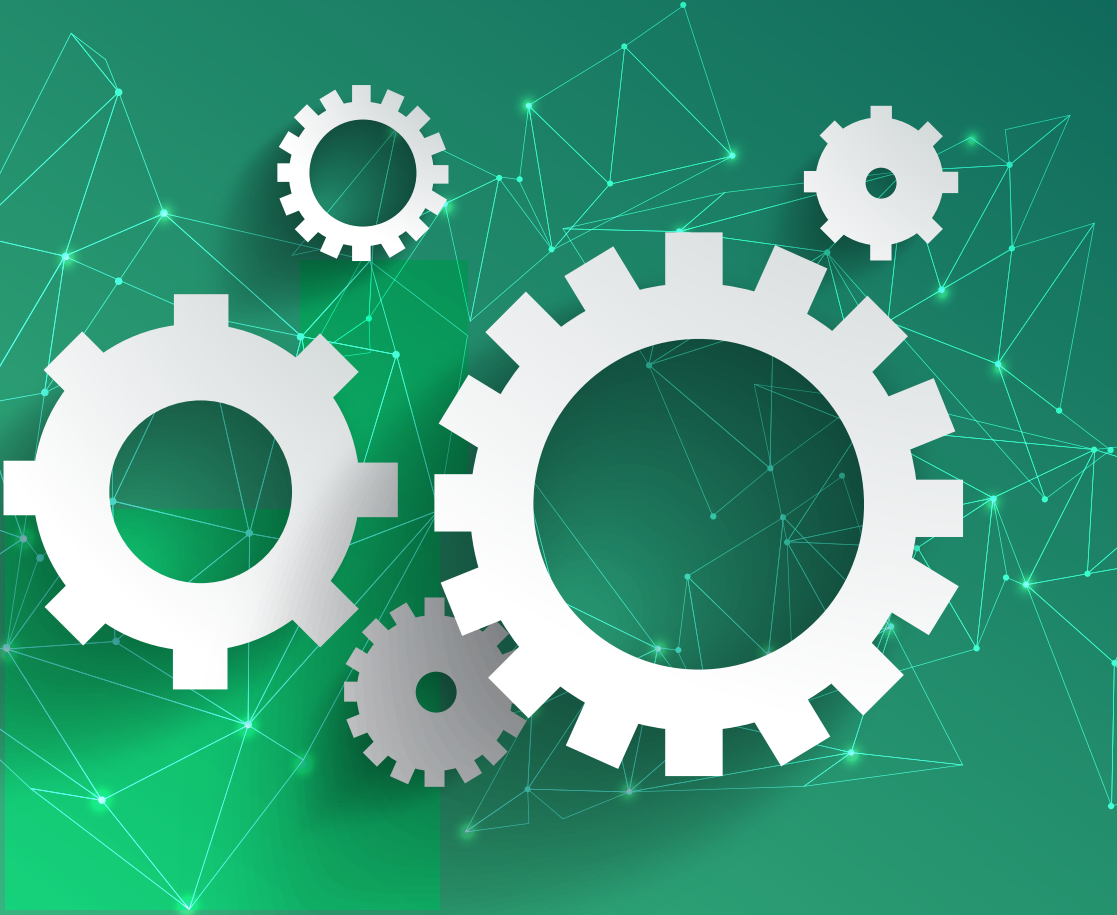


FEN VE MÜHENDİSLİKTE GÜNCEL ARAŞTIRMALAR VE UYGULAMALARI



EDİTÖRLER

PROF. DR. MEHMET ŞİMŞİR
PROF. DR. SALİH CEM İNAN
DOÇ. DR. SAYİTER YILDIZ
DOÇ. DR. EBRU YABAŞ

ISBN: 978-625-367-596-7
İKSAD YAYINEVİ

Bu kitap Sivas Cumhuriyet Üniversitesi 50. kuruluş yıl dönümüne ithaf edilmiştir.



FEN VE MÜHENDİSLİKTE GÜNCEL ARAŞTIRMALAR VE UYGULAMALARI

EDİTÖR

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR

Prof. Dr. Salih Cem İNAN

Doç. Dr. Sayiter YILDIZ

Doç. Dr. Ebru YABAŞ

YAZARLAR

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR

Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

Doç. Dr. Sayiter YILDIZ

Doç. Dr. Tuğba TABANLIGİL CALAM

Dr. Gamze TOPAL CANBAZ

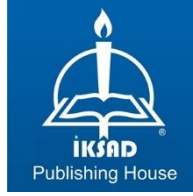
Öğr. Gör. Dr. Gülşen TAŞKIN

Öğr. Gör. Erhan SELÇUK

Öğr. Gör. Dr. Halil İbrahim ÇETİNTAŞ

Cansel KOÇ

Özge BEKTAŞ



Copyright © 2023 by iksad publishing house
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, distributed or transmitted in any form or by any means, including photocopying, recording or other electronic or mechanical methods, without the prior written permission of the publisher, except in the case of brief quotations embodied in critical reviews and certain other noncommercial uses permitted by copyright law. Institution of Economic Development and Social Researches Publications®

(The Licence Number of Publicator: 2014/31220)

TURKEY TR: +90 342 606 06 75

USA: +1 631 685 0 853

E mail: iksadyayinevi@gmail.com

www.iksadyayinevi.com

It is responsibility of the author to abide by the publishing ethics rules.
Iksad Publications – 2023©

ISBN: 978-625-367-596-7

Cover Design: Atabek Movlyanov

December / 2023

Ankara / Türkiye

Size = 16x24 cm

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ

Editörlerden.....1

BÖLÜM 1

MENTHA PULEGIUM KULLANILARAK YEŞİL SENTEZ İLE BAKIR OKSİT NANOPARTİKÜL SENTEZİ VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

Dr. Gamze TOPAL CANBAZ

Doç. Dr. Sayiter YILDIZ3

BÖLÜM 2

ORGANİK ATIKLARDAN ENERJİ ve YAN ÜRÜNLERİN (BİOGÜBRE, BİOCHAR) ELDESİ

Cansel KOÇ

Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ13

BÖLÜM 3

KARBON KUANTUM NOKTALARI VE İLAÇ TAŞIYICI SİSTEMLER OLARAK UYGULAMALARI

Öğr. Gör. Dr. Halil İbrahim ÇETİNTAŞ.....45

BÖLÜM 4

ULTRASONİK NANOKRİSTAL YÜZEY MODİFİKASYONU (UNYM) YÖNTEMİ VE GÜNCEL GELİŞMELER

Öğr. Gör. Erhan SELÇUK

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR.....61

ÖN SÖZ

Fen bilimleri doğayı ve doğa kanunlarını anlamaya, araştırmaya çalışırken mühendislik bilimleri bu kanunları kullanarak teknoloji geliştirmek ve ürün ortaya çıkarmaya çalışmaktadır. Bu çalışmaların hepsinin temelinde insanın ve oluşturduğu medeniyeti daha refaha ulaştırma düşüncesi yer almaktadır. Bu kitabın amacı da çevre, sağlık ve malzeme gibi konularda örnekler vererek katkı sağlamaktır. Bu kitap ile sanayide, Ar-Ge merkezlerinde ve üniversite gibi kurumlarında yapılan güncel araştırmalar sunulmaktadır.

Birinci bölümde Yeşil Sentez yöntem ile bakır oksit nanopartikül üretimi yapılarak anti oksidan özelliği incelenmektedir. İkinci bölümde içme suyunda kurşun (II) tayini için elektrokimyasal sensör üretimi gerçekleştirilmiş ve içme suyunda uygulaması yapılmıştır. Üçüncü bölümde organik atıklardan biokömür ve biogübre eldesi çalışılmış olup biyokütleden kısa zaman içinde, verimli ve düşük maliyetli enerji üretiminin ülkemiz için önemli olduğu ortaya konulmuştur. Dördüncü bölümde karbon kuantum noktalarının ilaç taşıyıcı sistemler için uygun olduğu ortaya konulmuştur. Beşinci bölümde ise yüzeyde nano taneli yapıların olması yüzey özelliklerini geliştirdiği ortaya konulmuş ve ultrasonik nanokristal yüzey modifikasyon işlemindeki güncel geliştirmeler anlatılmıştır.

Bilim ve teknoloji her alanda çok hızlı ilerlemekte, bu anlamda bu kitap araştırmacılara ve uygulayıcılar için faydalı bir kaynak olacağı düşünülmektedir.

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR

Prof. Dr. Salih Cem İNAN

Doç. Dr. Sayiter YILDIZ

Doç. Dr. Ebru YABAŞ

Aralık 2023

BÖLÜM 1

MENTHA PULEGIUM KULLANILARAK YEŞİL SENTEZ İLE BAKIR OKSİT NANOPARTİKÜL SENTEZİ VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

Dr. Gamze TOPAL CANBAZ¹

Doç. Dr. Sayiter YILDIZ²

¹ Dr., Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye..ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7615-7627>
gamzetopal@hotmail.com

² Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye.ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3382-2487>
sayiteryildiz@gmail.com

GİRİŞ

Metal oksit nanomalzemeler ileri araştırma alanının büyük bir kısmını kapsayan bir malzeme bilimi dalıdır. Son yıllarda metal oksit nanomalzemeler elektronik, sensör, kataliz ve biyomedikal alanlarda geniş uygulama alanına sahip olmaları nedeni ile oldukça ilgi çekmektedir. Metal oksit nanomalzemeler yığın malzemeler ile kıyaslandığında metal oksit nanomalzemelerin daha iyi optik, elektronik, manyetik ve mekanik özellikler gösterdikleri belirlenmiştir (Hafshejani, Afrasiabi, Khazaei, & Langari, 2013).

Metal oksit nanopartiküller fiziksel (mekanik öğütme, lazer ablasyon vb.) ve kimyasal (kimyasal indirgeme, sonokimyasal, elektrokimyasal vb.) yöntemler ile sentezlenebilirler. Kimyasal yöntemlerde insan ve çevre sağlığı açısından zararlı sonuçları olan toksik kimyasallar, stabilizasyon ajanları kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemlerde ise pahalı ekipman, yüksek sıcaklık ve basınç şartları gerekmektedir. Bu dezavantajlardan dolayı nanopartiküllerin sentezi için çevre dostu ve uygun maliyetli yöntem olan ‘yeşil sentez’ yöntemi ortaya çıkmıştır. Bu yöntem düşük enerji gerektiren ve tek basamakta uygulanan bir yöntemdir. Yeşil sentez yönteminde bitki ve meyve özleri, bakteriler, mayalar ve alglerde bulunan biyomoleküller kullanılarak metal iyonlarının metal nanopartiküllere indirgenmesi sağlanır. Bu indirgeyici ajanlar arasında bitki özü kullanımı uygulama kolaylığı ve kontaminasyonun daha düşük olması nedeni ile bakteri ve mantar kullanımına tercih edilmektedir. Bitkiler içerisinde bulunan ketonlar, aldehitler, karboksilik asitler, terpenoidler ve fenoller bu indirgenmeden sorumlu olan bileşenlerdir.

Çeşitli bitki özlerinden sentezlenen metal nanopartiküllerin bulunduğu çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Pillai, Sreelekshmi, & Meera, 2020; Santhoshkumar et al., 2014; Sepasgozar, Mohseni, Feizyadeh, & Morsali, 2021; Thandapani et al., 2023) fakat son zamanlarda birçok araştırmacı bakır oksit nanopartiküllerinin altın, gümüş, platin gibi soy metallerle karşılaştırıldığında daha ucuz bir malzeme olması nedeni ile tercih ettiklerini bildirmişlerdir (Drummer, Madzimbamuto, & Chowdhury, 2021; Sharma, Kanchi, & Bisetty, 2019; Yaqoob et al., 2020). Ayrıca bakır oksit nanopartiküllerinin biyolojik aktiviteleri değerlendirildiğinde diğer metal nanopartiküllere göre daha üstün olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada *Mentha pulegium* bitkisinden elde edilen ekstrakt kullanılarak CuO NPs sentezlenmiş ve antioksidan aktivitesi incelenmiştir.

MATERYAL ve METOD

Bitki Ekstraktının Elde Edilmesi

Mentha pulegium bitkisi toz ve kirliliklerin giderilmesi için distile su ile yıkanmış ve nemi tamamen uzaklaşana kadar kurutulmuştur. Kuruyan bitkiden 10 gr alınarak 200 ml su içerisinde 20 dakika boyunca ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonrasında Whatman No. 1 filtre kağıdı ile ekstrakt ve bitki ayrılmış ve elde edilen ekstrakt nanopartikül sentezinde kullanılmak üzere buzdolabında +4°C’ de muhafaza edilmiştir.

CuO NPs Sentezi

Yeşil sentez yöntemi ile CuO NPs sentezinde indirgeyici ajan olarak *Mentha pulegium* ekstraktı ve metal çözeltisi hazırlamak için $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. 100 ml 0.2M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi üzerine 20 ml ekstrakt damla damla eklenerek manyetik karıştırıcı üzerinde 2 saat karıştırılmıştır. Karışımın pH’ı 10’ a ayarlanmıştır. 2 saat karışma sonrasında oluşan nanopartiküller 15.000 rpm’ de 10 dakika santrifüjlenerek çözelti ortamından ayrılması sağlanmıştır. Ayrılan nanopartiküller 50 °C’ de etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Mentha pulegium ekstraktı kullanılarak sentezlenen CuO NPs karakterizasyonu UV-Vis, FTIR ve XRD ile gerçekleştirilmiştir.

Nanopartikülün ilk basamak analizi olan UV-Vis spektroskopi analizi yapılmıştır. Nanopartikülde bulunan olası bağ yapısı için 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında FTIR analizi yapılmıştır. Sentezlenen nanopartikülün kristal yapısı ise XRD analizi ile tanımlanmıştır.

Bakır Oksit Nanopartiküllerin Antioksidan Kapasiteleri

CuO NPs antioksidan kapasiteleri DPPH yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntem DPPH (2,2-difenil-1-pikril hidrazil) radikalini antioksidanların süpürücü etkisinin ölçülmesine dayanan bir yöntemdir (Sánchez-Moreno, 2002). Farklı derişimlerde hazırlanan 0.1 mL örnek ve 4.9 mL DPPH çözeltisi karıştırılarak 30 dakika karanlıkta ve oda sıcaklığında inkübe edilir. Süre sonunda spektrofotometre ile nanopartikülün absorbansı 517 nm’ de ölçülerek % inhibisyon değerleri belirlenmiştir. % inhibisyon değeri aşağıdaki eşitliğe göre belirlenmiştir.

$$\text{DPPH İnhibisyonu (\%)} = [(A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}}) / A_{\text{kontrol}}] \times 100$$

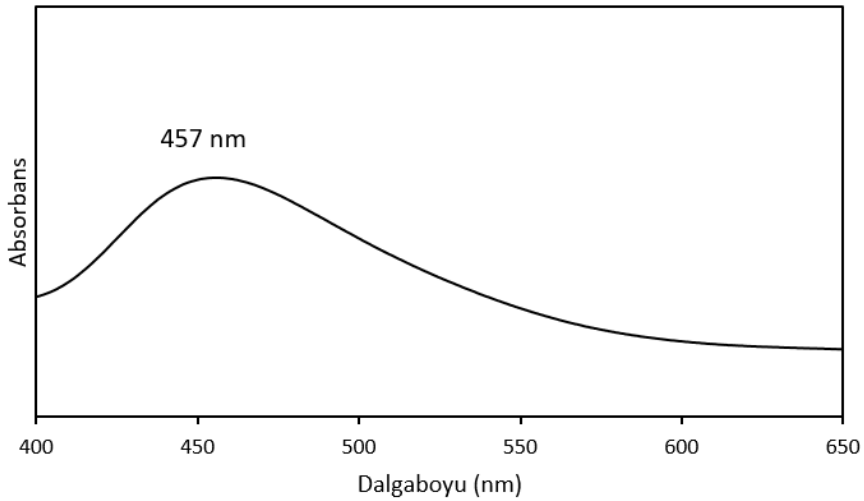
$A_{\text{örnek}}$: örnek absorbansı

A_{kontrol} : kontrol absorbansı

BULGULAR ve TARTIŞMA

UV-Vis Spektroskopi Sonucu

UV-Vis analizi kolay uygulanabilir bir yöntem olması nedeni ile nanopartikül karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan ilk basamak analizdir. Yeşil sentez yöntemi ile sentezlenmiş CuO NPs' lerin UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi 400-650 nm aralığında absorbans taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir. *Mentha pulegium* bitkisinden elde edilen ekstrakt ile sentezlenmiş CuO NPs spektroskopi sonucu Şekil 1' de verilmiştir. Spektrumda 457 nm' de gözlenen pik CuO NPs' yi tanımlamaktadır. UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinden elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Gaurav Sharma, 2015; Nabila & Kannabiran, 2018).

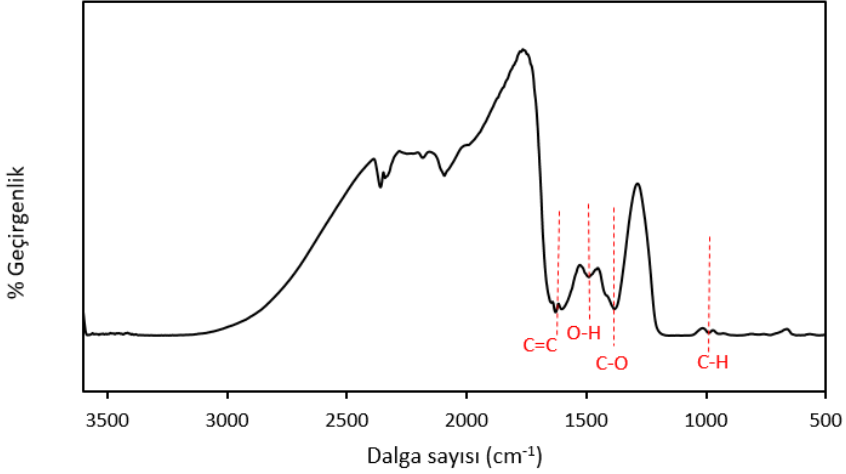


Şekil 1. CuO NPs UV-Vis spektrogramu

FTIR Sonucu

Mentha pulegium ekstraktı ile sentezlenen CuO NPs' nin yapısında bulunan olası fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile belirlenmiştir (Şekil 2).

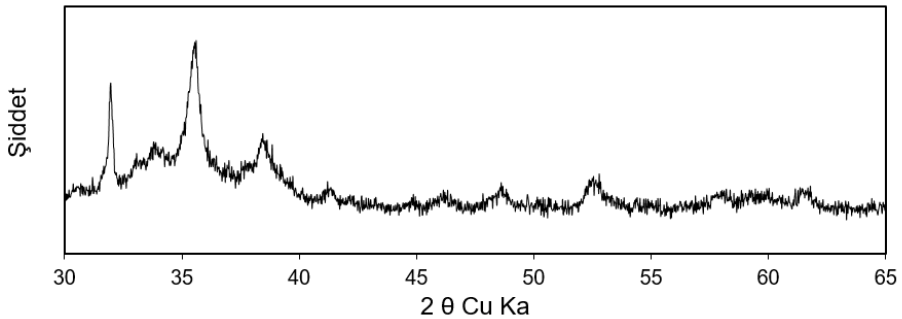
985 cm^{-1} ' de gözlenen pik C-H bağı, 1374 cm^{-1} ' de gözlenen pik C-O bağı ve 1480 cm^{-1} ' de gözlenen pik ise O-H bağına karşılık gelmektedir. 1627 cm^{-1} ' de gözlenen pik C=C gerilmesini göstermektedir (Alhalili, 2022; Sundar, Venkatachalam, & Kwon, 2018).



Şekil 2. CuO NPs FTIR spektrumu

XRD Sonucu

Mentha pulegium ekstraktı kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen CuO NP'lerin XRD analiz sonucu Şekil 3' te verilmiştir. 2 θ değerinde oluşan pikler sırası ile 31.96°, 34.10°, 35.54°, 38.86°, 48.7°, 52.84° ve 61.62° olarak belirlenmiştir. Elde edilen XRD modelinde net tanımlanmış CuO yansımaları, CuO NPs oluşumunu doğrulamaktadır (Ganesan et al., 2020; Varughese, Kaur, & Singh, 2020).



Şekil 3. CuO NPs XRD deseni

Antioksidan Aktivite

Koyu mor renkli DPPH radikal çözeltisi antioksidan yapıda bir bileşen ile karşılaştığında, ortamda bulunan antioksidan tarafından indirgenir. İndirgenme işleminde antioksidan bileşenden hidrojen atomu alarak kararlı ve radikal olmayan sarı renkli DPPH şekline dönüşür. İndirgenme işlemi ile absorbansında düşme gözlenir (Brand-Williams, Cuvelier, & Berset, 1995; Chen, Bertin, & Frolidi, 2013).

Yarpuz ekstraktından yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen CuO nanopartiküllerin antiradikal kapasiteleri hesaplanmış ve aşağıdaki tabloda verilmiştir. 50-500 µg/mL derişim aralığında partiküllerin antioksidan kapasiteleri incelenmiştir (Tablo 1). Düşük partikül derişimlerinde düşük inhibisyon değerleri elde edilmiştir. En yüksek antioksidan kapasite 500 µg/mL CuO NPs derişiminde elde edilmiştir.

Tablo 1. CuO nanopartiküllerin antioksidan kapasiteleri

| CuO NPs Derişimi (µg/mL) | % İnhibisyon |
|--------------------------|--------------|
| 500 | 68.50 |
| 250 | 35 |
| 100 | 31.62 |
| 75 | 31.87 |
| 50 | 26.37 |

SONUÇ

Yapılan çalışmada CuO NPs sentezi için basit, güvenli ve ekonomik bir yol olan yeşil sentez yöntemi seçilmiştir. CuO NPs' nin yeşil sentezinde *Mentha pulegium* yapraklarından elde edilen ekstrakt indirgeyici olarak kullanılmış ve sentezlenen CuO NPs UV-Vis spektrofotometre, FTIR ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan absorbans taramasında CuO NPs karakteristik piki 457 nm' de gözlenmiştir. FTIR ve XRD analizi ile CuO NPs yapısında bulunan bağlar ve pikler tanımlanarak CuO NPs oluşumu doğrulanmıştır.

Yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen CuO NPs antioksidan kapasitesi 50-500 µg/mL aralığında incelenmiştir. 50 µg/mL ve 500 µg/mL derişim değerlerinde % inhibisyon sırası ile % 26.37 ve % 68.50 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar sentezlenen CuO NPs' nin antioksidan kapasiteye sahip olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Alhalili, Z. (2022). Green synthesis of copper oxide nanoparticles CuO NPs from Eucalyptus Globoulus leaf extract: Adsorption and design of experiments. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(5). doi:10.1016/j.arabjc.2022.103739
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*. doi:10.1016/S0023-6438(95)80008-5
- Chen, Z., Bertin, R., & Froidi, G. (2013). EC50 estimation of antioxidant activity in DPPH* assay using several statistical programs. *Food Chemistry*, 138(1), 414–420. doi:10.1016/j.foodchem.2012.11.001
- Drummer, S., Madzimbamuto, T., & Chowdhury, M. (2021). Green synthesis of transition-metal nanoparticles and their oxides: A review. *Materials*. doi:10.3390/ma14112700
- Ganesan, K., Jothi, V. K., Natarajan, A., Rajaram, A., Ravichandran, S., & Ramalingam, S. (2020). Green synthesis of Copper oxide nanoparticles decorated with graphene oxide for anticancer activity and catalytic applications. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(8), 6802–6814. doi:10.1016/j.arabjc.2020.06.033
- Gaurav Sharma, R. (2015). Pterocarpus marsupium Derived Phyto-Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles and their Antimicrobial Activities. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, 7(3). doi:10.4172/1948-5948.1000195
- Hafshejani, M. K., Afrasiabi, M., Khazaei, M., & Langari, A. (2013). Investigation of the structural properties of nitrile rubber matrix nanocomposite polymeric materials reinforced with nanoparticles used in medical applications. *Life Science Journal*, 10(4), 3597–3600.
- Nabila, M. I., & Kannabiran, K. (2018). Biosynthesis, characterization and antibacterial activity of copper oxide nanoparticles (CuO NPs) from actinomycetes. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 15, 56–62. doi:10.1016/j.bcab.2018.05.011
- Pillai, R. R., Sreelekshmi, P. B., & Meera, A. P. (2020). Enhanced biological performance of green synthesized copper oxide nanoparticles using *Pimenta dioica* leaf extract. In *Materials Today: Proceedings* (Vol. 50, pp. 163–172). doi:10.1016/j.matpr.2021.11.547
- Sánchez-Moreno, C. (2002). Methods Used to Evaluate the Free Radical Scavenging Activity in Foods and Biological Systems. *Food Science and Technology International*. doi:10.1106/108201302026770

- Santhoshkumar, T., Rahuman, A. A., Jayaseelan, C., Rajakumar, G., Marimuthu, S., Kirthi, A. V., ... Kim, S. K. (2014). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using *Psidium guajava* extract and its antibacterial and antioxidant properties. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 7(12), 968–976. doi:10.1016/S1995-7645(14)60171-1
- Sepasgozar, S. M. E., Mohseni, S., Feizyadeh, B., & Morsali, A. (2021). Green synthesis of zinc oxide and copper oxide nanoparticles using *Achillea Nobilis* extract and evaluating their antioxidant and antibacterial properties. *Bulletin of Materials Science*, 44(2). doi:10.1007/s12034-021-02419-0
- Sharma, D., Kanchi, S., & Bisetty, K. (2019). Biogenic synthesis of nanoparticles: A review. *Arabian Journal of Chemistry*. doi:10.1016/j.arabjc.2015.11.002
- Sundar, S., Venkatachalam, G., & Kwon, S. J. (2018). Biosynthesis of copper oxide (CuO) nanowires and their use for the electrochemical sensing of dopamine. *Nanomaterials*, 8(10). doi:10.3390/nano8100823
- Thandapani, G., Arthi, K., Pazhanisamy, P., J. John, J., Vinothini, C., Rekha, V., ... Sekar, V. (2023). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Spinacia oleracea* leaf extract and evaluation of biological applications: Antioxidant, antibacterial, larvicidal and biosafety assay. *Materials Today Communications*, 34. doi:10.1016/j.mtcomm.2022.105248
- Varughese, A., Kaur, R., & Singh, P. (2020). *Green Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles Using Psidium guajava Leaf Extract*. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 961). doi:10.1088/1757-899X/961/1/012011
- Yaqoob, A. A., Ahmad, H., Parveen, T., Ahmad, A., Oves, M., Ismail, I. M. I., ... Mohamad Ibrahim, M. N. (2020). Recent Advances in Metal Decorated Nanomaterials and Their Various Biological Applications: A Review. *Frontiers in Chemistry*. doi:10.3389/fchem.2020.00341

BÖLÜM 2
ORGANİK ATIKLARDAN ENERJİ ve YAN ÜRÜNLERİN
(BİOGÜBRE, BİOCHAR) ELDESİ

Cansel KOÇ¹

Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ²

¹ Çevre Mühendisi, Kara kuvvetleri komutanlığı, Sivas, Türkiye
canselyldz@gmail.com

² Prof Dr, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre, Sivas, Türkiye
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3636-0388> sarioglu@cumhuriyet.edu.tr

GİRİŞ

Günümüzün en önemli problemlerinden biri, atıkların kaynağında ayrılması ve buna bağlı olarak atık yönetimidir. Sıfır Atık kavramı ile Türkiye’de atık yönetimi ve atıkların ayrıştırılıp, organik atıkların yeniden değerlendirilmesi ve diğer plastik, kağıt karton gibi atıkların geri dönüşüme gönderilmesi ile ilgili oldukça iyi yol alınmasına rağmen, halen kaynağında atıkların özellikle yerleşim yerlerinde ayrıştırılması konusu ile ilgili zamana ihtiyaç vardır. Bu bağlamda bu çalışmada özellikle genel atıklar içerisinde oldukça fazla yer tutan organik atıkların oksijensiz ortamda parçalanması ile oluşan biyogaz (enerji olarak) ve yan ürün olan biyogübre eldesi ve değerlendirilmesi, oksijensiz parçalanmanın mekanizması, organik atıklardan kompost eldesi ve gübre yardımcı madde olarak kullanımı ve özellikleri, biyokömür (biochar) elde etme mekanizması ve uygulama alanları biyodizel ve biyoetanol eldesi gibi konulara değinilerek tartışılmıştır.

1. Organik Atıklar ve Çevre

1.1 Organik Atıklar

Atık, mevzuatımızda ilk olarak 1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanunu’nda “Herhangi bir faaliyet sonucunda çevreye atılan veya bırakılan zararlı maddeler” olarak açıklanmıştır (Çevre Kanunu, 1983).

Evler, okullar ve iş yerlerinden alınan çöplerin büyük bir çoğunluğunu organik atıklar oluşmakta olup bu atıklar doğada var olan mikroorganizmalar ile parçalanarak temel bileşenlerine ayrılır. Yani bitki, hayvan kaynaklı atıklar "organik atık" olarak adlandırılıp bu atıklar biriktirilir ve kontrollü olarak bozulmaları sağlanması durumunda da çok amaçlı olarak kullanımı sağlanabilir. Doğal kaynakların yok olmaması için madde akış döngüsünün, doğru bir şekilde uygulanması gerekmektedir. Bu sebeple sanayi atıklarının yanı sıra tarımsal ve evsel atıklarında yeniden değerlendirilmesi için uygulamalar yapılmalıdır.

1.2. Çevre ve İnsan Sorunu Olarak Organik Atıklar

Doğal denge de atık madde yoktur. Organik atıklar, başka bir canlının besinini ve enerji kaynağını oluşturur. Canlılar arasındaki bu döngü ile devamlılık sağlanır. Bu döngünün önemini kavrayamayan insanlar, atıkları başka bir canlının besin kaynağı olarak düşünmedikleri için çevre kirliliği oluşturmaktadır. Yaşadığımız çevrede her zaman atık meydana gelmektedir.

Bu atıklar geri değerlendirilmediği sürece kişi ve toplum sağlığı olumsuz etkilenecektir. Özellikle yüksek oranda organik madde bulunan atıklar bilinçsizce ve gelişigüzel doğaya bırakıldığında oksijenli ve oksijensiz parçalanmaya uğramakta ve bunun sonucunda görüntü kirliliği, yoğun kötü koku ve yanı sıra her türlü hastalığın üremesine de ortam sağlamaya devam edecektir (Karaosmanoğlu, 2006).

2. Organik Atıklardan Biyogaz Elde Edilmesi

Temiz enerji kaynakları olarak adlandırılan hidrolik, güneş, rüzgar, jeotermal, hidrojen, biyodizel, biyogaz ve biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Sürekli devam eden doğal proseslerde var olan enerji akışından elde edilen enerji kaynağı yenilenebilir enerjidir. Çevreye zarar vermeden enerji üretimi imkanı sağlamaktadır. Enerji potansiyellerinin yanı sıra çevre ile uyumlu olmaları sebebiyle de dikkat çekmektedir. Çevresel sorunlara sebep olan atıkların zararsız hale getirilmesi ve enerji üretiminde kullanılabilmesini sağlayan biyogaz teknolojisi, yenilenebilir enerji üretiminde önemli bir rol oynamaya adaydır. Türkiye’de tarım ve hayvancılık potansiyelinin yüksek olması sebebiyle biyogaz teknolojisinin kullanımını cazip hale getirmektedir. Biyogaz üretimi ile organik atıkların değerlendirilmesi enerji maliyetinin düşmesi açısından önemli olduğu kadar, atıkların yeniden kullanımı açısından oldukça önemlidir. Organik atıklardan anaerobik koşullarda üretilen metan gazının yanı sıra kalan atık da bitki besin elementleri açısından zengin olup gübre olarak değerlendirilebilmektedir. Biyogaz üretimi için organik atıklar, bitkisel atıklar, hububat sap ve samanı, mısır, şeker pancarı yaprakları, fındık kapsülü, yabani otlar, bitkisel ürünlerin işlenmesi sürecinde meydana gelen atıklar, hayvansal atıklar, sığır, at, koyun, tavuk gibi hayvanların gübresi, kesimhane atıkları, hayvansal ürünlerin işlenmesi esnasında meydana gelen atıklar, evlerde oluşan bitkisel ve hayvansal kaynaklı katı atıklar orman atıkları, orman altı döküntüleri, su bitkileri, her türlü yosun ve alglerdir (Ghlami, 2015).

Anaerobik arıtma, mikroorganizmaların organik atıkları oksijenin olmadığı ortamda metan (CH_4), karbondioksit (CO_2), hücresel ve diğer organik maddelere çevirdiği biyolojik bir süreçtir. Biyogaz, anaerobik arıtma ile elde edilmektedir. Çıkan gazın büyük kısmını metan (CH_4) oluştururken karbondioksit (CO_2), hidrojen sülfür (H_2S), azot (N_2) gibi gazlar da meydana gelmektedir. Biyogaz üretimin en temel denklem Şekil 1’de, Biyogaz kompozisyonu Tablo 1’de yer almaktadır (Bulut, 2017).



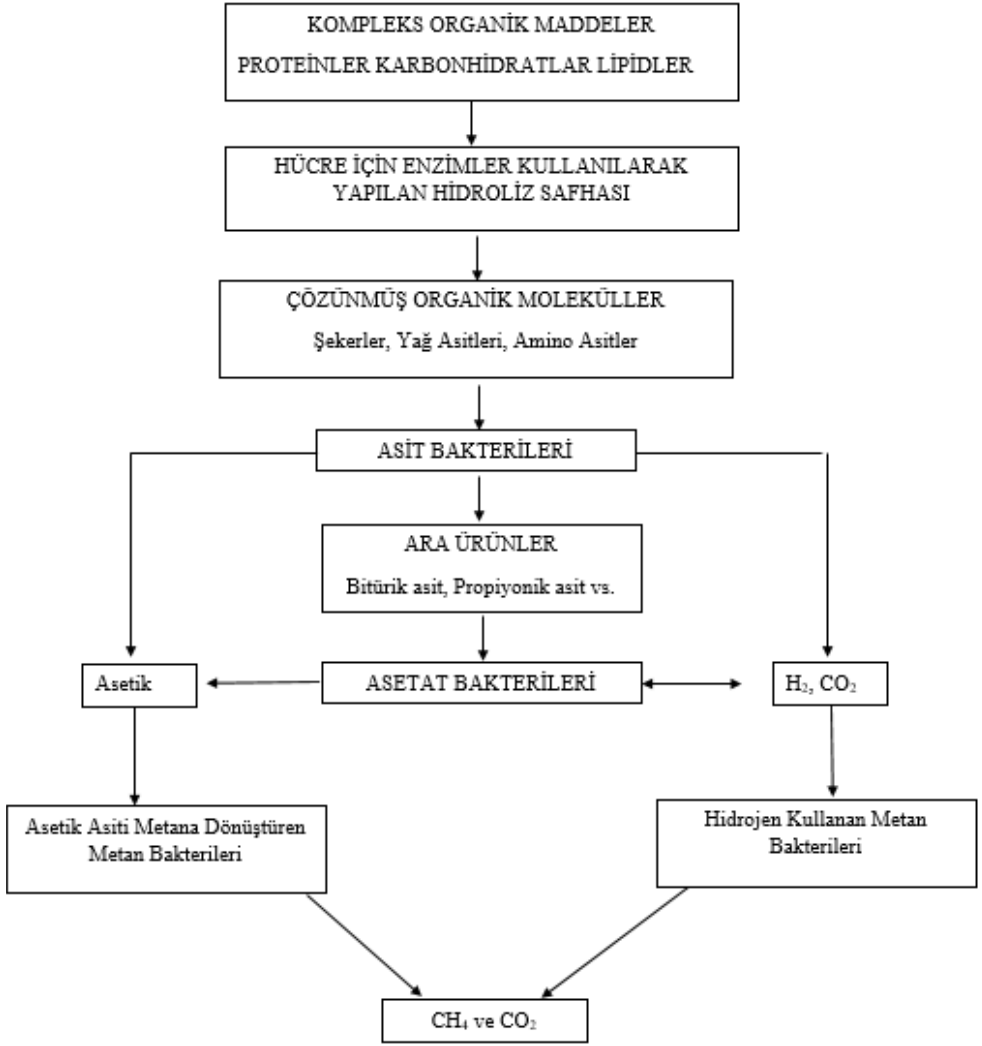
Şekil 1. Biyogaz temel denklemi

Tablo 1. Biyogaz kompozisyonu (Savaş, 2018).

| Elde Edilen Gaz | Miktar (%) |
|-----------------------------------|---------------|
| Metan(CH ₄) | 60 - 70 |
| Karbondioksit(CO ₂) | 30 - 40 |
| Su Buharı (H ₂ O) | 00 - 10 |
| Oksijen (O ₂) | 00 - 0,5 |
| Hidrojen(H ₂) | 00 - 01 |
| Amonyak (NH ₃) | 00 - 0,5 |
| Azot(N ₂) 0 - 2 | 00 - 02 |
| Hidrojen sülfür(H ₂ S) | 20 - 4000 ppm |
| Isıl Değer(kWh/Nm ³) | 6.5 |

2.1. Anaerobik Reaksiyon Mekanizması

Organik maddenin bakteriler, mantarlar ve diğer mikroorganizmalar ile ısı vererek ve köpürerek kimyasal olarak çürümesi olayıdır fermantasyon. Fermantasyon biyokimyada oksijen yokluğunda enerji üreten tepkimeler için kullanılırken gıda sanayisinde mikroorganizmaların oksijen varlığında yaptığı parçalama işlemlerini de içerir. Anaerobik fermantasyonda yer alan önemli işlem basamakları Şekil 2’de verilmiştir (Avan, 2014).



Şekil 2. Organik maddelerin anaerobik ayrışma aşamaları (Gökçay ve ark. 2002)

2.1.1. Hidroliz

Çözünemeyen organik moleküllerin organizmalar ile enzimatik olarak çözülebilen organik moleküllere dönüştüğü ilk aşamadır. Yani organik polimerlerin kendilerini oluşturan monomerlere parçalanmasıdır. Bu basamakta proteinler, aminoasitlere; yağlar, yağ asitlerine ve gliserine; nişasta, glikoz ve dekstroza; selüloz, glikoza hidrolize olur. Dönüşümler mikroorganizmaların aktiviteleri ile gerçekleşmektedir (Bulut, 2017). Yağların hidrolizi yavaş olduğu için anaerobik proseslerde biyolojik

parçalanma hızını belirleyen aşama hidrolizdir. Selüloz ve lignin gibi kompleks maddeler zor veya hiç hidrolize olmamaktadır. Bu tür maddelerin bozunma reaksiyon hızı çok düşüktür (Avan, 2014).

2.1.2. Asit oluşumu

Hidrolize uğrayan aminoasit, yağ asidi, glikoz, dekstroz, alkol, vb. polimerik bileşiklerden asit oluşturan mikroorganizmalar ile organik asit olan valerik, bütirik, propiyonik asitlere ve alkollere dönüştüğü aşamadır (Bulut, 2017).

Anaerobik arıtmada asit oluşumu ikinci adımdır. Uzun zincirli yağ asitleri ve aminoasitler, anaerobik oksitleyiciler ve fermantatif organizmalar tarafından substrat olarak kullanılırlar. Aminoasitler şekerler ve yağ asitlerinin asidojenik bakterilerle organik asitlere, alkollere ve mineral bileşiklere dönüştürülmesine asidojenik adı verilir. Hidrojenin kısmi basıncı düşük ise asetat, karbon dioksit ve hidrojen fermantatif bakteriler tarafından üretilen ana ürünlerdir. Hidrojenin kısmi basıncı yüksek olduğunda ise uçucu yağ asitleri ve alkoller gibi daha fazla ara ürün oluşur (Ghlami, 2015).

2.1.3. Asetik asit oluşumu

Bu aşamada hidrolitik ve fermantatif bakteriler karmaşık organik materyalleri hidroliz etmek için enzimler salgırlar. Hidrolize olan maddeler fermantatif bakteriler tarafından kullanılmaktadır. Asetat, hidrojen ve karbondioksit gibi fermantasyon işlemi ile açığa çıkan ürünleri metan ve CO₂ üreten mikroorganizmalar doğrudan kullanılabilir. (Kaya, ve Öztürk, 2012) Hidrolitik ve fermantatif bakteri, karmaşık alkoller ve uçucu özelliği yüksek yağ asitleri gibi daha az olan ürünleri, asetojenik bakteri tarafından daha ileri düzeyde oksitlenmektedir (Avan, 2014).

Asit oluşturan bakteriler anaerobiktir ve asidik koşullarda büyürler. Uçucu yağ asidi olan asetik asit gibi bakterilerinin büyümesi ve çoğalması için oksijene ve karbona gereksinim duyarlar. Bakteriler çözeltide bulunan bağlı oksijeni kullanarak büyüme ve çoğalmalarını sağlarlar. Asit oluşturan bakteriler, metan oluşturan bakteriler için anaerobik şartlar sağlarlar. Bu safhada meydana gelen formik asidin büyük bir kısmı dönüşerek ortama hidrojen ve karbondioksit gazı verir. H₂S de bu aşamada meydana gelmektedir. Organik madde konsantrasyonundaki artışlar asit üretiminin artmasına ve pH düşüşüne sebep olur. Bu durum metan bakterilerinin olumsuz etkilenmesine sebep olur (Ghlami, 2015).

2.1.4. Metan Oluşumu

Anaerobik sindirim sisteminin bu son aşamasında metanogenik bakteri grubu devreye girmektedir ve bir kısım bakteri CO_2 ve H_2 yi kullanarak CH_4 ve H_2O yu oluşturur. Diğer grup ise ikinci safhada oluşan asetik asidi kullanarak CH_4 ve H_2O meydana getirirler (Kardaş, 2009). Bu son adım metanojenesis evresidir. Metanojenik mikroorganizmalar anaerobik koşullar da faaliyet gösterirler. Ağır metaller veya reaktör içinde çevresel streslere karşı diğer bakterilere oranla daha hassastırlar. Metan üretiminin yaklaşık % 70'i asetatı kullanan (asetotrofik) metanojenlerden % 30'luk kısmı da hidrojen ve karbondioksit kullanan (hidrojenotrofik) metanojenlerden kaynaklanır. Metan üretiminde asetat oluşumu kilit rol oynar. Asetatın metana dönüştürülmesinde fermentasyon hızını kısıtlayıcı role sahiptir. Metan aşamasının kısıtlayıcı olmasının sebebi metan bakterilerinin gelişme hızlarının düşük olmasıdır (Ghlami, 2015).

2. 2. Biyogaz ve Yan Ürünlerinin Kullanım Alanları

2.2.1. Biyogazın Isıtmada Kullanılması

Biyogaz içeriğinde bulunan metan gazından dolayı yanabilir özelliktedir. Biyogazın hava ile 1/7 oranında temasında tam yanma gerçekleşir. Isıtma maksadıyla gaz yakıtlar kullanılan fırın ve ocaklarda kullanılmasının yanı sıra termosifon ve şofbenlerde biyogaz kullanılabilir. Ayrıca biyogaz, sıvılaştırılmış petrol gazı kullanılan sobalarda da basınç ayarlaması yapılarak kullanılmasında bir engel yoktur. Biyogaz sobalarda tercih edildiğinde içerisindeki hidrojen sülfür gazının yanmadan yayılımını önlemek için bir baca sistemi kullanılmalıdır. Bu sebepten ötürü ısınma için kalorifer sistemleri daha çok tercih edilmektedir.

2.2.2. Biyogazın Enerji Amaçlı Kullanılması

Biyogaz doğrudan yanabilen bir yakıt olarak kullanılabilirken elektrik enerjisine çevrimide mümkündür. Bu nedenle aydınlatmada kullanılabilir. Biyogazın doğrudan aydınlatmada kullanımı sıvılaştırılmış petrol gazı ile çalışan lambalarda mümkündür. Bu uygulamalarda aydınlanma şiddetini arttırmak için amyant gömlek ve cam fanus kullanılmalıdır. Cam fanus ışığı sabitleştirdiği gibi çıkan ısıyı geri vererek alevin daha fazla olmasını sağlamaktadır (Avcioğlu ve ark. 2012).

2.2.3. Biyogazın Motorlarda Kullanımı

Biyogaz, benzinle çalışan motorlarda hiçbir işleme gerek olmadan kullanılabilir. İçeriğindeki metan gazı ayrıca saflaştırılarak da kullanılabilir. Dizel motorlarda kullanılabilmesi için ise belirli oranlarda (% 18-20) motorin ile karıştırılması gerekmektedir([://tr.wikipedia.org/wiki/Biyogaz](http://tr.wikipedia.org/wiki/Biyogaz)).

Petrol ile çalışabilen içten yanmalı motorlarda biyogaz kullanılabilir. Bazı ülkelerde taşıma araçlarında dizel motor yakıtlarına alternatif çevre dostu yakıt olarak değerlendirilmektedir. Gürültü seviyesi biyogaz kullanan motorlarda dizel yakıt kullanan motorların seviyesinden düşüktür aynı zamanda egzoz gazı emisyonları ve NOx emisyonu dizel motorların egzoz gazı emisyonundan düşüktür.

İçten yanmalı motorlarda biyogaz kullanılması durumunda elektrik elde edilebilir. Motorların biyogaz sisteminde tercih edilememesinin sebebi gaz depolama ünitelerinin küçük olmasıdır. Biyogazın motorlarda kullanımının artırılması gerekmektedir. Bunun nedenleri;

- Alt ısı seviyesinin fazla olması sebebiyle daha uzun mesafe gidilebilmesi,
- H₂S, amonyak ve su miktarının fazlalığının oluşturabileceği korozyonun engellenmesi,
- Mekanik problem çıkarabilecek partikül maddelerin olmaması,
- Gazda mevcut olan sudan kaynaklı meydana gelebilecek buzlanmanın yaratabileceği tıkanıklıkların engellenmesi,
- Gaz kalitesinin belirlenmesidir.

Uygulamalarda çoğunlukla metan seviyesinin %95'in üzerinde olduğu arıtım sistemleri kullanılmaktadır (Deviren, ve ark. 2017).

2.2.4. Yan Ürün Değerlendirme İmkânları

Biyogaz üretimi sonucunda sıvı halde fermente organik gübre (biyogübre) oluşmaktadır. Biyogaz üretim tesisi çıkışında oluşan bu gübre tarlaya sıvı halde enjekte edilebileceği gibi granül formuna dönüştürülebilir veya doğal kurumaya da tabi tutulabilir. Bu şekilde elde edilen gübrenin en önemli avantajı anaerobik fermantasyon sonrası patojen mikroorganizmaların büyük bir bölümün yok edilmiş olmasıdır. Bu sebeplerden ötürü elde edilen organik gübre yaklaşık %18-20 daha verimli haldedir. Biyogaz üretiminde

temel gaye çevreye zarar vermeden enerji üretmektir. Dünyada artan nüfus ve gelişen teknoloji sebebiyle enerji ihtiyacı her zaman artış göstermektedir. Bütün bu sebeplerle çevresel problemler ve kaynakların tüketim şekli daha fazla önem kazanmaktadır. Doğal kaynakların tükeneceği ve yenilebilir enerji kaynaklarının alternatif olarak değerlendirilmesi daha fazla önem kazanmaktadır. Organik atıklardan elde edilebilecek biyogaz, çevresel problemlerin; bu atıkların kontrollü olarak depolanmasının sağlanması, arıtmanın bulunması, bu atıkların sebep olduğu koku problemlerinin giderilmesi ve tarımda organik gübre kullanımını kolaylaştırması ayrıca enerji üretimi konusunda önemli bir etki sağlayacaktır (Afacan ve ark., 2009). Tablo 2’de fermente sıvı gübre ile ham sıvı gübrenin karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 2. Fermente Sıvı Gübre ile Ham Sıvı Gübrenin Karşılaştırılması (Köttner, 2011)

| Fermante Sıvı Gübre | Ham Sıvı Gübre |
|--|--|
| AVANTAJLARI | DEZAVANTAJLARI |
| Organik maddelerin ayrıştırılması (katı madde içeriğinin arttırılması) | Arıtım ve üretim süresince istenmeyen koku etkisi |
| Koku azaltma | Patojenik bakterilerin yayılması |
| Temizleme | Botanik oluşumun zarar görmesi ve mevcut çayırlandaki tipik “Sıvı Gübre Florasının” oluşması |
| Yabani ot tohumlarının ortadan kaldırılması | Toprak özelliklerinin kötüleşmesi |
| Gübre değerinin gelişimi | Yer altı ve yerüstü sularının kirlenmesi |

Fermente gübrenin kullanımı ile kimyasal gübre kullanımı azalacağı için toprak ve su kirliliğinin azalması ve kimyasal gübre kullanımından kaynaklanan maliyetlerinde azalabilecektir. Biyogaz tesisinde oluşan fermente gübre kullanımı ile sağlanabilecek çevresel faydalar aşağıdaki tabloda özetlenmiştir(www.istac.com.tr).

3. Organik Atıkların Kompostlaştırılması

Tarım, sanayi ve çevreyi düşünüldüğünde söz konusu bu üç bileşenin de yaşam kalitesini arttırması ve desteklemesi için kaynakları yok etmeden, geri dönüşüme uygun olarak kullanılması gerekmektedir. Sanayinin gelişmesi ve tarımın ilerlemesinin yanı sıra doğal kaynakların tüketmemesi için, doğanın temel kuralı olan madde akış döngüsünün, doğru uygulanması gerekir. Bu sebeple sanayi atıklarının, evsel ve tarımsal atıkların yeniden değerlendirilmesi için kullanılacak yöntemlerden birisi organik atıklardan

kompost üretilmesidir. Çünkü doğal dengede atık madde olmaz, her atık bir başka canlının gıdasını oluşturur böylece sistem devamlılığı sağlanır. İnsanlar doğadan sadece almakta, aldıkları maddelerin atıklarını da genellikle çöp olarak birikmektedir. Türkiye'de topraklarının genelinde organik madde miktarı düşüktür. Standart bir toprakta organik madde oranı % 4 civarında olması beklenirken, bu oran Türkiye topraklarının büyük kısmında % 1'in altında veya % 1 civarında değişmektedir (Eyüpoğlu, 1999).

Kompost gübre kimyasal gübreler gibi bitkileri büyütmek için kullanılan bileşikler içermez, kompost topraktaki humus miktarını artırarak bitkinin bulunduğu alanı ıslah eder. Humus dengesini sağlayarak ağır toprağın havalanmasını kolaylaştırır, kum miktarı fazla olan toprağın su tutma kapasitesini artırır ve toprakta mikroorganizma faaliyetine sebep olarak kimyasal gübrelerin toprakta tutunması ve bitkiler tarafından daha sağlıklı bir şekilde emilimini sağlayan yani bitkiler için gerekli elementleri karşılayan yararları mevcuttur (Raviv, 1998).

Kompost;

- Erozyonunu azaltır ve toprak yüzeyinden suyun geçişini kolaylaştırır.
- Toprağın rengini koyulaştırarak kolay ısınmasını sağlar.
- Besin elementlerini depolayarak yıkanmasına engel olur ve pH'ını dengeler.
- Solucanlar, böcekler ve mikroorganizmalar için besin kaynağı olur. Toprak flora ve faunası korunmuş olur.
- Toprak ıslahını sağlar. Kumlu toprakların suyu ve besini depolamalarını, killi ve ağır toprakların daha gözenekli olmasını sağlar.
- Toprağın üzerine malç şeklinde serildiğinde, zararlı otları azaltır, hastalık yapıcı patojenler azaltır.
- Saksı bitkisi için yetiştirme ortamı olan torf yerine kullanılabilir.
- Toprağın su tutma kapasitesini artırır
- Peyzaj düzenlemelerinde kullanılır
- Tarım ürünleri olan fındık, çay, zeytin, narenciye gibi tüm sebze ve süs bitkilerinin ayrıca her türlü tarla ve sera bitkisinin ihtiyaçlarına cevap verecek besin elementlerinin ayrışması devam ettiği sürece yavaş ve sürekli olarak gübre vazifesi görür (Raviv, 1998).

3.1. Vermikompost

Çürümüş organik materyalleri tüketen solucanların mikroorganizmalarla yoğun olarak etkileştiği mezofilik bir süreç

vermikomposttur. Ayrıştırıcı topluluk içerisindeki bu canlılar süreci kuvvetli etkileyerek organik madde stabilizasyonunu hızlandırır, fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük ölçüde etkilerler. Mikroorganizmalar organik maddenin biyokimyasal parçalanmasına neden olan enzimleri üretirler, fakat solucanların taze organik maddeyi tüketerek beslenmesi ve sindirmesinin yanı sıra organik maddenin mekanik olarak parçaladığı için sürecin önemli faktörleri arasında yer alır. Böylece mikrobiyal topluluk için yüzey alanı genişler mikrobiyal biyomas ve faaliyet etkilemiş olur. Solucanlar atıkları sindirmesi ve parçalanmasıyla da değiştirirler ve vermikompostun diğer bileşenleri ile de etkileşirler. Solucanlar mekanik karıştırıcı görevi yaparlar ve organik maddenin fiziksel, kimyasal özelliklerini değiştirirler, C/N oranını zamanla azaltırlar, mikroorganizmalarla temas halinde olan yüzey alanını arttırarak mikrobiyal aktivite ve ayrışma için ortamı hazır hale getirmiş olurlar.

Vermikompostlama, mikroflora içeren ve termofilik olmayan kompostlama süreci olup, bu işlem solucanların mevcudiyetiyle gerçekleşmektedir. Vermikompostun son ürünü ince bir turbaya benzer. Porozitesi ve su tutma kapasitesi yüksek, C/N oranı düşük, bitkiler tarafından kolay alınabilir besin elementlerini içerir. Vermikompost yani solucan dışkısı, içerisindeki yararlı mikrobiyal toplulukların fazla olmasından dolayı, bitki büyüme düzenleyicileri olarak toprak sağlığı açısından önemli bir rol oynamaktadır. Bitkisel, hayvansal atıklar ve endüstriyel atıklar solucanlar ile kompostlanabilmektedir. Vermikompost ürünü elde etmek için kullanılan organik çöp çeşidi çok fazladır. Bu organik atıklar kanalizasyon içeriği, kirli su atıklarındaki katı çöpler, bira, mantar ve kağıt endüstrisi gibi endüstriyel işletme atıkları, süpermarket ve restoran atıkları, işlenmiş patates atıkları, kümes hayvanları, büyükbaş, küçükbaş hayvan yetiştiriciliğinde ortaya çıkan atıklar, bahçecilikte atıkları sayılabilir (Toprak, 2021).

3.2. Organomineral gübre

Bitkiler için besin maddesi sağlama ve toprak özelliklerinin iyileştirilmesi açısından kimyasal gübrelere alternatifin organomineral gübreler olduğu düşünülmektedir. Gübre değeri, toprak iyileştirici özelliği bulunan organik atıklara mineral takviyesi ile elde edilen organomineral gübreler organik ve mineral gübrelere göre daha farklı bir gübre olarak kabul edilmektedir.

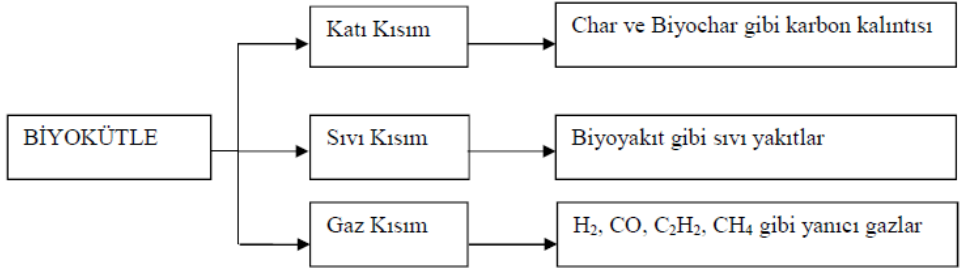
Organomineral gübre için önemli kaynaklardan biri de yüksek azot içeriği (N) nedeniyle tavuk gübresidir. Fakat tavuk gübresinin sahip olduğu toplam azotun üçte biri amonyumdur (NH₄-N). Açıkta depolanan ve kompostlanan gübrelerde amonyum, havalanma, nem içeriği ve sıcaklık gibi faktörler ile uçucu yapıda olan amonyağa (NH₃) dönüşmektedir. Azot miktarının azalmasına sebep olan bu durum bitki besin elementi değerinin düşmesine sebep olmaktadır.

Hayvansal ve bitkisel kökenli gübrelerin bitki besin elementi sağlama konusunda yeterli seviyeye ulaşamamaları, kimyasal gübrelerin de sadece bitki besin elementi içeriğini arttırdığı için toprağın bir bütün olarak iyileştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar organik materyaller ile bitkiler için besin elementi olan minerallerin beraber kullanılması fikrini ortaya çıkarmış ve bu yeni gübre çeşidine de organomineral gübreler denilmiştir.

Organomineral gübreler toprağın, fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal ve biyolojik özelliklerini iyileştirilerek, bitkisel üretim için toprağın uygun şartlara ulaşmasını ve olumlu toprak şartların korunması sağlayabilmesi geliştirilmiştir. Organomineral gübreler kimyasal gübreler gibi bitkilerin makro ve mikro elementlerini sağlar ayrıca bu gübreler yağış, sulama suyu ile yıkanmaya karşı dirençli olup yavaş salınım özelliği göstermektedir. Bu sebeple gübrelemenin faydasını, etkinlik süresini artırmaktadır. Organomineral gübreler ile ilgili çalışmalar sürmekte ve farklı çeşitleri üretilmektedir. Bu çalışmalar ile organomineral gübrelerin, evsel ve endüstriyel kökenli organik atıklar ve mineral içeriği yüksek atıklardan üretilmesi amaçlanmaktadır (Özer, 2017).

4. Organik Atıklardan Biyokömür Elde Edilmesi

Biyokömür materyali karbon içeriği zengin, lignoselülozik biyokütlenin, alglerin, belediye katı atıklarının, kentsel organik atıkların ve hayvan atıklarının oksijen bakımından sınırlı bir ortamda termokimyasal dönüşüm işlemi ile oluşan katı haldeki ürünlerdir. Termokimyasal hammadde dönüşümü esnasında, hammaddenin yapısında bulunan bağların kopması yada zincir kırılmaları sonucunda organik madde bozunarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşür. Oluşan katı ürün biyokömür, sıvı ürün biyo-yağ ve gaz ürünlere de sentez gazı denilmektedir. Piroliz ürünleri Şekil 3'te şematik olarak gösterilmiştir(Turgut, 2020).



Şekil 3. Piroliz ürünleri (Turgut, 2020).

Biyokömür eldesi esnasında alternatif enerji kaynakları olan biyoyakıt ve gazların (metan, karbonmonoksit gibi) meydana gelmesi ise biyokömürün diğer faydalı unsurlarıdır. Biyokömürün elde edildiği organik malzeme ve üretim safhası toprakta kullanımı bakımından önemlidir. Biyokömür ürünler toprak düzenleyici olarak kullanılabilir. Biyokömür toprak verimliliğini artırmasının yanı sıra, iklim değişikliği faktörlerini azaltmaktadır. Yani ekosistemi geliştirmekte ve karbon depolanmasını dolaylı olarak arttırmaktadır (Lehmann vd., 2006). Biyokömür içeriğinde yüksek miktarda organik karbon bulunduran, ayrışmaya uzun süre direnç gösterebilen, organik kaynağa sahip bir kömürdür. Biyokömürün toprak düzenleyici olarak değerlendirilmesi dışında toprağa saldırdığı düzenli karbon ile küresel ısınmanın önlenmesi, biyoenerji elde edilmesi ve toprakta verimliliğine fayda sağlaması gibi avantajları da değerlendirilmektedir. Toprakta ayrışmadan uzun süre dayanabilen biyokömürün karbonu depolayama süresinin yüzlerce, binlerce yılı bulduğu düşünülmektedir (Turgut, 2020).

Ayrıca, yüksek yüzey alana, önemli ölçüde gözenekli ve mükemmel elektron aktarma yeteneği olan biyokömür diğer malzemelerle karşılaştırıldığında temel avantajları, anaerobik metan üretimini arttırmak, fizikokimyasal özellikleri kolayca hammadde türleri optimize etme yeteneği, sentez sıcaklığı yerleşimi ve modifikasyon/aktivasyon yöntemleri açısından geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Zhao, 2021).

4.1. Biyokömür Üretim Teknolojileri

Biyokömür elde etmek için genelde tercih edilen termokimyasal dönüşüm süreçleri piroliz, gazlaştırma, hidrotermal karbonizasyon (HTC) ve torrefaksiyondur. Biyokömür eldesi biyokütlenin ısıl dönüşümü ile

gerçekleşmektedir. Termokimyasal yöntemlerle biyokömür elde edilme verimleri Tablo 3'te verilmiştir (Balat vd. 2009).

Tablo 3. Biyokömür üretiminde kullanılan termokimyasal süreçler (Balat vd. 2009)

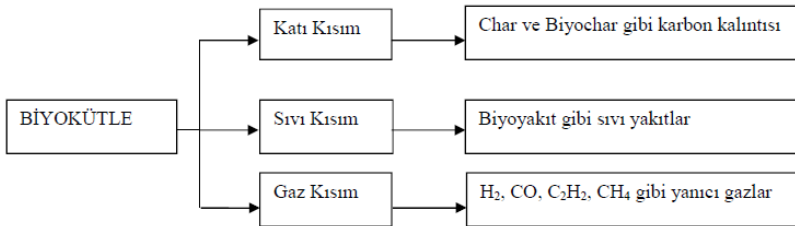
| Proses | Sıcaklık(°C) | Isıtma Hızı(°C/dk) | Bekleme süresi | Biyokömür verimi (%) |
|---------------------------|--------------|--------------------|----------------|----------------------|
| Hızlı piroliz | ~ 500 | çok hızlı (>50) | ~ 1 s | 10-15 |
| Yavaş piroliz | ~ 400 | çok yavaş (<10) | saat-gün | 35 |
| Gazlaştırma | 750-900 | çok hızlı (>50) | s-dk | 10 |
| Hidrotermal karbonizasyon | < 500 | çok yavaş (<10) | - | 10-20 |
| Torrefaksiyon | ~ 900 | çok yavaş (<10) | 10-60 dk | 80 |

4.1.1. Piroliz

Oksijensiz veya sınırlı oksijen varlığında yüksek sıcaklık ile biyokütlenin ısıl bozundurulması işlemi ile katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir.

Piroliz genel olarak üç aşamadan oluşmaktadır;

- İlk aşama 100 – 110°C sıcaklıkta biyokütlenin yapısında bulunan su molekülleri uzaklaştırılır.
- İkinci aşama ön piroliz olarak bilinmektedir. Sıcaklığın (100 –300 °C) artması ile biyokütle yapısında kütle kaybı ve bağ kırılmaları ile düşük molekül ağırlıklı CO ve CO₂ gazları oluşur.
- Üçüncü aşama ise ana piroliz işlemi, yaklaşık olarak 600 °C sıcaklıkta biyokütle tamamen bozularak katı, sıvı biyoyakıt ve gaz (CO, CH₄, H₂, CO₂) ürünler meydana gelir. Şekil 4'te Piroliz ürünlerine ait şekil ile gösterilmiştir (Adıgüzel ve Demirci, 2016).



Şekil 4. Piroliz ürünleri (Adıgüzel ve Demirci, 2016)

4.2. Biyokömür Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Hammadde türlerinin fizikokimyasal özellikleri biyokömürün sentezi açısından önemlidir. Yöntemler ve ilişkili işlem parametreleri (örneğin, sıcaklık, ısıtma hızı, kalma süresi ve taşıyıcı gaz) biyokömürün özelliklerini değiştirebilmektedir. Biyokömürün özellikleri hammadde ile yakından ilişkilidir. Örneğin; inek gübresinden sentezlenen biyokömür düşük C içeriği yüksek N içeriği göstermektedir. Mısır sapından elde edilen biyokömür daha yüksek lignin içeriklidir. Hammaddedeki içerik, sahip olan biyokömürün sentezine yol açmaktadır.

Sıcaklık ise; düşük bir sıcaklıkta sentezlenen biyokömürde daha yüksek O, H ve N içeriği görüntülenmiştir. Örneğin, Mumme ve ark. (2014), 500 °C'de piroliz yoluyla üretilen kömürden %39,2 kül, %54,7 kömür elde ederken 230 °C'de hidrotermal karbonizasyon yoluyla %7,8 kül, %99,8 kömür elde etmiştir (Kumar, 2021).

4.3. Biyokömür Özelliklerinin Geliştirilmesi

Biyokömür üretim sonrasında fiziko-kimyasal özellikleri iyileştirmek için çeşitli aktivasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Aktivasyon tek tek veya kombinasyon halinde yapılabilir. Özellikle gözeneklilik ve yüzey alanını arttırmak için 700 °C veya üzerinde gerçekleştirilen termal aktivasyon sonucunda biyokömürün yüzey morfolojisinde ciddi bir değişiklik göstermiştir. Valente ve ark. (2007), buhar aktivasyonu ile CO₂'nin, yüzey alanının artırılması ve gözenek hacimlerinin artmasını sağlamıştır. Jimenez-Cordero ve ark. 2015 yılında ozon gazı kullanarak mikro gözenek yapısının mezogözenekli boşluklar haline getirmiştir. Kimyasal aktivasyonda, biyokömür bir kimyasal madde ile birleştirilir ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda ısıtılır.

Piroliz ile elde edilen biyokömüre uygulanan torrefaksiyon ile ısıl kararlılığını gerçekleştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Torrefaksiyon, biyokömürün kompleks yapısının tamamlanması için uygulanan son işlem olarak düşünülebilir. Biyokömüre organik veya inorganik maddelerin emdirilebilmesi ve biyokömür yüzeyine tutunabilmesi için ısıl etkileşimden yararlanılmaktadır (Khan, 2021).

4.4. Biyokömür Uygulama Alanları

Biyokömür materyali zengin karbon içeriği nedeniyle, tarım ve kentlere ait organik atıkların termokimyasal dönüşümü ile elde edilen katı üründür(Taşkın, 2022). Biochar'ın önemli uygulamalarından bazıları aşağıda listelenmiştir. Bunlar:

- Atık yönetimi için bir araç olarak
- Toprak düzenleyici olarak
- C tutulması ve iklim değişikliğinin hafifletilmesi
- Atık su arıtma
- İnşaat sektörü
- Kozmetik endüstrileri
- Metalurji
- Gıda endüstrisi
- Enerji üretimi
- Katalizör geliştirme için bir destek olarak değerlendirilebilmektedir (Narzari, 2015).

4.4.1. Toprak Düzenleyicisi Olarak Kullanımı

Biyokömürün bir toprak düzenleyici olarak kullanımı, birkaç bin yıl öncesine dayanmaktadır. Amazon'un terra preta olarak bilinen bölgesi (Narzari, 2015). Toprak düzenleyici olarak kullanılan biyokömürün yapısında bulunan karbon stabil durumda olduğu için uzun yıllar bitkiler için tükenmez bir karbon kaynağıdır. Aynı zamanda besi maddesi temini, su tutma, havalandırma, kimyasal gübre ve pestisit ihtiyaçlarının azalması gibi faydaları sayesinde tarımda üretim verimini arttırmaktadır (Taşkın, 2022). Biyokömür toprağı iyileştirir, gözenekli yapısı sayesinde toprağın su tutma kapasitesini artırır. Böylece sulamaya maliyetini kısmen azaltır. Geniş yüzey alanına sahip biyokömürler çözünür organik maddeleri, gazları, inorganik besinleri tutar. Bu nedenle, toprak popülasyonundaki mikroorganizmalar artar ve biyokömürün etkisi toprakta uzun vadede kaybolur (Narzari, 2015).

4.4.2. Adsorban Olarak Kullanımı

Atık sularındaki organik bileşiklerin pestisitler, uçucu bileşikler, klor, belirli metaller vb. uzaklaştırılması için kullanılan en etkili ve yaygın kullanılan yöntem aktif karbon (biyokömür) kullanılmasıdır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, karbon içeriği, oldukça gözenekli yapısı nedeniyle, geniş yüzey alanı filtreleme özelliklerinin maksimum seviyelere ulaşmasını

sağlar. Biyokömürün aktif bölgesi ile etkileşime giren kirleticiler yani tortular, uçucu organik bileşikler adsorblanarak suda kokunun, klorun giderilmesini sağlayarak suyun tat ve kalitesini arttırmaktadır (Narzari, 2015).

4.4.3. Çevre Kirliliği

Biyokömür üretimi, harcanan enerjinin en aza indirilmesi ve atıkların geri kazanılması bakımından oldukça önemlidir. Piroliz yoluyla, ağırlık ve hacimleri azaltılan organik atıklar geleneksel atık bertarafı, işleme ve geri dönüşüm faaliyetlerinden kaynaklanan metan ve karbondioksit gibi sera gazı emisyonlarını azaltır. Bu durum iklim değişikliğinin ve küresel ısınmanın hafifletilmesi gibi faydalar sağlar. Hızlı sanayileşme nedeniyle geçtiğimiz yıllarda, karbondioksit ve diğer sera gazı konsantrasyonları endişe verici bir hızla artış göstermiştir. Bu nedenle çevre dostu bir yöntemler geliştirmek çok büyük önem taşımaktadır. Biyokömür üretiminin, sekestrasyon için en iyi yöntemlerden biri olduğu kanıtlanmıştır.

4.4.4. İnşaat Sektörü

Biyokömürün iki özelliği, düşük termal iletkenlik ve absorbe etme kapasitesi, nem tutma gibi özellikleri sebebiyle binaları yalıtım ve düzenlemek için uygun bir yapı malzemesidir. Biyokömür, çimento harcı, kil ve kireç ile birlikte kullanılabilir. Bu yöntemle oluşturulan sıvalar mükemmel bir yalıtım sağlayabilmektedir.

4.4.5. Kozmetik Endüstrileri

Deriden toksin ve safsızlıkların giderilmesi için biyokömürün kullanım konsepti, Hindistan'da uzun yıllardır kullanılmaktadır. Güzellik bakım ürünü olarak potansiyel kullanımı mümkündür. Biyokömürün kimyasalları adsorbe etme yeteneği onu bir yüz maskesi, sabun ve güzellik kremine kullanılabilir popüler bir bileşen olmasını sağlamaktadır.

4.4.6. Metalurji

Bakırda toplayıcı veya baskılayıcı adsorpsiyon için bir değiştirici olarak kullanılır, molibden, çinko ve platin madenciliği. Kömürde kükürt bulunması, onu demir endüstrisi için elverişsiz hale getirir fakat kükürt demirin kalitesini düşürür, onu zayıflatır. Biyokömür safsızlıklarını gidermek metalürjik amaçlara uygun hale getirmek için tercih edilir. Biyokömür yüksek ısı değere ve düşük kükürt ve kül içeriğine sahiptir.

4.4.7. Gıda Endüstrisi

Biyokömürün gıda endüstrisinde aktif karbon formundaki uygulaması, aşağıda listelenmiştir:

- Sıvı şekerin saflaştırılması: Aktif karbon, şeker çözeltisinin renginin giderilmesine yardımcı olarak kullanılır.
- Şeker kamışı rafinasyonu: şeker kamışı şurubunun şekere dönüşmeden önce saf beyaz renk elde edebilmek için tercih edilebilir.
- Alkollü içeceklerin bileşenlerin nihai olarak saflaştırılması için ve mayalandırılma esnasında sırasında tat veya koku ve bulanıklığın önlenmesi amacıyla değerlendirilir.
- Meyve suları: İçecek endüstrisinde aktif karbon kullanılmaktadır.
- Biyokimyasal gıda ürünleri: melasın sitrik asit, laktik asitten uzaklaştırılması için asit ve diğer gıda maddeleri formları, glukonatların ve laktatların saflaştırılması için kullanılabilir.
- Nişasta bazlı tatlandırıcılar: gibi nişasta bazlı tatlandırıcıların glikoz, maltoz, fruktoz, dekstroz vb. üretimi için aktif karbon için kullanılmaktadır.
- Doğal gliserin: koku gibi organik safsızlıkların giderilmesi için
- Tatlandırıcılar: Hidrolize bitkisel proteinler monosodyum glutamat gibi tatlandırıcı maddeler, aktif karbon kullanılarak saflaştırılır.
- Laktoz: laktozdan riboflavinin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır.

4.4.8. Tamponlama

Biochar, asidik/alkali şoka karşı güçlü bir tamponlama yeteneğine sahiptir. Asidik/alkali fonksiyonel gruplar dışında, yüksek içerik alkali metal iyonlarının (Na^+ , K^+) ve toprak alkali metal iyonlarının (Ca^{2+} , Mg^{2+}) iyokömürün tamponlama yeteneğinin korunmasına da katkıda bulunur. Hammadde türü ve piroliz parametreleri biyokömürün pH'ını ve alkalinitesini etkileyen baskın faktörlerdir (Zhao, 2021).

4.4.9. Enerji Üretimi

Enerji üretimi için kömür yerine kullanılabilir. En uygun maliyetli biyomateryalden elektrik enerjisi üretmenin yolu pirolizdir. Ayrıca biyokömür üretimi sırasında yan ürün olarak üretilen sentez gazlar gaz motorlarında ve türbinlerde yakıt olarak kullanılabilir. Biyo-yağ gerekli dönüşümler sonrasında biyodizel ve benzin ikameleri yerine yakıt olarak kullanılabilir. Biyo-yağ enerji yoğunluğu ham biyokütleden daha yüksektir (Narzari, 2015).

5. Biyodizel

Enerji kaynaklarının azalması ve teknolojik gelişmeler ve gelişen sanayi enerji gerekliliğini arttırmaktadır. Klasik enerji kaynaklarının gün geçtikçe azalması ve yok olması riskini de değerlendirerek gelişmiş ülkeler enerji kaynaklarının çeşidini arttırmaya yönelik çalışmaları yapmaktadır. Enerji kaynaklarının korunabilmesi için olup çalışmalar yapılmaktadır. Bu sebeplerden dolayı çevreci enerji kaynakları ile ilgili çalışmalar önem arz etmektedir (Öner, 2011).

Biyodizel kanola, pamuk ve soya gibi birçok yağlı tohum bitkisinden elde edilen yağlar gibi bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir biyolojik kaynaklardan elde edilebilirken atık kızartma yağlarından da bir katalizör varlığında kısa zincirli alkolle reaksiyonu sonucu oluşabilmekte ve yakıt olarak kullanılabilmesi mümkündür. Bitkisel yağlar uygulama yapılmadan dizel motorlarda motorin yerine kullanılması durumunda bazı olumsuzluklar meydana getirir. Bu olumsuzluklar yağların viskozitesinin çok düşük olması ve düşük sıcaklıklarda katılaşması gibi sebeplerden kaynaklanmaktadır. Sentezlenerek elde edilen biyodizel petrol ve türevi yakıtlara göre üretimi ve yapısı açısından daha çevrecidir. Biyodizelin diğer yakıtlara göre avantajları şu şekildedir;

- Ham maddesi bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağlardır ve bu yağların kullanılmamış veya atık olmasını durumu değiştirmez.
- Motorin kullanan her cihazda değişikliğe gerek olmadan kullanılabilir.
- Dışa bağımlı olmadan üretebilecek bir yakıttır.
- Çevre dostu yakıttır.
- Petrol türevi yakıt olan motorin gibi çevreye zarar vermez, motorin yerine kullanılması doğal çevreyi korumak adına önemlidir.
- Biyolojik yapısı hızlı ve kolay bozunmaya sebep olur.
- Motorin ile kolayca karışabilir ve direkt veya karışım olarak kullanılabilir.
- Yakıt ekonomisi sağlar.
- Motorinden daha fazla performans sağlar.
- Benzen ve türevi kanser üreten maddeler içermez.
- Tehlikeli maddeler sınıfına girmez, patlamaz, alev alma sıcaklığı 110°C dir.
- Kara ve deniz araçlarında kullanılabilir.

- Ülkemizde yetiştirilen yağlı bitkilerden veya kullanılmış sıvı yağlardan elde edilebildiği için hem döviz ihtiyacını azaltır hem de tarımı güçlendirerek istihdam sağlar.

- Kükürt içeriği %0,001 gibi bir oranla sıfıra yakındır (Öztürk, 2013).

Bu avantajlarına rağmen biyodizelin dezavantajlarında vardır bunlar;

- Isıl değeri petrol ürünü olan dizele kıyasla düşüktür. Bu sebeple motordaki yanma sonrası güç azalmasına sebep olur

- Soğuk havalardan dizel yakıtı göre daha fazla etkilenir ve bu sebeple biyodizelin soğuk iklime sahip yerlerde kullanımı sınırlıdır. Bunu durumu iyileştirebilmek amacıyla B20 formu kullanılabilir.

- Azot oksit (NO_x) bileşenleri yüksektir ve emisyonu dizel yakıtlara göre daha fazladır. Bu problem yanma sıcaklığını azaltarak giderilebilmektedir.

- Yağlama yağının yoğunluğunun düşmesine sebep olmaktadır(Altınsoy, 2007).

- Biyodizelin iyi bir çözücü olmasından dolayı dizel yakıt kullanımı motordan gelen tortuları çözerek yakıt filtresini ve enjektörleri tıkamaya sebep olabilir. Kullanım öncesinde yakıt deposu ve motor temizlikleri yapılmalıdır. Depo çelik, polietilen, fluorinate, alüminyum, teflon ve fluorinatlı polipropilen içeren malzemelerden üretilmiş olmalıdır.

- Yüksek sıcaklıklarda havayla temas etmesi durumunda hızlı oksitlenir, soğuk havalarda ise yüksek bulutlanma noktasına sahiptir (Kazanç, 2022).

Biyodizel dizel motorda kullanımının sağladığı avantajlar olsa da yüksek vizkozite, düşük uçuculuk ve doymamış hidrokarbon zincirlerinin reaktivasyonu uzun süreli çalışmalarda enjektörlerin tıkanması ve yağlama yağının bozulmasına sebebiyet verebilmektedir. Biyodizel dizel motorlarında kullanılması için motorlarda değişiklik yapılması mümkün olmadığı veya çeşitli güçlükleri olduğu için biyodizelin yakıt özelliklerini iyileştirilerek, dizel yakıt No.2'ye dönüştürülmesi uygundur (Öner, 2005). Tablo 4'te dizel yakıt no.2 özellikleri verilmiştir.

Tablo 4. Dizel yakıt No.2 özellikleri (ASTM D 975) (Tillem, 2005)

| Yakıt Özelliği | Değer |
|--|-----------|
| Kinematik viskozite (mm ² /s, 40 °C de) | 1,9 – 4,1 |
| Yoğunluk (kg/m ³ , 15°C de) | 0,85 |
| Su ve tortu miktarı (% hacimce, mak.) | 0,05 |
| Toplam kükürt (% kütlece, mak.) | 0,05 |
| Alevlenme Noktası (°C, min.) | 52 |
| Bulutlanma noktası (°C) | (-15) – 5 |
| Setan Sayısı | 40-55 |
| Kül (% kütlece) | 0,01 |

5.1 Biyodizelin Kullanım Alanları

Çevre dostu yağ asidi alkil esterleri olan biyodizel yakıt olarak kullanılmasının yanında;

- Sentez reaksiyonlara neden olduğu için kimyasal hammadde olarak kullanılabilir.
- İnceltici, emülgatör, alkanolamidler, iyonik olmayan yüzey aktif madde ve kozmetik ve ilaç sektör için katkı maddesi (C16-C18), plastikleştirici ajan ve zehirliliği ve uçuculuğunun düşük, alevlenme noktasının yüksek değerlerde olması sebebiyle yağlayıcı (C6-C12) olarak kullanımı mümkündür.
- Yağ asidi izo-propil esterler yumuşatıcı ve plastikleştirici ajan olarak kullanımına uygundur.
- Hidrolik sıvısı olarak,
- İstenmeyen boya ve kimyasalların temizlenmesinde çözücü olarak,
- Motorların kurum ve yağ temizlenmesi, (Kazanç,2022).
- Sobalarda, jeneratörlerde, seralarda, kalorifer kazanlarında ve ısıtıcılarda yakıt olarak,
- Makine yağlayıcısı olarak kullanılması mümkündür (Altınsoy, 2007).

5.2. Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi

Bitkisel yağların biyodizele dönüştürülmesinde sık kullanılan transesterifikasyon yöntemi atık yağlar içinde kullanılır. Fakat kullanım

sonrası atık yağların özellikleri değişmiş olabilir bu yüzden öncelikle analiz edilmelidir. Analiz parametreleri, yağın kimyasal ve fiziksel değişimi, kirlenme, serbest yağ asidi (SYA) miktarı ve yağ asidi dağılımıdır. Bu parametrelerin neredeyse aynıları hayvansal yağlar içinde geçerlidir. Yağlar kullanıldıktan sonra ham veya rafine özellikleri değişir. Isı ve su, trigliseridlerin hidrolizini hızlandırarak yağda serbest yağ asitlerinin (SYA) artmasına neden olur. SYA ve su transesterifikasyon reaksiyonunu önemli ölçüde olumsuz yönde etkiler (Altınsoy, 2007).

Çevre ve canlılara oldukça fazla zarar veren atık yağın geri kazanımını ile daha çevreci yakıt üretilmektedir. Bu sayede hem çevre hemde ülke ekonomisine katkı sağlanmaktadır. Biyodizel üretimi ile gliserin ve yağ asidi olmak üzere 2 çeşit yan ürün oluşmakta ve bu iki ürününde faydalı kullanımı söz konusudur. Biyodizel üretimi ile oluşan atıkların minimizasyonu incelediğinde atıklar fiziksel veya kimyasal işlemlerden sonra farklı sektörlerde hammadde, yakıt vb. amaçla kullanılabilir. Sonuç olarak; atık yağlardan biyodizel üretiminin avantajları; çevreyi kirleten, canlılara zarar veren bir atıktan çevreye uyumlu bir yakıt ve faydalı kullanıma sahip yan ürünler elde edilmekte ve bir çok farklı sektörlerde hammadde (gliserin, yağ asidi vb.) olarak kullanılmaktadırlar. Biyodizel, çevre ve insan sağlığına zarar verebilecek olan atık yağların değerlendirilmesine ve yeni istihdamlar sağlaması, hemen hemen her yerde üretilebilir olması ve herhangi bir risk oluşturmaması gibi sebeplerden dolayı ön planda tutulmaktadır. Biyodizel üretim tesisleri için en önemli problem ise hammadde temininin yetersiz olmasıdır (Ağca, 2019).

5.3 Biyodizel Yan Ürünü Gliserol

Gliserol (trihidrik alkol, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OH}$) poli alkoller grubunda yer alan renksiz, kokusuz, viskoz ve toksik olmayan bir alkoldür. Gliserol neredeyse her hayvansal ve bitkisel yağda görülen gliseritlerin bir bileşenidir. Su ve alkol ile karışabilmesi yanı sıra asetonda da çözünebilmektedir ancak yağda çözünmez. Kozmetik, ilaç sanayinde ve patlayıcı madde yapımına kadar birçok alanda kullanımı mümkündür. Havadaki nemi hapsedme, hacminin 4 katı kadar su absorbe etme nemlendirme özelliklerine sahiptir (Öztürk, 2013). Gliserolün kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 5'te verilmiştir (Kuru, 2016).

Tablo 5. Gliserolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

| Özellikleri | Değerleri |
|---------------------------|---|
| Kimyasal formülü | CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ -OH |
| Molekül ağırlığı (g/gmol) | 92,09 |
| Formu ve rengi | Sıvı ve renksiz |
| Özgül ağırlığı | 1,26 |
| Erime noktası (°C) | 17,9 |
| Kaynama noktası (°C) | 290 |
| Visozite (cP) | 1499 |

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağların transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretimi ile yan ürün olarak toplam ürünün yaklaşık %10'u kadar gliserol meydana gelmektedir. Fosil kaynaklı yakıtların kullanımının azalmasına yönelik eğilim biyodizel üretimini öne çıkarmaktadır. Bu nedenle biyodizel yan ürünü olarak karşımıza çıkan gliserolün değerlendirilmesiyle biyodizel üretimi de daha ekonomik hale getirmektedir (Öztürk, 2013).

6. Biyoetanol

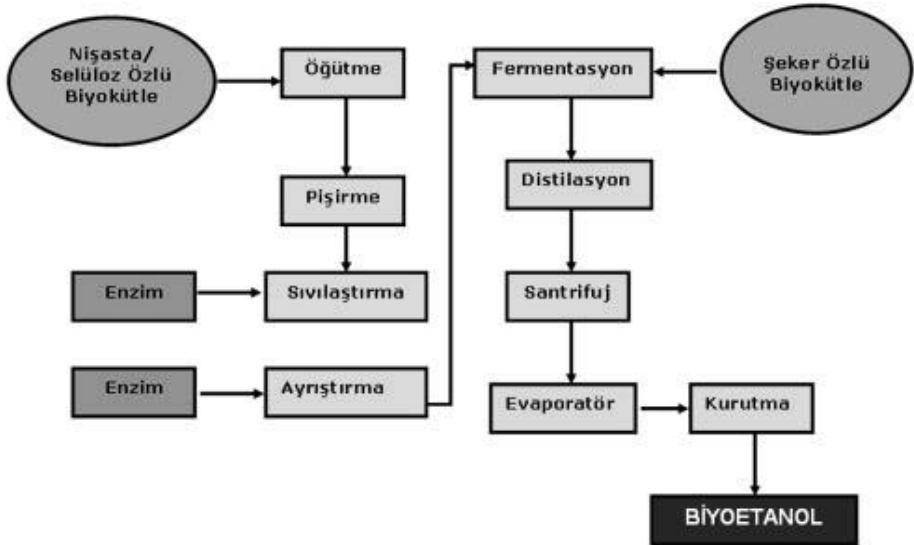
Biyoetanol farklı biyokütle hammaddelerinden buğday sapı, sebze atıkları, mısır, patates, şeker kamışı gibi ürünlerden üretilen biyolojik bir yakıttır. Kimyasal formülü CH₃-CH₂-OH'dır. Biyoetanol; yenilenebilir, biyolojik altyapılı, sera gazı oluşumunu azda olsa etki eden, çevre dostu bir yakıt olması sebebiyle fosil yakıtlara alternatif olması nedeniyle önemlidir. Benzin ile kullanıldığında oktan sayısını artırması, geniş yanabilme sınırı, yüksek yanma hızına ve benzinden daha yüksek buharlaşma öz ısısına sahiptir ve CO ve hidrokarbonlar gibi zararlı gazların emisyonları azaltarak yanmanın %100 verimle gerçekleşmesini sağlaması en önemli özelliklerindedir. Araç için petrol türevi yakıtların yerine kullanılabilen bir yakıttır. Etanol temiz renksiz bir sıvıdır biyolojik olarak bozunabilir çevre açısından bir tehdit oluşturmayan bir yakıttır. Yüksek oktan değerine sahip olup petrol türevi yakıtlarda oktan artırıcı olarak kullanılabilir [http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/0203/biofuels/what_bioethanol.htm#bio_production).

Biyoetanolün enerji değeri benzinden düşüktür kıyaslama söz konusu olduğunda eşit miktarda benzinin enerjinin yalnızca %66'sına sahiptir. Ayrıca buhar basıncının düşük olması, aşındırma oranının yüksek olması ve toksik etkileri gibi dezavantajları vardır. Biyoetanolün yaklaşık %35'nde oksijen bulunmaktadır ve yanma sonucu açığa çıkan azot oksit (NO_x) emisyonu düşüktür. Yakıt kalitesi oktan miktarına göre değerlendirilir ve oktan sayısı

erken ateşlemeye engeli ortan kaldırır. Biyoetanol oksijenli bir yakıt olmasından sebeple vuruntu azaltıcı bir etki yapar. Aynı zamanda, oksijen içeriklerinden kaynaklı olarak yakıt daha etkili yanmakta ve egzoz gazından çıkan parçacık ve hidrokarbon oranı azalmaktadır. Biyoetanol, şekerler fermantasyonu ile elde edilebilen bir yakıt olup Amerika Birleşik Devlet'lerinde benzin ile belirli oranlarda karıştırılarak kullanımı mümkündür.

Biyoetanol yenilenebilir bir yakıt kaynağı olması, fosil yakıtlara bağımlılığı azaltması, temiz ve düşük maliyetli bir kaynak olması, karıştırılarak kullanımı durumunda maliyeti arttırmadan oktan sayısını artırması, çoğu araçta uygulanabilmesi, elde edilmesi, saklanması ve nakliyesinin kolay olması gibi avantajlara sahiptir. Çevresel açıdan en önemli avantajı ise fosil kökenli yakıtlardan % 40-80 değerleri arasında daha az sera gazı yayması ve bu gaz emisyonlarının küresel ısınmayı azaltmasıdır (Adıgüzel, 2013).

Biyoetanol elde edilme süreçleri ile ilgili diyagram Şekil 5'te verilmiştir. Biyoetanol eldesinin sağlanması karbonhidratların glukoza dönüştürülmesi ile gerçekleşmektedir (Melikoğlu, 2011).



Şekil 5. Değişik hammaddelerden biyoetanol üretim aşamaları (Melikoğlu, 2011).

6.1. Biyoetenol Özellikleri

Etanol ve biyoetenol kimyasal bakımdan aynı molekül olup sadece üretim yöntemlerinin farkı olması sebebiyle farklı olarak adlandırılmıştır. Etanol petrokimyasal kaynaklardan üretilirken biyoetenol biyolojik yöntemlerle mayalanma ile elde edilen etanoldür. Etanolün kimyasal formülü C_2H_5OH olup renksiz, yüksek sıcaklıklarda yanıcı olan aynı zamanda su ve benzin ile homojen olarak karışabilen sıvı yakıttır. Etanolün oktan sayısının yüksek olması ve ekolojik sebeplerden kurşunun yerine benzinde oktan artırıcı olarak kullanılmaktadır. Biyoetenol benzin ile istenilen oranlarda karıştırılabilmektedir. İtçten yanmalı motorlar benzinin %10 etenolle karışmış olan E10 ile kullanılmasında hiçbir sakınca yoktur. E10'dan daha yüksek karışımlar için motor ve yakıt taşıma sistemindeki borularda değişiklik yapılmalıdır, bu değişiklik farklı kaynaklardan geçiş için yapılacak harcamalara kıyasla daha az masraflıdır (Melikoğlu, 2011).

7. Sonuç

İnsan nüfusundaki artış ve değişiklik gösteren ekonomik şartlar, teknolojik gelişmelerin artması enerjiye olan ihtiyacın fazlaşmasına bu da yeni enerji kaynakları keşfetmeye zorlamaktadır. Ekonomik ve sosyal açıdan gelişmeyi de sağlayan teknoloji enerji ihtiyacını vazgeçilmez kılmakta olup, yaşam kalitesinin, üretimin ve gelişmenin gerekliliği için hayati öneme sahip olmuştur. Bu enerji ihtiyacı yakın zamana kadar fosil kökenli kaynaklardan (tükenebilir) karşılanmaktaydı. Fakat bu kaynakların tükenebilir nitelikte olduğu ve artan nüfusa cevap veremeyecek olması ve enerji kıtlığının yaşanacağı söz konusudur.

Dünya'nın varoluşundan bu yana süregelen çevresel döngü mekanizması da bu fazla talep karşısında insanoğlu tarafından kötü etkilemiş ve ciddi bir çevre tahribatına neden olmuştur. Enerji ihtiyacının önemli bir miktarını karşılayan fosil yakıtların sınırlı olması aynı zamanda yoğun tüketimi atmosferde bulunan karbondioksitin artmasına ve bu artışın da endişe verici boyutlara ulaşacağı bildirilmektedir. Kaynakların doğru kullanılmaması, yenilenmemesi azalan kaynaklara alternatif yeni kaynakların sisteme dahil edilmesi gerektiği bilinmesi gereken bir gerçektir. Fosil yakıt kaynakları doğal yaşam alanımız ve çevremize telafisi mümkün olmayan zararlar vermektedir ve gelecek nesilleri riske atmaktadır.

Çevre kirliliğinde önemli bir etken olan atıklar, bugün üzerinde sıklıkla durulan önemli bir sorun haline gelmiştir. Bu atıkların çevreye zarar

vermeyen ve uyumlu şekilde yani, yeniden kullanılabilir bir son ürüne dönüştürülmesi ve tekrar kullanılması entegre atık yönetiminin hedefleri arasındadır. Bu aşamada birçok kentde her gün yüz binlerce ton organik kökenli kentsel ve sanayi kökenli atık oluşmaktadır. Bu atıklar kompost, biyogaz, biyoetenol ve atığın türüne bağlı olarak farklı enerji kaynaklarına dönüştürülmesi durumunda tarım ve orman alanlarının iyileştirilmesi, alternatif yakıt ve katkı maddesi olmak üzere farklı maksatlar için kullanılabilir. Ulusal yönetmelikler ve uluslararası direktifler atıkların yeniden kullanımını, geri dönüşümü ve geri kazanımına teşvik etmektedir. Ülkemizde oluşan atıkların içeriği incelendiğinde ise %50 ' ye yakın bir miktarının organik olduğu ve yeniden değerlendirilmesi durumunda önemli seviyelerde yeniden değerlendirilebilir olduğu düşünülebilir.

Enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla biyokütle ve biyoenerji çalışmaları artış göstermiştir. Bu çalışmaların ekonomik ve çevresel açıdan olumlu özellikleri değerlendirildiğinde ilgi hızla artmaktadır. Gelişmiş ülkelerin çoğu biyoenerjiyi ve organik atıkların değerlendirilmesi durumunu geleceğin temel enerji kaynağı olarak kabul etmektedir. Çevre açısından kirletici olmayan, temiz, güvenilir, yerli ve çevreye uyumlu yenilenebilir enerji çeşitlerinin üretim ve kullanımının ve yaygınlaştırılması önemlidir. Çevresel sorun teşkil eden atıkların zararsızlaştırılması ve enerji eldesinde biyogaz ve biyokütle teknolojisi, yenilenebilir kaynaklar ve enerji üretimi açısından önemlidir. Çevre kirliliğine sebep veren ve bu atıkların arıtımını sağlayarak enerji elde edilmesi, toprağın zenginleştirilmesi açısından önemli olan doğal gübre üretimi ve yeni alanlar teşkil etmesi bakımından oldukça önemlidir.

Türkiye gibi biyokütle bakımından zengin ülkelerde bu ürünler önemli bir enerji kaynağıdır. Biyokütle enerji elde etmede ve yeniden kullanımda gelecek vaat etmektedir. Verimli, yüksek maliyet gerektirmeyen ve çok zaman gerektirmeyen yöntemlerle biyokütleden enerji elde edebilmek çalışmaları dünya genelinde de artış göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Adıgüzel, A.O., (2013). Biyoetanolün Genel Özellikleri ve Üretimi İçin Gerekli Hammadde Kaynakları. BEÜ Fen Bilimleri Dergisi BEU Journal of Science 2(2), 204-220.
- Afacan, H. & Kasap, A., (2009). Küçük Ölçekli Sürekli Beslemeli Bir Biyogaz Tesisinin Çalışma Şartlarının Belirlenmesi. Tarım Makineleri Bilim Dergisi (Journal of Agricultural Machinery Science, 5 (2), 235-240.
- Ağca., T., (2019). Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi Ve Oluşan Atıkların Minimizasyonu-Örnek Tesisin İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, (Yüksek Lisans Tezi), 83s, Kayseri.
- Altınsoy, A.S., (2007). Biyodizel Üretimi, Motorlarda Kullanımı Ve Türkiye'deki Kaynakların İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi), 109s, İstanbul.
- Avan, H., (2014). Tokat İlindeki Hayvansal Atıkların Biyogaz Üretimi Potansiyelinin Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) Kullanılarak Değerlendirilmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi), 73s, Tokat.
- Avcıoğlu A.O. & Türker, U., (2012). Status and Potential of Biogas Energy from Animal Wastes in Turkey, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 1557-1563.
- Balat, M., Kirtay, E. & Balat, H., (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. Energy Conversion and Management, 50(12), 3147-3157. doi:10.1016/j.enconman.2009.08.014
- Bulut, E.G.,(2017). Farklı Özellikteki Organik Atıkların Biyogaz Üretim Potansiyelinin Belirlenmesi. Gazi Üniversitesi Çevre Bilimleri Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi), 89s, Ankara.
- Deviren , H., İlkılıç, C. & Aydın, S., (2017). Biyogaz Üretiminde Kullanılabilen Materyaller ve Biyogazın Kullanım Alanları, Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi 7/2, 74-84
- Eyüpoğlu, F.(1999). Türkiye topraklarının verim durumu. Toprak ve Gübre Araş.Enst.Yayınları. No.220.Teknik Yay.No. T-67.Ankara.
- Ghlami, H.,(2015). Organik Atıklardan Fermantasyon Yoluyla Biyogaz Üretimi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Biyoteknoloji Anabilim Dalı (Doktora Tezi), 32s, Adana.

- Gökçay, C., Demirer, G.N., Ergüder, T.N., Uzal, N.V. & Tezel, U., (2002). Anaerobik Arıtım Teorik Altyapı ve Uygulamaları Eğitim Semineri Notları. Ankara: TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 3-86.
- Karaosmanoğlu, F.(2006). Biyoyakıt Teknolojisi ve İTÜ Araştırmaları, ENKÜS Yayınları, İTÜ.
- Kardaş, S.,(2009). Katı, Sıvı ve Gaz Atıklardan Enerji Üretim Yöntemleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi), 136s, Sakarya.
- Kaya, D. & Öztürk, H.H., (2012). Biyogaz Teknolojisi Üretim-Kullanım-Projeleme. Umuttepe Yayınevi, 253 s., İzmit/Kocaeli.
- Kazanç, A.,(2022). Atık Yağ ve Fuzel Yağından Biyodizel Eldesi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, (Yüksek Lisans Tezi), 79s, Karaman.
- Köttner, M.,(2011). Biogas-Training, Gübre Yönetimi, Fermente Atık Kullanımı-Kapalı Devre Teknolojisi. International Biogas and Bioenergy Centre of Competence (İBBK), Ankara.
- Kuru., F.,(2016). Biyodizel Yan Ürünü Gliserolün Eterleşme Reaksiyon Çalışmaları. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (Yüksek Lisans Tezi), 168s., Ankara.
- Manish., K., Shanta, D., Siming, Y., Gang, L., Shicheng, Z., Pau, L.S., Ankush D., Sawarkar, L.S., Daniel C.W., Tsang, A., (2021). Critical review on biochar for enhancing biogas production from anaerobic digestion of food waste and sludge, Journal of Cleaner Production 305, 127143.
- Melikoğlu, M. ve ark., (2011). Türkiye’de Biyoetenol Üretimi ve Potansiyeli. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 26, No 1, 151-160, 2011.
- Öner, Z., (2011). Biyodizel Üretiminde Adsorban Maddelerin Rolünün İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı, (Doktora Tezi), 94s, Adana.
- Özer, H.,(2017). Biyokütle Enerji Santrali Külleri ve Organik Atıklardan Organomineral Gübre Geliştirilmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi), 1-2, 12-13, 21 s, Sakarya.
- Raviv, M.,(1998). Horticultural uses of composted material. Acta Horticulturae. 469, 225-234p.
- Rumi, N., Neonjyoti, B., Rahul, S.C., Bikram, B., Nirmali, G., Ajitabh, B. and Rupam, K., (2015). Biochar: An Overview on its Production, Properties and Potential Benefits, Biology, Biotechnology and Sustainable Development Chapter 2.

- Sameer A.K., Tinku, C. D., Subodh, K., Ram, C., Virendra, K.V., Ashish, M., (2021). Mutually trading off biochar and biogas sectors for broadening biomethane applications: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production* 318, 128593.
- Savaş, A. Ö., (2018). Organik Atıkların Kullanıldığı 1000 Başlık Bir Biyogaz Tesisinin Projelendirilerek İmalat ve Üretim Maliyet Analizlerinin Belirlenmesi. Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi), 39s, Bursa.
- Taşkın, M.,(2022). Borik Asit Takviyeli Biyokömür Üretiminde Torrefaksiyon Koşullarının Tepki-Yüzey Metodolojisi İle Belirlenmesi ve Aktif Biyokömürün Fenol Gideriminde Değerlendirilmesi. Eskişehir Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel işlemler ve termodinamik Bilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi), 143s, Eskişehir.
- Toprak, T., (2021). Farklı Organik Atıklardan Elde Edilen Vermikompostun Buğday Verimi ve Toprakların Biyolojik Özellikleri Üzerine Etkisi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü (Doktora Tezi), 5-6,7 s, Samsun.
- Tillem, İ., (2005). Dizel Motorlar İçin Alternatif Yakıt Olarak Biyodizel Üretimi ve Kullanımı. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, (Yüksek Lisans Tezi), 71s., Denizli.
- Turgut, S., (2020). Hayvansal Atıklardan Üretilen Biyoçar ve Manyetik Biyoçarların Atık Sulardan Arsenik Temizliğinde Biyosorbent Olarak Performanslarının Belirlenmesi. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi), 137s, Burdur.
- Weixin., Z., Haizhou, Y., Shufei, H., Qingliang, Z. & Liangliang, W., (2021). Biochar in anaerobic digestion to improve biogas production: Performances, mechanisms and economic assessments, *Bioresource Technology* 341, 125797.

İnternet Kaynakları

URL 1, 12.03.2023 tarihinde <http://tr.wikipedia.org/wiki/Biyogaz> adresinden alınmıştır.

URL 2, 12.03.2023 tarihinde Atıktan Enerji Üretimi (www.istac.com.tr) adresinden alınmıştır.

URL 3, 18.04.2023 tarihinde http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/0203/biofuels/what_bioethanol.htm#bio_production adresinden alınmıştır.

BÖLÜM 3

KARBON KUANTUM NOKTALARI VE İLAÇ TAŞIYICI SİSTEMLER OLARAK UYGULAMALARI

Öğr. Gör. Dr. Halil İbrahim ÇETİNTAŞ¹

¹ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Sivas, Türkiye. hctintas@cumhuriyet.edu.tr, ORCID ID: 0000-0003-1769-0098

GİRİŞ

Nanobilim ve nanoteknolojinin tüm alanlarda olduğu gibi ilaç taşıyıcı sistemler alanında da sunduğu yenilikler, terapötik moleküllerin hedef hücrelere uygun ve etkili bir biçimde yönlendirilmesini sağlamak amacıyla çalışan araştırmacılara büyük bir hız kazandırmıştır. Bu bağlamda, karbon kuantum noktaları, benzersiz özellikleri ve nano ölçekteki boyutlarıyla dikkat çeken önemli nanomalzemelerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Çeşitli yöntemlerle sayısız öncülde üretilebilen ve sentez sonrası yapısı kolaylıkla fonksiyonelleştirilebilen karbon kuantum noktaları, ilaç taşıyıcı sistemler olarak da eşsiz bir potansiyele sahiptir. Bu bölümde basitçe karbon kuantum noktalarının özellikleri, sentez yöntemleri ve uygulama alanlarına değinilecek; ilaç taşıyıcı sistemler olarak literatürdeki kullanımları ele alınacaktır.

1.KARBON KUANTUM NOKTALARI

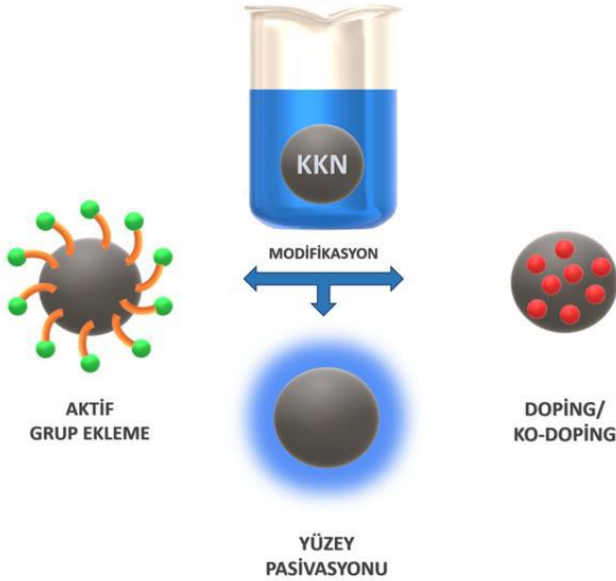
Bilim ve mühendisliğin, adından en sık bahsedilen alanlarından biri şüphesiz nanoteknolojidir. Atom ve moleküler düzeyde çalışmalar yapmayı mümkün kılan bu alandaki hızlı ilerlemeler ise, çeşitli araştırma dallarında her geçen gün yeni fırsatlar sunmaya devam etmektedir. Özellikle son birkaç on yıldır karbon siyahı, karbon noktaları, karbon nanoçubuklar, karbon nanotüpler, fulleren, grafen ve grafen oksit gibi karbon esaslı nanomalzemeler, endüstri ve bilim dünyasında oldukça ilgi görmektedir. Diğer karbon esaslı nanomalzemelerin çoğuna uygun maliyetli ve yüksek verimli bir alternatif olarak karbon kuantum noktaları (KKN'ler) ise, günümüzde farklı disiplinlerden birçok araştırmanın odak noktası haline gelmiştir (Aslam vd., 2022; Liu vd., 2021).

İlk olarak 2004 yılında Xu ve çalışma arkadaşları tarafından tek duvarlı karbon nanotüplerin ayrılması ve saflaştırılması sırasında KKN'ler tesadüfen keşfedilmiş ve bu keşif floresan özellikli nanomalzemeler hakkındaki çalışmaları hızlandırmıştır (Xu vd., 2004). Oldukça yüksek floresan özellik gösteren bu karbon nanopartiküller "karbon kuantum noktaları" adını ise, 2006 yılında yüzey pasifleştirme yoluyla çok daha gelişmiş floresan emisyonu sahip KKN'ler üretmek için sentetik bir yol geliştiren Sun ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonucu almıştır (Sun vd., 2006). Bu iki çalışma da, günümüzde KKN'lerin çıkış noktası olarak gösterilmektedir.

1.1. Özellikleri

KKN'ler, ayarlanabilir boyutları 10 nm'den küçük olan, monodispers, küresele yakın karbon esaslı nanopartiküllerdir (Şimşek, 2022). Bu nanomalzemeler, çekirdek adı verilen iç kısmın ve fonksiyonel grupların meydana getirdiği ve kendiliğinden pasifleşen dış kısmın aşamalı bir büyümesini içeren çekirdeklenme süreci nedeniyle, bir çekirdek-kabuk yapısına sahiptir (Kumar vd., 2022). 2-3 nm çapında ve 0,21 nm/0,34 nm kafes aralığına sahip çekirdekler oldukça küçüktür ve reaksiyona giren öncül türü de dahil olmak üzere sıcaklık, tepkime süresi, pH gibi sentez parametrelerine bağlı olarak sp^2 -hibridize grafitik kristal durumda veya karışık sp^2/sp^3 amorf durumda bulunabilirler (Martindale vd., 2017; Yadav vd., 2023).

KKN'lerin en dikkate değer özelliklerinden biri, yüksek kuantum verimine sahip kararlı ve parlak fotolüminesans ışımaya göstermeleridir (Lai vd., 2021). KKN'lerin fotolüminesans özellikleri, nano ölçekli boyutları nedeniyle karbon çekirdeği ve yüzey kimyası değiştirilerek kolayca ayarlanabilmektedir (Vibhute vd., 2022). KKN'ler ayrıca düşük toksisite, biyouyumluluk ve çevre dostu olma gibi çeşitli önemli özelliklere de sahiptir (Purkait vd., 2023). Bu nano ölçekli malzemeler genellikle yüzey modifikasyonu yapılmaya dahi toksik özellik göstermezler (Ray ve Jana, 2017). Ayrıca yenilenebilir malzemelerden ve atıklardan da üretilebilirler. Fotokimyasal ve fizikokimyasal stabilitelerinin yanı sıra, KKN'ler suda çözünebilen malzemelerdir (Nasrollahzadeh vd., 2019). Diğer nanomateryallere göre uygun maliyetli bir alternatif olarak KKN'lerin modifikasyonu ise nispeten daha kolaydır. Yüzey pasifleştirme, aktif grup ekleme ve katkılama (doping) gibi işlemlerle KKN'lerin yapısının modifiye edilmesi, sahip oldukları benzersiz özelliklerinin daha da geliştirilmesine ve daha fonksiyonel hale gelmelerine imkan vermektedir (Şekil 1) (Dimos, 2016).



Şekil 1: KKN modifikasyon işlemleri

1.2. Sentez Yöntemleri

KKN sentezi, yukarıdan aşağıya veya aşağıdan yukarıya yaklaşım olmak üzere iki temel stratejiden biriyle gerçekleştirilebilir. Her iki sentez yaklaşımı da kendi içinde farklı yöntemler içermektedir (Şekil 2). Yukarıdan aşağı sentez yaklaşımında, karbon içeren öncül malzeme elektrokimyasal, kimyasal veya fiziksel işleme tabi tutularak küçük nano ölçekli parçacıklara bölünürken; aşağıdan yukarı sentez yaklaşımında ise küçük organik moleküller karbonizasyona uğratarak veya küçük aromatik bileşikler adım adım entegre edilerek yine nano boyutta KKN'ler meydana getirilir (Zhang vd., 2022). Yukarıdan aşağı sentez yaklaşımları ark deşarjı, lazer ablasyon, kimyasal ablasyon, elektrokimyasal yöntem ve ultrasonik sentez olmak üzere 5 ana metodu içerir. Bu metodlar zaman alıcı ve karmaşık olup, genellikle daha düşük kuantum verimine sahip KKN'lerin üretimiyle sonuçlanır. Ancak yapı ve saflık kontrolü bu yaklaşımda çoğunlukla daha kolaydır (Bruno vd., 2021). Aşağıdan yukarı sentez yaklaşımları ise hidrotermal sentez, mikrodalga piroliz, termal bozunma, plazma muamelesi ve şablon metodu olmak üzere 5 temel başlıkta incelenir. Bunlar genellikle daha basit yöntemler olup; düşük maliyetli, çevre dostu ve büyük ölçekte KKN üretimine olanak sağlar (Crista vd., 2020).



Şekil 2: KKN sentez yöntemleri

Aralarında yenilenebilir malzemeler ve atıkların da bulunduğu birçok farklı öncülden çeşitli metotlarla KKN sentezlemek mümkündür. Yukarıdan aşağı sentez yaklaşımlarında en sık kullanılan öncüller grafit, grafen, karbon nanotüpler, karbon siyahı, kömür gibi malzemelerken; aşağıdan yukarı sentez yaklaşımlarında ise sıklıkla sitrik asit, glikoz, polietilen glikol, üre, iyonik sıvı gibi öncüller tercih edilmektedir (Zhang vd., 2022).

1.3. Uygulama Alanları

KKN'ler ve bunların kompozitleri, nispeten yeni bir nanomalzeme sınıfına ait olmasına rağmen, sahip oldukları eşsiz özellikleri nedeniyle günümüzde birçok farklı uygulamada çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Bu uygulama alanlarının başlıcaları biyogörüntüleme, biyoalgılama, ilaç/gen dağıtımı, fotodinamik terapi, enerji depolama, gıda güvenliği, kataliz, kimyasal sensör, korozyon, su arıtma, sahtecilik ve LED uygulamaları olarak sıralanabilir.

KKN'ler son derece iyi optik özellikleri ve fotokimyasal stabilitelelerinin yanı sıra, çoğunlukla toksik özellik göstermeyen çevre dostu malzemeler olmaları nedeniyle biyolojik sistemlerin hem in vitro hem de in vivo görüntülenmesinde oldukça cazip nanomalzemeler olarak göze çarpmaktadır (Mehta vd., 2014). Örneğin Cao ve arkadaşları bir çalışmasında farelerde in vivo görüntüleme için ZnS katkılı KKN'ler kullanmış ve bunu iyi bilinen CdSe/ZnS kuantum noktalarıyla

karşılaştırmıştır. Hem KKN'lerin hem de CdSe/ZnS kuantum noktalarının intradermal enjeksiyonlarını gerçekleştiren ekip, CdSe/ZnS kuantum noktalarıyla karşılaştırıldığında KKN'lerin oldukça rekabetçi bir in vivo performans sergilediğini ve biyogörüntüleme ajanı olarak yüksek performanslı ve toksik olmayan yeni bir nanomalzeme sınıfı olarak yüksek bir potansiyele sahip olduğunu bildirmiştir (Cao vd., 2012).

Benzersiz özellikleri nedeniyle KKN'ler, glikoz, nükleik asit, demir ve potasyum gibi çeşitli biyomoleküller için de etkili biyosensörler olarak kullanılmaktadır (Namdari vd., 2017). Yu ve arkadaşları çalışmalarında düşük konsantrasyonlu glikozun optik fiberler aracılığıyla çevrimiçi tespiti için floresan özellikli KKN'ler kullanarak yeni bir glikoz biyosensörü üretmiştir. Floresans yoğunluğundaki değişimin, hem mikromol hem de nanomol aralıklarında glikoz konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu gözlemleyen ekip, zaman içindeki glikoz dalgalanmalarının gerçek zamanlı izlenmesine olanak tanıyan KKN'lerin, biyosensör olarak kullanıldığında yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik sergilediğini rapor etmiştir (Yu vd., 2019).

KKN'ler son zamanlarda fotodinamik terapide de birçok kanser türü için potansiyel bir tedavi olarak kullanılmaktadır. He ve arkadaşlarının yürüttüğü güncel bir çalışma buna örnek olarak KKN'lerin fotodinamik terapideki muhteşem etkisini gözler önüne sermektedir. Ekip, araştırmasında KKN'ler ile modifiye edilmiş $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ molekülünü, oda sıcaklığında bir hidroliz yöntemi kullanılarak sentezlemiş ve bu molekülü akciğer kanseri (A549) hücrelerine karşı incelemiştir. Bu araştırmacılar tarafından, KKN'lerin $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 'ye dahil edilmesinin, hidrasyon oranını azalttığı, hücresel alımı arttırdığı ve değiştirilmemiş $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ ile karşılaştırıldığında fotojenlenmiş reaktif oksijen türlerinin üretimini iyileştirdiği rapor edilmiştir. Elde edilen bulgular fotodinamik terapide KKN kullanımının, kanser hücrelerine karşı gelişmiş bir foto-öldürücü etki gösterdiğini kanıtlamıştır (He vd., 2022).

KKN'ler, hızlı elektron transferi ve geniş yüzey alanı nedeniyle elektrokimyasal uygulamalar için de oldukça tercih edilmekte ve mevcut enerji darboğazlarını çözmeye potansiyelleri halen kapsamlı olarak araştırılmaktadır. Henüz çok yakın bir zamanda enerji depolama alanında KKN'lerin kullanımı hakkında Jo ve ekibi detaylı bir araştırma gerçekleştirmiş ve P katkılı KKN'leri (P-KKN) düşük sıcaklıkta amorf WO_3 'e entegre etmek için bir yöntem geliştirmiştir. Çalışmada P-KKN'lere ait fonksiyonel grupların, kuantum nokta greftleri formunda amorf WO_3 ile güçlü hidrojen bağları oluşturarak uzun ve tekrarlayan elektrokimyasal döngüler

oluşturduğu ve bükülme döngülerinin ardından yapısal deformasyona karşı dayanım sağladığı bildirilmiştir. Buna ek olarak, P-KKN'lerin fonksiyonel grupları ve grafitik karbonunun, Li-iyon ıslanabilirliğini ve elektriksel iletkenliğini geliştirerek elektrotlarda mükemmel bir EC enerji depolama performansına yol açtığı rapor edilmiştir (Jo vd., 2022).

Son yıllarda fotokatalitik prosesler, organik sentezlerde daha yeşil alternatifler olarak muazzam bir ivme kazanmıştır. Fotokatalize olan ilgi, güneş ışığının etkin bir şekilde kullanıldığında tükenmez bir enerji kaynağı olduğunun fark edilmesiyle başlamıştır. Ancak bununla beraber UV'nin yüksek enerjisi ve kısa dalga boyundaki görünür ışık, organik bileşiklere olumsuz şekilde zarar verebilmektedir. KKN'lerin uzun dalga boylu ışık ve enerji alışverişinden yarar sağlama potansiyeli, bu nanomalzemelerin organik sentezde fotokatalizörler olarak kullanılması için mükemmel bir fırsat ortaya koymuştur (Lim vd., 2015). Son yıllarda araştırmacılar, suyun ayrıştırılması yoluyla H₂ üretmek için TiO₂-KKN nanokompozitlerini fotokatalizör olarak kullanmayı başarmıştır. Bu bağlamda ilk raporlardan biri 2013 yılında Zhang ve arkadaşları tarafından oluşturulmuştur. KKN'lerle yüklü TiO₂ nanotüp dizilerinin, görünür ışık altında fotokataliz yoluyla sudan H₂ üretebildiğini belirten grup, KKN'lerin yapıya eklenmesi ile nanotüp dizilerinin ışık toplama aralığının görünür ve orta-infrared bölgelerine etkili bir şekilde genişlediğini bildirmiştir. Sonuç olarak, fotoakım yoğunluğunda ve hidrojensel oluşum hızında Ag/AgCl'ye kıyasla dört kat artış elde edildiği rapor edilmiştir (Zhang vd., 2013).

Tüm bu alanların dışında, ucuz ve basit metotlarla hızlı bir şekilde sentezlenebilen, geniş yüzey alanına sahip ve toksik özellik göstermeyen küçük floresan nanopartiküller olan KKN'ler, ilaç taşıyıcı sistemler olarak da diğer floresan nanomateryallere kuvvetli bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

2.KARBON KUANTUM NOKTALARININ İLAÇ TAŞIYICI SİSTEMLER OLARAK UYGULAMALARI

Biyoaktif bir molekülün terapötik etkisini başarılı bir şekilde yerine getirebilmesi, her türlü olumsuz fizyolojik koşulun üstesinden gelerek yeterli miktarda aktif bileşiğin uygun zamanda hedeflenen hücreye ulaştırılabilmesine bağlıdır. İlaç taşıyıcı sistemlerin görevi ise, ilaç moleküllerinin doğru zamanda, güvenli ve tekrarlanabilir bir şekilde, belirli bir hedef bölgeye salınmasını sağlamaktır (Vega-Vásquez vd., 2020). Ancak başarılı bir ilaç salımının gerçekleştirilebilmesi için, ilaç taşıyıcı sistemler

olarak kullanılacak materyallerin güvenli olması, terapötik işlevini yerine getirmesi, yan etki oluşturmaması, toksik etki göstermemesi ve üretim kolaylığı sunması gerekmektedir (Anselmo ve Mitragotri, 2014).

Günümüzde miseller, dendrimerler, lipozomlar, niozomlar ve polimerik nanopartiküller gibi organik materyaller ile; zeolit, mezogözenekli silika, hidroksiapatit, trikalsiyum fosfat, alüminosilikat, mezogözenekli karbon, gözenekli silikon, mezogözenekli organosilikat, kalsiyum silikat, seramik nanotüp, karbon nanotüp, katmanlı silikat, kara fosfor ve metal nanopartiküller gibi inorganik materyaller ilaç taşıyıcı sistemler olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Çetintaş, 2022).

Son yıllarda KKN'ler, kuvvetli floresan ışımaya, iyi fotostabilite, yüksek suda çözünürlük, iyi biyouyumluluk, küçük boyut, yüzey işlevselleştirme kolaylığı ve düşük toksisite gibi mükemmel özelliklerinden dolayı ilaç taşıyıcı sistemler için umut verici bir nanomalzeme olarak ortaya çıkmıştır. Başta kanser olmak üzere birçok hastalığın tedavisinde etkili rol oynayan KKN'lerin, hedefleme, taşınım ve salınım gibi aşamalarda yer alarak ilaç moleküllerinin terapötik etkilerini iyileştirdiği çeşitli bilimsel araştırmalarla kanıtlanmıştır.

Su ve arkadaşları yürüttükleri bir çalışmada, sadece kanser hücrelerinin değil, aynı zamanda kanser kök hücrelerinin de çekirdeğine nüfuz edebilen kırmızı emisyonlu KKN'ler sentezlemiştir. Serbest Doksorubisin ile kanser hücre hattındaki hücre canlılığının %50'lerde olduğunu gözlemleyen ekip, yüzeylerine 30 µg/mL konsantrasyonda Doksorubisin yüklenen KKN'ler ile bu oranın ortalama %21'e kadar düştüğünü rapor etmiştir. Doksorubisin yüklü KKN'lerin, ayrıca kanser kök hücrelerini ortadan kaldırarak iyi bir terapötik etki sergilediğini belirten araştırmacılar, kanserlerin etkili bir şekilde ortadan kaldırılması için KKN bazlı antikanser ilaç taşıyıcıların yüksek bir potansiyele sahip olduğunu bildirmiştir (Su vd., 2020). Bir başka çalışmada ise Samimi ve ekibi hidrotermal yöntemle azot katkılı KKN'ler (N-KKN) sentezleyerek kinik asit ile konjuge ettiğini ve meme kanseri hücrelerine yönelik hedefleme maddesi olarak Gemsitabin yüklemesi gerçekleştirdiğini bildirmiştir. Elde edilen N-KKN-Kinik asit konjugasyonunun, 360 nm'de optimum uyarma ile 490 nm'de güçlü bir emisyon sergilediğini bildiren araştırmacılar, Gemsitabin ilaç etken maddesi için nispeten yüksek bir yüklenme kapasitesi ve iyi bir ilaç salım profili gösterdiğini rapor etmiştir. Ayrıca elde edilen in vitro sonuçlar, N-KKN-Kinik asit-Gemsitabin kompleksinin, serbest Gemsitabin'e göre daha yüksek hücresel sitotoksositeye

ve kanser hücreleri üzerinde daha etkili bir inhibisyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir (Samimi vd., 2021). Çok yakın bir zamanda yine meme kanseri üzerine çalışan bir grup araştırmacı, düşük suda çözünürlük ve kısa yarılanma ömrüne sahip Kurkumin etken maddesi için ilaç taşıyıcı sistemler olarak KKN içeren hidrojel yapılar sentezlemiştir. Kitosan, alümina ve KKN içeren bu hidrojel yapılar kullanılarak daha önce rapor edilen taşıyıcı sistemlere kıyasla daha yüksek bir ilaç yükleme kapasitesi (%48) elde ettiğini rapor eden araştırmacılar, kontrollü, stabil ve pH duyarlı bir salım profili elde edildiğini de bildirmiştir. Meme kanseri hücre dizisini, sitotoksiste ve hücre apoptoz analizleriyle inceleyen araştırmacılar, zaman içindeki yavaş salınımın ve programlanmış hücre ölümünün, Kurkumin ile nanotaşıyıcı arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığını belirtmiş ve elde edilen sonuçlar ışığında KKN içeren bu konjuge yapının tümör tedavisi için umut verici yeni bir nanosistem olarak düşünülebileceğini ifade etmiştir (Karami vd., 2023).

KKN'ler kanser ilaçlarının yanı sıra, steroid yapıda olmayan antiinflamatuvar ilaçlar (NSAİİ) için de etkili ilaç taşıyıcı sistemlerdir. Naproksen, otoimmün hastalıklar ve romatizmal eklem iltihabı gibi kronik enflamasyonlara karşı kullanılan NSAİİ'lerden biridir. Ancak yaşlı popülasyonlarında kullanımı ciddi ve ölümcül komplikasyonlara yol açabilmektedir. Bu nedenle Naproksen'in yeni ve zararsız bir yöntemle biyodağıtımını oldukça önemlidir (Ali vd., 2018). Ardestani ve arkadaşları Naproksen'i, mezogözenekli silika problemleri (Mn/CQD/SiO₂@Naproksen) ile modifiye edilmiş yeni bir manyetik KKN ile birleştirerek bu ilacın biyolojik dağılımını incelemek için KKN'lerin floresans özelliklerini kullanmıştır. Mn/CQD/SiO₂@Naproksen konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte siklooksijenaz gen ifadesinin azaldığını gözlemleyen ekip, yaptıkları biyodağılım çalışması sonrası, karaciğerde yüksek miktarda prob birikimi olduğunu ortaya çıkarmış ve bu yeni zararsız ilaç dağıtım sisteminin, in vivo ortamda Naproksen dağılımının izlenmesinde etkili ajanlar olduğunu ortaya koymuştur (Ardestani vd., 2021). Başka bir çalışmada ise yine NSAİİ grubundan bir ilaç olan İbuprofen, nitrojen katkılı KKN'lerle birlikte, kalsiyum katyonları ile çapraz bağlı aljinat içine enkapsüle edilmiş ve 30 dakika gibi kısa bir sürede %92'lik bir yükleme kapasitesine ulaşıldığı bildirilmiştir. Hassan ve arkadaşları tarafından yürütülen bu çalışmada, insan vücudunun farklı durumlarını simüle etmek amacıyla sıcaklığın ilaç salınımı üzerindeki etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar, hastalık durumlarında meydana gelen sıcaklık artışlarında daha iyi bir salınım profili meydana

geldiğini göstermiştir. Buna ek olarak insan vücudundaki gastrointestinal sistemin farklı bölümlerinin pH'ını simüle etmek için salınım ortamının pH'ı da araştırılmış ve en iyi ilaç salınımının, ortamın asidik olduğu mide yerine on iki parmak bağırsağında meydana gelebileceği bulunmuştur. Bu durumun ise, midenin İbuprofen'in yan etkilerinden korunmasına yardımcı olabileceği düşünülmüştür. Sonuç olarak araştırmacılar, İbuprofen-KKN kapsüllerinin kuvvetli floresan özelliği, yüksek ilaç yükleme kapasitesi ve sürekli salınım davranışlarından dolayı klinik uygulamalar için yüksek potansiyele sahip olduklarını belirtmiştir (Hassan vd., 2021).

KKN'ler ayrıca antibakteriyel ve antiviral ilaç formülasyonlarında da başarılı bir performans göstermektedir. Bu bağlamda Das ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada, deniz otlarından elde edilen κ -karragenan ve limon suyu kullanılarak hidrotermal yöntem ile N-KKN'ler sentezlenmiş; sonrasında ise floresan özelliklerini iyileştirmek amacıyla benzalkonyum klorür ile kuaternize edilmiştir. Sentezlenen N-KKN'lerin antibakteriyel özelliklerini inceleyen araştırmacılar, bu nanoyapıların ilginç bir şekilde tek başına dahi gram negatif *E. coli* bakterilerini inhibe ettiğini rapor etmiştir (Das vd., 2019). Karfa ve çalışma arkadaşları ise sistein bazlı N-KKN'ler sentezleyerek bunlara altın nanopartiküller bağlamış ve sentezlenen bu nanokompozitin yine *E. coli*. bakterisine karşı etkili bir inhibisyon performansı sergilediğini bildirmiştir (Karfa vd., 2015). Du ve ekibi ise, KKN'lerin, DNA virüsü için model olarak sahte kuduz virüsünün ve RNA virüsü için model olarak domuz üreme sendromu virüsünün çoğalmalarını inhibe ederek önemli ölçüde antiviral etki gösterebildiğini bildirmiştir (Du vd., 2016).

KKN'lerin ilaç taşıyıcı sistemler olarak kullanımları gün geçtikçe artan bir önem kazanmaktadır. Bu nanomalzemeler, sahip oldukları benzersiz özellikleri nedeniyle ilaç taşıma, hedefleme ve kontrollü salınım gibi kritik süreçlerde etkili bir rol oynamaktadır. Biyoaktif moleküllerin etkin bir şekilde hücrelere ulaştırılmasında sağladığı avantajlar, yeni terapötik stratejilerin geliştirilmesinde KKN'lerin gelecekte adından sıkça söz ettireceğinin şimdiden sinyallerini vermektedir.

KAYNAKLAR

- Ali, A., Arif, A. W., Bhan, C., Kumar, D., Malik, M. B., Sayyed, Z., ... & Ahmad, M. Q. (2018). Managing chronic pain in the elderly: an overview of the recent therapeutic advancements. *Cureus, 10*(9).
- Anselmo, A. C., and Mitragotri, S. (2014). An overview of clinical and commercial impact of drug delivery systems. *Journal of Controlled Release, 190*, 15-28.
- Ardestani, M. S., Zaheri, Z., Mohammadzadeh, P., Bitarafan-Rajabi, A., & Ghoreishi, S. M. (2021). Novel manganese carbon quantum dots as a nano-probe: Facile synthesis, characterization and their application in naproxen delivery (Mn/CQD/SiO₂@ naproxen). *Bioorganic Chemistry, 115*, 105211.
- Aslam, J., Verma, C., Verma, D. K., & Aslam, R. (Eds.). (2022). *Carbon Allotropes: Nanostructured Anti-Corrosive Materials*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Bruno, F., Sciortino, A., Buscarino, G., Soriano, M. L., Ríos, Á., Cannas, M., ... & Agnello, S. (2021). A comparative study of top-down and bottom-up carbon nanodots and their interaction with mercury ions. *Nanomaterials, 11*(5), 1265.
- Cao, L., Yang, S. T., Wang, X., Luo, P. G., Liu, J. H., Sahu, S., ... & Sun, Y. P. (2012). Competitive performance of carbon “quantum” dots in optical bioimaging. *Theranostics, 2*(3), 295.
- Çetintaş, H. İ. (2022). *Biyolojik temelli metal organik kafes yapıların sentezi, karakterizasyonu ve ilaç taşıyıcı sistem olarak uygulaması* (Tez no. 779746) [Doktora tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi] <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=kIrIdtdJ31bRgjb6fHvMUdBhwLUtVjDvV5WT8LnQ9SDGkfcktDmaBiCenOibafxc>
- Crista, D. M., Esteves da Silva, J. C., & Pinto da Silva, L. (2020). Evaluation of different bottom-up routes for the fabrication of carbon dots. *Nanomaterials, 10*(7), 1316.
- Das, P., Ganguly, S., Bose, M., Ray, D., Ghosh, S., Mondal, S., ... & Das, N. C. (2019). Surface quaternized nanosensor as a one-arrow-two-hawks approach for fluorescence turn “on–off–on” bifunctional sensing and antibacterial activity. *New Journal of Chemistry, 43*(16), 6205-6219.
- Dimos, K. (2016). Carbon quantum dots: surface passivation and functionalization. *Current Organic Chemistry, 20*(6), 682-695.

- Du, T., Liang, J., Dong, N., Liu, L., Fang, L., Xiao, S., & Han, H. (2016). Carbon dots as inhibitors of virus by activation of type I interferon response. *Carbon*, *110*, 278-285.
- Hassan, H., Almarjeh, R. A. B., & Atassi, Y. (2021). In-Vitro Ibuprofen Release Monitoring Using Carbon Quantum Dots. *Journal of Fluorescence*, *31*, 289-303.
- He, B., Jin, H. Y., Wang, Y. W., Fan, C. M., Wang, Y. F., Zhang, X. C., ... & Liu, J. W. (2022). Carbon quantum dots/Bi₄O₅Br₂ photocatalyst with enhanced photodynamic therapy: killing of lung cancer (A549) cells in vitro. *Rare Metals*, *41*(1), 132-143.
- Jo, M. H., Kim, K. H., & Ahn, H. J. (2022). P-doped carbon quantum dot graft-functionalized amorphous WO₃ for stable and flexible electrochromic energy-storage devices. *Chemical Engineering Journal*, *445*, 136826.
- Karami, M. H., Pourmadadi, M., Abdouss, M., Kalae, M. R., Moradi, O., Rahdar, A., & Díez-Pascual, A. M. (2023). Novel chitosan/ γ -alumina/carbon quantum dot hydrogel nanocarrier for targeted drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, *251*, 126280.
- Karfa, P., Roy, E., Patra, S., Kumar, S., Tarafdar, A., Madhuri, R., & Sharma, P. K. (2015). Retracted Article: Amino acid derived highly luminescent, heteroatom-doped carbon dots for label-free detection of Cd²⁺/Fe³⁺, cell imaging and enhanced antibacterial activity. *RSC Advances*, *5*(72), 58141-58153.
- Kumar, P., Dua, S., Kaur, R., Kumar, M., & Bhatt, G. (2022). A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics. *RSC advances*, *12*(8), 4714-4759.
- Lai, C., Lin, S., Huang, X., & Jin, Y. (2021). Synthesis and properties of carbon quantum dots and their research progress in cancer treatment. *Dyes and Pigments*, *196*, 109766.
- Lim, S. Y., Shen, W., & Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, *44*(1), 362-381.
- Liu, Y., Roy, S., Sarkar, S., Xu, J., Zhao, Y., & Zhang, J. (2021). A review of carbon dots and their composite materials for electrochemical energy technologies. *Carbon Energy*, *3*(5), 795-826.
- Martindale, B. C., Hutton, G. A., Caputo, C. A., Prantl, S., Godin, R., Durrant, J. R., & Reisner, E. (2017). Enhancing light absorption and

- charge transfer efficiency in carbon dots through graphitization and core nitrogen doping. *Angewandte Chemie*, 129(23), 6559-6563.
- Mehta, V. N., Jha, S., & Kailasa, S. K. (2014). One-pot green synthesis of carbon dots by using *Saccharum officinarum* juice for fluorescent imaging of bacteria (*Escherichia coli*) and yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) cells. *Materials Science and Engineering: C*, 38, 20-27.
- Namdari, P., Negahdari, B., & Eatemadi, A. (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. *Biomedicine & pharmacotherapy*, 87, 209-222.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, M. S., Atarod, M., Sajjadi, M., & Isaabadi, Z. (2019). *An introduction to green nanotechnology*. Academic Press.
- Purkait, M. K., Haldar, D., & Debnath, B. (2023). *Technological Advancements in Product Valorization of Tea Waste*. Elsevier.
- Ray, S. C., & Jana, N. R. (2017). Toxicology and biosafety of carbon nanomaterials. *Carbon Nanomaterials for Biological and Medical Applications, 1st ed.; Ray, SC, Jana, NR, Eds*, 205-229.
- Samimi, S., Ardestani, M. S., & Dorkoosh, F. A. (2021). Preparation of carbon quantum dots-quinic acid for drug delivery of gemcitabine to breast cancer cells. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 61, 102287.
- Şimsek, E. B. (2022). Carbon-based metal-free catalysts for photocatalytic reactions. In *Carbon-Based Metal Free Catalysts* (pp. 151-194). Elsevier.
- Su, W., Guo, R., Yuan, F., Li, Y., Li, X., Zhang, Y., ... & Fan, L. (2020). Red-emissive carbon quantum dots for nuclear drug delivery in cancer stem cells. *The journal of physical chemistry letters*, 11(4), 1357-1363.
- Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. S., Pathak, P., ... & Xie, S. Y. (2006). Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7756-7757.
- Vega-Vásquez, P., Mosier, N. S., and Irudayaraj, J. (2020). Nanoscale drug delivery systems: From medicine to agriculture. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, 79.
- Vibhute, A., Patil, T., Gambhir, R., & Tiwari, A. P. (2022). Fluorescent carbon quantum dots: Synthesis methods, functionalization and biomedical applications. *Applied Surface Science Advances*, 11, 100311.

- Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736-12737.
- Yadav, P. K., Chandra, S., Kumar, V., Kumar, D., & Hasan, S. H. (2023). Carbon Quantum Dots: Synthesis, Structure, Properties, and Catalytic Applications for Organic Synthesis. *Catalysts*, 13(2), 422.
- Yu, S., Ding, L., Lin, H., Wu, W., & Huang, J. (2019). A novel optical fiber glucose biosensor based on carbon quantum dots-glucose oxidase/cellulose acetate complex sensitive film. *Biosensors and Bioelectronics*, 146, 111760.
- Zhang, L., Yang, X., Yin, Z., & Sun, L. (2022). A review on carbon quantum dots: Synthesis, photoluminescence mechanisms and applications. *Luminescence*, 37(10), 1612-1638.
- Zhang, X., Wang, F., Huang, H., Li, H., Han, X., Liu, Y., & Kang, Z. (2013). Carbon quantum dot sensitized TiO₂ nanotube arrays for photoelectrochemical hydrogen generation under visible light. *Nanoscale*, 5(6), 2274-2278.

BÖLÜM 4

ULTRASONİK NANOKRİSTAL YÜZEY MODİFİKASYONU (UNYM) YÖNTEMİ VE GÜNCEL GELİŞMELER

Öğr. Gör. Erhan SELÇUK¹

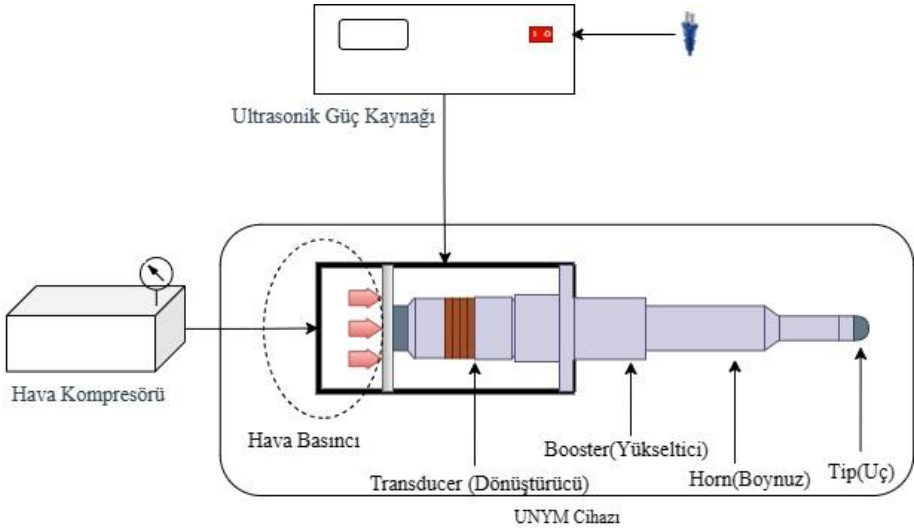
Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR²

¹ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Divriği Nuri Demirağ Meslek Yüksekokulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü Sivas, Türkiye. erhanselcuk@cumhuriyet.edu.tr, Orcid ID: 0000-0002-6120-2146

² Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye. msimsir@cumhuriyet.edu.tr, Orcid ID: 0000-0002-8895-7821

GİRİŞ

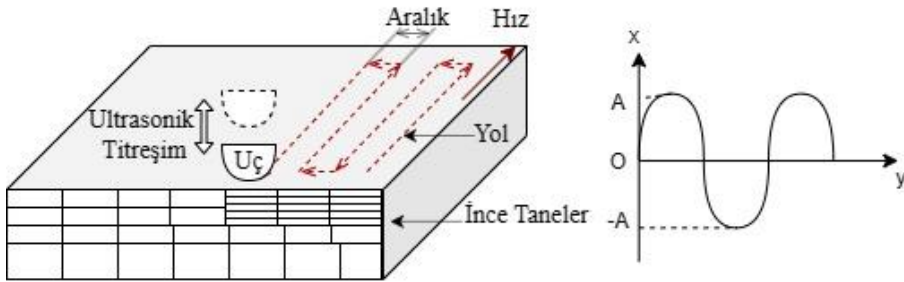
UNYM, patentli bir teknolojidir. Design Mecha Co., Ltd tarafından geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir (Amanov, Cho, Pyoun, vd., 2012). UNYM, son zamanlarda geliştirilmiş mekanik aşırı yüzey plastik deformasyonu teknolojisidir. Malzeme yüzeyinde aşırı plastik deformasyon oluşturmak için statik yüke ek olarak yüzey nanokristalleşmesini sağlayan düşük frekanslı ultrasonik titreşimi kullanır. Mekanik darbelerle malzeme yüzeyinde plastik deformasyon başlatılır. Ucun yüksek frekanslı darbesi, malzeme yüzeyi üzerinde yüksek yoğunlukta dislokasyon ve tane sınırlarının oluşmasını sağlayan aşırı plastik deformasyona neden olur. Darbe sayısı arttıkça, yüzeydeki basma kalıntı gerilmesi de artar. Bunun sonucu olarak malzemenin yorulma direnci de artar. Dolayısıyla, şokların sayısı arttıkça malzeme yüzeyindeki nanokristal yüzey tabakası oluşumunun kalınlığı da artmaktadır. Tungsten karbür ucun titreşimli hareketi sayesinde yüzeyde oluşan çukurlar, yüzeyde parlatma etkisi yaparak yüzey profilini düzleştirir (Syed & Sundaram, 2023). Endüstriyel uygulama alanlarında çok yüksek mukavemet, yorulma ömrü, aşınma direnci ve korozyon direncinin gerekli olduğu: Havacılık (Nascimento vd., 2001), gemi ve denizcilik (Kirkhope vd., 1999; Deguchi vd., 2012) otomotiv (Kudryavtsev & Kleiman, 2005), demiryolu (Zou vd., 2021) ve köprü yapıları (Yin vd., 2010) gibi alanlarda kullanılmaktadır. Şekil 1’de UNYM cihazının çalışma prensibi sunulmuştur.



Şekil 1. UNYM cihazı çalışma prensibi

UNYM Yöntemine İşlem Parametrelerinin Etkisi

UNYM, belirli bir periyotta 20 kHz sabit titreşim frekansı ile belirli bir bölgenin işlendiği, malzeme yüzeyi üzerinde silikon nitrit ve tungsten karbürden imal edilmiş uçlarla mekanik darbenin uygulandığı bir soğuk dövme işlemidir. Başlangıç genliği metalik malzemenin performansına göre ayarlanan sabit bir parametredir. Her numune belirli bir hızla karşılıklı yukarı ve aşağı giden tutucu üzerinde kenetlenmiştir. Her bir Z doğrultusundaki taramadan sonra, silikon nitrit veya tungsten karbür uç Z doğrultusunda sabit bir mesafede hareket etmesine sebep olur. Ayrıca çarpma kuvvetini güçlendirmek için uca sabit bir ağırlık eklenir. Ek olarak, bu giriş parametreleri (frekans, genlik, uç hızı, darbe yükü, aralık ve uç çapı) araştırmacıların gereksinimlerine göre malzemenin nano yapılı yüzey tabaka kalınlığını, mekanik özelliğini, tribolojik performansını ve yorulma özelliğini kontrol etmek için değiştirilebilir. Şekil 2’de UNYM yönteminde kullanılan değiştirilebilir parametrelerin şeması verilmiştir.



Şekil 2. UNYM cihazı parametre şeması

UNYM sonucu malzeme yüzeyinde mikro çatlaklar ve mikro çukurlar oluşmaktadır. Bu unsurlar, malzemenin aşınma önleme özelliklerini iyileştirmektedir. Ayrıca UNYM işlemi ile malzeme yüzeyinde oluşan düzenli mikro çukurlar, hücre büyümesi üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir ve biyolojik implantasyon alanında kullanılabilir (R. Liu vd., 2021).

UNYM işlemi statik yük, genlik, frekans, uç çapı, aralık, besleme hızı gibi çeşitli değişkenlere sahiptir (K. T. Kim & Kim, 2019). Dolayısıyla, farklı malzemeler için farklı parametre uygulamaları ile en faydalı sonuçlar elde edilebilir. Zhao vd., (2020) ultra yüksek mukavemetli 300M çeliği üzerine farklı parametrelerde UNYM uygulamışlardır. Tarama hızı azaldıkça yüzey pürüzlülüğünün azaldığını, statik yük arttıkça yüzey sertliğinin yükseldiğini ifade etmişlerdir. 300M çeliği için en uygun parametrenin 50 N statik yük ve

250 mm/dk tarama hızı olduğunu vurgulamışlardır. Jo vd. (2021) düz ve yarım küresel S45C numunelerine UNYM işlemini işleme açısını (Φ) değiştirerek uygulamışlardır. 0° , 10° , 20° , 30° , 40° ve 45° eğerek yüzey sertliğini incelemişlerdir. 30° açı ile uygulanan UNYM'nin yüzey sertliği bakımından kritik değer olduğunu, bu değerden sonra sertliğin daha yavaş arttığını ifade etmişlerdir. Açısal uygulamaların kademeli lokal sertlik ve çeşitli mekanik parçaların yüzey morfolojisinde etkili bir yöntem olduğunu ve aşınma direncini iyileştirebileceğini öne sürmüşlerdir. UNYM işlem parametrelerinin belirlenmesinde farklı analiz yöntemleri de kullanılmıştır. J. Zhao vd., (2021) Hertzian Temas Teorisi ve Neuber'in Plastisite Kanunu'nundan faydalanarak UNYM parametrelerini analiz etmişlerdir. UNYM parametreleri seçerken kalıntı gerilimi ile yüzey işlemesi arasında bir denge düşünülmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu analiz sonucunda, ultrasonik darbe genliği ve statik yükün artmasının, yüzey işlemi bozmadan kalıntı geriliminin büyüklüğünü ve derinliğini arttırdığını; daha yüksek bir sıcaklığın daha düşük büyüklükte ama daha derin kalıntı gerilimine ve daha iyi bir yüzey işlemesine neden olduğunu; daha küçük bir uç boyutunun, kalıntı gerilimlerinin büyüklüğünü önemli ölçüde arttırabildiğini, ancak yüzey işlemesini bozduğunu açıklamışlardır. Cho vd., (2021) toz yatak füzyonu ile üretilmiş numunelerin yüzeylerine UNYM teknolojisi uygulamışlardır. UNYM'nin neden olduğu pürüzlülük ve sertlik değişiklikleri, amaç fonksiyonları olarak belirlenmiş ve ana parametrelerin optimal koşullarını Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) ve Box-Behnken Tasarımı (BBD) ile elde etmişlerdir. Yüzey sertliğini ve pürüzlülüğünü tahmin etmek için regresyon analizine dayalı matematiksel modeller sunmuşlardır. RSM sonuçları, yüzey pürüzlülüğünün yük ve uç çapına bağlı olduğunu ve ara geçiş aralığı ve uç çapı azaldıkça yüzey pürüzlülüğünün önemli ölçüde iyileştiğini gösterdiğini belirtmişlerdir. BBD ve ANOVA aracılığıyla, yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için optimal koşulların, 40 N yük, 10 μ m ara geçiş aralığı ve 2,38 mm uç çapı olduğunu ifade etmişlerdir. Syed & Sundaram, (2023) 300M çeliklerine farklı tarama hızları, aralıklar ve statik yükler ile UNYM uygulayarak optimizasyon çalışması yapmışlardır. Çalışma sonucunda tarama hızının azalması ve statik yükün artması ile yüzey pürüzlülüğünün arttığını, İşlenmiş yüzeylerin ıslanabilirliği üzerinde UNYM'nin etkisi olmadığını ortaya koymuşlardır. Statik yük artışının basma kalıntı gerilmesi ve sertliğin artışına neden olduğunu açıklamışlardır. Tarama aralığının azalmasının çukur benzeri yapıların uzaklığının azalmasına sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Bahsedilen tüm mekanik, korozif, biyolojik özellikler yönüyle Kishore vd., (2022) tarafından hazırlanan tablo formatı güncel çalışmalar ile genişleterek Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. UNYM Yönteminin mekanik ve mikroyapı özelliklerine etkisi

| Malzemeler | Statik Yük | Uç Malzemesi, Çapı (mm) | Frekans, Genlik | Gözlem |
|-------------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------|--|
| Inconel 718(Li vd., 2023) | 50 N | WC, 2,38 | 20 kHz, 30 µm | <ul style="list-style-type: none"> 627 N kuvvette aşınma derinliği %17, aşınma genişliği ise %5,7 azaldı. Numuneye uygulanan kuvvet arttıkça aşınma arttı. |
| Ti6Al4V (W. Zhao vd., 2023) | 50 N | WC, 2,38 | 20 kHz, 24 µm | <ul style="list-style-type: none"> Lazer destekli UNYM sonrasında numunelerin sürtünme katsayısı ve aşınma hacmi sırasıyla %13 ve %90 azaldı. Yüzey sertliği 1,6 kat arttı. |
| AISI 52100(Magazov vd., 2023) | 20 N | WC, 2,38 | 20 kHz, 30 µm | <ul style="list-style-type: none"> İşlemin uygulandığı sıcaklık arttıkça karbür boyutunda azalma görüldü. Benzer şekilde sıcaklık arttıkça yüzey sertliği azaldı. |
| 316L (R. E. Kim vd., 2023) | 30 N | WC, 2,38 | 20 kHz, 30 µm | <ul style="list-style-type: none"> Yüzeyden 200 µm derinliğe kadar dağılmış alt yüzey gözenekleri şiddetli darbeler sonucunda kapatıldı. Mikro sertlik 262 HV’den 380 HV’ye yükseldi. Akma ve çekme mukavemeti iyileşti. |
| Tantalyum (Amanov vd., 2017). | 30 N | 2,38, WC | 20 kHz, 40 µm | <ul style="list-style-type: none"> Yüzey sertliği 25 ve 800°C’de sırasıyla %19 ve %65 arttı. Basma kalıntı gerilmesi 800°C’de -1000 Mpa seviyesine ulaştı. |
| 304 ASS (Ye vd., 2014). | 20 N | WC, belirtilmemiş | 20 kHz, 10µm | <ul style="list-style-type: none"> Aşırı Plastik Deformasyon 50 µm. Sertlik artışı 7 Gpa. Akma dayanımı %85,29’a kadar arttı. Yorulma ömrü 7,67 kat iyileşti. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 1400 MPa |
| SUS 304 (Yasuoka vd., 2013). | 70 N, 90 N, 110 N ve | WC, 2,38 mm | ~20 kHz, 30 µm | <ul style="list-style-type: none"> Yüzey pürüzlülüğü 1,05 µm’den 0,32 µm’ye düştü. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 43,1 MPa. |

| | | | | |
|--|-------|---------------------------|---------------|--|
| | 130 N | | | Maksimum yorulma dayanımı 90 N kuvvette 510 MPa (%82,14 artış) |
| 300 M (W. Zhao vd., 2019). | 50 N | WC, belirtilmemiş | 20 kHz, 24 µm | <ul style="list-style-type: none"> Yüzey pürüzlülüğü nitritlenmiş numuneye göre %40 azaldı. Yüzey sertliği temel malzemeye kıyasla %40,64 arttı. Yüzey sertliği nitritlenmiş numunede %13,40'a kadar yükseldi. |
| A100 (W. Zhao, Liu, Yang, vd., 2021). | 50 N | Semente WC, belirtilmemiş | 20 kHz, 24 µm | <ul style="list-style-type: none"> Yüzey sertliği 574 Hv'den 707 Hv'ye yükseldi (%23,17 artış). Maksimum basma kalıntı gerilmesi 4,4 kat artışla 1706 MPa'a yükseldi. Normal yorulma ömründe 14 kat; Titreşimli aşınma ömründe 2 kat artış görüldü. |
| AISI 4340 (R. Karimbaev, Pyun, vd., 2020). | 40 N | WC, 2,38 mm | 20 kHz, 30 µm | <ul style="list-style-type: none"> Ra ve Rz sırasıyla %72,7 ve %52,9 azaldı. Yüzey sertliği %38,59'a kadar yükseldi. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 717 MPa. Yorulma dayanımı %45,45'e kadar arttı. Yorulma ömrü 214 kat yükseldi. |
| AA7075 – T651 (Zhang vd., 2022). | 1 kg | WC, belirtilmemiş | 20 kHz, 8 µm | <ul style="list-style-type: none"> Normal malzeme üzerine UNYM uygulandığında yorulma ömrü 11 kat yükseldi. UNYM sonrası 2 saat korozyona maruz kalan numunelerin yorulma ömrü sadece korozyona maruz kalmış numunelerin yorulma ömründen 4 kat fazladır. Yüzey pürüzlülüğü 2 saat korozyona maruz kalmış numune için 2,3 µm'den 2,4 µm'ye yükselmiştir. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 600 MPa. |
| AA7075 – T6 (Efe vd., 2020). | 30 N | WC, 2,38 mm | 20 kHz, 30 µm | <ul style="list-style-type: none"> Yüzey pürüzlülüğü %15,75 azaldı. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 780 MPa. Mikrosertlik %26 kadar yükseldi. Aşınma oranı 2,75 kat iyileşti. |

| | | | | |
|---|------------------|---|---------------------------|---|
| | | | | <ul style="list-style-type: none"> Sürtünme katsayısı %6,4 azaldı. |
| CP Ti (Amanov, Cho, Kim, vd., 2012). | 30 N | WC, 2,38 | 20 kHz, 30 µm | <ul style="list-style-type: none"> Tane 200 nm'ye incelendi. Yüzey sertliği %32,19 arttı. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 1279,4 MPa. |
| Ti64 (H. Zhang vd., 2017). | 60 N | WC, 2,38 | 20 kHz, 30 µm | <ul style="list-style-type: none"> Tane α ve β için sırasıyla 1,2 µm ve 0,8 µm'ye incelendi. Yüzey sertliği %15,55 arttı. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 1142,7 MPa. |
| Ti – Nb – Ta – Zr (Kheradmandfard vd., 2017). | 25 – 40 N | WC, belirtilmemiş | 20 kHz, 24 µm ve 40 µm | <ul style="list-style-type: none"> Yüzey pürüzlülüğü %44,32 azaldı. Yüzey sertliği %13,40 arttı. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 1094 MPa. UNYM boyunca yorulma ömrü hızlı dönmeye %160, yavaş dönmeye %100 arttı. |
| Inconel 718 (Maleki vd., 2021). | 40 N | WC, 2,38 | 20 kHz, 40 µm | <ul style="list-style-type: none"> Kademeli nanoyapılı yüzey 60 nm – 200 nm derinliklerinde oluştu. Sertlikteki artış %102,63. |
| ATI 718 plus (Kattoura vd., 2018). | 10 N/50 N | WC, 2,5 | 25 kHz, 40 µm | <ul style="list-style-type: none"> Tane 21,95 nm'ye incelendi. Yüzey sertliği %44 kadar arttı. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 1000 MPa'dan fazladır. Yorulma ömrü 5,25 kat iyileşti. |
| Inconel 690 (Amanov & Umarov, 2018). | 20 – 40 N | WC, 2,5 | 25 kHz, 8 – 16 µm | <ul style="list-style-type: none"> Yüzey sertliği %44,1 yükseldi. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 1376 MPa. Akma dayanımı %13 arttı. |
| Cp Cu (Moon vd., 2019). | 50 N | WC, 2,38 | 20 kHz, 50 µm | <ul style="list-style-type: none"> Tane 200 nm'ye incelendi. Yüzey sertliği %142,65 arttı. Maksimum basma kalıntı gerilmesi 1,5 Gpa. Akma dayanımı %44,15, çekme dayanımı %6,75 iyileşti. |
| AZ31B Mg Alaşımı (Hou vd., 2017). | 5 N | WC, 4 | 20 kHz, 8 µm | <ul style="list-style-type: none"> Yüzey pürüzlülüğü %21,9 azaldı. Yüzey sertliği %63,98 arttı. Akma dayanımı %43,48 arttı. |
| AZ91D Mg Alaşımı (Amanov, Penkov, Pyun, vd., 2012). | 10 N, 20 N, 30 N | WC; Si ₃ N ₄ , 2,38 | 20 kHz, 30 µm | <ul style="list-style-type: none"> Tane 39 nm'ye kadar incelendi. Yüzey sertliği %28,26 arttı. Aşınma oranı %30 azaldı. Sürtünme katsayısı %23 azaldı. |
| Co – Cr – Mo Alaşımı | 50 N | WC, 2,38 | 20 kHz, | <ul style="list-style-type: none"> Yüzey pürüzlülüğü oda sıcaklığında (OS) ve yüksek |

| | | | | |
|---|------------------|------------|---------------|--|
| (Amanov, 2021). | | | 30 µm | <p>sıcaklıkta (YS)sırasıyla %83,02 ve %87,69 azaldı.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Yüzey sertliği OS ve YS'de %35,1 ve %44,3 arttı. • Akma dayanımı OS ve YS'de %3,4 ve %11,78 arttı. Çekme dayanımı OS ve YS'de %5,5 ve %10,8 arttı. • Sürtünme katsayısı %23,6 ve %48,07 azaldı. • Özel aşınma oranı OS ve YS'de %43,1 ve %77,3 azaldı. |
| CoCrFeMnNi Yüksek Entropili Alaşım (Listyawan vd., 2020). | 10 N, 20 N, 60 N | WC, 2,4 mm | 20 kHz, 30 µm | <ul style="list-style-type: none"> • Yüzey sertliği %98,28 arttı. • Akma dayanımı %142,49 arttı. |
| Nikel – Titanyum Şekil Hafızalı Alaşım (Ma vd., 2017). | 3 kg | WC, 2,4 mm | 20 kHz, 20 µm | <ul style="list-style-type: none"> • Yüzey pürüzlülüğü 12,1 µm'den 9 µm'ye azaldı. • Yüzey sertliği 304 Hv'den 408 Hv'ye (%34,2 artış). • Korozyon akımı 157 nA'dan 53,1 nA'ya geriledi. |
| Nikel – Titanyum Şekil Hafızalı Alaşım (Hou vd., 2018). | 20 N | WC | 20 kHz, 12 µm | <ul style="list-style-type: none"> • Korozyon direnci gelişti. • Yüzey sertliği %21,81 arttı. • Hücre adezyonu iyileşti. |

Kishore vd. tarafından hazırlanan tablo formatı güncel çalışmalar ile genişleterek sunulmuştur.

Kaplama ile UNYM Uygulamaları

UNYM işleminin kaplamalarla birlikte kullanılması endüstriyel olarak daha çok uygulama alanı bulması açısından önemlidir. Kaplamalardaki çatlakların sayısı, yüzeye sürekli yüksek frekanslı darbelerle çarpılması sonucu kaplama tozunun ezilmesiyle çatlakların dolması sonucu azalır ve buna bağlı olarak yüzey sertliği de artmaktadır (Amanov, 2019b). Amanov, (2019) Yüksek Hızda Oksi Yakıt Püskürtme (HVOF) yöntemi ile karbürize AISI 4340 çeliğinin alt tabakası üzerine Ni – Cr püskürtmüş ve UNYM uygulamıştır. Sonuç olarak UNYM teknolojisinin, kaplama sonrası yüksek zirveleri ve çukurları ortadan kaldırdığını, mikro gözeneklerin doldurulması ile ilişkili olarak püskürtülen kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü azalttığını ve yüzey sertliğini arttırdığını açıklamıştır. UNYM ve kaplamalar için yüzey sertliğinin nüfuziyeti de dikkat edilmesi gereken bir konudur. M. S. Kim vd., (2019)doğrudan enerji biriktirme teknolojisi kullanılarak kaplanmış AISI

316L çeliğinin bozulmuş yüzeyine UNYM uygulamış ve yüzey sertliğini yüzeyden 400 µm derinliğe kadar arttırdığını raporlamışlardır. Benzer bir çalışmada Park & Shim, (2023)316L paslanmaz çeliği üzerinde biriktirilmiş 13Mn, 18,5 Mn ve 24 Mn yüksek mangan çeliği tozları üzerine UNYM işlemi uygulanmışlardır. Mn içeriği arttıkça sertliğin sırasıyla %92, %85, %75 azaldığını belirtmişlerdir. Kaplamaların tek ya da çift katmanlı olarak uygulanması tribolojik, korozif özellikler bakımından yüksek etkiye sahiptir. R. Karimbaev vd., (2020) H13 takım çeliği plakaya AISI 1045 karbon çeliğinin tek ve çift katmanlarının baskı yöntemiyle uygulanmasıyla yeni bir kaplama cihazı geliştirmişlerdir. Her iki katmanı da önce parlatmış ve ardından mekanik ve tribolojik özellikleri iyileştirmek için UNYM işlemine tabi tutmuşlardır. Aşınma direncinin tek ve çift katmanlı uygulamalarda sırasıyla %9,4 ve %19,3 oranında iyileştiğini belirtmişlerdir. Jo vd., (2023) Inconel 718 malzemeye doğrudan enerji biriktirme ve ultrasonik nanokristal yüzey modifikasyonu tekniklerinin birlikte uygulanmasıyla iç metalik kaplama katmanının mekanik özelliklerinin kontrol edilebildiği yeni bir hibrid kaplama işlemi geliştirmişlerdir. Bu yöntemin faydalı olup olmadığını doğrulamak için 200 ve 400 °C yüksek sıcaklıklarda aşınma direncini test etmiş ve bu sıcaklıklarda aşınma direncinin artmasıyla tekrarlanabilir olduğunu kanıtlamışlardır. Ren vd., (2020) AISI 52100 çeliğine plazma yardımcı manyetik püskürtme ile Bor Katkılı Elmas Benzeri Karbon (B-DLC) kaplamayı yuvarlanma, kayma ve karışık modlu olarak UNYM sonrası uygulamış ve tribolojik özelliklerini araştırmışlardır. B-DLC kaplama ve UNYM işleminin AISI52100'ün martenzitik yapısına sağladığı tane inceltme kombinasyonu ile faydalı bir alt tabaka/kaplama arayüzü oluştuğunu ve buna bağlı olarak aşınma direncinin geliştiğini ifade etmişlerdir. Kaplamaların aşınma özelliklerini değerlendirirken altlık ile oluşan bağı da göz önünde bulundurmak gereklidir. Amanov vd., (2021) yüksek basınçlı raylı enjeksiyon sisteminde kullanılan SAE 52100 çelik altlık üzerine termal püskürtme yöntemi ile WC – Co kaplama uygulayıp UNYM işlemi ile kombinasyonunu gerçekleştirmişlerdir. UNYM'nin altlık ile olan bağı arttırdığını buna bağlı olarak yüksek basınçlı raylı enjeksiyon sistemlerinin dayanıklılığını arttırabileceğini öngörmüşlerdir. UNYM ile birlikte uygulanan pek çok kompozit kaplama mevcuttur. Bin Humam vd., (2021) Ni – W matriks malzemeye TaC partiküllerini takviye ederek kompozit kaplama elde etmişlerdir. Bu kaplama üzerine UNYM uygulayarak tribolojik özellikleri değerlendirmişlerdir. UNYM uygulanmış kompozit kaplamalı numunelerde sürtünme katsayısının 15 N yük altında yaklaşık 0,1 kadar azaldığını

açıklamışlardır. Amanov & Berkebile, (2022) SAE 52100 altlık malzemesini termal püskürtme yöntemi kullanarak Cr_2O_3 ve Cr_3C_2 -NiCr ile kaplamışlar ve ultrasonik nanokristal yüzey modifikasyonu uygulamışlardır. Tribolojik değerlendirmelere göre yüzey sertliğini arttırdığı ve sürtünme katsayısını azalttığı sonucuna ulaşmışlardır. Kaplamalar uygulanırken numunelerin bulunduğu ortam koşulları da UNYM etkinliğini değiştirmektedir. Singh vd., (2021) mikrodalga kaplama metodunu kullanarak Ni esaslı Cr_7C_3 takviyeli ve takviyesiz numunelere kuru ve sulu çamur erozyonu koşullarını değerlendirmek amacıyla UNYM uygulamışlardır. Kuru koşullar altında Cr_7C_3 takviyesiz numunelerin aşınma oranının azalmadığını, Cr_7C_3 takviyeli numunelerin aşınma oranının ise yüzey sertliği, yüzey pürüzlülüğü azalması nedeniyle iyileştiğini ifade etmişlerdir. Buna karşın, Cr_7C_3 karbürün erozyon kaybına neden olarak UNYM üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.

UNYM Yöntemine Lazer Uygulamalarının Etkisi

Metal işlemede kullanılan geleneksel yöntemler lazer destekli olarak uygulandığında daha farklı sonuçlar verebilmektedir. Özellikle aşırı plastik deformasyon işlemlerinde lazerin sebep olduğu lokal ısınma nedeniyle malzemelerin plastisitesi artar. Böylece aşırı plastik deformasyon daha etkin hale gelir (J. Liu vd., 2019). Bu kapsamda, UNYM işlemi de lazer yardımcı teknolojiler ile uygulanarak incelenmiştir. Biffi vd., (2019) Nitinol tozuyla seçici lazer ergitme (SLM) sonrası UNYM uygulamışlardır. SLM Nitinol ile UNYM uygulanması sonucunda martensitik dönüşümün yüzeyden 750 μm derinliğe kadar gerçekleştiğini, başlangıçta sadece UNYM uygulaması ile östenitik fazın görüldüğünü ve dönüşümün yüzeyden 200 μm derinliğe kadar oluştuğunu ifade etmişlerdir. Benzer şekilde W. Zhao vd., (2021) 300M çeliğine lazerli UNYM uygulayarak lazer güç seviyesi ile deformasyon tabakası derinliği arasında doğru orantılı bir ilişki olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu derinlik, çatlak oluşumunun basma kalıntı gerilmesinin artması nedeniyle alt yüzeylerde oluştuğunu işaret etmektedir (R. M. Karimbaev vd., 2022). Eklemeli imalat alanında UNYM ile birlikte sıklıkla uygulanan bir başka yöntem ise lazerli toz yatak füzyon birleştirme (LPBF) yöntemidir. Maleki vd., (2022) LPBF ile üretilen malzemelerin mikroyapı, yüzey pürüzlülüğü yönüyle kusurlarının olmasından dolayı AlSi10Mg örneklerine ileri işleme yöntemlerini uygulamışlardır. UNYM ve bilyalı dövme işlemlerinde mikroyapıyı etkileyen kinetik enerjinin yüzeyin tane boyutunu küçülttüğünü, aşınma ve korozyon özellikleri bakımından pozitif

etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Karthik vd., (2022) ise LPBF ile UNYM uygulamasının CoCrFeMnNi yüksek entropi alaşımı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. LPBF örneklerinin yüzeyinde dislokasyon yoğunluğuyla kademeli bir mikroyapı elde etmişlerdir.

UNYM Yöntemine Sıcaklığın Etkisi

Amanov (2020a) SLM ile ürettiği 316L paslanmaz çeliği üzerine UNYM uygulamıştır. Oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıkta (400°C) tribolojik davranışlarını ve korozyon özelliklerini incelemiştir. Sıcaklık arttıkça sürtünme katsayısının azaldığını aşınma hızının da oda sıcaklığında yapılan uygulamaya göre daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Amanov (2020b) bir başka çalışmasında, Inconel 718 süper alaşımına 25, 400 ve 600°C sıcaklıklarda UNYM uygulamış ve sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Yapılan uygulamalar sonucunda yüzey sertliğinin işlem görmemiş numunelere oranla %35 arttığını ortaya koymuştur. SAE 52100 rulman çeliğine karşı ball – on – disk tribometre ile gerçekleştirdiği sürtünmeli aşınma direnci deneylerinde de sıcaklık arttıkça sürtünmeli aşınma direnci değerinin arttığını raporlamıştır. UNYM'nin sebep olduğu yüksek deformasyonlar ile sıcaklık kombinasyonu, tane incilmesi ve kümelenmenin etkisiyle düşük erime noktalı metallerin mukavemetini arttırıcı rol oynar (Oh vd., 2021). Amanov & Karimbaev (2021) Eklemeli imalat ile üretilen SiC numuneler üzerine UNYM uygulayarak 23°C ve 900°C'deki karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda pürüzlülüğün azaldığını, sertliğin arttığını ve sürtünme katsayısının azaldığını açıklamışlardır. Sinterlenmiş SiC yerine eklemeli imalat ile üretilmiş SiC numuneler üzerinde çalışılabileceği konusunda önerilerde bulunmuşlardır.

SONUÇLAR

UNYM'nin mekanik, biyolojik özellikleri geliştirmesinin yanısıra eklemeli imalat yöntemleri ile uyumluluğu dikkat çekmektedir. Kaplamalar, birlikte kullanıldığı lazer ve elektrik destekli yöntemler, parametre ve sıcaklık gibi etkilerin doğru kombinasyonu ile mükemmel özellikte malzeme yüzeylerinin elde edilmesinin mümkün olacağı bu çalışma ile görülmüştür. Elde edilen veriler dikkate alındığında aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- Kaplama ile UNYM uygulamalarında, UNYM, kaplamalar için uygun olan pürüzsüz yüzeyin hazırlanmasında önemli bir rol oynar.

- Lazerli yöntemlerde UNYM uygulamalarında, lazer güç seviyesi ile malzeme yüzeyinden etkilenen derinlik arasında paralel bir ilişki bulunur.
- UNYM'nin yol açtığı yüksek deformasyonlar, sıcaklık kombinasyonu ile uygulandığında, düşük erime noktalı metallerin mukavemetini artırıcı etki oluşturur.
- UNYM işlem parametrelerinin avantaj ve dezavantajları göz önüne alındığında özellikle yüzey pürüzlülüğü işlem parametrelerinden çok etkilenir, yüzey sertliği ve basma kalıntı gerilmesi gibi kritik özelliklerde de parametrelerin doğru kombinasyonu önemlidir.

Bu çalışmada son yıllarda yapılmış UNYM ile ilgili çalışmaların bir özeti sunulmuştur. Gelecek çalışmalarda, farklı optimizasyon koşulları, UNYM ile birlikte uygulanacak farklı prosesler ile geniş kapsamlı değerlendirmeler yapılabilir.

KAYNAKÇA

- Amanov, A. (2019a). Surface engineering-controlled tribological behavior and adhesion strength of Ni-Cr coating sprayed onto carburized AISI 4340 steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, 370, 144-156. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.087>.
- Amanov, A. (2019b). Wear resistance and adhesive failure of thermal spray ceramic coatings deposited onto graphite in response to ultrasonic nanocrystal surface modification technique. *Applied Surface Science*, 477, 184-197. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.013>.
- Amanov, A. (2020a). Effect of local treatment temperature of ultrasonic nanocrystalline surface modification on tribological behavior and corrosion resistance of stainless steel 316L produced by selective laser melting. *Surface and Coatings Technology*, 398. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126080>.
- Amanov, A. (2020b). Improvement in mechanical properties and fretting wear of Inconel 718 superalloy by ultrasonic nanocrystal surface modification. *Wear*, 446-447. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203208>.
- Amanov, A. (2021). Effect of post-additive manufacturing surface modification temperature on the tribological and tribocorrosion properties of Co-Cr-Mo alloy for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 421. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127378>.
- Amanov, A., & Berkebile, S. P. (2022). Improvement in tribological behavior of thermal spray Cr₂O₃ and Cr₃C₂-NiCr coatings by ultrasonic nanocrystal surface modification. *Materials Letters*, 314. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131919>.
- Amanov, A., Cho, I. S., Kim, D. E., & Pyun, Y. S. (2012). Fretting wear and friction reduction of CP titanium and Ti-6Al-4V alloy by ultrasonic nanocrystalline surface modification. *Surface and Coatings Technology*, 207, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.046>.
- Amanov, A., Cho, I. S., Pyun, Y. S., Lee, C. S., & Park, I. G. (2012). Micro-dimpled surface by ultrasonic nanocrystal surface modification and its tribological effects. *Wear*, 286-287, 136-144. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.06.001>.
- Amanov, A., & Karimbaev, R. (2021). Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification temperature: Microstructural evolution, mechanical

- properties and tribological behavior of silicon carbide manufactured by additive manufacturing. *Surface and Coatings Technology*, 425. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127688>.
- Amanov, A., Karimbaev, R., & Berkebile, S. P. (2021). Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on wear mechanisms of thermally-sprayed WC-Co coating. *Wear*, 477. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203873>.
- Amanov, A., Penkov, O. V., Pyun, Y. S., & Kim, D. E. (2012). Effects of ultrasonic nanocrystalline surface modification on the tribological properties of AZ91D magnesium alloy. *Tribology International*, 54, 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.04.024>.
- Amanov, A., Pyun, Y. S., & Vasudevan, V. K. (2017). High Strength and Wear Resistance of Tantalum by Ultrasonic Nanocrystalline Surface Modification Technique at High Temperatures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 194(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/194/1/012032>.
- Amanov, A., & Umarov, R. (2018). The effects of ultrasonic nanocrystal surface modification temperature on the mechanical properties and fretting wear resistance of Inconel 690 alloy. *Applied Surface Science*, 441, 515-529. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.293>.
- Biffi, C. A., Bassani, P., Nematollahi, M., Moghaddam, N. S., Amerinatanzi, A., Mahtabi, M. J., Elahinia, M., & Tuissi, A. (2019). Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on the microstructure and martensitic transformation of selective laser melted nitinol. *Materials*, 12(19). <https://doi.org/10.3390/ma12193068>.
- Bin Humam, S., Gyawali, G., Amanov, A., Kim, T. H., & Lee, S. W. (2021). Microstructure, interface, and nanostructured surface modifications to improve mechanical and tribological performance of electrodeposited Ni-W-TaC composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 419. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127293>.
- Cho, S. Y., Kim, M. S., Pyun, Y. S., & Shim, D. S. (2021). Strategy for surface post-processing of aisi 316l additively manufactured by powder bed fusion using ultrasonic nanocrystal surface modification. *Metals*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/met11050843>.
- Efe, Y., Karademir, I., Husem, F., Maleki, E., Karimbaev, R., Amanov, A., & Unal, O. (2020). Enhancement in microstructural and mechanical performance of AA7075 aluminum alloy via severe shot peening and

- ultrasonic nanocrystal surface modification. *Applied Surface Science*, 528. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146922>.
- Hou, X., Mankoci, S., Walters, N., Gao, H., Zhang, R., Li, S., Qin, H., Ren, Z., Doll, G. L., Cong, H., Martini, A., Vasudevan, V. K., Zhou, X., Sahai, N., Dong, Y., & Ye, C. (2018). Hierarchical structures on nickel-titanium fabricated by ultrasonic nanocrystal surface modification. *Materials Science and Engineering C*, 93, 12-20. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.032>.
- Hou, X., Qin, H., Gao, H., Mankoci, S., Zhang, R., Zhou, X., Ren, Z., Doll, G. L., Martini, A., Sahai, N., Dong, Y., & Ye, C. (2017). A systematic study of mechanical properties, corrosion behavior and biocompatibility of AZ31B Mg alloy after ultrasonic nanocrystal surface modification. *Materials Science and Engineering C*, 78, 1061-1071. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.128>.
- Jo, Y. K., Gil, Y. W., Shim, D. S., Pyun, Y. S., & Park, S. H. (2021). Control of Local Hardness Gradient of Metal Surface by Inclined Surface Treatment Using Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, 8(2), 533-546. <https://doi.org/10.1007/s40684-020-00303-6>.
- Jo, Y. K., Song, D. B., Choi, J. S., Suh, J., Kahhal, P., & Park, S. H. (2023). Higher wear-resistant surfacing at high temperatures using a hybrid cladding process. *Materials and Design*, 225. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111553>.
- Karimbaev, R., Choi, S., Pyun, Y. S., & Amanov, A. (2020). Mechanical and tribological characteristics of cladded AISI 1045 carbon steel. *Materials*, 13(4). <https://doi.org/10.3390/ma13040859>.
- Karimbaev, R. M., Pyun, Y. S., & Amanov, A. (2022). Fatigue life extension of additively manufactured Nickel-base 718 alloy by nanostructured surface. *Materials Science and Engineering: A*, 831. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142041>.
- Karimbaev, R., Pyun, Y. S., Maleki, E., Unal, O., & Amanov, A. (2020). An improvement in fatigue behavior of AISI 4340 steel by shot peening and ultrasonic nanocrystal surface modification. *Materials Science and Engineering: A*, 791. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139752>.
- Karthik, G. M., Kim, Y., Kim, E. S., Zargarani, A., Sathiyamoorthi, P., Park, J. M., Jeong, S. G., Gu, G. H., Amanov, A., Ungar, T., & Kim, H. S. (2022). Gradient heterostructured laser-powder bed fusion processed

- CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Additive Manufacturing*, 59. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103131>.
- Kattoura, M., Telang, A., Mannava, S. R., Qian, D., & Vasudevan, V. K. (2018). Effect of Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification on residual stress, microstructure and fatigue behavior of ATI 718Plus alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 711, 364-377. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.043>
- Kheradmandfard, M., Kashani-Bozorg, S. F., Kim, C. L., Hanzaki, A. Z., Pyoun, Y. S., Kim, J. H., Amanov, A., & Kim, D. E. (2017). Nanostructured β -type titanium alloy fabricated by ultrasonic nanocrystal surface modification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 698-706. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.061>
- Kim, K. T., & Kim, Y. S. (2019). The effect of the static load in the UNSM process on the corrosion properties of Alloy 600. *Materials*, 12(19). <https://doi.org/10.3390/ma12193165>
- Kim, M. S., Jo, Y. K., Park, S. H., & Shim, D. S. (2019). Application of ultrasonic nanocrystal surface modification for improving surface profile of DEDed AISI 316L. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 33(12), 5659-5667. <https://doi.org/10.1007/s12206-019-1108-1>
- Kim, R. E., Jeong, S. G., Ha, H., Lee, D. W., Amanov, A., & Kim, H. S. (2023). Controlling defects of laser-powder bed fusion processed 316L stainless steel via ultrasonic nanocrystalline surface modification. *Materials Science and Engineering: A*, 887. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145726>
- Kishore, A., John, M., Ralls, A. M., Jose, S. A., Kuruveri, U. B., & Menezes, P. L. (2022). Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification: Processes, Characterization, Properties, and Applications. *Nanomaterials*, 12(9). <https://doi.org/10.3390/nano12091415>
- Li, C., Karimbaev, R., Wang, S., Amanov, A., Wang, D., & Abdel Wahab, M. (2023). Fretting wear behavior of Inconel 718 alloy manufactured by DED and treated by UNSM. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28128-8>
- Listyawan, T. A., Lee, H., Park, N., & Lee, U. (2020). Microstructure and mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy with ultrasonic nanocrystal surface modification process. *Journal of Materials Science and Technology*, 57, 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.083>

- Liu, J., Suslov, S., Ren, Z., Dong, Y., & Ye, C. (2019). Microstructure evolution in Ti64 subjected to laser-assisted ultrasonic nanocrystal surface modification. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 136, 19-33. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2018.09.005>
- Liu, R., Yuan, S., Lin, N., Zeng, Q., Wang, Z., & Wu, Y. (2021). Application of ultrasonic nanocrystal surface modification (UNSM) technique for surface strengthening of titanium and titanium alloys: a mini review. *Çinde Journal of Materials Research and Technology* (C. 11, ss. 351-377). Elsevier Editora Ltda. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.013>
- Ma, C., Andani, M. T., Qin, H., Moghaddam, N. S., Ibrahim, H., Jahadakbar, A., Amerinatanzi, A., Ren, Z., Zhang, H., Doll, G. L., Dong, Y., Elahinia, M., & Ye, C. (2017). Improving surface finish and wear resistance of additive manufactured nickel-titanium by ultrasonic nano-crystal surface modification. *Journal of Materials Processing Technology*, 249, 433-440. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.06.038>
- Magazov, N., Satbaeva, Z., Rakhadilov, B., & Amanov, A. (2023). A Study on Surface Hardening and Wear Resistance of AISI 52100 Steel by Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification and Electrolytic Plasma Surface Modification Technologies. *Materials*, 16(20). <https://doi.org/10.3390/ma16206824>
- Maleki, E., Unal, O., Bandini, M., Guagliano, M., & Bagherifard, S. (2022). Individual and synergistic effects of thermal and mechanical surface post-treatments on wear and corrosion behavior of laser powder bed fusion AlSi10Mg. *Journal of Materials Processing Technology*, 302. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117479>
- Maleki, E., Unal, O., Guagliano, M., & Bagherifard, S. (2021). The effects of shot peening, laser shock peening and ultrasonic nanocrystal surface modification on the fatigue strength of Inconel 718. *Materials Science and Engineering: A*, 810. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141029>
- Moon, J. H., Baek, S. M., Lee, S. G., Seong, Y., Amanov, A., Lee, S., & Kim, H. S. (2019). Effects of residual stress on the mechanical properties of copper processed using ultrasonic-nanocrystalline surface modification. *Materials Research Letters*, 7(3), 97-102. <https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1560370>

- Oh, J., Park, H. D., Gwak, M., Lee, J., Son, S., Amanov, A., Kim, H. S., Seol, J. B., Sung, H., & Kim, J. G. (2021). Mechanical property enhancement in gradient structured aluminum alloy by ultrasonic nanocrystalline surface modification. *Materials Science and Engineering: A*, 812. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141101>
- Park, H.-B., & Shim, D.-S. (2023). Effects of ultrasonic nanocrystal surface modification on surface hardening mechanism and wear behavior of additively manufactured high-manganese steel. <https://ssrn.com/abstract=4640914>
- Ren, Z., Chiang, R., Qin, H., Vasudevan, V. K., Doll, G. L., Dong, Y., & Ye, C. (2020). Tribological performance of 52,100 steel subjected to boron-doped DLC coating and ultrasonic nanocrystal surface modification. *Wear*, 458-459. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203398>
- Singh, B., Karimbaev, R. M., Sharma, A. K., Amanov, A., & Zafar, S. (2021). Effects of ultrasonic nanocrystal surface modification on dry tribological and slurry erosion performance of non-reinforced and reinforced Ni-based microwave clads. *Surface and Coatings Technology*, 428. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127893>
- Syed, M. S., & Sundaram, M. (2023). Manufacturing Letters Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification (UNSM) of Surface Properties and Residual Stress In 300M Steels-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>) Peer-review under responsibility of the Scientific Committee of the NAMRI/SME. İçinde *Manufacturing Letters* (C. 35). www.sciencedirect.com
- Yasuoka, M., Wang, P., Zhang, K., Qiu, Z., Kusaka, K., Pyoun, Y. S., & Murakami, R. ichi. (2013). Improvement of the fatigue strength of SUS304 austenite stainless steel using ultrasonic nanocrystal surface modification. *Surface and Coatings Technology*, 218(1), 93-98. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.033>
- Ye, C., Telang, A., Gill, A. S., Suslov, S., Idell, Y., Zwiack, K., Wiezorek, J. M. K., Zhou, Z., Qian, D., Mannava, S. R., & Vasudevan, V. K. (2014). Gradient nanostructure and residual stresses induced by Ultrasonic Nano-crystal Surface Modification in 304 austenitic stainless steel for high strength and high ductility. *Materials Science and Engineering: A*, 613, 274-288. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.06.114>

- Zhang, H., Chiang, R., Qin, H., Ren, Z., Hou, X., Lin, D., Doll, G. L., Vasudevan, V. K., Dong, Y., & Ye, C. (2017). The effects of ultrasonic nanocrystal surface modification on the fatigue performance of 3D-printed Ti64. *International Journal of Fatigue*, 103, 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.05.019>
- Zhang, R., Chiang, R., Ren, Z., Zhang, H., Zhao, W., Wang, G. X., Vasudevan, V. K., Dong, Y., & Ye, C. (2022). Fatigue Performance Improvement of 7075-T651 Aluminum Alloy by Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 31(3), 2354-2363. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06308-9>
- Zhao, J., Dong, Y., & Ye, C. (2021). Optimization of residual stresses generated by ultrasonic nanocrystalline surface modification through analytical modeling and data-driven prediction. *International Journal of Mechanical Sciences*, 197. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2021.106307>
- Zhao, W., Liu, D., Chiang, R., Qin, H., Zhang, X. H., Zhang, H., Liu, J., Ren, Z., Zhang, R., Doll, G. L., Vasudevan, V. K., Dong, Y., & Ye, C. (2020). Effects of ultrasonic nanocrystal surface modification on the surface integrity, microstructure, and wear resistance of 300M martensitic ultra-high strength steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116767>
- Zhao, W., Liu, D., Liu, J., Zhang, X. H., Zhang, H., Zhang, R., Dong, Y., & Ye, C. (2021). The Effects of Laser-Assisted Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification on the Microstructure and Mechanical Properties of 300M Steel. *Advanced Engineering Materials*, 23(3). <https://doi.org/10.1002/adem.202001203>
- Zhao, W., Liu, D., Qin, H., Zhang, X., Zhang, H., Zhang, R., Ren, Z., Ma, C., Amanov, A., Pyun, Y. S., Doll, G. L., Dong, Y., & Ye, C. (2019). The effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on low temperature nitriding of ultra-high strength steel. *Surface and Coatings Technology*, 375, 205-214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.006>
- Zhao, W., Liu, D., Yang, J., Zhang, H., Ma, A., Zhang, X., Ren, Z., Zhang, R., Dong, Y., & Ye, C. (2021). Improving plain and fretting fatigue resistance of A100 steel using ultrasonic nanocrystal surface modification. *International Journal of Fatigue*, 148. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106204>

Zhao, W., Liu, D., Ye, Y., Shi, H., Ma, A., He, P., Liu, J., Zhang, H., Zou, S., Dong, Y., & Ye, C. (2023). Rapid formation of a surface ceramic protective film on Ti-6Al-4V alloy following laser-assisted ultrasonic nanocrystal surface modification. *Journal of Alloys and Compounds*, 965. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171298>

