

Popov, P., Honaker, L. W., Kooijman, E. E., Mann, E. K., & Jákl, A. I. (2016). A liquid crystal biosensor for specific detection of antigens. *Sensing and bio-sensing research*, 8, 31-35. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2016.03.008>

Smith, F. J. (1920). *Taylor's principles and practice of medical jurisprudence* (Vol. 1). Churchill.

Singh, S. (2002). *Liquid crystals: fundamentals*. World Scientific.

Shiju, E., Arun, R., Varma, M. R., Chandrasekharan, K., Sandhyarani, N., & Varghese, S. (2017). Effect of ferroelectric nanoparticles in the alignment layer of twisted nematic liquid crystal display. *Optical Materials*, 67, 7-13. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.022>

Sharma, A., Kumar, P., & Malik, P. (2018, May). Effect of zinc oxide nanoparticles on dielectric behavior of nematic liquid crystal. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1953, No. 1, p. 100037). AIP Publishing LLC.

Srilekha, G., Pardhasaradhi, P., Madhav, B. T. P., Manepalli, R. K. N. R., & Rao, M. C. (2020). Design and analysis of 6CB nematic liquid crystal-based rectangular patch antenna for S-band and C-band applications. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1(ahead-of-print).

Yoshida, H., Kawamoto, K., Kubo, H., Tsuda, T., Fujii, A., Kuwabata, S., & Ozaki, M. (2010). Nanoparticle-Dispersed Liquid Crystals Fabricated by Sputter Doping. *Advanced Materials*, 22(5), 622-626. <https://doi.org/10.1002/adma.200902831>

Zakerhamidi, M. S., Kiani, S., Tajalli, H., & Khoshsima, H. (2016). Role of specific and nonspecific intermolecular interaction in electro-optical response of doped 6CHBT nematic liquid crystal with azo dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 608-616. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.046>



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 01.07.2021
Kabul Tarihi : 23.08.2021

Received Date : 01.07.2021
Accepted Date : 23.08.2021

KAMAN DERESİ ALT HAVZASININ EROZYON DUYARLILIĞI

EROSION SUSCEPTIBILITY OF THE KAMAN SUB-BASIN

Kadir ALPARSLAN¹ (ORCID: 0000-0002-0717-6354)
Muhterem KÜÇÜKÖNDER^{2} (ORCID: 0000-0001-5350-7794)*

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü Coğrafya Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

² Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Coğrafya Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Muhterem KÜÇÜKÖNDER, muhteremkucukonder@ksu.edu.tr

ÖZET

Erozyon, doğal toprak ekosisteminin bozulması başta olmak üzere ortaya çıkardığı problemler nedeniyle önemli doğal afetler arasında ele alınmaktadır. Dünya'nın birçok yerinde olduğu gibi ülkemizde de erozyon önemli bir toprak sorununu oluşturmaktadır. Bu sorunun çözümünde erozyonun duyarlılığını tespit etmek ve öncelikli belirlenen alanlara özgü tedbirler almak hızlı çözüm yollarından biridir. Bu çalışmanın amacı, ülkemizde su erozyonunun fazla yaşandığı Fırat Havzası alt havzalarından biri olan Kaman Deresi alt havzasında RUSLE (Revize Edilmiş Evrensel Toprak Kayıpları Eşitliği) tekniği kullanarak erozyon duyarlılığını tespit etmektir. Yaklaşık 110 km² alan kaplayan çalışma havzası, RUSLE yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Yağış aşındırma parametresi TRMM 3B43 ve GloREDA verileri ile karşılaştırılmıştır. Ortalama erozyon değerleri, GloREDA yağış aşındırma parametresi ile ortalama 112 ton/ha/yıl, TRMM 3B43 yağış aşındırma parametresi ile 68 ton/ha/yıl olarak hesaplanmıştır. Meteorolojik uydu görüntülerinden elde edilen yağış aşındırma parametresi mevcut erozyon çalışmalarında kullanımı gerçekleştirilen bu çalışmada yersel ölçümlerin yeterli olmadığı koşullarda önemli bilgiler sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Erozyon, Kaman Deresi, RUSLE

ABSTRACT

Erosion is considered as one of the most important natural disasters due to the problems it causes, especially the deterioration of the natural soil ecosystem. Also erosion is an important soil problem in our country as in many parts of the world. For solving this problem, determining the sensitivity of erosion and taking measures specific to the priority areas is first step of the solutions. The aim of this study is to determine the erosion susceptibility using RUSLE (Revised Universal Soil Loss Equation) technique in the Kaman Stream sub-basin, which is located in the Fırat Basin, where water erosion is common in our country. The study basin, which covers an area of approximately 110 km², was evaluated using the RUSLE method. Precipitation erosion parameter was compared with TRMM 3B43 and GloREDA data. Average erosion values were calculated as 112 tons/ha/year with GloREDA precipitation erosion parameter and 68 tons/ha/year with TRMM 3B43 precipitation erosion parameter. Precipitation erosivity parameters obtained from meteorological satellite images will be useful in erosion models.

Keywords: Erosion, Kaman River, RUSLE

GİRİŞ

Toprak erozyonu, toprağın bulunduğu konumdan suyun ve rüzgârın etkisiyle harekete geçirilip taşınması olayıdır (Çelebi, 1963; Mater, 1998). Tanımındaki basitliğine karşın aslında erozyon oldukça karmaşık bir süreçtir ve toprak üzerinde çok güçlü etkileri olan bir işlemdir. Doğal erozyon insan etkileşimi nedeniyle kontrolsüz olarak artmaktadır. Ülkemizin yaklaşık %56'sı yani 438 bin km²'lik alanı dağlık olması (Görçelioğlu, 1997) nedeniyle doğal erozyon oluşumuna müsaittir. Ülkemizde topoğrafik koşulların yanı sıra iklim, bitki örtüsü, toprak özellikleri doğal erozyonu oluşturan etmenlerdir. Bunun yanında insanın doğaya müdahalesi erozyonu büyük ölçüde tetiklemektedir. Su erozyonu nedeniyle Türkiye'de 642 milyon ton toprak taşınmakta ve yaklaşık %7'sinde çok şiddetli erozyon gözlenmektedir (Erpul vd., 2018). Türkiye Su Erozyon Atlasının hazırlanması kapsamında yapılan çalışmaya (Erpul vd. 2018) göre ülkenin 25 su havzası içerisinde 160 milyon ton yıllık toprak taşınımı ile Dicle-Fırat havzası ilk sırada yer almaktadır. Pan-Avrupa Erozyon Değerlendirmesi (The Pan-European Soil Erosion Assessment; PESERA) modeline göre hazırlanan projeksiyonda 2020 yıllı ortalama 287,5 milyon ton gerçekleşen toprak kaybının 2080 yılında 355,3 milyon tona ulaşacağını belirtmektedirler (Berberoğlu vd., 2020).

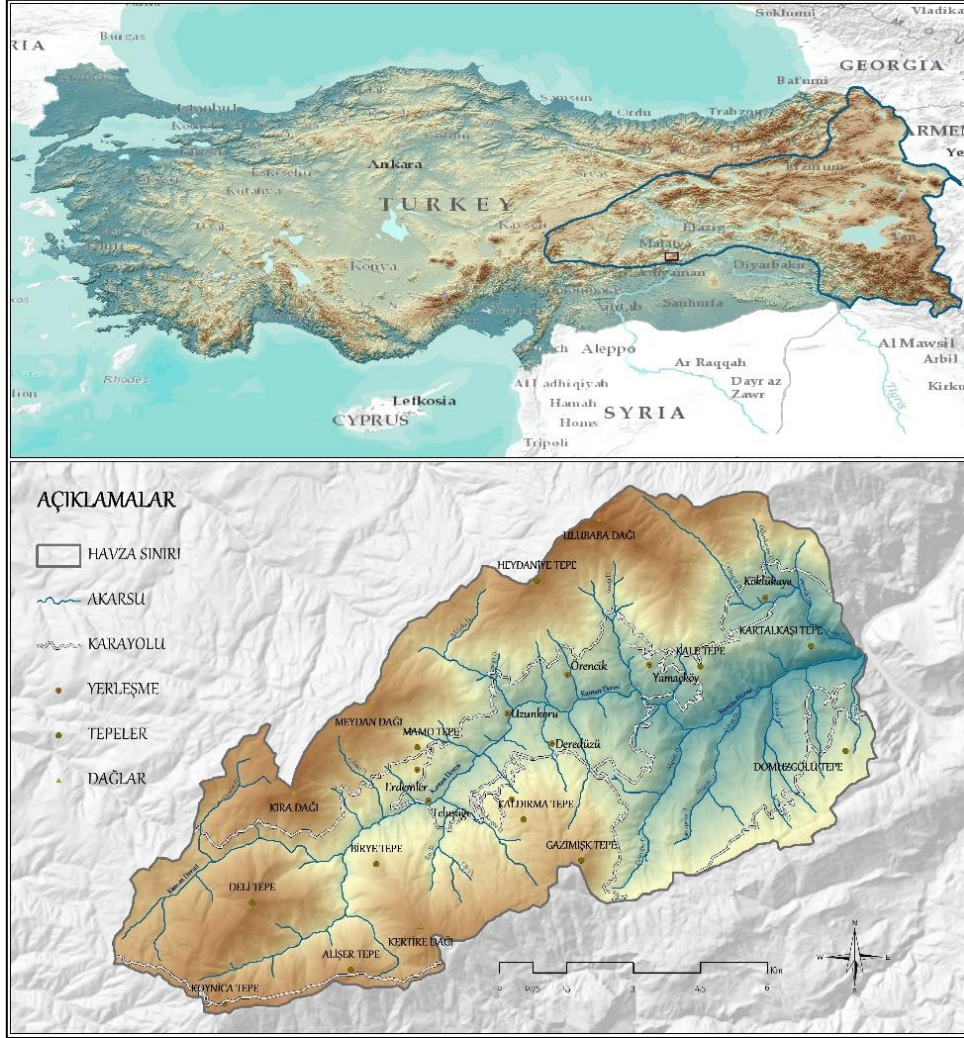
ANSWERS (Areal Non-point Source Watershed Environment Response Simulation) (Beasley vd., 1980), AGNPS (Agricultural Non-point Source Pollution Model) (Young, 1986), WEPP (Water Erosion Prediction Project) (Flanagan & Nearing, 1995), LISEM (LImburg Soil Erosion Model) (De Roo vd., 1996), RUSLE (Revised Universal Soil Loss Equation) (Renard vd., 1997), EUROSEM (European Soil Erosion Model) (Morgan vd., 1998), USLE-M (Modified Universal Soil Loss Equation) (Kinnel & Risse, 1998), PCARES (Predicting Catchment Runoff and Soil Erosion for Sustainability) (Paningbatan vd., 2001), PESERA (Pan European Soil Erosion Risk Assessment) (Kirkby vd., 2008) erozyon tahmin modellerinden bazılarıdır. Günümüzde Uzaktan Algılama (UA) ve Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) başlığı altında geliştirilen yeni yaklaşımlar ile birlikte erozyon duyarlılığı ve risk çalışmaları tahmin modellerinin hızlı ve düşük maliyetli uygulanmasına yardımcı olmaktadır. Ülkemizde Ege (Mutlu & Soykan, 2018; Güney, 2018; Ustaoglu vd., 2021) Marmara (Tağıl, 2007) Karadeniz (Kırcı, 2019; Hatipoğlu & Uzun, 2020) Doğu Anadolu (Avcı vd., 2017) İç Anadolu (Tüfekcioğlu vd., 2020) Akdeniz (Karabulut & Küçükönder, 2008; Çilek vd., 2015; Artun & Koca, 2018; Çilek, 2021) Güneydoğu (Darama vd., 2021) bölgelerinde PESERA, RUSLE gibi farklı erozyon modelleri kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Güncel uzaktan algılama verileri arasında uydu tabanlı sayısal yükselti modelleri (Avcıoğlu vd., 2020), optik görüntülerden arazi örtü parametrelerinin izlenmesi (Hong vd., 2020) ve meteorolojik amaçlı uydu verilerinden yağış aşındırma parametrelerinin hesaplanması (Baiamonte vd., 2019) gibi erozyonu etkileyen süreçler analiz edilmektedir.

Amerika Birleşik Devletleri'nin Tarım Bakanlığı bünyesinde hizmet veren Toprak Koruma Servisi (USDA) tarafından geliştirilen USLE yönteminin revize edilmesi ile RUSLE yöntemi oluşturulmuştur. Erozyon duyarlılığını tahmin etmede UA (Uzaktan Algılama) ve CBS (Coğrafi Bilgi Sistemleri) tabanlı RUSLE (Revised Universal Soil Loss Equation) modeli kolay kullanılabilir olması neticesinde çok fazla tercih edilmektedir (Beskow vd., 2009; Renard vd. 2017). Temelde USLE metodunun geliştirilmiş ve düzenlenmiş halini oluşturmakla beraber bu yöntemden farklı olarak bozulmuş sahaları, mera alanlarını ve ormanları da parametrelere dahil etmektedir (Renard vd., 1997). Bu yöntemle inceleme yapılan havzanın yıllık potansiyel toprak kaybı gerçeğe en yakın şekilde hesaplanabilmektedir (Beskow vd., 2009). RUSLE yönteminde; yağış (R faktör), bitki örtüsü (C faktör), toprak özellikleri (K faktör), eğim ve yamaç uzunluğu (LS faktör) ve toprak koruma tedbirleri (P faktör) gibi parametreler kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Türkiye'de su erozyonunun yoğun yaşandığı Fırat havzasında yer alan Kaman Deresi alt havzasının erozyon duyarlılığı RUSLE yöntemiyle tespit edilmesi amaçlanmıştır. Buna ek olarak farklı verilerden elde edilen yağış aşındırma parametrelerinin erozyon tahminlerine etkisi de belirlenmiştir. Meteoroloji istasyonlarından elde edilen (Panagos vd., 2017) ve Küresel Yağış Ölçümleri (GPM: Global Precipitation Measurements) için Entegre Çoklu-Uydu Erişimi (IMERG: Integrated Multi-satellitE Retrievals for GPM) verileri ile hesaplanan yağış aşındırma parametrelerinin (R faktör) erozyon duyarlılık sonuçları üzerindeki etkisi karşılaştırılmıştır.

Çalışma Alanı

Kaman Deresi alt havzası; Doğu Anadolu Bölgesi'nin Yukarı Fırat Bölümü'nün batısında yer alan Malatya ilinin Pütürge ilçesi sınırlarında yer almaktadır. Kuzeyde Doğanyol (Malatya) ilçesi, doğuda Çüngüş (Diyarbakır) ilçesi, güneyde ise Gerger (Adıyaman) ilçesi ile çevrili olan Kaman Deresi Havzası Pütürge ilçesi sınırları içerisinde bulunmaktadır. Kaman Deresi doğu-batı yönünde uzanmakta olup yaklaşık 110 km² drenaj alanına sahiptir. Havzada genel olarak dentritik drenaj ağı görülmektedir. Havzanın en yüksek noktasını 2382 m yükseltideki Ulubaba Dağı oluştururken, en alçak noktası 548 m yükseltideki aşağı çığırır (Şekil 1). Çalışma alanının

bulunduğu bölge genel olarak Akdeniz iklimi ile Karasal iklim arasında geçiş iklimini oluşturmaktadır. Pütürge Meteoroloji İstasyonundan alınan verilere göre yıllık ortalama sıcaklık 12,3 °C olarak belirlenmiş ve yıllık ortalama yağış miktarı ise 662 mm olarak ölçülmüştür. Havza geçiş iklimi gösterdiğinden dolayı bitki örtüsü olarak farklılıklar barındırmaktadır. Yerleşmeler genel olarak akarsu havzasının orta çığırında ve kırsal yerleşme niteliğine sahiptirler. Çalışma alanı olarak düşük yerleşim ve buna bağlı düşük tarımsal aktivite nedeniyle erozyon süreçlerine etkilerinin antropojenik kaynakların azlığı nedeniyle seçilmiştir. TÜİK (2018) verilerine göre havzadaki Köklükaya, Yamaçköy, Örencik, Deredüzü, Bölünmez, Uzunkoru, Teluşağı ve Erdemler yerleşimlerinde kayıtlı toplam nüfus 948 kişidir.



Şekil 1. Çalışma Alanının Lokasyon Haritası

MATERYAL VE YÖNTEM

ASTER Sayısal Yükselti Modeli (Global Digital Elevation Model V003, ASTER-GDEM) (NASA/METI/AIST/Japan Spacesystems and U.S./Japan ASTER Science Team, 2019) temin edilerek UTM (Universal Transverse Merkator) WGS 84 37. zona ait projeksiyon dönüşümü gerçekleştirilmiştir. ASTER GDEM verilerinden yararlanılarak havzanın sayısal yükseklik modelleri (SYM) elde edilmiş ve altlık olarak kullanarak öncelikle havzanın hidroloji ağları oluşturulmuştur. Havza içerisinde yer alan yerleşmeler, akarsu kaynakları, göl alanları, dağlık ve tepelik alanlar sayısal formatta Openstreetmap (2017) kaynağından elde edilmiştir. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından hazırlanan toprak haritaları ArcMap ortamına aktarılmış ve sayısallaştırılmıştır (Oaeks & Arıkok, 1954). Projeksiyon dönüşümü yapılarak havza sınırları içerisinde yer alan büyük toprak grupları haritası oluşturulmuştur. Maden Tetkik ve Arama Müdürlüğü (MTA)'nden temin edilen 1/500.000 ölçekli sayısal jeoloji verisi ArcMap ortamına aktarılarak sayısallaştırma işlemleri yapılmıştır. Daha sonra çalışma alanına ait litoloji birimleri haritası oluşturulmuştur. Tarım ve Orman Bakanlığı CORINE servisinde 2006 ve 2018 yıllarına

ait arazi kullanım sınıfları haritaları oluşturulmuştur. Örtü parametresinin hesaplanması amacıyla Ekim 2020 tarihli Landsat 8 görüntüsü kullanılmıştır (Earthexplorer, 2020).

RUSLE

Amerika Birleşik Devletleri'nin Tarım Bakanlığı bünyesinde hizmet veren Doğal Kaynakları Koruma Servisi (USDA-NRCS) tarafından geliştirilen USLE yöntemi, toprağın erozyon kaybını tahmin etmede kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. USLE yöntemi yağışa ve toprak yüzeyinde görülen akışa bağlı olarak hesaplanmaktadır. Uzun yılların ortalamasına bakılarak en doğru sonuçlara ulaşılabilmektedir (Beskow vd., 2009). 1985 yılında gelişen teknolojiye ayak uydurmak açısından kurul tekrar toplanmış ve modelin revize edilmesi amaçlanmıştır. 1987 yılında geliştirme çalışmalarına başlanan yöntem RUSLE (Revised Universal Soil Loss Equation) adını almıştır (Renard, vd., 1991). USLE yöntemine ek olarak bozulmuş sahaları, mera alanlarını ve ormanları da parametrelere dahil etmesi RUSLE yönteminin gelişmiş olduğunu göstermektedir. Oldukça önemli sonuçlar vermesi ve doğruluğunun yüksek olması neticesinde birçok ülke tarafından güncel olarak kullanılmaktadır. RUSLE yönteminde kullanılan formül şöyledir:

$$A = R \times L.S \times K \times C \times P \quad (1)$$

Formülde; **A**: Yıllık Ortalama Toprak Kaybı (ton/ha/yıl), **R**: Yağış Aşındırma Faktörü, **L.S**: Eğim Uzunluğu ve Eğim Faktörü, **K**: Toprak Erodibilite Faktörü, **C**: Bitki Amenajman Faktörü, **P**: Toprak Koruma Faktörü

Yağış Aşındırma Faktörü (R)

Yağışın ve yağışa bağlı olarak yüzeysel akışın erozyona etkisini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Diğer bütün faktörlerin sabit kalması koşuluyla, yağışın erozyon üzerinde doğrudan etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. R faktöründe, toplam yağış değerleri ve toprağa düşen yağışın kinetik enerjisi hesaplanmaktadır (Beskow vd., 2009). Çalışma alanını için R faktörü hesaplanmasında meteoroloji istasyonlarından elde edilen yağış verilerinin kayıt ölçeği ve istasyon dağılımları Kaman Deresi alt havzasını temsil etmediği tespit edilmiştir. Bu nedenle çalışma alanı için R faktörünün hesaplanması amacıyla uzaktan algılama teknolojilerinin yardımıyla uydu tabanlı yağış verileri kullanılmaktadır (Gottschalck, vd., 2005; Tian vd., 2007; Stisen & Sandholt, 2010).

Günümüzde, geliştirilmiş zamansal ve uzamsal çözünürlüklere sahip birkaç küresel ve bölgesel uydu tabanlı yağış ürünleri, mevcut ve öngörülebilir gelecekte geleneksel yağış ölçere olası bir alternatif olarak kabul edilmektedir (Kumar vd., 2017). Amerika ve Japonya tarafından TRMM (Tropikal Yağış Ölçüm Görevi) uydusu tropikal ve subtropikal yağışları ölçmek için tasarlanmıştır (Rozante vd., 2010). TRMM, yağış dağılımının ve değişkenliğinin anlaşılması amacıyla tasarlanmış ilk uydu algılayıcısıdır. Bir aktif sensör (yağış radarı, PR) ve iki pasif sensör (görünür ve kızılötesi tarayıcı, VIRS ve TRMM mikrodalga görüntüleyici, TMI) dahil olmak üzere birden fazla yağış ürünü hesaplamaya yönelik geliştirilmiş algılayıcısı taşımaktadır (Kummerow vd., 1998; Almazroui, 2011). Ayrıca, TRMM Çoklu Uydu Yağış Analizi (GPA: TRMM Multi-Satellite Precipitation Analysis), TRMM-PR, VIRS, TMI'dan gelen verileri, ulusal ve uluslararası uydulardan temin edilebilen pasif mikrodalga, kızılötesi ve görünür ölçümlerle birleştirilmiştir. Küresel 50° Kuzey ile 50° Güney kapsama alanında 3 saatlik zamansal çözünürlük ve 0.25° x 0.25° mekansal çözünürlüğe sahip yağış veri serileri sağlayabilmektedir (Stisen & Sandholt, 2010; Kumar vd., 2017).

Bu çalışmada; yağış aşındırma gücünün tespit edilmesi amacıyla Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından erozyon riski alanlarının oluşturulması için önerilen uzun yıllar aylık yağış ortalamasına dayalı, Modifiye Fournier Endeksi (MFI) yaklaşımı kullanılmıştır (Li vd., 2020; Gu vd. 2020). Li vd. (2020) meteoroloji istasyonlarından elde edilen yağış aşındırma değeri ile IMERG verisi (TRMM 3B43) arasında 0,92 dağılım uyumu hesaplamışlar ve yağış aşındırma (YA) ve yağışın mekansal karakteristiğini MFI ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Bu nedenle, MFI genellikle yıllık YA tahmininde ve bölgesel ölçekli erozyon modellerinde toprak kaybı haritalarının geliştirilmesinde uygulanmaktadır (Beskow vd., 2009; Zhu vd., 2011; Li vd. 2020). Bu çalışmada yağışın 20 mm üzerinde olduğu yağışlı 9 aylık TRMM 3B43 verileri ile Eşitlik (2 ve 3) kullanılarak havzanın yağış aşındırma faktörü hesaplanmıştır.

Yıllık RE, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmaktadır:

$$MFI = \sum_{i=1}^{12} \frac{r_i^2}{p} \quad (2)$$

$$YA = 0.3598MFI^{1.9462} \quad (3)$$

Formülde; **MFI**: Modifiye Fournier Endeksi, **r_i**: aylık yağış toplamı, **p**: yıllık yağış ortalaması, **YA**: Yağış aşındırma

IMERG (TRMM 3B43) verilerinden elde edilen RE değerlerinin karşılaştırmak amacıyla Panagos vd. (2017) tarafından 63 ülkede 3625 yağış istasyonu veri kullanılarak hazırlanan 1 km çözünürlüklü Küresel Yağış Aşındırma Veritabanı (GloREDA) değerleri kullanılmıştır.

Toprak Aşınabilirlik Faktörü (K)

K faktörü, toprağın kendi bünyesindeki doğal yapısının yüzeysel akışa karşı direncini ifade etmektedir. Bu direncin oluşmasında toprak özellikleri önemli rol oynamaktadır. Oğuz & Durak (1998) yaptıkları çalışma sonucunda toprağın aşınımında etkili olan faktörleri belirlemişlerdir. Bu faktörleri; toprağın bünyesi, strüktür yapısı, organik madde miktarı ve su geçirgenliği şeklinde ortaya koymuşlardır.

K faktörün hesaplanmasında kullanılan yöntemler farklılık göstermektedir. Temelde RUSLE eşitliğinde, %9 eğim derecesine ve 22,1 m eğim uzunluğundaki arazinin hektar (ton) ve birim erozyon indisi olarak kaybı şeklinde belirlenmektedir (Doğan & Güçer, 1976). Toprak erodibilite (K) analizinde, Tarım ve Köyüşleri Bakanlığı tarafından hazırlanan toprak haritası (Oaeks & Arıkok, 1954) esas alınmıştır.

Doğan & Güçer (1976) yaptıkları çalışma sonucunda toprağı, aşınabilirlik derecelerine göre sınıflandırmışlardır. Buna göre K faktör değerleri arttıkça toprağın aşınabilirlik derecesi de artmaktadır (Tablo 1).

Tablo 1. Toprakların Erodibilite Değerleri ve Açıklamaları (Doğan & Güçer, 1976; Balcı, 1996)

Erodibilite (K) Faktörü	Açıklama
0,00 – 0,05	Çok Az Aşınabilir
0,05 – 0,10	Az Aşınabilir
0,10 – 0,20	Orta Derecede Aşınabilir
0,20 – 0,40	Fazla Aşınabilir
0,40 – 0,60	Çok Fazla Aşınabilir

Eğim Uzunluğu ve Eğim Faktörü (LS)

Yeryüzü şekillerinin erozyon üzerine etkisi belirlenirken eğim uzunluğu (L) ve eğim derecesi (S) kullanılmaktadır. LS faktörü; erozyonun oluşumuna etki eden diğer faktörlerin eşit olması koşuluyla, 22.1 metre uzunluğunda ve %9 eğimli bir arazide hesaplanmaktadır (Wischmeier & Smith, 1978). Erozyon üzerine etki eden LS faktörü Zhang vd. (2013) tarafından geliştirilen eşitlik (4,5,6,7,8,9) ile hesaplanmıştır.

$$LS = L \cdot S \quad (4)$$

$$L = \left(\frac{\lambda}{22.13} \right)^m \quad (5)$$

$$m = \frac{\beta}{(1 + \beta)} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{(\sin \theta)}{[3 * (\sin \theta)^{0.8} + 0.56]} \quad (7)$$

$$S = 10.8 * \sin \theta + 0.03 \quad \theta < 9\% \quad (8)$$

$$S = 16.8 * \sin \theta + 0.5 \quad \theta \geq 9\% \quad (9)$$

Formülde; λ : eğim uzunluğu, m : değişken uzunluk-eğim üssü, β : eğim gradyanına göre değişen faktör, θ : eğim açısı

Arazi Örtüsü Faktörü (C)

Arazi örtüsü faktörü, arazi kullanımı sonucunda bitki örtüsünün yüzeyde oluşacak erozyona etkisini ifade etmektedir. Yersel olarak veri üretme olanağının bulunmadığı ve daha önce yapılan çalışmalarda güvenilir sonuçlar üreten uydu verileri kullanılabilir. Öncelikle Ekim 2020 tarihli Landsat 8 OLI uydu görüntüsü kullanılarak NDVI ((Band 5 – Band 4) / (Band 5 + Band 4)) hesaplanmıştır. NDVI analizinde değerler -1 ile +1 arasında değişkenlik göstermektedir. Bitki örtüsünün yoğun olduğu alanlarda değer +1'e yaklaşırken kar, su yüzeyleri ve bulutlar görüntülemeyi engellediğinden değerler -1'e yaklaşmaktadır. Bitki örtüsünün zayıf olduğu veya çıplak arazi örtüsünün bulunduğu sahalarda ise değerler 0'a dolaylarında gözlenmektedir (Hatfield vd., 1985). İkinci aşamada ise Vatandaşlar ve Yavuz (2017) tarafından 0,79 tutarlılık ile hesaplanan ve Zang vd. (2013) tarafından üretilen eşitlik (10) kullanılarak bitki amenajman faktörü hesaplanmıştır.

$$C_r = \left(\frac{-NDVI + 1}{2} \right) \quad (10)$$

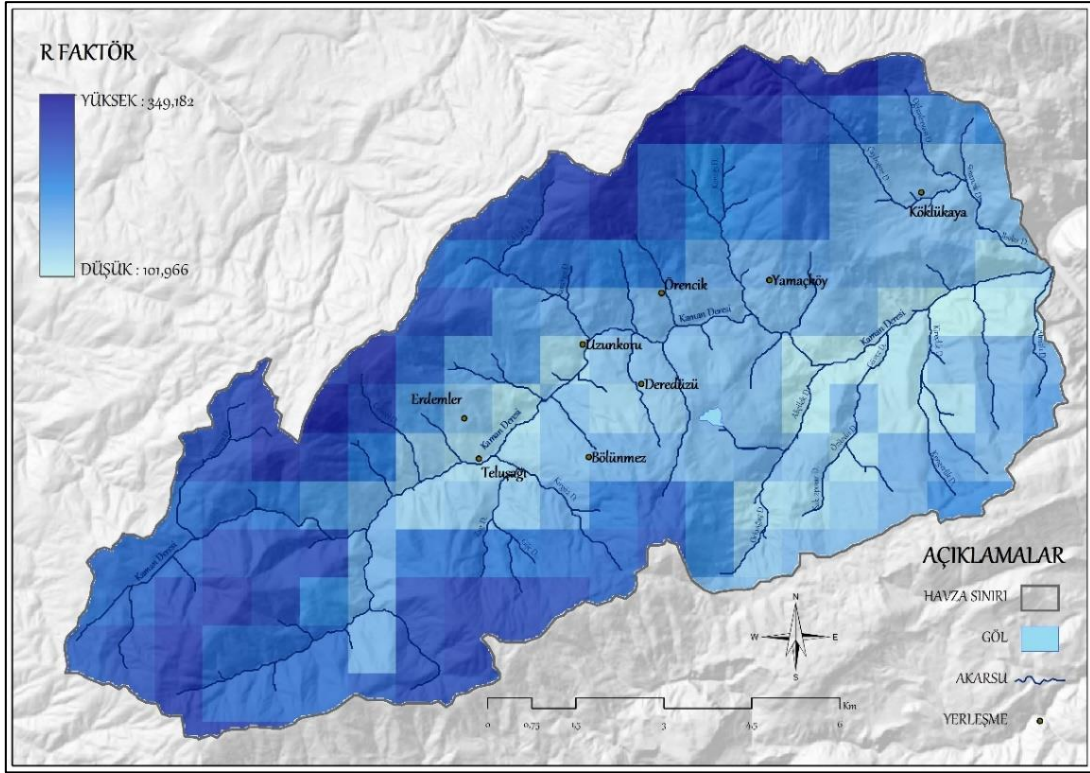
Formülde; **C**: Arazi örtüsü faktörü, **NDVI**: Normalize edilmiş fark bitki örtüsü indeksi

Toprak Koruma Faktörü (P)

Toprak koruma faktörü; herhangi bir bölgede erozyon şiddetini azaltmak ve kontrol etmek amacıyla yapılan uygulamaları ifade etmektedir. Toprağı korumak amacıyla alınan bütün tedbirler, erozyona sebep olan diğer faktörlerin etkisini azaltmak veya yok etmek için kullanılmaktadır (Renard vd.1991, Morgan 2005, Tağıl 2007, Blanco & Lal, 2008). Bu çalışmada P parametresi 1 kabul edilerek havzada erozyonu önleyici herhangi bir uygulama yapılmadığı belirtilmiştir.

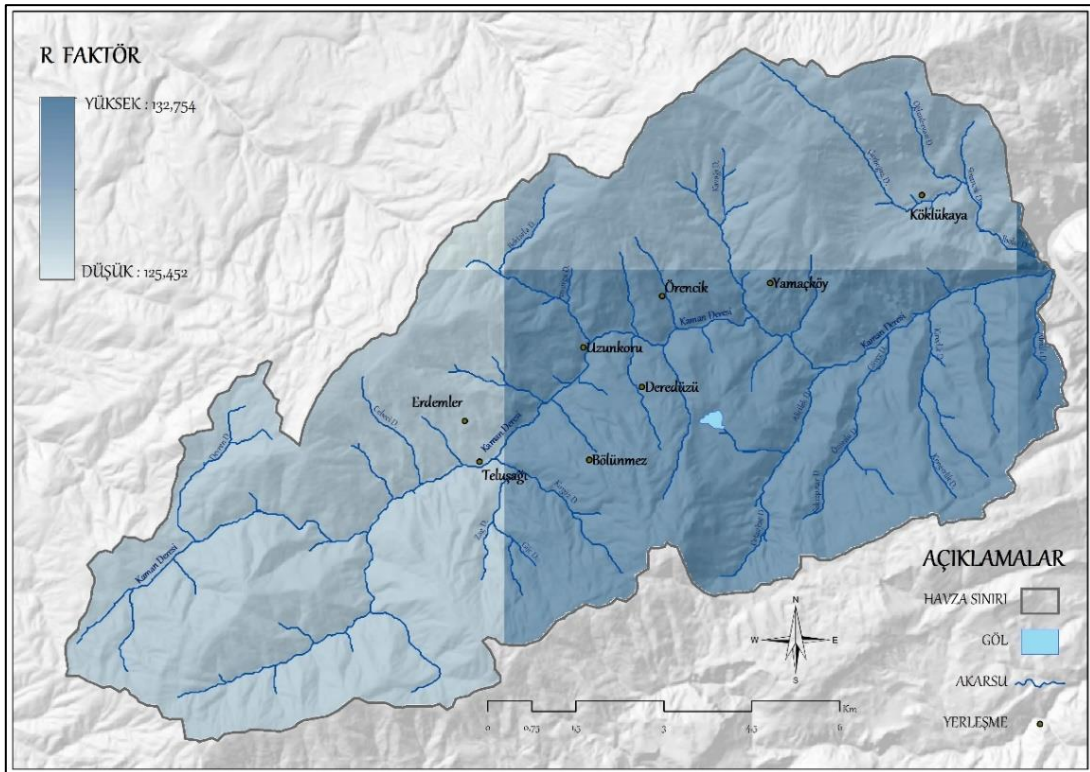
BULGULAR

İlk kullanılan R faktörü 1 km çözünürlükteki GloREDA (Panagos vd., 2017) verisi, diğer verilere uygunluğu sağlamak üzere 20 m çözünürlüğe yeniden ölçeklendirilmiştir. Çalışma alanında yağışa bağlı olarak meydana gelen erozyon miktarı ortalama 211 MJ mm ha⁻¹ h⁻¹ yr⁻¹ olup değerler 101 ile 349 arasında değişmektedir. Değerlerin yükseldiği alanlar genel olarak dağlık arazilere denk gelmektedir. Havzanın kuzeyinde yağış aşındırma değerleri yüksek iken havza alt çığırında 580 m altındaki vadi içerisinde düşük yağış aşındırma değerleri gözlenmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Çalışma Alanının Yağış Aşındırma Faktörü (R, MJ mm ha⁻¹ h⁻¹ yr⁻¹) (Panagos vd., 2017)

2000 ve 2020 yılları aylık yağış ortalamaları TRMM 3B43 verileri kullanılarak hesaplanan yağış aşınım değerleri ortalaması 128 MJ mm ha⁻¹ h⁻¹ yr⁻¹ olup değerler 125 ile 132 arasında değişmektedir. GloREDa ile karşılaştırıldığında mekânsal çözünürlük ile ilişkili olarak topoğrafyadan bağımsız bir dağılım gözlenmektedir (Şekil 3).



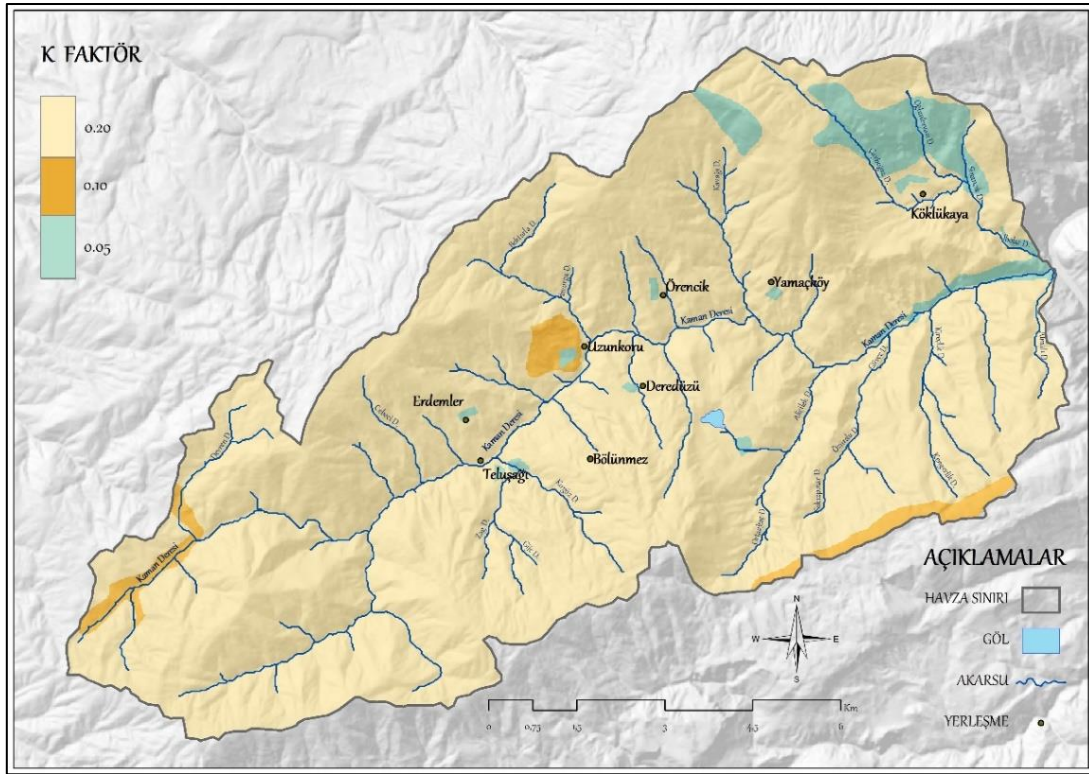
Şekil 3. Çalışma Alanının TRMM 3B43 Verilerinden Hesaplanan Yağış Aşındırma (R) Faktörü Haritası

Çalışma alanı büyük toprak grupları Doğan & Güçer (1976)'in yaptığı toprak aşınabilirlik derecelerine K değerleri tanımlanmıştır. K faktör değeri 0,05 ile 0,20 değere sahip olan alanlar orta derecede aşınabilir sahaları ifade etmektedir (Şekil 4). Çalışma alanına ait elde edilen K faktör haritasına göre; kireçsiz kahverengi orman toprakları en fazla toprak erodibilite değerine, kayalık alanlar ise en az değere sahip alanlar olarak gözlenmiştir (Tablo 2).

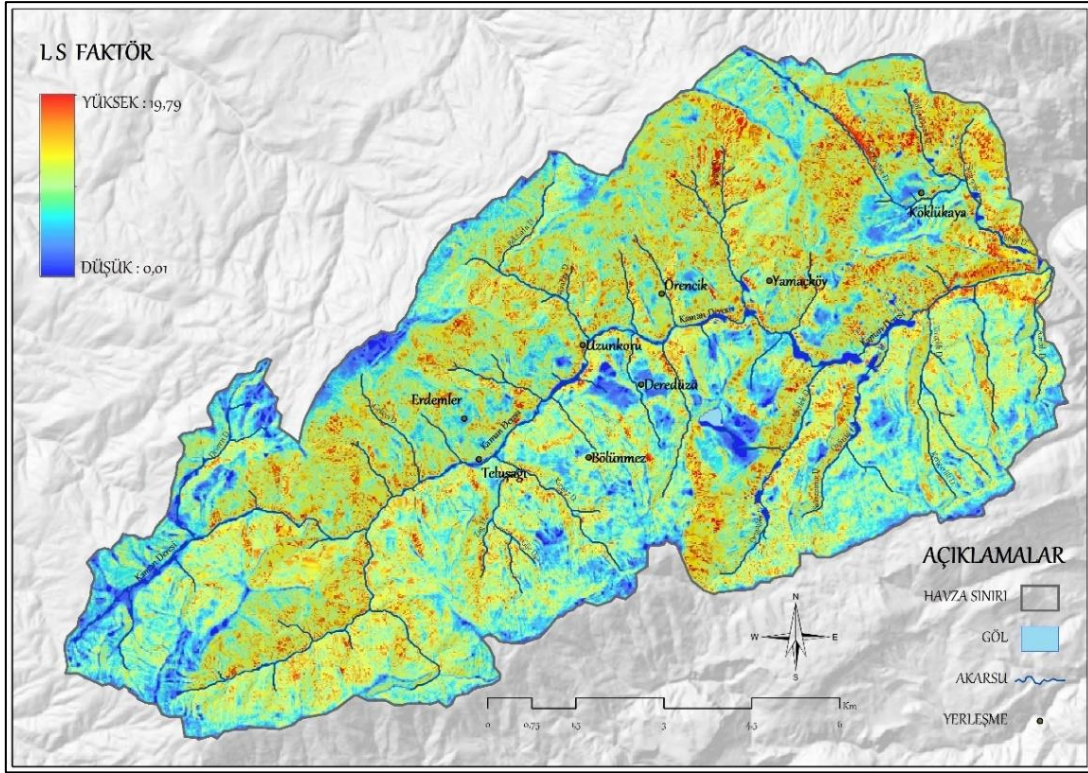
Tablo 2. Çalışma Alanındaki K Değerlerinin Alansal ve Oransal Dağılımı

K Faktör	Alansal Dağılımı (km ²)	Oransal Dağılımı (%)
0,20	103,28	93,20
0,10	2,76	2,49
0,05	4,78	4,31

Çalışma alanının LS faktör haritası incelendiğinde ortalama değer 6, en küçük değer 0,01, en büyük değerin ise 19,79 olduğu gözlenmektedir (Şekil 5). Ova ve eğimin düşük olduğu alanlar toprağın aşınabilirlik miktarını azalttığından LS değerleri 0'a yaklaşırken, yüksek eğimli vadilerde LS değeri 19'a ulaşmaktadır.



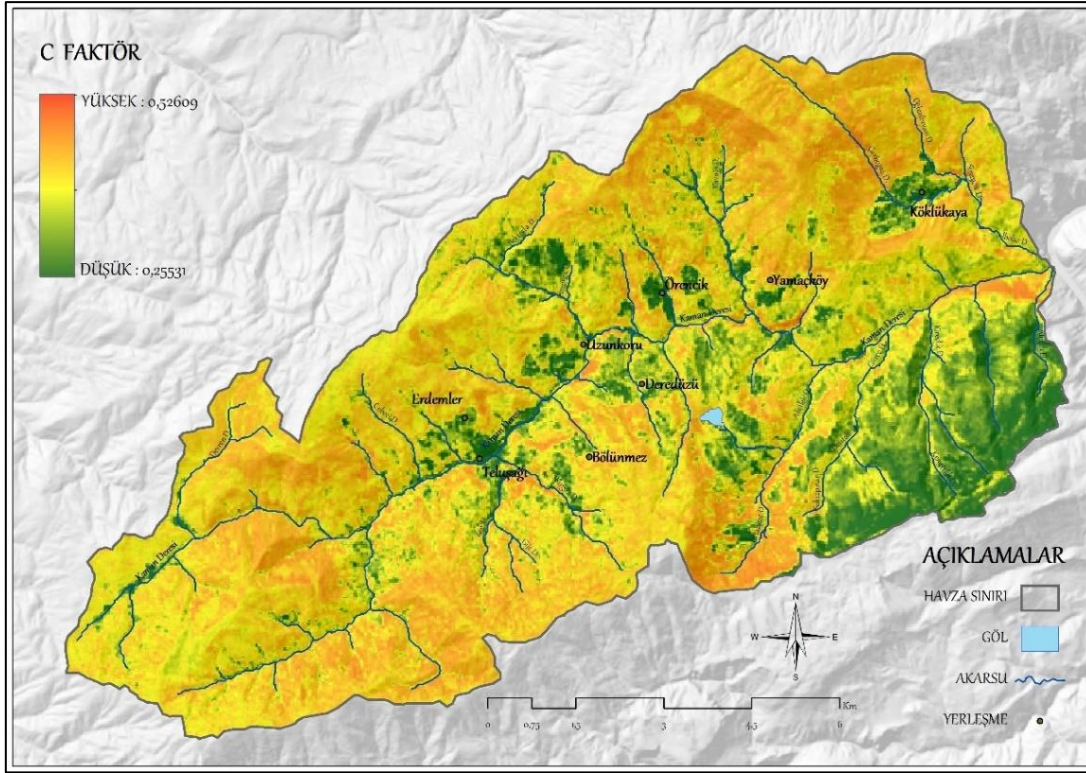
Şekil 4. Çalışma Alanının Toprak Erodibilite (K) Faktörü



Şekil 5. Çalışma Alanının Eğim Uzunluğu ve Eğim (LS) Faktörü

Araştırma sahasının arazi örtüsü (C) faktörü elde edilirken NDVI analizinden yararlanılmıştır. Yapılan analiz sonucunda bitki örtüsünün yoğunlaştığı sahalarda erozyon direnci artarken bitki örtüsünden yoksun sahalarda erozyon miktarının ve hızının arttığı görülmektedir. Çalışma alanına ait C faktör değerleri 0,322 ile 0,526 arasında değişmektedir. C değerlerinin düşük olduğu sahalarda bitki örtüsünün yayılışı artmakta ve dolayısıyla erozyon oluşma miktarı azalmaktadır. C değerlerinin yüksek olduğu alanlara bakıldığında ise bitki örtüsünün yayılışının azaldığı görülmektedir. Buna bağlı olarak erozyon miktarı ve hızı artış göstermektedir (Şekil 6).

Çalışma alanında toprağı korumak amacıyla yapılan ağaçlandırma ve taraçalama çalışmaları erozyon açısından olumlu sonuçların alınmasını sağlamaktadır. Fakat yapılan bu çalışmada toprak koruma (P) faktörü 1 değeri verilerek hesaplanmıştır.



Şekil 6. Çalışma Alanının Bitki Amenajman (C) Faktörü

SONUÇLAR

Kaman Deresi Havzasında birim alanda yıllık ortalama toprak kaybını belirlemek amacıyla oluşturulan parametreler RUSLE denklemine göre hesaplandıktan sonra erozyon duyarlılık analizi yapılmıştır. Çalışma alanının GloREDA ve TRMM 3B43 verilerinden hesaplanan yağış aşındırma parametresine göre iki farklı erozyon duyarlılık haritası elde edilmiştir. Elde edilen iki farklı sonuç (GloREDA ve TRMM 3B43) değerlerin alansal karşılaştırmasını yapabilmek amacıyla erozyon miktarları standart sapma aralıklarına göre sınıflandırılarak sonuç haritalar oluşturulmuştur (Tablo3).

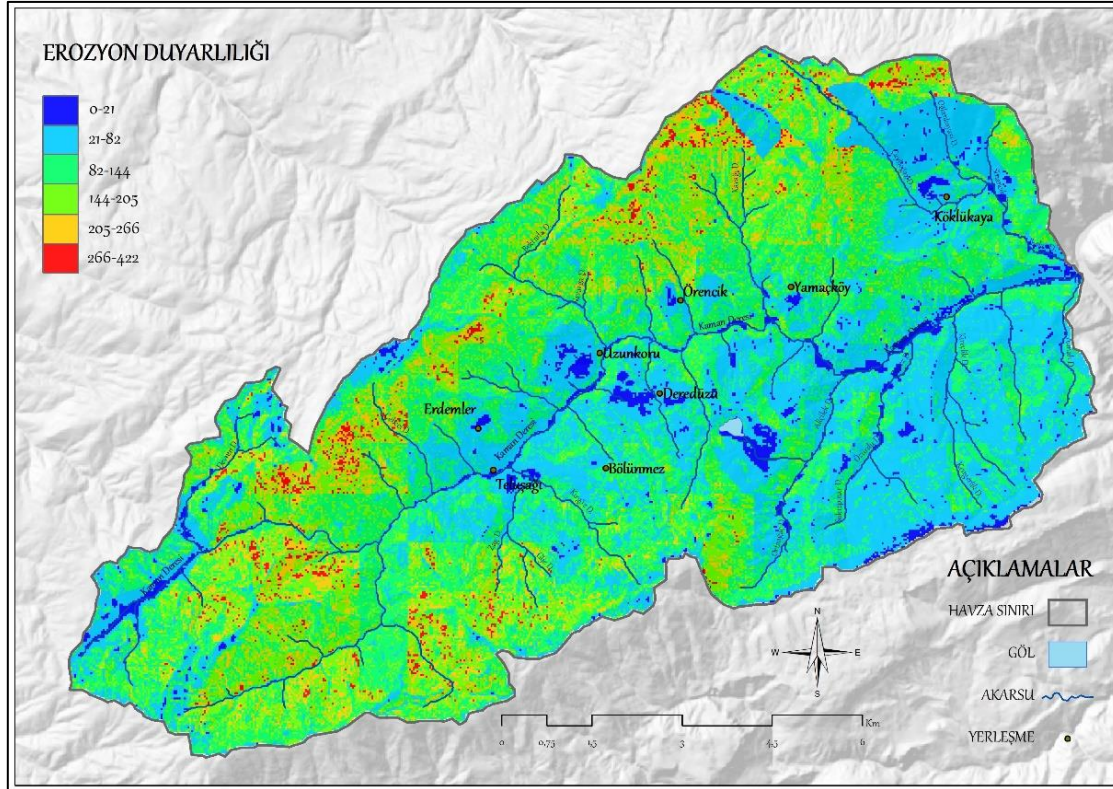
Tablo 3. Erozyon Duyarlılık Sonuçlarının Sınıflandırılması

Erozyon Duyarlılık Değeri	Erozyon Duyarlılığı Sınıfı
-3 Standart Sapma	Çok Düşük
-2 Standart Sapma	Düşük
-1 Standart Sapma	Orta
+1 Standart Sapma	Orta
+2 Standart Sapma	Yüksek
+3 Standart Sapma	Şiddetli
Toplam	109,41

Panagos vd. (2017) tarafından üretilen yağış faktörüne göre hesaplanan erozyon duyarlılık analizinde, akarsu yatakları ve göl çevresi düşük değerler ortaya koymuştur. Yıllık ortalama toprak kaybının 112 ton/ha/yıl olduğu, duyarlılığın çok düşük olduğu alanlar 3,89 km² alan kaplarken şiddetli erozyona maruz kalan bölgeler 1,57 km² alan kaplamaktadır. Duyarlılığın yüksek ve şiddetli olduğu sahalar 8,93 km² alan ile çalışma havzasının yaklaşık %8,16'lık kısmını oluşturmaktadır (Tablo 4). Genel olarak erozyonun şiddetli ve çok şiddetli olduğu sahalar, yüksek dağlık alanların yamaçlarında görülmektedir. Buna ek olarak, erozyon şiddetinin artış gösterdiği alanlarda yağış faktörünün yüksek derecede etkili olması bu yöntemin özellikleri arasında yer almaktadır (Şekil 7).

Tablo 4. Çalışma Alanına Ait Erozyon Duyarlılığının Alansal ve Oransal Dağılımı (GloREDA)

Erozyon Duyarlılığı	Alansal Dağılımı (km ²)	Oransal Dağılımı (%)
0-21	3,89	3,56
21-82	33,60	30,71
82-144	39,94	36,50
144-205	23,05	21,07
205-266	7,36	6,73
266-422	1,57	1,43
Toplam	109,41	100



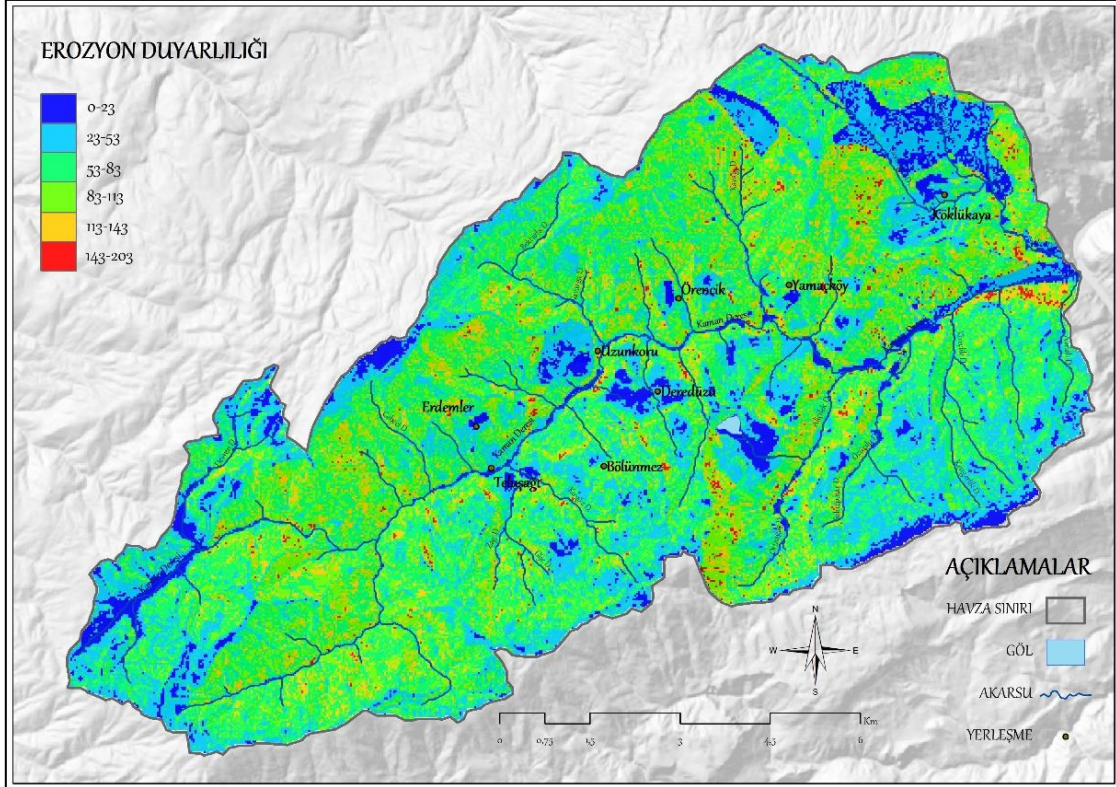
Şekil 7. Çalışma Alanının GloREDA Üzerinden Hesaplanan Erozyon Duyarlılık Analizi

TRMM 3B43 verilerinden hesaplanan yağış aşındırma faktörüne bağlı olarak ikinci bir erozyon duyarlılık analizi yapılmıştır (Tablo 5). Bu analize göre düşük duyarlılık taşıyan alanların akarsu yataklarında yoğunlaştığı görülmektedir. Yıllık ortalama toprak kaybının 68 ton/ha/yıl olarak belirlenmiştir. Çalışma alanının erozyon duyarlılığına bakıldığında, çok düşük sahalar havzanın yaklaşık %7,42'sini meydana getirirken şiddetli grupta yer alan sahalar havzanın %0,79'unu oluşturmaktadır (Şekil 9). Yüksek ve şiddetli erozyonun görüldüğü alanlar havzanın %7,45'ini oluşturmaktadır. Çalışma havzasında erozyon riskinin yüksek olduğu alanlar genellikle eğimin arttığı yamaçlarda görülmektedir (Şekil 8).

Çalışma sonuçlarının tutarlılığını değerlendirmek üzere Orman ve Su İşleri Bakanlığı tarafından yayımlanan sediment gözlemleri yıllığı (2006-2012) raporundan yararlanılmıştır. Rapora göre Fırat havzasının 219 ton/yıl/km² sediment verimine ulaştığı görülmektedir. Bununla birlikte yatak yükü dahil 273 ton/yıl/km² sediment verimine sahiptir (DSİ, 2013). Raporda alt havzalar bazında değerlendirmeler yer almamakla birlikte akarsularda erozyon ile ilişkili olarak sediment taşınımının yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 5. Çalışma Alanına Ait Erozyon Duyarlılığının Alansal ve Oransal Dağılımı (TRMM 3B43)

Erozyon Duyarlılığı	Alansal Dağılımı (km ²)	Oransal Dağılımı (%)
0-23	8,12	7,43
23-53	24,55	22,44
53-83	43,16	39,45
83-113	25,42	23,24
113-143	7,29	6,65
143-203	0,87	0,79
Toplam	109,41	100



Şekil 8. Çalışma Alanının TRMM 3B43 Üzerinden Hesaplanan Erozyon Duyarlılık Analizi



Şekil 9. Teluşağı Köyü Güneyinde Yer Alan Yüksek Erozyon Duyarlılığa Sahip Yamaçlar

Çalışmada C faktör analizi için temin edilen tek dönemlik uydu görüntüsünün kullanılmış olması uzun dönem erozyon duyarlılığı hakkında kısıtlama sunmaktadır. Uzun dönemde ve farklı zaman aralıklarından elde edilecek uydu görüntülerinden elde edilecek NDVI değerlerinin ortalamasının alınması bitki amenajman faktöründen daha sağlıklı sonuçlar çıkmasını sağlayacaktır. Buna ek olarak toprak haritasından elde edilen K faktör analizinde literatürden yararlanılmıştır. Litolojik olarak ayrışmaya uygun metamorfik alanların örtüsüz kaya sınıfında olması nedeniyle düşük toprak aşınım değeri verilmiştir. Literatürdeki K faktör değerlerinin özellikle çalışma havzası için revize edilmesi ve litolojik özelliklerin dikkate alınarak yeni değerlerin üretilmesi önerilmektedir. Çalışma alanının P faktör analizi yapılırken herhangi bir önleyici faktör hesaba katılmamıştır. Fakat havza içerisinde özellikle güncel NDVI analizine bakıldığında bazı ağaçlandırma faaliyetlerinin yapıldığı görülmektedir. C parametresi açısından düşük erozyon değeri elde edilmiş olmasına karşın, ağaçlandırma sahalarında yapılan taraçalandırma çalışmalarının nihai değerlendirmede erozyon miktarlarını azaltıcı bir etkisi olacağı düşünülmektedir (Şekil 10).



Şekil 10. Çalışma Alanının Batısında Yer Alan Ağaçlandırma Çalışmaları (Haziran 2021)

TRMM 3B43 ve GloREDA verileri kullanılarak yağış aşındırma parametreleri ile hesaplanan erozyon değerleri Kaman Deresi alt havzasında elde edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ortalama erozyon değerleri, GloREDA yağış aşındırma parametresi ile ortalama 112 ton/ha/yıl, TRMM 3B43 yağış aşındırma parametresi ile 68 ton/ha/yıl olarak hesaplanmıştır. GloREDA verilerinin çalışma alanında 1,57 km²'lik alanda yüksek erozyon değerleri sunmasına karşın TRMM 3B43 verileri ile hesaplanan sonuçlar 0,87 km²'lik alanda yüksek erozyon sunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Almazroui, M. (2011). Calibration of TRMM Rainfall Climatology Over Saudi Arabia During 1998-2009, *Atmos. Res.*, 99, ss. 400–414. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.11.006>
- Artun, O., & Koca, Y. K. (2018). Determination of Soil Losses Using RUSLE Model and Geographical Information Systems (GIS) in a Selected Area in Mediterranean Region of Turkey, *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(5 A), 3359-3366.
- Avcı, V., Sunkar, M., & Toprak, A. (2017). Malatya Kuzeydoğusunda Ballı ve Memikan Dereleri Arasındaki Sahanın Erozyon Duyarlılık Analizi, *Adıyaman Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, (27), 769-799. <https://doi.org/10.14520/adyusbd.329256>
- Avcıoğlu, A., Bayrakdar, C., Sarı, E., & Kaya, T. N. A. (2020). TanDEM-X12m Sayısal Yükselti Verisine Dayalı Toprak Erozyonu Tespiti (RUSLE), *Coğrafya Dergisi*, (41), 93-107. <https://doi.org/10.26650/JGEOG2020-0047>
- Baiamonte, G., Minacapilli, M., Novara, A., & Gristina, L. (2019). Time Scale Effects and Interactions of Rainfall Erosivity and Cover Management Factors on Vineyard Soil Loss Erosion in the Semi-Arid Area of Southern Sicily, *Water*, 11(5), 978. <https://doi.org/10.3390/w11050978>
- Balçı, A. N. (1996). Toprak Koruması, Orman Fakültesi Yay., 180 s., İstanbul.

Beasley, D.B., Huggins, L.F. & Monke, E.J. (1980). ANSWERS User's Manual. Purdue University, West Lafayette, IN, USA.

Berberoglu, S., Cilek, A., Kirkby, M., Irvine, B., Donmez, C. (2020). Spatial and Temporal Evaluation of Soil Erosion in Turkey Under Climate Change Scenarios Using the Pan-European Soil Erosion Risk Assessment (PESERA) Model, *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(491), 1-22. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08429-5>

Beskow, S., Mello, C.R., Norton, L.D., Curi, N., Viola, M.R., & Avanzi, J.C. (2009). Soil Erosion Prediction in the Grande River Basin, Brasil Using Distributed Modelling, *Catena*, 79, 49-59. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2009.05.010>

Blanco, H. & Lal, R. (2008). Principles of Soil Conservation and Management, Springer, New York, USA.

Cürebal, İ. & Ekinci, D. (2006). Kızılkeçili Deresi Havzasında CBS Tabanlı RUSLE Yöntemiyle Erozyon Analizi, *Türk Coğrafya Dergisi*, 47, 115–130. <https://doi.org/10.17211/tcd.56896>

CORINE (2018). <http://corinecbs.tarimorman.gov.tr/corine> Erişim 20.03.2019

Çelebi, H. (1963). Hızlandırılmış Toprak Erozyonu, (Soil Survey Manual'den tercüme edilmiştir.), *Topraksu Dergisi*, 16, 32-37.

Çilek, A. (2021). Düzenleyici Ekosistem Hizmetlerinde Toprak Erozyonunun Haritalanması: Göksu Havzası Örneği, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 36(2), 409-419. <https://doi.org/10.21605/cukurovaumfd.982792>

Cilek, A., Berberoglu, S., Kirkby, M., Irvine, B., Donmez, C., & Erdogan, M. A. (2015). Erosion Modelling in a Mediterranean Subcatchment Under Climate Change Scenarios Using Pan-European Soil Erosion Risk Assessment (PESERA), *International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing & Spatial Information Sciences*, <https://doi.org/10.5194/isprsarchives-XL-7-W3-359-2015>

Darama, Y., Yılmaz, K., & Melek, A. B. (2021). Land Degradation by Erosion Occurred After Irrigation Development in the Harran Plain, Southeastern Turkey, *Environmental Earth Sciences*, 80(6), 1-18. <http://doi.org/10.1007/s12665-021-09372-5>

De Roo, A.P.J., Wesseling, C.G. & Ritsema, C.J. (1996). LISEM: A Single Event Physically Based Hydrological and Soil Erosion Model for Drainage Basins, I: theory, input and output. *Hydrological processes* 10(8): 1107-1117. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(199608\)10:8%3C1107::AID-HYP415%3E3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199608)10:8%3C1107::AID-HYP415%3E3.0.CO;2-4)

Doğan, O. & Güçer, C. (1976). Su Erozyonunun Nedenleri-Oluşumu ve Universal Denklem ile Toprak Kayıplarının Saptanması, Merkez Topraksu Araştırma Enstitüsü Genel Yayınları, 159 s., İstanbul.

DSİ (2013), Türkiye Akarsularında Süspansediment Gözlemleri (2006-2012), Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü Etüt, Planlama ve Tahsisler Dairesi Başkanlığı, DSİ Destek Hizmetleri D. Bşk. Basım ve Foto-Film Şb. Md., Ankara.

Durigon, V.L., Carvalho, D.F., Antunes, M.A.H., Oliveira, P.T.S., & Fernandes, M.M. (2014). NDVI Time Series for Monitoring RUSLE Cover Management Factor in a Tropical Watershed, *Int. J Remote Sens*, 35(2), 441-453. <https://doi.org/10.1080/01431161.2013.871081>

Ekinci, D. (2005). CBS Tabanlı Uyarlanmış RUSLE Yöntemi ile Kozlu Deresi Havzasında Erozyon Analizi, *İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Coğrafya Bölümü Dergisi*, 13, 109-119.

Erpul, G., Şahin, S., İnce, K., Küçümen, A., Akdağ, M.A., Demirtaş, İ., & Çetin, E. (2018). Türkiye Su Erozyonu Atlası, Çölleşme ve Erozyonla Mücadele Genel Müdürlüğü Yayınları. Ankara.

Earthexplorer, (2020). Landsat Archives, <https://earthexplorer.usgs.gov/>, Erişim 20 Kasım 2020.

Flanagan, D. C., Ascough, J. C., Nearing, M. A., & Laflen, J. M. (2001). The Water Erosion Prediction Project (WEPP) Model, *Landscape Erosion and Evolution Modeling*, 145–199. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0575-4_7

Görcelioğlu, E. (1997). Ormanların Erozyon ve Sedimentasyona Etkileri, *İÜ Orman Fakültesi Dergisi*, B(47), 1-2-3-4, 1-12.

- Gu, Z., Feng, D., Duan, X., Gong, K., Li, Y., & Yue, T. (2020). Spatial and Temporal Patterns of Rainfall Erosivity in the Tibetan Plateau, *Water*, 12(1), 200. <https://doi.org/10.3390/w12010200>
- Güney, Y. (2018). Frekans Oranı Yönteminin Erozyon Duyarlılık Analizinde Kullanımı: Selendi Çayı Havzası (Manisa) Örneği, *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 6(2), 73-85.
- Hatipoğlu, İ., & Uzun, A. (2020). Melet Irmağı Havzası'nda Erozyon Riskinin Micona Modeli ile Değerlendirilmesi, *Türk Coğrafya Dergisi*, 74, 17-31. <https://doi.org/10.17211/tcd.644135>
- Hatfield, J. L., Kanemasu, E. T., Asrar, G., Jackson, R. D., Pinter, P. J. JR., Reginato, R. J., & Idso, S. B., (1985). Leaf Area Estimates from Spectral Measurements Over Various Planting Dates of Wheat, *Int. J. Remote Sens*, 6, 167–75. <https://doi.org/10.1080/01431168508948432>
- Hong, L., Huang, Y., & Peng, S. (2020). Monitoring the Trends of Water-Erosion Desertification on the Yunnan-Guizhou Plateau, China from 1989 to 2016 Using Time-Series Landsat Images, *Plos One*, 15(2), e0227498. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0227498>
- Karabulut, M., & Küçükönder, M. (2008). Kahramanmaraş Ovası ve Çevresinde CBS Kullanılarak Erozyon Alanlarının Tespiti, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 11(2), 14-22.
- Kırcı, A. (2019). Ordu-Ünye'de Coğrafi Bilgi Sistemleri ve Uzaktan Algılama Teknikleri Kullanılarak RUSLE Erozyon Modeline Göre Toprak Kaybının Tahmini, *Yüksek Lisans Tezi*, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Kirkby, M.J., Irvine, B. J., Jones, R. J. A., Govers, G., & The PESERA Team, (2008). The PESERA Coarse Scale Erosion Model for Europe. I. – Model Rationale and Implementation, *European Journal of Soil Science*, 59, 1293–1306. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01072.x>
- Kinnell, P. I. A., & Risse, L. M. (1998). USLE-M: Empirical Modeling Rainfall Erosion Through Runoff and Sediment Concentration, *Soil Science Society of America Journal*, 62(6), 1667. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200060026x>
- Kumar, D., Pandey, A., Sharma, N., & Flugel, W.A., (2017). Evaluation of TRMM-Precipitation With Rain-Gauge Observation Using Hydrological Model J2000, *J. Hydrol. Eng.*, 22. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)HE.1943-5584.0001317](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0001317)
- Kummerow, C., Barnes, W., Kozu, T., Shiue, J., & Simpson, J., (1998). The Tropical Rainfall Measuring Mission (TRMM) Sensor Package, *J. Atmos. Ocean. Technol.*, 15, 809–817. [https://doi.org/10.1175/1520-0426\(1998\)015%3C0809:TTRMMT%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0426(1998)015%3C0809:TTRMMT%3E2.0.CO;2)
- Li, X., Li, Z., & Lin, Y. (2020). Suitability of TRMM Products with Different Temporal Resolution (3-Hourly, Daily, and Monthly) for Rainfall Erosivity Estimation, *Remote Sensing*, 12(23), 3924. <https://doi.org/10.3390/rs12233924>
- Mater, B. (1998), *Toprak Coğrafyası*, Çantay Kitabevi, İstanbul.
- Morgan, R.P.C., Quinton, J.N., Smith, R.E., Govers, G., Poesen, J.W.A., Auerswald, K. & Styczen, M.E. (1998). The European Soil Erosion Model (EUROSEM): A Dynamic Approach for Predicting Sediment Transport from Fields and Small Catchments, *Earth Surface Processes and Landforms* 23(6): 527-544. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9837\(199806\)23:6%3C527::AID-ESP868%3E3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9837(199806)23:6%3C527::AID-ESP868%3E3.0.CO;2-5)
- Morgan, R. P. C. (2005) *Soil Erosion and Conservation*, National Soil Resources Institute, Cranfield University, U.K.
- Mutlu, Y. E., & Soykan, A. (2018). RUSLE (3D) Modeli Kullanılarak Toprak Erozyonu Tahmini: Havran Çayı Örneği, *Jeomorfolojik Araştırmalar Dergisi*, (1), 50-66.
- NASA/METI/AIST/Japan Spacesystems and U.S./Japan ASTER Science Team (2019). ASTER Global Digital Elevation Model V003 [Data set], *NASA EOSDIS Land Processes DAAC*, Accessed 2021-06-28 from <https://doi.org/10.5067/ASTER/ASTGTM.003>
- Oakes, H., & Arıkök, Z., (1954). Türkiye Umumî Toprak Haritası, *Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü*.

Oğuz, İ., & Durak, A. (1998). Çekerek Havzası Büyük Toprak Gruplarının Bazı Özellikleri ile Su Erozyonu İlişkileri ve Havza Topraklarının Erozyona Duyarlılık Değerlendirmesi, *Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Sonuç Raporları*, Ankara.

OpenStreetMap Contributors (2017). <https://www.openstreetmap.org>.

Panagos, P., Ballabio, C., Borrelli, P., Meusburger, K., Klik, A., Rousseva, S., Tadic, M.P., Michaelides, S., Hrabalíková, M., Olsen, P., Aalto, J., Lakatos, M., Rymaszewicz, A., Dumitrescu, A., Begueria, S., & Alewell, C. (2015). Rainfall Erosivity in Europe. *Sci Total Environ.* 511, 801-814. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.008>

Panagos P., Borrelli P., Meusburger K., Yu B., Klik A., Lim K.J., Yang J.E, Ni J., Miao C., Chattopadhyay N., Sadeghi S.H., Hazbavi Z., Zabihi M., Larionov G.A., Krasnov S.F., Garobets A., Levi Y., Erpul G., Birkel C., Hoyos N., Naipal V., Oliveira P.T.S., Bonilla C.A., Meddi M., Nel W., Dashti H., Boni M., Diodato N., Van Oost K., Nearing M.A., & Ballabio C., (2017). Global Rainfall Erosivity Assessment Based on High-Temporal Resolution Rainfall Records, *Scientific Reports*, 7: 4175. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04282-8>

Paningbatan, E.P., Penning de Vries, F.W., Bricquet, F.A. & Virmani, S.M. (2001). Hydrology and Soil Erosion Models for Catchment Research and Management.

Renard, K. G, Foster, G.R., Weesies, G.A. & Porter, J.P. (1991). RUSLE: Revised Universal Soil Loss Equation, *Journal of Soil and Water Conservation*, 46, 30- 33.

Renard, K.G., Foster, G.R., Weesies, G.A., McCool, D.K. & Yoder, D.C. (1997). *Predicting Soil Erosion by Water: a Guide to Conservation Planning With the Revised Universal Soil Loss Equation (RUSLE)*, Agriculture Handbook No. 703, USDA-ARS.

Rozante, J.R., Moreira, D.S., de Goncalves, L.G.G. & Vila, D.A., (2010). Combining TRMM and Surface Observations of Precipitation: Technique and Validation Over South America, *Weather Forecast.* 25, 885–894. <http://dx.doi.org/10.1175/2010WAF2222325.1>

Stisen, S. & Sandholt, I., (2010). Evaluation of Remote-Sensing-Based Rainfall Products Through Predictive Capability in Hydrological Runoff Modelling, *Hydrol. Process.* 24, 879–891.

Tağıl, Ş. (2007). Tuzla Çayı Havzasında (Biga Yarımadası) CBS-tabanlı RUSLE Modeli Kullanarak Arazi Degradasyonu Risk Değerlendirmesi, *Ekoloji Dergisi*, 17 (65), 11-20. <https://doi.org/10.5053/EKOLOJI.2007.653>

Tecim, V. (1999). Bilgi Teknolojilerinde Yeni Bir Gelişme: Coğrafi Bilgi Sistemleri ve Bilgi Sistemleri Arasındaki Yeri, *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 14(1), 1-12.

Tüfekçioğlu, M., Yıldırım, C., & Duman, A. (2020) Determination of Soil Loss Occurring Via Gully and Streambanks Using (Erosion Pin Method in Oltu Micro-Catchment Within Coruh River Basin), *Turkish Journal of Forest Science*, 4(2), 333-350. <https://doi.org/10.32328/turkjforsci.774075>

Ustaoglu, B., Ikiel, C., Dutucu, A. A., & Koç, D. E. (2021). Erosion Susceptibility Analysis in Datça and Bozburun Peninsulas, *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 45(2), 557-570. <https://doi.org/10.1007/S40995-020-01053-5>

Vatandaşlar, C., & Yavuz, M., (2017). Modeling Cover Management Factor of RUSLE Using Very High-Resolution Satellite Imagery in a Semiarid Watershed, *Environmental Earth Sciences*, 76(2), 65. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6388-0>

Wischmeier, W.H. & Smith, D.D. (1978). *Predicting Rainfall Erosion Losses. A Guide to Conservation Planning*, The USDA Agricultural Handbook, No. 537, Maryland.

Young, R.A., Onstad, C.A., Bosch, D.D., & Anderson, W.P., (1987). AGNPS, Agricultural-Non-Point-Source Pollution Model; A Large Watershed Analysis Tool, *In: Conservation Research Report 35*. USDA-ARS, Washington, DC.

Zhang, H., Yang, Q., Li, R., Liu, Q., Moore, D., He, P., Ritsema, C.J., & Geissen, V., (2013). Extension of a GIS Procedure for Calculating the RUSLE Equation LS Factor, *Computers & Geosciences*, 52, 177-188. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2012.09.02>

Zhu, Q., Chen, X.W., Fan, Q.X., Jin, H.P., & Li, J.R., (2011). A New Procedure to Estimate the Rainfall Erosivity Ractor Based on Tropical Rainfall Measuring Mission (TRMM) Data, *Sci. China Technol. Sci.*, 54, 2437–2445. <https://doi.org/10.1007/s11431-011-4468-z>



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 25.05.2021
Kabul Tarihi : 25.07.2021

Received Date : 25.05.2021
Accepted Date : 25.07.2021

AROMATERAPİ ÖZELLİKLERE SAHİP TEKSTİL YÜZEYLERİ VE YIKAMA PERFORMANSLARI

TEXTILE SURFACES WITH AROMATHERAPY FEATURES AND WASHING PERFORMANCES

Hatice ÇOŞKUN^{1,2*} (ORCID: 0000-0001-8240-7709)

*Ayşe Ebru TAYYAR*³ (ORCID: 0000-0001-9679-9926)

*Gamze D. TETİK*⁴ (ORCID: 0000-0002-5968-7244)

¹Uşak Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Türkiye

²Ağaoğlu Tekstil Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi Ar-Ge Merkezi, Türkiye

³Uşak Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Türkiye

⁴Uşak Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Hatice ÇOŞKUN, tchaticecakir@gmail.com

ÖZET

Aromatik bitkiler insanların hastalıklarını önleme, ruh halini iyileştirme ve sağlıklı bir şekilde hayatlarına devam etmelerini sağlama amaçları ile kullanılmaktadır. İnsanların doğal ürünlere yönelmesi ile birlikte aromatik bitkilere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde bu bitkiler ilaç ve gıda sektöründe, kozmetik sanayisinde, temizlik ürünleri ve parfüm üretiminde kullanılmaktadır. Aromatik bitkilerin aroma özelliklerinin popülerlik kazandığı alanlardan biri de tekstildir. Aromatik bitkilerden çeşitli yöntemlerle elde edilen aromatik uçucu yağların insanlar üzerinde uyku getirici, zihin rahatlatıcı, kas gevşetici, dinç hissettirici ve ferahlatıcı gibi güçlü etkileri vardır. Aromatik uçucu yağların tekstil yüzeylerine aplikasyonu ile bu etkilere sahip fonksiyonel ve nitelikli ürünler elde edilebilmektedir. Aromatik kokuların bir ürüne entegrasyonu için öncelikle kokuların uçucu özelliğinin kontrol altına alınabilmesi gerekmektedir. Bunun için en yaygın ve etkin yöntem mikrokapsülasyon tekniğidir. Çünkü mikrokapsülasyon teknolojisi ile uçucu bileşenlerin mikrokapsül duvar malzemesi ile korunması esasına bağlı olarak kontrollü aktif salımı uzun süre sağlanmakta ve diğer aplikasyon yöntemlerine göre tekstil yüzeylerinde kokuların daha kalıcı olması başarılmaktadır. Bu derleme makalede mikrokapsülasyon teknolojisinin kullanımına, aromatik uçucu bileşenler ile işlenmiş tekstil yüzeylerinin elde edilme yöntemlerine ve bu tekstil yüzeylerinin tekrarlı yıkamalar sonucunda yüzeylerdeki kokuların kalıcılığına ve dayanımına yönelik literatürün özetine değinilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Fonksiyonel tekstiller, aromaterapi, uçucu yağlar, mikrokapsülasyon teknolojisi, yıkama dayanımı

ABSTRACT

Aromatic herbs are used to prevent illnesses and improve moods of people. Today one of the areas where the aroma properties of aromatic herbs gain popularity is textile. Aromatic essential oils obtained from aromatic plants by various methods have powerful effects on people such as sleep-inducing, mind relaxing, muscle relaxant, vigorous and refreshing. Through the application of aromatic essential oils to textile surfaces, functional and qualified products with these effects can be obtained. In order to integrate aromatic fragrances to into products, first of all, the volatile properties of odors should be controlled. To achieve this, the most common and effective method is the microencapsulation technique. Because with microcapsulation technology, controlled active release is ensured for a long durations based on the principle of protecting the volatile components with the microcapsule shell material, and more permanent odors on textile surfaces are provided compared to other application methods. In this review

ToCite: COŞKUN, H., TAYYAR, A. E., & TETİK, G. D., (2021). AROMATERAPİ ÖZELLİKLERE SAHİP TEKSTİL YÜZEYLERİ VE YIKAMA PERFORMANSLARI. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23, 3.

article, a summary of the literature on the use of microencapsulation technology, methods of obtaining textile surfaces treated with aromatic volatile components, and the persistence and durability of odors on surfaces as a result of repeated washing of these textile surfaces are presented.

Keywords: Functional textiles, aromatherapy, essential oils, microencapsulation technology, wash resistance

GİRİŞ

Tekstil ürünlerinin oluşturulması ve kullanımı, insanlık tarihinin başlaması ile aynı zamanlarda gerçekleşmektedir.(Çimen, 2007) Tarih boyunca insanlar sadece örtünmek ve çevresel şartlardan korunmak için tekstil ürünlerine ihtiyaç duymuşlardır. Günümüzde, insanların tekstil ürünlerinden beklentileri giderek artmaktadır. Sağlıklı, moda uygun, daha güvenli, teknolojik, hayatı kolaylaştırıcı ve konforlu olması bu beklentiler arasındadır. Bu kapsamda “fonksiyonel tekstil”, “teknik tekstil” ve “akıllı tekstil” kavramları ortaya çıkmıştır. Tüketicilerin taleplerine cevap verebilmek adına çeşitli maddelerin işlevselliğinden yararlanılarak oluşturulan tekstil ürünleri ile beraber tekstile farklı bakış açıları kazandırılmıştır.

Hızla ilerleyen teknolojilerin kullanılması tekstil alanında da yer bulmakta ve katma değeri yüksek nitelikli ürünlerin oluşturulması sağlanmaktadır. Bu ürünlere uzun süredir bilinen zor kirlenen, güç tutuşan, anti statik özellikli tekstiller ve daha yeni sayılabilecek termal konfor sağlayan, E vitamini içeren, antibakteriyel özellikli, böcek itici etki sağlayan vb. tekstiller örnek olarak verilebilir. Son yıllarda araştırmacıların üzerinde yoğun olarak çalıştığı konulardan biri aromatik özelliklere sahip tekstillerdir. Hemen hemen herkesin stres yaşadığı dünyada, aromaterapi özelliğine sahip tekstil ürünleri aromatik etkisi ile tüketicilere konfor ve esenlik (“well being”) hissi sağladığı için oldukça ilgi görmektedir.

Kokular ve koku alma duyusu, hayatın her alanında var olan ve kişileri ilgilendiren bir olgudur. Koku alma duyusu 24 saat çalışan ve kontrol edilemeyen bir duydur. Birçok meditasyon tekniğinde, insan psikolojisi ile yakından ilişkili olduğu bilinen kokulardan (lavanta, gül, portakal, yasemin vb.) yararlanılmaktadır. Hoş kokulardan fayda sağlamak için tekstil alanında da çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, aromaterapinin uygulandığı ürünler arasında papatya, lavanta, limon, nane, yasemin ve gül kokusu yayan performans giysilerinin geniş bir yelpazede avantaj sağladığı görülmektedir. Zihinsel rahatlama sağlayan nane, aktif spor giysilerinde kas gevşetici özelliğiyle kullanılırken; lavanta, pijama ve nevresim takımlarında kullanıcıyı rahatlatma ve kolay uykuya dalma etkileri nedeniyle tercih edilmektedir.(Atav vd., 2017) Literatürde, tekstil yüzeylerinin taze ve kalıcı hoş kokular sağlanmasını amaçlayan birçok çalışma olduğu görülmektedir.(Holme, 2007) Hoş kokular, tüketicilerin ürün seçimlerini etkileyen önemli bir faktördür. Dolayısıyla tekstil üreticileri, pazardaki paylarını arttırabilmek için ürünlerine çeşitli kokular ilave etmektedir. Bir İngiliz şirketi olan Berne Welbeck, hoş kokular içeren iç çamaşırlarını geliştirmiştir. Günümüzde meyve, çiçek, otlar ve baharat kokularından oluşan kırka yakın farklı kokunun kullanıldığı hoş kokulu tekstiller mevcuttur.(Çimen, 2007) Bunun yanında RT Dodge, Celessence International, The Matsui Shikiso Chemical Co., LJ Specialities, Eldorado Int. Co., Speciality Textile Products Ltd. (STP), Harko-Werke GmbH, Euracli çeşitli uygulamalar için farklı özelliklere sahip kokuları ürünlerine ilave eden firmalara örnek verilebilmektedir.(Cireli vd., 2006) Moda sektörü incelenirse hoş kokulu kıyafetlerin büyük ölçüde yüksek pazar paylarına sahip olabileceği düşünülmektedir. Çünkü güzel kokmak insanın doğasından gelen bir istektir. Dolayısıyla kullanılan tekstil yüzeylerinin (giysi, örtü, döşemelik kumaşlar vb.) kalıcı ve hoş kokulu olması günlük hayatı kolaylaştırarak ve hayata farklılık katarak insanların yaşam kalitesini artırma potansiyeline sahiptir.

Aromatik özelliklere sahip tekstil yüzeylerinin oluşturulması için kullanılan en yaygın yöntem mikrokapsülasyon yöntemidir. Bu yöntem kısaca aromatik bitkilerden çeşitli yöntemlerle elde edilen uçucu yağların bir kabuk malzemesi ile kapsüllenecek tekstil yüzeylerine aplikasyon yapılmasıdır. Fakat kokular, uçucu özelliğinden dolayı kolaylıkla havaya karışırlar ve yüzeylerde kalıcılık sağlayamazlar. Bu nedenle kokulu yüzeylerin kullanımı ve tekrarlı yıkamaları sonrasında koku özelliğinin sürekliliği sağlanamamaktadır. Bu derleme makalede; güzel kokular yayabilen ve kokuların fonksiyonelliğinden yararlanılabilen tekstil yüzeylerinin üretim yöntemleri ve tekrarlı yıkamalar sonucunda yüzeylerdeki kokuların kalıcılığı ve dayanımı araştırılmıştır.

AROMATERAPİ

Aromaterapi, bitkisel kaynaklardan elde edilen uçucu yağların koklanmasını, cilt üzerinden ya da uygun dozlarda ağız yoluyla kullanımını kapsayan ve kişiyi zihinsel, bedensel ve ruhsal olarak tedavi etme ve dengeleme amaçları

ile kullanılan bir yöntemdir.(Aydın, 2019) Başka bir görüşe göre, aromaterapi “koku tedavisi” dir. Yani, etkileri sadece koklamak suretiyle meydana gelir.(Gültekin, 2020) Çünkü kokular hayatın her alanında var olan önemli bir olgudur. Kokuların uyarıcı mekanizması beynin hormon, ruhsal durum, konsantrasyon, hafıza, duyu ve yaratıcılığı etkileyen kısmında yer almaktadır. Bu nedenle aromaterapi, kokuların uyarıcı etkisi ile yakından ilişkilidir.(Akben & Coşkun, 2018)

Yaklaşık 6000 yıllık bir geçmişi olan aromaterapinin (Şar vd., 2011) Türk tıp tarihinde de insanlar üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yıllar süren çalışmalar ve tecrübeler sonunda bitkilerin ve bitkilerden elde edilen uçucu bileşenlerin, birçok hastalığı önleyici ve şifa verici etkisi olduğu anlaşılmıştır.(Tayfun, 2019) Ünlü tıp âlimlerinden başta İbn-i Sina olmak üzere bitkilerin ve bitki kokularının birçok hastalığı tedavi eden etkilerinin olduğunu söylemiş ve hastalarının tedavilerinde kullanmıştır.(Tayfun, 2019; Özdemir & Öztunç, 2013) Kokuların, duyu durumunu etkilediğine dair literatürde pek çok bulgu mevcuttur. Lorig ve Schwartz (1988), yapmış oldukları bir çalışmada elma, lavanta ve okaliptüs kokularının beyinde farklı alanları tetiklediğini bulmuşlardır. Diego vd. (1998), araştırmalarında lavantanın rahatlatıcı etkisini gözlemlemişlerdir. Lehrner vd. (2005), yapmış oldukları araştırmada portakal ve lavanta kokularının duyu durumunu artırdığını ve kaygıyı azalttığını raporlamışlardır. Dolayısıyla geçmişte ve günümüzde yapılan bu çalışmalar ve araştırmalar kokuların canlılar üzerinde güçlü etkilerinin olduğunu kanıtlamaktadır.

Aromatik Uçucu Yağlar ve Elde Edilme Yöntemleri

Bitkilerin yapraklarından, çiçeklerinden, kabuklarından, meyvelerinden, tohumlarından ya da köklerinden sabit yağ ve uçucu yağ olmak üzere iki çeşit yağ üretilmektedir.(Tayfun, 2019) Sabit yağlar, sıvı bazen de katı halde olabilmektedir. Bu yağlar uçucu değildir. Gliserol esterleri ve yağ asitlerinden oluşurlar. Soğuk ya da sıcak pres yöntemi ile veya bazı çözücüler kullanılarak elde edilirler. Zeytinyağı, badem yağı ve jojoba yağı sabit yağlara örnek verilebilir.(Aydın, 2019)

Uçucu yağlar, bitkinin tadını ve kokusunu, yani özünü oluşturan organik bileşiklerin karışımıdır.(Tayfun, 2019) Aromatik uçucu yağlar açık ortamlarda bırakıldığında oda sıcaklığında dahi buharlaşabildiklerinden dolayı “uçucu yağ”, eter gibi uçtukları için “eterik yağ”, güzel kokulu olmaları ve parfüm sanayisinde kullanılabilirdikleri için “esansiyel yağ” olarak adlandırılabilir. Uçucu yağlar oda sıcaklığında genellikle sıvı formda ve renksizlerdir. Uzun süre depolama, ışık ve oksijen etkisi ile reçineleşebilirler. Spesifik ağırlıkları 0,84 g/cm³ ile 1,18 g/cm³ arasında değişmektedir.(Yaşar, 2005) Kaynama noktaları 150°C - 300°C arasındadır. Uçucu yağların keskin kokusu ve tadı olmasına rağmen havadan, ışıktan ve ısıdan olumsuz yönde etkilenip, özelliklerini yitirebilmektedirler.(Bayaz, 2014; Yaşar 2005) Aromaterapide yaygın olarak kullanılan uçucu yağlar, bileşenleri, hangi bitkisel kaynaklardan elde edildikleri, uçucu yağ miktarları ve sahip oldukları etkiler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Yaygın Olarak Kullanılan Uçucu Yağlar ve Etkileri (Bayaz, 2014; Kavuncuoğlu, 2012; Şengezer & Güngör, 2008; Wang & Chen, 2005)

Uçucu Yağlar	Elde Edildiği Bitki	Başlıca Bileşenleri	Uçucu Yağ Miktarı (%)	Etki Mekanizması
Biberiye	<i>Rosmarinus officinalis</i>	Alfa-Pinen	2-25	Mideyi rahatlatmak, nefes açmak, iştahı arttırmak, ağrıyı kesmek, öksürük gidermek
		Bornil Asetat	0-17	
		Kafur	2-14	
		1,8-Sineol	3-89	
Karanfil	<i>Syzygium aromaticum</i>	Eugenol	75-85	Mideyi rahatlatmak, iştahı arttırmak, nefes açmak, cinsel tutkuyu uyandırmak
		Öjenil Asetat	8-15	
		Timol	10-64	
Kekik	<i>Thymus vulgaris</i>	Karvakrol	2-11	Gribi tedavi etmek, romatizmayı tedavi etmek, cinsel tutkuyu uyandırmak
		y-Terpinen	2-31	
		p-Simen	10-56	
		Linalol	30-40	
Lavanta	<i>Lavandula</i>	Linalil Asetat	35-55	İştah arttırmak, ağrıyı kesmek, gripi tedavi etmek, romatizmayı tedavi etmek

Limon	<i>Citrus limonum</i>	Limonen	90	Sakinleştirmek, ateş düşürmek, nefes açmak, iştahı azaltmak, ağrı kesmek
		Sitral, Sitronellal	3,5	
Nane	<i>Oleum menthae</i>	Mentol	30-55	Midney rahatlatmak, iştahı arttırmak, ağrıyı kesmek, gribi tedavi etmek, cinsel tutkuyu uyandırmak
		Menton	14-32	
		İzomenton	2-10	
		Sineol	6-14	
Portakal	<i>Citrus sinensis L. (meyve kabuğu)</i>	Limonen	92	Midney rahatlatmak, nefes açmak, iştahı arttırmak, gribi tedavi etmek
		Anetol	60-80	Ateş düşürmek, midney rahatlatmak, nefes açmak, cinsel tutkuyu uyandırmak
Rezene	<i>Foeniculum vulgare</i>	Fenkon	10-15	
		Dipropil Disülfür	17,9	
Soğan	<i>Allium cepa l.</i>	Dipropil Trisülfid	17,7	Midney rahatlatmak, iştahı arttırmak, diyabeti tedavi etmek, gribi tedavi etmek, romatizmayı tedavi etmek, cinsel tutkuyu uyandırmak
		Metil Propil Trisülfid, Dimetil Trisülfid, Dimetil Sülfid	10,7	
		Alil Propil Disülfür, Alil Metil Disülfür	53,6	
		Trans-Sinnamaldehyt	65 – 77	
Tarçın	<i>Cinnamomum zeylandicum</i>	Eugene	7	Midney rahatlatmak, iştahı azaltmak, ağrıyı kesmek, gribi tedavi etmek, cinsel tutkuyu azaltmak
		Kampen	14	
		Neral	5	
Zencefil	<i>Zingiber officinale (kökleri)</i>	Geranial	8	Ateş düşürmek, midney rahatlatmak, nefes açmak, cinsel tutkuyu uyandırmak
		Bornil asetat	22	
		Beta- Bisabolen	15	
		Alfa-Curcumene, Beta-Eudesmol	5	

Uçucu yağlar, bitkilerden değişik metotlarla elde edilebilirler. Uçucu yağ elde etme yöntemleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Uçucu Yağları Elde Etme Yöntemleri (Yaman vd., 2016; Cellat, 2011; Kaya & Ergönül, 2015; Kılıç, 2008)

Yöntem	Yöntemin Esası
Distilasyon Yöntemleri	
Su Distilasyonu	Toz halindeki malzemelerde daha iyi sonuç vermektedir. Bu yöntemle elde edilen uçucu yağlar diğerlerine göre daha koyu renkli ve daha farklı kokuya sahiptirler.
Buhar Distilasyonu	Isıya karşı hassas olan maddeler (tarçın, kekik) için uygundur. Daha çok büyük ölçekte uçucu yağ üretimi için tercih edilir.
Hidrodiffüzyon	Buhar distilasyonuna göre daha yüksek verim elde edilir.
Vakum Distilasyonu	Yüksek sıcaklıkta bozulan maddelerin distile edilmesi esasına dayanır.
Fraksiyonel Distilasyon	Kaynama noktaları birbirine yakın olan maddelerin ayrımı esasına dayanır.
Mikrodalga Destekli Distilasyon	Mikrodalga enerjisi kullanılarak distilasyon yapılmasına dayanır. Burada önemli olan malzemenin ve sıvının mikrodalga enerjisini almasıdır.
Ekstraksiyon Yöntemleri	

Çözücü Ekstraksiyonu	Geleneksel bir ekstraksiyon yöntemi olup bitki malzemesi, direkt olarak oda sıcaklığında çözücünün içerisine batırılabilceği gibi bir sokselet içerisinde organik çözücü ile kaynatılabilir. Maliyeti yüksektir ve çevre kirliliği yaratmaktadır.
Maserasyon	Çiçeklerden uçucu yağ eldesi için kullanılan ilkel metotlardan biridir ve oldukça fazla zaman alan, verimsiz bir işlemdir.
Anfloraj	Yasemin, sümbülteper gibi bazı çiçekler az miktarda yağ içeriklerinden ve narin yapılarından dolayı bu yöntemle yağ elde edilir. Zahmetli ve uzun süren bir işlemdir.
Gelişmiş Ekstraksiyon Yöntemleri	
Süper Kritik Sıvı Ekstraksiyonu (SFE)	Ekstraksiyon veriminin yüksek olması ve toksik etkisinin olmaması nedeniyle çok tercih edilmektedir.
Mikrodalga Ekstraksiyonu (MWE)	Kısa sürede az miktarda çözücü kullanılarak ekstraksiyon yapılması esasına dayanır.
Basınçla Ekstraksiyon (BSE)	BSE tekniğinin diğer tekniklere üstünlüğü; uygulanan basınç sayesinde çözücünün kaynama sıcaklığı üzerinde de sıvı kalabilmesi ve yüksek sıcaklıklarda ekstraksiyona müsaade etmesidir.
Çok Yönlü Ekstraksiyon Yöntemleri (SDE)	Bu yöntemde hem zaman hem de harcanan kimyasal madde miktarı bakımından ciddi azalmalar söz konusudur ve yaygın olarak kullanılmamaktadır.
Mekanik Yöntem (Presleme)	Bergamot, greyfurt, limon, portakal ve mandalina gibi bazı turuncgillerin kabuklarındaki uçucu bileşikler, destilasyon yöntemi uygulandığında bozunmaktadır. Bu gibi meyvelerin kabukları bez bir torbaya koyularak soğuk hidrolik preslerde sıkılarak uçucu yağlar elde edilebilmektedir.

Distilasyon; iki veya daha fazla sıvı bileşeni, kaynama noktası veya uçuculuk farkına dayanarak bir karışım içerisinden ayırma işlemine denir.(Cellat, 2011) Distilasyon yöntemleri arasında en yaygın kullanılan su, buhar veya su-buhar distilasyon yöntemleridir. Su distilasyonu, bitkilerin su ile kaynatılması sonucu açığa çıkan su ve yağın, yoğunluk farklarından dolayı birbirinden ayrılması yöntemidir. Buhar distilasyonu, bitkinin elekler arasına yerleştirilmesi ve alt kısmından su buharı verilerek yağın sudan ayrılması ve uçucu yağ elde edilmesi esasına dayanır. Su-buhar distilasyonu ise, buhar distilasyonuna benzerdir fakat distilasyon işlemi buhar kazanın altında kaynatılan suyla gerçekleştirilir. Bu yöntemle kısa sürede daha az hidroliz olmuş, yüksek verimli uçucu yağlar elde edilebilir.(Cellat, 2011)

Ekstraksiyon yöntemi; en genel tanımı ile ekstrakte edilecek hammadde içerisinden bir çözücü geçirilerek, bitkisel malzemenin bünyesindeki çözünebilir maddelerin bu çözücü yoluyla çıkartılması işlemidir.(Öztekın & Sosyal, 1998) Bitkilerden alınabilecek en yüksek fayda bu yöntem ile sağlanır.

Mekanik yöntemler arasında en eski yöntem soğuk sıkım yöntemidir. Bitkinin genellikle tohum kısmı yüksek derecelerde ısıya maruz kalmadan preslerde sıkım işlemleri ile gerçekleştirilir. Soğuk pres ile elde edilen yağlar, proses süresince yüksek derecelerde ısıl işlemlere maruz kalmadıkları ve işlem sırasında çözücü kullanılmadığı için besleyici değer açısından ön plana çıkmaktadır.

Aromatik Uçucu Yağların Kullanım Alanları

Bitkiler, insanoglunun varoluşundan itibaren varlığı bilenen ve ilk çağlardan kalan arkeolojik bulgulara göre, insanların besin elde etmek için kullandıkları temel kaynaklardan biridir.(Yeşilbağ, 2007) Tarih boyunca ilk önce bitkilerden gıda, baharat ve koku olarak faydalanılmıştır. Zaman içerisinde insanlar bitkileri kullandıkça edindiği bilgi ve tecrübelerine dayanarak (Kırıcı, 2015), bitkilerin karbonhidrat, protein, yağ gibi temel besin öğelerini içerdiğini öğrenmişlerdir. Böylece farklı ve yeni kullanım alanları (boya, yem, yakacak vb.) ortaya çıkmıştır. İnsanlar bitkilerin farklı özelliklere sahip olduğunu keşfederek, bu grup bitkileri ve bitkilerden elde edilen uçucu yağları terapötik (tedavi edici) amaçlı kullanmaya başlamışlardır.(Kırıcı, 2015) Bu doğrultudaki araştırmalar, en

yararlı bitkileri ve uçucu yağları tespit etme yönünde ilerlemiştir. Araştırmalar sonucunda bazı aromatik bitkilerin ve uçucu yağların; antimikrobiyal, antioksidatif, mutajenik ve antimutanejik, antiviral, antimetastik, antitümoral, antitrombik, antiülser, antihipertansif, antikarsinojenik aktiviteleri ve yaşlanma karşıtı etkileri olduğu tespit edilmiştir.(Varlı vd., 2020) Aromatik bitkiler ve içerdikleri uçucu yağlar, sağlamış olduğu bu aktiviteler sebebiyle tercih edilmeye başlamıştır ve yeni uygulamalar için kullanım potansiyeli oluşturmuşlardır.(Gül & Çelik, 2016)

Aromatik bitkiler, aynı tarım alanı üzerinde farklı türden bitkilerin düzenli aralıklarla yetiştirilmesine imkân tanıyan potansiyel bitkilerdir. Yani aromatik bitkiler, toprağın üretkenliğinin sürdürülebilmesi ve birim alandan elde edilen verimin artırılmasına olanak verdiği için kârlı bir üretim sağlamaktadır. Eski çağlardan beri bitki yetiştirilirken ekolojik faktörler ön planda tutulmuştur. Çünkü ekolojik faktörlerin, özellikle aromatik bitkilerden istenilen kalitede ürün çeşitlerinin geliştirilmesi üzerinde etkisi oldukça önemlidir.(Varlı vd., 2020; Yıldıztekin vd., 2019) Bu nedenle kaliteli aromatik bitkiler, ekolojilerine uygun olan bölgelerde yetiştirilmektedir. Türkiye'nin coğrafi konumu, iklimi, tarımsal potansiyeli ve geniş yüz ölçümü vb. parametreleri, çeşitli aromatik bitkilerin ticari olarak yetiştirilmesi için elverişlidir.(Gül & Çelik, 2016)

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) raporlarına göre, gelişmekte olan ülkelerde yaşayan insanların %80'i temel sağlık ihtiyaçlarını karşılamak amacı ile genellikle bitkisel kökenli geleneksel ilaçlara güvenmektedirler. Bu nedenle ilaç elde edilen bitkilere olan talep, hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde artış göstermektedir. Taleplerin artışı, bitkilerden elde edilen ilaçların düşük maliyetli olması, yan etkilerinin olmaması, toksik etkilerin azlığı ve doğal olarak üretilmiş olmasından da kaynaklanmaktadır.(Faydaoğlu & Sürücüoğlu, 2011)

Aromatik uçucu yağlar, alternatif tıp alanında bireylere uygulanan masajlarda, terapilerde ve rahatlatıcı banyolarda kullanılmaktadır.(Cellat, 2011) Kozmetik sektöründe aromatik uçucu yağların makyaj malzemelerinde, deri elastikiyetinin korunmasında ve derideki kırıksıklık oluşumunu engellemede kullanımları; krem formülasyonlarında, cilt hücrelerinin yenilenmesinde, cilt ve vücut ürünlerinde kullanımı mevcuttur. Doğal kokular ile üretilen vücut parfümleri veya ortam kokulandırılmaları, aromatik uçucu yağların parfüm sektöründeki kullanımına örnek verilebilir. Aromatik uçucu yağlar, gıda endüstrisinde, yiyecek ve içeceklerin muhafaza süresini uzatabilmek amacıyla ve doğal olmaları sebebiyle özellikle organik gıda üretiminde önemli bir rol oynamaktadır.(Faydaoğlu & Sürücüoğlu, 2011) Bununla beraber eczacılıkta ilaçların koku ve tatlarının geliştiricisi olarak kullanımları mevcuttur. Aromatik uçucu yağların, ağrı dindirici ve sakinleştirici etkileri bulunmaktadır. Bu özellikler uçucu yağ türüne göre değişiklik göstermektedir; fakat hepsinin ortak yanı genel olarak antibiyotik, dezenfekte edici, bağırsıklık sistemini güçlendirici etkilere sahip olmasıdır. Bazı yağlar (sedir, lavanta, karanfil) ise böcek kovucu özelliği ile böcek kovucu ürünlerde tercih edilmektedir.(Cellat, 2011; Faydaoğlu & Sürücüoğlu, 2011) Aromatik uçucu yağların tekstilde kullanımı incelendiğinde; tekstil yüzeylerine antibakteriyel özellikleri kazandırmak, yüzeylerde haşere kovucu ve kozmetik etki sağlayabilmek, faz değiştirebilen tekstil yüzeyleri elde etmek gibi uygulamalar görülmektedir.

AROMATERAPİ ÖZELLİKLERE SAHİP TEKSTİL YÜZEYLERİNİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Tekstil üreticileri, tüketicilerin beklentilerini karşılayabilmek, kârlarını ve pazardaki potansiyelini arttırabilmek adına tekstil yüzeylerine koku aplike ederek aromaterapi özelliklere sahip tekstil yüzeyleri elde etmektedirler. Bu amaçla farklı üretim yöntemleri izlenmektedir. Örneğin; aromatik bitkilerde bulunan ve bu bitkilerden elde edilen kompleks bileşik ve güçlü kokulara sahip uçucu yağlar, doğrudan tekstil yüzeylerine emdirme metoduyla ilave edilebilmektedir. Fakat uçucu yağlar, çevre koşullarına karşı kimyasal olarak stabil olmayan ve kolaylıkla havaya karışabilen yapıda olduklarından dolayı kokunun tekstil yüzeylerindeki kalıcılığı kısa ömürlü olmaktadır.(Özerdem, 2011; Erkan, 2008; Cireli vd., 2006) Bu nedenle uçucu yağların uygun özellikte katmanlar veya duvarlar ile kaplanarak, içerdiği bileşenlerin korunması ve uçuculuklarının geciktirilmesi gerekmektedir.(Kandemir, 2020) Böylece uçucu yağların, uçucu özelliklerinden dolayı karşılaşılan olumsuzluklar ortadan kaldırılmış olmaktadır.

Uçucu yağlar sıvı formda olan bileşiklerdir. Sıvı formdaki bileşenlerin duvar veya katmanlar ile kaplanması metotlarına tekstilde çok fazla yaygın olmayan lipozom ve miseller örnek verilebilir. Lipozomlar; küresel formda olup fosfolipit katmanların bileşimiyle oluşan ve bu katmanların arasına hapsedilmiş sulu faz içeren, çapları 10 nm ile 10 µm arasında değişen kapalı kabarcıklardır.(Dereli & Bayındır, 2020; Yurdakul & Atav, 2007)

Lipozomlar, içerisine hapsedilen aktif maddelerin kimyasal olarak bozunmasını engelleyerek stabilitesinin korunması amacıyla çok seçici maddelerin taşınmasında ve etkilerinin uzatılmasında kullanılmaktadır. Lipozomlar içerisine hapsedilen aktif maddelerin salım oranları da kontrol edilebilmektedir. Bu yapılar genellikle yağda ve

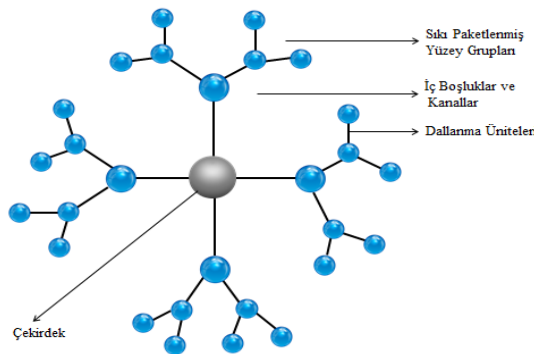
suda çözünebilen, amfifilik malzemelerin kaplanması tercih edilmektedir.(El Asbahani et al., 2015; Yurdakul & Atav, 2007) Lipozomlar kimyasal ve fiziksel olarak düşük stabiliteli kolloid sistemler olduğundan parçalanmaları hızlıdır ve aktif içeriğin salım özelliklerini değiştirebilirler. Bu nedenle lipozomlar için özel saklama koşullarına ihtiyaç duyulmaktadır.(Dereli & Bayındır, 2020) Lipozomların tıpta kullanımı yaygındır fakat günümüzde gıda ve kozmetik sanayinde, biyomühendislik alanlarında ve tekstil sektöründe kullanımına ilişkin birçok araştırma yapılmıştır. Tıpta ilaç taşıma sistemlerinde kullanılan lipozomların etken maddeleri genellikle; anti-mantar, anti-kanser, antibiyotikler, antivirüs, hormonlar ve ağrı kesiciler olarak sıralanabilmektedir. Gıda sanayisinde ise gıdaların fermantasyon süresini azaltmak için aktif maddeler enzim seçilerek oluşturulan lipozomlar kullanılmaktadır ve gıdaların kimyasallara karşı korunması sağlanmaktadır.(Yaman, 2019) Lipozomlar kozmetik sanayinde deri sağlığı için farklı vitaminler ve yağlar aktif madde seçilerek oluşturulmaktadır. Oluşturulan lipozomlar kişisel bakım ürünlerinde, krem ve jellerde, güneş koruyucularında, saç kremlerinde ve tıraş losyonlarında kullanılmaktadır. Biyomühendislik alanında lipozomların kullanımına örnek olarak, kalıtsal hastalığa sebep olan genlerin tespit edilmesi ve bu genlerin ilgili hücrelere taşınması verilebilmektedir.(Susar & Karahan, 2019) Tekstil sektöründe lipozomlar genellikle yünün, çeşitli lif ve lif karışımlarının boyanmasında, boyarmaddenin homojenliğini arttırmak ve kolaylaştırmak amacı ile kullanılmaktadır.(Yurdakul & Atav, 2017; Altay & Sarıışık, 2012) Fakat literatür incelendiğinde farklı kullanım alanlarına da rastlanmıştır. Örneğin Marti vd. (2014), aktif madde olarak gallik asit seçerek tekstil yüzeylerine antioksidan etki sağlamak amacı ile fulard metodu kullanarak lipozom uygulamışlardır. El Asbahani vd. (2015), uçucu yağların aktif madde olarak seçilerek lipozomların kullanılmasıyla korunabileceğini ve fizikokimyasal stabilitelelerinin kontrol altında tutulabileceğini savunmuştur. Ge ve Ge (2016), aktif madde olarak çay ağacını lipozomların içerisine hapsedmişlerdir. Antimikrobiyal aktiviteye sahip lipozomları bakteriler üzerinde test etmişlerdir. Fakat aromatik özelliklere sahip tekstil yüzeylerinin elde edilmesi amaçlanarak uçucu yağları taşıyan lipozomlara ait çalışmaya rastlanmamıştır.

Miseller aktif maddelerin aynı molekülde, baş gruplarının su içinde çözünerek hidrofilik özellik taşımasını sağlayan ve hidrokarbon kısımlarının da su tarafından itilerek hidrofobik özellik taşımasını sağlayan yapıların bir arada kümeleşmesi sonucu oluşturulan yapılar olarak tanımlanmaktadır.(Cesur & Demir-Dora, 2018) Miseller çözünmesi güç olan aktif maddeleri çözünmesi kolay hale getirmek, aktif maddelerin parçalanmasını en az seviyelerde tutarak salımlarını kontrol edebilmek amaçları ile geliştirilmiş yapılardır.(Sezgin vd., 2003) Aktif bir maddeyi koruma altına alabilen ve kontrollü salım sistemlerini kapsayan bu yapılar, yaygın olarak ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılmaktadır fakat tekstilde misellerin uygulamalarına rastlanmamıştır.

Literatürde konvansiyonel tekstil ürünlerine aromatik özellikler kazandırabilmek için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden tekstilde en çok öne çıkan ve kullanımı yaygın olan; dendrimer, siklodekstrin (CD) ve mikrokapsülasyon teknolojileridir.

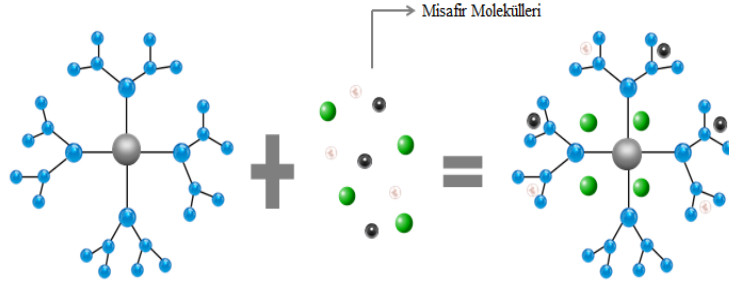
Dendrimer Teknolojisi

Nano boyutta bulunan katmanlar halinde sentezlenebilen ve polimerik tekrar üniteleri içeren sentetik makromoleküllere dendrimer adı verilmektedir. Dendrimerlerin yapısı ağaçların dalları ve köklerine, hayvan ve bitkilerin damar sistemlerine ve nöronlarına benzetilmektedir. Genel olarak çekirdek, tekrarlanan birimler ve fonksiyonel gruplardan meydana gelmektedir.(Atav vd., 2017; Barış & Atav, 2012) Şekil 1'de dendrimerlerin yapısı gösterilmektedir.(Özcan, 2017; Ud Din et al., 2017)



Şekil 1. Dendrimerlerin Yapısı

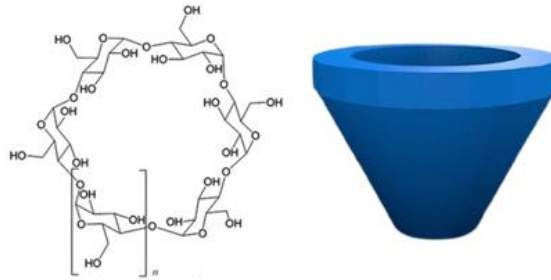
Dendrimerin yapısındaki dallanmalar düzenlidir. Dendrimerlerin yapılarındaki dallar arasındaki boşluklara çeşitli molekülleri kapsülleyebilme yeteneğinden yararlanılarak, misafir moleküllerinin tutunabilmesi sağlanabilmektedir. Basit çözümler ve aynı zamanda daha büyük moleküller de dendrimerler tarafından kapsüllenebilmektedir. Şekil 2’de misafir moleküllerinin dendrimerlerin yapısına tutunması gösterilmektedir.(Kesharwani et al., 2014) Dendrimerler tekstil yüzeylerine emdirme yöntemleri ile apliedilebilmektedir.(Atav vd., 2017; Barış & Atav, 2012)



Şekil 2. Misafir Moleküllerin Dendrimerlerin Yapısına Tutunması

Siklodekstrin Teknolojisi

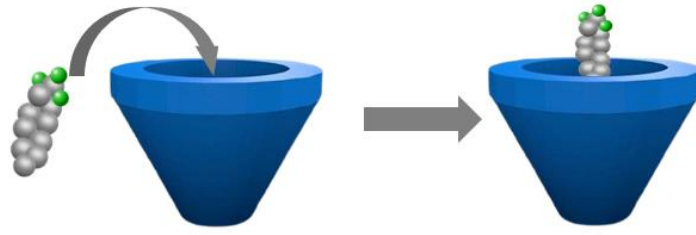
Siklodekstrinler (CD), nişastanın transglikozilaz enzimi ile parçalanması sonucu oluşan oligosakkaritlerdir. İçerdikleri glikoz halkası sayısına bağlı olarak iç çapları değişebilen ve 3 boyutlu şekilleri tepesi kesilmiş bir koni görünümünde olan halkalı bir yapıya sahiptir.(Sarı, 2020) Siklodekstrinler α , β ve γ -CD olarak isimlendirilmektedir ve sırası ile 6, 7 ve 8 şeker halkasından oluşmaktadır. Bu siklodekstrinler endüstriyel amaçlı üretilip kullanılmaktadır. Şekil 3’te siklodekstrinlerin yapısı verilmektedir.(Baykal vd., 2019)



Şekil 3. Siklodekstrinlerin Yapısı

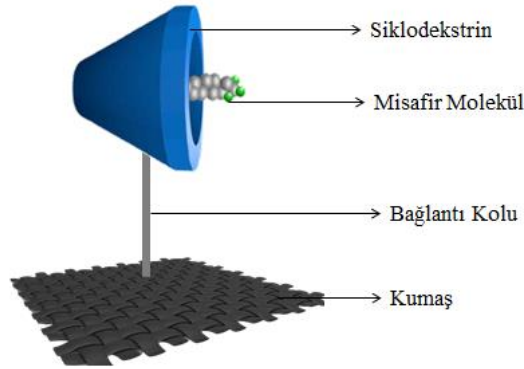
Siklodekstrin halkalarının dış kısımlarında hidroksil grupları yer almaktadır ve bu gruplar hidrofil karakterlidir. Dolayısıyla bileşiğin sudaki çözünürlüğünü sağlamaktadır.(Sarı, 2020; Avcı & Dönmez, 2010) Hidroksil grupları siklodekstrinlerin 3 boyutlu görünümünde daralan kısımlarda yer almaktadır. İkincil hidroksil grupları ise siklodekstrinlerin geniş tarafında bulunmaktadır. Siklodekstrinlerin iç kısımları ise hidrojen atomları ve oksijen köprüleriyle kaplı bir yapıdadır ve bu yapı hidrofob karakterlidir.(Erkan, 2008) Yani siklodekstrinler hidrofilik bir ortamda hidrofob bileşiklere ev sahipliği yapabilen hidrofobik bir iç yüzeye sahiptir.

Siklodekstrinlerin hidrofobik karakterdeki iç yüzeylerine lipofilik karakterdeki bileşikler yerleşebilmektedir. Bu yapıya inklüzyon kompleks adı verilmektedir. Oluşan kompleks ile misafir molekülün bazı fiziksel özellikleri değişebilir (Şekil 4.). Örneğin; oksidasyon, hidroliz ve fotokimyasal reaksiyonlara karşı dayanımı artabilmektedir. Misafir molekül olarak yerleşen uçucu yağların buharlaşma hızının yavaşlaması ve kontrollü bir salımın gerçekleşmesi aromaterapi etkisinin uzun süre kalıcı olmasını sağlamaktadır.(Kumbasar, 2006)



Şekil 4. Siklodekstrinler ve Misafir Moleküller (Gürten vd., 2018)

İnküzyon kompleksleri, tekstil malzemelerinin moleküler yapısına kimyasal olarak kovalent bağlar ile bağlanmaktadır. Bu bağların oluşabilmesi için lif çekim ünitesine siklodekstrin moleküllerinin eklenmesi ile lif yapısına katılması veya yardımcı kimyasallar ile siklodekstrin çözeltisi hazırlanarak emdirme veya çektirme metotlarının kullanılması gerekmektedir. Şekil 5’te siklodekstrinlerin kumaş ile ilişkisi gösterilmiştir.(Sarı, 2020)

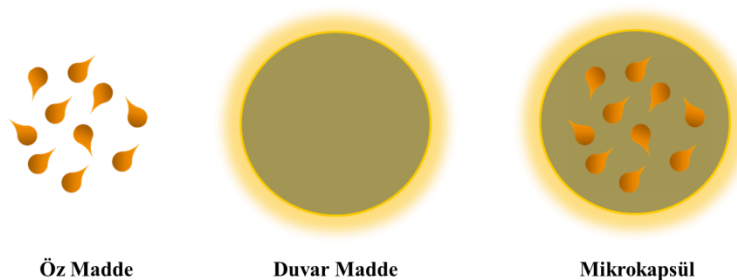


Şekil 5. Siklodekstrinlerin Yapısı ve Kumaş ile İlişkisi (Sarı, 2020)

Kumaş yüzeyine bağlanmış siklodekstrin boşluklarına misafir moleküller girerek bitim işleminden geçmiş olan tekstil malzemesi UV (ultraviyole) koruyucu, böcek öldürücü veya kovucu, antibakteriyel etkili, kötü koku yakalayıcı, güzel koku salan (parfüm etkisi) bir malzemeye dönüşmektedir.(Sarı, 2020) Bununla beraber tekstilde siklodekstrinler ile hoş olmayan kokuları absorbe etmek ve çeşitli biyoaktif moleküller (vitamin, aromaterapi ürünleri, biyosit gibi) ile kompleks oluşturarak birçok uygulama yapılabilir.

Mikrokapsülasyon Teknolojisi

Mikrokapsül, katı parçacık, sıvı damlası veya gaz kabarcığının bir kabuk malzeme içerisine hapsedilerek uzun süreli saklanabilmesine ve taşınabilmesine olanak sağlayan bir paketleme tekniğidir.(Asma, 2011; Çimen, 2007) Mikrokapsüller öz ve kabuk kısımlarından oluşan ve boyutları 1-100 µm arasında değişebilen yapılardır.(Genç, 2016) Mikrokapsülasyon yöntemi ile kaplanacak maddeye öz (çekirdek) madde, kaplama için kullanılan maddeye ise duvar (membran, kabuk, çeper) madde denilmektedir.(Eyüpoğlu & Kut,2016) Mikrokapsülün yapısı Şekil 6’da yer almaktadır.



Şekil 6. Mikrokapsülün Yapısı

Mikrokapsüller basınç, sıcaklık, güneş ışığı vb. etkiler nedeniyle kademeli bir şekilde patlamaktadır. Duvar kısmın bütünlüğünün bozulması ile içindeki öz maddeyi serbest bırakması patlama olarak tanımlanabilir. Mikrokapsüllerin hepsi aynı anda patlamayıp, uzun süre etki nedeniyle zamanla ve yavaş bir şekilde patladıkları için, sağlanan etki uzun süreli olmaktadır.(Atav vd., 2017)

Mikrokapsülün istenilen fonksiyonelliğini sağlayabilmesi, duvar içerisine hapsedilen öz maddenin etkinliğine göre değişmektedir. Duvar maddelerinde ise, kapsülden beklenen özelliğe bağlı olarak farklı malzemeler seçmek mümkündür. Tablo 3'te mikrokapsül oluşturma esnasında kullanılacak bazı duvar maddeleri verilmiştir.(Eyüpoğlu & Kut, 2016)

Tablo 3. Bazı Öz ve Kaplama Maddeleri

Öz Maddeler	Kaplama Maddeleri	
	Doğal Polimerler	Sentetik Polimerler
Antibiyotikler	Agar	Akrilik Polimerler
Analjezikler	Albumin	Alifatik Polimerler
Antihistaminikler	Aljinat	Poliyeten Glikol
Vitaminler	Arap Zamkı	Poliamidler
Sedatifler	Nişasta	Poliüretanlar
Proteinler	Jelatin	Polistiren
Peptitler	Selüloz	Polivinil Alkol
Enzimler	Kazein	Silikonlar
Bakteriler	Pektin	Selüloz Türevleri
Boyalar	Kitosan	Polilizin
Deterjanlar	Dekstran	
Adsorbanlar		
Esanslar		

Mikrokapsülü oluşturan öz madde salımının gerçekleşebilmesi için, mikrokapsül dış etkenlere (sıcaklık, basınç, sürtünme vb.) maruz kalmalıdır. Duvar kısmı deforme olarak içindeki öz maddeyi serbest bırakmaya başlamaktadır. Örneğin; mekanik bir güç etkisiyle mikrokapsüllerin duvar kısmı kırılmaktadır ve hapsedilen öz maddenin serbest bırakılması aşaması gerçekleşmektedir. Diğer bir dış etken ise sıcaklık olabilmektedir. Sıcaklık etkisi ile mikrokapsülün duvar kısmı erimektedir. İçerisine hapsolan öz maddenin düşük hızdaki difüzyonu ile öz madde salımı gerçekleşmektedir.(Gönülşen vd., 2016) Mikrokapsül içerisine hapsedilen öz maddenin salım aşamaları Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Öz Maddenin Salım Aşamaları

Mikroapsüllerin morfolojisi öz madde cinsi ve mikroapsülasyon tekniğine bağlı olarak değişmektedir. Mikroapsüller küre şeklinde veya düzensiz bir şekilde meydana gelebilmektedir. Tek çekirdekli, çok çekirdekli veya matriks yapıda da olabilmektedir. Tek çekirdekli mikroapsüllerde, öz madde duvar malzemesi tarafından kesintisiz bir şekilde sarılmaktadır. Çok çekirdekli mikroapsüllerde, öz madde mikroapsül içerisinde farklı kısımlarda toplanmış olup duvar malzemesi tarafından sarılmaktadır. Matriks çekirdekli mikroapsüllerde ise, öz madde duvar malzemesi içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır.(Eyüpoğlu & Kut, 2016)

Mikroapsülün oluşturulmasında çok farklı teknikler kullanılmaktadır. Mikroapsülasyon tekniklerinde ilk aşama öz maddenin bir duvar polimeri içerisine mikro boyutlarda dağılmasını sağlayabilmek için birbirine karışmayan iki sıvıda emülsiyon yapımı olarak gerçekleşmektedir.(Demirbağ & Aksoy, 2013) Bu teknikler genel olarak fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak iki ana başlıkta toplanabilmektedir. Fiziksel yöntemler; püskürterek kurutma, santrifüj, rotasyonel süspansiyon, elektrostatik, soğutarak ve sıcak eriyik yöntemleri şeklinde sıralanmaktadır. Kimyasal yöntemler ise; ara yüzey polimerizasyonu, in-situ polimerizasyon, kompleks koaservasyon, basit koaservasyon ve süperkritik akışkan yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Mikroapsül üretiminde kullanılan tekniklerin başında; ekstrüder, püskürterek kurutma, in-situ polimerizasyonu, ara yüzey polimerizasyonu, koaservasyon ve akışkan yatak mikroapsülasyon yöntemleri gelmektedir.(Eyüpoğlu & Kut, 2016)

Fiziksel yöntemler kullanılarak oluşturulan mikroapsüllerin boyutları, kimyasal yöntem kullanılarak oluşturulan mikroapsüllere göre daha büyüktür. Mikroapsül oluşturulması esnasında kullanılacak olan yöntemin seçiminde elde edilmek istenen mikroapsülün boyutu, duvar malzemesinin geçirgenliği, öz maddenin özellikleri, öz maddenin çözücü ve kaplama maddeleri ile etkileşimi gibi özellikler oldukça önem taşımaktadır Bu parametreler doğrultusunda ve mikroapsülün kullanım amaçları göz önünde bulundurularak en uygun yöntem seçilmelidir.(Kandemir, 2020)

Mikroapsüllerin tekstil yüzeylerine aktarılması lif çekimi esnasında veya kumaş yüzeyine bitim işlemleri ile gerçekleştirilmektedir.(Kandemir, 2020)

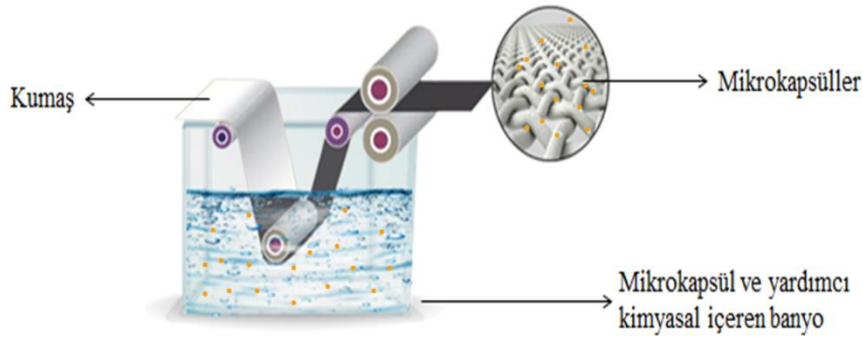
Lif Çekimi Esnasında Aktarma

Bu yöntem koku içeren mikroapsüllerin lif çekimi esnasında polimer çözeltilerine ilave edilmesi ve liflerin çekilmesi esasına dayanmaktadır. Elde edilen etkinin kalıcı ve ard işlemlerde herhangi bir modifikasyona ihtiyaç duyulmaması gibi avantajları mevcuttur. Bu yöntemle Outlast™ firması, akrilik ve viskon liflerine aktardığı faz değiştiren madde içeren mikroapsüllemiş maddeler için %5-10 yükleme limiti kullanmışlardır. Ancak bu değerlerin üzerine çıkıldığında liflerin fiziksel özelliklerinde performans kaybı yaşandığı tespit edilmiştir. Liflerin yapısına yerleştirilen mikroapsüllerin sınırlı olmasından dolayı liflerin ısıl kapasiteleri belli bir sınır içerisinde.

Bitim İşlemi ile Aktarma

Mikrokapsüllerin tekstil malzemelerine aktarılması için genellikle kullanılan yöntem emdirme ve kaplama yöntemidir. Bunun yanında çektirme ve püskürtme yöntemleri de kullanılabilir. Bu yöntemlerde mikrokapsül ve yardımcı malzemeler (yumuşatıcı, çapraz bağlayıcı vb.) içeren reçeteler hazırlanmaktadır. Belirlenen prosesler doğrultusunda bu reçeteler, tekstil yüzeylerine uygulanmaktadır. Öncelikle hazırlanan çözeltinin içerisine ilgili reçeteye göre belli miktarlarda mikrokapsül ve bağlayıcı, yumuşatıcı gibi yardımcı kimyasal maddelerin ilave edilmesiyle uygulanmaktadır. Proses sonunda tekstil yüzeyleri kurutma ve/veya fikse işlemlerine tabi tutulmaktadır.(Kandemir, 2020)

Emdirme yönteminde, tekstil yüzeyleri kimyasal maddelerin ve mikrokapsüllerin bulunduğu banyo içerisinden açık en halinde geçirilmekte ve sıkma silindirlere yardımıyla tekstil yüzeyleri üzerindeki fazla çözelti uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra tekstil yüzeylerine kurutma işlemi uygulanmaktadır. Mikrokapsüllerin etkileri ve kumaşa bağlanabilmesi basınç ve sıcaklık gibi dış etkilere bağlı olduğundan, tekstil yüzeylerine uygulanan basınç ve sıcaklıklar, işlem süresince dikkatli bir şekilde ayarlanmalıdır. Şekil 8’de emdirme yöntemine göre tekstil malzemelerine mikrokapsül uygulaması gösterilmiştir.(Kandemir, 2020)



Şekil 8. Emdirme Yöntemi ile Tekstil Malzemesine Mikrokapsül Aktarımı

Püskürtme yönteminde belirli miktarlarda mikrokapsül ve yardımcı malzemeler (yumuşatıcı, çapraz bağlayıcı vb.) içeren reçete, basınçlı hava ile birlikte düzelerden direkt olarak tekstil yüzeylerinin üzerine püskürtülmektedir. Bu işlemin sonunda kurutma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin dezavantajı mikrokapsüllerin tekstil yüzeylerine düzgün ve homojen bir şekilde yayılmamasıdır.(Kandemir, 2020)

Kaplama yönteminde mikrokapsüllerin tekstil yüzeylerine uygulaması iki farklı şekilde olabilmektedir. Bunlardan biri mikrokapsüllerin kaplama çözeltisi içerisine ilave edilmesi diğeri ise kaplama çözeltisi ile muamele edilen tekstil yüzeylerine toz formundaki mikrokapsüllerin aktarılmasıdır. Çalışmalar incelendiğinde bu yöntemde emdirme ve püskürtme yöntemlerine nazaran daha fazla mikrokapsül aktarılmasının mümkün olduğu ancak hava geçirgenliği gibi parametrelerde daha fazla düşüş yaşandığı görülmüştür.(Kandemir, 2020)

AROMATERAPİ ÖZELLİKLERE SAHİP TEKSTİL YÜZEYLERİNİN YIKAMA PERFORMANSLARI

Aromatik özelliklere sahip tekstil yüzeylerinin oluşturulmasında kullanılan yöntemlerden en yaygın olanı emdirme yöntemidir. Emdirme metoduna göre uygulamalarda aroma özelliğine sahip malzemeler; siklodekstrin, dendrimer ve mikrokapsül olarak sayılabilir. Fakat bu malzemelerin içinden öne çıkan ve diğerlerine kıyasla en uzun etki alınabilen malzeme mikrokapsül formudur. Mikrokapsülasyon teknolojisinde aktif içerik, mikron boyutundaki kapsüller içerisinde korumalı durumda olduğundan, diğer yöntemlere göre kıyaslandığında daha kalıcı etkiler elde edilebilmektedir. Fakat mikrokapsül teknolojisi ile tekstil yüzeylerine kazandırılan aromaterapi özellikli performansları tekrarlı yıkamalardan sonra etkisini yitirmektedir. Bu bölümde aromaterapi özelliklere sahip tekstil yüzeylerinin yıkama performansları ve yıkamalar sonucunda elektronik burun, subjektif denemeler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ve mikrogram hassasiyete sahip tartı gibi farklı yöntemler kullanılarak koku kalıcılığının değerlendirilmesiyle ilgili literatür özeti sunulmaktadır.

Martel vd. (2002), konakçı molekül olarak siklodekstrin yapılarını kullanarak sitronellol, kâfur, mentol, yasemin, benzil asetat ve geraniol aromatik yağlarını; pamuk, yün ve poliester kumaşlara bitim işlemleri ile applike etmişlerdir. Kokulu tekstil yüzeylerini oluşturmak amacıyla farklı türdeki kumaşlara, altı farklı aromatik kokuyu hapsetmek için γ -CD, β -CD, α -CD şeklinde farklı siklodekstrin yapıları kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak poliakrilik asit, sitrik asit ve bütantetrakarbonsilik asit tercih edilmiştir ve bu çapraz bağlayıcıların koku kalıcılığına etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Bu yapılar ile oluşturulan kumaşların yıkamalardan sonraki koku kalıcılığı, deney grupları tarafından değerlendirilmiştir. Denek grupları koku yoğunluğuna göre kumaşlara bir yıl süresince düzenli aralıklarla 0 (koku yok) ve 4 (yoğun koku) puanlarını vermiştir. Puanlamalara göre kumaşlarda 4. yıkamadan sonra koku hızla azalmaya başlamıştır ve 12 yıkamaya kadar koku kalıcılığı sağlanabilmiştir. Poliester kumaşlarda, diğer numunelere kıyasla koku yoğunluğunun daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çapraz bağlama maddesi olarak poliakrilik asit kullanımının sitrik ve bütantetrakarbonsilik asitlerden daha az etkili olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan CD'lerin etkinliği; γ -CD > β -CD > α -CD şeklinde sırasıyla değiştiğini ve koku dayanıklılığı, kumaşlara applike edilen CD miktarına doğrudan bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Monllor vd. (2007) 5-10 μ m boyutunda nane aromalı mikrokapsüllerin pamuklu kumaşlardaki davranışları üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmada mikrokapsüllerin kumaşa aktarılmasında emdirme ve çektirme yöntemleri kullanılmıştır. Mikrokapsüllü kumaşlardan yıkanmamış ve yıkama yapılmış kumaşların infrared spektralarının karşılaştırılması ve FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi) analizleri incelendiğinde; mikrokapsüllerin kumaşa tutunması açısından en verimli yöntemin emdirme yöntemi olduğu bulunmuş ve mikrokapsüllü kumaşların yıkama sonrası koku salım davranışları incelenerek 10. yıkama sonrasında kokunun var olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Li vd. (2008), limon kokulu mikrokapsülleri emdirme yöntemi ile %100 merserize pamuklu dokuma kumaşlara applike etmişlerdir. Çalışmada kumaşların tekrarlı yıkama sonuçlarındaki koku kalıcılığı, beş hakemden oluşan grup tarafından değerlendirilmiştir. Mikrokapsüllerin kumaşlara sabitlenmesi amacıyla dimetilhidroksietilenüre (DMDHEU), poliüretan (%40) ve akrilik (%28) olmak üzere üç farklı çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Ayrıca kütleme proses parametrelerinin, mikrokapsüllerin kumaşlara sabitlenme derecesini etkilediği savunulmuştur. Bu nedenle üç çeşit termal kütleme ekipmanı ve çeşitli kütleme koşulları denenmiştir. Bunlar; geleneksel ramöz makinesi (163 °C, 1 dk), kızılötesi lamba (23,4 kW/m², 5 dk) ve mikrodalga fırın (53,9 kW/m², 0,5 dk) olarak sıralanmıştır. Proses sonrası kumaşların 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 kez yıkama ve değerlendirmeleri gerçekleştirilmiştir. Hakemler kumaşları; DMDHEU ile işlem gören kumaşlar üzerindeki kokunun 5 yıkamaya dayanmadığı, poliüretan ile işlem görmüş kumaşlar üzerindeki kokunun 5 yıkamaya kadar dayandığı, akrilik bağlayıcı ile işlem görmüş ve geleneksel ramöz makinesinde kütleme prosesi tamamlanan kumaşların üzerindeki kokunun 20 yıkamaya kadar dayandığı şeklinde değerlendirmiştir.

Specos vd. (2010), çalışmalarında limon kokulu kumaşların yıkamalardan sonra koku kalıcılığını arttırmak için iki farklı mikrokapsül geliştirmişlerdir. Bunlar; duvar maddesi jelatin ve arap zamkı olan ve duvar maddesi preslenmiş maya hücresi olan mikrokapsüllerdir. İki farklı mikrokapsül türü de kompleks koaservasyon yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Kokulu mikrokapsüller ağartılmış %100 pamuklu kumaşlara emdirme yöntemi ile aktarılmıştır. Kumaşların tekrarlı yıkamalarından sonra kumaşlarda kalan mikrokapsüller, koku yoğunluğu ve koku salımı incelenmiştir. Kalan mikrokapsüller SEM analizleriyle, koku salımı elektronik burun ile koku yoğunluğu ise hakemler tarafından değerlendirilmiştir. Sonuç olarak 15 yıkamadan sonra elde edilen kumaşlar, hakemlerin vermiş olduğu puanlar doğrultusunda değerlendirilmiştir ve jelatin-arap zamkı ile oluşturulan mikrokapsüllerin applike edildiği kumaşlarda kokunun varlığı kanıtlanmıştır.

Asma (2011), tezinde uzun süreli hoş koku verici, nemlendirici, yaşlanmayı geciktirici, rahatlatıcı ve dinçleştirici etkilerine sahip fonksiyonel bir havlu oluşturmayı amaçlamıştır. Bu amaç doğrultusunda iki farklı yapı oluşturulmuştur. Bunlardan ilki; uçucu lavanta yağı monoklortriazin β -siklodekstrin ile yoğurma yöntemi kullanılarak inklüzyon kompleksleri oluşturulmuştur. Diğer yapı ise; lavanta yağı, üzüm çekirdeği yağı ve E vitamini, iki tip β -siklodekstrin ile yoğurma yöntemi kullanılarak inklüzyon kompleksleri oluşturulmuştur. Elde edilen kompleksler FTIR, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve X-ışınları difraktometresi (XRD) ile analiz edilmiştir. Toz formdaki kompleksler %100 pamuklu havlu kumaşlara emdirme yöntemiyle applike edilmiştir. Oluşturulan fonksiyonel kumaşların yıkama dayanımları incelenmiştir. Lavanta yağı ile oluşturulan komplekslerdeki uçucu bileşiklerin yıkamaya bağlı koku değişimi gaz kromatografi- kütle spektrometresi (GC-MS) analizi ile incelenmiştir. Ayrıca kuartz kristal mikrobalsı (KKM) sensörleri ile koku tayin yöntemi kullanılmıştır. Kapsül applike edilen kumaşlar 10 ve 20 yıkama yapıldıktan sonra koku salım davranışları incelenmiştir. Sonuç

olarak lavanta yağı- β -CD kompleksleri applike edilmiş kumaşlardan yıkanmamış ve 10 yıkama yapılmış kumaş örneklerine ait GC-MS kromotogramı incelendiğinde, 10 yıkama sonrasında koku salım davranışları görülmemiştir. Monoklortriazin β -CD kompleksi applike edilmiş kumaşlardan 20 yıkama yapılmış kumaş örneklerine ait GC-MS kromotogramı incelendiğinde ise lavanta yağı içindeki uçucu bileşiklere ait pikler görülmemiştir.

Aydın vd. (2011), lavanta yağı içeren poliüretan mikrokapsüllerin akrilik el örgüsü liflere aktarımını boyama prosesinde çektirme yöntemiyle, ipliklere aktarımını ise emdirme yöntemiyle sağlamışlardır. Daha sonra bu malzemelerden üretilmiş örme kumaşlara yaş/kuru sürtme ve tekrarlı yıkama testleri uygulanmıştır. Yaş/kuru sürtme ve tekrarlı yıkama yapılan kumaşların SEM ve FTIR analiz sonuçları incelenerek kumaşlardaki mikrokapsül miktarında azalmaları ve bu azalmalara bağlı olarak koku kalıcılığı değerlendirilmiştir. Sonuç olarak yaş sürtme işleminin kuru sürtme işlemine göre mikrokapsüllere daha fazla zarar verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca yaş/kuru sürtme işlemine göre yıkama sonucunda kumaş yapısından mikrokapsüllerin yoğun bir şekilde uzaklaştığı belirtilmiştir. Yıkama testinde 5. yıkama sonrası mikrokapsül miktarının, 1. yıkama sonrasına göre önemli miktarda değişmediği sonucuna ulaşılmıştır. SEM ve FTIR sonuçlarına göre emdirme metodu ile mikrokapsül uygulaması hem daha kalıcı koku elde edebilmek açısından hem de maliyet açısından daha uygun bir metot olarak belirlenmiştir.

Hu vd. (2011a), çalışmalarında gül kokusunu pamuklu kumaşlara iki farklı yapı kullanılarak applike etmişlerdir. İlk yapı; duvar malzemesi polibutylsiyanoakrilat kullanarak anyonik polimerizasyon yöntemiyle gül kokusu içeren nanokapsüllerdir. İkinci yapı ise gül yağı emülsiyonudur. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile nanokapsül boyutlarının 30-100 nm aralıklarında olduğu gözlemlenmiştir. Gül kokusu içeren nanokapsüller ve gül yağı emülsiyonu pamuklu kumaşlara emdirme metodu kullanarak aplikasyonu gerçekleştirilmiştir. Gül kokusu içeren pamuklu kumaşların 20 tekrarlı yıkamaları yapıp sonuçları GC-MS analizlerine göre değerlendirilmiştir. Bu analizler sonucunda tekstil yüzeylerine emülsiyon ile aktarılan gül kokusunda, nanokapsül ile aktarılan gül kokusuna göre daha fazla azalma olduğu incelenmiştir.

Hu vd. (2011b), çalışmalarında duvar malzemesi polibutylsiyanoakrilat kullanarak gül özü içeren nanokapsülleri elde etmişlerdir. TEM ile mikrokapsül çaplarının ortalama 51,4 nm olduğu gözlemlenmiştir. Bu nanokapsüller pamuklu kumaşlara emdirme metodu kullanılarak aktarılmıştır. Gül kokusu içeren pamuklu kumaşların 50 kez yıkamaları yapılmış ve sonuçlar elektronik burun analizi ile değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucunda 50 yıkama yapılmış kumaşlardaki gül kokusunda, yıkama yapılmamış kumaşlardaki gül kokusuna göre azalma olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Teixeira vd.'ın (2012), çalışmalarındaki amaç; farklı duvar malzemeleriyle oluşturulmuş farklı kokulara sahip farklı firmalardan tedarik edilen ticari mikrokapsüllerin tekstil yüzeylerine aplikasyonu sonucunda yıkama testlerinin uygulanması ve yıkamadan sonra koku kalıcılığının değerlendirilmesidir. Bu amaç doğrultusunda farklı duvar malzemeleri ile üretilmiş limon, yasemin, çilek, lavanta, nane ve okaliptüs kokularına sahip mikrokapsüller ile çalışılmıştır. Tedarik edilen mikrokapsüllerin morfolojik ve kimyasal karakterizasyonları optik mikroskop, FTIR, SEM, GC-MS, alev iyonizasyon dedektörü ile donatılmış gaz kromatografisi (GC-FID-Headspace) analizleri ile belirlenmiştir. Analizlerin sonucunda Lemon_Bayer, Lemon_Focor, Lemon_Horquim, Strawberry_Horquim ve Jasmine_Focor mikrokapsüllerin 2 ile 6 μ m arasında değişen boyutlarda küresel bir şekle sahip olduğu görülmüştür. FTIR analizleri ile mikrokapsüllerin duvar malzemeleri belirlenmiştir. Elde edilen spektrumlarında Lavender_Horquim (lavanta) kokulu mikrokapsüllerinin melamin-formaldehit duvar maddesi ile oluşturulduğunu, Mints_Horquim (nane) kokulu mikrokapsüllerinin kopolimer melamin duvar maddesi ile oluşturulduğunu gözlemlenmiştir. Okaliptus ve elma kokulu mikrokapsüllerin, nane kokulu mikrokapsüllerle aynı yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Parfümde çok fazla kullanılan limon kokularının bileşenlerinin tespiti için GS-MS ve GC-FID analizleri yapılmıştır. GS-MS sonuçlarına göre üç farklı firmadan temin edilen Lemon_Bayer, Lemon_Focor, Lemon_Horquim mikrokapsüllerinin limonenden oluştuğu gözlemlenmiştir. Mikrokapsüllerin yıkama performanslarına bakıldığında ise, Lemon_Horquim mikrokapsülleri applike edilmiş kumaşların yıkamasız, 1 yıkama ve 20 ev tipi yıkama sonuçları değerlendirilmiştir. İlk yıkamadan sonra limonen kaybının %46, 20 yıkama sonunda ise %97 olduğu gözlemlenmiştir.

Golja vd. (2013), çalışmalarında lavanta, biberiye ve adaçayı uçucu yağlarını, duvar maddesi olarak seçilen melamin-formaldehit ile yerinde polimerizasyon yöntemi kullanarak mikrokapsül oluşturmuşlardır. Oluşturulan kokulu mikrokapsüller, serigrafik baskı ve emdirme yöntemleri olarak iki farklı şekilde ağartılmış ve merserize yapılmış pamuklu kumaşlara aktarılmıştır. Kokulu mikrokapsül applike edilmiş kumaşlar 10 kez yıkanmıştır ve bu

kumaşlar beş kişiden oluşan hakemler tarafından sübjektif olarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak tüm numunelerde kokunun olduğunu fakat emdirme yöntemiyle aplikasyon yapılmış numunelerde daha güçlü koku olduğu savunulmuştur.

Sukumaran vd. (2014), yaptıkları çalışmada permetrin içeren mikrokapsülleri askeri kumaşlara emdirme yöntemine göre applike etmişlerdir. Applike edilen kumaşların sinek kovucu etkisi test edilmiştir. Test sonuçlarına göre permetrin içeren tekstil yüzeylerinin %93,3 oranında sinek kovucu etkiye sahip oldukları ve SEM-EDX (Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi) analiz sonuçlarına göre sinek kovucu etkinin 55 yıkamaya kadar etkisini devam ettirdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Yang vd. (2014), vanilya kokulu pamuklu kumaşlar elde etmek için, duvar maddesini kitosan tercih ederek püskürtmeli kurutma yöntemi ile vanilya uçucu yağını mikrokapsüllemişlerdir. Vanilya uçucu yağı içeren mikrokapsüllerin sodyum hipofosfit, sitrik asit ve deiyonize sudan oluşan banyo içerisinde pamuklu kumaşlara emdirme metodu ile aplikasyonu yapılmıştır. Pamuklu kumaşlara vanilya uçucu yağı içeren mikrokapsüllerin ilave edilmesi ve 14 tekrarlı yıkamalar sonucunda mevcut olup olmadığı SEM, FTIR, X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ve termogravimetrik analiz (TGA)/DSC teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak 14 tekrarlı yıkamalardan sonra tekstil yüzeylerinde %8,6 oranında vanilya uçucu yağlarını içeren mikrokapsüllerin mevcut olduğuna ulaşılmıştır.

Biswas vd. (2015), çalışmalarında jüt ve pamuk karışımı kumaşlara yasemin kokusu eklemeyi amaçlamışlardır. Ayrıca aplikasyon esnasında farklı çapraz bağlayıcı kullanımının, oluşturulan yasemin kokulu tekstil yüzeylerindeki koku kalıcılığına etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda farklı çapraz bağlayıcılar olan; DMDHEU, poliüretan ve poliakrilat emülsiyonu kullanılmıştır. Melamin-formaldehit mikrokapsülleri içerisine *in-situ* polimerizasyon tekniği ile hapsedilen yasemin yağı, kumaşlara emdirme yöntemi ile applike edilmiştir. Sonuç olarak kokulu tekstil yüzeyleri 0, 5 ve 10 tekrarlı yıkama yapıldıktan sonra gözlemciler tarafından sübjektif olarak değerlendirilmiştir. Buna göre koku yoğunluğu, yıkama sayısı arttıkça yavaş yavaş azalmıştır. Böylece mikrokapsüllerin tekstil yüzeylerine daha iyi tutunmasını sağlayan çapraz bağlayıcının poliakrilat olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Geethadevi ve Maheshwari (2015), çalışmalarında %50 bambu %50 Tencel® karışımı kumaşlara sinek kovucu özellikler kazandırmayı amaçlamışlardır. Bu amaç doğrultusunda greyfurt uçucu yağlarını, farklı duvar malzemelerine ayrı formlarda iyonik jelleşme yöntemiyle hapsederek mikrokapsül elde etmişlerdir. Seçilen duvar malzemeleri; sodyum aljinat, arap zamkı ve moringa zamkı olarak sıralanmıştır. Greyfurt uçucu yağlarına sahip farklı duvar malzemeleriyle oluşturulan üç farklı mikrokapsül türü kumaşlara çektirme yöntemi kullanarak applike edilmiştir. Greyfurt uçucu yağları içeren tekstil yüzeylerinin 30 tekrarlı yıkama sonucunda, sinek kovucu aktiviteleri sinek kaçış ünitesi testi ile gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, 30 tekrarlı yıkamalar sonucunda %60 oranında sinek kovucu özelliklerinin mevcut olduğu bulunmuştur.

Liu vd. (2015), çalışmalarında kolonya uçucu yağını farklı formlarda pamuklu kumaşlara aktarmışlardır ve bu kumaşların yıkamalardan sonra koku kalıcılığını incelemişlerdir. Öncelikle limon, biberiye ve bergamot uçucu yağları ile oluşturulan kolonya uçucu yağının kapsülleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kolonya uçucu yağı, metilmetakrilat duvar maddesiyle miniemülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanarak hapsedilmiştir ve nanokapsül yapısı oluşturulmuştur. Oluşturulan nanokapsüllerin parçacık çapı boyutları, lazer parçacık boyutu analizörü ile ortalama 136 nm ölçülmüştür. Kokulu nanokapsüller, pamuklu kumaşlara emdirme yöntemiyle aplikasyon yapılmıştır. Daha sonra nanokapsülsüz kolonya yağı kumaşlara emdirme yöntemiyle aktarılmıştır. 15 tekrarlı yıkamalardan sonra, nanokapsüllerin tekstil yüzeyleri üzerindeki durumu SEM analizi ile değerlendirilmiştir. Kolonya uçucu yağının nanokapsülsüz kumaşlara tutulması, nanokapsüllerle işleminden geçirilen kumaşlara göre daha hızlı azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Nanokapsülleri olmayan kumaşlarda, üçüncü yıkama zamanlarında kolonya uçucu yağının sadece %50'si tutulurken, nanokapsüllerle muamele edilen kumaşlar için %70 olarak belirlenmiştir. Nanokapsüllerle işleminden geçirilen kumaşların kolonya uçucu yağ içeriği, ultraviyole spektrofotometre kullanılarak salım test sonuçlarına göre 15 yıkamadan sonra hala yaklaşık %6,8'inin mevcut olduğu gözlemlenmiştir.

Bhatt vd. (2016), çalışmalarında fesleğen yağı, limon otu yağı, portakal yağı ve çay ağacı yağını arap zamkı ile kompleks koaservasyon yöntemi kullanarak mikrokapsüllemişlerdir ve bu yapıyı ramöz makinesinde fulard yöntemiyle pamuklu kumaşlara aktarmışlardır. Kürleme süresi ve sıcaklığı 60 sn, 80 °C olarak optimize edilmiştir.

Aromatik özellikler kazandırılan kumaşların tekrarlı yıkamalar sonucunda koku dayanımı incelenmiştir. Kumaşlara 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 yıkama testinden sonra yirmi uzman tarafından subjektif olarak koku yoğunluğu değerlendirilmiştir. 30 yıkama sonucunda kumaşlardaki koku yoğunluğunun zayıf olduğu ve yıkama sayısı arttıkça koku yoğunluğunun azaldığı belirtilmiştir.

Gönülşen vd. (2016), pamuklu kumaşlara aktarılmış portakal yağı içeren mikrokapsüllerin ve β -siklodekstrin (inklüzyon kompleksleri) moleküler kapsüllerinin yıkamalardan sonraki salım davranışlarını dolayısıyla koku yoğunluğunu incelemiştir. Öncelikle portakal yağı ile inklüzyon kompleksleri yoğurma yöntemiyle, etil selüloz mikrokapsülleri ise koaservasyon yöntemiyle oluşturulmuştur. Toz formdaki mikrokapsül ve inklüzyon kompleksleri 40 g/L konsantrasyonda emdirme yöntemi kullanılarak %100 pamuklu örme kumaşa applike edilmiş ve yıkama dayanımları incelenmiştir. Portakal yağı ile oluşturulan mikrokapsüllerin ve inklüzyon komplekslerinin tekstil malzemelerine aktarılması sonrası, 5 yıkama sonrası kumaş üzerinden koku salım davranışları mikrogram düzeyinde tartım yapan analitik terazi kullanılarak incelenmiştir. Moleküler kapsül içeren kumaşların koku salım hızları 0,041237 g/dk bulunurken, mikrokapsül içeren kumaşların koku salım hızları 0,040349 g/dk olarak gözlemlenmiştir. Mikrokapsül ve moleküler kapsül içeren kumaşların koku salım hızları ve koku yoğunluğu yıkama işlemine bağlı olarak azalmaktadır. Moleküler kapsül uygulanmış kumaşların koku salım hızlarının mikrokapsül uygulanmış kumaşların koku salım hızından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Dirican (2017), kabuk kısmı sentetik etilen oksit kondesattan elde edilen emülgatör ile lavanta esanslı yağı kapsüllemiştir. Bununla beraber ticari olarak lavanta özlü mikrokapsül tedarik etmiştir. Ticari ve sentezlenen mikrokapsüller, %100 pamuk ve %69 poliester %25 viskon %6 elastan 2/1 dimi dokuma kumaşlara emdirme yöntemi ile aktarılmıştır. Kokulu kumaşlar yırtılma, kopma, renk ölçümleri gibi performans testlerinin yanı sıra yıkama dayanımı testine tabi tutulmuştur. Kokunun kumaşlar üzerinde kalıcı olup olmadığı SEM analizi sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Sentezlenen ve ticari olarak tedarik edilen mikrokapsüller arasında FTIR ölçümleri ve SEM görüntüleri incelendiğinde bariz fark olmadığı ve 10 yıkama sonunda da kokunun var olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Rana vd. (2017), %100 pamuklu kumaşlara sivrisinek kovucu etki sağlayabilmeyi amaçlamışlardır. Sağlık ve hijyen niteliklerine sahip olan kadife çiçeği (yaprakları) ve beşparmak ağacı (yaprakları) metanol özünü kullanmışlardır. Bu iki aroma yağı kompleks koaservasyon ile jelatin ve arap zıncı kullanarak mikrokapsüllenmiştir. Oluşturulan mikrokapsüller pamuklu ramöz makinesinde fulard yöntemi ile applike edilmiştir. Özel olarak tasarlanan kafeslere sivrisinekler ve kokulu kumaşlar yerleştirilerek test aşamasına geçilmiştir. Kafeste kokulara maruz kalan sivrisinek sayılarının değerlendirilmesine göre kadife çiçeği kokusuna sahip kumaşların 5, 10 ve 15 yıkama sonrasındaki performanslarındaki azalma sırasıyla; %82, %70 ve %56 olarak gözlemlenmiştir. Beşparmak ağacı (yaprakları) metanol özü kokusuna sahip kumaşların 5, 10 ve 15 yıkama sonrasındaki performanslarındaki azalma ise sırasıyla; %80, %66 ve %54 iticilik oranlarında çıkmıştır.

Vinayagamoorthy vd. (2017), çalışmalarında pamuklu örme kumaşlarda sinek kovucu özellik kazandırmak amacı ile limon otu ekstraktlarını mikrokapsülleyerek applike etmişlerdir. Mikrokapsül aşamasında duvar malzemesi olarak jelatin ve arap zıncı kullanılmıştır. Limon otu içerikli mikrokapsüllerin pamuklu örme kumaşlara uygulaması, ramöz makinesinde fulard yöntemiyle sağlanmıştır. Limon otu mikrokapsülleri ile muamele edilen tekstil yüzeylerinin 10, 20 ve 30 tekrarlı yıkamaları gerçekleştirilmiştir. Yıkama sonunda elde edilen pamuklu örme kumaşlar sinek kaçış ünitesi test metoduyla sinek kovuculuk özellikleri incelenmiştir. Yıkama yapılmamış limon otu mikrokapsül içerikli pamuklu örme kumaşlar %90 sinek kovucu özellik gösterirken, 30 yıkama sonucunda elde edilen limon otu mikrokapsül içerikli pamuklu örme kumaşların sinek kovucu aktivitesinde %28,5 azalma gözlemlenmiştir.

Sharma ve Goel (2018), pamuklu dokuma kumaşlara böcek kovucu özellikler kazandırmayı amaçlamışlardır. Bu doğrultuda iki farklı uçucu yağ kullanarak, bu uçucu yağların böcek kovucu aktiviteleri incelenmiştir. İlk olarak okalipütüs uçucu yağı tercih edilmiştir. Diğer uçucu yağ ise sedir ağacı yağıdır. Okalipütüs ve sedir ağacı uçucu yağları, duvar malzemesi olarak arap zıncı ile basit koaservasyon yöntemi kullanarak mikrokapsüllenmiştir. Daha sonra mikrokapsüller, emdirme metoduyla pamuklu dokuma kumaşlara applike edilmiştir. İki farklı kokuya sahip pamuklu kumaşlar 2, 5 ve 10 tekrarlı yıkamalara maruz bırakılmıştır. Yıkamalar sonunda elde edilen numunelere fanus test metodu uygulanmıştır ve böcek kovuculuk aktiviteleri puanlama yapılarak tayin edilmiştir. Okalipütüs uçucu yağ mikrokapsülleri içeren dokuma kumaşların böcek kovuculuk özelliklerine verilen puanlar; 2 tekrarlı yıkama sonunda 5 (en iyi), 5 tekrarlı yıkama sonunda 3 (orta), 10 tekrarlı yıkama sonunda ise 3 (orta) şeklinde

sıralanmıştır. Sedir ağacı uçucu yağ mikrokapsülleri içeren dokuma kumaşların böcek kovuculuk özelliklerine verilen puanlar; 2 tekrarlı yıkama sonunda 4 (iyi), 5 tekrarlı yıkama sonunda 3 (orta), 10 tekrarlı yıkama sonunda ise 2 (kötü) şeklinde sıralanmıştır. Okaliptüs uçucu yağ mikrokapsülleri içeren dokuma kumaşların böcek kovuculuk aktivitesi, sedir ağacı uçucu yağ mikrokapsülleri içeren dokuma kumaşlara göre daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Abdelkader vd. (2019), çalışmalarında ağartılmış ve mercerize edilmiş örme (jarse,%100 pamuk) kumaşlara, neroli uçucu yağlarını mikrokapsülleyerek emdirme yöntemiyle aplikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Mikrokapsülün duvar malzemesi olarak β -CD ve hekzan diizosiyanaata dayalı poliüretan, yöntem olarak ise ara yüzey polikondensasyonu tercih edilmiştir. Neroli uçucu yağ mikrokapsülleri içeren pamuklu örme kumaşlar, 40 tekrarlı yıkamalar sonucunda kokunun ne kadar korunduğu SEM analizleriyle incelenmiştir. Mevcut kokunun %50'sinin, 35 tekrarlı yıkamadan sonra korunduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Wang vd. (2019), çalışmalarında lavanta özünü ara yüzey polimerizasyon yöntemi kullanarak poliüre polimer maddesiyle hapsedilmiş ve mikrokapsülleri oluşturmuşlardır. Bu yapı ağartılmış %100 pamuklu kumaşlara emdirme yöntemiyle aktarılmıştır. Koku içerikli pamuklu kumaş 20 kez yıkandıktan sonra GS analizi ile kokunun salım davranışları incelenmiştir. Sonuç olarak lavanta emülsiyonlu bitmiş pamuklu kumaş 20 kez yıkandıktan sonra kokusunun %72,68 azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Chen vd. (2020), çalışmalarında kendi kendini temizleyen, UV dirençli ve yasemin kokusuna sahip çift duvarlı bir kapsül elde ederek pamuklu kumaşlara aplikasyon yapmayı ve kumaşlara multifonksiyonel özellikler kazandırmayı amaçlamışlardır. Bu amaç doğrultusunda yasemin özü ve floroalkilsilan olmak üzere iki farklı çekirdek özü kullanılmıştır. Öz maddeleri pH bakımından duyarlı bir polimer ile kaplayarak çilek benzeri bir yapıya sahip çift duvarlı silika nanokapsüller, toplayıcı emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanarak elde edilmiştir. Oluşturulan yapı pamuklu kumaşlara emdirme yöntemiyle aktarılmıştır. Nanokapsüllerin ve nanokapsüllerin aktarıldığı kumaşların yüzeyleri SEM analizi ile görüntülenmiştir. Bu yapıların ortalama çaplarının 400 nm olduğu hesaplanmıştır ve multifonksiyonel özellik kazandırılan pamuklu kumaşlar 10 kez yıkama yapıldıktan sonra kumaş üzerinde %30 yasemin kokusu olduğu savunulmuştur. Aynı zamanda bu kumaşa farklı analizler uygulayarak kumaşın kendi kendini temizleyen özellikte, süperhidrofobik ve UV direnci yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Dhillon vd. (2020), pamuklu kumaşlara sinek kovucu özellikler kazandırmak amacıyla okaliptüs ve biberiye uçucu yağlarını mikrokapsüllemişlerdir. Bu aşamada duvar malzemesi olarak arap zankı tercih edilmiştir. Mikrokapsüllerin pamuklu kumaşlara aplikasyon yöntemi ped-kuru-kürdür. Okaliptüs ve biberiye uçucu yağ içerikli pamuklu kumaşlar 15 tekrarlı yıkamalara maruz bırakılmıştır ve sinek kovuculuk aktivitelerinin tayini yapılmıştır. Kafes testiyle belirlenen sinek kovuculuk özellikleri, 15 tekrarlı yıkamalardan sonra %40-%49 arasında okaliptüs uçucu yağın daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Zhang vd. (2020), çalışmalarında çift duvarlı ve tek duvarlı lavanta kokulu mikrokapsül oluşturarak pamuklu kumaşlara aktarmayı ve duvar yapısının farkına göre koku yoğunluğunun ölçülmesini amaçlamışlardır. Bu amaç doğrultusunda tek duvarlı mikrokapsülün duvar maddesi için β -CD kullanılmıştır. Uçucu yağların etkinliğini arttırmak için inklüzyon kapsülleme yöntemi ile iç duvar β -CD'den, dış tabakası ise kitosan ve sodyum aljinat maddeleri kullanılarak çift duvarlı mikrokapsüller oluşturulmuştur. SEM analizi sonuçlarına göre mikrokapsüllerin küre şeklinde olduğu ve partikül boyut dağılımının 2-5 μ m arasında olduğu belirlenmiştir. Oluşturulan mikrokapsüller kumaşlara emdirme yöntemiyle aktarılmıştır. Kokulu tekstil yüzeylerine yıkamasız, 5, 10, 20 ve 30 yıkama ve sürtme testleri uygulanmıştır. Ayrıca 30 günlük salım davranışları incelenmiştir. Salım davranışları 20-25 yaşlarında beş kişilik denek grupları tarafından sübjektif olarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak yıkama döngülerinin sayısı arttıkça, kumaşların üzerindeki koku yoğunluğu azalmıştır. 5 yıkamadan sonra yaklaşık %40 oranında koku kaybının olduğu değerlendirilmiştir. 30 yıkama sonra kumaşların üzerinde %20 oranında kokunun olduğu ve dolayısıyla 30'dan fazla yıkamaya dayanabileceği savunulmuştur.

Saade vd. (2021), çalışmalarında lavanta yağı hapsedilmiş ve ortalama çapları 50 nm den küçük olan metil metakrilat birimlerinden oluşan nanopartikülleri %100 pamuk, 90/10 pamuk/poliester, 50/50 pamuk/poliester ve 90/10 poliester/spandeks kumaşlara emdirme yöntemiyle aktarmışlardır. Kokuların kumaşlara aplikasyonu esnasında iki farklı reçete hazırlanmıştır. Bunlardan birinde çapraz bağlayıcı eklenmiştir diğer uygulamada ise çapraz bağlayıcı eklenmemiştir. Lavanta kokusu aktarılan bu kumaşlar 25 yıkamaya maruz bırakılmıştır ve beş kişiden oluşan denek grubu tarafından, yıkama sonucunda elde edilen kumaşlar sübjektif olarak değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak çapraz bağlayıcı eklenmiş lavanta kokulu nanopartiküller ile emdirme yapılan tüm kumaşların 25 yıkamaya kadar kokuyu korumuştur. Fakat %100 pamuklu ve %50 pamuklu kumaşlara çapraz bağlayıcı eklenerek hazırlanan nanopartiküllerin koku yoğunluğunun daha güçlü olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bunun sebebi; pamuklu kumaşların emdirmeye daha uygun olması ve nanopartiküllerin küçük boyutlarından dolayı kumaşlara daha iyi nüfuz etmesidir. Yıkama sonrası en zayıf koku yoğunluğuna sahip olan kumaşın çapraz bağlayıcı kullanılmamış poliester/spandeks kumaşlar olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu kumaşların 13 yıkamaya kadar dayanıklı olduğu değerlendirilmiştir.

SONUÇ

Gelişen teknoloji ile birlikte insanların fonksiyonel tekstil ürünlerine olan talepleri artmaktadır. Tekstil endüstrisi fonksiyonel, nitelikli ve katma değeri yüksek tekstil ürünlerini üretmeye yönelik farklı teknikler geliştirmektedir. Bu doğrultuda, bitkilerin çeşitli kısımlarından farklı teknikler kullanılarak elde edilen ve insanlar üzerinde olumlu etkileri kanıtlanmış (rahatlatıcı, zinde hissettirici, konsantrasyon arttırıcı, uyku getirici vb.) aromatik uçucu yağların tekstil yüzeylerine uygulaması ile oluşturulan aromatik özellikli tekstil ürünleri son zamanlarda oldukça popülerlik kazanmıştır. Aromatik uçucu yağların tekstil yüzeylerine entegrasyonunu sağlamak için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bazılarında koku direkt olarak tekstil ürünlerine veya hammaddelerine aplik edilmiştir. Fakat kokular uçucu bileşenlerden oluştuğu için kolaylıkla havaya karışabilen bir yapıdadır ve bu yöntemle oluşturulan tekstil yüzeylerindeki koku kalıcılığı kısa ömürlü olmaktadır. Bu nedenle tekstil yüzeylerindeki kokunun uzun ömürlü olması için kokuların uygun özelliklere sahip katmanlar veya duvar maddeleriyle kaplanarak korumalı bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Bunu sağlayacak birçok yöntem bilinmektedir fakat bu yöntemler arasında en yaygın kullanılan ve daha iyi sonuçlar alınan teknik mikrokapsülasyon teknolojisidir. Bu teknolojiye koku içeren aromatik uçucu yağlar, bir mikrokapsül duvar malzemesi ile kapsülünerek koruma altına alınmaktadır ve tekstil yüzeylerine genellikle emdirme yöntemi kullanılarak uygulaması sağlanmaktadır. Kokulu yüzeyler dış etkenlere maruz kaldığında, mikrokapsül duvarı patlayarak içerisindeki aromatik uçucu yağları açığa çıkarmaktadır. Böylece aromatik uçucu yağların kontrollü bir şekilde salımı gerçekleştirilmektedir.

Mikrokapsül teknolojisi diğer yöntemlere göre daha uzun etki sağlamış olsa da bu yöntem ile oluşturulan aromatik özelliklere sahip tekstil ürünlerinin tekrarlı yıkamalara karşı koku kalıcılığının sağlanamadığı literatür özetinde de verilmiştir. Bunun sebebi; aromatik uçucu yağların kolaylıkla havaya karışması, mikrokapsül duvarının kolay kırılması veya mikrokapsüllerin tekstil yüzeyleri ile zayıf bağlar oluşturması olabilmektedir. Koku kalıcılığının artırılması için mikrokapsül duvarının zor kırılabilmesi veya tekstil yüzeyleri ile güçlü bağlar kurulabilmesi gerektiği düşünülmektedir. Pratikte küçük boyutlu mikrokapsüller tekstil yüzeylerini daha iyi kaplayacağından basınç, sıcaklık, sürtünme gibi fiziksel güçlerle duvarın kırılması daha uzun süreceğinden kokunun kalıcılığı artırılabilir. Mikrokapsül teknolojisi ile koku kalıcılığının sağlanması, gelecekte yapılacak olan farklı alanlardaki bilimsel çalışmalara ışık tutacak nitelikte olacaktır. Ayrıca hoş kokular içeren mikrokapsüllerin tekstil sektöründe daha yaygın kullanılacağı düşünülmektedir. Böylece inovatif çalışmalar ile kullanıcı taleplerine cevap vererek aromatik tekstillerin kullanımını artacağından ülkemizde nitelikli ürünlerin oluşturulmasıyla birlikte bu ürünler sanayi ve ticaretin gelişmesine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdelkader, M. B., Azizi, N., Baffoun, A., Chevalier, Y., & Majdoub, M. (2019). Fragrant microcapsules based on β -cyclodextrin for cosmetotextile application. *Journal of Renewable Materials*, 7(12), 1347-1362. <https://doi.org/10.32604/jrm.2019.07926>
- Akarşlan, F., & Altınay, Ö. (2017). Doğal antimikrobiyal maddeler ile işlem görmüş kumaşların fiziksel ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi. *Anka E-Dergi*, 2(2), 35-47. Erişim adresi dergipark.org.tr/tr/download/article-file/392549
- Akben, C., & Coşkun, H. (2018). Aromatik kokuların bilişsel ve duygusal etkileri üzerine bir inceleme. *Kalem Eğitim ve İnsan Bilimleri Dergisi*, 8(1), 215-235. <https://doi.org/10.23863/kalem.2018.101>
- Akgünoğlu, B., Özkayalar, S., Kaplan, S., & Aksoy, S. A. (2018). Faz değiştiren madde (FDM) içerikli mikrokapsül uygulanmış fonksiyonel çorapların konfor performanslarının incelenmesi. *Tekstil ve Mühendis*, (Cilt: 25), 111. <https://doi.org/10.7216/1300759920182511106>
- Akman, Ö., Altınay F., Aşut G., Bayraktar, T., Uçar, A., & Al-otaibi T., N. Lipozomlar. Erişim adresi tip.baskent.edu.tr/kw/upload/464/dosyalar/cg/sempozyum/ogrsmpznm12/11.3.pdf (Erişim tarihi: 07.12.2020)

- Alonso, D., Gimeno, M., Sepúlveda-Sánchez, J. D., & Shirai, K. (2010). Chitosan-based microcapsules containing grapefruit seed extract grafted onto cellulose fibers by a non-toxic procedure. *Carbohydrate Research*, 345(6), 854-859. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.01.018>
- Altay, P., & Sarıışık, A. M. (2012). Tekstil boyama işlemlerinde lipozomların kullanımı. *Tekstil ve Mühendis*, 19(86), 56-62. <http://dx.doi.org/10.7216/130075992012198608>
- Amaral, I. F., Granja, P. L., & Barbosa, M. A. (2005). Chemical modification of chitosan by phosphorylation: an XPS, FTIR and SEM study. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 16(12), 1575-1593. <https://doi.org/10.1163/156856205774576736>
- Ammulu, M. A., Tammina, K., Bonigala, B., Podha, S., & Ronda, S. R. (2019). Fabricating multifunctional nanoparticles bonded to enzymatically oxidized fabrics for their various applications. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, Vol. 44, December 2019, pp. 381-388. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/52718>
- Asma, Ş. (2011). Aromaterapide kullanılacak fonksiyonel bir havlu tasarımı. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Atav, R., Namırtı, O., Yavaş, A., & Göktepe, F. (2017). Dendrimer teknolojisi kullanılarak aromaterapi özelliğine sahip fonksiyonel yün kumaş eldesi. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(1), 227-231. <https://doi.org/10.18466/cbayarfb.302654>
- Avcı, A., & Dönmez, S. (2010). Siklodekstrinler ve gıda endüstrisinde kullanımları. *Gıda/The Journal of Food*, 35(4), 305-316.
- Aydın, E. (2019). Sabit ve uçucu yağların sağlık ve kozmetikte kullanımı. Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Bitirme projesi, Kayseri.
- Aydın, N., Öztürk, G., Karaboyacı, M., & Alay, S. (2011). Koku içeren mikrokapsül uygulanmış akrilik el örgüsü ipliklerden örülen kumaşların karakterizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 67-74. <https://doi.org/10.19113/sdufbed.65688>
- Bansode, S. S., Banarjee, S. K., Gaikwad, D. D., Jadhav, S. L., & Thorat, R. M. (2010). Microencapsulation: a review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 1(2), 38-43.
- Bariş, B., & Atav, R. (2012). Dendrimer teknolojisi kullanılarak aromaterapi özelliğine sahip pamuklu fonksiyonel kumaş eldesi. *Ejovoc (Electronic Journal Of Vocational Colleges)*, 2(2), 171-175.
- Başal, G., & Karagönlü, S. (2013). Medikal tekstiller için antimikrobiyel ajan içeren mikrokapsüllerin hazırlanması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19(4), 174-178. <https://doi.org/10.5505/pajes.2013.44153>
- Bayaz, M. (2014). Esansiyel yağlar: antimikrobiyal, antioksidan ve antimutajenik aktiviteleri. *Akademik Gıda*, 12(3), 45-53.
- Bayés-García, L., Ventolà, L., Cordobilla, R., Benages, R., Calvet, T., & Cuevas-Diarte, M. A. (2010). Phase change materials (pcm) microcapsules with different shell compositions: preparation, characterization and thermal stability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(7), 1235-1240. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.03.014>
- Baykal, A., Bozkurt, A., Jeremy, R., Asiri, S. M. M., Lima-Tenório, M. K., Kaewsaneha, C., & Elaissari, A. (2019). Multistimuli-responsive magnetic assemblies. In *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications* (pp. 155-193). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101995-5.00006-4>
- Bhatt, L., & Singh, S. S. J. (2018). Comparative analysis of lemongrass oil application on textile substrate through microencapsulation and exhaust method. *International Journal of Advance Research in Science and Engineering*, 7, 313-320.
- Bhatt, L., Singh, S. S. J., & Rose, N. M. (2016). Durable aroma finish on cotton using microencapsulation technology. *Journal of Cotton Research and Development*, 30(1), 156-160.
- Biswas, D., Chakrabarti, S. K., Saha, S. G., & Chatterjee, S. (2015). Durable fragrance finishing on jute blended home-textiles by microencapsulated aroma oil. *Fibers and Polymers*, 16(9), 1882-1889. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-4829-5>
- Butstraen, C., & Salaun, F. (2014). Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum arabic and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 99, 608-616. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.006>

- Cellat, K. (2011). Bazı endemik bitkilerin uçucu yağ bileşenlerinin ekstrakte edilmesi ve içeriklerinin araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Cengiz, Ö. F., Erkale, İ., Özkayalar, S., Aksoy, S. A., & Boyacı, B. (2018). Nano çinko oksit takviyeli jelatin/arap zamkı ve kitosan/arap zamkından üretilen ve n-oktadekan içeren mikrokapsüllerin karakterizasyonu ve tekstil uygulaması. *Tekstil ve Mühendis*, 25(110), 86-95. <https://doi.org/10.7216/1300759920182511003>
- Cesur, B., & Dora, D. D. (2019). Biyolojik olmayan kompleks ilaçlar. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 76(2): 221-228. <https://doi.org/10.5505/TurkHijyen.2018.95770>
- Chen, K., Zhou, J., Hu, J., Zhang, J., Heng, T., Xu, C., ... & Yu, K. (2020). Preparation of pH-Responsive dual-compartmental microcapsules via pickering emulsion and their application in multifunctional textiles. *ACS Applied Materials & Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18043>
- Chen, L., & Prud'homme, R. K. (2014). Microencapsulation of aqueous compounds using hexamethylenediamine and trimesoyl chloride: monodisperse capsule formation and reaction conditions on membrane properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(20), 8484-8492. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18043>
- Cireli, A., Kutlu, B., Nurhan, O. N. A. R., & Erkan, G. (2006). Tekstilde ileri teknolojiler. *Tekstil ve Mühendis*, 13(61), 7-20.
- Çimen, E. (2007). Mikrokapsülleme yöntemiyle dokuma kumaşlara yeni özellikler katma olanakları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Demirbağ, S., & Aksoy, S. A. (2013). İnorganik madde ilave edilerek geliştirilmiş termal stabiliteye sahip ısı depolama özellikli mikrokapsül üretimi ve karakterizasyonu. *Tekstil ve Mühendis*, 20(92), 27-35. <http://dx.doi.org/10.7216/130075992013209203>
- Dereli, N., & Bayındır, Z. S. (2020). Prolipozom teknolojisindeki güncel gelişmeler ve uygulamalar. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 44(2), 308-333. <https://doi.org/10.33483/jfpau.650028>
- Deveci, S. S., & Başal, G. (2009). Preparation of pcm microcapsules by complex coacervation of silk fibroin and chitosan. *Colloid and Polymer Science*, 287(12), 1455-1467. <https://doi.org/10.1007/s00396-009-2115-z>
- Dhillon G., Bains S., Grewal S., & Kocher K. D. (2020). Mosquito repellent eucalyptus and rosemary essential oil finishes for cotton fabric. *International Journal of Chemical Studies*; SP-9(1). <https://doi.org/10.22271/chemi.2021.v9.i1a.11378>
- Diego, M. A., Jones, N. A., Field, T., Hernandez-Reif, M., Schanberg, S., Kuhn, C., ... & Galamaga, R. (1998). Aromatherapy positively affects mood, EEG patterns of alertness and math computations. *International Journal of Neuroscience*, 96(3-4), 217-224. <https://doi.org/10.3109/00207459808986469>
- Dirican Ş., (2017). Koku içeren mikrokapsüller ile işlem görmüş kumaşların performans özelliklerinin araştırılması. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.
- Dong, Z., Ma, Y., Hayat, K., Jia, C., Xia, S., & Zhang, X. (2011). Morphology and release profile of microcapsules encapsulating peppermint oil by complex coacervation. *Journal of Food Engineering*, 104(3), 455-460. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.01.011>
- El Asbahani, A., Miladi, K., Badri, W., Sala, M., Addi, E. A., Casabianca, H., ... & Elaissari, A. (2015). Essential oils: from extraction to encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, 483(1-2), 220-243. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.12.069>
- Erdoğan, E. A. (2012). Bitki uçucu yağlarının kullanım alanları ve muhtemel genetik etkileri. *Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Lokman Hekim Tıp Tarihi ve Folklorik Tıp Dergisi*, 2(2), 21-24.
- Erikçi, T., & Kalaoğlu, F. (2011). Mikrokapsül uygulanmış kumaşı chitosan ile kaplamanın mikrokapsüllerin yıkama dayanımı üzerine etkileri. *İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi/d*, 9(2), 135-146.
- Erkan, G. (2008). Bazı antifungal ajanların mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine uygulaması. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- Eyüpoğlu, S., & Kut, D. (2016). Mikrokapsülasyon teknolojisi ve tekstil sektöründe kullanımı. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 15(29), 9-28.

- Faydaoğlu, E., & Sürücüoğlu, M. (2013). Tıbbi ve aromatik bitkilerin antimikrobiyal, antioksidan aktiviteleri ve kullanım olanakları. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(2), 233-265.
- Ge, Y., & Ge, M. (2016). Distribution of melaleuca alternifolia essential oil in liposomes with tween 80 addition and enhancement of in vitro antimicrobial effect. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(5), 345-358. <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1065013>
- Geethadevi, R., & Maheshwari, V. (2015). Long-lasting uv protection and mosquito repellent finish on bamboo/tencel blended fabric with microencapsulated essential oil. *Indian Journal of Fibre & Textile Research (IJFTR)*, 40(2), 175-179.
- Genç, E. (2016). Tekstil uygulamaları için fonksiyonel duvarlı mikrokapsül üretimi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Golja, B., Šumiga, B., & Forte Tavčer, P. (2013). Fragrant Finishing Of Cotton Withmicrocapsules: Comparison Between Printing And Impregnation. *Coloration Technology*, 129(5), 338-346. <https://doi.org/10.1111/cote.12044>
- Göde, F., & Kebapçı, K. (2013). Gül kokusu içeren mikrokapsüller. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17(2), 32-35.
- Gönülşen, İ. (2013). Portakal yağı içeren mikro ve moleküler kapsüllerin salım davranışlarının incelenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Gönülşen, İ., Sarıışık, M., Erkan, G., & Okur, S. (2016). Portakal yağı içeren mikro ve moleküler kapsül aktarılmış kumaşlardan salım davranışlarının incelenmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 23(101), 21-33.
- Gül, A., & Çelik, A. D. (2016). Tıbbi ve aromatik bitki yetiştiriciliği ve dış ticareti: Hatay ili örneği. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21(2).
- Güler, H. K., Dönmez, İ., & Aksoy, S. A. (2015). Tıbbi ve aromatik bitkilerin antibakteriyel aktivitesi ve tekstil sektöründe kullanımı. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 10(2), 27-34.
- Gültekin, E. (2020). Türkiye'deki aromaterapi eğitimlerinde karşılaşılan bazı etik sorunlar. *Türkiye Klinikleri J Med Ethics*, 28(2), 273-278. . <https://doi.org/10.5336/mdethic.2019-70031>
- Gürten, B., Yenigül, E., Sezer, A. D., Malta, S. (2018). Complexation and enhancement of temozolomide solubility with cyclodextrins. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 54(2), 1-11. <https://doi.org/10.1590/s2175-97902018000217513>
- Hawladar, M. N. A., Uddin, M. S., & Zhu, H. J. (2000). Preparation and evaluation of a novel solar storage material: microencapsulated paraffin. *International Journal of Solar Energy*, 20(4), 227-238. <https://doi.org/10.1080/01425910008914357>
- Holme, I. (2007). Innovative technologies for high performance textiles. *Coloration Technology*, 123(2), 59-73. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2007.00064.x>
- Hong, K., & Park, S. (1999). Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: Synthesis and Characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 58(2), 128-131. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00263-6](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00263-6)
- Hu, J., Xiao, Z., Zhou, R., Li, Z., Wang, M., & Ma, S. (2011a). Synthesis and characterization of polybutylcyanoacrylate encapsulated rose fragrance nanocapsule. *Flavour And Fragrance Journal*, 26(3), 162-173. <https://doi.org/10.1002/ffj.2039>
- Hu, J., Zuobing, X. I. A. O., Rujun, Z. H. O. U., Shuangshuang, M. A., Mingxi, W. A. N. G., & Zhen, L. I. (2011b). Properties of aroma sustained-release cotton fabric with rose fragrance nanocapsule. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(3), 523-528. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60016-5](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60016-5)
- İnşaatçı, Ö., & Turan, N. Y. (2018). Encapsulation of propolis by complex coaservation technique: preparation and characterizations. *SSRG International Journal of Polymer and Textile Engineering (SSRG - IJPTE) – Volume 5 Issue 3 Sep*.
- Javid, A., Raza, Z. A., Hussain, T., & Rehman, A. (2014). Chitosan microencapsulation of various essential oils to enhance the functional properties of cotton fabric. *Journal of Microencapsulation*, 31(5), 461-468. <https://doi.org/10.3109/02652048.2013.879927>

- Jun-Xia, X., Hai-Yan, Y., & Jian, Y. (2011). Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum arabic. *Food Chemistry*, 125(4), 1267-1272. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.063>
- Kandemir, İ. (2020). Mikrokapsülasyon ve sol-jel teknolojileri kullanılarak koku salınımlı ve antibakteriyel kumaş geliştirilmesi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli.
- Kavuncuoğlu, H. (2012). Soğan (allium cepa l.) Tohumu ve tohum yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Kaya, D., & Ergönül, P. G. (2015). Uçucu yağları elde etme yöntemleri. *Gıda*, 40(5), 303-312.
- Kesharwani, P., Jain, K., & Jain, N. K. (2014). Dendrimer as nanocarrier for drug delivery. *Progress in Polymer Science*, 39(2), 268-307. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.005>
- Khajavi, R., Ahrari, M., Toliyat, T., & Bahadori, L. (2013). Molecular encapsulation of lavender essential oil by β -cyclodextrin and dimethyl dihydroxy ethylene urea for fragrance finishing of cotton fabrics. *Asian Journal of Chemistry*, 25(1), 459-465.
- Kılıç, A. (2008). Uçucu yağ elde etme yöntemleri. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 10(13), 37-45.
- Kırıcı, S. (2015). Türkiye’de tıbbi ve aromatik bitkilerin genel durumu. *TÜRKTÖB, Türkiye Tohumcular Birliği Dergisi*, 15, 4-11.
- Koç, G., İmal, M., & Mantar, G. (2015). UV koruyucu özellikli mikrokapsül hazırlanması ve % 100 pamuklu kumaşa. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(2), 7-14.
- Köksal, E., & Göde, F. (2017). Kompleks koaservasyon yöntemi ile E vitamini içeren mikrokapsül üretimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 12(1), 1-14.
- Kumari, P., Rose, N. M., & Singh, S. S. J. (2017). Development of fragrant microcapsules for woven cotton fabric. *Journal of Applied and Natural Science*, 9(2), 1017-1021. <https://doi.org/10.31018/jans.v9i2.1314>
- Kumbasar, E. P. A. (2013). Tekstil boyacılığında yeni trendler: fotokromik boyaların tekstil malzemelerine uygulanabilirliği, *Uluslararası Tekstil Zirvesi*, Kahramanmaraş (Davetli Konuşmacı). <https://arsivbelge.com/yaz.php?sc=2488>
- Kuru, A., & Aksoy, S. A. (2012). Faz değiştiren maddeler ve tekstil uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 19(86), 41-48. <http://dx.doi.org/10.7216/130075992012198606>
- Lee, H. Y., Lee, S. J., Cheong, I. W., & Kim, J. H. (2002). Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of ph and melamine-formaldehyde molar ratio. *Journal of Microencapsulation*, 19(5), 559-569. <https://doi.org/10.1080/02652040210140472>
- Lehrner, J., Marwinski, G., Lehr, S., Jöhren, P., & Deecke, L. (2005). Ambient odors of orange and lavender reduce anxiety and improve mood in a dental office. *Physiology and Behavior*, 86(1-2), 92-95. <https://doi.org/10.1016/j.physbeh.2005.06.031>
- Li, S., Lewis, J. E., Stewart, N. M., Qian, L., & Boyter, H. (2008). Effect of finishing methods on washing durability of microencapsulated aroma finishing. *The Journal of The Textile Institute*, 99(2), 177-183. <https://doi.org/10.1080/00405000701489701>
- Liu, C., Liang, B., Shi, G., Li, Z., Zheng, X., Huang, Y., & Lin, L. (2015). Preparation and characteristics of nanocapsules containing essential oil for textile application. *Flavour and Fragrance Journal*, 30(4), 295-301. <https://doi.org/10.1002/ffj.3245>
- Lorig, T. S., & Schwartz, G. E. (1988). Brain and odor: I. alteration of human eeg by odor administration. *Psychobiology*, 16(3), 281-284.
- Martel, B., Morcellet, M., Ruffin, D., Vinet, F., & Weltrowski, L. (2002). Capture and controlled release of fragrances by CD finished textiles. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 44(1), 439-442.
- Martí, M., Martínez, V., Lis, M. J., Valldeperas, J., de la Maza, A., Parra, J. L., & Coderch, L. (2014). Gallic acid vehiculized through liposomes or mixed micelles in biofunctional textiles. *The Journal of The Textile Institute*, 105(2), 175-186. <https://doi.org/10.1080/00405000.2013.833690>

- Miro Specos, M. M., Escobar, G., Marino, P., Puggia, C., Defain Tesoriero, M. V., & Hermida, L. (2010). Aroma finishing of cotton fabrics by means of microencapsulation techniques. *Journal of Industrial Textiles*, 40(1), 13-32.
- Monllor, P., Bonet, M. A., & Cases, F. (2007). Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics. *European Polymer Journal*, 43(6), 2481-2490. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.04.004>
- Monllor, P., Sánchez, L., Cases, F., & Bonet, M. A. (2009). Thermal behavior of microencapsulated fragrances on cotton fabrics. *Textile Research Journal*, 79(4), 365-380. <https://doi.org/10.1177/0040517508097520>
- Nelson, G. (2002). Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*, 242(1-2), 55-62. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00141-2](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00141-2)
- Özcan, E. (2017). Dendrimerik fosfazen çekirdekli tnt tayinine duyarlı floresans sensörlerin geliştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- Özdemir, H., & Öztunç, G. (2013). Hemşirelik uygulamalarında aromaterapi. *Türkiye Klinikleri Hemşirelik Bilimleri*, 5(2), 98- 104.
- Özerdem, B. (2011). Ev tekstilinde kullanılacak materyallerde multifonksiyonel özellik sağlayacak mikrokapsül hazırlanması ve uygulanması. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- Öztekin, S., & Soysal, Y. (1998). Tıbbi ve aromatik bitkilerde ekstraksiyon yöntemleri. Tarımsal Mekanizasyon 18. Ulusal Kongresi, Tekirdağ (731-745.ss.).
- Perelshtein, I., Ruderman, Y., Perkas, N., Beddow, J., Singh, G., Vinatoru, M., & ... Gedanken, A. (2013). The sonochemical coating of cotton withstands 65 washing cycles at hospital washing standards and retains its antibacterial properties. *Cellulose*, 20(3), 1215-1221.
- Qiu, X., Li, W., Song, G., Chu, X., & Tang, G. (2012a). Fabrication and characterization of microencapsulated n-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 283-293. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.018>
- Qiu, X., Li, W., Song, G., Chu, X., & Tang, G. (2012b). Microencapsulated n-octadecane with different methylmethacrylate-based copolymer shells as phase change materials for thermal energy storage. *Energy*, 46(1), 188-199. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.037>
- Rana, M., Singh, S. S. J., & Yadav, S. (2017). Effect of microencapsulated plant extracts on mosquito repellency. *Journal of Applied and Natural Science*, 9(4), 2127-2131. <https://doi.org/10.31018/jans.v9i4.1498>
- Reineccius, T. A., Reineccius, G. A., & Peppard, T. L. (2002). Encapsulation of flavors using cyclodextrins: comparison of flavor retention in alpha, beta, and gamma types. *Journal of Food Science*, 67(9), 3271-3279. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb09577.x>
- Rodrigues, S. N., Fernandes, I., Martins, I. M., Mata, V. G., Barreiro, F., & Rodrigues, A. E. (2008). Microencapsulation of limonene for textile application. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(12), 4142-4147. <https://doi.org/10.1021/ie800090c>
- Rodrigues, S. N., Martins, I. M., Fernandes, I. P., Gomes, P. B., Mata, V. G., Barreiro, M. F., & ... Rodrigues, A. E. (2009). Scentfashion®: microencapsulated perfumes for textile application. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 463-472. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.021>
- Saade, H., de León-Gómez, R. D., Treviño, M. E., Rodríguez-Fernández, O. S., Soriano-Corral, F., Borjas, J. J., &... López, R. G. (2021). Performance of cotton, cotton-polyester, and polyester-elastane fabrics impregnated with ultrafine polymeric nanoparticles loaded with lavender oil. *Journal of Nanomaterials*, 2021, 10 p. <https://doi.org/10.1155/2021/6665327>
- Sarı, Ç. (2020). Antibakteriyel ajan içeren β-siklodekstrin kompleksinin ve türevinin pamuklu kumaşlara uygulanması ve karakterize edilmesi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli.
- Sezgin, Z., Yüksel, N., & Baykara, T. (2003). İlaç Taşıyıcı Sistemler Olarak Polimerik Misellerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 32, 125-142.
- Sharma, R., & Goel, A. (2018). Development Of Insect Repellent Finish By A Simple Coacervation Microencapsulation Technique. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 30, 152-158.

- Shukla, P. G., Kalidhass, B., Shah, A., & Palaskar, D. V. (2002). Preparation and characterization of microcapsules of water-soluble pesticide monocrotophos using polyurethane as carrier material. *Journal of Microencapsulation*, 19(3), 293-304. <https://doi.org/10.1080/02652040110081343>
- Sukumaran, D., Sharma, A. K., Wasu, Y. H., Pandey, P., & Tyagi, V. (2014). Knockdown and repellent effect of permethrin-impregnated army uniform cloth against aedes aegypti after different cycles of washings. *Parasitology Research*, 113(5), 1739-1747.
- Specos, M. M., García, J. J., Tornesello, J., Marino, P., Vecchia, M. D., Tesoriero, M. V., & ... Hermida, L. G. (2010). Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, 104(10), 653-658. <https://doi.org/10.1016/j.trstmh.2010.06.004>
- Stan, M. S., Chirila, L., Popescu, A., Radulescu, D. M., Radulescu, D. E., & Dinischiotu, A. (2019). Essential oil microcapsules immobilized on textiles and certain induced effects. *Materials*, 12(12), 2029. <https://doi.org/10.3390/ma12122029>
- Susar, H., & Karahan, İ. (2019). Lipozomlar ve genel özellikleri. *Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi*, 33(3), 211-219.
- Suthaphot, N., Chonsakorn, S., & Mongkholrattanasit, R. (2012). *Application of aromatherapy on cotton fabric by microcapsules*. *Textiles and Fashion*, Bangkok Thailand (Section II).
- Szejtli, J. (2003). Cyclodextrins in the textile industry. *Starch Stärke*, 55(5), 191-196. <https://doi.org/10.1002/star.200390050>
- Şar, S., Kahya, E., & Ataç, A. (2011). Aromaterapinin tarihçesi ve bu alanda kullanılan tıbbi bitkilerden örnekler. *Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Lokman Hekim Tıp Tarihi ve Folklorik Tıp Dergisi*, 32-33.
- Şengezer, E., & Güngör, T. (2008). Esansiyel yağlar ve hayvanlar üzerindeki etkileri (derleme). *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 48(2), 101-110.
- Tayfun, K. (2019). Aromaterapi. *Biyoteknolojik ve Stratejik Sağlık Araştırmaları Dergisi*, 3, 67-73.
- Teixeira, CSNR, Martins, IMD, Mata, VLG, Filipe Barreiro, MF, & Rodrigues, AE (2012). Characterization and evaluation of commercial fragrance microcapsules for textile application. *The Journal of The Textile Institute*, 103 (3), 269-282. <https://doi.org/10.1080/00405000.2011.566312>
- Thilagavathi, G., & Kannaian, T. (2010). Combined antimicrobial and aroma finishing treatment for cotton, using micro encapsulated geranium (pelargonium graveolens l'herit. Ex ait.) Leaves extract. *Indian Journal of Natural Products and Resources*, Vol.1(3) 348-352.
- Tözüm, M. S., Demirbağ, S., & Aksoy, A. S. (2011). Isı depolayan mikrokapsül uygulanmış kumaşların ısı düzenleme özelliklerinin araştırılması. *Tekstil ve Mühendis*, (Cilt: 18), 84.
- Ud Din, F., Aman, W., Ullah, I., Qureshi, O. S., Mustapha, O., Shafique, S., & Zeb, A. (2017). Effective use of nanocarriers as drug delivery systems for the treatment of selected tumors. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 7291. <https://doi.org/10.2147/IJN.S146315>
- Vankeviciute, D., Petrulyte, S., & Petrulis, D. (2015). Study on the possibilities to graft microencapsulated essential oil on natural fibres and terry fabrics. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. <https://doi.org/10.5604/12303666.1161756>
- Varlı, M., Hancı, H., & Kalafat, G. (2020). Tıbbi ve aromatik bitkilerin üretim potansiyeli ve biyoyararlılığı. *Research Journal of Biomedical and Biotechnology*, 1(1), 24-32.
- Vinayagamoorthy, P., Senthilkumar, B., Patchiyappan, K., & Kavitha, R. (2017). Microencapsulated lemongrass oil for mosquito repellent finishing of knitted cotton wear. *Asian J Pharm Clin Res*, Vol 10, Issue 6, 303-307. <http://dx.doi.org/10.22159/ajpcr.2017.v10i6.18077>
- Voncina, B., Kreft, O., Kokol, V., & Chen, W. T. (2009). Encapsulation of rosemary oil in ethylcellulose microcapsules. *Textile and Polymer Journal*, 1(1), 13-19.
- Wang, C. X., & Chen, S. L. (2005). Aromachology and its application in the textile field. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 13(6), 41-44.

- Wang, S., Zhang, W., Chen, Y., Zhang, S., & Wang, W. (2019). The aromatic properties of polyurea-encapsulated lavender oil microcapsule and their application in cotton fabrics. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(7), 4147-4153. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16334>
- West, A. J., & Carroll, K. E. (2014). A critical review of aroma therapeutic applications for textiles. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 9(1).
- Wijayapala, S. (2018). Microencapsulation of essential oils (citronella) and impregnation into cotton fabric. Proceedings of the 23rd International Forestry and Environment Symposium 2018 of the Department of Forestry and Environmental Science, University of Sri Jayewardenepura, Sri Lanka (pp. 50.).
- Xiao, Z., Li, W., & Zhu, G. (2015). Effect of wall materials and core oil on the formation and properties of styralyl acetate microcapsules prepared by complex coacervation. *Colloid and Polymer Science*, 293(5), 1339-1348.
- Yaman, T., & Kuleaşan, Ş. (2016). Uçucu yağ elde etmede gelişmiş ekstraksiyon yöntemleri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(Özel (Special) 1), 78-83.
- Yaman, Ü. (2019). İntratümöral uygulamaya yönelik nanolipozom formülasyonlarının geliştirilmesi. Hacettepe Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Ankara.
- Yang, X., Gao, N., Hu, L., Li, J., & Sun, Y. (2015). Development and Evaluation of Novel Microcapsules Containing Poppy-Seed Oil Using Complex Coacervation. *Journal of Food Engineering*, 161, 87-93. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.03.027>
- Yang, Z., Zeng, Z., Xiao, Z., & Ji, H. (2014). Preparation and controllable release of chitosan/vanillin microcapsules and their application to cotton fabric. *Flavour and Fragrance Journal*, 29(2), 114-120.
- Yaşar, S. (2005). Çukurova üniversitesi kampusunda doğal olarak yetişen bazı çok yıllık tıbbi bitkilerin toprak özellikleri ile sabit ve uçucu yağ içeriklerinin belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Yeşilbağ, D. (2007). Fitobiyotikler. *Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 26(1-2), 33-39.
- Yıldıztekin, M., Ulusoy, H., & Tuna, A. L. (2019). Türkiye’de tıbbi ve aromatik bitkilerin yetiştiriciliği ve sürdürülebilir gelişimi. In 4th International Symposium on Innovative Approaches in Engineering and Natural Sciences 4 (6), 481-484. <https://doi.org/10.36287/setsoci.4.6.134>
- Yurdakul, A., & Atav, R. (2007). Lipozomların yapısı ve sınıflandırılması. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 4243, 247.
- Zhang, T., Luo, Y., Wang, M., Chen, F., Liu, J., Meng, K., & Zhao, H. (2020). Double-layered microcapsules significantly improve the long-term effectiveness of essential oil. *Polymers*, 12(8), 1651. <https://doi.org/10.3390/polym12081651>
- Zhang, X. X., Fan, Y. F., Tao, X. M., & Yick, K. L. (2004). Fabrication and properties of microcapsules and nanocapsules containing N-octadecane. *Materials Chemistry and Physics*, 88(2-3), 300-307. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.06.043>