

Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Disiplinlerarası Çalışmalar

Editör: Prof. Dr. Femin YALÇIN KÜÇÜKBAYRAK

ÖZGÜR
YAYINLARI

Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Disiplinlerarası Çalışmalar

Editör:

Prof. Dr. Femin YALÇIN KÜÇÜKBAYRAK



Published by
Özgür Yayın-Dağıtım Co. Ltd.

Certificate Number: 45503

📍 15 Temmuz Mah. 148136. Sk. No: 9 Şhitkamil/Gaziantep

☎ +90.850 260 09 97

📞 +90.532 289 82 15

🖱 www.ozgurayinlari.com

✉ info@ozgurayinlari.com

Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Disiplinlerarası Çalışmalar

Editör: Prof. Dr. Femin YALÇIN KÜÇÜKBAYRAK

Language: Turkish-English

Publication Date: 2025

Cover design by Mehmet Çakır

Cover design and image licensed under CC BY-NC 4.0

Print and digital versions typeset by Çizgi Medya Co. Ltd.

ISBN (PDF): 978-625-5757-11-1

DOI: <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub878>



This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0). To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>
This license allows for copying any part of the work for personal use, not commercial use, providing author attribution is clearly stated.

Suggested citation:

Yalçın Küçükbayrak, F. (ed) (2025). *Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Disiplinlerarası Çalışmalar*.

Özgür Publications. DOI: <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub878>. License: CC-BY-NC 4.0

The full text of this book has been peer-reviewed to ensure high academic standards. For full review policies, see <https://www.ozgurayinlari.com/>



Ön Söz

Bilimsel bilginin hızla çoğaldığı, teknolojik gelişmelerin sınırları yeniden tanımladığı günümüzde, disiplinler arasındaki etkileşim hiç olmadığı kadar önem kazanmıştır. Fen bilimleri ve matematik, bu etkileşimin merkezinde yer almakta; doğayı anlama, süreçleri modelleme ve yenilikçi çözümler üretme sürecinde birbirini tamamlayan iki temel alan olarak öne çıkmaktadır.

Bu kitap, fen bilimleri ve matematik alanlarında yürütülen özgün ve güncel araştırmaları bir araya getirmektedir. Her bölüm, kendi çalışma alanına özgü yöntemleri ve bulguları matematiksel, kimyasal, biyolojik ve mühendislik bakış açılarıyla bütünleştirerek disiplinlerarası bilginin gücünü ortaya koymaktadır. Bu yönüyle kitap, fen bilimleri ve matematik alanlarında çalışan akademisyenlere, araştırmacılara ve lisansüstü öğrencilere yeni düşünme biçimleri ve araştırma perspektifleri sunmayı hedeflemektedir.

Bu kitabın hazırlanmasında emeği geçen tüm değerli yazarlara ve araştırmacılara teşekkür eder; kitabın fen bilimleri ve matematik alanlarındaki bilimsel literatüre anlamlı bir katkı sağlamasını dilerim.

Editör

Prof. Dr. Femin YALÇIN KÜÇÜKBAYRAK

İçindekiler

Ön Söz

iii

Bölüm 1

2-Merkapto-1-metil-imidazol (Metimazol)'ün Yapısı, Reaksiyonları ve Özellikleri	1
<i>Salih Begeç</i>	

Bölüm 2

Application of Artificial Neural Networks in Adsorption-Based Wastewater Treatment: Modeling, Optimization, and Prediction	21
<i>Sema Kaptanoğlu</i>	
<i>Ali Rıza Kul</i>	
<i>Fatma Calayır</i>	

Bölüm 3

Cam-Seramikler Kullanarak Metalurjik Yöntemlerle Süstaşları Takliti Olabilecek Malzemelerin Üretimi; Bunların Mineralojik, Gemolojik Karakteristiklerinin Tespiti ve Ekonomik Analizleri	43
<i>Merve Arıyürek</i>	
<i>İskender Işık</i>	
<i>Murat Hatipoğlu</i>	

Bölüm 4

Böcek Peptitleri ve Kanser	115
<i>Derya Okuyan</i>	

Biology and Management of the Rice White Tip Nematode *Aphelenchoides besseyi* (Christie, 1942) 131

Ayşenur Yılmaz

Taylan Çakmak

Uğur Gözel

2-Merkapto-1-metil-imidazol (Metimazol)'ün Yapısı, Reaksiyonları ve Özellikleri

Saliha Begeç¹

Özet

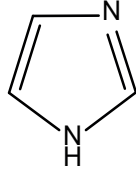
Halka içindeki atomlarından en az bir tanesi azot olan bileşikler azoller olarak tanımlanırlar. İmidazoller azol grubu bileşiklerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Doğada bulunan bir çok bileşiğin yapısında imidazol halkası bulunmaktadır. İmidazol ve türevleri biyolojik aktif bileşiklerdir. Bu bileşikler antifungal, antimikrobiyal, antikanser olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İlaç olarak kullanılan ve imidazol halkası içeren bir çok bileşik vardır. İmidazol türevi olan ve ilaç olarak kullanılan en önemli bileşiklerden bir tanesi 2-merkпто-1-metil-imidazoldür. Metimazol ya da tiyamazol adları ile de bilinen 2-merkпто-1-metil-imidazol $C_4H_6N_2S$ moleküler formülüne sahip önemli bir bileşiktir. Bu bileşik 1889 yılından beri bilinmektedir ve 1945 yılından beri de antitroid ilacı olarak kullanılmaktadır. Bileşiğin etkisi maksimum yan etkisi minimum olduğu için dünyada en yaygın kullanılan antitroid ilacıdır. Metimazol platin, gümüş, rutenyum gibi metallerin tuzları ile farklı yapıda kompleksler oluşturabilir. Oluşan bu kompleksler değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir.

1. Giriş

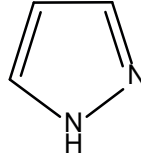
1.1. Heterohalkalı bileşikler olarak imidazoller

Heterohalkalı bileşikler; halka içindeki atomlarından en az bir tanesi heteroatom (N, S, O) olan bileşikler olarak tanımlanırlar. Bu bileşikler üçlü, dörtlü, beşli veya daha büyük halkalı olabilirler. Beşli halkada hetero atom olarak iki tane azot içeren iki önemli azol türevi vardır. Bunlardan biri imidazol diğeri ise pirazol'dür.

1 Prof. Dr., İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Malatya-TÜRKİYE
saliha.begec@inonu.edu.tr, ORCID:0000-0001-5331-6736

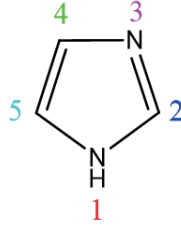


imidazol



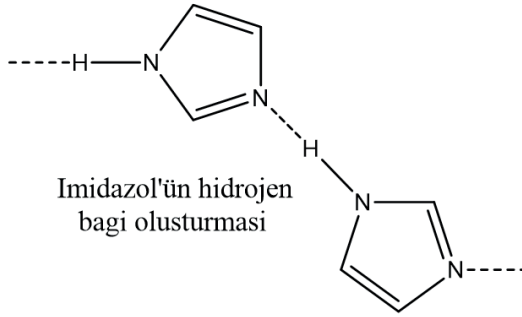
Pirazol

Bu bileşiklerden özellikle imidazol (1,3-diazol)' ler önemli bileşiklerdir.



imidazolün
numaralama semasi

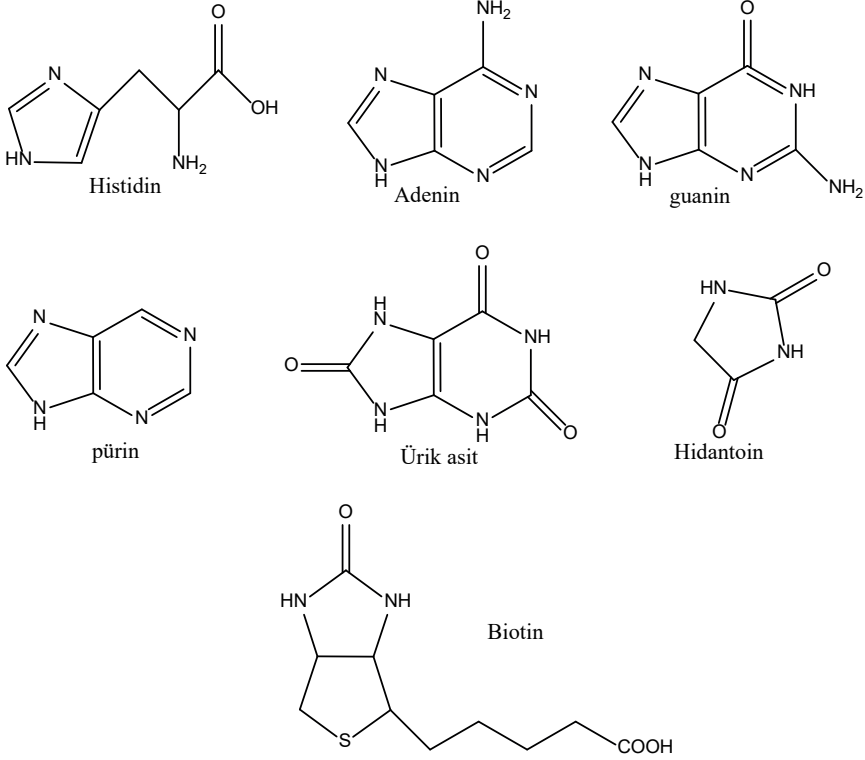
İmidazol $C_3H_4N_2$ kapalı formülüne sahip, aromatik, alkaloid sınıfında, beyaz renkli, suda çözünebilen, aprotik çözücülerde çözünmeyen 89-91 °C da eriyen bir maddedir. Kaynama noktası piridininkinden daha yüksektir (imidazol k.n: 256°C; piridin k.n: 115°C). Bu fark imidazol'ün hidrojen bağı oluşturmamasından kaynaklanmaktadır.



İmidazol'ün hidrojen
bağı oluşturmasi

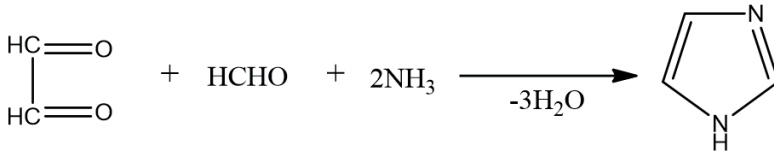
Şekil.1 İmidazol'ün hidrojen bağı oluşturmasi

Doğada bulunan pek çok bileşik imidazol halkası içermektedir. İmidazol; bir amino asit olan histidinde, adenin ve guanin gibi pürin bazlarında, ürik asitte, hidantoin gibi ilaçlarda, B grubu vitaminler arasında yer alan biotin yapısında bulunur.



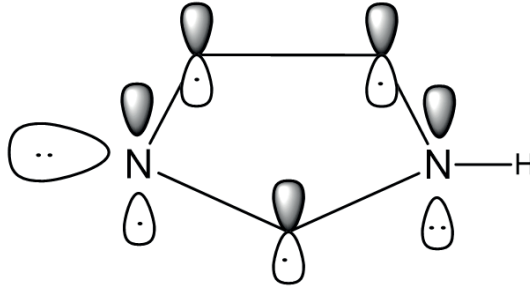
Şekil.2 İmidazol halkası içeren önemli bileşikler

İmidazol ilk olarak 1858 yılında Alman Kimyacı Heinrich Debus tarafından sentezlenmiş ve glioksalin olarak adlandırılmıştır. Bileşiğe imidazol adı 1887 yılında Alman Kimyacı Arthur Rudolph Hantzsch tarafından verilmiştir. Debus yöntemi imidazol'ün en önemli sentez yöntemidir. Bu yöntemde glioksal, formaldehit ve amonyak etkileştirilerek imidazol sentezi gerçekleştirilmektedir.



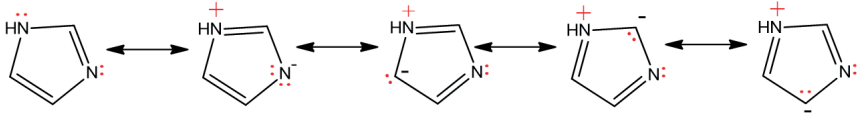
Şekil.3 İmidazol'ün Debus yöntemi ile sentezi

İmidazol halkasındaki azot ve karbon atomları sp^2 hibrit orbitalleri oluşturmuştur.



Şekil.4 İmidazol'ün hibritleşmesi

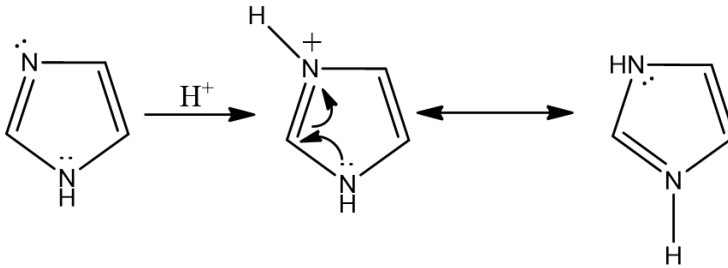
İmidazol farklı rezonans yapılarında olabilir. İmidazol halkası için olası rezonans yapılarını aşağıdaki gibi yazabiliriz:



Şekil.5 İmidazol'ün rezonans yapıları

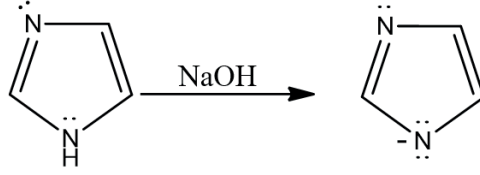
İmidazol amfoterik bir maddedir. Yani hem bir baz hem de asit gibi davranabilir.

i.) İmidazol bir asit ile etkileştiğinde proton alıcı olarak baz gibi davranır.



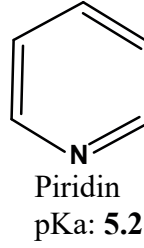
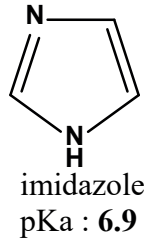
Şekil.6 İmidazol'ün bazik özelliği

ii.) İmidazol bir baz ile etkileştiğinde proton verici olarak bir asit gibi davranır.



Şekil.7 İmidazol'un asidik özelliği

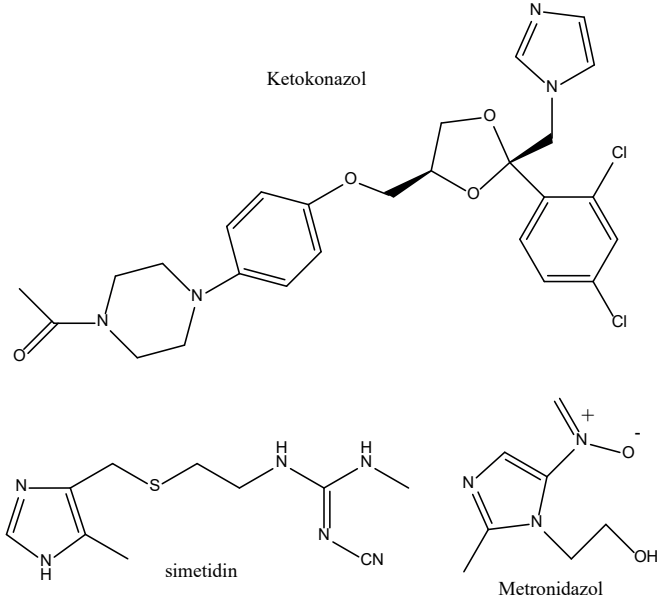
İmidazolün asidik ve bazik özellikleri, onu biyolojik moleküllerle etkileşime girmek için ideal bir yapı haline getirir. İmidazol piridinden daha baziktir.



Heterohalkalı bileşikler arasında yer alan imidazoller biyolojik aktif moleküllerdir. Bu bileşikler antikanser, antimikrobiyal, antifungal gibi değişik biyolojik aktiviteler gösterirler ve ilaç yapımında yaygın bir şekilde kullanılırlar [1-3]. Ayrıca imidazol türevleri bakırın korozyon inhibitörü olarak iyi performans gösterirler [4-9].

1.2. İmidazol halkası içeren ve ilaç olarak kullanılan bileşikler:

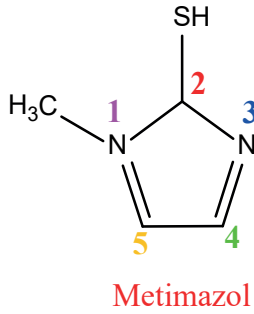
İlaç olarak kullanılan imidazol türevi bir çok bileşik vardır. Simetidin, metronidazol, ketokonazol gibi bileşikler bunlara örnek olarak verilebilir. Simetidin antiülser, metronidazol antimikrobiyal, Ketokonazol antifungal olarak kullanılan ve imidazol halkası içeren önemli bir bileşiklerdir.



Şekil.8 İlaç olarak kullanılan önemli imidazol bileşikleri

2. Önemli imidazol türevi bileşik olarak Metimazol

İlaç olarak kullanılan imidazol türevlerinin en önemlilerinden bir tanesi de IUPAC adı 1-metil-imidazol-2-tiyol olan 2-merkapto-1-metil-imidazol'dür.



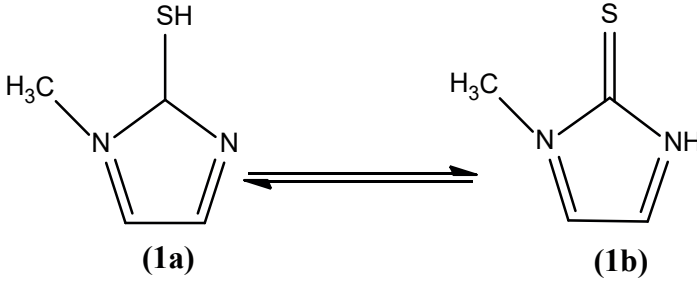
Şekil.9 Metimazol'ün yapısı ve numaralama şeması

2-Merkapto-1-metilimidazol tiyoheterohalkalı bileşikler grubuna ait oldukça ilgi çeken bir bileşiktir. Bu bileşik metimazol ya da tiyamazol adı ile de bilinen $C_4H_6N_2S$ moleküler formülüne sahip, 144-147 °C da eriyen 280 °C de kaynayan su, alkol ve kloroformda çözünen eter ve benzende ise az çözünen S ve N donör atomları içeren önemli heterohalkalı bileşiklerden

biridir. Metimazol (MMI) antitroid ilacı olarak kullanılmaktadır. 2-Merkapto-1-metilimidazol (MMI) inorganik ve organometalik kimya alanlarında oldukça ilgi gören antioksidan özelliğe sahip bir moleküldür.

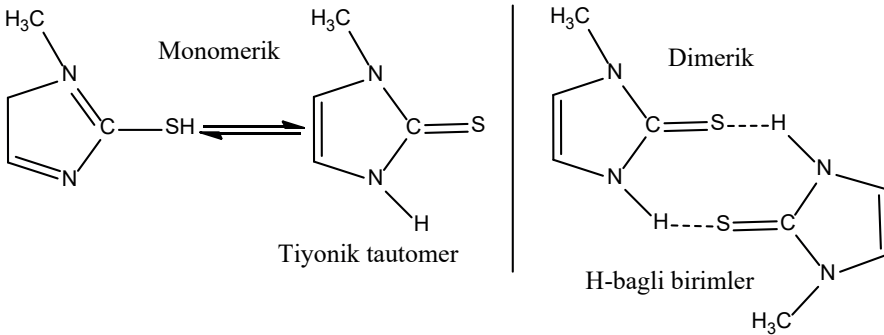
Bu bileşik tiyoamit grubu (N-C-S) içermektedir ve oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Metimazol ve türevleri antibakterial, antikanser antimikrobial antitümör, antifungal, antikorrosif, radikal süpürücü ve antitroid özellik sergilerler. MMI 1889 yılından beri bilinmektedir ve yüksek tiroid seviyelerini tedavi eden dünyada en yaygın kullanılan antitroid ilacıdır [10-11].

2-merkapt-1-metil-imidazol molekülünde 2-tiyol (**1a**) ve 2-tiyon (**1b**) formları arasında tautomerik bir denge vardır.



Şekil.10 Metimazol'ün tiyol (**1a**) ve tiyon (**1b**) formları

Metimazol'ün tiyonik tautomeri N-H..... S hidrojen bağları ile bağlanarak dimerik yapı oluşturabilir [12].



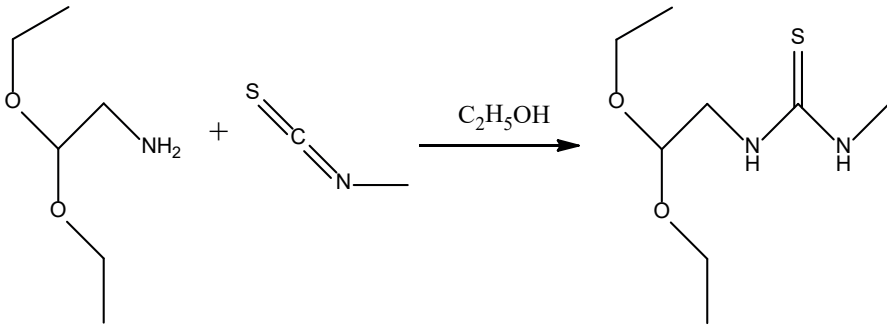
Şekil.11 Metimazol'ün monomerik ve dimerik yapıları

2.1 Metimazol'ün Sentez Yöntemleri

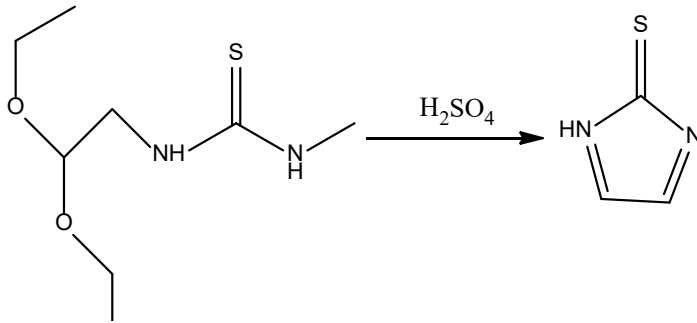
Metimazol bileşiğinin sentezi için değişik yöntemler vardır [13-17]. Bu sentez yöntemlerine ilişkin birkaç örnek verilebilir:

1.) MMI, ilk olarak 1889 yılında iki aşamalı bir yöntem ile sentezlenmiştir. Bu yöntemde;

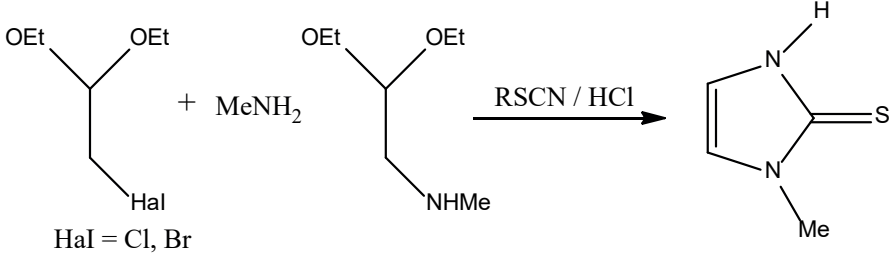
i.) Birinci aşamada 2,2-dietoksietanamin ile metil izotiyosiyanat etil alkol içinde etkileştirilmiş ve kondenzasyon reaksiyonu ile 3-metil-1-(2,2-dietoksietil) tiyüüre elde edilmiştir.



ii.) İkinci aşamada elde edilen 3-metil-1-(2,2-dietoksietil) tiyüüre % 30 luk H₂SO₄ çözeltisi ile ısıtılarak halka kapanması sonucunda metimazol sentezi gerçekleştirilmiştir.

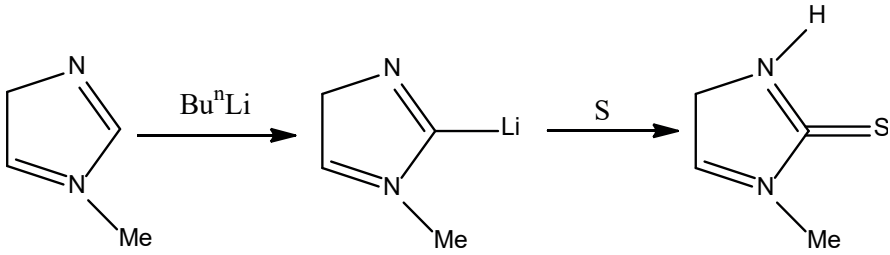


2.) İmidazol-2-tiyonun sentezi için daha etkili bir metod 1892 yılında önerilmiştir. Bu metotta ilk olarak 2-halosübstitüe-1,2-dietoksietan ve metilamin, H₂O (80-100 °C) veya MeOH (130 °C) içinde etkileştirilmiş daha sonraki aşamada ise halkalaştırma işlemi RSCN ve HCl kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



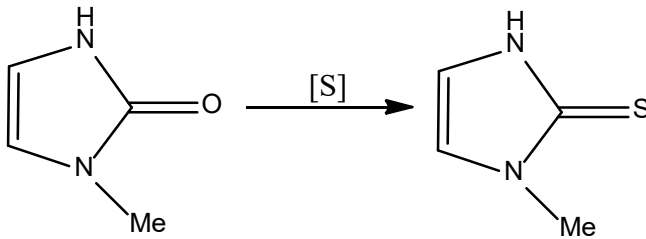
Bu yöntem 1949 yılında metimazol sentezi için endüstriye uygulanmıştır. Yöntem ufak değişiklikler ve geliştirmeler yapılarak günümüz endüstrisinde MMP'nin sentezi için kullanılmaktadır. Metimazol'un verimi kullanılan tiyosiyanatın türüne ve şartlara bağlı olarak %78 ile % 91 arasında değişmektedir.

3.) 1994 yılında 1-metilimidazol *n*-bütil lityum ile etkileştirilmiş elde edilen imidazolün lityum tuzu tetrahidrofuran (THF) içinde kükürt ile -78°C da 30 dakika etkileştirilerek % 80-83 verimle MMI sentezlenmiştir.

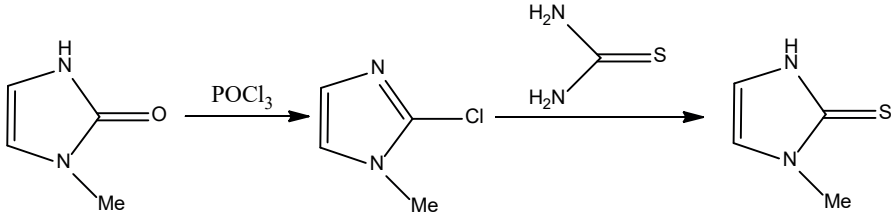


4.) Metimazol'un sentezinde kullanılan bir başka metod 1-metilimidazolidin-2-on bileşiği'nde bulunan oksijen atomunun kükürt atomu ile yer değiştirme reaksiyonudur. Bu yer değiştirme işlemi iki farklı işlemle yapılabilir:

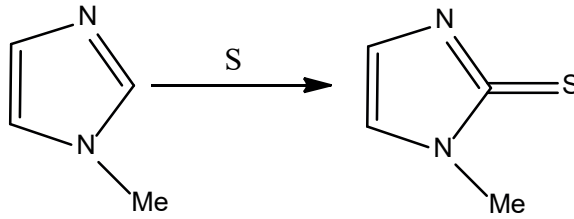
i.) Birinci işlemde; 1-metilimidazolidin-2-on bileşiği'ndeki oksijen atomu Lavesson reaktifi (LR) veya P₂S₅ in etkisi ile tek bir basamakta kükürt atomu ile yer değiştirebilir.



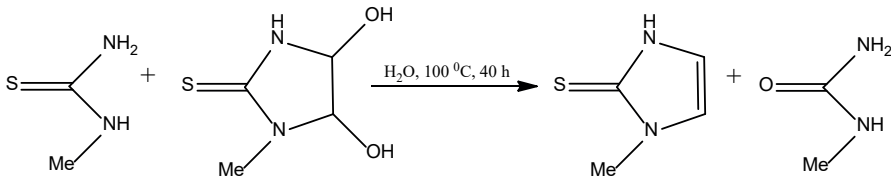
ii.) İkinci yöntemde 1-metilimidazolidin-2-on bileşiği önce POCl_3 ile daha sonra tiyüire ile etkileştirildiğinde oksijen atomu ilk olarak klor ile daha sonra da kükürt atomu ile yer değiştirir.



5. 2021 yılında metilimidazol ve kükürdün doğrudan etkileştirilmesi metodu ile Metimazol % 75 verimle sentezlenmiştir.



6.) Metimazol'ün sentezi için bir başka yöntem 2023 yılında geliştirilmiştir. Bu yöntemde 4,5-dihidroksi-1-metilimidazolidin-2-tiyon 1-metil-tiyüire ile etkileştirilerek bileşik sentezlenmiştir.



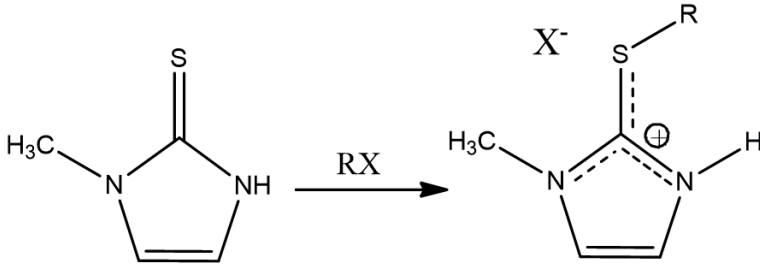
2.2. Metimazolün Reaksiyonları

2.2.1 Alkilasyon reaksiyonu:

Metimazol'ün tiyol (1a) ve tiyon (1b) formları arasındaki dengeden dolayı metimazol alkil tuzları ile iki farklı şekilde etkileşebilir:

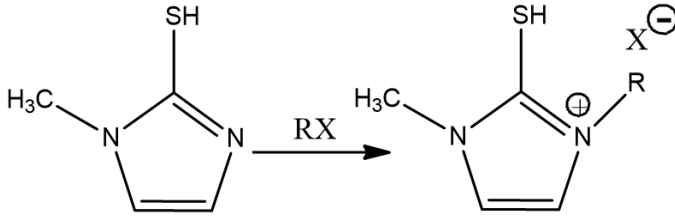
i) Birinci durumda alkilasyon metimazolün kükürt atomunda gerçekleşir. Bu durumda

2-alkiltiyolonyum imidazole oluşur.



Şekil.12 2-Alkiltiyolonyum imidazol'ün oluşumu

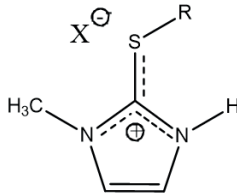
ii) Alkilasyon metimazolün azot atomunda gerçekleşir. Bu durumda imidazolyum tiyol oluşur.



Şekil.13 İmidazolyum tiyol oluşumu

2.2.1.1MMI nın iyodoetan ve klorobütan ile alkilasyon reaksiyonu:

MMI nın iyodoetan ve klorobütan ile alkilasyon reaksiyonu sonucunda S-alkilmetil tiyazol tuzları oluşur.

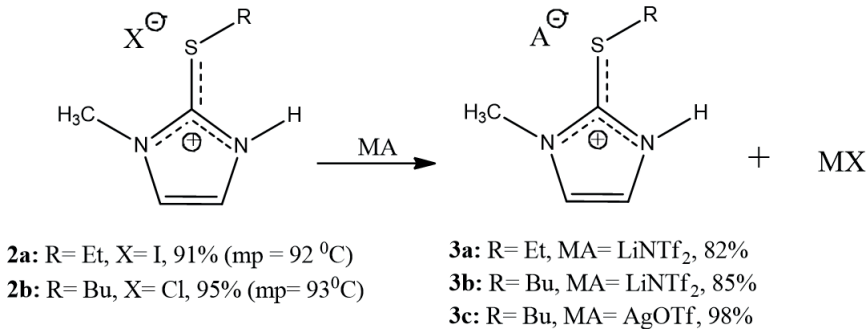


2a: R= Et, X= I, 91% (mp = 92 °C)

2b: R= Bu, X= Cl, 95% (mp= 93°C)

Şekil.14 S-alkilmetil tiyazol tuzlarının yapısı

S-alkil metimazol tuzlarının metal tuzları (MA) ile metatez reaksiyonu sonucunda yüksek verimlerde metimazolyum bazlı oda sıcaklığında iyonik sıvılar oluşur [18].



Şekil 15. 2-merkapto-1-metil-imidazol'ün tuzlarının metal tuzları ile metatez reaksiyonu

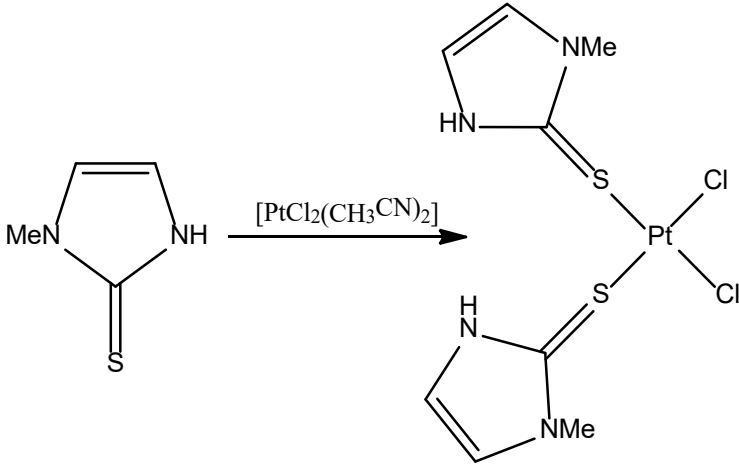
2.2.2 2-merkapto-1-metil-imidazol'ün metal kompleksleri

Merkapto molekülleri ligand olarak kullanıldığında elde edilen bileşikler anti tümör, anti viral gibi değişik özellikler sergilerler. Bu bileşikler metale koordine oldukları zaman bu özellikleri artar [19-22].

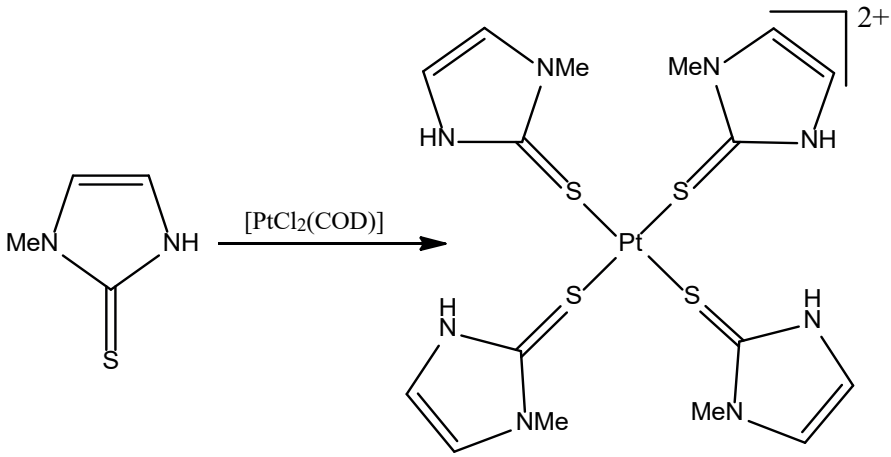
Heterohalkalı -2-tiyonlar X, S donör (X = heteroatom) ligandların önemli bir sınıfını oluştururlar. Bu ligandların metal türevleri antibakteriyal gibi farklı biyokimyasal aktiviteler gösterirler [23]. Bu sınıfın üyesi olan MMI metale değişik şekillerde bağlanabilir.

2.2.2.1 Metimazol ile Farklı Pt (II) tuzlarının Reaksiyonları sonucunda elde edilen kompleksler:

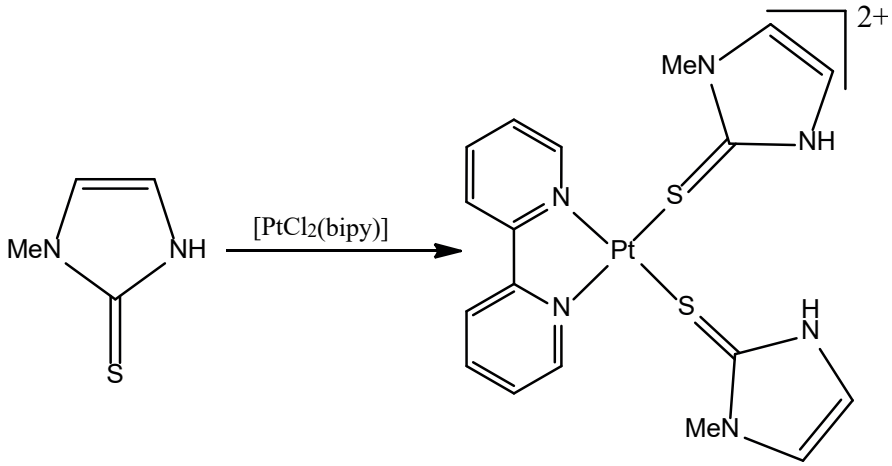
i.) MMI ile [PtCl₂(CH₃CN)₂]'in asetonitril içinde gerçekleşen reaksiyonu sonucunda aşağıdaki yapıda metimazolün platin kompleksleri elde edilmiştir [24].



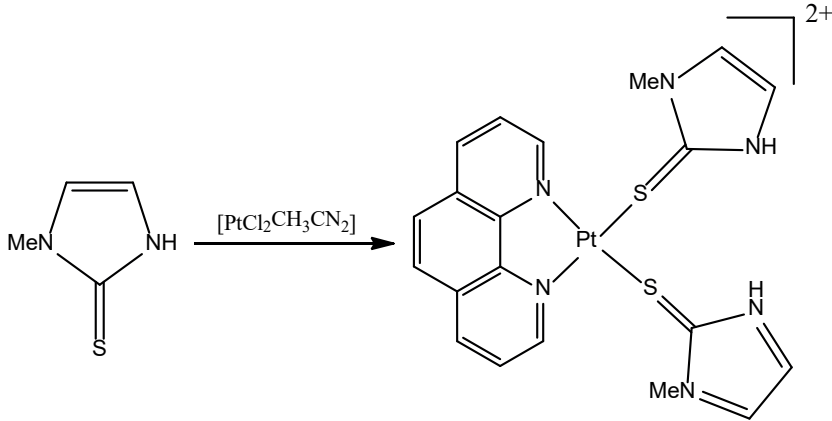
ii.) MMI ile $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ (COD : siklooktadien)'in diklorometan (DCM) içinde yapılan reaksiyon sonucunda elde edilen kompleksin yapısının aşağıdaki gibi olduğu tespit edilmiştir.



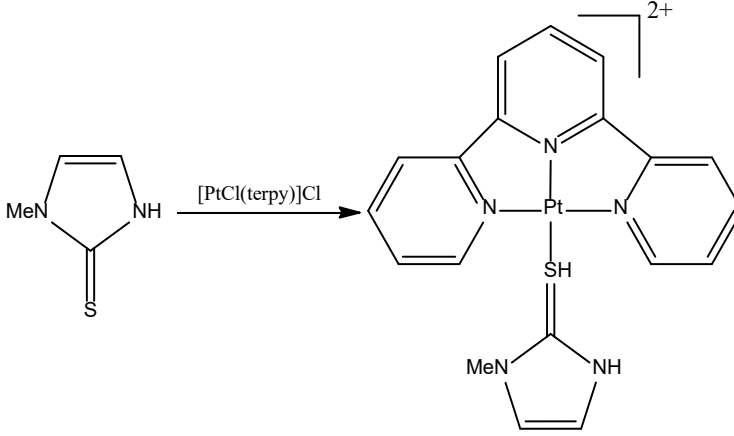
iii.) MMI ile $[\text{PtCl}_2(\text{bipy})]$ (bipy: bipyridin)'in DCM içindeki reaksiyonu sonucunda elde edilen bileşiğin yapısı:



iv.) MMI ile $[\text{PtCl}_2(\text{o-phen})]$ (fenontralin)'in CH_2Cl_2 içinde gerçekleşen reaksiyonundan aşağıdaki kompleks elde edilmiştir:

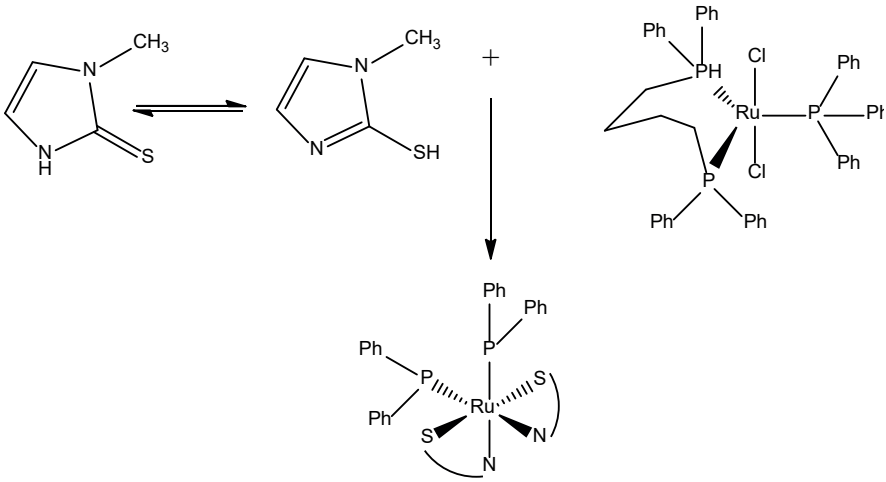


v.) MMI ile $[\text{PtCl}(\text{terpy})]\text{Cl}$ 'in DCM / Metanol çözeltisindeki reaksiyonu sonucu elde edilen kompleksin yapısı aşağıdaki gibidir:



2.2.2.2 Metimazol ile Rutenyum (II) tuzunun oluşturduğu komplekslerin yapıları:

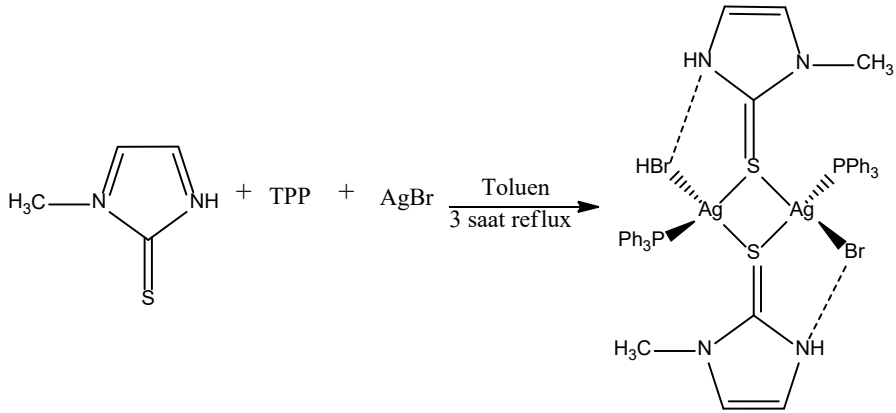
Rutenyum bileşiği ile metimazolün CH_2Cl_2 içinde oda sıcaklığında 12 saat etkileştirilmesi sonucunda metimazolün rutenyum kompleksi oluşmuştur [25].



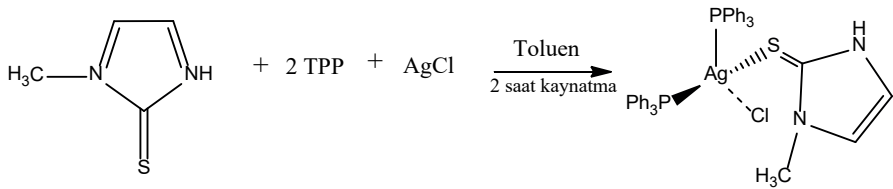
2.2.2.3 Metimazol ile Gümüş (I) tuzlarının oluşturduğu komplekslerin yapıları:

Metimazol AgCl, AgBr gibi gümüş (I) tuzları ve trifenilfosfinin (TPP) değişik oranlarının toluen , kloroform gibi organik çözümler içinde etkileştirildiğinde aşağıdaki yapılarda metal komplekslerinin oluştuğu gözlenmiştir [26].

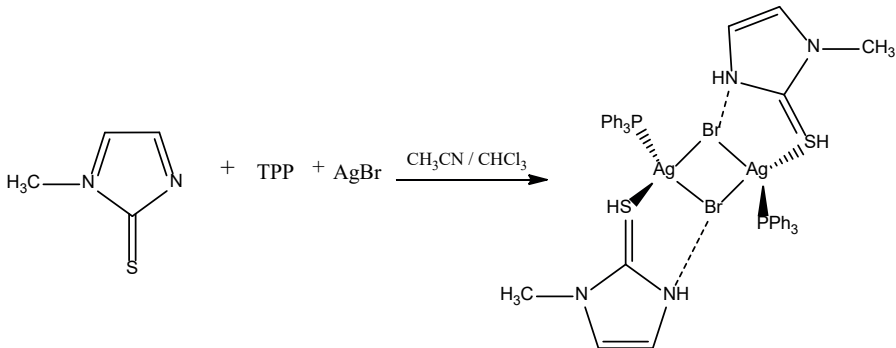
i.) MMI, AgBr ve TPP (1:1:1 mol oranlarında) toluen içinde 3 saat kaynatıldığında aşağıdaki yapıda metimazol'ün gümüş kompleksi oluşmuştur.



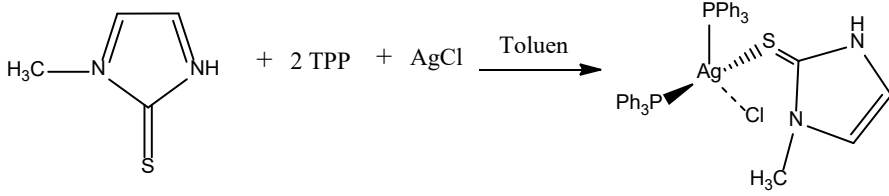
ii.) MMI, AgCl ve TPP (1:1:2 mol oranlarında) toluen içinde 2 saat kaynatıldığında aşağıdaki yapıda gümüş kompleksinin olduğu gözlenmiştir.



iii.) AgBr ve TPP'in birer molleri CH_3CN içinde 24 saat karıştırıldıktan sonra üzerine MMI ve CHCl_3 ilave edildiğinde beyaz katı halde çöken ürün $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CN}$ içinde kristallendirilerek aşağıdaki kompleks elde edilmiştir.

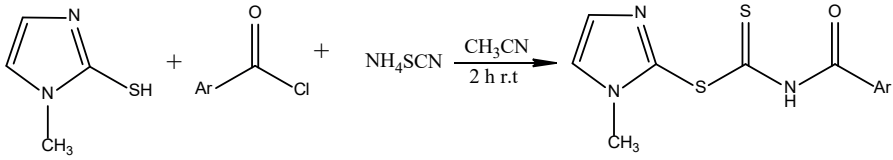


iv.) AgCl ve TPP 1:2 mol oranlarında asetonitril içinde 24 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 1 mol MMI ilave edildiğinde aşağıdaki kompleks elde edilmiştir.



2.2.3 Karbamat oluşumu:

MMI ve ariloksoklorürler amonyum tiyosiyanat ile asetonitril içinde yüksek verimlerde 1-metilimidazol-2-il-N-aroilditiyokarbamatları oluştururlar [27].



4	Ar	% Verim
a	4-NO ₂ C ₆ H ₄	94
b	C ₆ H ₅	84
c	4-ClC ₆ H ₄	90
d	4-BrC ₆ H ₄	85
e	3-NO ₂ C ₆ H ₄	91
f	4-CH ₃ C ₆ H ₄	82

Kaynaklar

- [1] C. Congiu, M. T. Cocco, V. Onnis. "Design, synthesis, and in vitro antitumor activity of new 1,4-diarylimidazole-2-ones and their 2-thione analogues". *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2008**, 18: 989-993.
- [2] J. R. Kuma. "Review of Imidazole heterocyclic ring containing compounds with their biological activity". *Pharmacophore*, **2010**, 1(3), 167-177.
- [3] D. Sharma, B. S.Narasimhan, P. Kumar, V. J. Judge, R. Narang, E. De Clercq, J. Balzarini, "Synthesis, antimicrobial and antiviral evaluation of substituted imidazole Derivatives". *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2009**, 44: 2347-2353.
- [4] A. Dafali, B. Hammouti, A. Aouniti, R. Mokhlisse, S. Kertti, K. Elkacemi, "2-Mercapto-1-Methylimidazole as corrosion inhibitor of copper in aerated 3% NaCl solution", *Ann. Chim. Sci. Mat.* **2000**, 25(6), 437-446.
- [5] M. Fleischmann, I.R. Hill, G. Mengoli, M.M. Musiani, J. Akhavan. "A comparative study of the efficiency of some organic inhibitors for the corrosion of copper in aqueous chloride media using electrochemical and surface enhanced Raman scattering techniques", *Electrochimica Acta*, **1985**, 30 (7), 879-888.
- [6] V. Lakshminarayanan ¹, R. Kannan, S.R. Rajagopalan, "Cyclic voltammetric behavior of certain copper-azole systems using carbon paste electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1994**, 364, (1-2), 79-86.
- [7] S. Thibault. "Comparaison des proprietes inhibitrices de composes azotes sur la corrosion du cuivre en milieu peu acide". *Corrosion Science*, **1977**, 17 (8), 701-709.
- [8] H. G. Tompkins, S. P. Sharma, "The interaction of imidazole, benzimidazole and related azoles with a copper surface", *Surface and Interface Analysis* Volume. **1982**, 4 (6), 261-266.
- [9] G. Xue, X. Huang, J. Ding. "Surface reaction of 2-mercaptobenzimidazole on metals and its application in adhesion promotion", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991, 87, 1229-1232.
- [10] T. H. Brix, L. C. Lund, D. P. Henriksen, L. Folkestad, S.J. Bonnema, J. Hallas, L. Hegedüs, "Methimazole and risk of acute pancreatitis", *The Lancet Diabets and Endocrinology*. **2020**, 8,(3) 187-189.
- [11] J.E.F. Raynolds (Ed.). Martidale The Extra Pharmacopoeia, 28th ed. The Pharmaceutical press, London, 1982.20. *Inhibition of amine oxide*, 30 December 2010, retrieved 14 April 2019.
- [12] H. T., Flakus, A. Miros, P.G. Jones. "Polarization IR spectra of model crystals containing cyclic N-H...S bonded dimers: 2-mercaptothiazoline and 2-mercapto-1-methylimidazole" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2002**, 58 (2), 225-237.

- [13] A. Wohl, W. Marckwald. Ueber Condensations-producte aus Amidoacetal. (II.), *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1889**, 22 (1), 1353-1362.
- [14] R. G. Jones, "The Synthesis of Some Amines and Amino Acids Containing the Pyrazole Nucleus", *Journal of the American Chemical Society*, **1949**, 71 (12), 3994-4000.
- [15] L. J. Guziec, F. S. J. Guziec. "A Directed Metalation Route to the Selenium Analog of Methimazole", *The Journal of Organic Chemistry*, **1994**, 59 (16), 4691-4692.
- [16] W. Marckwald, Ueber Condensations-producte aus Amidoacetal. (II.), *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1892. 25, 2354.
- [17] V. V. Baranov, A. A. Galochkin, A. N. Kravchenko. "A novel approach to the synthesis of methimazole", *Russian Chemical Bulletin*, **2023**, 72 (8), 1946-1949.
- [18] A. I. Siriwardana, I. R. Crossley, A. A. J. Torriero, I. M. Burgar, N. F. Dunlop, A. M. Bond, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane. "Methimazole-Based Ionic Liquids", *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4676-4679.
- [19] P. P. Corbi, F. C. Andrade, A. C. Massabni, T. A. Heinrich, P. P. C. Souza, C. M. Costa-Neto, **2008**. *Spectrochim. Acta, Part A*, 7, 929.
- [20] U. M. Rabie, M. H. M. Abou-El-Wafa, H. Nassar. "In vitro simulation of the chemical scenario of the action of an anti-thyroid drug: Charge transfer interaction of thiazolidine-2-thione with iodine", *Spectrochim. Acta, Part A*, 2011, 78 (1), 512-517.
- [21] M. El-Khateeb, K. Damer, H. Görls, W. Weigand. "Pyridine- and pyrimidine-2-thiolate complexes of ruthenium", *Journal of Organometallic Chemistry, J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692 (11), 2227-2233.
- [22] R. Cini, G. Tamasi, S. Defazio, M. Corsini, F. Berrettini, A. Cavaglioni, "Unusual hetero-atomic RhSCNSb(Rh) co-ordination ring: Synthesis and X-ray structure of $[\text{Rh}(\text{N}^1, \text{S}^2\text{-2-thiopyrimidinato})_2(\text{N}^1(\text{Sb}), \text{S}^2(\text{Rh})\text{-2-thiopyrimidinato})\{\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$ and long time sought structure of *mer*- $[\text{RhCl}_3\{\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$ ", 2006, *Polyhedron*, 25 (4), 834-842.
- [23] T. Ş., Lobana, R. Sultana. "Metal derivatives of heterocyclic-2-thiones: Variable donor ability, C-S rupture and new structural motifs". *J. Chem. Sci.*, **2012**, 124, 1261-1268.
- [24] L. B. Kumbhare, U. Singh, B. G. Singh, A. Wadawale, G. Kedarnath, S. S. Zade, K. I. Priyadarsini, V. K. Jain. "Methimazole complexes of platinum(II): Synthesis, characterization and redox behavior", **2011**, *Inorganica Chimica Acta*, 374, 69-78.
- [25] M. M. da Silva, M. S. de Camargo, S. Castelli, R. A. de Grandis, E. E. Castellano, E. E., Defflon V. M., Cominetti, M. R., Desideri, Batista, A. A. "Rut-

- henium(II)-mercapto Complexes with Anticancer Activity Interact with Topoisomerase IB”, J. Braz. Chem. Soc. **2020**, 31 (3), 536-549.
- [26] I. Sainis, C. N. Banti, A. M. Owczarzak, L. Kyros, N. Kourkoumelis, M. Kubicki, S. K. Hadjikakou, “New antibacterial, non-genotoxic materials, derived from the functionalization of the anti-thyroid drug methimazole with silver ions”, *Journal of Inorganic Biochemistry*. **2016**, 160, 114-124.
- [27] E. Dehvari, A. Hassanabadi. “One-pot synthesis of 1-Methylimidazol-2-yl N-Aroyldithiocarbamates from 2-Mercapto-1-Methylimidazole, Ammonium Thiocyanate and Aroyl Chlorides”, *Journal of Chemical research*. **2015**, 39, 462-463.

Application of Artificial Neural Networks in Adsorption-Based Wastewater Treatment: Modeling, Optimization, and Prediction

Sema Kaptanoğlu¹

Ali Rıza Kul²

Fatma Calayır³

Abstract

Due to industrialization and population growth, pollution observed in water resources increases the need for effective and sustainable treatment technologies day by day. Particularly, the dyes used in industries such as textiles, leather and medicine have serious risks in terms of environment and human health with toxic and permanent properties in the wastewater environment. In this context, adsorption methods; It is widely preferred thanks to their low cost, high applicability and environmentally friendly. In adsorption processes, interest in agricultural and industrial waste -based natural adsorbents has increased as an alternative to traditional active carbons.

However, the fact that adsorption depends on a large number of parameters makes it difficult to model these processes by classical methods. For this reason, artificial neural networks (ANN), which are among the calculating intelligence techniques, stand out as an important alternative thanks to their ability to model, generalize and make estimates with limited data. ANN provides successful results in issues such as estimation of adsorption efficiency, optimization of processing conditions and analysis of process performance.

In this section, the main principles of adsorption processes, isotherm and kinetic models used in detail are discussed in detail. In addition, ANN's structure, learning mechanism, environmental application examples and

1 Van Yüzüncü Yıl University, semakaptanoglu@yyu.edu.tr, 0000-0002-5614-7496

2 Van Yüzüncü Yıl University, alirizakul@yyu.edu.tr, 0000-0001-9331-775X

3 Afyonkarahisar Gazi Vocational and Technical Anatolian High School,
fatma.calayir27@gmail.com, 0000-0001-7995-6045

advantages are examined extensively. In the application studies in the literature, it has been seen that ANN models have high accuracy rates for the removal of various pollutants such as methylene blue and heavy metals.

As a result, ANN -supported modeling approaches allow the development of faster, economical and reliable treatment processes by supporting experimental studies. These systems, which are supported by deep learning and hybrid structures, open the door of sustainable and innovative solutions in the field of environmental engineering.

1. Introduction

In recent years, rapid population growth and industrialization, surface and ground water resources bring environmental and soil contamination (Yıldız, 2001). Water is one of the most basic and indispensable components of the ecosystem. The phrase “Water is life” clearly demonstrates this importance not only in terms of maintaining its living life, but also in terms of having a wide range of uses (Kenda et al., 2024). However, human -based domestic and industrial activities adversely affect the water quality standards determined by international norms and cause environmental pollution (Bailey et al., 2022). Since the paint substances detected in water resources and wastewater have toxic and carcinogenic properties, it creates serious threats not only for human health, but also for all living species in the trophic chain. Such painting substances, especially in the textile industry; It is widely used in many sectors such as paper, medicine, food, leather processing and personal care products (Kanwal et al., 2023).

Different treatment techniques are used to remove dyes in waste water. These methods include precipitation, coagulation, flocculation, membrane filtration, ion change and adsorption. Limited efficiency of methods such as coagulation and flocculation, membrane separation and ion replacement techniques are high -cost and limited in terms of application reveals that these methods offer less advantages than adsorption (Katheresan et al., 2018). Adsorption is considered an effective method that stands out with its ease of application, economic and simple structure. Although commercial active carbon has been preferred in these processes, studies on the development of more economical and sustainable alternative adsorbents in recent years have increased in recent years (Özdemir, 2019).

Many studies based on adsorption are included in the literature for the removal of dyes from juicy solutions. Most of these studies, which have been conducted for many years, have been carried out using agricultural, domestic and industrial origin waste or materials. Among the natural adsorbanlar preferred orange peel (Khaled et al., 2009), Pirina (Gok and Mesutoglu,

2017), Rice Shell (Priya et al., 2022), Ucak Ash (Eren and Acar, 2004), Walnut Shell (Pang et al., 2009; Gemici and Özden, 2022).

Modeling or simulation of a process makes it possible to make predictions about the behavior of the process without experimental practices. Nowadays, modeling methods are used for many processes in science and engineering (Ghaedi and Vafaei, 2017). Although the expense yield in adsorption processes is considered one of the basic performance indicators; Since this data requires time -consuming experimental studies, it is not possible to measure for all conditions. Therefore, it has become important to predict the relief yield (%) with the use of a limited number of variables (Ghaedi and Vafaei, 2017). However, the relationship between the input parameters and the system output is quite complex and often not linear, making it difficult to model adsorption processes by classical statistical methods. In this context, thanks to non -linear structures and capabilities of processing complex data sets containing incomplete data, calculating intelligence models offer a more flexible and effective alternative than statistical models (Karlaftis and Vlahogianni, 2011).

At this point, especially artificial neural networks (ANN), adsorption, such as multi -variable and non -linear systems as a means of effective calculation comes to the fore. Artificial neural networks are an artificial intelligence approach that has been successfully applied in many fields such as pattern recognition, estimation and classification (Haykin, 2009), inspired by the knowledge processing and learning mechanisms of the human brain (Haykin, 2009). Thanks to the ability to learn and generalize complex relationships between input and output variables, ANNs offer a strong alternative to estimating process performance based on experimental data. In adsorption processes; ANN -based approaches are widely used to model the effects of parameters such as initial concentration, contact time, pH, temperature and amount of adsorbent (Kang et al., 2013). With these methods, comprehensive predictions can be made based on limited number of experimental data, and therefore significant advantages are obtained both in terms of time and cost.

The main purpose of this section is to combine the modeling approaches developed in the intersection of these two areas by combining the adsorption method commonly used in the removal of environmental pollutants with artificial neural networks (ANN). The advantages of artificial intelligence -based prediction models are discussed extensively by drawing attention to the limitations of traditional experimental methods used in the removal of various contaminants through adsorption in aqueous environments. In

this context, ANN's theoretical infrastructure, application processes, model optimization and performance evaluation criteria are explained in detail; In addition, application areas are analyzed through the sample studies in the literature.

This section is a practical guide for researchers in the fields of environmental engineering and chemicals, focusing on artificial neural -based modeling techniques that allow the analysis of adsorption processes to be analyzed more efficiently and rapidly. It contributes to the development of sustainable environmental technologies by showing how advanced data analysis methods can be used as a supportive and complementary tool. In addition, it is aimed to promote sustainable solutions both environmentally and economically by evaluating agricultural and industrial wastes as an alternative adsorbent. Thus, this section aims to give the reader a interdisciplinary perspective with both theoretical knowledge and practical examples.

2. Fundamentals of Adsorption

Adsorption is the event of keeping liquid or gas molecules on the surface due to the unsaturated areas on the solid surfaces and unstable molecular forces. This process creates a dynamic balance between the adsorption of gas or fluid to the surface and the balancing of these forces. While the molecules held on the surface are called “adsorbate, the solid substance that forms the surface is called” adsorbent. Adsorption events are usually coincidental and progress in line with the decrease in free energy in the system. When the gas molecules adsorb, they have a more limited freedom of movement than the free phase; This causes a decrease in entropy during the adsorption process (Bansal and Goyal, 2005).

Adsorption is a process that takes place as a result of the effect of unbalanced molecular forces on solid surfaces and unsaturated regions. When such surfaces come into contact with liquid or gas phases, adsorption begins. In this process, both physical and chemical interactions play an important role such as dipole moments, polarization effects, reorganization of electrons in the valence band. Adsorption is basically divided into two types: physical and chemical adsorption. In physical adsorption, adsorbate molecules are weakly attached to the surface with van der Waals forces; In chemical adsorption, strong chemical bonds are formed between the adsorbate and the solid surface based on electron exchange or sharing (Bruch et al., 2023).

2.1. Adsorption Kinetics

Adsorption kinetics include models developed to explain the speed of attachment to the adsorbent surface of the adsorbate molecules and the mechanism of the process. Kinetic studies are critical to determine the controlling stages of adsorption and to ensure the optimization of the process (Foo and Hameed, 2010). The most common kinetic models are pseudo primary and pseudo second -degree kinetic models. Pseudo first -degree kinetic model assumes that the adsorption rate is proportional to the adsorbate concentration, while Pseudo suggests that the second -degree kinetic model adsorption is performed by chemical attachment and the speed is related to the capacity of adsorbent (Ho and McKay, 1999). In addition, Weber-Morris intraparticle diffusion model is used to analyze mass transfer mechanisms during the adsorption process (Weber and Morris, 1963).

Adsorption kinetics plays a critical role in understanding and modeling the stages involved in the adsorption process. The adsorption of solute molecules from a solution onto the surface of an adsorbent typically occurs through four main steps:

1. **Diffusion through the film layer:** In the initial stage, the solute diffuses from the bulk solution toward the boundary layer (film) surrounding the adsorbent. Agitation of the solution reduces the thickness of this layer, thereby accelerating diffusion. Due to the typically negligible resistance in this step under stirred conditions, it is often omitted in kinetic evaluations.
2. **Film mass diffusion (boundary layer diffusion):** During this phase, the solute traverses the stagnant film layer and reaches the external surface of the porous adsorbent. This step represents the mass transfer resistance in the liquid phase adjacent to the solid surface.
3. **Intraparticle diffusion:** Once the solute reaches the surface, it diffuses into the internal pores of the adsorbent towards the active adsorption sites. This stage is commonly regarded as the rate-limiting step in many adsorption systems, especially for porous adsorbents.
4. **Surface adsorption:** Finally, the solute molecules are retained on the internal surfaces within the pores. In the absence of agitation, the boundary layer remains static, making this step potentially rate-limiting. However, under stirred conditions, the resistance in both the first and last stages is significantly reduced, rendering their contribution to overall kinetics minimal. As a result, the second and third steps generally govern the adsorption rate.

To assess the influence of film diffusion during the early stage (typically the first 5–10 minutes), a plot of $-\log(C_t/C_0)$ versus time is constructed. The linearity of this graph, particularly its proximity to unity, provides insight into the extent to which film diffusion contributes to the adsorption process. To investigate the effect of intraparticle diffusion, a plot of $qt_{1/2}$ versus the square root of time is examined. The slope of the resulting linear portion of the graph corresponds to the rate constant for intraparticle diffusion (Balci, 2007).

Effect of the Border Layer:

$$-\log C_t/C_0 \rightarrow t$$

Here;

C_t : t Concentration (ppm),

C_0 : Starting Catches (ppm),

t: Time (dk.)

The degree of proximity of the slope obtained from the graph shows the effect of this phase.

Effect of In -Particle Diffusion:

$$q_t \rightarrow \sqrt{t}$$

Here;

q_t : Time Adsorbent quantity (mg/g)

t: time (min.)

The slope obtained from the graph gives the cruise constant (k_p).

2.1.1. Pseudo First Degree Kinetic Model

Another widely used equation to elucidate the rate-determining steps of the adsorption process is the pseudo-first-order (PFO) kinetic model, originally proposed by Lagergren (Ho and McKay, 1999). This model provides a simplified representation of first-order adsorption kinetics.

The linearized form of the pseudo-first-order kinetic equation is expressed as follows:

PFO Linear Equations (Lin and Wang, 2009),

$$\log(q_e, \exp - qt) = \log(q_e, \text{calc}) - k_1 pt / 2.303; \quad \log(q_e, \exp - qt) \rightarrow t$$

Here;

$q_{e, \text{exp}}$: Experimental q_e value (mg/g).

$q_{e, \text{calc}}$: The calculated q_e value (mg/g).

q_t : The amount of adsorbed substance (mg/g),

k_{1p} : The first order zooming kinetic constant (1/min)

t : time (min)

To assess the suitability of the adsorption process to the pseudo-first-order kinetic model, both the coefficient of determination (R^2) and the calculated adsorption capacity ($q_{e, \text{calc}}$) are evaluated. A high R^2 value, approaching 1, along with a close agreement between the calculated ($q_{e, \text{calc}}$) and experimental ($q_{e, \text{exp}}$) adsorption capacities, indicates that the process conforms well to the pseudo-first-order kinetic model.

2.1.2. Pseudo Second Degree Kinetic Model

The pseudo-second-order (PSO) kinetic model, developed by Ho in 1995, demonstrates that the adsorption process depends on both time and adsorption capacity, while being independent of the amount of adsorbent used (Balci, 2014).

The nonlinear form of the pseudo-second-order kinetic equation is expressed as follows (Behnamfard and Salarirad, 2009):

$$q_t = k_{2p} q_e^2 t / (1 + q_e k_{2p} t)$$

As a result of linearization of this correlation, the following relations are reached (Behnamfard and Salarirad, 2009).

$$t/q_t = 1/k_{2p} q_{e, \text{calc}}^2 + t/q_{e, \text{calc}} \quad t/q_t \rightarrow t \quad q_{e, \text{calc}} = \text{eğim}^{-1}, \\ k_{2p} = (\text{eğim}^2)/\text{kesme noktası}$$

Here;

k_{2p} : The amount of substance attached by adsorbent at the moment (mg/g),

$q_{e, \text{calc}}$: Calculated q_e value (mg/g),

$q_{e, \text{exp}}$: experimental q_e value (mg/g),

t : Time (min).

2.1.3. Weber-Morris Intraparticul Diffusion Model

This model was developed to evaluate the influence of diffusion on the adsorption process. As previously discussed, the adsorption mechanism

typically involves four distinct steps, among which the third step is known as intraparticle diffusion (ID). In this model, if the plotted line exhibits a high degree of linearity, it indicates that intraparticle diffusion is the rate-limiting step in the adsorption process (Weber and Morris, 1963).

The linear equation representing the intraparticle diffusion model can be expressed as follows (Behnamfard and Salarirad, 2009):

$$q_t = k_p t^{0.5} + C$$

In this context, k_p represents the intraparticle diffusion rate constant ($\text{mg, g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$), while C denotes the boundary layer thickness. When q_t values are plotted against the square root of time ($t^{0.5}$), the slope of the resulting linear equation corresponds to k_p , and the intercept indicates the value of C . The magnitude of C provides insight into the thickness of the boundary layer, whereas the slope (m) reflects the rate constant (Waranusantigul et al., 2003).

2.2. Adsorption Isotherm

Adsorption isotherms are mathematical models showing the distribution of adsorbate on the surface depending on the equilibrium concentration of adsorbate. These isotherms provide information about the type and surface properties of adsorption. The most commonly used models are Langmuir and Freundlich isotherm. Langmuir isotherm assumes that the surface is homogeneous and monolayer adsorption occurs; In this model, adsorption is accepted as a fixed number and equal energy surface area (Langmuir, 1916). Freundlich isotherm is applied on heterogeneous surfaces and in multi-layered adsorption and fits flexible in experimental data (Chattoraj and Freundlich, 1906). In addition, isotherm models such as Temkin and Dubinin-Radushkevich provide more detailed information about the thermodynamic and energy changes of adsorption (Temkin and Pyzhev, 1940; Dubinin, 1947).

2.2.1. Langmuir Isotherm

Assumes monolayer adsorption, the surface is considered to be homogeneous (Langmuir, 1916).

Langmuir isotherm

The expression of the Langmuir model is as follows;

$$q_e = \frac{q_m K L C_e}{1 + K L C_e}$$

By linearization of this equation, the following correlation is obtained;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

In the equation;

K_L : Langmuir constant (L/mg),

q_m : Maximum adsorption capacity of the adsorbent (mg/g),

C_e : The concentration of the substance remaining in the solution at the time of balance (ppm)

q_e : It refers to the amount of substance (mg/g) attached to the adsorbent surface at the time of balance.

A linear equation can be obtained by plotting C_e/q_e versus C_e . From this plot, the intercept provides the value of $1/K_L q_m$, while the slope corresponds to $1/q_m$.

The Langmuir isotherm model can also be evaluated using the dimensionless separation factor (R_L), which offers insight into the favorability of the adsorption process. An R_L value between 0 and 1 indicates favorable adsorption, whereas a value greater than 1 suggests that the adsorption is unfavorable and the Langmuir model is not applicable.

$$R_L = 1/(1 + bC_0)$$

C_0 : Starting concentration (mg/g).

2.2.2. Freundlich Isotherm

Suitable for heterogeneous surfaces and multi-layered adsorption (Chattoraj and Freundlich, 1906).

The mathematical expression of Freundlich isotherm is as follows;

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

q_e : The amount of substances adsorbed on unit adsorbent (mg/g)

C_e : Heavy metal concentration remaining in the solution after adsorption (ppm)

K_F : A definite sign of adsorption. It shows the power of the relationship between adsorbent and adsorbate [(mg/g) (L/mg) $1/n$].

A high value of K_p obtained from the calculations, indicates a strong affinity between the adsorbent and the adsorbate.

The value of nnn typically falls between 1 and 10, and such a range suggests that favorable adsorption has occurred. The reciprocal value $1/n$ is expected to lie between 0 and 1, depending on nnn . A value of $1/n$ approaching zero implies a highly heterogeneous surface.

To linearize the Freundlich isotherm equation, the logarithm of both sides is taken, resulting in the following linear form:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

By plotting $\log q_e$ versus $\log C_e$, the Freundlich constants K_F and nnn can be determined. In this graph, the intercept corresponds to $\log K_F$ while the slope gives the value of $1/n$. These constants provide valuable insight into the nature of the adsorption process (Berkem and Baykut, 1980; Sarıkaya, 2007; Kayacan, 2007).

2.2.3. Temkin Isothermi

It takes into account that adsorption temperature has changed (Temkin and Pyzhev, 1940):

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) (\ln K_T C_e)$$

In equality;

q_e : The amount of substance adsorbent by adsorbent at the time of equilibrium (mg/g),

b : The Temkin constant (KJ/mol), which provides information about adsorption temperature,

R : Ideal gas constant (8.314 J/mol),

T : Temperature (K),

K_T : Temkin isotherm constant (L/mg)

When we make the Temkin isotherm model equation linear, the following equation is obtained.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$$

2.3. Factors Affecting Adsorption

Adsorption efficiency is determined as a result of the interaction of many factors and each of these factors plays an important role in the activity of the process. First, the physical and chemical properties of adsorbent directly affect the adsorption capacity. The high surface area and the large pore volume facilitate the access of adsorbate molecules to the adsorbent surface and provide more binding area. Furthermore, functional groups on the surface of the adsorbent are critical in chemical attachment mechanisms and allow specific interactions with certain pollutants (Ahmad et al., 2012).

Secondly, operational conditions shape the efficiency of the adsorption process. The pH can change the adsorption capacity by affecting electrostatic interactions between adsorbent and adsorbate. The temperature may affect both adsorption kinetics and surface properties of adsorbent; In some cases, adsorption can be an endothermic, sometimes an exothermic process. While the contact time determines the time required for adsorption to achieve balance, the dose of adsorbent increases the total surface area where pollutants can be connected (Babel and Kurniawan, 2003).

Thirdly, the pollutant properties also determine the adsorption performance. The molecular dimension determines how easily adsorbate can penetrate into the pores; The residence time affects the time of the pollutant's water stay and thus the chance of adsorption. Furthermore, the initial concentration of the pollutant determines how fast the attachment points on the adsorbent surface will reach saturation (Ahmad et al., 2012).

2.4. Materials Used in Adsorption

The adsorbents used in adsorption applications are quite diverse. Among the natural materials, materials such as clay, zeolite and natural active carbon are widely preferred, while materials such as biochars and nanomaterials gain importance due to advanced surface properties and high efficiency. In recent years, intensive research on biomass -based adsorbents obtained from agricultural or industrial waste due to environmental sustainability and economic advantages. These biomass derivatives have gained an important place in environmental engineering in terms of both costing and contributing to waste management (Babel and Kurniawan, 2003; Ahmad et al., 2012).

3. Artificial Neural Networks: A Brief Overview

The forms of perception, thinking and learning of people vary significantly from individual to individual. The basis of this difference lies in the fact that the brain structure of each individual has its own perception and learning

mechanisms. People work information about the events they experience through the highly prominent sensory channels in their minds; Some tend to learn through visual images, some with auditory information, and others through emotional experiences, taste or odor (Çelebi, 2008). In today's world, the intensity of knowledge faced by individuals and the complexity of life makes learning processes even more difficult. In this context, although it is open to discussion which information is really necessary, it is important that it is the ability to turn knowledge into permanent learning without anxiety, unhappiness or strain. One of the ways to achieve this goal is to understand the way the brain works and to use it effectively and efficiently in learning processes (Yapıcı, 2008).

The capacity of the human brain to process and storage information has inspired the artificial modeling of learning. The artificial neural networks (ANN) developed with this approach have emerged as an important tool for mathematical and systematic modeling of the learning process.

Artificial neural networks (ANN) are computed modeling systems developed by inspirational of biological nervous systems, especially the interactions of neurons in the human brain with each other. ANNs are not based on the assumption of a predetermined mathematical relationship between input and output variables. In this respect, it is extremely advantageous to be preferred in cases where the mathematical model is not known or quite complex (Miller et al., 2018). ANNs are widely used in many areas such as classification, estimation, pattern recognition and decision -making as a powerful tool for modeling non -linear and complex relationships between variables (Öztemel, 2003).

Basically, ANNs have a multi -layered structure of entrance, hidden and exit layers. The artificial neurons in these layers perform information transmission and processing with the help of the weight of the connections between them. Throughout the training process, these weights are updated by algorithms for error minimization (eg backpropagation). After the training, ANNhas the ability to estimate or classify the data that it has never faced before. Thanks to this learning and generalization skills, it can provide effective results in problems that are difficult to solve with classical algorithms (Reynel-Avila et al., 2022).

One of the most important advantages of ANNs is that it can exhibit competencies similar to cognitive skills such as learning, adaptation and generalization. Because of these features, it is applied successfully in many different disciplines such as engineering, economy, medicine and environmental sciences (Öztemel, 2003; İbrahim et al., 2024).

Especially in the field of Environmental Engineering, ANNs are frequently used to model, predict and optimize the removal of pollutants in wastewater treatment processes. Experimental data used to create these models are usually divided into training, verification and test sets. While the training data provides the formation of the model, the verification data is to set and optimize the model; Test data are used to evaluate the accuracy of the created model. Model Success; Root average square error (RMSE) is evaluated by criteria such as determination coefficient (r^2), square error integral, accuracy and efficiency. The fact that a close harmony between the estimated data and the experimental data shows the reliability of the model (İbrahim et al., 2024).

In adsorption processes, ANNs offer great potential to modeling complex relationships with many parameters. These models allow to predict adsorption behaviors more accurately, as well as contribute to the comprehensive understanding of the process. In recent years, especially in the studies carried out for the removal of organic paints, an increasing interest in the optimization of adsorption conditions and increasing treatment efficiency has been observed (Çimen Mesutoğlu, 2024).

3.1. History of Artificial Neural Networks

Throughout history, human beings have been interested in the idea of gaining motion and intelligence to lifeless objects. Although the efforts to record and storage information dates back to 4000 years ago, the main developments in Artificial Intelligence (ZI) and Artificial Neural Networks (ANN) have taken place in the last fifty years. The foundations of modern artificial intelligence are based on classical philosophers' attempts to explain human thinking with symbolic systems. However, the artificial field of intelligence was officially defined in 1956. At this date, the term "Artificial Intelligence" entered the literature for the first time at a conference held at Dartmouth College in New Hampshire (Lewis, 2014).

The implementation of artificial intelligence systems was much more challenging than expected at the beginning. In the period between 1974-1980 and called "AI Winter" (winter of artificial intelligence) in the literature, the researches in this field faced heavy criticisms and state supports decreased significantly. However, in the 1980s, when Britain supported AI research with Japan for competition with Japan, there was a revival in the area (Lewis, 2014).

The development process of artificial intelligence is summarized in chronologically with different periods:

Prehistoric Period: One of the oldest examples of artificial intelligence thought is the effort of Daedalus in Greek mythology to create “artificial people. As of this period, various initiatives related to robotic systems have been encountered. For example, in 1769, the chess developed by Baron von Kempelen was exhibited in the Ottoman palace and brought together the public in Moscow (Wikipedia Contributors, 2018).

Dark Period (1965–1970): In this period, remarkable progress could not be achieved. Computer experts focused on the idea of producing “thinking” machines only with data installation, but these goals have not been achieved. There has been a waiting period in which development paused (Tekin, 2006).

Renaissance Period (1970–1975): This period is a time period in which significant expansions took place in the face of the face. Researchers have started to develop expert systems for fields such as diagnosis of disease and the foundations of today’s artificial intelligence practices have been laid (Tekin, 2006).

Partnership Period (1975–1980): In this process, artificial intelligence researchers directed to cooperation with disciplines such as linguistics and psychology and increased integration between fields. This period, in which AI is considered to be more versatile, prepared the ground for interdisciplinary studies (Lewis, 2014).

Entrepreneurship Period (1980- Our Day): It is the period in which after 1980, artificial intelligence only emerged from laboratory environments and began to apply to real world problems. More complex and need -oriented structures have been developed and widely used in commercial and industrial applications. This period still continues (Tekin, 2006; Lewis, 2014).

3.2. Application Areas of Artificial Neural Networks

With the developing technology, artificial neural networks have started to be used in many areas of daily life and has become rapidly widespread. Automotive, electronics, energy, space research, banking, financial and defense industry, especially in the health sector, are actively involved in many fields (Kaya et al., 2018). Especially with the development of humanoid robot technologies, interest in this field is increasing.

A wide variety of examples are found in the literature for the application areas of ANN. For example, more effective management is provided by using ANN in traffic control systems (Tektaş et al., 2006). In health services, ANNs play an important role in data mining processes and are used as a strong tool in the analysis of patient data (Koyuncugil and Özgülbaş, 2009).

In addition, Karahan (2011) and Emel and Taşkın (2002), in the context of statistical estimation methods, emphasized that artificial neural networks offer an alternative to traditional methods. Meteorological data, especially in the estimation of precipitation amounts, ANN -based models have given successful results (Partal et al., 2011). It is seen that ANNs are used especially in the modeling of complex production processes in the solution of industrial problems (Engin and Döyen, 2004). In electrical power systems, it is considered as an effective solution tool for the realization of load flow analysis (Adepoju et al., 2007).

One of the most remarkable uses of ANN today is the development of humanoid robots. One of the pioneering examples in this field is Humanoid robot called Asimo developed by Honda in 2000. Asimo not only has a humanitarian appearance, but also walks like a human being and runs to reach a speed of 6 kilometers per hour. It takes its name from the initials of the phrase “Advanced Step in Innovative Mobility”. Studies on the development of such robots are still intensively.

In the historical context, it is known that the interest in robot technology is not new. One of the vending vendors exhibited in the Ottoman palace can be considered as a historical example of this interest. Today, together with modern robots such as Asimo, the level of artificial intelligence -based systems is clearly revealed (Wikipedia Contributors, 2018).

3.3. Use of Artificial Neural Networks in Environmental Applications: Sample Events

The place of artificial neural networks (ANN) in environmental engineering applications is increasing and it gives remarkable results, especially in the fields of adsorption and wastewater treatment. Some sample applications in the literature are presented below:

Example 1: Modeling of Boyar substance removal with ANN

In a study on the elimination of methylene blue (MB) paint with active carbon obtained from oak acorn, parameters such as pH of the solution, adsorbant dose, initial concentration and contact time were evaluated with ANN model. The model has produced highly compatible results with experimental data ($R^2 > 0.98$) and it has been shown that ANN may correctly predict adsorption efficiency (Çimen Mesutoğlu, 2024).

Example 2: ANN -based optimization for heavy metal removal

In another study on the removal of PB^{2+} ions with a natural adsorbant, the ANN model was used for optimization for optimization under different

processing parameters. Thanks to this model, optimum conditions, which are difficult to determine by traditional methods, have been detected in a short time (Ibrahim et al., 2024).

Example 3: The removal of multiple pollutants in industrial wastewater

In the application performed on wastewater from a textile enterprise, numerous pollutant parameters (for example, paint, chemical oxygen requirement (COD), color and dissolved substances) were analyzed at the same time. Thanks to the multi-input model developed with ANN, the removal rates of these parameters were effectively estimated and system performance has been optimized (Reynel-Avila et al., 2022).

Example 4: Estimation of isotherm and kinetic parameters with ANN

In a study on the estimated study of Langmuir and Freundlich Isotherm parameters, as well as Kinetic model coefficients through ANN, the estimation performance of the model was found to be higher than the classical graphical methods. This method has made a significant contribution to accelerating and optimizing the experimental process (Miller et al., 2018).

4. Advantages, Difficulties and Future Perspectives for Artificial Neural Networks

4.1. Advantages of Artificial Neural Networks

Artificial neural networks (ANN) are powerful artificial intelligence systems developed in inspired by the way the human brain processes learning and knowledge. The most important advantages are:

- **Learning with data:** ANNs have the ability to learn through wide data sets in pattern recognition, classification and regression problems (Haykin, 2009). These features allow them to provide solutions with high accuracy rates in cases where traditional statistical methods fail.
- **Modeling non -linear relationships:** ANNs have complex and non -linear relationships modeling. Therefore, it provides advantage in multiple variable systems (Basheer and Hajmeer, 2000).
- **Generalization ability:** It may also estimate by making generalizing a certain extent against new data other than training data.
- **Adaptive Structure:** ANN architectures can be restructured for different problems. The number of inputs can be changed to different types of problems by changing the number of hidden layers and neurons.

4.2. Limitations and Difficulties

Although ANNs are strong tools, there are various limitations:

- **Lack of explanation:** The “Black Box” nature causes the internal functioning of the model to be fully understood by the user (Castelvecchi, 2016). This may pose a risk, especially in areas such as health or finance where critical decisions are taken.
- **Overfitting:** Models that adapt to training data may perform low performance in new data. This problem becomes apparent when appropriate verification techniques are not used (GoodFellow et al., 2016).
- **High data requirement:** YSAs usually require large amounts of and labeled data to provide successful results. This may be limiting in applications where data collection is difficult.
- **Calculation power requirement:** Especially deep structures contain a large number of parameters requires high processor power and long training period.

4.3. Developing Trends: Deep Learning and Hybrid Models

In recent years, the greatest contribution to the development of artificial neural networks has made the Deep Learning approach. Deep learning allows more effectively to learn complex data patterns thanks to multi-layered artificial neural networks. In areas such as image recognition, natural language processing and sound recognition, results approaching human performance have been obtained (LeCun et al., 2015).

In addition, hybrid models stand out. These models aim to improve performance by combining artificial neural networks with other artificial intelligence techniques (eg genetic algorithms, blurred logic, decision trees, etc.) (Zhang, 2003). For example, blurred logic for the structural parts of a problem can be used for genetic algorithm for parameter optimization, ANN for the prediction model.

4.4. Future Research Areas

In the future, the following research areas are expected to stand out for artificial neural networks:

- **Explainable AI:** Making ANN models more transparent and interpreted and interpreted is critical for areas such as medicine and law.
- **Few-shot Learning with small data:** Research is increasing on effective learning of ANNs in applications where the amount of data is limited.

- **Hardware -based neural networks:** Neuromorphic Computing is developed and more efficient architectures that consume less energy for ANN to work on embedded systems or mobile devices.
- **Biological Inspired Models:** It is expected that new network structures to be created by more detailed modeling of real nervous systems are expected to offer more efficient results (Krichmar and Edelman, 2002).
- **Ethical and Social Dimensions:** The effects of ANN -based systems on decision processes, gender prejudices, privacy and data safety will be at the center of artificial intelligence research in the coming years.

5. Conclusion

Industrial activities and increasing population pressure lead to pollution of water resources and this necessitates the development of effective treatment technologies. In this context, adsorption methods; It is one of the most prominent alternatives with its low cost, environmentally friendly and high -efficiency features. However, the fact that adsorption processes are dependent on a large number of variables and the difficulties in modeling them by classical methods require that these techniques be supported by more advanced tools.

In this section, how artificial neural networks (ANN) can be used effectively in adsorption -based treatment systems. ANN is a powerful calculation tool that reduces the cost and time of experimental processes, thanks to its ability to learn complex system behaviors, model non -linear relationships, and generalize limited data. The application examples in the literature show that ANN models offer an effective solution not only for the purpose of estimating, but also for system optimization and process analysis.

In the future, ANN -based modeling approaches are expected to be adopted in a wider scale in environmental applications. The integration of developing areas such as deep learning, hybrid structures and explainable artificial intelligence will further expand the reliability and application areas of these technologies. In addition, in line with sustainable environmental management goals, the integration of biomass -based low -cost adsorbents with ANN models has the potential to offer innovative solutions both economically and ecologically.

As a result, this interdisciplinary interaction between artificial intelligence and environmental engineering will play an important role in the development of more effective, flexible and sustainable methods in wastewater treatment.

References

- Adepoju, G. A., Ogunjuyigbe, S. O. A. and Alawode, K. O. (2007). Application of neural network to load forecasting in Nigerian electrical power system. *The Pacific Journal of Science and Technology*, 8(1), 68-72.
- Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang, J. E. and Ok, Y. S. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, 118, 536-544.
- Babel, S. and Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), 219-243.
- Bailey, K., Basu, A. and Sharma, S. (2022). The Environmental Impacts of Fast Fashion on Water Quality: A Systematic Review. *Water* 14, 1073.
- Balcı, B. (2007). *Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (Eucalyptus camaldulensis) kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi (Yüksek lisans tezi)*. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Basheer, I. A. and Hajmeer, M. (2000). Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. *Journal of Microbiological Methods*, 43(1), 3-31.
- Behnamfard, A. and Salarirad, M. M. (2009). Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 127-133.
- Berkem, A.R. and Baykut, S. (1980). *Fizikokimya*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 42: 1111.
- Castelvecchi, D. (2016). Can we open the black box of AI? *Nature*, 538(7623), 20-23.
- Chattoraj, D. and Freundlich, H. M. (1906). Over the Adsorption in Solution. *Journal of Physical Chemistry A*, 57, 385-470.
- Çelebi, K. (2008). *Beyin temelli Öğrenme Yaklaşımının Öğrenci Başarısı ve Tutumuna Etkisi* (Yüksek lisans tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Çimen Mesutoğlu, Ö. (2024). The use of artificial neural network for modelling adsorption of Congo red onto activated hazelnut shell. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(7), 630.
- Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 55, 327-329.
- Emel, G. G. and Taşkın, Ç. (2002). Genetik Algoritmalar ve Uygulama Alanları. *Uludağ Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 21(1), 129-152.

- Eren, Z. and Acar, F. N. (2004). Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2), 253-258.
- Engin, O. and Döyen, A. (2004). Artificial immune systems and applications in industrial problems. *Gazi University Journal of Science*, 17(1), 71-84.
- Foo, K. Y. and Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- Gemici, B. T. and Özden, A. (2022). Kestane kabuğu kullanılarak sulu çözelti-lerden boyar madde gideriminin izoterm, kinetik ve termodinamik analizi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12(4), 1158-1167.
- Ghaedi, A. M. and Vafaei, A. (2017). Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 245, 20-39.
- Gok, O. and Mesutoglu, O. C. (2017). Olive pomace as a low-cost adsorbent for the removal heavy metals. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(2), 507-516, 2017.
- Goodfellow, I., Bengio, Y., Courville, A. and Bengio, Y. (2016). *Deep learning* (Vol. 1, No. 2). Cambridge: MIT press.
- Haykin, S. (2009). *Neural Networks and Learning Machines* (3rd ed.). Pearson Education.
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Ibrahim, M., Haider, A., Lim, J. W., Mainali, B., Aslam, M., Kumar, M. and Shahid, M.K. (2024). Artificial neural network modeling for the prediction, estimation, and treatment of diverse wastewaters: A comprehensive review and future perspective. *Chemosphere*, 142860.
- Kang, M., Ma, B., Bardelli, F., Chen, F., Liu, C., Zheng, Z., wu S. and Charlet, L. (2013). Interaction of aqueous Se (IV)/Se (VI) with FeSe/FeSe₂: implication to Se redox process. *Journal of Hazardous Materials*, 248, 20-28.
- Kanwal, A., Rehman, R., Imran, M., Samin, G., Jahangir, M. M. and Ali, S. (2023). Phytoremediative adsorption methodologies to decontaminate water from dyes and organic pollutants. *RSC Adv.* 13, 26455–26474.
- Karahan, M. (2011). *İstatistiksel tahmin yöntemleri: Yapay sinir ağları ile ürün talep tahmini uygulaması* (Doktora tezi). Selçuk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Konya
- Karlaftis, M. G. and Vlahogianni, E. I. (2011). Statistical methods versus neural networks in transportation research: Differences, similarities and some insights. *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, 19(3), 387-399.

- Katheresan, V., Kansedo, J. and Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676-4697.
- Kaya, Ü., Oğuz, Y. and Şenol, Ü. (2018). An Assessment of Energy Production Capacity of Amasra Town Using Artificial Neural Networks. *Turkish Journal of Electromechanics and Energy*, 3(1), 22- 26.
- Kayacan, S. (2007). *Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması* (Yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kenda, G. T., Fotsop, C. G., Tchuifon, D. R. T., Kouteu, P. A. N., Fanle, T. F. and Anagho, S. G. (2024). Building TiO₂-doped magnetic biochars from Citrus sinensis peels as low-cost materials for improved dye degradation using a mathematical approach. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 19, 100554.
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A. and Abdelwahab, O. (2009). Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, 238(1-3), 210-232.
- Koyuncuğil, A. and Özgülbaş, N. (2009). Veri madenciliği: Tıp ve sağlık hizmetlerinde kullanımı ve uygulamaları. *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, 2(2).
- Krichmar, J. L. and Edelman, G. M. (2002). Machine psychology: autonomous behavior, perceptual categorization and conditioning in a brain-based device. *Cerebral Cortex*, 12(8), 818-830.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295.
- LeCun, Y., Bengio, Y. and Hinton, G. (2015). Deep learning. *Nature*, 521(7553), 436-444.
- Lewis, T. (2014). *A Brief History of Artificial Intelligence*. LiveScience Retrieved.
- Lin, J. and Wang, L. (2009). Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3, 320-324.
- Miller, J. N., Miller, J. C. and Miller R. D. (2018). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson education.
- Özdemir, Ç. S. (2019). Equilibrium, kinetic, diffusion and thermodynamic applications for dye adsorption with pinecone. *Separation Science and Technology*, 0(0), 1-9.
- Öztemel, E. (2003). *Yapay Sinir Ağları*. Papatya Yayıncılık.
- Pang, X., Sellaoui, L., Franco, D., Dotto, G. L., Georgin, J., Bajahzar, A. and Li, Z. (2019). Adsorption of crystal violet on biomasses from pecan nutshell, para chestnut husk, araucaria bark and palm cactus: experimental study

- and theoretical modeling via monolayer and double layer statistical physics models. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122101.
- Partal, T., Kahya, E. and Cıgızoğlu, K. (2011). Yağış verilerinin yapay sinir ağları ve dalgacık dönüşümü yöntemleri ile tahmini. *İTÜ Dergisi/d*, 7(3).
- Reynel-Ávila, H. E., Aguayo-Villarreal, I. A., Diaz-Muñoz, L. L., Moreno-Pérez, J., Sánchez-Ruiz, F. J., Rojas-Mayorga, C. K. and Bonilla-Petriciolet, A. (2022). A review of the modeling of adsorption of organic and inorganic pollutants from water using artificial neural networks. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 9384871.
- Priya, A. K., Yogeshwaran, V., Rajendran, S., Hoang, T. K., Soto-Moscoso, M., Ghfar, A. A. and Bathula, C. (2022). Investigation of mechanism of heavy metals (Cr^{6+} , Pb^{2+} & Zn^{2+}) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: Kinetic and thermodynamic approach. *Chemosphere*, 286, 131796.
- Sarıkaya, Y. (2007). *Fizikokimya*, Gazi Kitapevi, Ankara, 633-653
- Tekin, H. (2006). Yapay Zekâ. *Journal of Yasar University*, 1(1), 81- 93.
- Tektaş, M., Akbaş, A. and Topuz, V. (2006). *Yapay Zekâ Tekniklerinin Trafik Kontrolünde Kullanılması Üzerine Bir İnceleme*. İstanbul: Marmara Üniversitesi.
- Temkin, M. I. and Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physicochimica URSS*, 12, 217-222.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M. and Upatham, E. S. (2003). Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental pollution*, 125(3), 385-392.
- Weber Jr, W. J. and Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- Wikipedia Contributors. (2018). *Wolfgang von Kempelen*. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Wolfgang_von_Kempelen
- Yapıcı, M. (2008). *Beyin Temelli Öğrenme Açısından Öğretmen ve Ders*. Üniversite ve Toplum. Cilt 8, Sayı 2.
- Yıldız, N. (2001). Toprak Kirletici Bazı Ağır Metallerin (Zn, Cu, Cd, Pb, Co ve Ni) Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32(2), 207-213.
- Zhang, G. P. (2003). Time series forecasting using a hybrid ARIMA and neural network model. *Neurocomputing*, 50, 159-175.

Cam-Seramikler Kullanarak Metalurjik Yöntemlerle Süstaşları Takliti Olabilecek Malzemelerin Üretimi; Bunların Mineralojik, Gemolojik Karakteristiklerinin Tespiti ve Ekonomik Analizleri¹

Merve Arıyürek²

İskender Işık³

Murat Hatipoğlu⁴

Özet

Genel olarak süstaşı denildiğinde ilk akla gelenin mineraller olsa da laboratuvar ortamında üretilen sentetik süstaşları ve taklit süstaşları da süstaşı kavramı içinde yer almaktadır. Bu yüzden, süstaşları Dünyada çok büyük bir ticaret hacmine sahiptir. Bununla beraber, sentetik ve taklit olarak elde edilen süstaşlarının ticaret rakamlarının, doğal süstaşı üretim kaynaklarının giderek tükenmekte olması nedeniyle, her geçen yıl daha da arttığı bilinen bir gerçektir. Bu kadar yüksek bir ticaret hacmine sahip bir piyasa da Türkiye'nin söz sahibi olabilmesi için sentetik hem de taklit süstaşı üretilebilecek imkanların, laboratuvar düzeyinde de olsa araştırılmasının oldukça önemli olduğu açıktır. Camlar, seramikler, polimerler, kompozitler ve cam-seramikler endüstrinin birçok alanında kullanılmakla beraber, gemolojik materyal olarak

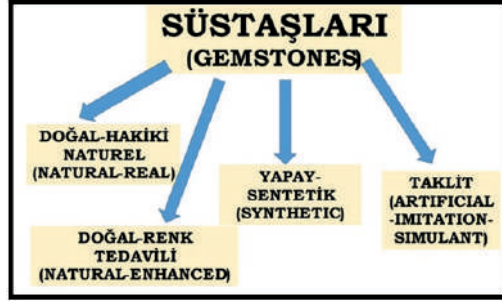
- 1 Bu çalışma birinci yazarın doktora tezinden türetilmiştir; Tez Başlığı, Bazı Süstaşların İmitasyonlarının Yapımı, Karakterizasyonları ve Ekonomik Analizleri (YÖK Tez merkezi Arşiv No: 2021/685145). Tez Danışmanları; Prof.Dr. İskender IŞIK ve Prof.Dr. Murat HATİPOĞLU.
- 2 (Dr.) Kütahya Seramik, Kütahya, Türkiye, ORCID ID: 0000-0003-4054-4398
- 3 (Prof.Dr.) Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya, Türkiye, ORCID ID: 0000-0002-9523-2837
- 4 (Prof.Dr.) Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir Meslek Yüksekokulu, El Sanatları Bölümü, Kuyumculuk ve Takı Tasarımı Programı, İzmir, Türkiye, ORCID ID: 0000-0002-4345-9052
Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doğal Yapı Taşları ve Süstaşları Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye

da taklit süstaşları olarak da yaygınca piyasaya sürülmektedirler. Günümüzde ileri teknoloji ürünü olan özellikle cam-seramikler en yaygın taklit süstaşı üretiminde kullanılan materyallerdir. Bu çalışmada; bazı süstaşlarının taklit özellikteki malzemeleri için cam-seramik malzemeler laboratuvar şartlarında üretilerek, bunların ekonomik analizleri yapılmıştır. Cam-seramik yapılı bu taklit süstaşı materyali üretimi için alüminyumoksit ve disodyumtetraborat kullanılarak bir toz karışım hazırlanmıştır. Bu toz karışım, presleme yöntemi ile şekillendirilerek (pelet) kaboşon şekilde bisküviler elde edilmiştir. Üretilen bu örneğin renklendirilmesi amacı ile kobaltoksit, Nikel Oksit, Krom Oksit, Demir Oksit, Bakır Oksit ve Mangan Oksit kullanılarak farklı oranlarda doplama işlemi ve takibinde 600°C ve 650°C'de 30 dakika, 60 dakika ve 90 dakika sinterleme işlemleri yapılmıştır. Sonuç olarak; sadece opak yapıda, yeşil ve tonları, mavi, siyah, gri ve kahvemsı kırmızı renkli taklit süstaşları olabilecek malzemeler başarılı bir şekilde elde edilmiştirler. Elde edilen örneklerden en iyi taklit süstaşı niteliğinde olabilecek sekiz örnek seçilerek karakterizasyon işlemleri (XRD, sertlik testi, özgül ağırlık ölçümü, mikro yapı için FE-SEM analizi, renk analizi, parlaklık ölçümü ve UV-VIS analizi) yapılmıştır. Ekonomik analizlere göre de elde edilen bu taklit örneklerin doğal süstaşı eşteniklerine göre yaklaşık 25 kat, sentetik eşteniklerine göre de yaklaşık 10 kat daha ekonomik olacağı hesaplanmıştır.

1. Giriş

1.1. Süstaşlarının Global Açından Arz ve Talebi

Neolitik Dönem başlangıcı olan yazının bulunmasından (7 bin yıl evvel) buyana insanoğlu, doğal süstaşlarını ve çeşitli cam ve seramiklerden yaptıkları süstaşı benzeri materyalleri, uhrevi ve dünyevi amaçlar için yaygınca kullandıkları, günümüze ulaşan Ar-Gem-Ma (Arkeo-Gemolojikel-Materyaller) lardan anlaşılmaktadır (Dubin, 1995; Rapp, 2009; Hatipoğlu vd., 2018). Doğal süstaşlarının yanı sıra laboratuvar ortamında üretilen birebir aynı yapay (sentetik) ve sadece görünüşsel benzeyen taklit (imitasyon, artifişıl) süstaşları da günümüzde süstaşı piyasasında oldukça fazla rastlanılmaktadır. Buna göre mücevher sektöründe kullanılan tüm mineral-kayaç-taşlaşmış organik malzeme kökenli süstaşlarının (yaklaşık 300 tür) oluşumsal sınıflandırılması dört kategoriye ayrılmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Günümüzde mücevher sektöründe kullanılan mineral-kayaç-taşlaşmış organik malzeme kökenli süstaşların oluşumsal sınıflandırılmasının yapısal gruplaması. 1) Doğal-Hakiki-Naturel, 2) Doğal-Renk Tedavili, 3) Yapay-Sentetik ve 4) Taklit.

1) En makbul olan tümüyle en mükemmel fiziko-kimyasal özelliklere, kristalin yapı ve görünüşe sahip doğal süstaşlardır. 2) Gemolojik amaçları doğrultusunda doğadan çıkan ancak renk özelliği yeterince doygun olmayan süstaşları, laboratuvarlarda değişik yöntemlerle renk iyileştirmelerine tabi tutulurlar (Intarasiri vd., 2009; Kane vd., 1990; Rao vd., 2016). Bunlar köken olarak doğal ama sonradan tedavi görmüş ürünler olarak adlandırılırlar. 3) Gemolojik amaçları doğrultusunda sentetik taşlar, yapay olarak laboratuvarlarda üretilmiş doğal karşılığı ile aynı kimyasal bileşime, kristal yapıya ve fiziksel özelliklere sahip bir madde olarak tanımlanırlar (Kane, 2009). 4) Bununla beraber doğada eşdeğeri bulunmayan çok çeşitli kristalin veya amorf yapıli malzemeler de laboratuvarlarda yapılmaktadırlar ve bunlar da taklit taşlar olarak tanımlanırlar (Read, 1988). Süstaşlarına olan yaygın talep yüzünden hem antik dönemlerde hem de günümüzde, çok büyük bir ticaret hacmi söz konusudur. Dünyada 2020'li yıllar dikkate alındığında doğal ham ve işlenmiş süstaşlarının sirkülasyonunun, yaklaşık 100 milyar ABD Dolarlık bir hacime ulaştığı görülmektedir. Ancak bu rakam içerisinde en büyük payı, yaklaşık % 60'lık oranda ham ve işlenmiş elmaslar almaktadır. Bunu yaklaşık % 35'lik oranda ham ve işlenmiş renkli taşlar ve de kalan % 15'lik oranda inci yer almaktadır.

Bunların arz-talep dengesini karşılayamaması yüzünden, yapay (sentetik) ve taklit (imitasyon) süstaşlarının da ticareti bu sektörde yaklaşık 50 milyar ABD Dolarlık bir pay oluşturmaktadır. Bununla beraber, sentetik ve taklit olarak elde edilen süstaşlarının ticaret rakamlarının, doğal süstaşı üretim kaynaklarının giderek tükenmekte olması nedeniyle, her geçen yıl daha da artacağı kaçınılmaz bir gerçektir. Bu durum, aslında sentetik ve taklit süstaşı piyasasının ne denli bir büyüme potansiyelinin olduğunu da göstermektedir. Sentetik ve taklit süstaşı üretimleri Türkiye'de henüz deneme aşamaları

dışında, ekonomik boyutlarda yapılmamaktadır. Bu kadar yüksek bir ticaret hacmine sahip Dünya süstaşı piyasasında Türkiye'nin söz sahibi olabilmesi için hem yapay hem de taklit süstaşı üretilebilecek imkanların araştırılması büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışmada ekonomik açıdan çok hesaplı olan süstaşı takliti olarak kullanılabilir malzemelerin AR-GE düzeyinde de olsa araştırılması, bu çalışmanın temel amacıdır. Dolayısıyla kapsamı, sentetik süstaşı üretimi yerine, sadece renk görünüş bakımından doğal süstaşlarına benzeyen özellikte taklit süstaşları üzerinedir. Taklit süstaşı olarak üretilebilecek metalurjik malzemeler çok çeşitli olmasına rağmen, bu çalışmada sadece cam-seramikler kullanılarak üretilebilecek malzemelerin yapıp yapılamayacağı konusunda bir ön AR-GE çalışmasının yapılması ve ortaya çıkartılacak malzemelerin, mücevher sektöründe gemolojik anlamda süstaşı olarak kullanılabilme analizlerinin yapılması hedeflenmiştir. Böylece, Türkiye'nin taklit süstaşı talebinde söz sahibi olabilecek miktarlarda üretimin önünü açabilecek formüller üretilerek, elde edilecek somut sonuçlarla ilgilenebilecek yatırımcı firmalara ilham kaynağı olarak, Türkiye için dışa bağımlı olmayan bir katma değer kazandırılacağı vurgulanacaktır.

1.2. Süstaşı Takliti olarak Kullanılabilir Malzemelerin Cinsleri, Tanımlamaları ve Özellikleri

Gemolojik materyallerin optiksel ve yapısal özellikleri, sanat ve zanaat çalışmalarındaki nasıl kullanılacaklarını belirleyen önemli faktörlerdir (Sodo vd., 2003). Malzeme ve metalurji biliminin temelinde süstaşı takliti olarak üretilebilecek non-metalik özellikte beş ana hammadde malzemesi bulunmaktadır. Bunlar; 1) Silika (SiO_2) tabanlı camlar, 2) Polimerler, 3) Seramikler, 4) Kompozitler (kompozeler) ve 5) Cam-seramiklerdir. Bunların genel özellikleri şöyledir;

1) Silika (SiO_2) tabanlı camlar; Bunlar, genellikle ergitme aşamasından sonra yavaş veya hızlı soğutma ve katılaşma ile oluşturulurlar. Bazen soğutma o kadar hızlıdır ki, camın kristalleşmesi oluşmaz. Sıcaklığın daha da düşmesiyle viskozite artmaya devam eder ve bu da sıvının tamamen katılaşmasına kadar aşamalı bir şekilde donmasına neden olur. Camlar, insanlık tarihinin en önemli ürünlerinden biridir. En eski insan yapımı opak cam, M.Ö.8 bin yılına tarihlenen Mısır çanak çömleklerinde bulunmuştur. Optik şeffaflık, yapısal sertlik, bileşim esnekliği ve dayanıklılık gibi benzersiz özellikleri nedeniyle silika tabanlı camlar, insanlığın yaşamın her alanında kullandığı önemli bir malzemedir. Tüm bu özellikler, silika tabanlı camları hem geleneksel hem de ileri teknolojik kullanımlar için uygun hale getirmiştir.

Pencereler, kaplar, aydınlatma, lensler ve el yapımı sanat eserleri geleneksel kullanım örneklerinden bazılarıdır. Lazer camı, optik iletişim fiberleri, biyoglas, zırlı cam, güneş camı vb. İleri teknolojik kullanım örneklerinden bazılarıdır. Silika tabanlı camlar, genel olarak 1) inorganik ve 2) organik olmak üzere iki temel grupta toplanırlar. İnorganik camlar kökenlerine bağlı olarak doğal ve sentetik (insan yapımı veya yapay) camlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Volkanik kayalarda doğal camlar bulunurken, insanlar sentetik camları hammaddeleri ergitip üretmişlerdir. Sentetik camlar ise genel ve özel camlar olarak ikiye ayrılırlar. Günlük yaşantımızda kullandığımız pencereler, bardaklar, şişeler, lambalar, gözlükler ve aynalar genel cam olarak değerlendirilirler. Özel camlar ise lazer cam, radyasyon koruyucu cam, optik fiber ve şeffaf cam seramiklerdir (Karmakar, 2016). Bileşimi ve özelliğine göre camlar; sodalı camlar, borosilikat camlar, kristal camlar, kurşunlu kristal camlar, silis camları ve alüminasilikat camları olarak ayrılmaktadırlar. Sodalı camlar en yaygın kullanılan camlardır. Yapısında SiO_2 , Na_2O , CaO , Al_2O_3 ve MgO bulunmaktadır. Borosilikat camları ısıya çok daha dayanıklı camlardır. Yapısında B_2O_3 bulunmaktadır. Kristal camlar yapısında yüksek miktarda potasyumoksit ve kurşunoksit bulunan renksiz camlardır. Kurşunoksitin yapıda kristallik sağlaması için ağırlıkça en az % 24 bulunması gerekmektedir (Angeli vd., 2016). Kurşunlu kristal camlar yapısında yüksek oranda kurşunoksit içermektedir. Yüksek kırılma indisi, elektriksel öz direnç ve kolay işlenebilirlik bu camların en temel özelliklerinden biridir. Silis camı olarak bilinen silika camlar (yüksek saflıkta erimiş) düşük termal genleşme, yüksek geçirgenlik ve mükemmel anti-radyasyon nedeniyle yüksek enerjili lazer sistemi gibi gelişmiş optik sistemler için önemli bir malzemedir. Ergitilmesi için yüksek sıcaklıklar gerektiği için diğer camlara göre daha pahalıdırlar (Huang, 2019). Alümina silikat camları yapısında % 20 oranında Al_2O_3 içermektedirler. Yüksek sıcaklıklara dayandıkları için, genelde laboratuvar ve mutfak gereçlerinde kullanılmaktadırlar. Hindistan'dan mavi kuvars olarak sunulan yuvarlak boncuklardan oluşan bir kolye, gemolojik ve spektroskopik tekniklerle analiz edilmiştir. Kaliteli lapis lazuli'yi andıran menekşe mavisi süs taşı, daha önce mücevher ikamesi olarak gözlemlenen bir camın aksine, şeffaf olmayan bir kobalt cam olduğu ortaya çıkmıştır. Lapis'in karakteristik renk düzensizlikleri (mavi beyaz), koyu mavi camda bulunan düşük kristobalitin beyaz kristalitleri tarafından taklit edilmiştir (Bosshart, 1983).

2) Polimerler; Organik camlar aslında, polimerik malzemelerdir. Üretim yöntemi ve kimyasal yapısı bakımından inorganik camlardan farklıdırlar. Şeffaf olabilecekleri gibi, opak malzemeler de olabilirler. Ancak yine de silika tabanlı camlara benzer özellikler gösterebilmektedirler. Organik camlar gözlük camları, akvaryum tankları, implant, araba ön camları, pencere camı,

kamera camı, çatılarda yapı elemanı ve süs eşyası gibi birçok kullanım alanına sahiptirler. Organik camlar, ergiyiğin hızlı soğutulmasıyla kristalleşme eğilimini engelleyen, karmaşık yumak düzeninde karbon-karbon zincirleri içerirler. Organik camlar, geleneksel silika tabanlı camlar gibi şeffaf ve rijit, polimerler gibi hafif ve kolay üretilebilme avantajına sahiptirler Kırınım indisleri ve yüzey sertlikleri camlardan daha düşüktür. Bu nedenle, çizilmeye karşı dayanımları azdır (Karasu ve Akkaşoğlu, 2018).

3) Seramikler; Seramikle metalik ve ametalik özellikteki elementlerden oluşan bileşiklerdir. Seramik malzemelerin büyük bir kısmını oksitler, karbürler ve nitürler oluşturmaktadır. Alüminyumoksit, silisyumdioksit, silisyumkarbür, silisyumnitrürün yanında kil minerallerinden oluşan geleneksel seramikler ve çimento seramik malzemeler olarak sayılmaktadır. Mekanik özellikleri açısından seramik malzemeler, yüksek rijitliğe ve dayanıma sahiptirler. Seramik malzemelerin sertlikleri yüksektir, ancak gevrek ve kırılğan malzemedir.

4) Kompozitler (kompozeler-karma malzemeler); metal, seramik ve polimerlerden iki ya da daha fazla malzemenin bir araya getirilmesi ile oluşan malzemelerdir. Kompozit malzeme tasarımında, bir malzemenin tek başına sergileyemeyeceği özelliklere ve de kendisini oluşturan malzemelerin en iyi özelliklerine sahip malzeme üretilmesi amaçlanmaktadır. Metal, seramik ve polimerlerin farklı şekillerde bir araya getirilmesinden çok sayıda farklı kompozit malzeme oluşturulabilir.

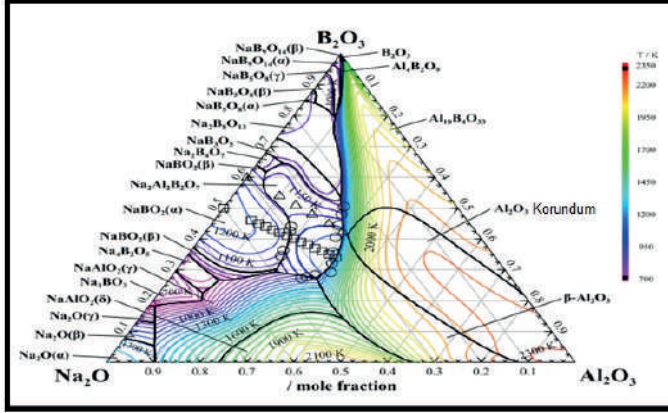
5) Cam-seramikler; Cam-seramikler, özel bileşime sahip camların kontrollü kristalizasyonu sonucu oluşan seramiklerdir. Camlara göre mukavemeti, darbe direnci, refrakterlik özelliği ve düşük ısı genleşme katsayısına sahip çok kristalli malzemedir. Camın, cam-seramik malzemeye dönüşümü kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini kapsayan bir kristalizasyon işlemi ile sağlanmaktadır. Bu kristallerin yanı sıra ısı işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak artık kalan kalıntı cam fazlar da bulunmaktadır (Ercenk, 2017). Kristal yapı sayesinde çatlakların sapmasına, dallanmasına ve parçalanmasını sağlayan özelliklere sahiptirler. Bölünme düzlemlerinin ve tane sınırlarının varlığı, çatlak yayılması için bir engel görevi görmektedir. Ek olarak, kristallerdeki özellikler spektrumu, camlara kıyasla çok geniştir. Bu nedenle, bazı kristaller son derece düşük veya hatta negatif termal genleşme davranışına sahip olabilirler. Örneğin safir gibi malzemeler candan bile daha sert olurken, mika gibi kristaller son derece düşük sertlikte olabilirler. Bazı kristal aileleri de olağandışı ısıldayan, dielektrik veya manyetik özelliklere sahip olabilir (Holland ve Beal, 2002). Amorf yapılu opaller ile sentetik olarak elde edilmiş opallerin karşılaştırılmasında, görülmüştür ki sentetik

opal üretmek için soda-kireç-silika cam atıkları ile silika tozu kullanılmıştır. Cam ve metal tozunun etkileşmesi ile kristal renk ajanlarının oluşmasına sebep olurken optik özelliklerinin arttığı görülmüştür. Çalışmada faz analizi için XRD, optik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile Raman spektrometresi kullanılmıştır. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde süt opalin bu teknik ile üretilebileceği söylenmektedir (Bootkul vd., 2017).

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (**LAS**), $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (**MAS**), $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ve $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (**CAS**) sistemleri temel cam-seramik sistemleridir (Aydın vd. 2019). Cam-seramiklerin çeşitli üretim yöntemleri bulunmaktadır. Bunlardan birisi de toz metalurjisi yöntemidir. Toz metalurjisi yönteminde tozlar pres ile şekillendirildikten sonra kalıcı mukavemet sağlanması amacı ile sinterlenmektedirler. Ayrıca yüksek akış hızları nedeni ile metal ya da diğer cam seramiklerin üzerine kaplama malzemesi olarak da kullanılabilirler. Cam-seramiklerin bu özellikleri ve üretim kolaylığından dolayı hem süstaşı olarak hem de süstaşlarının iyileştirilmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

2. Kullanılan Malzeme Terkipleri ve Uygulanan Methotlar

Bu çalışmada ham madde olarak sadece cam-seramiklerden üretilecek malzemeler kullanılacaktır. Cam-seramikler 1950'lerin başların itibaren keşfedildiğinden bu yana günlük hayatta, endüstriyel uygulamalarda, çevresel uygulamalarda, biomedikal uygulamalarda, mimari uygulamalarda ve daha birçok ileri teknoloji uygulamalarında geniş çaplı kullanılmaktadırlar. Cam-seramikler kendine özgü bir yapısı olan camların kontrollü bir şekilde kristalizasyonu ile üretilen ve camdan daha yüksek mukavemete, darbe direncine sahip çok kristalli bir cam yapısıdır. Kristalizasyon, yapısal olarak amorf bir fazın düzenli bir geometri ile kararlı bir katı faza dönüştürüldüğü termal ve kinetik süreç olarak tanımlanabilecek çekirdeklenme ve kristal büyümesi yoluyla gerçekleşmektedirler. Bu çalışmada ilk olarak MgO , Al_2O_3 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ hammaddeleri kullanılarak malzeme reçeteleri hazırlanmıştır. İlaveten de $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ faz diyagramı Şekil 2 göz önüne alınarak, bu çalışma için Çizelge 1'de verilen malzeme reçeteleri hazırlanmıştır.



Şekil 2. $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ faz diyagramı (Wakasugi vd., 1992; Wakasugi vd., 1995; Binev vd., 2005'den uyarlanmıştır).

Çalışmada kullanılan hammaddeler; 1.) Saf alüminadan biraz daha fazla sertliğe sahip, aşınmaya, kayma aşınmasına, sürtünmeye, oksidasyona, asitlere ve alkalilere karşı dirençli Metco firmasına ait 101 seramik kodlu $-22+5\ \mu\text{m}$ tane boyutuna sahip alüminyum oksit. 2.) Eti maden işletmesine ait Etibor-68 kodlu susuz disodyum tetra borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) granül ana malzeme olarak kullanılmıştır. 3.) Ayrıca, refsan firmasına ait kırmızı Demir Oksit, siyah Bakır Oksit, Nikel Oksit, Kobalt Oksit, Çinko Oksit, Mangan Oksit ve Krom Oksit kullanılmıştır. Çizelge 1'de kullanılan hammaddelerin ağırlıkça yüzde (%) oranları ve örneklerin ismi yer almaktadır. Örnekler 600, 650, 700 ve 800 °C'de 1 saat 10°/dk hızla sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi sonucu incelenen örneklerin görüntü açısından piyasada tutulabilecek özellikte süstaşına en uygun olanı "D7" kodlu örnek olduğu görülmüştür. Bu örnek bu çalışmada "referans örneği" olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan hammaddeler; Örneklerin adı, kullanılan hammaddelerin ağırlıkça yüzde oranları (en uygun seçilen reçete “D7” koyu renk ile işaretlenmiştir).

Örnek Adı	Ağırlıkça % MgO	Ağırlıkça % Na ₂ B ₄ O ₇	Ağırlıkça % Al ₂ O ₃
D1	12,5	87,5	-
D2	27,59	72,41	-
D3	46,15	53,85	-
D4	61,07	-	38,93
D5	37,04	-	62,96
D6	20,73	-	79,27
D7	-	73,30	26,70
D8	-	50,72	49,28
D9	-	31,39	68,61
D10	26,14	57,19	16,67
D11	17,81	51,93	30,26
D12	24,84	43,48	31,68
D13	10,87	47,58	41,58
D14	17,00	39,66	43,34

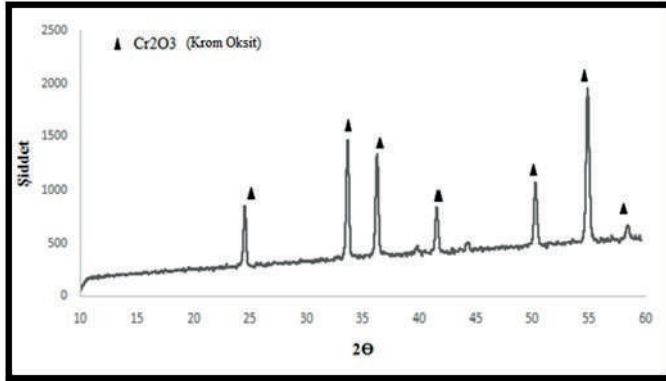
Bu hazırlanan tozların hazırlanma aşaması ile çalışmada izlenen yöntem ve kullanılan cihazlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu
2. Karışımların Hazırlanması
3. Hazırlanan Tozların Şekillendirilmesi
4. Isıl İşlemler
5. XRD Analizleri
6. Sertlik Ölçümleri
7. Özgül Ağırlık Ölçümleri
8. Renk Ölçümleri (L*a*b)
9. UV-VIS Spektrometre Analizleri
10. Mikro Yapı Analizleri (FE-SEM)
11. Parlaklık Ölçümleri

Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal ve mineralojik analizleri yapılmıştır. Hammaddelerin mineralojik analizleri DPÜ Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Rigaku Müniflex marka X-Işınları dağılımı (XRD) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen verilerin, “Jade 6” veri tabanı kullanılarak faz analizleri yapılmıştır. Ham maddelerin kimyasal analizi ise Kütahya Porselen firmasında bulunan Spectro Ametek X-ışınları floresans (XRF) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Buna göre; Renklendirici oksit (kromofor) olarak kullanılan Krom Oksitin (Cr_2O_3) kimyasal analizi Çizelge 2’de mineralojik XRD analiz sonucu da Şekil 3’de verilmektedir.

Çizelge 2. Renklendirici oksit olarak kullanılan Krom Oksitin XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu.

Oksitler	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Toplam
Ağırlıkça Oran (%)	0,55	0,03	0,02	0,01	99,05	0,30	99,99

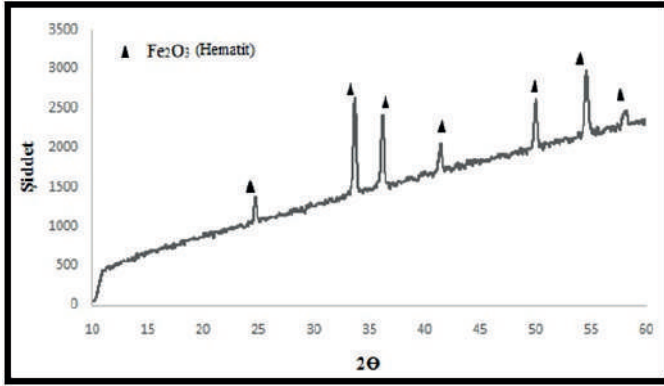


Şekil 3. Renklendirici oksit olarak kullanılan Krom Oksitin, XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucu Krom Oksit (Cr_2O_3) fazı tespit edilmiştir.

Renklendirici oksit olarak kullanılan Demir Oksitin (Fe_2O_3) XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu Çizelge 3’de, mineralojik XRD analiz sonucu da Şekil 4’de verilmektedir.

Çizelge 3. Renklendirici oksit olarak kullanılan Demir Oksitin XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu.

Oksit	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	NiO	
Ağırlıkça Oran (%)	0,01	0,01	0,38	1,41	0,04	0,09	0,02	
Oksit	Cr ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	SO ₃	TiO ₂	CuO	Toplam
Ağırlıkça Oran (%)	0,12	0,08	97,46	0,01	0,05	0,03	0,22	99,92

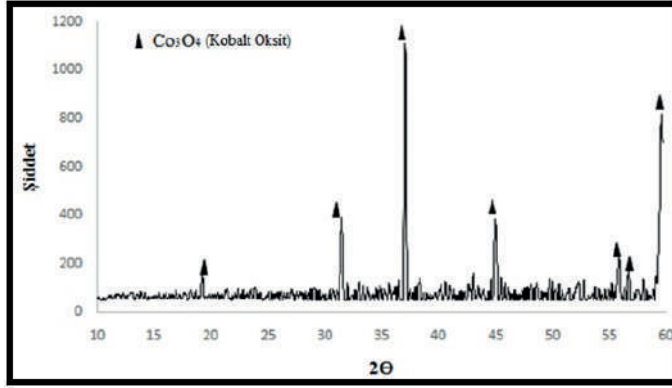


Şekil 4. Renklendirici oksit olarak kullanılan Demir Oksitin, XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucu örnekte Hematit (Fe₂O₃) fazı tespit edilmiştir.

Renklendirici oksit olarak kullanılan Kobalt Oksitin (Co₃O₄) XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu Çizelge 4’de, mineralojik XRD analiz sonucu da Şekil 5’de verilmektedir

Çizelge 4. Renklendirici oksit olarak kullanılan Kobalt Oksitin XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu.

Oksit	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Co ₃ O ₄	CuO	Toplam
Ağırlıkça Oran (%)	0,01	0,01	0,18	0,05	0,01	100,80	0,02	101,08

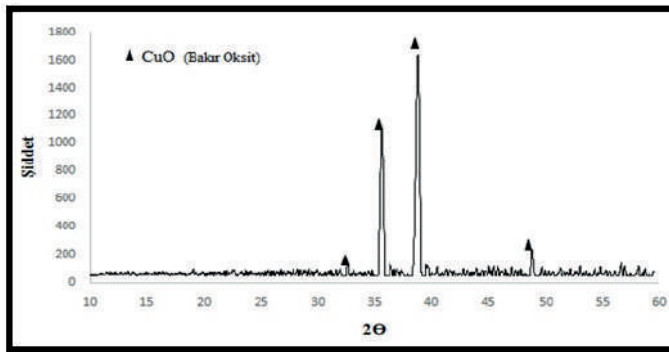


Şekil 5. Renklendirici oksit olarak kullanılan Kobalt Oksitin, XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucu Kobalt Oksit (Co_3O_4) fazı tespit edilmiştir.

Renklendirici oksit olarak kullanılan Bakır Oksitin, (CuO) XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu Çizelge 5’de mineralojik XRD analiz sonucu da Şekil 6’da verilmektedir.

Çizelge 5. Renklendirici oksit olarak kullanılan Bakır Oksitin XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu.

Oksit	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	CaO	Cr_2O_3	Mn_3O_4	Fe_2O_3	NiO	CuO	Toplam
Ağırlıkça Oran (%)	0,01	0,22	0,14	0,03	0,07	0,43	0,03	1,80	0,12	96,93	99,80

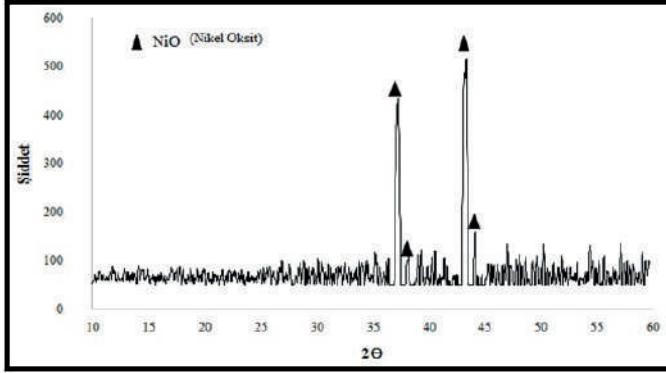


Şekil 6. Renklendirici oksit olarak kullanılan Bakır Oksitin, XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucu Bakır Oksit (CuO) fazı tespit edilmiştir.

Renklendirici oksit olarak kullanılan Nikel Oksitin (NiO) XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu Çizelge 6’da mineralojik XRD analiz sonucu da Şekil 7’de verilmektedir

Çizelge 6. Renklendirici oksit olarak kullanılan Nikel Oksitin (NiO) XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu.

Oksit	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mn ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	ZnO	NiO	CuO	Toplam
Ağırlıkça Oran (%)	0,08	3,88	0,32	0,63	6,21	0,30	3,97	0,76	83,50	0,34	99,99

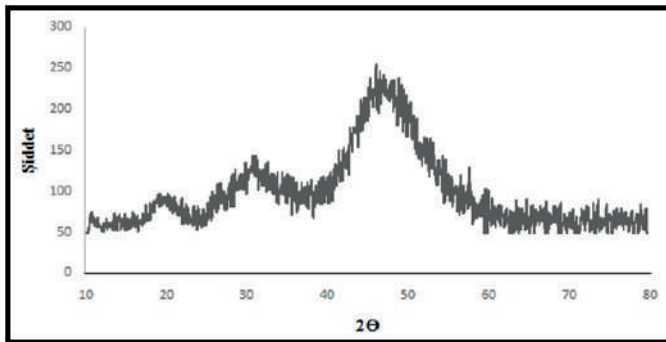


Şekil 7. Renklendirici oksit olarak kullanılan Nikel Oksitin, XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucu Nikel Oksit (NiO) fazı tespit edilmiştir.

Ana hammadde olarak kullanılan Di Sodyum Tetra Boratın XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu Çizelge 7’de mineralojik XRD analizi de Şekil 8’de verilmektedir.

Çizelge 7. Ana hammadde olarak kullanılan Sodyum Tetra Boratın (Na₂B₄O₇) XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu.

Oksit	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SrO	ZrO ₂	B ₂ O ₃	A.Z.	Toplam
Ağırlıkça Oran (%)	36,80	0,05	1,37	1,55	0,02	0,06	0,07	0,01	0,03	0,01	0,03	59,26	0,57	99,83

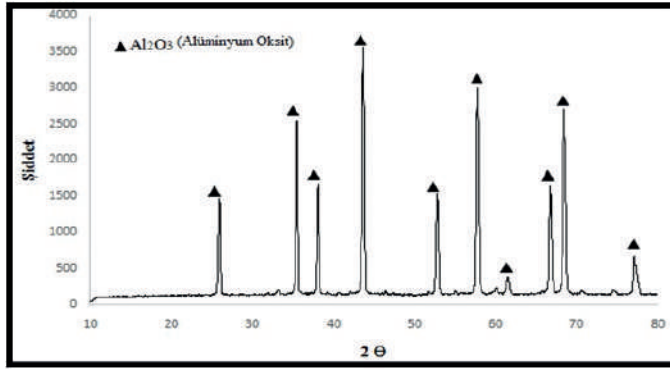


Şekil 8. Ana hammadde olarak kullanılan Sodyum Tetra Boratın (Na₂B₄O₇), XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucu malzemenin amorf yapıda olduğu ortaya çıkmaktadır.

Ana hammadde olarak kullanılan Alüminyum Oksitin (Al_2O_3) XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu Çizelge 8’de mineralojik XRD analiz sonucu da Şekil 9’da verilmektedir.

Çizelge 8. Ana hammadde olarak kullanılan Alüminyum Oksitin (Al_2O_3) XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu.

Oksit	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Pb_2O_3	SO_3	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	SrO	ZrO ₂	BaO	A.Z.	Toplam
Ağırlıkça													
Oran (%)	0,16	95,00	0,80	0,01	0,07	0,08	2,77	0,23	0,01	0,55	0,25	0,05	99,98



Şekil 9. Ana hammadde olarak kullanılan Alüminyum Oksitin (Al_2O_3), XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucu Alüminyum Oksit (Al_2O_3) fazı tespit edilmiştir.

Çizelge 1’de verilen reçetelerin sinterlenmesi sonucunda seçilen “D7” numunesine istinaden renklendirmek amacı ile kromofor elementler olan Bakır Oksit, Mangan Oksit, Krom Oksit, Demir Oksit, Nikel Oksit ve Kobalt Oksit bu çalışmada kullanılmıştır. Bu renklendirici oksitler “D7” reçetesinin stokiometrik oranı değiştirilmeden 10 gram toz baz alınarak 0,025 gr, 1gr, 2 gr ve 3 gr lık renklendirici oksitler reçeteye dahil edilmiştir. İlk aşamada granül halde bulunan Sodyum Tetra Borat ($Na_2B_4O_7$) hammaddesi bilyalı değirmende tane boyutunu en aza indirmek amacı ile farklı boyutlardaki alüminyum bilyeler kullanılarak 1 saat kuru olarak öğütülmüştür. Daha sonra her bir renklendirici oksit farklı oranlarda (0.025 gr, 1 gr, 2 gr, 3 gr) “D7” kodlu örneğe ilave edilerek toz: bilya: sıvı oranı; 1:3:2 olacak şekilde 30 dk süre boyunca DPÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütülen karışım 63 μm elek kullanılarak süzölmüştür ve 100 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.

Daha sonra, hazırlanan tozlar DPÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan Carver marka hidrolik pres kullanılarak preslenmiştir. Presleme işlemi 6 ton basınç uygulayarak ve 6 ton basınç altında 15 sn bekletilerek tamamlanmıştır.

Reçetesi hazırlanan örneklerin sinterleme işlemi katı hal sinterleme yöntemi ile yapılmıştır. Protherm PL 1600 model kamara fırında farklı sıcaklıklarda ve tepe noktasında farklı bekleme süresinde 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı ile katı hal sinterleme yapılmıştır. “D7” kodlu örnek sonucuna göre 600 ve 650°C’de 30 dakika, 60 dakika ve 90 dakika tepe noktasında bekleme yapılmıştır.

Farklı sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi ile elde edilen örneklerin faz oluşumlarını belirlemek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. Kullanılan hammadde ve renklendirici oksitlerin mineralojik analizi için kullanılan DPÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan faz analizleri, Rigaku marka Miniflex model XRD cihazıyla Cu K α X-ışını kaynağı kullanılarak 10-80 2 θ aralığında 2°/dakika hızda taranmıştır. Elde edilen sonuçlar DPÜ İLTEM (İleri Teknoloji Merkezi) de “JADE 6” yazılımı ile değerlendirmeleri yapılmıştır.

Özgül ağırlık değeri, süstaşlarının belirlenmesinde kullanılan en önemli fiziksel özelliklerden biridir. Bu çalışmada hazırlanan süstaşı takliti sinterlenmiş örneklerin herbir örneğin kuru havada ve su içerisindeki ağırlıkları dijital terazide ölçülerek, özgül ağırlıkları formülle tespit edilmiştir.

Sertlik süstaşlarının belirlenmesinde kullanılan önemli fiziksel özelliklerden biridir. Süstaşlarının sertlikleri 1’den 10 kadar sıralanan Mohs Sertlik Skalasına göre sıralanmaktadır. Bu çalışmada sertlik ölçümü mühendislikte kullanılan sertlik testlerine göre yapılmıştır. Birçok sertlik ölçüm yöntemi bulunmaktadır. Ancak seramikler, camlar ve cam-seramik gibi kırılğan malzemeler için “Knoop” ve “Vickersmikro” sertlik yöntemi kullanılarak sertlik ölçümleri yapılmaktadır. Bu çalışmada DPÜ Metalurji ve Malzeme Bilimi Laboratuvarında bulunan Hardway Marka Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı ile sertlik ölçümleri yapılmıştır. Her örneğin ölçüm alınacak yüzeyi elmas parlatıcı ile parlatılmıştır. Örnekler yapılan literatür araştırmalarına göre 100 gr yük uygulanarak 15 sn bekletilmiştir (Barlet vd., 2015; Limbach vd., 2015). Her örnek için 5 adet mikrosertlik ölçümü yapıp ortalaması alınmıştır. $H_v = F/A = 1854.4 \cdot (F/d^2)$. H_v sertliği F/A oranı ile belirlenmektedir. Burada; F: Malzeme yüzeyine uygulanan yük, A: mikrometre kare cinsinden yüzey alanıdır. Mikro sertlik ölçüm formüllerine göre yapılmıştır (Ozturk vd. 2018). $A = d^2/2\sin(136^\circ/2)$ ve $A = d^2/1854.4$. Vickers mikro sertlik ölçümlerinde piramit şeklindeki girinti ucu ölçümlerde

kullanılır. Elmaştan yapılan piramidin tepe açısı 136°'dir (Ozturk vd. 2018). Mikro sertlik ölçüm formülüne göre yapılmıştır.

1976'da, uluslararası optik komitesi, kartezyan koordinatlarında evrensel bir renk alanı olan CIE L*a*b sistemini kurmuşlardır. Bu sistem boyutsuz değerlerle ifade edilen L: açıklık, a: kırmızılık ve b: sarı rengini ifade etmektedir. CIE L*a*b sistemi, spektrometrik analiz altında rengi karakterize etmek ve ayrıca pigmentlerin katkısını değerlendirmek amacıyla yaygın kullanılmaktadır (Neuhauser ve Handler, 2013; Vodyanitskii ve Savichev, 2017). Örneklerin renk analizleri DPÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan FRU marka spektrofotometre ile L*a*b renk değerleri ölçülerek elde edilmiştir.

UV-Vis-IR spektroskopisi 190 nm ve 1100 nm arasındaki elektromanyetik ışımalarda kullanılır. DPÜ Fizik Bölümünde bulunan ve kırılma indislerini hesaplamak ve yansıma spektrumlarını incelemek amacı ile UV-VIS spektrofotometre ile örneklerin optik özellikleri incelenerek, geçirgenlik, yansıma ve absorbsiyonspektrumu elde edilmiştir ve süstaşlarının belirleyici özelliği olan kırılma indisleri geçirgenlik değerleri göz önüne alınarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

Kırılma indisi, yansıma ve sönme katsayısına bağlıdır.

$$n = [(4R/(1-R)^2) - k^2]^{1/2} - (R + 1/R - 1)$$

$$k = \alpha \cdot \lambda / 4 \cdot \pi$$

R: Yansıyan ışık miktarı, k: Sönüm katsayısı, λ : Dalga boyu, α : Absorblanma katsayısı

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elektron kaynağından koparılan elektronlar vakum altında bulunan bir kolonda toplayıcı mercekler yardımıyla örnek üzerine düşürülmekte, örnek yüzeyinde bulunan atomlarla elektron demetinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan parçacıklar ve x ışınları tespit edilerek örneğin yüzey özellikleri ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi vermektedir. Yüzey atomların saçılan ikincil elektronlar yüzey yapısı hakkında bilgi verirken, geri saçılan elektronlar farklı kimyasal kompozisyonlarına ait bölgeler arasındaki kontrast farkı ile element farklılıklarını tespit etmeden kullanılır. Bu çalışmada, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan HitachiRegulus 8230 FE-SEM cihazı kullanılarak mikro yapı analizi yapılmıştır. HitachiRegulus 8230 FE-SEM cihazı Soğuk Alan Emisyonlu Elektron Tabancası'na sahip olup, 1 kV'da 0.9 nm görüntü çözünürlüğüne sahiptir. 0.5 – 30 kV aralığında çalışmakta olan mikroskop, demet yavaşlatma özelliği sayesinde 10 V'a kadar düşebilme özelliğine sahiptir. Çalışmada taklit

süs taşı olarak seçilen örneklerle 100X, 500X ve 1000X büyütme uygulanarak görüntü alınmıştır. Ayrıca bölgesel seçilen alanların EDX analizi yapılmıştır.

Parlaklık, tamamen geçirgen olmayan bir yüzeyin ışığı ayna doğrultusunda ne kadar iyi yansıttığını belirten bir optik özelliktir. Parlaklık durumunu, malzemenin kırılma indisi, ışığın geliş açısı ve yüzeyin özellikleri etkilemektedir. Işık yüzeye çarptığı zaman renk oluşumuna neden olan içine absorbe olma durumu gerçekleşir. Malzeme içinde ilerlemesine göre yüzeyin opak ya da saydamlık miktarının belirlenmesini sağlar ya da ışık ayna gibi tek bir doğrultudan yayılır bu durumda parlaklık miktarının belirlenmesi açısından önemlidir. Mevcut parlaklık ölçüm cihazları, mattan parlaklığa kadar değişen farklı parlaklık özelliklerini belirlemek için genellikle farklı açılarda ölçüm yapmak amacı ile yüzey yansımasının ölçülmesini sağlar. Işık malzemenin üzerine yansıtılır. Yansıyan ışık akısı fotoseller tarafından yakalanır. Son olarak, ölçülen yansıyan yoğunluktan parlaklık birimleri 1.567'lik bir kırılma indisine sahip tanımlanmış bir siyah cam standardının yansıtıcılığına ölçülen yüzeyden spekül yansıma normalize edilerek hesaplanır. Standart siyah camın parlaklık değeri 100'dür. Parlaklık ölçümünde malzemenin kırılma indisine bağlı olmaktan kaçınmak amacıyla, yüzey malzemelerinin parlaklık değerlerini karşılaştırmak amacı ile benzer kırılma indisine sahip malzemeler ile karşılaştırılma yapılması daha doğru bir sonuç açısından sağlıklı olacaktır. ASTM standartlarına göre yüksek parlaklık ölçümleri için 20°'de ölçüm yapılması önerilmektedir. Eğer malzemenin yarı parlaklığı 20°'de 70'den küçük ise 60°'de ölçüm yapılması gerekmektedir. Eğer düşük parlaklık 60° ölçümünden 10'dan küçük ise 85°'de ölçüm yapılmasını önermektedir (Gruber vd., 2012). Elde edilen taklit örneklerin parlaklık ölçümleri DPÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında bulunan 3nh marka glossmetre ile ölçülmüştür.

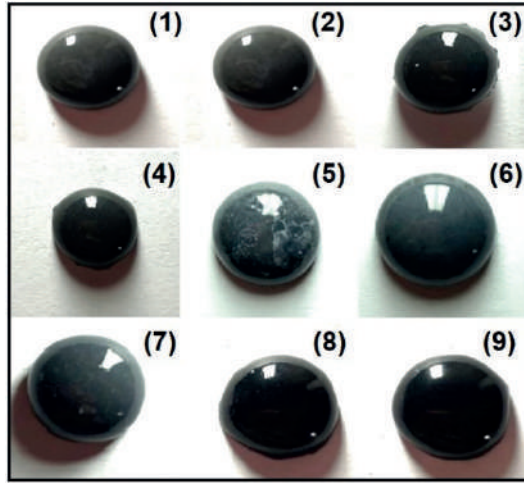
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Malzeme Reçeteleri, Isıl İşlem Sonuçları ve Değerlendirmeleri

1.) **Kobalt Oksit ile yapılan doplama (kromofor ekleme) çalışmaları;** “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Kobalt Oksit ile sinterlenmiş örneklerle ait detaylar Çizelge 9'da ve hazırlanan örnekler Şekil 10'de verilmiştir.

Çizelge 9. Kobalt Oksit (Co_3O_4) ile doplanmış “D7” kodlu örneklerinin ilave kodları, Co_3O_4 miktarları, sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme süreleri. En iyi sonuç alınan örnekler koyulaştırılmıştır.

Örnek Kodu	Kobalt Oksit (Co_3O_4) Miktarı (gr)	Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Sinterleme Süresi (dk)
D7.11	0,025	600	60
D7.12	0,025	650	30
D7.13	0,025	650	60
D7.14	0,025	650	90
D7.15	1	600	60
D7.16	1	650	30
D7.17	1	650	60
D7.18	2	650	60
D7.19	3	650	60



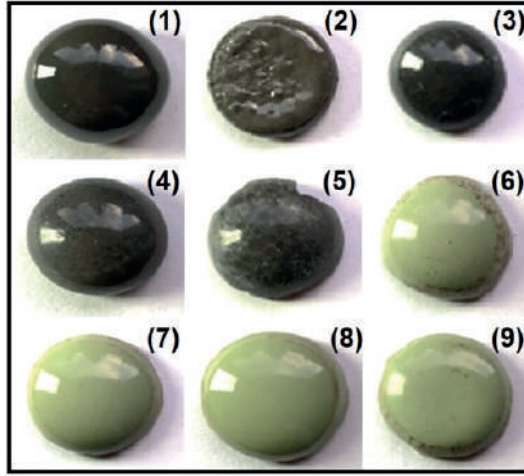
Şekil 10. “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Kobalt Oksit (Co_3O_4) sonucunda sinterlenmiş örnekler; tüm örneklerin çapları, yaklaşık 15 mm’dir. (1) 600 $^{\circ}\text{C}$ ’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr Co_3O_4 ile doplanmış D7.11 örneği. (2) 650 $^{\circ}\text{C}$ ’de 30 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr Co_3O_4 ile doplanmış D7. 12 örneği. (3) 650 $^{\circ}\text{C}$ ’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr Co_3O_4 ile doplanmış D7. 13 örneği. (4) 650 $^{\circ}\text{C}$ ’de 90 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr Co_3O_4 ile doplanmış D7. 14 örneği. (5) 600 $^{\circ}\text{C}$ ’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr Co_3O_4 ile doplanmış D7. 15 örneği. (6) 650 $^{\circ}\text{C}$ ’de 30 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr Co_3O_4 ile doplanmış D7. 16 örneği. (7) 650 $^{\circ}\text{C}$ ’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr Co_3O_4 ile doplanmış D7. 17 örneği. (8) 650 $^{\circ}\text{C}$ ’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 2 gr Co_3O_4 ile doplanmış D7. 18 örneği. (9) 650 $^{\circ}\text{C}$ ’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 3 gr Co_3O_4 ile doplanmış D7. 19 örneği

Kobaltoksit ile doplanmış örnekler, 600 °C’de 60 dakika ve 650 °C’de 30, 60 ve 90 dakikalarda sinterlenmişlerdir. Elde edilen örnekler, renk ve göreceli parlaklık olarak değerlendirildiğinde en iyi taklit örneklerini elde edilmesi bakımından olumlu sonuç vermişlerdir.

2.) **Nikel Oksit ile yapılan doplama (kromofor ekleme) çalışmaları;** “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Nikel Oksit (NiO) ile sinterlenmiş örneklerle ait detaylar Çizelge 10’da ve hazırlanan örnekler Şekil 11’de verilmiştir.

Çizelge 10. Nikel Oksit (NiO) ile doplanmış “D7” kodlu örneklerinin ilave kodları, NiO miktarları, sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme süreleri. En iyi alınan sonuç “D7.28” kodlu örnek olarak belirlenmiştir.

Örnek Kodu	Nikel Oksit (NiO) Miktarı (gr)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk)
D7.21	0,025	600	60
D7.22	0,025	650	30
D7.23	0,025	650	60
D7.24	1	650	30
D7.25	1	650	60
D7.26	2	650	60
D7.27	2	650	90
D7.28	3	650	60
D7.29	3	650	90



Şekil 11. “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Nikel Oksit (NiO) sonucunda sinterlenmiş örnekler; tüm örneklerin çapları, yaklaşık 15 mm’dir. (1) 600 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr NiO ile doplanmış D7.21 örneği. (2) 650 °C’de 30 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr NiO ile doplanmış D7.22 örneği. (3) 650 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr NiO ile doplanmış D7.23 örneği. (4) 650 °C’de 30 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr NiO ile doplanmış D7.24 örneği. (5) 650 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr NiO ile doplanmış D7.25 örneği. (6) 650 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 2 gr NiO ile doplanmış D7.26 örneği. (7) 650 °C’de 90 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 2 gr NiO ile doplanmış D7.27 örneği. (8) 650 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 3 gr NiO ile doplanmış D7.28 örneği. (9) 650 °C’de 90 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 3 gr NiO ile doplanmış D7.29 örneği

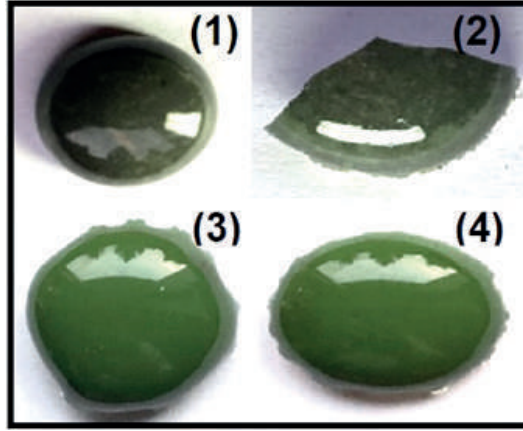
Nikel Oksit (NiO) ile doplanmış örnekler 600 °C’de 60 dakika ve 650°C’de 30, 60 ve 90 dakikalarda sinterlenmiştir. D7.22 kodlu örneğinin yüzey bozukluğundan dolayı oluşum süresinin az kaldığı söylenebilir, çünkü aynı doplama miktarına sahip D7.23 kodlu örneğin yüzey özellikleri bakımından sürenin yeterli geldiği ve oluşumunu tamamladığı görülmektedir. D7.25 kodlu örneğin ise yüzey özelliğinin mat ve pullu yapıda olduğu görülmektedir. Katkı oranı daha düşük olan örneklerin renk oluşumlarının ve yüzey özelliklerinin düzelmesi açısından NiO oranı artırılarak D7.26, D7.27, D7.28 ve D7.29 kodlu örnekler hazırlanmıştır. Elde edilen örnekler özgül ağırlık, renk ve göreceli parlaklık olarak değerlendirildiğinde D7.28 kodlu örneğin süstaşı takliti olabilecek en uygun görünüme sahip olduğu söylenebilir.

3.) **Krom Oksit ile yapılan doplama (kromofor ekleme) çalışmaları;** “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Krom Oksit (Cr_2O_3)

ile sinterlenmiş örnekler için detaylar Çizelge 11’de ve hazırlanan örnekler Şekil 12’de verilmiştir.

Çizelge 11. Krom Oksit (Cr_2O_3) ile doplanmış “D7” kodlu örneklerinin adı, Cr_2O_3 miktarları, sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme süreleri. En iyi sonuç alınan örnekler koyulaştırılmıştır.

Örnek Kodu	Krom Oksit (Cr_2O_3) Miktarı (gr)	Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	Sinterleme Süresi (dk)
D7.31	0,025	650	30
D7.32	0,025	650	60
D7.33	1	650	30
D7.34	1	650	60



Şekil 12. “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Krom Oksit sonucunda sinterlenmiş örnekler. En iyi sonuç alınan örnekler koyulaştırılmıştır. (1) 650 $^{\circ}C$ ’de 30 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr Cr_2O_3 ile doplanmış D7.31 örneğinin görünümü (örneğin çapı: yaklaşık 12 mm). (2) 650 $^{\circ}C$ ’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr Cr_2O_3 ile doplanmış D7.32 örneğinin görünümü (şeklin bir kenarı: yaklaşık 8 mm). (3) 650 $^{\circ}C$ ’de 30dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr Cr_2O_3 ile doplanmış D7.33 örneğinin görünümü (örneğin çapı: yaklaşık 15 mm). (4) 650 $^{\circ}C$ ’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr Cr_2O_3 ile doplanmış D7.34 örneğinin görünümü (örneğin çapı: yaklaşık 15 mm).

Krom Oksit (Cr_2O_3) doplu örnekler 650 $^{\circ}C$ ’de 30 ve 60 dakika sinterlenmiştir. Elde edilen örnekler özgül ağırlık, renk ve göreceli parlaklık olarak değerlendirildiğinde D7.32 ve D7.34 kodlu örneklerin taklit süstaşı niteliğindeki en iyi örnekler olabileceği söylenebilir. D7.31 nolu örneğin renk ve göreceli parlaklık açısından iyileştirilmesi amacıyla sinterleme süresi arttırılmıştır.

4.) **Demir Oksit ile yapılan doplama (kromofor ekleme) çalışmaları;** “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Demir Oksit (Fe_2O_3) ile sinterlenmiş örnekler için detaylar Çizelge 12’de ve hazırlanan örnekler Şekil 13’de verilmiştir.

Çizelge 12. Demir Oksit (Fe_2O_3) ile doplanmış “D7” kodlu örneklerinin ilave kodları, Fe_2O_3 miktarları, sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme süreleri. En iyi sonuç alınan örnekler koyulaştırılmıştır:

Örnek Kodu	Demir Oksit (Fe_2O_3) Miktarı (gr)	Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Sinterleme Süresi (dk)
D7.41	0,025	650	90
D7.42	1	650	60
D7.43	1	650	90



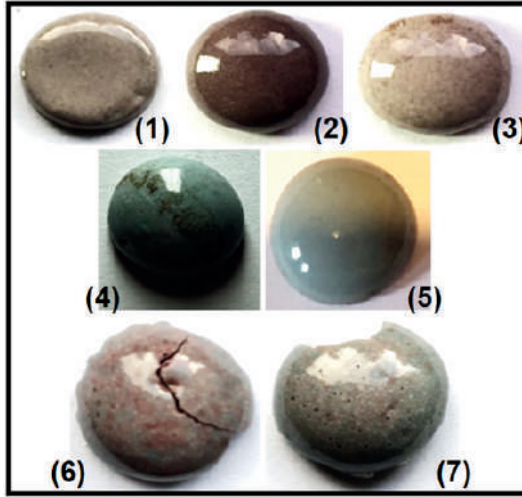
Şekil 13. “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Demir Oksit sonucunda sinterlenmiş örnekler. (Tüm örneklerin çapları yaklaşık 15 mm’dir). (1) 650 °C’de 90 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr. Fe_2O_3 ile doplanmış D7.41 örneği. (2) 650 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr. Fe_2O_3 ile doplanmış D7.42 örneği. (3) 650 °C’de 90 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr. Fe_2O_3 ile doplanmış D7.43 örneği.

Demir Oksit (Fe_2O_3) doplu örnekler 650°C’de 60 ve 90 dakika sinterlenmiştir. Elde edilen örnekler özgül ağırlık, renk ve göreceli parlaklık açısından değerlendirildiğinde D7.43 kodlu örneğin süstaşı takliti niteliğindeki en iyi örnek olduğu söylenebilir. D7.41 kodlu örneğin özgül ağırlık ölçümleri incelendiğinde, özgül ağırlık bakımından yüksek olduğu, fakat renk bakımından D7.43 kodlu örneğe kıyasla renginin açık olduğu görülmektedir.

5.) **Bakır Oksit ile yapılan doplama (kromofor ekleme) çalışmaları;** “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Bakır Oksit (CuO) ile sinterlenmiş örnekler için detaylar Çizelge 13’de ve hazırlanan örnekler Şekil 14’de verilmiştir.

Çizelge 13. Bakır Oksit (CuO) ile doplanmış “D7” kodlu örneklerin ilave kodları, CuO miktarları, sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme süreleri. En iyi sonuç alınan örnekler koyulaştırılmıştır.

Örnek Kodu	Bakır Oksit (CuO) Miktarı (gr)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk)
D7.51	0,025	650	30
D7.52	0,025	650	60
D7.53	0,025	650	90
D7.54	1	600	60
D7.55	1	650	30
D7.56	1	650	60
D7.57	1	650	90



Şekil 14. “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Bakır Oksit sonucunda sinterlenmiş örnekler. Tüm örneklerin çapları yaklaşık 15 mm’dir. (1) 650 °C’de 30 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr. CuO ile doplanmış D7.51 örneği. (2) 650 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr. CuO ile doplanmış D7.52 örneği. (3) 650 °C’de 90 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr. CuO ile doplanmış D7.53 örneği. (4) 600 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1gr. CuO ile doplanmış D7.54 örneği. (5) 650 °C’de 30 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1gr. CuO ile doplanmış D7.55 örneği. (6) 650 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1gr. CuO ile doplanmış D7.56 örneği. (7) 650 °C’de 90 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1gr. CuO ile doplanmış D7.57 örneği.

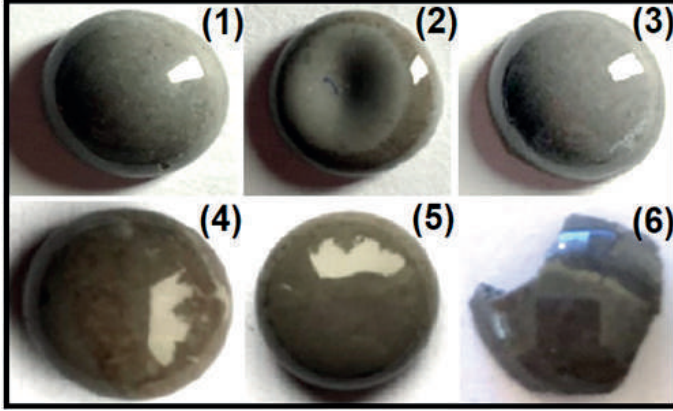
Bakır Oksit (CuO) doplu örneklerle, 600 °C’de 60 dakika, 650 °C’de 30, 60 ve 90 dakika boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır. D7.54 kodlu örnek 600 °C’de sinterlendiğinde grimsi mavi bir renk aldığı ancak üzerinde

kahverengi lekelerin olduğu görülmüştür. Bu lekelerin yok edilmesi için çalışma sıcaklığı 650 °C'ye çıkartılmıştır. 650°C'de 30 dakika sinterleme işlemi sonucunda grimsi mavi göreceli olarak parlak bir renk elde edilmiş ve özgül ağırlık oranları göz önüne alındığında malzemenin iç yapısındaki porozitelerin azaldığı ve yoğunluğunun arttığı görülmüştür. 650 °C'de sinterleme süresi arttırıldığında D7.56 ve D7.57'de gösterildiği gibi hem bünye üzerinde gözeneklerin olduğu hem de kırmızı beneklerin oluştuğu görülmüştür. D7.51, D7.52 ve D.7.53 kodlu örneklerde görüldüğü gibi CuO oranı azaltıldığında renk değerlerinde değişiklik görülmektedir. Ayrıca D7.51 kodlu örneğin yüzey bölümünde çökme meydana gelmiştir, buradan anlaşıldığı üzere sinterleme süresinin düşük geldiği söylenebilir. Sinterleme süresi arttırılarak elde edilen D7.55 kodlu örneğin renk açısından D7.51 ve D7.53 'de gösterilen örneklerle göre bir süstaşının takliti olabilecek daha benzer nitelikte olduğu söylenebilir.

6.) Mangan Oksit ile yapılan doplama (kromofor ekleme) çalışmaları; “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Mangan Oksit (MnO) ile sinterlenmiş örneklerle ait detaylar Çizelge 14'de ve hazırlanan örnekler Şekil 15'de verilmiştir.

Çizelge 14. Mangan Oksit (MnO) ile doplanmış “D7” kodlu örneklerin ilave kodları, MnO miktarları, sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme süreleri.

ÖrneK Kodu	Mangan Oksit (MnO) Miktarı (gr)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dk)
D7.61	0,025	600	60
D7.62	0,025	650	30
D7.63	0,025	650	60
D7.64	1	600	60
D7.65	1	650	30
D7.66	1	650	60

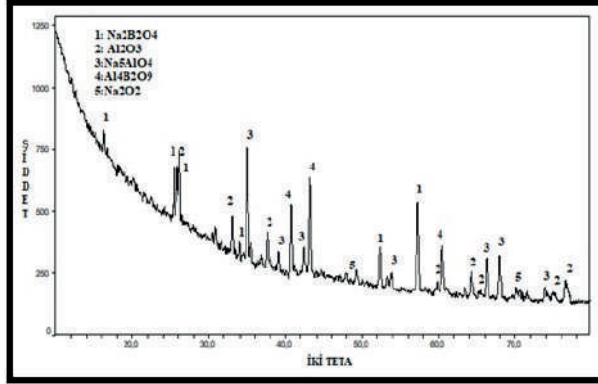


Şekil 15. “D7” kodlu örneğe, farklı sıcaklık ve sürelerde doplanan Mangan Oksit sonucunda sinterlenmiş örnekler. Tüm örneklerin çapları yaklaşık 15 mm’dir. (1) 600 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr. MnO ile doplanmış D7.61 örneği. (2) 650 °C’de 30 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr. MnO ile doplanmış D7.62 örneği. (3) 650 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 0,025 gr. MnO ile doplanmış D7.63 örneği. (4) 600 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr. MnO ile doplanmış D7.64 örneği. (5) 650 °C’de 30 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr. MnO ile doplanmış D7.65 örneği. (6) 650 °C’de 60 dk.’da katı hal sinterleme ile elde edilen 1 gr. MnO ile doplanmış D7.66 örneği.

Mangan Oksit doplu örnekler 600°C’de 1 saat, 650 °C’de 30, 60 ve 90 dakika boyunca sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. D7.64 ve D7.65 kodlu örneklerde açık kahverengi bir oluşum meydana gelmiştir. MnO oranı azaltıldığında D7.61 ve D7.63 kodlu örneklerde gri renk oluşumu görülmüştür. D7.62 kodlu örnek için yüzey yapısı incelendiğinde sinterleme süresinin az geldiği görülmektedir. Bundan dolayı sinterleme süresi arttırılarak D7.63 kodlu örnek elde edilmiştir. Renk açısından gemolojik açıdan değerlendirildiklerinde, süstaşları için alternatif olabilecek bir benzer nitelikte örnekler elde edilemediği görülmektedir.

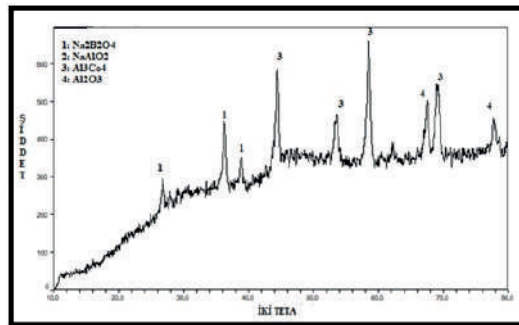
3.2. Faz Analizi (XRD) Sonuçları

Gemolojik açıdan bakıldığında doğal yapılı süstaşlarının takliti olabileceği düşünülen sekiz örneğin mineralojik analizleri yapılmıştır. XRD cihazı kullanılarak yapılan analizde iki teta değeri 10-80 derece aralığında ölçüm yapılmıştır. Şekil 16’da katkısız olarak üretilen “D7” kodlu örneğin XRD faz analiz sonucu görülmektedir. Referans olarak elde edilen katkısız “D7” kodlu örnekte Sodyum Borat ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$), Alüminyum Oksit (Al_2O_3), Sodyum Alüminyum Oksit (Na_5AlO_4), Alüminyum Borat ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) ve Sodyum Oksit (Na_2O_2) fazları tespit edilmiştir.

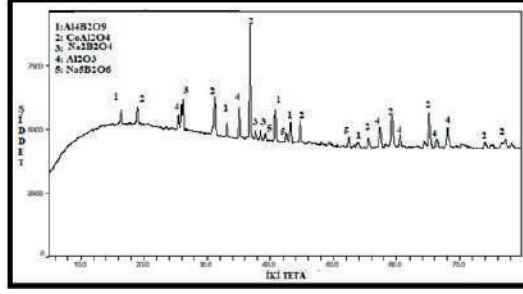


Şekil 16. Katkısız “D7” kodlu örneğin XRD kullanılarak yapılan mineralojik analiz sonucu. [1: Sodyum Borat ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$), 2: Alüminyum Oksit (Al_2O_3), 3: Sodyum Alüminyum Oksit (NaAlO_2), 4: Alüminyum Borat ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$), 5: Sodyum Oksit (Na_2O_2)].

Şekil 17’de 1 gr. Kobalt Oksit ile doplanmış ve 600 °C’de 1 saat sinterlenmiş D7.15 kodlu örnek ve Şekil 18’de 3 gr. Kobalt Oksit ile doplanmış ve 650 °C’de 1 saat sinterlenmiş D7.19 kodlu örneğin mineralojik analiz sonuçları yer almaktadır. D7.15 kodlu örneğin XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucunda Sodyum Borat ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$), Sodyum Alüminyum Oksit (NaAlO_2), Alüminyum Kobalt ($\text{Al}_{13}\text{Co}_4$) ve Alüminyum Oksit (Al_2O_3) fazları tespit edilmiştir. D7.19 kodlu örneğin XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucunda Alüminyum Borat ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$), Kobalt Alüminat (CoAl_2O_4), Sodyum Borat ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ve $\text{Na}_5\text{B}_2\text{O}_6$) ve Alüminyum Oksit fazları tespit edilmiştir. Kobalt Oksit ile doplanan iki örnek arasında farklı olarak Kobalt Alüminat ve Alüminyum Borat fazlarının oluştuğu görülmektedir.

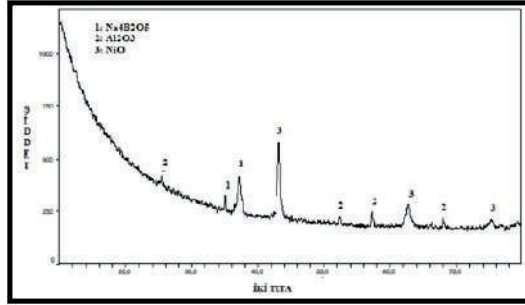


Şekil 17. D7.15 kodlu örneğin XRD kullanılarak yapılan mineralojik analiz sonucu [1: Sodyum Borat ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$), 2: Sodyum Alüminyum Oksit (NaAlO_2), 3: Alüminyum Kobalt ($\text{Al}_{13}\text{Co}_4$), 4: Alüminyum Oksit (Al_2O_3)].



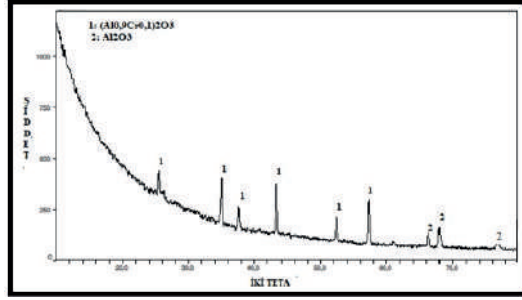
Şekil 18. D7.19 kodlu örneğin XRD kullanılarak yapılan mineralojik analiz sonucu [1: Alüminyum Borat ($Al_4B_2O_9$), 2: Kobalt Alüminat ($CoAl_2O_4$), 3: Sodyum Borat ($Na_2B_2O_4$), 4: Alüminyum Oksit (Al_2O_3), 5: Sodyum Borat ($Na_5B_3O_6$)].

Şekil 19’de 3 gr NiO ile doplanmış ve 650 °C’de 60 dakika süre ile sinterlenmiş D7.28 kodlu örneğin XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucu yer almaktadır. Sodyum Borat ($Na_4B_2O_5$), Nikel Oksit (NiO) ve Alüminyum Oksit (Al_2O_3) fazları tespit edilmiştir ayrıca amorf fazda görülmektedir.

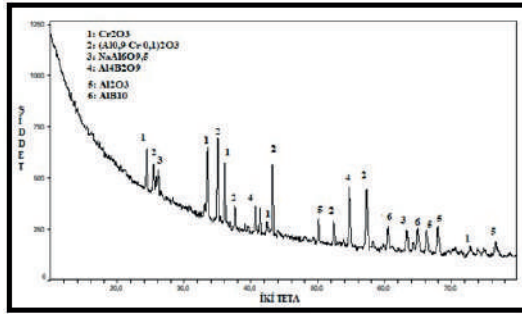


Şekil 19. D7.28 kodlu örneğin XRD kullanılarak yapılan mineralojik analiz sonucu [1: Sodyum Borat ($Na_4B_2O_5$), 2: Nikel Oksit (NiO), 3: Alüminyum Oksit (Al_2O_3)].

Şekil 20’de 0,025 gr. Krom Oksit ile doplanmış ve 650°C’de 1 saat süre ile sinterlenmiş D7.32 kodlu örnek ve Şekil 21’de 1 gr Krom Oksit ile doplanmış ve 650°C’de 1 saat süre ile sinterlenmiş D7.34 kodlu örneğin mineralojik analiz sonucu yer almaktadır. D7.32 kodlu örneğin XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucunda Alüminyum Krom Oksit ve Alüminyum Oksit fazları tespit edilmiştir. D7.34 kodlu örnekte ise Krom Oksit (Cr_2O_3), Alüminyum Krom Oksit, Sodyum Alüminat, Alüminyum Borat, Alüminyum Oksit ve Bor Alüminyum fazları tespit edilmiştir. Krom Oksit miktarının değişmesi ile faz yapısında büyük bir değişiklik meydana geldiği görülmektedir. D7.32 kodlu örnekte yapı içinde bulunması gereken “Bor” elementinin amorf yapı içerisinde dağıldığı düşünülmektedir.

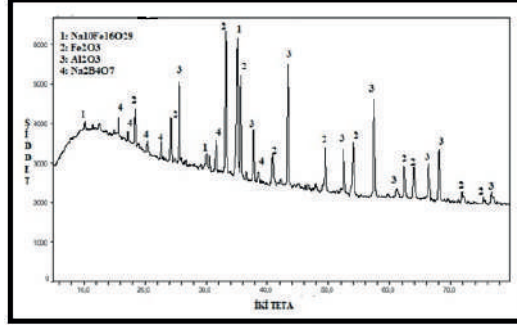


Şekil 20. D7.32 kodlu örneğin XRD kullanılarak yapılan mineralojik analiz sonucu
[1: Alüminyum Krom Oksit ($(Al_{0.9}Cr_{0.1})_2O_3$), 2: Alüminyum Oksit (Al_2O_3)].



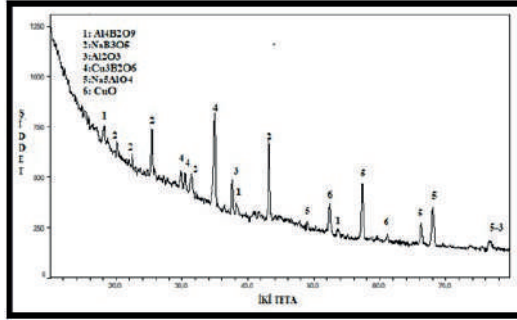
Şekil 21. D7.34 kodlu örneğin XRD kullanılarak yapılan mineralojik analiz sonucu
[1: Krom Oksit (Cr_2O_3), 2: Alüminyum Krom Oksit, ($(Al_{0.9}Cr_{0.1})_2O_3$), 3: Sodyum Alüminat ($NaAlO_2$), 4: Alüminyum Borat ($Al_4B_2O_9$), 5: Alüminyum oksit (Al_2O_3), 6: Bor Alüminyum (AlB_{10})].

Şekil 22'de 1 gr Demir Oksit ile doplanmış ve 650°C'de 90 dakika süre boyunca sinterlenmiş D7.43 kodlu örneğin XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucu yer almaktadır. Alüminyum Oksit (Al_2O_3), Demir Oksit (Fe_2O_3), Sodyum Borat ($Na_2B_4O_7$) ve Sodyum Demir Oksit ($Na_{10}Fe_{16}O_{29}$) fazları tespit edilmiştir. Diğer örneklerin aksine sinterleme süresinin artması oluşan Sodyum Borat fazında değişikliğe sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 22. D7.43 kodlu örneğin XRD kullanılarak yapılan mineralojik analiz sonucu
[1: Sodyum Demir Oksit ($\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{28}$), 2: Hematit (Fe_2O_3), 3: Alüminyum Oksit (Al_2O_3), 4: Sodyum Borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)]

Şekil 23’da 1 gr Bakır Oksit ile doplanmış ve 650 °C’de 30 dakika sinterlenmiş D7.55 kodlu örneğin XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucu yer almaktadır. Alüminyum Borat ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$), Sodyum Borat (NaB_3O_5), Sodyum Alüminat (Na_5AlO_4), Bakır Borat ($\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$), Bakır Oksit (CuO) ve alüminyum oksit fazları tespit edilmiştir. Bu örneğinde sinterleme süresinin az olması oluşan Sodyum Borat fazlarda değişikliğe neden olduğu söylenebilir.



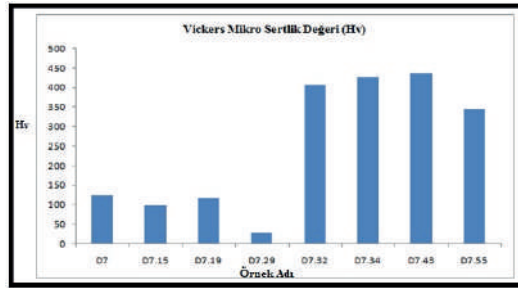
Şekil 23. D7.55 kodlu örneğin XRD kullanılarak yapılan mineralojik analiz sonucu
[1: Alüminyum Borat ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$), 2: Sodyum Borat (NaB_3O_5), 3: Alüminyum Oksit (Al_2O_3), 4: Bakır Borat ($\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$), 5: Sodyum Alüminat (Na_5AlO_4), 6: Bakır Oksit (CuO)].

3.3. Sertlik Ölçüm Sonuçları

Çalışması kapsamında süstaşı takliti olabilme ihtimali olarak elde edilen örneklerin sertlik değerleri Çizelge 15 ve Şekil 24’de verilmiştir.

Çizelge 15. Taklit olarak elde edilen örneklerin Vickers mikro sertlik değerleri.

Örnek Adı	Vickers Mikro Sertlik Değeri (Hv)
D7	125,6
D7.15	98,2
D7.19	116,7
D7.28	27.75
D7.32	407,8
D7.34	426,9
D7.43	436.8
D7.55	345,1



Şekil 24. Taklit süstaşı olabilecek nitelikte bu çalışmada üretilen örneklerin Çizelge 15'deki Vickers sertlik değerlerinin grafiksel görünümü.

Çizelge 15 ve Şekil 24'de görüldüğü gibi doplanmamış “D7” referans numunesinin mikro sertlik değeri 125,6 olarak ölçülmüştür. Petrescu (1999), yaptığı çalışmada vickers sertlik değerini mohs sertlik değerine dönüştürmüştür. Bu çalışmada Eşitlik aşağıdaki denklemi kullanarak vickers sertlik değeri mohs sertlik değerine dönüştürülmüştür.

$$H_v = (1/0.7)^3 \cdot H^3$$

Bu denklemde;

Hv: Vickers mikro sertlik değeri

H: Mohs sertlik değerini tanımlamaktadır.

Vickers mikro sertlik değerinden Mohs sertlik değerine dönüştürülmüş değerler Çizelge 16'da gösterilmektedir.

Çizelge 16. Taklit süstaşı olabilecek nitelikte elde edilen örneklerin $H_v = (1/0.7)^3 * H^3$ denklemi ile dönüştürülmüş oldukları eşdeğer Mohs sertlik değerleri.

Örnek Adı	Mohs Sertlik Değeri
D7	3,5
D7.15	3,2
D7.19	3,4
D7.28	2
D7.32	5,20
D7.34	5,27
D7.43	5,30
D7.55	4,90

Görüldüğü gibi Mohs sertlik değerleri 2 ile 5.30 arasında değişmektedir. Yani en sert olarak elde edilen örnek D7.43 kodlu örnektir. Bu çalışmada elde edilen ürünlerin doğal oluşum kökenli süstaşlarının Mohs sertlik değerine göre sertlik değerleri oldukça düşüktür. Ancak taklit süstaşları sadece görsel olarak doğal örneklere benzer yapıda olması gerektiği için sertlik değerlerinin düşük çıkması, tolere edilebilir bir değerdedir.

3.4. Özgül Ağırlık Hesaplamaları

Yapılan çalışmada farklı sinterleme sıcaklıkları, farklı tepe noktasında bekleme süreleri ve farklı doplama malzemeleri kullanılarak üretilmiş örneklerin özgül ağırlık değerleri Çizelge 17'de verilmiştir.

Çizelge 17. Sinterlenmiş örneklerin ölçülen özgül ağırlık değerleri (En iyi netice veren taklit örnekler koyulaştırılmıştır).

Örneğin Adı	Özgül Ağırlık Değerleri
D7	1,1012
D7.11	1,2130
D7.12	1,3812
D7.14	1,2314
D7.15	1,3544
D7.16	1,0453
D7.17	1,0020
D7.18	1,3440
D7.19	1,8165
D7.21	1,1855
D7.23	1,2196
D7.24	1,1306
D7.26	1,7350
D7.27	1,7139
D7.28	2,2910
D7.29	2,1568
D7.32	1,5348
D7.34	1,7427
D7.41	2,1045
D7.42	1,5129
D7.43	1,9459
D7.52	1,3839
D7.53	1,6059
D7.54	1,2988
D7.55	1,5207
D7.61	0,9883
D7.64	1,6379
D7.65	1,3807
D7.66	1,6379

Örneklerin özgül ağırlıklarının düşük olduğu görülmüştür. Doplanmış olan örneklerin doplanmamış örneğe göre özgül ağırlıklarının arttığı izlenmiştir. Sadece bu değer, D7.61 kodlu örnekte azalmıştır. Bunun nedeni ise yapı içinde bulunan poroziteden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kobalt Oksit (Co_3O_4) doplu örnekler incelendiğinde kobalt miktarı 0,025 gr, 2 gr ve 3 gr olan örneklerin özgül ağırlıklarının 1 gr Kobalt Oksit doplu olanlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. D7.11 ve D7.15 kodlu örneklerin sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süreleri aynıdır, ancak içerdikleri Kobalt Oksit oranı sırasıyla 0.025 gr ve 1 gr'dır. Bu iki örnek

karşılaştırıldığında Kobalt Oksit miktarı artışının özgül ağırlığın artmasına neden olduğunu söyleyebiliriz. D7.12 ve D7.16 kodlu örneklerde sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süreleri aynıdır, ancak içerdikleri Kobalt Oksit oranı sırasıyla 0.025 gr ve 1 gr'dır. Fakat burada Kobalt Oksit miktarı artarken özgül ağırlık değeri azalmıştır. Bu da şekillendirme aşamasında yapı içerisinde gözeneklerin kaldığının bir işaretidir. D7.17, D7.18 ve D7.19 kodlu numuneler aynı sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresine sahiptirler ve Kobalt Oksit içerikleri sırasıyla 1 gr, 2 gr ve 3 gr'dır. Bu örnekler incelendiğinde Kobalt Oksit miktarlarının artması özgül ağırlıklarını belirgin bir şekilde arttırmıştır.

Nikel Oksit (NiO) ile doplama yapıldığında doplanmamış "D7" referans örneğine göre Nikel Oksit içeren örneklerin özgül ağırlıklarında artış olduğu görülmektedir. Nikel Oksit miktarının, sinterleme sıcaklığının ve sinterleme süresinin artması ile örneklerin özgül ağırlıklarında da belirgin bir artış gözlenmektedir. En düşük Nikel Oksit miktarına ve düşük sinterleme sıcaklığına sahip olan D7.21 kodlu örnek Nikel Oksit doplu örnekler arasında en düşük özgül ağırlığa sahip olandır. D7.23 ve D7.24 kodlu örnekler aynı sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresine sahiptirler, ancak yapılarında ki Nikel Oksit oranı sırasıyla 0,025 gr ve 1 gr'dır. Bu iki örnekte Nikel Oksitin artması ile özgül ağırlıklarında bir miktar düşüş gözlemlenmektedir. Bu durum şekillendirme sırasında paketlenmenin daha az olduğunu gösterebilir ya da sinterleme süresinin yeteri kadar olmadığını gösterebilir. D7.26, D7.27, D7.28 ve D7.29 kodlu örnekler incelendiğinde Nikel Oksit artışının, özgül ağırlığı arttırdığı net bir şekilde görülmektedir. Nikel Oksit ile yapılan doplama çalışmalarda özgül ağırlık açısından en uygun olanlarının sinterleme süresi ve sinterleme sıcaklığının 650 °C ve tepe noktasında 60 dakika bekleyen örnekler olduğu görülmüştür. Nikel Oksit doplu örnekler içerisinde süstaşına en benzer taklit olan ve özgül ağırlığı en yüksek olan örnek D7.28'dir.

Krom Oksit (Cr_2O_3) ile doplanan örnekler D7.32 ve D7.34 kodlu örneklerdir. Bu iki örnek incelendiğinde sinterleme süreleri ve sinterleme sıcaklıkları aynıdır. Ancak D7.32 kodlu örnekte Krom Oksit miktarı 0.025 iken, D7.34 kodlu örneğin Krom Oksit miktarı 1 gr'dır. Özgül ağırlıkları değerlendirildiğinde Krom Oksit oranının artması ile özgül ağırlığında da bir artış meydana gelmiştir.

Demir Oksit (Fe_2O_3) katkılı örnekler içerisinde süstaşı olabilecek en uygun olanı D7.43 kodlu örnektir. Diğer oksitler ile doplanan örneklerin aksine Demir Oksit katkılı örneklerde doplanma oranı arttıkça özgül ağırlıklarında bir azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni yapı içerisindeki

gözeneklerdir. Demir Oksit oranının artması ile yapıdaki gözenek oranı artmıştır, bu da özgül ağırlığı etkilemiştir. Özellikle D7.42 kodlu örnek en düşük özgül ağırlığı sahip olandır. Ancak sinterleme süresinin artması ile yapıdaki gözeneklerin kapanmasından kaynaklı olarak özgül ağırlığında artış meydana gelmiştir.

Bakır Oksit (CuO) ile yapılan doplama çalışmalarında D7.52 ve D7.53 kodlu örnekler karşılaştırıldığında aynı miktarda Bakır Oksit oranına sahip ve aynı sinterleme sıcaklığına sahip olmasına rağmen sinterleme süresinin artması özgül ağırlığın artmasına neden olmuştur. Bu da sinterleme süresi ile yapı içerisindeki gözeneklerin kapandığından kaynaklanmaktadır. D7.54 ile D7.55 kodlu örnekler incelendiğinde sinterleme sıcaklığının artması özgül ağırlık artışına neden olmaktadır. D7.55 kodlu örneğin sinterleme süresinin düşük olmasına rağmen hem renk açısından hem de özgül ağırlık açısından daha iyi olduğu görülmektedir.

Mangan Oksit (MnO) ile yapılan çalışmalarda Mangan Oksit miktarının artışı aynı sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresine sahip olan D7.61 ve D7.64 kodlu örnekler karşılaştırıldığında özgül ağırlık değerlerinde artışa neden olmuştur. D7.65 ve D7.66 kodlu örnekler karşılaştırıldığında ise sinterleme süresinin artması D7.66 kodlu örneğin porozitelerin azalmasını sağlayarak özgül ağırlığının artmasına neden olmuştur.

3.5. Renk Ölçüm Sonuçları

Çalışmada elde edilen örneklerin renk ölçüm verileri Çizelge 18’de taklit süstaşı malzemesi olabilecek nitelikteki örneklerin L^*a^*b renk değerleri verilmiştir.

Çizelge 18. Süstaşı malzemesi olabilecek nitelikteki örneklerin L^*a^*b renk değerleri. En yakın taklitleri koyulaştırılmıştır:

Örneğin Adı	L	a	b
D7	42,56	1,81	1,60
D7.11	28,61	-0,48	0,34
D7.12	33,23	-0,36	-1,41
D7.13	28,63	-1,61	-1,32
D7.14	29,30	-0,77	-1,37
D7.15	35,54	-2,55	-4,65
D7.16	36,33	-1,70	-3,82
D7.17	32,90	-1,53	-2,97
D7.18	25,19	-3,55	-0,01
D7.19	24,95	-4,26	0,29
D7.21	28,60	0,26	0,14
D7.22	38,91	2,20	1,67
D7.23	27,43	-0,90	-0,24
D7.24	30,83	0,59	0,42
D7.25	30,49	0,01	0,23
D7.26	60,74	-5,91	15,55
D7.27	61,68	-5,95	15,74
D7.28	61,53	-6,40	16,81
D7.29	62,15	-7,82	17,85
D7.31	37,52	-2,67	5,79
D7.32	36,84	-2,24	4,17
D7.33	39,29	-16,56	19,22
D7.34	38,93	-17,38	19,73
D7.41	51,53	3,68	4,33
D7.43	31,68	12,09	6,51
D7.51	60,04	5,69	1,55
D7.52	40,15	9,45	1,36
D7.53	57,88	7,05	1,85
D7.54	56,39	-4,05	-2,04
D7.55	61,04	-5,73	-3,58
D7.61	43,61	0,83	1,93
D7.62	49,09	1,81	2,63
D7.63	40,25	0,61	0,92
D7.64	45,93	4,07	4,41
D7.65	46,33	2,02	2,28
D7.66	42,33	1,87	2,16

D7.11, D7.12, D7.13, D7.14, D7.15, D7.16, D7.17, D7.18 ve D7.19 kodlu örnekler Kobalt Oksit (Co_3O_4) ile doplanmış örneklerdir. Çizelge 18'den anlaşıldığı gibi Kobalt Oksit miktarı arttıkça örneklerin “L” değerleri azalmıştır. Başka bir ifade ile “L” değeri azaldıkça örnek renginin koyulaştığı

görülmektedir. Bu örneklerin “a” değerleri incelendiğinde ise “a” değerleri arasında büyük bir fark olmadığı görülmektedir. D7.14 kodlu örnek “a” değeri açısından en düşük olduğu, yani “-a” değerinin ifade ettiği yeşil rengi ifade eden bölgeye doğru bir geçiş olduğu görülmektedir. “b” değerleri incelendiğinde ise 0,0025 gr Kobalt Oksit doplu örneklerin “b” değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. “b” değeri negatif (-) değerli sonuç vermesi halinde “-b” değerinin temsil ettiği mavi rengi göstermektedir. Renk analiz sonuçlarına göre 1 gr Kobalt Oksit doplu örneklerin, 0,025 gr Kobalt Oksit, 2 gr Kobalt Oksit ve 3 gr Kobalt Oksit doplu örnekler göre mavi rengini daha çok gösterdiği anlaşılmaktadır. Kobalt Oksit oranı 2 gr ve 3 gr olan örneklerin “a” değerlerinin, 0,025 gr Kobalt Oksit doplu olan örnekler yakın olduğu ancak “b” değerinin diğer örnekler oranla düşük olduğu görülmüştür.

D7.21, D7.22, D7.23, D7.24, D7.25, D7.26, D7.27, D7.28 ve D7.29 kodlu örnekler Nikel Oksit (NiO) ile doplanmış örneklerdir. Nikel Oksit miktarı en yüksek olan D7.26, D7.27, D7.28 ve D7.29 kodlu örneklerin “L” değerinin arttığı görülmektedir. Buradan anlaşılabileceği gibi 2 gr Nikel Oksit ve 3 gr Nikel Oksit doplu örneklerin beyazlık derecesi daha yüksektir. 0,025 Nikel Oksit ve 1 gr Nikel Oksit doplu örneklerin “L” değerlerinin benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bu örneklerin “a” değerleri incelendiğinde ise 0,025 Nikel Oksit ve 1gr Nikel Oksit doplu örneklerin “L” değerlerinin benzerlik gösterirken, 2 gr Nikel Oksit ve 3 gr Nikel Oksit doplu örneklerin “a” değerlerinin negatif (-) değerli olduğu, “-a” değerinin temsil ettiği mavi bölgede olduğu görülmektedir. Aynı şekilde örneklerin “b” değerleri 0,025 gr Nikel Oksit ve 1gr Nikel Oksit doplu örneklerde benzer olduğu, ancak 2 gr Nikel Oksit ve 3gr Nikel Oksit doplu örneklerin “b” değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Yani Nikel Oksit oranının artması ile rengin yeşil renge dönüştüğü görülmektedir.

D7.31, D7.32, D7.33 ve D7.34 kodlu örnekler Krom Oksit (Cr_2O_3) ile doplanmış örneklerdir. 0,025 gr Krom Oksit doplu D7.31 ve D7.32 kodlu örneklerin, 1 gr Krom Oksit doplu D7.33 ve D7.34 kodlu örneklerin “L” değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Krom Oksit doplu örneklerin “a” değerleri incelendiğinde ise 1 gr Krom Oksit doplu örneklerin “a” değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. Yani -a değerinin temsil ettiği yeşil bölgede yer almaktadır. Krom Oksit doplu örneklerin “b” değerleri incelendiğinde ise 1 gr Krom Oksit doplu örneklerin “b” değerlerinin, 0,025 Krom Oksit doplu örnekler göre daha yüksek olduğu görülmektedir. “b” değeri arttıkça “+b” değerinin temsil ettiği sarı renk oranı artmaktadır.

D7.41 ve D7.43 kodlu örnekler Demir Oksit (Fe_2O_3) ile doplanmış örneklerdir. 0,025 gr Demir Oksit doplu D7.41 örneğinin “L” değerinin 1 gr Demir Oksit doplu D7.43 örneğinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Buradan anlaşılabileceği gibi örneğinin renginin daha açık olduğu anlaşılmaktadır. Demir Oksit doplu örneklerin “a” değerleri incelendiğinde ise D7.43 kodlu örneğin “a” değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. L^*a^*b renk koordinat sistemine (Şekil 13) göre “a” değerinin pozitif olduğu bölge kırmızı rengi ifade etmektedir. D7.43 kodlu örneğin “a” değerinin D7.41 kodlu örneğin “a” değerinin daha yüksek olması bu örneğin kırmızılık oranının daha yüksek olduğunu göstermektedir. “b” değerleri incelendiğinde ise D7.43 kodlu örneğin değerinin az bir farkla daha yüksek olduğu görülmektedir.

D7.51, D7.52, D7.53, D7.54, D7.55, D7.56 ve D7.57 kodlu örnekler Bakır Oksit (CuO) ile doplanmış örneklerdir. Bakır Oksit doplu örneklerin “L” değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ancak D7.52 kodlu örneğin “L” değerleri diğer örneklerle göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu değerden anlaşılabileceği gibi D7.52 kodlu örnek diğer örneklerden daha koyudur. 0,025 gr Bakır Oksit doplu D7.54 ve D7.55 kodlu örneklerin “a” değerlerinin negatif değerli olduğu, yani yeşil rengi temsil eden bölgede olduğu görülmektedir. D7.51, D7.52 ve D7.53 kodlu örneklerin ise “a” değerleri pozitif olduğu, yani kırmızı rengi temsil eden bölgede olduğu görülmektedir. Buradan anlaşılabileceği gibi Bakır Oksit oranının azalması ile örneklerdeki kırmızılık oranında artış olduğu söylenebilir. D7.54 ve D7.55 kodlu örneklerin “b” değerlerinin negatif değerli olduğu, yani mavi rengi temsil eden bölgede olduğu görülmektedir. D7.51, D7.52 ve D7.53 kodlu örneklerin ise “b” değerleri pozitif olduğu, yani sarı rengi temsil eden bölgede olduğu görülmektedir.

D7.61, D7.62, D7.63, D7.67, D7.65 ve D7.66 kodlu örnekler Mangan Oksit (MnO) ile doplanmış örneklerdir. Mangan Oksit içeren örneklerin “L” değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. “a” ve “b” değerleri arasında da çok belirgin bir fark olmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak renklendirici oksit miktarının artması örnek renginin değişmesine sebep olmaktadır.

3.6. Parlaklık Ölçüm Sonuçları

Süstaşlarının parlaklık ölçümü genellikle göreceli olarak yapılmaktadır. Camsı, mumsu, metalik, vitroz, reçine, yağlı ve ipeksi parlaklık olarak süstaşlarının görüntülerine göre sınıflandırılmaktadır. Bu çalışmada en iyi taklit malzeme olabilecek malzemeler olarak elde edilen örneklerin

parlaklıkları “glossmetre” kullanılarak ölçülmüştür. ASTM standartları parlaklık ölçümü için 20°, 60° ve 85°'yi önermektedir. Bunun nedeni daha geniş bir görünür parlaklık yelpazesinin oluşmasını sağlamaktır. İlk aşamada ölçümlerde 60° baz alınmaktadır. 60° ölçümlerde parlaklık değeri 70'in üstünde çıkması durumunda 20°'lik açı ile ölçüm yapılmasını önermektedir. Parlaklık değeri 10'un altında çıkması durumunda ise 85°'lik açıda parlaklık ölçümü yapılması gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen taklit örnekleri 60° açı ile ölçülmüştür. Çizelge 19'da elde edilen örneklerin parlaklık ölçüm değerleri yer almaktadır.

Çizelge 19. Bu çalışmada en iyi taklit malzeme olabilecek malzemeler olarak elde edilen örneklerin glossmetre ile ölçülen parlaklık değerleri.

Örneğin Adı	60°'de Ölçülen Parlaklık Değeri
D7	2
D7.15	8
D7.19	25
D7.28	5
D7.32	7
D7.34	14
D7.43	28
D7.55	5

Öneklerin elde edilen parlaklık değerlerinin yüksek olmadığı görülmektedir. Doplanmamış örneğin parlaklığı ise en düşüktür. Metal oksit katkısı ile parlaklık değerlerinde bir miktar artış olduğu görülmektedir. Farklı miktarlarda Kobalt Oksit (Co_3O_4) içeren D7.15 ve D7.19 kodlu örneklerde 3 gr. Kobalt Oksit içeren örneğin 1gr Kobalt Oksit içeren örneğe göre parlaklık değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Farklı miktarlarda Kobalt Oksit içeren D7.32 ve D7.34 kodlu örneklerde 1 gr Kobalt Oksit içeren örneğin parlaklığının 0,025 gr Kobalt Oksit örneğe göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Parlaklık değeri en yüksek olan örneğin Demir Oksit (Fe_2O_3) ile doplanmış olan örnek olduğu görülmektedir. Belirlenen standartlara göre parlaklık ölçüm değerleri Çizelge 20'de verilmektedir.

Çizelge 20. 60°’de ölçülen parlaklık değerine göre parlaklık sınıflandırılması.

Parlaklık Seviyesi	60° Parlaklık Değeri	Ölçüm Açısı
Düşük Parlaklık (Mat)	<10 GU	85°
Orta Parlaklık	10-70 GU	60°
Yüksek Parlaklık	>70 GU	20°

60°’de ölçülen parlaklık sınıflandırılmasına göre, süstaşı takliti olabilecek nitelikte elde edilen süstaşlarının parlaklık seviyesi, yüksek miktarda kramfor oksit içeren örnekler, orta parlaklık sınıfında yer almaktadır. Daha düşük miktarda doplanmış örnekler ise düşük parlaklık seviyesinde bulunmaktadır. Avrupa ve Amerika’da sayılar ile kesin olarak çerçevesi çizilmiş endüstriyel ulusal standartlara göre parlaklık dereceleri isimlendirilmiştir. Çizelge 21’de parlaklık değerleri ve parlaklık sınıfı yer almaktadır.

Çizelge 21. Avrupa ve Amerika standartlarına göre parlaklık değerleri sınıflandırılması.

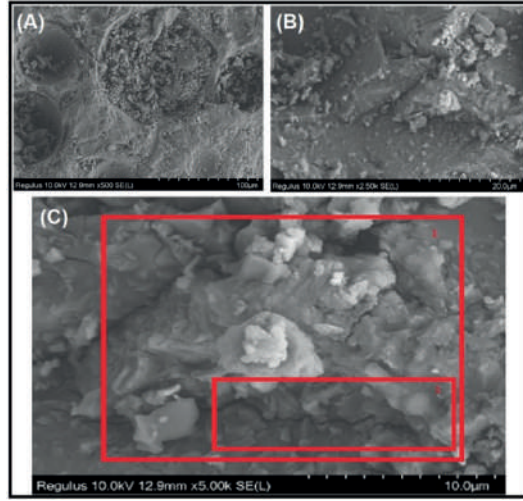
60°’de Ölçülen Parlaklık Değeri	Parlaklık Sınıfı
En Fazla 5 GU	Geleneksel Mat
En Fazla 10 GU	Kadifemsi
10-25 GU	Yumurta Kabuğu
20-35 GU	İpek
35-70 GU	Yarı-Parlak
70-85 GU	Parlak
85 GU’dan Fazla	Çok Parlak

Çizelge 21’deki sınıflandırmaya göre elde edilen taklit örnekleri parlaklık dereceleri doplanmamış olan “D7” kodlu örneğin geleneksel mat sınıfta olduğu görülmektedir. Daha düşük miktarda kramfor oksit ile doplanmış olan D7.15, D7.28, D7.32 ve D7.55 kodlu örneklerin kadifemsi parlaklığa sahip olduğu görülmektedir. D7.34 kodlu örnek ise yumurta kabuğu parlaklığına sahiptir. D7.19, D7.34 ve D7.43 kodlu örnekler ise ipeksi parlaklığa sahiptir.

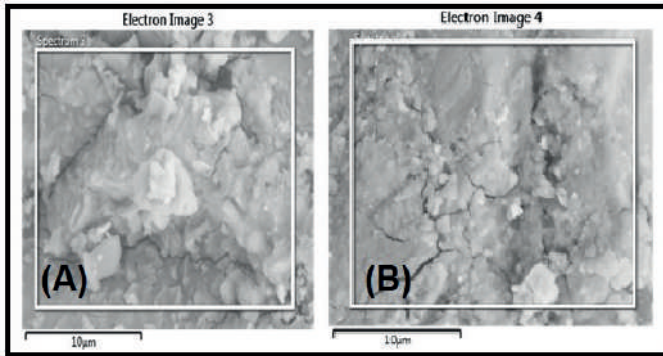
3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (Fe-SEM) Analiz Sonuçları

Bu çalışmada örneklerin mikro yapılarındaki benzerlik ya da farklılıkları incelemek amacı ile taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntüleri çekilmiştir. Bu görüntüler X500, X2500 ve X5000 büyütme uygulamalarıyla alınmıştır. Ardından bölgesel olarak EDX analizleri yapılmıştır. Öncelikle

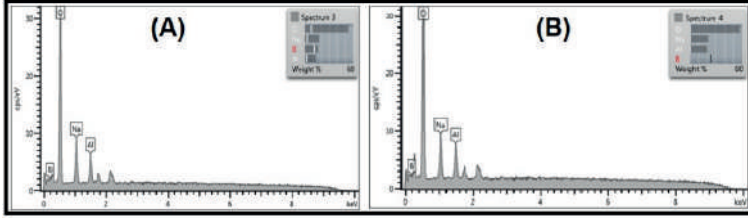
temel “D7” örneğinin SEM görüntüleri (Şekil 25), SEM-BSE mikyo yapı görüntüleri (Şekil 26), EDX spekturumları (Şekil 27) incelenerek, EDX analiz sonuçları Çizelge 22’de verilmiştir. 650°C sıcaklık ve tepe noktasında 60 dakika bekleme süresi ile sinterlenen doplanmamış örneğin SEM mikroskop görüntülerinde, danelerinin ovalimsi ve köşeli yapıda olduğu gözlemlenmiştir. 100 μm ölçekli SEM görüntüsü incelendiğinde malzemenin yapısında porozitelerin olduğu görülmektedir. 10 μm ölçekli görüntüde açık renkli kristaller dikkat çekmektedir.



Şekil 25. “D7” kodlu referans örneğinin SEM görüntüleri. (A) X500 büyütmede küresel boşluklar belirgindir. (B) X2500 büyütmede daneler köşeli ve ovaldir. (C) X5000 büyütmede dokuda çatlaklar gözlenmektedir.



Şekil 26. “D7” kodlu referans örneğinin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış SEM-BSE görüntüleri. Açık renk ile görülen yerler atom numarası en büyük olan elementi temsil etmektedir.

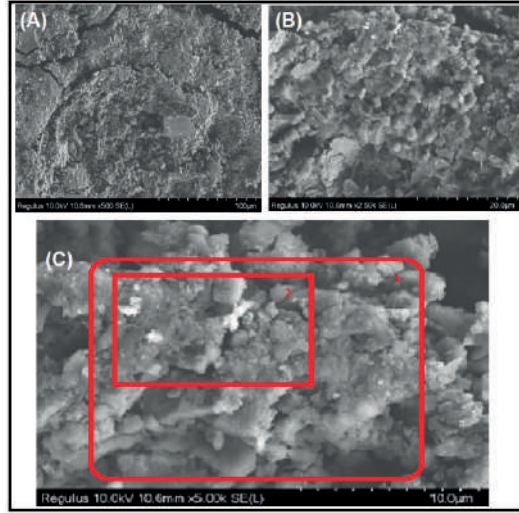


Şekil 27. “D7” kodlu temel örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış EDX spektrumları.

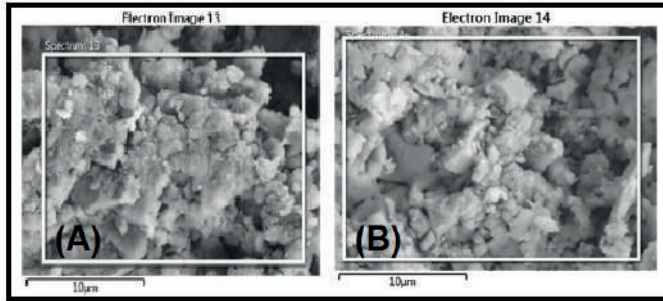
Çizelge 22. “D7” kodlu referans örneğin EDX spektrumunun ağırlıkça element içerikleri.

Element	Ağırlıkça % (A)	Ağırlıkça % (B)
B	16,37	0
O	53,51	57,79
Na	17,18	21,80
Al	12,95	20,41
Total	100	100

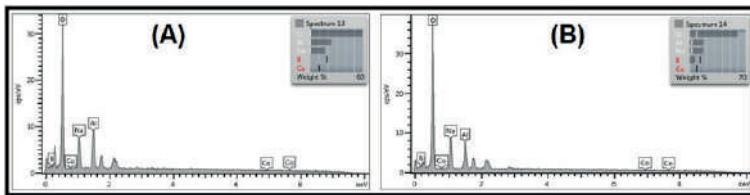
Bölgesel olarak yapılan EDX-A analiz sonuçlarına açık renkli kristallerin Alüminyum Oksite ait olduğu görülmektedir. EDX-A sonucuna göre bu bölgede Bor (B) element oranı ağırlıkça % 16, 37 olduğu görülmektedir. Yine bu bölgedeki EDX-A sonuçlarına göre ağırlıkça % 17,18 Sodyum (Na) atomu, % 12,95 Alüminyum (Al) atomu bulunmaktadır. Farklı bir bölgeden alınan SEM-EDX analizine göre bu alanda Bor konsantrasyonunun düşük olması ve EDX analizinde borun tespit edilmesinin zor olduğundan dolayı, bor miktarı görülmemektedir. EDX-B analiz sonucuna göre ağırlıkça % 21,80 Na ve % 20,41 oranında Al görülmektedir. İki bölge karşılaştırıldığında Na ve Al oranının 2. Bölgede daha yüksek olduğu Bor oranının azaldığı görülmektedir. Yapılan SEM-EDX analizine göre örneğin bileşiminde bulunan bileşenlerin analiz sonucu tespit edildiği görülmektedir. Ağırlıkça 0,025 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı 600 °C’de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.15 kodlu örneğin SEM görüntüleri (çekilmeden önce örneğin tabanı zımparalanmıştır) (Şekil 28), SEM-BSE mikyo yapı görüntüleri (Şekil 29), EDX spekturumları (Şekil 30) incelenerek, EDX analiz sonuçları Çizelge 23’de verilmiştir.



Şekil 28. “D7.15 kodlu 0,025 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin SEM görüntüleri. (A) X500 büyütmede mikro yapıdaki çatlaklar belirgindir. (B) X2500 büyütmede daneler köşeli ve ovaldır. (C) X5000 büyütmede siyah olarak gözlenen alanlar; boşluklardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 29. “D7.15 kodlu 0,025 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış SEM-BSE görüntüleri. Açık renk ile görülen yerler atom numarası en büyük olan elementi temsil etmektedir.

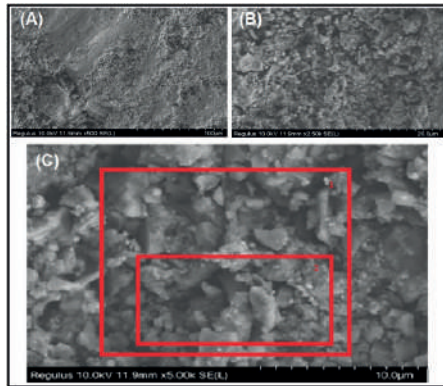


Şekil 30. “D7.15 kodlu 0,025 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış EDX spektrumları.

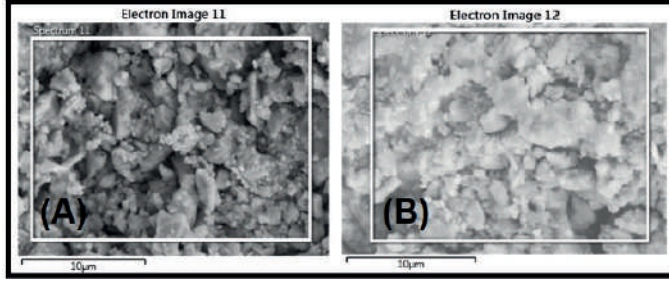
Çizelge 23. “D7.15 kodlu Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin EDX spektrumunun ağırlıkça element içerikleri.

Element	Ağırlıkça % (A)	Ağırlıkça % (B)
B	0	5,72
O	59,48	60,15
Na	16,40	16,85
Al	24,12	17,27
Total	100	100

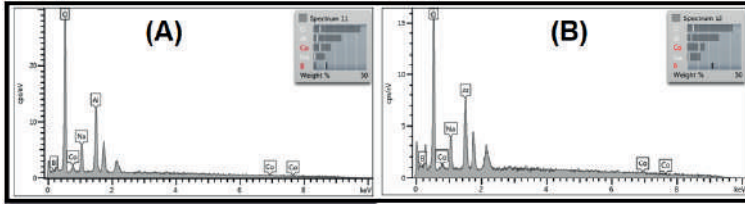
“D7.15 kodlu Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin 100 μm ölçekte çekilen SEM görüntüsünde siyah renkli olarak görülen alanların çatlak olduğu görülmektedir. Örneğin danelerinin ovalimsi ve köşeli yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Kobalt (Co) miktarının düşük olmasından dolayı Kobalt oranı EDX-A bölgesinde ve EDX-B bölgesinde tespit edilmemektedir. EDX-A analiz sonucuna göre ağırlıkça % 59,48 O, % 16,40 Na ve % 24,12 Al atomu tespit edilmiştir. EDX-B analiz sonucuna göre de % 5,72 Bor, % 60,15 O, 18,85 Na ve %17,27 Al görülmektedir. İki farklı bölgede yapılan EDX analizine göre EDX-A bölgesinde Bor elementi tespit edilmiştir. EDX-B bölgesinde ise Na atom miktarının arttığı, Al element miktarının azaldığı görülmüştür. Kobalt miktarının düşük olmasından dolayı EDX analizinde bu element miktarı tespit edilememiştir. Ağırlıkça 3 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı 650 °C’de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.19 kodlu örneğin SEM görüntüleri (çekilmeden önce örneğin tabanı zımparalanmıştır) (Şekil 31), SEM-BSE mikyo yapı görüntüleri (Şekil 32), EDX spekturumları (Şekil 33) incelenerek, EDX analiz sonuçları Çizelge 24’de verilmiştir.



Şekil 31. “D7.19 kodlu 3 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin SEM görüntüleri. (A) X500 büyütmede camsı doku belirgindir. (B) X2500 büyütmede daneler köşeli ve ovaldir. (C) X5000 büyütmede mikro çatlaklar bulunmaktadır.



Şekil 32. “D7.19 kodlu 3 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış SEM-BSE görüntüleri. Açık renk ile görülen yerler atom numarası en büyük olan elementi temsil etmektedir.



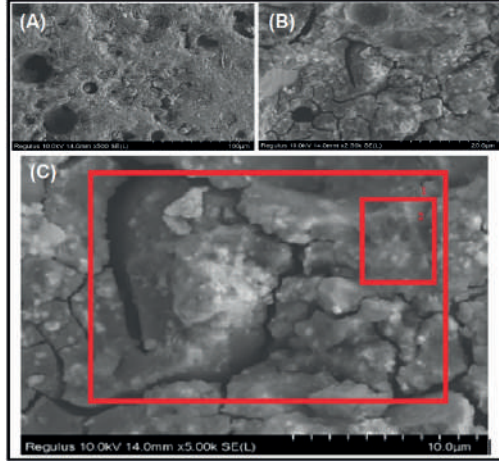
Şekil 33. “D7.19 kodlu 3 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış EDX spektrumları.

Çizelge 24. “D7.19 kodlu 3 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin EDX spektrumunun ağırlıkça element içerikleri.

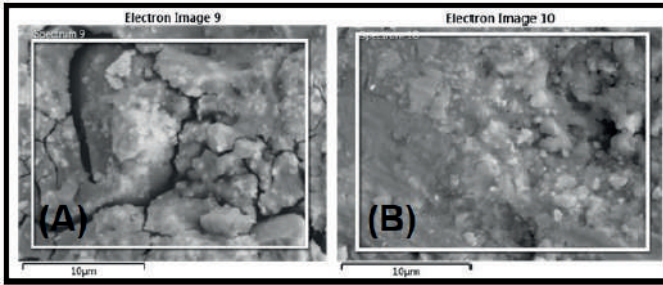
Element	Ağırlıkça % (A)	Ağırlıkça % (B)
B	2,63	0
O	43,86	42,34
Na	10,80	15,52
Al	26,28	29,21
Co	16,44	15,93
Total	100	100

“D7.19 kodlu 3 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin SEM görüntülerinde, örneklerin danelerinin oval ve köşeli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Koyu renk ile görülen alanların amorf bölgeden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Co atomu tane aralarına ve tane içlerine yerleştiği görülmektedir. EDX-A sonucuna göre incelenen bölgede ağırlıkça % 2,63 B elementi görülmektedir. Farklı bir bölgede yapılan EDX-B analizinde ise bor elemanı tespit edilememiştir. Bunun nedeni ise B-Bölgesindeki bor konsantrasyonunun düşük olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

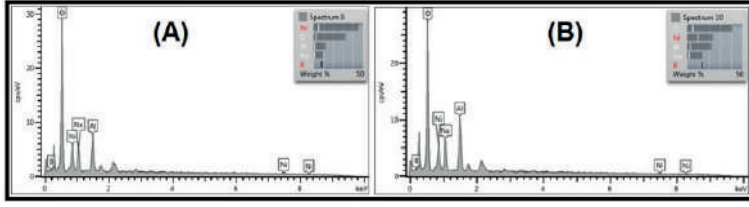
İki farklı bölgeden yapılan EDX analizine göre A-Bölgesinde ağırlıkça % 2,63 bor elementi, % 43,86 O elementi, % 10,80 Na elementi, % 26,28 Al elementi, % 16,44 Co elementi tespit edilmiştir. B-Bölgesinde yapılan EDX analiz sonucuna göre ise, ağırlıkça % 42,34 O elementi, %12,52 Na elementi, % 29,11 Al elementi ve % 15,93 Co elementi tespit edilmiştir. İki bölge arasındaki fark incelendiğinde B-Bölgesi üzerine yapılan EDX analiz sonucuna göre Na ve Al miktarında artış olduğu Co oranının azaldığı görülmüştür. Ağırlıkça 3 gr Nikel Oksit (NiO) katkılı 650 °C’de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.28 kodlu örneğin SEM görüntüleri (çekilmeden önce örneğin tabanı zımparalanmıştır) (Şekil 34), SEM-BSE mikyo yapı görüntüleri (Şekil 35), EDX spekturumları (Şekil 36) incelenerek, EDX analiz sonuçları Çizelge 25’de verilmiştir.



Şekil 34. “D7.28 kodlu 3 gr Nikel Oksit (NiO) katkılı örneğin SEM görüntüleri. (A) X500 büyütmede küresel boşluklar ve çatlaklar belirgindir. (B) X2500 büyütmede çatlaklar ve boşluklar görülmektedir. (C) X5000 büyütmede çatlaklar bulunmaktadır.



Şekil 35. “D7.28 kodlu 3 gr Nikel Oksit (NiO) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış SEM-BSE görüntüleri. Açık renk ile görülen yerler atom numarası en büyük olan elementi temsil etmektedir.

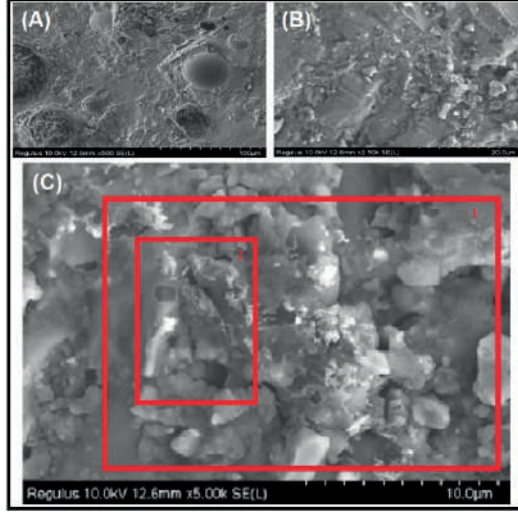


Şekil 36. “D7.28 kodlu 3 gr Nikel Oksit (NiO) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış EDX spektrumları.

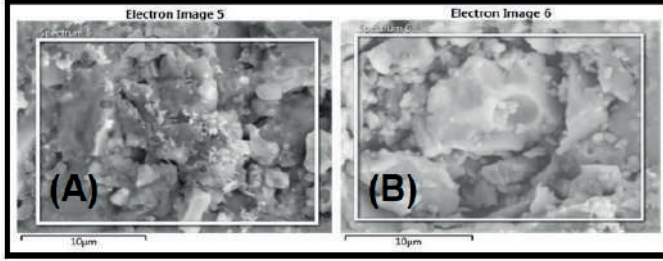
Çizelge 25. “D7.28 kodlu 3 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) katkılı örneğin EDX spektrumunun ağırlıkça element içerikleri.

Element	Ağırlıkça % (A)	Ağırlıkça % (B)
B	0	0
O	32,70	40,81
Na	9,35	13,58
Al	12,56	22,34
Co	45,40	23,27
Total	100	100

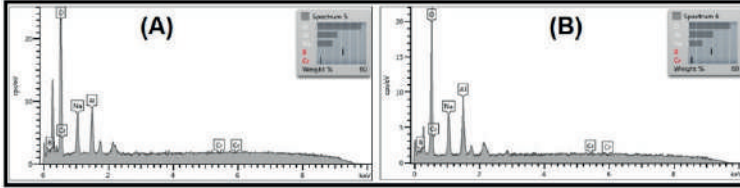
“D7.28 kodlu 3 gr Nikel Oksit (NiO) katkılı örneğin SEM görüntülerinde, örneklerin daneleri oval bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde, yapı içerisindeki poroziteler ve çatlaklar dikkat çekmektedir. İki farklı bölgeden yapılan EDX analizine göre seçilen A Bölgesinde Bor atomu görülmemektedir. Bunun nedeni bu bölgedeki bor konsantrasyonunun düşük ve EDX ile Bor atomunun tespitinin zor olmasından kaynaklanmaktadır. A-Bölgesinde ağırlıkça % 32,70 O, % 9,35 Na, % 12,56 Al ve % 45,40 Ni olduğu görülmektedir. B-Bölgesinde yapılan EDX sonucuna göre ağırlıkça % 40,81 O, % 13,58 Na, % 22,34 Al ve % 23,27 Ni görülmektedir. A-Bölgesindeki görüntü incelendiğinde çatlakların daha fazla olduğu görülmektedir. Bu bölgede açık renk ile görülen Ni miktarının daha yüksek tespit edilmiştir. NiO malzeme içine dağılmış halde ve tek kristal olarak görülmektedir. Mineralojik analiz sonucu da NiO fazının açıkça görüldüğü tespit edilmiştir. B-Bölgesinde de Na ve Al miktarının arttığı Ni oranının azaldığı görülmektedir. Ağırlıkça 0,025 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) katkılı 650 °C’de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.32 kodlu örneğin SEM görüntüleri (çekilmeden önce örneğin tabanı zımparalanmıştır) (Şekil 37), SEM-BSE mikyo yapı görüntüleri (Şekil 38), EDX spekturumları (Şekil 39) incelenerek, EDX analiz sonuçları Çizelge 26’de verilmiştir.



Şekil 37. “D7.32 kodlu 0,025 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) katkılı örneğin SEM görüntüleri. (A) X500 büyütmede küresel boşluklar belirgindir. (B) X2500 büyütmede amorf yapı görülmekte ve daneler köşeli yapıdadır. (C) X5000 büyütmede daneler köşeli yapıdadır ve boşluklar mevcuttur.



Şekil 38. “D7.32 kodlu 0,025 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış SEM-BSE görüntüleri. Açık renk ile görülen yerler atom numarası en büyük olan elementi temsil etmektedir.

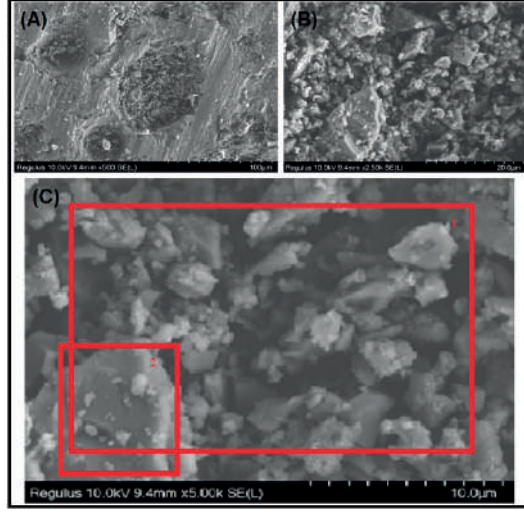


Şekil 39. “D7.32 kodlu 0,025 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış EDX spektrumları.

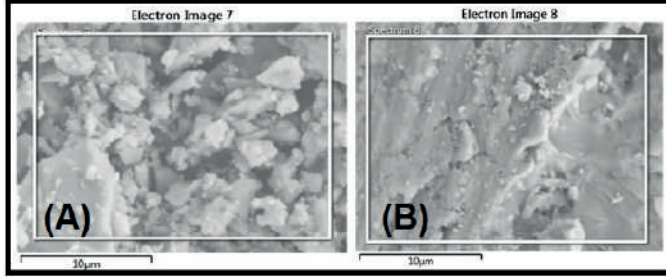
Çizelge 26. “D7.32 kodlu 0,025 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) katkılı örneğin EDX spektrumunun ağırlıkça element içerikleri.

Element	Ağırlıkça % (A)	Ağırlıkça % (B)
B	0	0
O	54,23	51,10
Na	20,09	18,12
Al	25,68	30,77
Co	0	0
Total	100	100

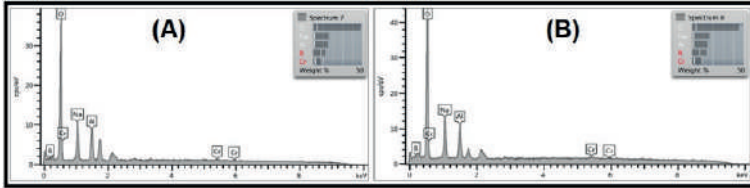
SEM görüntülerinde görülmektedir ki, örneklerin daneleri oval bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde yapı içerisindeki poroziteler dikkat çekmektedir. $10\ \mu m$ ölçeğe çekilen SEM görüntüsünde oyuk görülen alanın içerisindeki poroziteden olduğu düşünülmektedir. EDX-A spekturumunda görüldüğü gibi Bor konsantrasyonunun az olması ve Bor atomunun tespit edilmesinin zor olmasından dolayı EDX analizinde Bor atomuna rastlanılmamıştır. Doplanan Krom Oksit miktarının az olmasından dolayı EDX analizinde tespit edilememiştir. A-Bölgeden yapılan EDX analizine göre 54,23 O atomu, % 20,09 Na atomu, % 25,68 Al atomu görülmektedir. B-Bölgede yapılan EDX analizine göre ağırlıkça % 51,10 O atomu, % 18,12 Na atomu ve % 30,77 Al atomu tespit edilmiştir. İki bölge arasındaki fark incelendiğinde Na atom miktarının azaldığı, Al atom miktarının ise arttığı görülmektedir. Ağırlıkça 1 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) katkılı $650\ ^\circ C$ 'de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.34 kodlu örneğin SEM görüntüleri (çekilmeden önce örneğin tabanı zımparalanmıştır) (Şekil 40), SEM-BSE mikyo yapı görüntüleri (Şekil 41), EDX spekturumları (Şekil 42) incelenerek, EDX analiz sonuçları Çizelge 27'de verilmiştir.



Şekil 40. “D7.34 kodlu 1 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) katkılı örneğin SEM görüntüleri. (A) X500 büyütmede camsı yapı ve gözenekler belirgindir; (B) X2500 büyütmede daneler köşeli yapıdadır; (C) X5000 büyütmede siyah görülen dokuların amorf yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 41. “D7.34 kodlu 1 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış SEM-BSE görüntüleri. Açık renk ile görülen yerler atom numarası en büyük olan elementi temsil etmektedir.

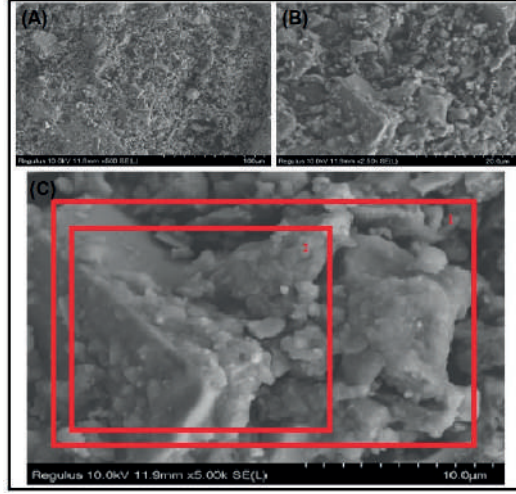


Şekil 42. “D7.34 kodlu 1 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış EDX spektrumları.

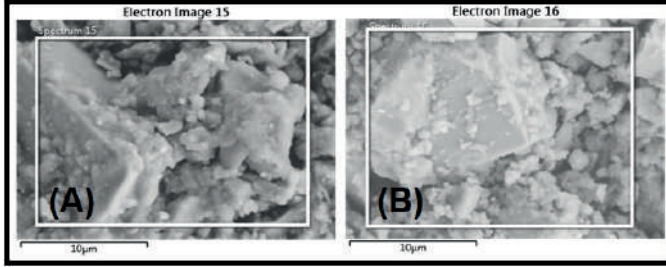
Çizelge 27. “D7.34 kodlu 1 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) katkılı örneğin EDX spektrumunun ağırlıkça element içerikleri.

Element	Ağırlıkça % (A)	Ağırlıkça % (B)
B	12,82	13,93
O	48,39	45,25
Na	16,26	16,70
Al	15,16	15,24
Co	7,38	8,87
Total	100	100

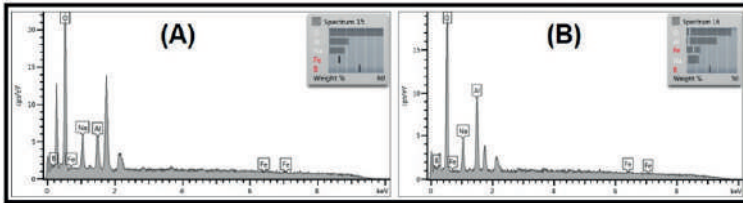
SEM görüntülerinde, örneklerin daneleri köşeli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde yapı içerisindeki poroziteler dikkat çekmektedir. Bu gözeneklerin içine kristallerin yerleşmiş olduğu görülmektedir. SEM görüntüsüne göre bazı bölgelerde camsı faz oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir. Krom Oksit yapı içerisine bağlı olarak görülmektedir. 2 farklı bölgede EDX analizi gerçekleştirilmiştir. A-Bölgede EDX analizine göre % 12,82 B atomu, % 48,39 O atomu, % 16,26 Na atomu, % 15,16 Al atomu ve % 7,38 Cr atomu varlığı görülmektedir. B- Bölgesinde yapılan EDX analizine göre de % 13,3 B atomu, % 42,25 O atomu, % 16,70 Na atomu, % 15,24 Al elementi ve % 8,87 Cr elementinin varlığı görülmektedir. İki bölge arasında B-Bölgesinde A-Bölgesine göre Bor oranının ve krom oranının arttığı görülmektedir. B-Bölgede yapılan EDX analizine göre seçilen bölgede Cr elementinin yapı içerisinde yerleştiği düşünülmektedir. Ağırlıkça 1 gr Demir Oksit (Fe_2O_3) katkılı 650 °C’de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.43 kodlu örneğin SEM görüntüleri (çekilmeden önce örneğin tabanı zımparalanmıştır) (Şekil 43), SEM-BSE mikyo yapı görüntüleri (Şekil 44), EDX spekturumları (Şekil 45) incelenerek, EDX analiz sonuçları Çizelge 28’de verilmiştir.



Şekil 43. “D7.43 kodlu 1 gr Demir Oksit (Fe_2O_3) katkılı örneğin SEM görüntüleri. (A) X500 büyütmede daneler köşeli yapıdadır ve amorf yapı mevcuttur. (B) X2500 büyütmede siyah renkli görülen kısımların amorf yapıdan kaynaklandığı düşünülmüştür. (C) X5000 büyütmede açık renk görülen daneciklerin Demir elementi olduğu ve çözünmeden yapı içerisinde bulunduğu düşünülmektedir.



Şekil 44. “D7.43 kodlu 1 gr Demir Oksit (Fe_2O_3) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış SEM-BSE görüntüleri. Açık renk ile görülen yerler atom numarası en büyük olan elementi temsil etmektedir.

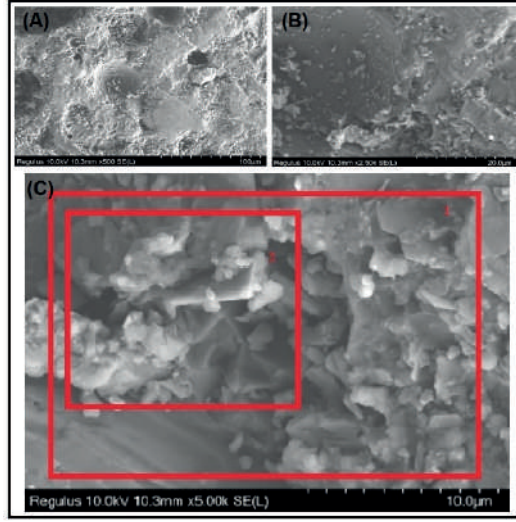


Şekil 45. “D7.43 kodlu 1 gr Demir Oksit (Fe_2O_3) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış EDX spektrumları.

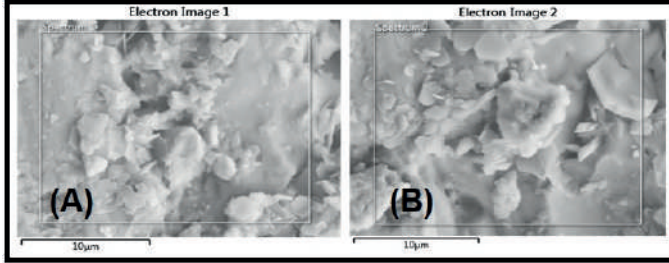
Çizelge 28. “D7.43 kodlu 1 gr Demir Oksit (Fe_2O_3) katkılı örneğin EDX spektrumunun ağırlıkça element içerikleri.

Element	Ağırlıkça % (A)	Ağırlıkça % (B)
B	0	0
O	59,49	44,17
Na	18,09	12,30
Al	22,42	29,79
Co	0	13,75
Total	100	100

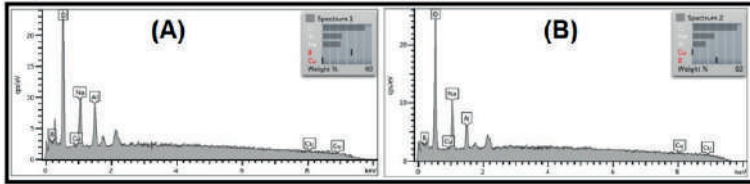
SEM görüntülerinde, örneklerin daneleri köşeli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. D7.43 kodlu örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde siyah alanların amorf fazdan kaynaklandığı düşünülmektedir. B-Bölgesi EDX sonucuna göre Fe_2O_3 'ün yapı içerisinde çözülmeden kaldığı ve bundan dolayı renk oluşumuna sebep olduğu söylenebilir. İki bölge arasında yapılan EDX analizine göre A-Bölgede ağırlıkça % 18,09 Na, % 22,42 Al olduğu görülmektedir. Bu bölgede Fe konsantrasyonunun azlığından dolayı Demir tespit edilememiştir. B-Bölgede yapılan EDX analizine göre Na miktarında azalma meydana geldiği Al ve Fe oranlarında artış olduğu görülmektedir. Ağırlıkça 1 gr Bakır Oksit (CuO) katkılı 650 °C'de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.55 kodlu örneğin SEM görüntüleri (çekilmeden önce örneğin tabanı zımparalanmıştır) (Şekil 46), SEM-BSE mikyo yapı görüntüleri (Şekil 47), EDX spekturumları (Şekil 48) incelenerek, EDX analiz sonuçları Çizelge 29'de verilmiştir.



Şekil 46. “D7.55 kodlu 1 gr Bakır Oksit (CuO) katkılı örneğin SEM görüntüleri. (A) X500 büyütmede yapıda küresel boşluklar mevcuttur. (B) X2500 büyütmede amorf yapı üzerinde küçük danecikler görülmektedir. (C) X5000 büyütmede amorf yapı mevcuttur oluşan daneler köşeli yapıdadır.



Şekil 47. “D7.55 kodlu 1 gr Bakır Oksit (CuO) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış SEM-BSE görüntüleri. Açık renk ile görülen yerler atom numarası en büyük olan elementi temsil etmektedir.



Şekil 48. “D7.55 kodlu 1 gr Bakır Oksit (CuO) katkılı örneğin iki farklı yerlerinden (A) ve (B) alınmış EDX spektrumları.

Çizelge 29. “D7.55 kodlu 1 gr Bakır Oksit (CuO) katkılı örneğin EDX spektrumunun ağırlıkça element içerikleri.

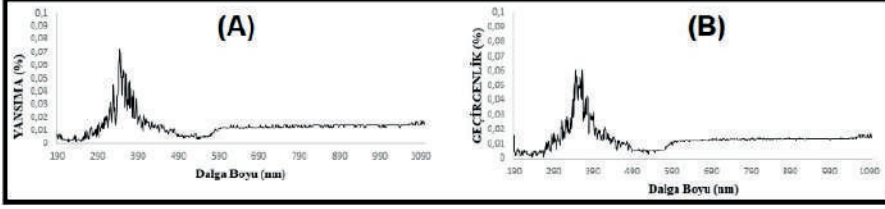
Element	Ağırlıkça % (A)	Ağırlıkça % (B)
B	0	0
O	52,06	54,65
Na	23,19	27,23
Al	24,74	16,84
Co	0	1,28
Total	100	100

SEM görüntülerinde yapıda X500 büyütmede görülen oyukların poroziteden kaynaklandığı görülmektedir. X5000 büyütmede ise camı yapı oluşumu olduğu görülmektedir. İki farklı alandan yapılan EDX analizi sonucunda bakır oksitin yapı içerisinde homojen olarak dağılmadığı görülmektedir. A-Bölgede yapılan EDX analizi sonucunda yapıda ağırlıkça % 52,06 O elementi, % 23,19 Na elementi ve % 24,74 Al olduğu görülmektedir. Yapıda bulunması gereken Bor elementi atom numarası küçük olmasından dolayı tespit edilememiştir. Ayrıca Bakır Oksit bu bölgeden tespit edilememiştir. Bunun sebebi Bakır Oksitin yapıya homojen olarak dağılmaması ya da çok az miktarda bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. B-Bölgeden yapılan EDX analizi sonucunda ağırlıkça % 54,65 O, % 27,23 Na, %16,84 Al ve %1,28 Cu tespit edilmiştir. Kristallerin köşeli ve oval yapıda olduğu ancak çatlak olmadığı görülmektedir.

3.8. Mor Ötesi Görünür Bölge (UV-VIS) Analizi Sonuçları

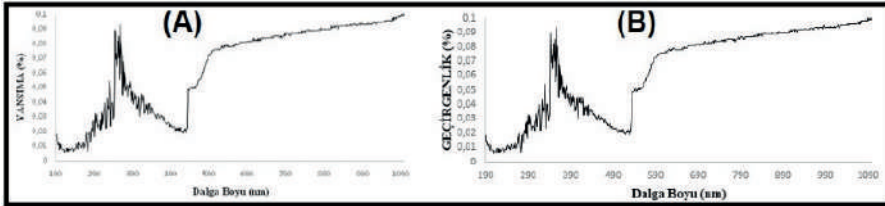
Taklit süstaşı olabilecek nitelikte malzeme örneği olarak elde edilen doplanmamış “D7” kodlu katkısız (referans) örneği ile ve çeşirli kramofor elementler ile katkılanırılmış (doplanmış) uygulama örneklerinin dalga boyuna göre “yansım” ve “geçirgenlik” değerleri, UV-VIS ölçüm cihazında 190-1100 nm aralığında alınmıştır. “D7” kodlu 650 °C’de 60 dakika sürede sinterlenen katkısız (referans) örneğinin “yansım” grafiğinde (Şekil 49-A) en yüksek yansım değerinin 345 nm dalga boyunda 0,07 olduğu görülmektedir. Dalga boyu uzunluğu arttıkça yansım değerinin azaldığı görülmektedir. 345 ile 600 nm arasında dalga boyu arttıkça yansım miktarının azaldığı görülmektedir. 590 ile 1100nm dalga boyunda yansım oranının neredeyse sabit olduğu söylenebilir. 490 ile 590 nm dalga boyunda az miktarda bir soğurma neticesinde bir çukur oluştuğu görülmektedir. Bu katkısız örneğın “geçirgenlik” grafiğinde (Şekil 49-B) de en yüksek geçirgenlik değerinin 340 ile 390 nm dalga boyunda 0,06 olduğu görülmektedir. Dalga boyu arttıkça

yani görünür ışık bölgesinde geçirgenlik değerinin azaldığı görülmektedir. 345 ile 5900 nm arasında dalga boyu arttıkça geçirgenlik miktarının azaldığı görülmektedir. 590 ile 1100nm dalga boyunda geçirgenlik oranının 0,015 olduğu ve neredeyse sabit olduğu söylenebilir.



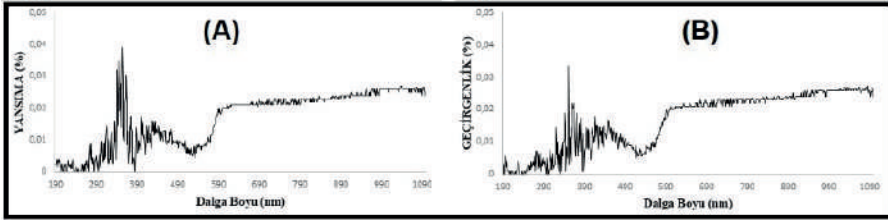
Şekil 49. 650 °C’de 60 dakika sürede sinterlenen “D7” kodlu katkısız (referans) örneğin “yansımaya” (A) ve “geçirgenlik” (B) değerleri. En yüksek hem yansımaya hem de geçirgenlik değerleri UV bölgesinde görülmektedir.

“D7.15” kodlu 600 °C’de 60 dakika sürede sinterlenen 0,025 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) doplu örneğin “yansımaya” grafiğinde (Şekil 50-A) en yüksek yansımaya değerinin 1090 nm dalga boyunda olduğu görülmektedir. 360 nm dalga boyunda bir tepe noktasının oluştuğu ve yansımaya miktarının 0,09 olduğu görülmektedir. 360 nm ile 540 nm arasındaki dalga boylarında yansımaya miktarı düşmektedir. 540 nm dalga boyunda bir çukur oluşumu görülmekte olup bu dalga boyunda soğurulma meydana geldiği soğurulma grafiğinde tespit edilmiştir. 540 nm dalga boyundan itibaren artan dalga boyu ile yansımaya oranının arttığı, 1090 nm dalga boyunda en yüksek yansımaya miktarına sahip olduğu görülmektedir. D7.15 kodlu örneğin “geçirgenlik” grafiğinde (Şekil 50-B) ise en yüksek geçirgenlik değerinin 1090 nm dalga boyunda 0,1 olduğu görülmektedir. Örneğin yansımaya ve geçirgenlik grafikleri incelendiğinde neredeyse aynı sonuçlar çıktığı açıkça görülmektedir.



Şekil 50. 600 °C’de 60 dakika sürede sinterlenen “D7.15” kodlu örneğin “yansımaya” (A) ve “geçirgenlik” (B) grafikleri.

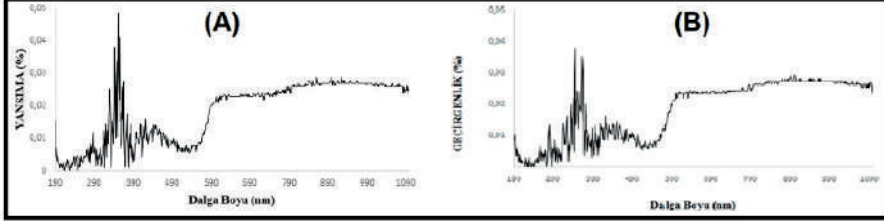
“D7.19” kodlu 650 °C’de 60 dakika boyunca sinterlenen 3 gr Kobalt Oksit (Co_3O_4) doplu örneğin “yansımada” grafiğinde (Şekil 51-A) en yüksek yansımada oranı 390 nm dalga boyundadır. 390 nm ile 540 nm dalga boyu arasında yansımada oranının azaldığı söylenebilir. 540 nm dalga boyunda bir çukur oluştuğu ve soğurulma olayının meydana geldiği elde edilen “geçirgenlik” grafiğinde (Şekil 51-B) belirlenerek değerlendirilmiştir. 540 nm dalga boyundan itibaren yansımada miktarının arttığı görülmektedir. Ancak bu artışın “D7.15” kodlu 0,025 gr Kobalt Oksit içeren örneğe göre daha az olduğu göre söylenebilir. 590 nm ile 1090 nm dalga boyu arasında yansımada değerlerinin neredeyse sabit olduğu ve 0,025 yansımada miktarına sahip olduğu görülmektedir. “D7.19” kodlu örneğin en yüksek geçirgenlik oranı 340 nm dalga boyundadır. 390 nm ile 540 nm dalga boyu arasında geçirgenlik oranının azaldığı söylenebilir. 540 nm dalga boyundan itibaren geçirgenlik miktarının arttığı görülmektedir. 590 nm ile 1090 nm dalga boyu arasında geçirgenlik değerlerinin neredeyse sabit olduğu ve 0,025 geçirgenlik miktarına sahip olduğu görülmektedir. Sonuçta, Kobalt Oksit ile farklı oranlarda doplanan “D7.15” ve “D7.19” kodlu iki örneğe ait örnekler arasında bir değerlendirme yapıldığında, Kobalt Oksit miktarının artması hem yansımada hem de geçirgenlik değerlerini azalttığını göstermektedir.



Şekil 51. Bir diğer Kobalt Oksit doplu 650 °C’de 60 dakika boyunca sinterlenen “D7.19” kodlu örneğin “yansımada” (A) ve “geçirgenlik” (B) grafikleri.

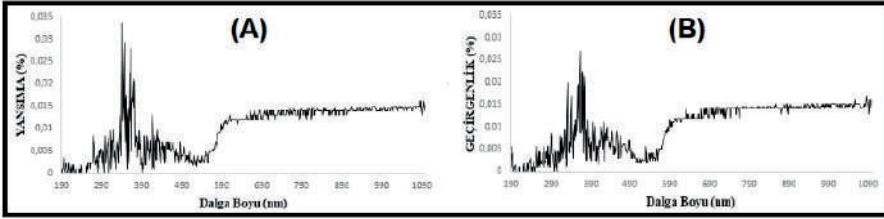
“D7.28” kodlu 650 °C’de 60 dakika süre boyunca sinterlenen 3gr Nikel Oksit (NiO) ile doplanmış örneğin “yansımada” grafiğinde (Şekil 52-A) en yüksek “yansımada” miktarının 355 nm dalga boyunda 0,049 olduğu görülmektedir. 440nm dalga boyunda küçük bir ikinci tepe noktası oluşumu meydana gelmiştir. 355nm dalga boyundan itibaren 550 nm dalga boyuna kadar yansımada miktarında azalma meydana gelmiştir. 550 nm dalga boyundan itibaren yansımada miktarı 590 nm’ye kadar artış göstermiş olup daha sonra yansımada miktarı neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. “D7.28” kodlu örneğin “geçirgenlik” grafiğinde (Şekil 52-B) ise en yüksek geçirgenlik miktarının 340 nm dalga boyunda 0,039 olduğu görülmektedir.

360 nm dalga boyunda küçük bir ikinci tepe noktası oluşumu meydana gelmiştir. 360 nm dalga boyundan itibaren 550 nm dalga boyuna kadar geçirgenlik miktarında azalma meydana gelmiştir. 550 nm dalga boyundan itibaren geçirgenlik miktarı 590 nm'ye kadar artış göstermiş olup daha sonra geçirgenlik miktarı neredeyse sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 52. 650 °C’de 60 dakika süre boyunca sinterlenen 3gr Nikel Oksit (NiO) ile doplanmış “D7.28” kodlu örneğin “yansımaya” (A) ve “geçirgenlik” (B) grafikleri.

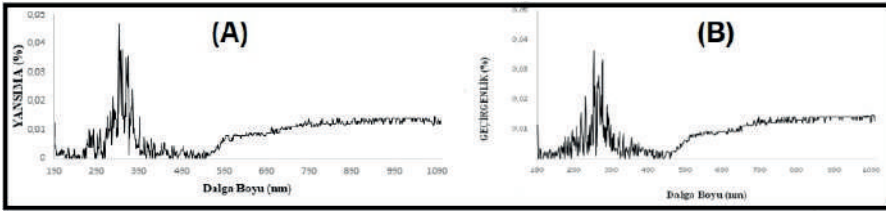
“D7.32” kodlu 650 °C’de 60 dakika süre boyunca sinterlenen 0,025 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) örneğin “geçirgenlik” grafiğinde (Şekil 53-A), en yüksek geçirgenlik değerinin 360 nm dalga boyunda 0,027 olduğu görülmektedir. 360 nm dalga boyu ile 550 nm dalga boyu arasında geçirgenlik miktarının küçük miktarlarda artıp azaldığı grafikte görülmektedir (Şekil 53-B). 550 nm dalga boyundan itibaren artan dalga boyu ile geçirgenlik miktarının 590 nm dalga boyuna kadar arttığı daha sonra neredeyse sabit kaldığı söylenebilmektedir.



Şekil 53. 650 °C’de 60 dakika süre boyunca sinterlenen 0,025 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) ile doplanmış D7.32 kodlu örneğin “yansımaya” (A) ve “geçirgenlik” (B) grafikleri.

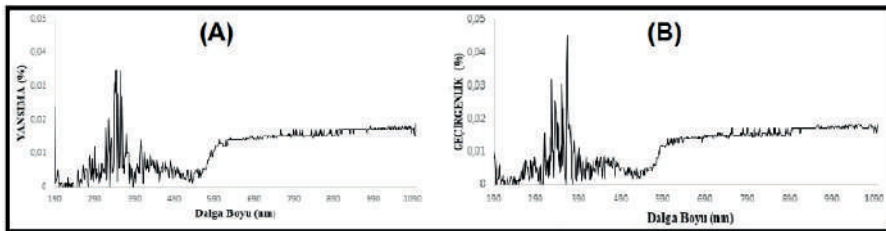
“D7.34” kodlu 1 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) ile doplanmış örneğin “yansımaya” grafiğinde (Şekil 54-A) en yüksek yansımaya değerinin 340 nm dalga boyunda 0,048 olduğu görülmektedir. 340 nm dalga boyundan itibaren 570 nm dalga boyuna kadar yansımaya miktarında azalma meydana gelmiştir. 0,025 Krom Oksit doplu D7.32 kodlu örneğe göre çukur oluşturmaya sebep

olan soğurulma miktarında azalış dikkat çekmektedir. 590 ile 1090 nm dalga boyu arasındaki yansıma değerlerinin çok yakın olduğu söylenebilir. “D7.34” kodlu örneğin “geçirgenlik” grafiğinde (Şekil 54-B) en yüksek geçirgenlik değerinin 340 nm dalga boyunda 0,038 olduğu görülmektedir. 340 nm dalga boyundan itibaren 570 nm dalga boyuna kadar geçirgenlik miktarında azalma meydana gelmiştir. 550 nm dalga boyundan itibaren geçirgenlik değerlerinde bir miktar artış olduğu ve daha sonra sabit kaldığı görülmektedir. Kobalt Oksit ile doplanmış örneklerin aksine doplama miktarının artması yansıma ve geçirgenlik miktarında artışa sebep olmuştur.



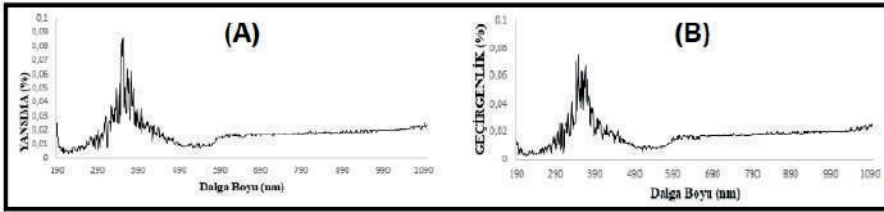
Şekil 54. 650 °C’de 60 dakika süre boyunca sinterlenen 1 gr Krom Oksit (Cr_2O_3) ile doplanmış “D7.34” kodlu örneğin “yansıma” (A) ve “geçirgenlik” (B) grafikleri.

“D7.43” kodlu 650 °C’de 60 dakika süre boyunca sinterlenen 1 gr Demir Oksit (Fe_2O_3) ile doplanmış örneğin yansıma grafiğinde (Şekil 55-A), en yüksek yansıma değeri 340 ile 360 nm arasında 0,035 olduğu görülmektedir. Diğer doplanmış örneklerde görüldüğü gibi 540 nm dalga boyuna kadar yansıma oranlarında azalışın meydana geldiği 540 nm’den sonra ise yansıma miktarının arttığı ve 0,018 seviyesine geldiği görülmektedir. “D7.43” kodlu örneğin geçirgenlik grafiğinde (Şekil 55-B) en yüksek geçirgenlik değeri 380 nm dalga boyunda 0,047 olduğu görülmektedir. Diğer doplanmış örneklerde görüldüğü gibi 540 nm dalga boyuna kadar geçirgenlik oranlarında azalışın meydana geldiği 540 nm’den sonra ise geçirgenlik miktarının arttığı ve 0,018 seviyesine geldiği görülmektedir.



Şekil 55. 650 °C’de 60 dakika süre boyunca sinterlenen 1 gr Demir Oksit (Fe_2O_3) ile doplanmış “D7.43” kodlu örneğin “yansıma” (A) ve “geçirgenlik” (B) grafikleri.

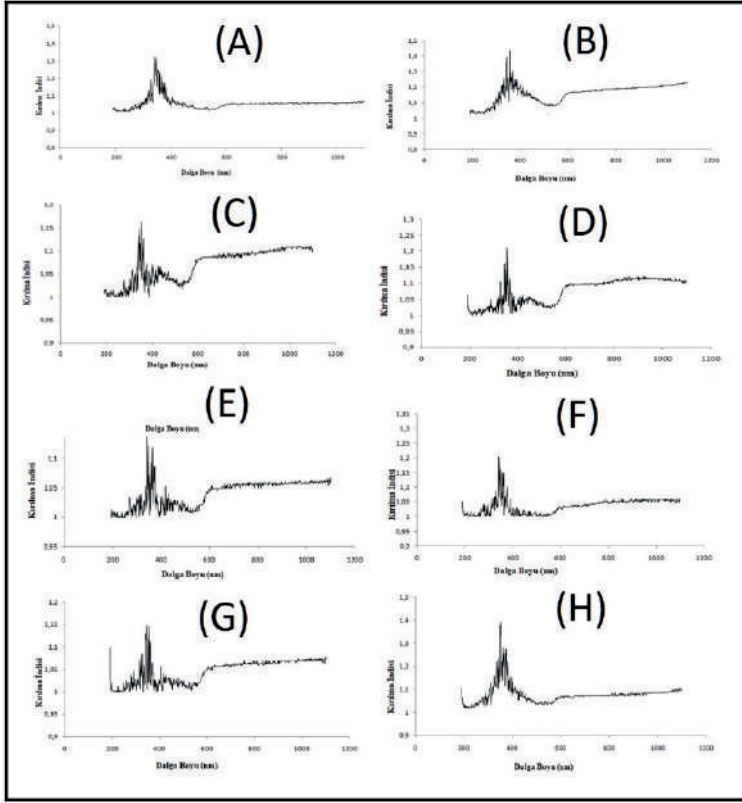
“D7.55” kodlu 650 °C’de 60 dakika süre boyunca sinterlenen 0,025 gr Bakır Oksit (CuO) ile doplanmış örneğin “yansımaya” grafiğinde (Şekil 56-A), değerlerin diğer doplanmış örneklerde olduğu gibi 340 nm dalga boyunda en yüksek olduğu görülmektedir. 340 nm dalga boyundaki yansımaya değeri 0,085’dir. 340 nm dalga boyundan itibaren 540 nm dalga boyuna kadar yansımaya değerinde azalma meydana gelmektedir. 540 nm dalga boyundan itibaren yansımaya miktarlarında artış meydana gelmiş olup, 590 ile 1090 nm dalga boylarında neredeyse eşit yansımaya değerine sahip olduğu söylenebilir. “D7.55” kodlu örneğin “geçirgenlik” grafiğinde (Şekil 56-B), değerlerin 350 nm dalga boyunda en yüksek olduğu görülmektedir. 350 nm dalga boyundaki geçirgenlik değeri 0,078’dir. 350 nm dalga boyundan itibaren 540 nm dalga boyuna kadar geçirgenlik değerinde azalma meydana gelmektedir. 540 nm dalga boyundan itibaren geçirgenlik miktarlarında artış meydana gelmiş olup, 590 ile 1090 nm dalga boylarında neredeyse eşit geçirgenlik değerine sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 56. 650 °C’de 60 dakika süre boyunca sinterlenen 0,025 gr Bakır Oksit (CuO) ile doplanmış “D7.55” kodlu örneğin “yansımaya” (A) ve “geçirgenlik” (B) grafikleri.

UV-VIS ölçümleri neticesinde malzemenin geçirgenlik, absorblama ve yansımaya özellikleri hakkında sonuçlar elde edilmektedir. Bir süstaşı malzemesi için en önemli parametre olan kırılma indisini tayin etmek için UV-VIS spektrometresi kullanılarak ölçüm yapılmıştır. Aslında hazırlanan bu malzemeler saydam (yarısaydam) yapıda olabilselerdi, doğrudan refraktometre cihazı ile çok sağlıklı bir şekilde değerleri ölçülebilecekti. Ancak malzemelerin opak olması nedeniyle bu çalışmada mecburen dolaylı yoldan kırılma indisi değerleri bulunmaya çalışılmıştır. Dolaylı yöntemle kırılma indislerini hesaplamak için önemli olan parametre, malzemenin yansımaya değerlerini bulabilmektedir. Yansımaya değerleri ile ölçüm yapılan dalga boyları ile arasındaki ilişkiyi irdelemek için yansımaya grafikleri çizilmiştir. Bu analiz neticesinde en yüksek yansımaya miktarının D7.15 kodlu örnekte olduğu görülmektedir. Daha sonra ise Bakır Oksit katkılı D7.55 kodlu örneğin yansımaya miktarının yüksek olduğu görülmektedir. Referans örneğimiz olan “D7” kodlu örneğin yansımaya değerinin de diğer doplanmış örneklerle göre

daha yüksek olduğu grafiklerde açıkça görülmektedir. UV-VIS spektrometre kullanılarak elde edilen malzemelerin kırılma indisi doplanmamış (katkısız) ve doplanmış (katkılı) örneklerin “dalga boyu kırılma indisi” grafikleri verilmiştir (Şekil 57).



Şekil 57. UV-VIS spektrometre kullanılarak elde edilen doplanmamış (katkısız) ve kromoforlarla doplanmış (katkılı) örneklerin “dalga boyu-kırılma indisi” grafikleri. Yansınma, soğurma ve geçirgenlik değerleri ölçüm cihazında 190-1100 nm aralığında alınmıştır: (A) Katkısız (doplanmamış) “D7” kodlu örneğin “dalga boyu-kırılma indisi” grafiği. Bu referans örneğinin 300 ile 400 nm dalga boyu arasındaki kırılma indisi değerinin $N=1,32$ olduğu, diğer dalga boylarında ise kırılma indisi değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. (B) 1gr Kobalt Oksit ile doplanmış D7.15 kodlu örneğin dalga boyu kırılma indisi grafiği. Bu örnek, 300 ile 400 nm dalga boyu arasındaki $N=1,45$ kırılma indisi değerine sahiptir. (C) 3 gr Kobalt Oksit ile doplanmış D7.19 kodlu örneğin “dalga boyu-kırılma indisi” grafiği. Bu örnek, 300 ile 400 nm dalga boyunda $N=1,18$ kırılma indisi değerine sahiptir. (D) 3 gr Nikel Oksit ile doplanmış D7.28 kodlu örneğin “dalga boyu-kırılma indisi” grafiği. Bu örnek, 300 ile 400 nm dalga boyu aralığında $N= 1.23$ kırılma indisi değerine sahiptir. (E) 0,025 gr Krom Oksit ile doplanmış D7.32 kodlu örneğin “dalga boyu kırılma indisi” grafiği. Bu örneğin 300 ile 400 nm dalga boyu aralığında kırılma indisi değeri $N=1,15$ olarak

hesaplanmıştır. (F) 1 gr Krom Oksit ile doplanmış D7.34 kodlu örneğin “dalga boyu-kırılma indisi” grafiği. Bu örneğin 300 ile 400 nm dalga boyu aralığında kırılma indisi değeri $N=1,21$ olarak hesaplanmıştır. (G) 1 gr Demir Oksit ile doplanmış D7.34 kodlu örneğin “dalga boyu-kırılma indisi” grafiği. Bu örneğin 300 ile 400 nm dalga boyu aralığında kırılma indisi değeri $N=1,15$ olarak hesaplanmıştır. (E) 1 gr Bakır Oksit ile doplanmış D7.55 kodlu örneğin “dalga boyu-kırılma indisi” grafiği. Bu örneğin 300 ile 400 nm dalga boyu aralığında kırılma indisi değeri $N=1,40$ olarak hesaplanmıştır.

Krom Oksit ile doplanmış örnekler kıyaslandığında Krom Oksit oranının artması yansıma miktarının artışına sebep olmaktadır. Ancak Kobalt Oksit ile doplanmış örnekler karşılaştırıldığında ise bu durum değişmekte ve yansıma değerinin azaldığı görülmektedir. Örneklerle ilave edilen kromofor oksitlerin yansıma derecesini azalttığını genel olarak söylemek mümkündür. Sadece iki örnekle bunun aksi durum görülmektedir. Bu da örneklerin materyalin yapısından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Genel olarak en yüksek yansıma derecelerinin 340 ile 360 nm dalga boyunda tespit edildiği 540- 560 nm dalga boyu aralığında bir absorblanma olayından kaynaklı bir çukur oluşumu görülmektedir. 590 nm dalga boyundan itibaren ise tüm örneklerde yansıma derecesinin bir miktar arttığı görülmektedir. Süs taşlarının önemli bir özelliğide ışığı geçirme özelliğidir. Işığı geçirme derecesine göre saydam, yarı saydam ya da opak özellikte olmaktadır. Bunun neticesinde UV-VIS analizi sonucunda elde edilen bu malzemelerin geçirgenlik grafikleri çizilmiştir. Örneklerin geçirgenlik miktarlarının çok düşük olduğu, ayrıca geçirgenlik ve yansıma grafiklerinin de birbirine benzer olduğu görülmektedir. Yansıma değerlerinde olduğu gibi geçirgenlik değerlerinin de en yüksek olduğu aralık 290 ile 390 nm arasında olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle UV dalga boyuna ait bölgede yansıma ve geçirgenlik değerleri yüksektir. Elde edilen yansıma değerleri kullanılarak örneklerin kırılma indisleri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$N = [(4R/(1-R)^2) - k^2]^{1/2} - (R + 1/R - 1)$$

Doplanmamış D7 kodlu örneğin kırılma indisi dalga boyu grafiğinde görüldüğü üzere 300 ile 400 nm dalga boyu arasındaki kırılma indisi değerinin 1,32 olduğu, diğer dalga boylarında ise kırılma indisi değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Hesaplanan kırılma indisi değerlerine bakıldığında renklendirici oksitler ile doplama sonucunda kırılma indisi değerlerinde azalma meydana geldiği görülmektedir. Fakat D7.15 ve D7.55 kodlu örneklerde doplama ile birlikte kırılma indisi değerinin arttığı görülmektedir. Bu kırılma indisi değerinin artışının nedeni yansıma ve geçirgenlik grafiklerinde görüldüğü üzere burada olan artıştan meydana

geldiği görülmektedir. Yasıma ve geçirgenlik miktarı arttıkça kırılma indisinin de arttığını söyleyebiliriz. Kırılma indislerinin dalga boyu ile değiştiği görülmektedir. Bu örneklerin kırılma indisleri ile doğal süstaşlarının kırılma indisleri karşılaştırıldığında taklit olarak elde edilenlerin kırılma indisinin düşük olduğu görülmektedir.

3.9. Ekonomik Analiz

Taklit süstaşı malzemesi olabilecek nitelikte üretilen katkısız (kromoforlarla doplanmamış) “D7” ile katkılı (çeşitli kromoforlarla doplanmış) D7.15, D7.19, D7.28, D7.32, D7.34, D7.43 ve D7.55 kodlu örneklerin 1 Kg. toz hammadde üzerinden ekonomik analizleri yapılmıştır. Genel olarak kullanılan hammaddeler $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Al_2O_3 ve renklendirmek amacı ile farklı miktarlarda Kobalt Oksit, Nikel Oksit, Krom Oksit, Demir Oksit ve Bakır Oksit kullanılmıştır. Çizelge 30’da, 1 kg üzerinden hammaddelerin ekonomik analizleri verilmiştir. En yüksek maliyetin Nikel Oksit içeren örnekte olduğu görülmektedir. 1 kg toz kullanılarak hazırlanan örneklerin hammadde maliyetleri D7.15 kodlu örneğin 33,87 TL/Kg., D7.19 kodlu örneğin 73,87 TL/Kg., D7.28 kodlu örneğin 179,77 TL/Kg., D7.32 kodlu örneğin 17,24 TL/Kg., D7.34 kodlu örneğin 27,37 TL/Kg., D7.43 kodlu örneğin 18,37 TL/Kg. ve D7.55 kodlu örneğin 15,57 TL/Kg. olduğu görülmektedir.

Çizelge 30. Taklit süstaşı malzemesi olabilecek nitelikte üretilen katkısız (kromoforlarla doplanmamış) “D7” ile katkılı (çeşitli kromoforlarla doplanmış) D7.15, D7.19, D7.28, D7.32, D7.34, D7.43 ve D7.55 kodlu örneklerin 1 Kg. toz hammadde üzerinden ekonomik analizleri reçete maliyetleri.

Hammaddeler	Reçete Oranı (%)	Birim Fiyatları (TL/Kg)	Reçete % Oranına Göre Maliyet (TL/Kg)
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	73,30	8	5,864
Al_2O_3	26,70	30	8,01
Kobalt Oksit	10	200	20
	30		60
Nikel Oksit	30	553	165,9
Krom Oksit	2,5	135	3,375
	10		13,5
Demir Oksit	10	45	4,5
Bakır Oksit	10	170	1,7

Toz hazırlama sürecinde 100 gr. olarak hazırlanan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Al_2O_3 tozunun üzerine %10 ile %30 arasında renklendirici oksit ilavesi yapılmıştır.

Bir adet taklit süs taşı elde etmek için 1.5-2 gr arasında toz hammadde kullanılmıştır. Daha sonra bu toz pres ile şekillendirilmiş, sinterlenmiş ve zımparalanmıştır. Bu giderler de düşünülerek elde edilen süstaşı takliti olabilecek malzemelerin maliyetleri Çizelge 31’de verilmektedir. Görüldüğü üzere bu örneklerin maliyetlerinin düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 31. Süstaşı takliti olabilecek malzemelerin hammadde maliyeti ve işçilik, enerji ve hammadde dahil toplam maliyetleri.

Örnek Kodu	1 Adet Süstaşı Takliti olabilecek Taşın Hammadde Maliyeti TL. (15 mm Boyutunda)	1 Adet Süstaşı Takliti olabilecek Taşın Toplam Maliyeti (İşçilik+Enerji+ Hammadde) TL. (15 mm boyutunda)
D7	0,027	0,330
D7.15	0,067	0,370
D7.19	0,15	0,45
D7.28	0,36	0,66
D7.32	0,04	0,34
D7.34	0,05	0,35
D7.43	0,04	0,34
D7.55	0,03	0,33

Doğal olan mücevher sektöründe ticareti yapılan süstaşlarının ortalama maliyetleri, ham halde veya işlenmiş olmalarına göre değişiklik göstermektedir. Ekonomik analiz sonucunda elde edilen taklit süstaşı olabilecek nitelikteki malzemelerin, söz konusu piyasada bulunan doğal eşleniklerine göre 25 kat ve sentetik eşleniklerine göre neredeyse 10 kat daha ekonomik olduğu görülmektedir. Bu ekonomik analiz elde edilen malzemelerin maliyetlerin hesaplanarak yapılmış olup, satış fiyatları şüphesiz değişken olacaktır. Bu ekonomik analiz laboratuvar ölçekli üretim baz alınarak hesaplanmıştır. Endüstriyel boyutlu üretimde elde ediliş maliyetin daha da düşeceği düşünülmektedir. Böylece malzeme seçiminde fiyat kriteri baz alınarak yapıldığındada taklit olarak elde edilen süstaşlarını rekabet edilebilir ve cazip olacağı söylenebilir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada süstaşı endüstrisinde kullanılmak üzere, alüminyumoksit ve cam yapıcı malzeme olan di-sodyum tetraborat kullanılarak, cam-seramik yapıda taklit malzemeler elde edebilmek için bir toz karışım hazırlanmıştır. Bu toz karışım (pelet), presleme yöntemi ile önce şekillendirilmiş, daha sonra 650°C’de 1 saat süre boyunca sinterlendirilmiş ve en nihayetinde kaboşon

şekilde bisküviler elde edilmiştir. Doğal süstaşlarının kimyasal bileşimleri incelendiğinde görülmüştür ki bunların doğal yollarla yer kabuğunda oluşan renk verici elementlerinin başlıcalarının kobalt, nikel, bakır, demir, mangan ve krom olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bu çalışmada da üretilen bu taklit örneklerinin süstaşı olarak kullanılabilmesi için, renklendirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden, kobaltoksit, Nikel Oksit, Krom Oksit, Demir Oksit, Bakır Oksit ve Mangan Oksit gibi bazı metal oksitler farklı oranlarda bu bisküvilere doplanmıştır. Daha sonra da bu örnekler, 600°C ve 650°C'de 30 dakika, 60 dakika ve 90 dakika sürelerde sinterleme işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen örneklerden en iyi görünüme sahip ve bu yüzden taklit süstaşı niteliğinde olabilecek sekiz örnek seçilerek, karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Bu amaçla; X-ışını saçınımı (XRD), sertlik testi, özgül ağırlık ölçümü, mikro yapı için FE-SEM analizi, renk analizi, parlaklık ölçümü ve malzemenin optik özelliklerini ve kırılma indisini tayin etmek amacı ile UV-VIS gibi birçok analizler yapılmıştır. Kobalt Oksit ile doplanan örneklerden 1gr. kobaltoksit ile doplanmış 600 °C'de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.15 kodlu örnek ile 3 gr. kobaltoksit ile doplanmış 600 °C'de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.19 kodlu örnek mavi-lacivert renkli süstaşlarının taklitleri olarak kullanılabilir görünümde oldukları tespit edilmiştir. Nikel Oksit ile yapılan denemelerde düşük miktarda Nikel Oksit ile (0,025 ve 1gr.) doplanan örneklerin renk ve parlaklık açısından yetersiz olduğu görülmüştür. Aynı zamanda bu örneklerin yüzeylerinin pürüzlü ve buğulu olduğu ortaya çıkmaktadır. Bunun üzerine Nikel Oksit miktarı artırılarak ilave denemeler yapılmıştır. Bu denemeler neticesinde 650 °C'de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.28 kodlu örnek uçuk yeşil renkli süstaşlarının taklitleri olarak kullanılabilir görünümde oldukları tespit edilmiştir. Krom Oksit ile yapılan çalışmalarda 0.025 gr. ve 1 gr. Krom Oksit katkısı ile denemeler yapılmıştır. 0,025 gr. Krom Oksit doplu 650 °C'de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.32 kodlu örnek ile 1 gr. Krom Oksit doplu 650°C'de 60 dakika süre ile sinterlenen D7.34 kodlu örneklerin uçuk yeşil renkli süstaşlarının taklitleri olarak kullanılabilir görünümde oldukları tespit edilmiştir. Demir Oksit ile yapılan çalışmada 0,025 gr. ve 1 gr. Demir Oksit katkısı yapılmış olup 650 °C'de 90 dakika sinterleme süresinin en uygun olduğu tespit edilmiştir. 650 °C'de 90'da sinterleme ile elde edilen D7.43 kodlu örneğin bu renklere uygun birçok süstaşının taklitleri olarak kullanılabilir görünümde oldukları tespit edilmiştir. 0,025 gr. ve 1gr. Bakır Oksit katkılı örnekler 600 °C'de 60 dakika, 650 °C'de 30, 60 ve 90 dakika boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır. D7.54 kodlu örnek 600 °C'de sinterlendiğinde grimsi mavi bir renk aldığı ancak üzerinde kahverengi lekelerin olduğu görülmüştür. Bu lekelerin yok

edilmesi için çalışma sıcaklığı 650 °C'ye çıkartılmıştır. 650°C'de 30 dakika sinterleme işlemi sonucunda grimsi mavi göreceli olarak parlak bir renk elde edilmiştir. Sinterleme süresinin artması bünye yüzeyinde kırmızı lekelerin oluşmasına sebep olmuştur. Bakır Oksit ile yapılan çalışmada süstaşı takliti olabilecek nitelikte sadece D7.55 kodlu örneğin olabileceği düşünülmektedir. Mangan oksit doplu örnekler 600 °C'de 60 dakika, 650 °C'de 30, 60 ve 90 dakika boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme işlemi sonrasında koyu gri yapı elde edilmiş olup, maalesef süstaşı olabilecek renk kalitesine ve parlaklık elde edilememiştir. Süstaşı taklitleri olarak kullanılabilecek örneklerin, bir takım mineralojik analizleri de yapılmıştır. Mineralojik analizler sonucunda, referans olarak elde edilen katkısız D7 kodlu örnekte Sodyumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$), Alüminyumoksit (Al_2O_3), Sodyumalüminyumoksit (Na_5AlO_4), Alüminyumborata ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) ve Sodyumoksit (Na_2O_2) fazları tespit edilmiştir. D7.15 kodlu örneğin XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucunda Sodyumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$), Sodyumalüminyumoksit (NaAlO_2), Alüminyumkobalt ($\text{Al}_{13}\text{Co}_4$) ve alüminyumoksit fazları tespit edilmiştir. D7.19 kodlu örneğin XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucunda Alüminyumborata ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$), Kobaltalüminat (CoAl_2O_4), Sodyumtetra ve hekzaborat ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ve $\text{Na}_5\text{B}_2\text{O}_6$) ve alüminyumoksit fazları tespit edilmiştir. Kobaltoksit ile doplanan iki örnek arasında farklı olarak kobaltalüminat ve alüminyumborata fazlarının oluştuğu görülmektedir. Bu faz farklılığının örneklerde, sertlik ve kırılma indisi özelliklerinde değişikliklere sebep olduğu söylenebilir. D7.28 kodlu örneğin XRD ile yapılan mineralojik analizlerinde, Sodyumhekzaborat ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$), Nikel Oksit (NiO) ve Alüminyumoksit (Al_2O_3) fazları tespit edilmiştir. D7.32 kodlu örneğin XRD ile yapılan mineralojik analiz sonucunda da AlüminyumKrom Oksit ve Alüminyumoksit fazları tespit edilmiştir. D7.34 kodlu örnekte ise Krom Oksit (Cr_2O_3), AlüminyumKrom Oksit, Sodyumalüminat, Alüminyumborata, Alüminyumoksit ve Boralüminyum fazları tespit edilmiştir. Krom Oksit miktarının değişmesi ile örneklerin birlikte faz yapılarında büyük bir değişiklikler meydana geldiği görülmektedir. D7.32 kodlu örnekte yapı içinde bulunması gereken bor elementinin amorf yapı içerisinde dağıldığı düşünülmektedir. D7.43 kodlu örnekte, Alüminyumoksit (Al_2O_3), Demir Oksit (Fe_2O_3), Sodyumborata ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve SodyumDemir Oksit ($\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$) fazları tespit edilmiştir. Diğer örneklerin aksine sinterleme süresinin artmasıyla oluşan sodyumborata fazında bir değişikliğe sebep olduğu düşünülmektedir. D7.55 kodlu örnekte Alüminyumborata ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$), Sodyumborata (NaB_3O_5 , Na_5AlO_4), Bakırborata ($\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$), Bakır Oksit (CuO) ve alüminyumoksit fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Bu örneklerde sinterleme süresinin az olması yüzünden,

oluşan sodyumborat fazlarında bir değişikliğe neden olduğu söylenebilir. Mineralojik analiz sonucu görülmüştür ki, oluşan sodyumborat fazlarının değişikliği, sertlik ve kırılma indislerinde de az da olsa bir değişikliğe sebep olmaktadır.

Süstaşlarının en önemli özelliklerinden biride sertliktir. Süstaşları Aslında makroskopik olarak gemolojik açıdan değerlendirildiklerinde, 1'den 10'a kadar Mohs sertlik sıralamasına göre sıralanmaktadırlar. Bu çalışmada ise Vickers mikro sertlik testi kullanılmıştır ve başlıca sekiz örneğe uygulanmıştır. Elde edilen Vickers mikro sertlik değerleri, bu çalışmada ilave bir denklem de kullanılarak Mohs sertlik değerlerinin de hesaplanması sağlanmıştır. Doplanmamış referans numunenin mikro sertlik değeri 125.6 H_v olarak ölçülmüştür. Kobaltoksit ile yapılan doplama neticesinde örneklerin sertliğinde bir düşüş meydana gelmiştir. Ancak bu düşüş D7.15 kodlu örnekte daha fazla olduğu görülmektedir. Sertlik değerinin bu örnekte azalması SEM mikro yapı görüntülerinde tespit edilen mikro çatlaklardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Özellikle Nikel Oksit ile doplanmış örneğin sertlik değerinin çok düşük çıktığı tespit edilmiştir. Bunun ana nedeninin, SEM görüntülerinde görüldüğü üzere büyük çatlak ve porozitelerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Diğer doplanmış örneklerde ise beklenildiği gibi metal oksit ilavesi ile sertliklerinde artış meydana gelmiştir. Sonuçta; bu çalışmada elde edilen D7.15 kodlu örneğin Mohs sertlik değerinin 3,2 olarak, D7.19 kodlu örneğin Mohs sertlik değerinin 3,4, D7.29 kodlu örneğin Mohs sertlik değerinin 2, D7.32 kodlu örneğin Mohs sertlik değerinin 5,20, D7.34 kodlu örneğin Mohs sertlik değerinin 5,27 ve de D7.43 kodlu örneğin Mohs sertlik değerinin 4,90 oldukları yapılan çevirme formülleriyle hesaplanmıştır. Dolayısıyla, denilebilirki bu çalışma kapsamında elde edilen süstaşı takliti örneklerin sertlik değerlerinin, doğal süstaşlarından oldukça düşük oldukları ortaya çıkmıştır. Bu yüzden ilerki çalışmalarda, bu taklit malzemelerin sertlik değerlerini arttırabilecek ilave malzemelerin içlerine doplanması gerektiği önerilmektedir. Bununla beraber, Kobalt Oksit ile yapılan doplama neticesinde örneklerin sertliğinde bir düşüş meydana gelmiştir. D7.15 örneği 1gr Kobalt Oksit doplu iken D7.19 kodlu örnek 3 gr Kobalt Oksit ile doplanmıştır. Bu iki örnek arasında bir değerlendirme yapıldığında Kobalt Oksit miktarının artması, sıcaklığın yükselmesi ve tepe noktasında bekleme süresinin artması sertlik için olumlu bir sonuç verdiği gözlemlenmiştir. D7.15 kodlu örneğin SEM görüntüsünde mikro yapısında çatlakların bulunması sertlik değerine etki ettiği düşünülmektedir. Yapılan bu sertlik testi sonucunda sertliği en düşük olan örneğin Nikel Oksit ile doplanan örnek olduğu açıkça görülmektedir ve sertliği diğer örneklerle göre çok düşük miktarda hesaplanmıştır. Bu

da yapıda oluşan ve SEM görüntüsünde belirginleşen porozite ve çatlak boyutunun fazla olmasından ve XRD mineralojik analizi sonucu oluşan faz yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Krom Oksit ile doplama, Bakır Oksit ile doplama ve Demir Oksit ile yapılan doplama çalışmaları elde edilen örneklerin sertlik derecelerinde çok büyük bir artışa neden olmuştur. Krom Oksit ile doplanan örneklerin sertlikleri birbirine yakın bir değer olarak hesaplanmıştır. Ancak Krom Oksit miktarı yüksek olan D7.34 kodlu örneğin sertliği, daha düşük miktarda Krom Oksit içeren D7.32 kodlu örneğe daha yüksektir. Burada hem Krom Oksit miktarından hem de yoğunluk farkından dolayı sertliğinin yüksek olduğu söylenebilir. Ayrıca Krom Oksit ile doplanmış iki örneğin oluşan faz yapılarındaki ki farklılık ve SEM görüntüsünde D7.32 kodlu örneğin yapısındaki porlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Demir Oksit ile doplanmış örnek diğer doplama oksitleri kullanılarak doplanmış örnekler göre sertliği en yüksek olan örnektir. Burada oluşan faz yapısından ve örnek yoğunluğunun yüksek olması sertliğini olumlu bir şekilde etkilemiştir. Bakır Oksit ile yapılan doplama işleminde doplanmamış örneğe göre sertliğinin yüksek bir şekilde arttırdığı görülmektedir. Özellikle Nikel Oksit ilavesinin sertliği çok fazla bir şekilde düşürdüğü görülmektedir. Aslında bu durumun Nikel Oksitten kaynaklandığını söylemek yanlış olur. Yapıda oluşan amorf fazın etkisiyle sertliğin azaldığı ve FE-SEM görüntülerinde görülen poroziteden ve çatlaklardan kaynaklandığı söylenebilir. Oluşan kristal yapı nedeniyle bu şekilde sonuçlandığı düşünülmektedir. Bu örneklerin sertliklerin diğer cam seramik uygulamalarında yapılan sertlik ölçüm çalışmalarına göre yüksek çıkmasının ana nedeni alkali $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ katkı oranının yüksek olmasıdır. Burada dört koordineli bora dönüşme nedeni ile bağlanabilirliği dolayısıyla sertliklerinin yüksek olmasına neden olmaktadır (Varshneya ve Mauro, 2019).

Elde edilen örneklerin her birinin özgül ağırlıkları hesaplanmıştır. Buna göre; doplanmış olan örneklerin, doplanmamış örnekler göre özgül ağırlıklarının arttığı görülmektedir. Örneğin, kobalt doplu örnekler incelendiğinde kobalt miktarı 0.025 gr, 2 gr ve 3 gr olan örneklerin özgül ağırlığının 1 gr kobaltoksit doplu olanlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca Nikel Oksit miktarının, sinterleme sıcaklığının ve sinterleme süresinin artması ile birlikte örneklerin özgül ağırlıklarındada bir artış meydana geldiği görülmüştür. Krom Oksit içeren örnekler bakıldığında da aynı yükleyiş gözlenmiştir. Krom Oksit miktarının artması örneklerde, özgül ağırlıklarının artmasına neden olmuştur. Diğer oksitler ile doplanan örneklerin aksine Fe_2O_3 katkılı örneklerde doplanma oranı arttıkça, özgül ağırlıklarında bir azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni, yapı içerisindeki

gözeneklerin oluşması şeklinde açıklanabilir. Fe_2O_3 oranının artması ile yapıdaki gözenek oranı doğal olarak artmıştır, bu da malzemenin özgül ağırlığını arttırma yönünde etkilemiştir. Bakır Oksit miktarının artması da örneklerde, özgül ağırlığın artışına neden olmuştur. Kısacası renklendirici oksitler ile doplanmış örneklerin özgül ağırlıkları, doplanmamış örnekler göre çok dah yüksek değerlerdedir. Örneklerin renk ölçümleri L^*a^*b cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Renklendirici oksit miktarlarının artması örnek renginin değişmesine sebep olmaktadır. Örneklerin parlaklık ölçümleri glossmetre kullanılarak ölçülmüştür. Örnek parlaklıklarının çok yüksek olmadığı görülmektedir. Ancak renklendirici oksit ile doplama yapılan örneklerin, doplanmamış örneğe göre parlaklıklarının çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı şekilde aynı renklendirici oksit ile doplanan örnekler incelendiğinde, renklendirici oksit miktarının artmasının örneklerin parlaklık derecelerini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Özellikle D7.19, D7.34 ve D7.43 kodlu örneklerin parlaklıkları en yüksek değerde ölçülmüştür. Biri referans olan toplam 8 taklit malzeme örneğinin, mikro yapılarını incelemek amacıyla SEM görüntüleri çekilmiş olup bölgesel EDX analizleri yapılmıştır. Tüm örneklerin kristallerinin köşeli ve oval yapıda olduğu görülmektedir. Atom numarası küçük olması EDX analizinde bor elementinin tespit edilmesinde maalesef sıkıntı oluşturmıştır. Ancak bölgesel olarak yapılan EDX analizinde bazı bölgelerde bor elementi belirgince tespit edilebilmiştir. Bu da şüphesiz o bölgelerde bor miktarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Kobalt doplu D7.15 kodlu örnekte birtakım çatlakların olduğu görülmektedir. Bu durum da örnek homojenliğini etkilemektedir. Nikel Oksit ile doplanmış örnekte ise çok büyük çatlak ve oyuklar görülmektedir. Bundan dolayı sertlik değerleri en düşük hesaplanan örnekler bunlardır. D7, D7.28, D7.32, D7.34 ve D7.55 kodlu örneklerde ise iç yapılarında porozitelerin olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, EDX analizinden alınan sonuçlar ile XRD verilerinin örtüştüğü görülmektedir.

Bilindiği üzere bir süstaşının en önemli ve en belirleyici özelliklerinden birisi de optik karakteri oluşturan, kırılma indisi değeridir. Örneklerin optik özelliklerinin incelenmesi ve kırılma indislerinin hesaplanması amacı ile UV-VIS ölçümleri yapılmıştır. Kırılma indisi hesaplamaları yansıma değerleri ve absorblanma katsayısı kullanılarak kırılma indisi değerleri;

$$N = [(4R/(1-R)^2) - k^2]^{1/2} - (R + 1/R - 1) \text{ formülüyle hesaplanmıştır.}$$

Örnekler parlaklık oranlarıyla ilişkili yansıma analizleri de yapılmıştır. Bu analizler neticesinde en yüksek yansıma miktarının D7.15 kodlu örnekte olduğu görülmektedir. Daha sonra ise Bakır Oksit katkılı D7.55 kodlu örneğin yansıma miktarının yüksek olduğu görülmektedir. Referans örneğimiz olan

D7 kodlu örneğin yansıma değerinin de diğer doplanmış örneklerle (D7.19, D7.28, D7.32, D7.34, D7.43) göre daha yüksek olduğu grafiklerde açıkça görülmektedir. Krom Oksit ile doplanmış örnekler kıyaslandığında Krom Oksit oranının artması yansıma miktarının artışına sebep olmaktadır. Ancak kobaltoksit ile doplanmış örnekler karşılaştırıldığında ise bu durum değişmekte ve yansıma değerinin azaldığı görülmektedir. Örneklerle ilave edilen metal oksitlerin yansıma derecesini azalttığını söylemek genel olarak mümkündür. Sadece iki örnekle bunun aksi durum görülmektedir. Bu da örneklerin kristal yapısından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Genel olarak en yüksek yansıma derecelerinin 340 ile 360 nm dalga boyunda tespit edildiği 540- 560 nm dalga boyu aralığında bir absorblanma olayından kaynaklı bir çukur oluşumu görülmektedir. 590 nm dalga boyundan itibaren ise tüm örneklerde yansıma derecesinin bir miktar arttığı görülmektedir. Süstaşlarının diğer bir önemli bir özelliği de ışığı geçirme yani saydamlık dereceleridir. Işığı geçirme derecesine göre saydam, yarı saydam ya da opak özellikte olmaktadır. Bunun neticesinde UV-VIS analizi sonucunda elde edilen taklit örneklerin geçirgenlik grafikleri çizilmiştir. Geçirgenlik miktarlarının çok düşük olduğu görülmektedir. Geçirgenlik ve yansıma grafiklerinin birbirine benzer olduğu görülmektedir. Yansıma değerlerinde olduğu gibi geçirgenlik değerlerinin de en yüksek olduğu aralık 290 ile 390 nm arasında olduğu görülmektedir. Yani UV dalga boyuna ait bölgede yansıma ve geçirgenlik değerleri yüksektir. Hesaplanan kırılma indisi değerlerine bakıldığında renklendirici oksitler ile doplama sonucunda kırılma indisi değerlerinde azalma meydana geldiği görülmektedir. Fakat D7.15 ve D7.55 kodlu örneklerde doplama ile birlikte kırılma indisi değerinin arttığı görülmektedir. Bu kırılma indisi değerinin artışının nedeni yansıma ve geçirgenlik grafiklerinde görüldüğü üzere burada olan artıştan meydana geldiği görülmektedir. Yansıma ve geçirgenlik miktarı arttıkça kırılma indisinin de arttığını söyleyebiliriz. Kırılma indislerinin dalga boyu ile değiştiği görülmektedir.

Nihayi sonuç olarak bu çalışma belkide bu kapsamda Türkiye’de bir ilk olması ile cam-seramik yapıda ve tümüyle opak yapıdaki, mavilacivert, yeşil ve tonları, siyah, gri ve kahvemsı kırmızı renkli malzemeler elde edilmiştir. Bunların çok ideal olmasalarda, süstaşı endüstrisinde kullanılabilecekleri düşünülmektedir. Laboratuvar şartlarından elde edilen bu süstaşı takliti malzemeler, fizioko-kimyasal özellikleri bakımından çok benzeyişler göstermeseler bile, bu halleriyle bile maliyetlerinin çok ucuz olması nedeniyle özellikle bujiterik malzemeler olarak kullanılmaları mümkündür. Şu da unutulmamalıdır ki, taklit süstaşı kavramının, sentetik süstaşı kavramından farklı olarak, sadece görsel olarak doğasına benzemesi

gerektiği kuralı gereğince ve de diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerinin aynı olması gerekmediğinden dolayı, bu düşük ve benzemeyen verilerin tolere edilebilir bir durum olduğu yorumlanabilir. Taklit (taklit, artifişıl, simulant) süstaşı yapımının en önemli kuralı, üretim maliyetlerinin çok ucuz olmasıdır. Bu kural gereği, yapılan ekonomik analiz hesaplarına göre elde edilen bu taklit süstaşı örneklerinin, doğal eşleniklerine göre tahminen 25 kat, sentetik eşleniklerine göre tahminen 10 kat daha ucuz olacağı saptanmıştır. Hatta bunların endüstriyel boyutta üretimde (seri üretimlerinde) daha da ekonomik bir fiyat maliyetinin söz konusu olacağı bir gerçektir.

Bu çalışmanın devamında; 1) Mikro yapıda oluşan çatlakların ve porozitelerin giderilmesi için ilave çalışmalar yapılabilir. 2) Örneklerin farklı renklerde oluşmasını sağlamak için kullanılan metal oksitlerin literatürde görüldüğü gibi farklı oranlarda karıştırılarak ya da farklı miktarlarda doplama yapılarak ilave renk gelişmesi sağlanabilir. 3) Temel hammadde olan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve Al_2O_3 'ün bileşen miktarları değiştirilerek yeni sıcaklık ve sürelerde sinterleme çalışmaları yapılabilir. 4) Örneklerin opak görüntüsünü saydam ya da yarı saydam hale getirebilmek için SPS (Spark Plasma Sinterleme) ya da sıcak sinterleme işlemi yapılabilir. 5) Özellikle düşük parlaklık değerine sahip örneklerin parlaklıklarının iyileştirilmesi için çalışmalar yapılabilir. 6) Süstaşlarının iyileştirilmesinde kullanılan cam dolgu malzemesi olarak denemeler yapılabilir.

KATKI BELİRTME: Bu çalışma birinci yazarın doktora tezinden türetilmiştir. İkinci ve üçüncü yazarlar tez danışmanlarıdır. Bu çalışmadaki analizlerin yapılmasında Dumlupınar Üniversitesi'nden sayın Prof. Dr. Gürsel YANIK'a ve sayın Prof.Dr. Veli UZ'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Angeli, F., Jollivet, P., Charpentier, T., Fournier, M. & Gin, S. (2016). Structure and chemical durability of lead crystal glass, *Environmental Science & Technology*, 50(21), 11549–11558.
- Barlet, M., Delaye, J.-M., Charpentier, T., Gennisson, M., Bonamy, D., Rouxel, T. & Rountree, C.L. (2015). Hardness and toughness of sodium borosilicate glasses via Vickers's indentations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 417-418, 66–79.
- Binev, D., Nikolav, V. & Peshev, P. (2005). Regions of phase crystallization in the ternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. *Journal of Alloy Compounds*, 391 256–261.
- Bootkul, D., Kulrat, N., Dangtip, S. & Intarasiri, S. (2017). Development of class-ceramic from soda-lime-silica glass waste by sintering method for opal imitation. *Materials Today: Proceedings*, 4, 6043–6050.
- Bosshart, G. (1983). Cobalt glass as a Lapis Lazuli imitation. *Gems & Gemology*, 19(4), 228-231.
- Dubin, L.S. (1995). *The History of Beads*. Tamesand Hudson-London (UK), Japan. 176s.
- Ercenk, E. (2017). MgF_2 katkısının vermikülit esaslı cam-seramiklerin işlenebilirlik özellikleri üzerine etkisi. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(2), 203-209.
- Gruber, D.P., Buder-Stroisnigg, M., Wallner, G., Straub, B., Jandel, L. & Lang, R.W. (2012). Characterization of gloss properties of differently treated polymer coating surfaces by surface clarity measurement methodology. *Applied Optics*. 51(20), 4833.
- Hatipoğlu, M., Kılıç, S., Babalık, H., Güner, E. & Güney, H. (2018). Süstaşlarının (yumrusal ve kristalin görünümlü) insan hayatı üzerine şifasal-terapi (korunma ve tedavi) etkileri; Antik ve Orta Çağlarda kullanılmış bazı örnekleri [Healing-therapy (protective and treatment) effects on the human life of the gemstones (having nodular and crystalline appearances); Some samples used in the Ancient and Medieval Times]. *International Journal of Scientific and Technological Research*, 4(7), 11-37. ISSN: 2422-8702
- Holland W. & Beal, G. (2002). *Glass-ceramic technology*. The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, 372s.
- Huang, Y. (2019). Modeling and analysis of SiO_2 deposition during high-purity fused silica glass synthesis by SiCl_4 chemical vapor deposition. *Ceramics International*, 45, 10740–10745.
- Intarasiri, S., Bootkul, D., Yu, L.D., Kamwanna, T., Singkarat, S. & Vilaithong T. (2009). Gemological modification of local natural gemstones by ion beams, *Surface & Coatings Technology*, 203, 2788–2792.

- Limbach, R., Winterstein-Beckmann, A., Dellith, J., Moncke, D. & Wondraczek, L. (2015). Plasticity, crack initiation and defect resistance in alkali-borosilicate glasses: From normal to anomalous behavior. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 417-418, 15-27.
- Kane, R. E., Kammerling, R. C., Koivula, J. I., Shigley, J. E. & Fritch, E. (1990). The identification of blue diffusion-treated sapphire. *Gems & Gemology*, 26 (2), 115-133.
- Kane, R. (2009). Seeking Low-Cost Perfection: Synthetic Gems, *Elements*, (5), 169-174.
- Karasu, B. & Akkaşoğlu, E. (2018). Organik Camlar. *El-Ceziri Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(2), 512-536.
- Karmakar, B. (2016). *Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications*. E-Book. 903s. ISBN: 9780323393126
- Neuhauser, S. & Handler, J. (2013). Colouranalysis of theequineendometrium: Comparison of spectrophotometry and computer-assisted analysis of photographs within the Lab colour space system. *The Veterinary Journal*, 197, 753-760.
- Öztürk, O., Asikuzun, E., Tascı, A.T., Gökçen, T., Ada, H., Koralay, H. & Cavdar, S. (2018). Comprasion of Vickers microhardness of undoped and Ru doped BSSCO glass-ceramic materials. *Journal of Material Science: Materials in Electronic*, 29(5), 3957-3966. (Bkz. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-017-8336-x>)
- Rao, S.K., Sahoo, R.K., Dash, T., Magudapathy, P., Panigrahi, P.K., Nayak, B.B. & Mishra, B.K. (2016). N and Cr ion Implantation of Natural Ruby Surfaces and Their Characterization, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 373, 70-75.
- Rapp, G. (2009). *Archaeomineralogy*. 2nd Ed., (Editors; Herrmann, B., Wagner, G. A.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 256s.
- Sodo, A., Nardone, M., Ajo, D., Pozza, G. & Bicchieri, M. (2003). Optical and structural properties of gemmological materials used in works of art and handicraft. *Journal of Cultural Heritage*, 4, 317-320.
- Wakasugi, T., Ota, R. & Fukunaga, J. (1992). Glass-forming ability and crystallization tendency evaluated by the DTA method in the Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃ system, *Journal of American Ceramic Society*, 75, 3129-3132.
- Wakasugi, T., Ota, R., Nozawa, Y. & Fukunaga, J. (1995). Amorphous regions and crystallization behavior of RF sputtered films in the B₂O₃-Na₂O-Al₂O₃ system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191, 238-247.
- Vodyanitskii, N. & Savichev, A.T. (2017). The influence of organic matter on soil color using the Regression Equations of optical parameters in the System CIE-L*a*b*. *Annals of Agrarian Science*, 15(3), 380-385.

Böcek Peptitleri ve Kanser

Derya Okuyan¹

Özet

Böcekler, doğuştan gelen bağışıklık sistemlerinin etkinliği sayesinde bakteri ve virüslere karşı yüksek direnç gösteren canlılardır. Bu bağışıklık savunmasının temel bileşenlerinden biri olan antimikrobiyal peptitler (AMP'ler), yalnızca enfeksiyonlara karşı değil, aynı zamanda kanser hücrelerine karşı da etkili sitotoksik özellikler göstermektedir. Böceklerden izole edilen AMP'ler, sitotoksik etkilerini kanser hücre membranıyla etkileşerek veya tümör büyümesini destekleyen moleküler yolları baskılayarak göstermektedir. Bu peptitler aynı zamanda sağlıklı hücrelere karşı seçici olmayan toksisiteden kaçınmaları nedeniyle terapötik potansiyele sahiptir.

Çeşitli böcek türlerinden izole edilen anti-kanser peptitler (ACP'ler) arasında Pierisin-1, DNA'yı ADP-ribozilasyon yoluyla hedefleyerek apoptozu indüklerken, lektinler bağışıklık hücreleriyle etkileşerek tümör hücrelerini yok etmektedir. 5-S-GAD molekülü oksidatif stres aracılığıyla tümör hücrelerini hedef alırken, alloferon doğal öldürücü hücreleri uyarak immünomodülatör bir etki göstermektedir. Sekropin ve harmoniasin gibi peptitler mitokondriyal yapı bozulması ve kaspaz aktivasyonu yoluyla apoptozu tetikler. CopA3 ve pirokorisin ise seçici membran hedefleme özellikleriyle dikkat çekerken, lasioglossin ve mastoparan güçlü antimikrobiyal ve membran bozan yapılarıyla öne çıkmaktadır. Pederin ise DNA sentezini inhibe eden güçlü bir toksin olup antimitotik etkileri nedeniyle antikanser potansiyel taşımaktadır.

Bu bölüm, böceklerden elde edilen doğal peptitlerin kanser tedavisinde alternatif veya destekleyici ajanlar olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymakta; özellikle bu moleküllerin seçici toksisiteleri, moleküler hedefleri ve çok yönlü biyolojik aktiviteleri, gelecekteki farmakolojik araştırmalar için umut verici bir temel oluşturmaktadır.

1 Dr. Öğr. Üyesi, Bandırma Onyedli Eylül Üniversitesi, Susurluk Tarım ve Orman MYO, dokuyan@bandirma.edu.tr , 0000-0001-6758-8556

1. Giriş

Böcekler, bu gezegeni işgal eden bakteriyel ve viral enfeksiyonlara karşı inanılmaz dirençli en eski ve en başarılı hayvan grupları arasındadır. Memeli bağışıklık sisteminin doğuştan gelen dalına eşdeğer olan etkili bir kendini savunma sistemine sahiptirler (Ip, 2005). Böceklerin savunma sistemi doğuştan gelen bağışıklıkla oluşurken, omurgalılarda doğuştan gelen bağışıklık, adaptif bağışıklık ile birlikte bulunur (Hoffmann vd., 1999). Böceğin doğuştan gelen bağışıklık sistemi, antimikrobiyal peptitler, makrofaj benzeri hemositler, melanizasyon ve yara iyileşmesi ve hemolenfte kompleman benzeri tiyoester proteinlerden kaynaklanmaktadır. Ancak böceklerin hızla patojeni yok etmek için geliştirdiği evrensel özelliğe sahip son derece etkili savunma silahı, güçlü antimikrobiyal peptitlerdir (AMP) (Bulet vd., 1999; Ortvo, 2000). AMP'ler, sadece böceklerle sınırlı olmayan, mikroorganizmalarda, bitkilerde ve memelilerde dahil olmak üzere çok çeşitli organizmalarda bulunan gelen bağışıklık sisteminin bir parçasıdır (Pag ve Sahl, 2002; Garcia-Olmedo vd., 1998; Zasloff, 2002). Böcekler yaklaşık olarak 10-15 farklı antibiyotik üreterek mikroorganizmaların çoğunu öldürürler. Üstelik salgıladıkları antibiyotik konsantrasyonları in vitro şartlarda uygulanan dozların çok daha üstündedir (Hoffmann vd., 1993; Bulet ve Stocklin, 2005).

AMP'lerin ekspresyonu, sitokinler, bakteriyel moleküller, enfeksiyonlar veya inflamatuvar uyaranlar tarafından indüklenmektedir (Hancock, 2001). Patojen kontaminasyonundan sonra antimikrobiyal peptid sentezi uyarılır ve AMP'lerin gen ifadesi aktive edilir (Bulet, 2003). Sentezlenen AMP'ler böceğin hemolenfi içine salgılanır (Lamberty vd., 2001). Bazı AMP'lerin böcek gelişiminde rol oynadığı gösterilmiştir. Larval-pupa ve pupa-yetişkin transformasyonu sırasında eski doku eliminasyonu meydana gelir ve ardından bu peptitler zararlı veya gereksiz hücreleri uzaklaştırırlar (Watanabe vd., 2004). Yapılan çalışmalarla bazı peptitlerin, gen ekspresyonunu baskıladığını ya da ifadesini arttırdığını, apoptozu indüklediğini veya hücre döngüsünü regüle ettiğini gösterilmiştir. (Wachinger vd., 1998; Takamura-Enya vd., 2001; Takamura-Enya vd., 2004; Esser vd., 1979; Watanabe vd., 1998; Yang vd., 2004).

Böceklerden izole edilen bazı AMP'lerin, melanom, lösemi, meme ve akciğer kanseri gibi kanser hücre hatlarına karşı sitotoksik etkiler gösterdiği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Iwasaki vd., 2009; Kim vd., 2013; Xiao vd., 2006). Ancak bu peptitlerin kanser hücresi etki mekanizması hala tam olarak aydınlatılamamış ve dikkat çekici özellik kazanmıştır. Kanser hücresi aktivitesini sınırlayabilen AMP'lere antikanser peptitleri (ACP'ler)

denir. Aynı zamanda, kanser hücre hatları için toksik olan peptitler, insan eritrositleri, makrofajlar ve fibroblastlara karşı sınırlı veya non-toksisiteye sahiptir (Yamada vd., 2005; Barbault vd., 2003; Saido-Sakanaka vd., 2004). Böcek ACP'ler amfipatik bir yapıya sahiptir. Bu biyokimyasal yapıları ACP'lerin hücre membranı ile etkileşime girmesini ayrıca membranın bozulmasına neden olmaktadır (Tonk vd., 2016; Hoskin vd., 2008). ACP'lerin kanser hücrelerine karşı olası etkisi yalnızca peptidin doğrudan bir etkisini şeklinde olmayıp, aynı zamanda anjiyogenezi inhibe ederek tümör dokusunun damarlaşmasını da baskılamaktadır (Lee vd., 2011; Arap vd., 1998; Mader ve Hoskin, 2006; Rosca vd., 2011; Schweizer, 2009). Farklı birçok yoluyla etkileyerek hedef tümör hücrelerine de doğrudan etkiye sahip olabilirler (Itoh vd., 1984; Chernysh vd., 2002).

ACP peptitleri, hedef hücre zarlarına karşı reseptör aracılı olmayan bir yol üzerinden hareket eder. Sağlıklı insan hücresinin ve kanser hücrelerinin plazma zarlarındaki farklılıklar, seçicilikleri ve toksisiteleri ACP'leri hedeflerine yönlendirir. Sıyalik asitce zengin glikoproteinler, heparan sülfat veya fosfatidilserin (PS) moleküllerinin kanser hücrelerinin membran yüzeyindeki varlığı ACP'leri çeker. Böylece ACP'ler hücre membranına bağlanır (Shen vd., 2018; Hollmann vd., 2018; Jozefiak ve Engberg, 2017). ACP'lerin hücre zarlarına bağlanması ile birçok büyüme faktörünün etkisini engellenir, kanserin ilerlemesinde rol oynayan proteinlerin (tümör büyümesi, invazyon ve metastazında rol oynayan kinaz/proteaz gibi) ve anjiyogenezi inhibe olmasına neden olur (Ongey vd., 2008; Bechinger ve Gorr, 2017; Oñate-Garzón vd., 2017; Silvestro ve Axelsen, 2000). Ayrıca, ACP'ler bazı durumlarda bağışıklık tepkisini regüle ederek, doğal öldürücü lenfositleri uyarır ve interferon üretimini indükleyerek hareket edebilir (Bechinger ve Gorr, 2017).

1.1. Anti-Kanser Peptitler

Böceklerin ürettiği toksinler ve zehirli bileşikler, ilaç geliştirme sürecinde önemli doğal kaynaklar arasında yer almaktadır. Bu organizmalar, söz konusu maddeleri genellikle kendilerini savunmak veya avlarını etkisiz hale getirmek amacıyla sentezlemektedir. Bununla birlikte, bu bileşiklerin insanlar üzerinde çeşitli biyolojik etkiler gösterdiği de belirlenmiştir. Özellikle bazı böcek türlerinin larvalarından elde edilen yağ asitlerinin, antikanser potansiyele sahip olduğu saptanmıştır. *Scarabaeid* larvalarından izole edilen palmitik ve oleik asit gibi yağ asitlerinin, kanser hücrelerini öldürücü etkiler oluşturduğu deneysel çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu özellikleri sayesinde, söz konusu bileşikler hem kanser tedavilerinde hem de ciltteki siğil gibi bazı deri hastalıklarının giderilmesinde alternatif bir tedavi seçeneği olarak

değerlendirilmektedir. Ayrıca, *Catopsilia crocale* (Lepidoptera: Pieridae) türünün kanatlarından ve *Allomyrina dichotomus* (Coleoptera: Scarabaeidae) türünün bacaklarından izole edilen isoxanthopterin ve dichostatin gibi bazı moleküller, gelecek vadeden antikanser ajanlar arasında gösterilmektedir. (Costa-Neto, 2005; Dossey, 2010; Moed vd., 2001).

1.1.1.1. Pierisinler

98 kDa ağırlığında bir peptid olan Piersinlerin önemi *Pieris Tapae*, *Pieris napi* ve *Pieris brassicae*'nin larva, pupa ve erişkin ekstraktlarının insan mide karsinomu karşı sitotoksiste gösterdiğinin bulunmasıyla 1996 yılında başlamıştır (Koyama vd., 1996; Watanabe vd., 1998). Pupa evresinin diğer evrelerden farklı olarak gösterdiği yüksek sitotoksiste pierisinin daha da dikkat çekici olmasına neden olmuştur. İlerleyen çalışmalarla, bu molekülün DNA fragmantasyonunu değiştirerek ve insan karsinom hücrelerini apoptoza indüklediği göstermiştir (Kono vd., 1999).

Yapılan çalışmalarla, Pierisin-1 geninin klonlanması ve dizilenmesi sağlanmış ve bu genin ADP-ribosilatör toksini olan Mtx genine (*Bacillus sphaericus*'ta üretilen toksin) benzer, 850 amino asitli bir protein olduğunu belirlenmiştir (Watanabe vd., 1999). Proteinin N-terminal domaini sitotoksik aktiviteden sorumludur. C-terminal domaini ise hücre zarındaki reseptöre bağlanarak proteinin hücreye girişi sağlar. Hücre içine giren proteinin hücre içi proteazlar tarafından parçalanarak N ve C-terminal fragmentlerinin oluşması sağlanır (Kanazawa vd., 2001). N-terminal fragment, NAD molekülünün ADP-riboz kısmına bağlanarak hücredeki spesifik hedefe transferini katalize eder (Takamura-Enya vd., 2001). Pierisin N-Terminal fragmentinin bu özelliği hücrenin mutasyonlara, özellikle de HPRT ve supF gen mutasyonları açık hale gelmesine neden olur. DNA'nın ADP-ribosilasyonu apoptozu tetikleyen önemli bir reaksiyondur (Totsuka vd., 2003).

Nükleotid eksizyon tamiri (NER) sistemi DNA'nın sarmal yapısında geniş bozulmalara neden olan DNA lezyonlarını onarır. UV kaynaklı pirimidin dimerleri, sigara nedenli benzopiren-guanin gibi baz değişimleri, kemoterapötik ilaçlarla oluşan baz değişimleri Baz eksizyon tamiri (BER) ile bazlar tek olarak kesip çıkarılırken, NER'de hasarlı bazlar oligonükleotid parçaları olarak kesip çıkarılır. Prokaryotlarda anahtar enzimatik kompleks ABC ekzinükleazdır. Yapılan çalışmalarla, nükleotid eksizyon onarım (NER) sisteminin, pierisin-1 inaktivasyonu tarafından regüle olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra hücreler aktif Pierisin-1 etkisiyle NER sisteminden bağımsız olarak apoptoza uğrayabilirler (Shiotani vd.,

2005; Kawanishi vd., 2007). Pierisin 1 uygulanmış HeLa hücrelerinde mitokondriden sitozole doğru sitokrom c salınımı ve buna bağlı kaspaz aktivasyonu gözlemlenmiştir (Kanazawa vd., 2002). Bunlar ek olarak, gen mutasyonları ve apoptoz regülasyonu, Pierisin-1 tarafından indüklenir (Kono vd., 1999; Totsuka vd., 2003). Pierisin 1, ATR-Rad17-Chk1 kinazları içeren yollarıda aynı mekanizma ile regüle ederek hücre döngüsünde inhibe edici etki göstermektedir (Shiotani vd., 2006).

1.1.2. Lektinler

Böceklerde tespit edilen ve sitotoksik/antitümör ve ayrıca aglütinasyon aktivitesi sergileyen bir diğer önemli ajan lektindir. *Sarcophaga peregrina*'nın yaralı larvalarında bulunmuştur (Komano vd., 1980). Lektin proteini yaralanma ve böceğin pupa dönemlerinde aktif olarak üretilmektedir. Protein 4 alt birimden oluşur ve moleküler ağırlığı 190 kDa'dur. İlginç bir şekilde sağlıklı larvalarda yalnızca alt birim üretilir (Komano vd., 1980; Komano vd., 1981; Komano vd., 1983). Yaralanma ve pupa evresinde alt birimlere ek olarak sinyal dizisi eklenir (Okhuma vd., 1988; Takahasi vd., 1985). Yapılan çalışmalarla farelerin periton boşluğundaki makrofajlarla iş birliği gösteren lektin proteinlerinin tümör hücrelerini parçalayarak antikanser özellik gösterdiği bulunmuştur (Fujita vd., 1998; Nakajima vd., 1982). Farklı bir araştırma grubunun verileri dahilinde, farelere dışarıdan lektin molekülü verildiğinde fare makrofaj benzeri hücre hattı J774.1'in uyarıldığı ve hücrelerin, tümör hücrelerine sitotoksik etki gösterdiği belirlenmiştir (Itoh vd., 1984). Ayrıca Lektin molekülü, TNF sitokinin de üretmesi indüklemiştir (Fujita vd., 2000; Itoh vd., 1984; Tamura vd., 1984).

1.1.3. 5-S-GAD

1996 yılında Leem ve ark.'ları *Sarcophaga peregrina*'nın erişkin bireylerinde yeni bir antimikrobiyal madde keşfetmişlerdir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda moleküler karakterizasyon yapılan molekülün glutatyon ve -alanil-L-dihidroksifenilalanin'den oluşan N-alanil-5-S-glutatyonil-3,4-dihidroksifenilalanin (5-S-GAD) molekülü olduğunu ortaya çıkartmıştır. 5-S-GAD enfekte böceklerde tirozinaz tarafından sentezlenmektedir (Leem vd., 1996).

Antimikrobiyal aktiviteye ek olarak, 5-S-GAD'nin melanom ve meme kanseri hücre hatlarında tümör hücresine karşı yüksek sitotoksisite gösterdiği bulunmuştur (Hijikata vd., 1999; Akiyama vd., 2000). Ayrıca, yapay olarak tümör dokusu oluşturulan nude-farelerde intraperitoneal olarak uygulanan 5-S-GAD'ın tümör nodüllerini önemli ölçüde küçülttüğü yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Akiyama vd., 2000). 5-S-GAD molekülünün bu sitotoksik

etkisinin hidroksijen peroksit (H_2O_2) ve süperoksit anyon O_2^- regülasyonu ile bağlantılı olduğu bulunmuştur (Leem vd., 1996; Akiyama vd., 2003; Akiyama vd., 2007). Ancak, kanser hücrelerini inhibe eden yolların hangileri olduğu hala belirsizdir. Son çalışmalar, 5-S-GAD'nin tümör hücrelerin de anjiyojenik yolları inhibe ettiğini göstermiştir. Anjiyojenik etki, VEGF (vasküler endotelyal büyüme faktörü) reseptör otofosforilasyonunu baskılayarak sağladığı, ancak regülasyonun tam anlamıyla aydınlatılmamış olması 5-S-GAD'nin önemine dikkat çekmektedir (Nishikawa vd., 2006).

1.1.4. Alloferon

Alloferon, antitümör özelliklere sahip bilinen en iyi böcek peptitlerinden biridir. Alloferon, laboratuvar ortamında olarak enfekte edilen *Calliphora vicina* larvalarının hemolenfinden izole edilmiştir. Özellikle influenza virüsüne, herpes virüslerine ve koksaki virüsüne karşı yüksek antitümör ve antiviral aktiviteye sahip olan alloferonun immünomodülatör peptitlerin üyesi olduğu belirlenmiştir (Chernysh vd., 2002).

Alloferon tarafından uyarılan doğal immünitenin elemanı olan doğal öldürücü (Natural Killer- NK) hücrelerin sitotoksik aktivitesinin uyarılması nedeniyle potansiyel antikanser ilacı olarak dikkat çekmektedir. Kuczer ve ark.'ları tarafından yapılan çalışmalarla alloferonun TNF- α ve VEGF (vasküler endotelyal büyüme faktörü) seviyesini önemli ölçüde azalttığını ve aynı anda hücre apoptozisine yol açan İnterlökin-2 (IL-2) üretimini artırdığını kanıtlamaktadır (Kuczer vd., 2016).

1.1.5. Sekropin

Diğer bir antikanser peptit olarak dikkat çeken peptid sekropinlerdir. Sekropinin ilk izolasyonu *Musca domestica*'dan izole edilmiştir. *M. domestica*'dan izole edilen doğal formunun haricinde A, B, B1 ve XJ izoformları ise *Hyalophora cecropia*, *Antheraea pernyi* ve *Bombyx mori*'den izole edilmiştir (Tonk vd., 2016). Genel olarak sekropinler, kaspaz bağımsız veya ROS aracılı apoptoza neden olur, hücre iskeletinin yapısını ve mitokondriyal zar bütünlüğünü bozarlar. İnsan lösemi hücre hattı (HL-60), insan hepatoselüler karsinom hücre hattı (BEL-7402), insan rahim ağzı kanser hücre hattı (HeLa) ve insan epitel tip 2 hücre hattı (Hep2) hücreleri ile yapılan çalışmalarda hücrelere sekropin uygulandığında mitokondriyal yapı bozulması ve apoptotik sürecin başlamasına neden olduğu belirlenmiştir (Ceron vd., 2010; Jin vd., 2010; Wu vd., 2015; Xia vd., 2013). Ayrıca, kolon adenokarsinom hücreleri taşıyan farelere, insan meme ve yumurtalık kanseri hücre hatlarına ektopik olarak uygulanan sekropinin tümör hücrelerine karşı sitotoksik ve antitümör aktivite gösterdiği belirlenmiş. İlginç olarak,

sektopinin 5-florourasil ve sitarabin adı verilen geleneksel kemoterapötik ajanlarla birlikte uygulanması ile insan lenfoblastik lösemi hücreleri üzerinde sinerjik bir sitotoksik etki ortaya çıkarttığı gösterilmiştir (Hoskin, 2008).

1.1.6. Harmoniasin (HaA4)

İlk olarak Kim ve ark.'ları tarafından *Harmonia axyridis*'ten izole edilen harmoniasinin (HaA4), apoptoz ve nekrozu indükleyerek insan lösemi hücre hatlarına karşı sitotoksik olduğunu gösterilmiştir. Antikanser aktivite gösteren HaA4'ün çok güçlü bir antibakteriyel etkininde olduğu belirlenmiştir (Kim vd., 2012; Kim vd., 2013).

İnsan lösemi hücrelerine uygulanan HaA4'ün kaspaz bağımlı veya bağımsız sinyal yolları incelenmiştir. HaA4'ün kaspaz-7, -9 ve PARP'ü indükleyerek kaspaz bağımlı sinyal yollarını regüle ederek tümör hücrelerini apoptoza yönlendirdiği bulunmuştur. HaA4'ün kaspazdan bağımsız bir apoptoz düzenleyici olan apoptoz indükleyici faktörün (AIF) üzerinden apoptotik regülasyonu incelenmiştir. Ancak, AIF'nin aktif form oluşumu gözlemlenmemiştir. Sonuç olarak, HaA4'ün antikanser etkisinin kaspaz bağımlı yollarla ilişkili olduğu ve lösemi hücrelerini kaspaz bağımlı yollar üzerinden apoptoza yönlendirdiği düşünülmüştür (Zeuner vd., 2003; Kitanaka vd., 2007).

1.1.7. Pirokorisin

Prolince zengin bir AMP olan Pirokorisin, bitki özsuynunu emen böcek türü olan *Pyrrhocoris apterus*'un hemolenfinden izole edilmiştir (Cociancich vd., 1994). Pirokorisin 20 amino asitli peptit (VDKGSYLPRPTPPRPIYNRN-NH₂)'dir. Antimikrobiyal aktivite ile ilişkili olan ısı şoku proteini DnaK ile etkileşime girer (Chesnokova vd., 2004; Kragol vd., 2001; Kragol vd., 2002).

Boxel ve ark.'ları pirokorisinin, *Cryptosporidium parvum* parazitinin hücre zarı transdüksiyonunda bir dağıtım aracı olarak görev aldığını göstermişlerdir (Boxell vd., 2008). Pirokorisin siklik yapıdaki biyokimyasal yapısı peptit bazlı ilaçların hücre içine etki mekanizmasında önemli rol oynayarak antimikrobiyal aktivitesinin dikkat çekici olmasına neden olmuştur (Rosengren vd., 2004).

1.1.8. Koprison (CopA3)

Copris tripartitus böceğinden izole edilen Koprison (CopA3) (LLCIA LRKK), apoptoz ve nekroz ve kaspazdan bağımsız apoptoz indüksiyonu yoluyla insan mide kanseri hücreleri ve lösemi hücreleri üzerinde

etki eder (Kang vd., 2012; Lee vd., 2015). Mevcut çalışmada, CopA3'ün özellikle lösemi hücrelerinde apoptoza neden olduğunu belirlenmiştir. Bu etkinin, kaspaz bağımsız apoptotik yolunun düzenleyicisi olan AIF'nin (apoptoz indükleyici faktör) regülasyonu üzerinden olmaktadır (Hwang vd., 2009; Zhang vd., 2004).

Yapılan çalışmalar CopA3'ün lösemi hücrelerine seçici olarak etki gösterdiğini ancak sağlıklı hücrelere etki göstermediği göz önüne alındığında, CopA3'ün neden olduğu hücre ölümüne yönelik moleküler mekanizmanın, lösemi hücreleri üzerindeki spesifik bir membran reseptörüne bağlanması regüle ettiği belirlenmiştir. Fosfatidilserin (PS) sadece normal hücrelerin iç yüzeyine lokalize olur, ancak kanserli hücrelerde PS dış yüzeye lokalize olmaktadır. Bu durumda CopA3'ün spesifik olarak kanser hücrelerine yönelimini açıklamaktadır (Zwaal vd., 2005; Lamberty vd., 1999; Varkey vd., 2005; Wieprecht vd., 2000).

Mide kanseri hücrelerine uygulanan CopA3'nin hücrelerinin canlılığını seçici olarak azaltmıştır. Flow sitometri analizi ve akridin/etidyum bromür boyamasıyla yapılan *in vitro* analizler, CopA3'ün kanser hücrelerinde öncelikle nekrozu indüklediğini göstermiştir. CopA3'ün PS ve heparin üzerinden kanser hücrelerinde sitotoksik etki gösterdiği, özellikle de mide kanseri için bir terapötik potansiyel faydasının olduğu gösterilmiştir (Frolkis vd., 2001; Kitanaka vd., 2007; Malleo vd., 2007; Iwasaki vd., 2009; Shin vd., 2011).

1.1.10. Lasioglossin

Lasioglossum laticeps 'in zehirinden izole edilen Lasioglossinler (LL-I, LL-II ve LL-III) diğer bilinen antimikrobiyal peptitlerle önemli bir homoloji göstermezler. Lasiosepsin, iki disülfid köprüsü içeren siklik AMP'ler kategorisine dahildir. Dokuz bazik amino asit içeren lasiosepsin oldukça katyonik bir peptittir. Bu da lasiosepsine yüksek antimikrobiyal özellik kazandırır. Özellikle *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterileri ile yapılan çalışmada yüksek miktarda antimikrobiyal aktivite göstermiştir (Sieprawska-Lupa vd., 2004).

1.1.11. Mastoparan

Mastoparan, son 30 yılda çalışılan *Vespula lewisii* zehirinden elde edilen 14 amino asitli amfipatik ve katyonik bir peptittir (Hirai vd., 1979). Kapsamlı olarak çalışılan antimikrobiyal etkilere ek olarak Mastoparan'ın mast hücreleri, pankreas adacık hücreleri, trombositler, kromafin hücreleri dahil olmak üzere çeşitli hücre tiplerinde güçlü ekzositotik aktivite sergilediğini,

fosfolipaz A2 ve C aktivasyonunu indüklediğini göstermiştir (Argiolas vd., 1983; Hirai vd., 1979; Ozaki vd., 1990; Vila-Farres vd., 2012; Yokokawa vd., 1989). Ayrıca, mastoparan ve analog peptitlerin tümörjenik hücrelerde sitotoksik etkiler gösterdiği gösterilmiştir (Raynor vd., 1992; Wu vd., 1999; Yamada vd., 2005).

Mastoparanlar, birçok hücre hattında toksisite ve membran bozukluğunu mekanizmalarında aktif olarak rol alır (Saar vd., 2005). Yapılan çalışmalar, mastoparan'ın insan eritrolösemi hücre hattına (K562) karşı antitümör aktivite gösterdiğini göstermiştir (Yamada vd., 2005). Tutarlı bir şekilde, burada mastoparan'ın diğer birçok kanser hücre hattına, özellikle melanoma hücre hattına karşı güçlü bir sitotoksik aktivite sergilediğini göstermektedir. Ayrıca MCF7 hücreleri ile yapılan çalışmalarda kaspaz-3 ekspresyonunda baskılandığı, mastoparanın kaspaz bağımlı apoptozu indüklediğini belirtilmiştir (Janicke vd., 1998).

1.1.12. Pederin

Pederin, *Paderus fuscipes Fabricius (Coleoptera, Staphylinidae)*'in vücut sıvısında bulunan bu madde insanların ciltlerinde kabarma ve yanmalara neden olan bir peptid molekülüdür. Pederinin bu toksik etkisi nedeniyle kanserli hücrelerin öldürülmesinde önemli bir potansiyele sahip olduğu ifade edilmiştir. Pederin, güçlü bir toksin ve DNA inhibitörüdür. Bu molekül bazı erişkin dişilerde endosimbiontları tarafından üretilir ve yumurtalarına taşınır, böylece larva ve pupaya da geçişi sağlanır.

Pederin predatör örümceklere karşı etkili bir savunma aracıdır, ancak en güçlü hayvan toksini olarak bilinmesine karşılık insentisit etkisi gösterilememiştir. İnsanda, deri ile temas ettiğinde dermatite yol açar ve gözle temas ağır zarara neden olur. Bu güçlü etkileri dizginlenebilirse insanın kronik lezyonlarının iyileştirilmesinde ve tümör büyümesinin durdurulması mümkündür. Pederinin antimitotik rolünün anlaşılması, kanser tedavisinde dost bir ilaç geliştirilmesinde yararlı olabilir. Paederinae hemolemfinde dolaşan toksini böceğe zarar vermiyor olması, muhtemelen anti-pederin maddenin de pederin kadar önemli olabileceğine işaret etmektedir (Dossey, 2010).

Kaynakça

- Ip Tony Y, Drosophila innate immunity goes viral Nature Immunology volume 6, pages863–864 (2005)
- Hoffmann, J.A., Kafatos, F.C., Janeway, C.A., Ezekowitz, R.A. (1999) Phylogenetic perspectives in innate immunity. Science, 284, 1313-1318. doi:10.1126/science.284.5418.1313
- Bulet P, Hetru C, Dimarcq J L, Hoffmann D Antimicrobial peptides in insects; structure and function, Dev Comp Immunol . Jun-Jul 1999;23(4-5):329-44. doi: 10.1016/s0145-305x(99)00015-4
- Otvos, L. Jr. (2000) Antibacterial peptides isolated from insects. J. Pept. Sci. 6, 497-511
- Pag, U., and H.-G. Sahl.2002. Exploitation of lantibiotic peptides for food and medical use, p. 47-80. In C. J. Dutton, M. A. Haxell, H. A. I. McArthur, and R. G. Wax (ed.), Peptide antibiotics, discovery, modes of action and applications. Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y.
- Garcia-Olmedo, F, Molina, A., Alamillo, J. M., and Rodriguez-Palan-zuela, P. Plant defense peptides. Biopolymers,47:479–491, 1998
- Zasloff, M. (2002). Antimicrobial peptides of multicellular organisms. Nature, 415(6870), 389-395. doi: 10.1038/415389a.
- Hoffmann JA, Hetru C, Reichhart JM. The humoral antibacterial response of Drosophila. FEBS Lett. 1993 Jun 28;325(1-2):63–66.
- Bulet, P. and Stocklin, R. 2005. Insect antimicrobial peptides: Structures, properties and gene regulation. Protein Pept. Lett. 1: 3–11
- Hancock RE. Cationic peptides: effectors in innate immunity and novel antimicrobials. Lancet Infect Dis 2001;1:156-164
- Bulet, P; Charlet, M. and Hetru, C. (2003): In Innate Immunity, (Ezekowitz, R.A.B. and Hoffmann, J.A., Eds.) pp. 89-107. Humana Press, Totowa, N.J
- Lamberty, M., Zachary, D., Lanot, R., Bordereau, C., Robert, A., Hoffmann, J. A., et al. (2001). Insect immunity. Constitutive expression of a cysteine-rich antifungal and a linear antibacterial peptide in a termite insect. J. Biol. Chem. 276, 4085–4092. doi: 10.1074/jbc.M002998200
- Watanabe M., Nakano T, Shiotani B., Matsushima-Hibiya Y, Kiuchi M., Yukuhiro F, Kanazawa T, Koyama K., Sugimura T, and Wakabayashi K. (2004) Developmental stage-specific expression and tissue distribution of pierisin-I, a guanine-specific ADP-ribosylating toxin, in Pieris rapae. Comp. Biochem. Physiol. A Mol. Integr. Physiol. 139, 125–131
- Itoh, A., Amano, F, and Natori, S. (1984) Gann 75, 714-723

- Chernysh, S., Kim, S. I., Bekker, G., Pleskach, V. A., Filatova, N. A., Anikin, V. B., Platonov, V. G., and Bulet, P., Antiviral and antitumor peptides from insects. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99, 12628–12632 (2002).
- Wachinger, M., A. Kleinschmidt, D. Winder, N. von Pechmann, A. Ludvigsen, M. Neumann, R. Holle, B. Salmons, V. Erfle, and R. Brack-Werner. 1998. Antimicrobial peptides melittin and cecropin inhibit replication of human immunodeficiency virus 1 by suppressing viral gene expression. *J. Gen. Virol.* 79:731–740.
- Esser, A.E, R.M. Bartholomew, F.C. Jensen, and H.J. Muller-Eberhardt. 1979. Disassembly of viral membranes by complement independent channel formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 76: 5843–5847.
- Yang P, Abe S, Zhao Y, An Y, Suzuki K (2004) Growth suppression of rat hepatoma cells by a pentapeptide from *Antheraea yamamai*. *J Insect Biotechnol Sericol* 73:7–13
- Iwasaki, T.; Ishibashi, J.; Tanaka, H.; Sato, M.; Asaoka, A.; Taylor, D.; Yamakawa, M. Selective cancer cell cytotoxicity of enantiomeric 9-mer peptides derived from beetle defensins depends on negatively charged phosphatidylserine on the cell surface. *Peptides*, 2009, 30(4), 660–668.
- Kang, B.R.; Kim, H.; Nam, S.H.; Yun, E.Y.; Kim, S.R.; Ahn, M.Y.; Chang, J.S.; Hwang, J.S. CopA3 peptide from *Copris tripartitus* induces apoptosis in human leukemia cells via a caspase-independent pathway. *BMB Reports*, 2012, 45(2), 85–90.
- Kim, Y.; Lee, S.K.; Bae, S.; Kim, H.; Park, Y.; Chu, N.K.; Kim, S.G.; Kim, H.R.; Hwang, Y.I.; Kang, J.S. The anti-inflammatory effect of alloferon on UVB-induced skin inflammation through the down-regulation of proinflammatory cytokines. *Immunol. Lett.*, 2013, 149(1), 110–118.
- Xiao, Y.C.; Huang, Y.D.; Xu, P.L.; Zhou, Z.Q.; Li, X.K. Pro-apoptotic effect of cecropin AD on nasopharyngeal carcinoma cells. *Chin. Med. J.*, 2006, 119(12), 1042–1046.
- Yamada, M.; Nakamura, K.; Saido-Sakanaka, H.; Asaoka, A.; Yamakawa, M.; Yamamoto, Y.; Koyama, Y.; Hikosaka, K.; Shimizu, A.; Hirota, Y. Therapeutic effect of modified oligopeptides from the beetle *Allomyrina dichotoma* on methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) infection in mice. *J. Vet. Med. Sci.*, 2005, 67(10), 1005–1011.
- Barbault, F.; Landon, C.; Guenneugues, M.; Meyer, J.P.; Schott, V.; Dimarcq, J.L.; Vovelle, F. Solution structure of Alo-3: a new knottin-type antifungal peptide from the insect *Acrocinus longimanus*. *Biochemistry*, 2003, 42(49), 14434–14442.
- Saido-Sakanaka, H.; Ishibashi, J.; Momotani, E.; Amano, F.; Yamakawa, M. In vitro and in vivo activity of antimicrobial peptides synthesized based on the insect defensin. *Peptides*, 2004, 25(1), 19–27.

- Tonk, M.; Vilcinskas, A.; Rahnamaeian, M. Insect antimicrobial peptides: potential tools for the prevention of skin cancer. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2016, 100(17), 7397-7405.
- Hoskin, D.W.; Ramamoorthy, A. Studies on anticancer activities of antimicrobial peptides. *BBA-Biomembranes*, 2008, 1778(2), 357-375.
- Lee, N.; Bae, S.; Kim, H.; Kong, J.M.; Kim, H.R.; Cho, B.J.; Kim, S.J.; Seok, S.H.; Hwang, Y.I.; Kim, S. Inhibition of lytic reactivation of Kaposi's sarcoma-associated herpesvirus by alloferon. *Antivir. Ther.*, 2011, 16(1), 17.
- Arap, W.; Pasqualini, R.; Ruoslahti, E. Cancer treatment by targeted drug delivery to tumor vasculature in a mouse model. *Science*, 1998, 279(5349), 377-380.
- Mader, J.S.; Hoskin, D.W. Cationic antimicrobial peptides as novel cytotoxic agents for cancer treatment. *Expert Opin. Investig. Drugs*, 2006, 15(8), 933-946.
- Rosca, E.V.; Koskimaki, J.E.; Rivera, C.G.; Pandey, N.B.; Tamiz, A.P.; Popel, A.S. Anti-angiogenic peptides for cancer therapeutics. *Curr. Pharm. Biotechnol.*, 2011, 12(8), 1101-1116.
- Schweizer, E. Cationic amphiphilic peptides with cancerselective toxicity. *Eur. J. Pharmacol.*, 2009, 625(1), 190- 194
- Roukos DH (2000) Current status and future perspectives in gastric cancer management. *Cancer Treat Rev* 26, 243-255
- Shen, W.; He, P.; Xiao, C.; Chen, X. From Antimicrobial Peptides to Antimicrobial Poly(-amino acid)s. *Adv. Healthc. Mater.* 2018, 1, 1800354.
- Hollmann, A.; Martinez, M.; Maturana, P.; Semorile, L.C.; Maffia, P.C. Antimicrobial peptides: Interaction with model and biological membranes and synergism with chemical antibiotics. *Front. Chem.* 2018, 6, 204.
- Jozefiak, A.; Engberg, R.M. Insect proteins as a potential source of antimicrobial peptides in livestock production. A review. *J. Anim. Feed Sci.* 2017, 26, 87-99.
- Watanabe, M., Kono, T., Matsushima-Hibiya, Y., Kanazawa, T., Nishisaka N., Kishimoto, T., Koyama, K., Sugimura, T., Wakabayashi, K. (1999) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 10608-10613.
- Kanazawa, T., Watanabe, M., Matsushima-Hibiya, Y., Kono, T., Tanaka, N., Koyama, K., Sugimura, T., Wakabayashi, K. (2001) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 98, 2226-2231.
- Takamura-Enya, T., Watanabe, M., Totsuka, Y., Kanazawa, T., Matsushima-Hibiya, Y., Koyama, K., Sugimura, T., Wakabayashi, K. (2001) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 98, 12414-12419.

- Totsuka, Y., Kawanishi, M., Nishigaki, R., Matsukawa, K., Yagi, T., Takamura-Enya, T., Watanabe, M., Sugimura, T., Wakabayashi, K. (2003) *Chem. Res. Toxicol.*, 16, 945-952.
- Kanazawa, T., Kono, T., Watanabe, M., Matsushima-Hibiya, Y., Nakano, T., Koyama, K., Tanaka, N., Sugimura, T., Wakabayashi, K. (2002) *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 296, 20-25.
- Kono, T., Watanabe, M., Koyama, K., Kishimoto, K., Fukushima, S., Sugimura, T., Wakabayashi, K. (1999) *Cancer Letts.*, 137, 75-81.
- Shiotani, B., Watanabe, M., Kobayashi, M., Watanabe, M., Yamamoto, K., Sugimura, T., Wakabayashi, K. (2006) *Mol. Cancer Res.*, 4, 125-133.
- Komano, H., Nozawa, R., Mizuno, D., Natori, S. (1983) *J. Biol. Chem.*, 258, 2143-2147.
- Takahasi, H., Komano, H., Kawaguchi, N., Kitamura, N., Nakanishi, S., Natori, S. (1985) *J. Biol. Chem.*, 260, 12228-12233.
- Nakajima, H., Komano, H., Esumu-Kurisu, M., Abe, S., Yanazaki, M., Natori, S., Mizuno, D. (Abstract) (1982) *Gann*, 73, 627-632.
- Itoh, A., Amano, E., Natori, S. (1984) *Gann*, 75, 714-723.
- Itoh, A., Izuka, K., Natori, S. (1984) *FEBS Letts.*, 175, 59-62.
- Tamura, M., Natori, S. (1984) *FEBS Letts.*, 175, 325-328.
- Fujita, Y., Kurata, S., Homma, K., Natori, S. (1998) *J. Biol. Chem.*, 273, 9667-9672.
- Fujita, Y., Homma, K., Natori, S. (2000) *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 275, 850-853.
- Hijikata, M., Matsumoto, H., Kobayashi, A., Nifuji, A., Noda, M., Natori, S. (1999) *FEBS Letts.*, 457, 405-408.
- Akiyama, N., Hijikata, M., Kobayashi, A., Yamori, T., Tsuruo, T., Natori, S. (2000) *Anticancer Res.*, 20, 357-362.
- Akiyama, N., Nakanishi, I., Okuba, K., Satoh, K., Tsuchiya, K., Nishikawa, T., Fukuzumi, S., Ikota, N., Ozawa, T., Tsujimoto, M., Natori, S. (2007) *J. Biochem. (Tokyo)*, 142, 41-48.
- Akiyama, N., Natori, S., (2003) *Cancer Sci.*, 94, 400-404.
- Nishikawa, T., Akiyama, N., Kuimasa, K., Oikawa, T., Ishizuka, M., Tsujimoto, M., Natori, S. (2006) *Eur. J. Pharm.*, 539, 151-157.
- Kuczer, M.; Czarniewska, E.; Majewska, A.; Rózanowska, M.; Rosiński, G.; Lisowski, M. Novel analogs of alloferon: synthesis, conformational studies, pro-apoptotic and antiviral activity. *J. Biol. Chem.*, 2016, 291, 12-20.
- Chernysh, S., Kim, S.I., Bekker G., Pleskach V.A., Filatova N.A., Anikin, V.B., Platonov, V.G., Bulet, P. (2002) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99(20), 12628-12632.

- Tonk, M.; Vilcinskas, A.; Rahnamaeian, M. Insect antimicrobial peptides: potential tools for the prevention of skin cancer. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2016, 100(17), 7397-7405.
- Cerón, J.M.; Contreras-Moreno, J.; Puertollano, E.; De Cienfuegos, G.A.; Puertollano, M.A.; De Pablo, M.A. The antimicrobial peptide cecropin A induces caspaseindependent cell death in human promyelocytic leukemia cells. *Peptides*, 2010, 31(8), 1494-1503.
- Jin, X.; Mei, H.; Li, X.; Ma, Y.; Zeng, A.H.; Wang, Y.; Lu, X.; Chu, F.; Wu, Q.; Zhu, J. Apoptosis-inducing activity of the antimicrobial peptide cecropin of *Musca domestica* in human hepatocellular carcinoma cell line BEL-7402 and the possible mechanism. *ABBS*, 2010, gmq021.
- Wu, Y.L.; Xia, L.J.; Li, J.Y.; Zhang, F.C. CecropinXJ inhibits the proliferation of human gastric cancer BGC823 cells and induces cell death in vitro and in vivo. *Int. J. Oncol.*, 2015, 46(5), 2181-2193.
- Xia, L.; Zhang, F.; Liu, Z.; Ma, J.; Yang, J. Expression and characterization of cecropinXJ, a bioactive antimicrobial peptide from *Bombyx mori* (Bombycidae, Lepidoptera) in *Escherichia coli*. *Exp. Ther. Med.*, 2013, 5(6), 1745-1751.
- Hoskin, D.W.; Ramamoorthy, A. Studies on anticancer activities of antimicrobial peptides. *BBA-Biomembranes*, 2008, 1778(2), 357-375.
- Kim, I.W.; Lee, J.H.; Kwon, Y.N.; Yun, E.Y.; Nam, S.H.; Ahn, M.Y.; Kang, D.C.; Hwang, J.S. Anticancer activity of a synthetic peptide derived from harmoniasin, an antibacterial peptide from the ladybug *Harmonia axyridis*. *Int. J. Oncol.*, 2013, 43(2), 622-628.
- Kim I. W, Lee JH, Park HY, Kwon YN, Yun EY, Nam SH, Kim SR, Ahn MY and Hwang JS: Characterization and cDNA cloning of a defensin-like peptide, harmoniasin, from *Harmonia axyridis*. *J Microbiol Biotechnol.* 22:1588–1590. 2012. View Article : Google Scholar : PubMed/NCBI
- Zeuner A, Eramo A, Testa U, Felli N, Pelosi E, Mariani G, Srinivasula SM, Alnemri ES, Condorelli G, Peschle C and De Maria R: Control of erythroid cell production via caspase-mediated cleavage of transcription factor SCL/Tal-1. *Cell Death Differ.* 10:905–913. 2003. View Article : Google Scholar : PubMed/NCBI ;;;
- Kitanaka C, Kato K and Tanaka Y: Ras protein expression and autophagic tumor cell death in neuroblastoma. *Am J Surg Pathol.* 31:153–155. 2007. View Article : Google Scholar : PubMed/NCBI
- Kang, B.R.; Kim, H.; Nam, S.H.; Yun, E.Y.; Kim, S.R.; Ahn, M.Y.; Chang, J.S.; Hwang, J.S. CopA3 peptide from *Copris tripartitus* induces apoptosis in human leukemia cells via a caspase-independent pathway. *BMB Reports*, 2012, 45(2), 85-90;

- Lee, J.H.; Kim, I.W.; Kim, S.H.; Yun, E.Y.; Nam, S.H.; Ahn, M.Y.; Kang, D.C.; Hwang, J.S. Anticancer activity of CopA3 dimer peptide in human gastric cancer cells. *BMB Reports*, 2015, 48(6), 324
- Hwang, J. S., Lee, J. Y., Kim, Y. J., Bang, H. S., Yun, E. Y., Kim, S. R., Suh, H. J., Kang, B. R., Nam, S. H., Jeon, J. P., Kim, I. S. and Lee, D. G. (2009) Isolation and Characterization of a Defensin-Like Peptide (Coprinsin) from the Dung Beetle, *Copris tripartitus*. *Int. J. Pept.* 2009, 1-5.
- Lamberty, M., Ades, S., Uttenweiler-Joseph, S., Brookhart, G., Bushey, D., Hoffmann, J. A. and Bulet, P. (1999) Insect immunity. Isolation from the lepidopteran *Heliothis virescens* of a novel insect defensin with potent antifungal activity. *J. Biol. Chem.* 274, 9320-9326.
- Varkey, J. and Nagaraj, R. (2005) Antibacterial activity of human neutrophil defensin HNP-1 analogs without cysteines. *Antimicrob. Agents Chemother.* 49, 4561-4566.
4. Raghuraman, H. and Chattopadhyay, A. (2005) Cholesterol inhibits the lytic activity of melittin in erythrocytes. *Chem. Phys. Lipids.* 134, 183-189.
- Wieprecht, T., Apostolov, O. and Seelig, J. (2000) Binding of the antibacterial peptide magainin 2 amide to small and large unilamellar vesicles. *Biophys Chem.* 85, 187-198.
- Zhang, W., Li, D. and Mehta, J. L. (2004) Role of AIF in human coronary artery endothelial cell apoptosis. *Am. J. Physiol. Heart. Circ. Physiol.* 286, H354-358.
- Zwaal, R. F., Comfurius, P. and Bevers, E. M. (2005) Surface exposure of phosphatidylserine in pathological cells. *Cell. Mol. Life. Sci.* 62, 971-988.
- Iwasaki, T., Ishibashi, J., Tanaka, H., Sato, M., Asaoka, A., Taylor, D. and Yamakawa, M. (2009) Selective cancer cell cytotoxicity of enantiomeric 9-mer peptides derived from beetle defensins depends on negatively charged phosphatidylserine on the cell surface. *Peptides* 30, 660-668.
- Shin, D. H., Park, K. W., Wu, L. C. and Hong, J. W. (2011) ZAS3 promotes TNF α -induced apoptosis by blocking NF κ B-activated expression of the anti-apoptotic genes TRAF1 and TRAF2. *BMB Rep.* 44, 267-272.
- Malleo, G., Mazzon, E., Siriwardena, A. K. and Cuzzocrea, S. (2007) Role of tumor necrosis factor- α in acute pancreatitis: from biological basis to clinical evidence. *Shock* 28, 130-140.
- Frolkis, I., Gurevitch, J., Yuhas, Y., Iaina, A., Wollman, Y., Chernichovski, T., Paz, Y., Matsa, M., Pevni, D., Kramer, A., Shapira, I. and Mohr, R. (2001) Interaction between paracrine tumor necrosis factor- α and paracrine angiotensin II during myocardial ischemia. *J. Am. Coll. Cardiol.* 37, 316-322.

- Kitanaka, C., Kato, K. and Tanaka, Y. (2007) Ras protein expression and autophagic tumor cell death in neuroblastoma. *Am. J. Surg. Pathol.* 31, 153-155.
- Jamasbi, E.; Lucky, S.S.; Li, W.; Hossain, M.A.; Gopalakrishnakone, P.; Separovic, F. Effect of dimerized melittin on gastric cancer cells and antibacterial activity. *Amino Acids* 2018.
- Chen, J.; Guan, S.M.; Sun, W.; Fu, H. Melittin, the major pain-producing substance of bee venom. *Neurosci. Bull.* 2016, 32, 265–272.
- Vila-Farres X, Garcia de la Maria C, Lopez-Rojas R, Pachon J, Giralt E, Vila J. In vitro activity of several antimicrobial peptides against colistin-susceptible and colistin-resistant *Acinetobacter baumannii*. *Clin Microbiol Infect* 2012; 18:383–7
- Saar K, Lindgren M, Hansen M, Eiriksdottir E, Jiang Y, Rosenthal-Aizman K, et al. Cell-penetrating peptides: a comparative membrane toxicity study. *Anal Biochem* 2005;345:55–65
- Yamada Y, Shinohara Y, Kakudo T, Chaki S, Futaki S, Kamiya H, et al. Mitochondrial delivery of mastoparan with transferrin liposomes equipped with a pH-sensitive fusogenic peptide for selective cancer therapy. *Int J Pharm* 2005;303:1–7
- Janicke RU, Sprengart ML, Wati MR, Porter AG. Caspase-3 is required for DNA fragmentation and morphological changes associated with apoptosis. *J Biol Chem* 1998;273:9357–60

Biology and Management of the Rice White Tip Nematode *Aphelenchoides besseyi* (Christie, 1942)

Ayşenur Yılmaz¹

Taylan Çakmak²

Uğur Gözel³

Abstract

Aphelenchoides besseyi Christie, 1942, is an important plant-parasitic nematode species that causes significant economic losses worldwide. It primarily infests rice (*Oryza sativa* L.), but also impacts a broad spectrum of hosts including ornamental plants, Strawberries, bean, and various other crops. Due to its ability to be transmitted through seeds and its high tolerance to environmental conditions, *A. besseyi* is considered a quarantine pest of major concern. In rice, it causes a physiological disorder known as “white tip disease,” characterized by leaf whitening, stunted growth, and yield reduction in infected plants. Studies on the morphology, biology, damage mechanisms, and dispersal pathways of *A. besseyi* have revealed that the species is well adapted to both humid environments and dry seed conditions. This adaptability facilitates its long-distance dissemination. Due to the limited efficacy of chemical control methods, the adoption of biological control agents and cultivation of resistant varieties has gained greater significance for promoting environmental sustainability. This chapter presents an extensive summary of the taxonomy, morphological and molecular identification, life cycle, ecology, distribution, damage symptoms, and management strategies of *A. besseyi*.

- 1 Doktora Öğrencisi, Department of Plant Protection, Faculty of Agriculture, University of Çanakkale Onsekiz Mart, Çanakkale, Türkiye, aysenur.yilmaz2126@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3873-6537>
- 2 Doç. Dr., Department of Agricultural Biotechnology, Faculty of Agriculture, University of Düzce, Düzce, Türkiye, taylancakmak@duzce.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4151-5724>
- 3 Prof. Dr., Department of Plant Protection, Faculty of Agriculture, University of Çanakkale Onsekiz Mart, Çanakkale, Türkiye, ugozel@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1363-1189>

1. INTRODUCTION

Aphelenchoides besseyi (Christie, 1942), is an important nematode species exhibiting both free-living and phytoparasitic phases. This species is particularly notorious for the damage it inflicts on rice (*Oryza sativa* L.), where the characteristic white discoloration at leaf tips has led to its common designation in the literature as the “white tip nematode” (Franklin & Siddiqi, 1972).

A. besseyi has been reported from most rice growing regions across Asia, Africa, Europe, the North, and Pacific Islands, South and Central America. Yield losses in rice caused by this nematode differ significantly according to the cultivated variety, environmental conditions (temperature and humidity), agronomic practices, and seasonal fluctuations.

Because of its broad host spectrum and capacity to be transmitted through seed (Ou, 1985a), this nematode is recognized as a quarantine pest and is of major economic concern in global rice production. While it predominantly feeds ectoparasitically on rice and strawberry, endoparasitic development has also been observed in certain hosts (Hockland, 2004). Particularly in susceptible rice cultivars, its ectoparasitic feeding on stems, leaves, and bud meristems has been reported to cause severe yield reductions (Tulek & Çobanoğlu, 2010).

Average yield losses in infested fields range between 10–30%, but in heavily infected conditions losses may reach up to 70% in susceptible cultivars, while resistant cultivars may still suffer losses of up to 20% (Prot, 1992; Lin et al., 2004; Muthukrishnan et al., 1974; Tikhonova, 1966).

Unlike obligate parasites, *A. besseyi* is capable of surviving without a host by feeding on fungi in soil. Under drought conditions, it can persist in an anhydrobiotic state within seeds or plant debris. In dry tissues, particularly beneath the rice hulls, it can survive for up to three years (Tiwari & Khare, 2003) and adversely affect seed quality (Rajan & Mathur, 1990). This remarkable longevity represents a significant risk for both dissemination and quarantine concerns (Cralley & French, 1952).

Beyond rice, it is known as the causal agent of “summer dwarf” and “crimp disease” in strawberry (*Aphelenchoides fragariae*). More recently, it has also been recognized as the etiological agent of “black leaf spot disease” in common bean (*Phaseolus vulgaris* L., Fabaceae) (Chaves et al., 2013). Additionally, it has been found in the soil associated with imported penjing (bonsai) plants, likely associated with irrigation water originating from nematode-infested rice fields. Beneath the husks of rice grains, the nematode

may remain viable for extended periods in a quiescent, drought-adapted form.

1.1. History

Although the damage caused by *A. besseyi* is currently recognized as “white tip” the identity and causal nature of this disease remained ambiguous for decades. The first systematic record in Japan was by Kakuta (1915), who reported “black grain damage” in the Kyushu region. This damage resembled the “head blight” observed in Italian millet, and both conditions were suspected to be nematode-induced. Later, Tanaka and Uchida (1941) described another rice disorder characterized by stunted growth in Hokkaido and also linked it to nematodes. The “heart blight” described by Yoshii (1946) was subsequently named *Aphelenchoides oryzae* by Yokoo (1948). Comparative analyses by Yoshii and Yamamoto (1950b) across different regions on rice and millet damage demonstrated that the causal agent was the same nematode species (*A. oryzae*).

Similar debates occurred in the United States. Jodon (1935) described leaf tip whitening in rice as “white tip,” but attributed it to iron deficiency (Ou, 1972). Tullis and Cralley (1936) and Jones (1938) supported this view, while Martin (1939) and Martin & Alstatt (1940) attributed the symptoms to magnesium deficiency or imbalances in the magnesium-calcium ratio. In contrast, Takimoto (1943) highlighted striking similarities between Japanese rice disorders and U.S. “white tip” cases, and Cralley (1949) confirmed that the U.S. disorder was also nematode-induced.

Clarity was achieved through the work of Allen (1952), who demonstrated that the nematodes causing rice damage in both Japan and the U.S. were morphologically identical to *A. besseyi*, previously described by Christie (1942) from strawberry. Based on taxonomic priority, *A. besseyi* was accepted as the pest responsible for “white tip.”

Subsequent surveys reported its widespread distribution across Asia, tropical America, and the former Soviet Union. In Africa, however, it went unreported for decades until surveys conducted between 1965–1970 revealed natural populations on local rice varieties (e.g., Diatang de Bignona) in Senegal, suggesting its earlier presence at low densities on the continent (Barrat et al., 1969).

1.2. Hosts and Distribution

A. besseyi has a broad distribution and occurs in the majority of rice growing areas (Ou, 1985b). The first symptoms of rice white tip nematode

were observed by Kakuta in Kyushu, Japan, who described it as “black grain disease” (Kakuta, 1915).

In China, *A. besseyi* (listed on the EPPO A2 list) was initially identified in Heilongjiang Province as the pathogen causing white tip disease in rice. During the summer of 2021, the nematode was detected in a rice field in Acheng district, and its identity was confirmed using molecular, morphological, and pathogenicity analyses (Hu et al., 2023).

In Brazil, *A. besseyi* (EPPO A2 List) was initially reported as the pathogen causing leaf spot disease on cowpea (*Vigna unguiculata*) under natural field conditions. During surveys conducted in May 2021 and June 2022, the nematode was detected in two locations within the Rio Largo municipality, Alagoas State, in northeastern Brazil. The species' identity was verified using morphological, morphometric, and molecular approaches (Noronha et al., 2023).

EPPO Region: Turkey, Italy (mainland), Georgia, Portugal (mainland), Hungary, Ukraine, Azerbaijan, Romania, Russian Federation (southern Russia), Uzbekistan, Bulgaria, Kyrgyzstan

Africa: Ghana, Zambia, Burundi, Mali, Comoros, Egypt, South Africa, Niger, Cameroon, Malawi, Togo, Benin, Gabon, Sierra Leone, Nigeria, Madagascar, Gambia, Central African Republic, Rwanda, Senegal, Tanzania, Côte d'Ivoire, Uganda, Guinea, Burkina Faso, Zimbabwe, Kenya, Democratic Republic of Congo, Congo, Chad

Asia: Vietnam, Japan (Honshu, Shikoku, Kyushu), Myanmar, Indonesia, Korea Republic, Malaysia (West), Afghanistan, India (Kerala, Punjab, Bihar, Gujarat, Meghalaya, Jharkand, Uttar Pradesh, Assam, Tripura, Haryana, West Bengal, Odisha, Madhya Pradesh, Delhi, Tamil Nadu, Maharashtra), Pakistan, Bangladesh, Sri Lanka, Iran, Tajikistan, Uzbekistan, Nepal, Kyrgyzstan, China (Guizhou, Liaoning, Hubei, Xinjiang, Zhejiang, Jilin, Henan, Fujian, Hebei, Sichuan, Guangxi, Jiangxi, Hunan, Shandong, Anhui, Ningxia, Shanxi, Guangdong, Jiangsu, Shaanxi, Heilongjiang), Thailand, Cambodia, Laos, Taiwan, Philippines.

North America: United States (California, Arkansas, Florida, Texas, Hawaii, Louisiana), Mexico

Central America & Caribbean: Panama, Dominican Republic, Cuba, El Salvador, Costa Rica, Guadeloupe, Dominica

South America: Ecuador, Brazil (Pará, São Paulo, Rio Grande do Sul, Alagoas, Tocantins, Sergipe, Paraná, Minas Gerais, Bahia, Santa Catarina, Maranhão, Rio Grande, Mato Grosso do Norte, Amapá)

Oceania: Fiji, Australia (Queensland, Northern Territory), Papua New Guinea, Cook Islands

In Turkey, *A. besseyi* was first reported in 1995 from İpsala (Edirne) and Gönen (Balıkesir) districts (Öztürk & Enneli, 1997). Later surveys revealed its presence in other rice growing regions (Black Sea and Central Anatolia), where it caused significant yield losses, reaching up to 57.9% on the susceptible “Halilbey” cultivar in the Marmara region (Tülek & Çobanoğlu, 2010; Çelik & Devran, 2019).

1.3. Biology

After sowing, dormant *A. besseyi* juveniles become activated by water and begin feeding on the sensitive primordium of germinating seeds. They initially feed as endoparasites within the coleoptile for 7–10 days and later live as ectoparasites on the innermost leaf sheath during subsequent developmental stages (Tsay et al., 1998). During tillering, nematodes migrate to the growing point, where they settle ectoparasitically on folded young leaves, moving upward with plant growth and feeding on vegetative tissues without penetrating them. Upon completion of tillering, nematode numbers increase rapidly, reaching the spikelet. They occur more abundantly on the outer surface of the spikelet and enter during flowering when glumes open (Yoshii & Yamamoto, 1950b). Nematodes invade the flowers before anthesis, when spikelets are still enclosed by the flag leaf sheath, and continue feeding endoparasitically in the ovary, anther, lemma, palea, and embryo (Huang & Huang, 1972). They may remain viable within seeds for up to four months (Goto & Fukatsu, 1952).

The life cycle of *A. besseyi* is temperature-dependent, completing in approximately 10 days at 21 °C. Development from egg to adult female takes 6.5–7 days: egg (0.5 d), second-stage juvenile (0.13 d), third stage (0.65 d), and fourth stage (0.9 d). Female maturation takes an additional 4.3–4.8 days (Sudakova & Stoyakov, 1967). Larvae require feeding for development; in distilled water they become inactive within 2–3 days. Under natural conditions, cycle duration varies: 3 days at 31.8 °C, 6 days at 25 °C, 9 days at 20.6 °C, and 29 days at 14.7 °C (Tikhonova, 1966).

Reproductive rate depends on the host plant and its resistance. After tillering, nematode reproduction accelerates, peaking during spikelet formation (Goto & Fukatsu, 1956). On cultures of *Fusarium solani*, life

cycle duration was reported as 24 ± 4 days at 16°C , 15 ± 2.9 days at 20°C , 9 ± 2 days at 23°C , 10 ± 2 days at 25°C , and 8 ± 2 days at 30°C , with 30°C being optimal. Although oviposition, hatching, and molting occur at 35°C , population growth ceases at this temperature (Huang et al., 1972).

The longevity of these nematodes is remarkable: they can persist for 2–3 years in rice grains (Todd & Atkins, 1958; Yoshii & Yamamoto, 1950a), and some studies report survival for up to 8 years (Zem & Mamteiro, 1977). Nematode recovery is higher from seeds with lower moisture content compared to those with higher moisture levels (Chaudhury & Chaudhury, 1996). Inoculated plants tend to produce a larger proportion of lighter seeds that float on water, while nematode mortality is greater in heavier seeds; additionally, the rate of seed swelling rises with nematode density in lighter seeds (Togashi & Hoshino, 2003). Nematodes also persist in rice stubble left in the field, contributing to interseasonal inoculum survival. Associated fungi such as *Fusarium* spp. and *Curvularia* spp. may serve as alternative hosts (Sivakumar, 1987).

1.4. Symptoms and Economic Importance

The primary and diagnostic symptom of rice white tip nematode infection is the chlorosis observed in the apical 3–5 cm of leaves, which subsequently progresses to necrosis. Wrinkling and deformation also occur in the flag leaf surrounding the panicle, resulting in reduced panicle and grain size. These symptoms may be confused with calcium or magnesium deficiency. In rice, seeds are the primary inoculum source. Upon sowing, nematodes become active and migrate to the growing points of stems and leaves. In susceptible cultivars, *Aphelenchoides besseyi* feeds ectoparasitically not only on stems and leaves but also on meristematic tissues and floral organs (Yoshii & Yamamoto, 1950a).

Infected plants exhibit leaf tip whitening of tillers. Flowers may become sterile or produce shriveled, malformed grains with poor germination capacity (Tamura & Kegasawa, 1956). By feeding on stems, leaves, buds, and developing embryos, the nematode reduces plant vigor and height, leading to fewer and smaller panicles.

A. besseyi damages not only rice but also a wide range of hosts. In strawberry, it induces “summer dwarf” or “crimp disease,” characterized by leaf wrinkling, deformation, stunting, and reduced flowering. These symptoms have been reported in the Australia, United States, and more recently in Europe. Similar symptoms can be confused with damage caused by other *Aphelenchoides* species (foliar and bud nematodes). It also causes

leaf drop in *Ficus elastica*, leaf lesions in *Polianthes tuberosa*, and fruit capsule rot and premature fruit drop in *Capsicum annuum*, often mimicking fungal diseases. Conversely, in the grass *Sporobolus poiretii*, the nematode has been reported to stimulate plant growth and flowering. Additionally, infestations have been documented in *Boehmeria nivea*, several ornamentals (e.g., *Chrysanthemum* spp., *Hibiscus* spp., *Saintpaulia ionantha*), and various grasses (*Panicum* spp., *Pennisetum* spp., *Setaria* spp.).

Economic losses vary with initial nematode population density, rice variety, environmental conditions, and cultivation practices. Yield reductions generally range from 30–50% (Swain, 1987). In greenhouse and micro-plot experiments conducted in Rasht (Guilan Province, Iran) during 2005–2006, losses due to *A. besseyi* were estimated, and both symptom severity and yield losses increased with nematode population density (Jamali et al., 2009). In Turkey, field studies revealed yield reductions of 28.11–57.91%, 1000-grain weight losses of 12.11–22.35%, and milling recovery losses of 12.78% in infested plots (Tulek et al., 2012).

2. METHODS FOR OBTAINING *Aphelenchoides besseyi*

2.1. Seed-Based Extraction

Aphelenchoides besseyi is disseminated worldwide primarily through seeds, especially rice seeds. Therefore, accurate and high-yield extraction from seed material is of critical importance in quarantine and survey studies. One of the most frequently employed methods described in the literature involves immersing dehusked seeds in shallow water (Uebayashi et al., 1971). Although effective, this method is labor-intensive. Alternatively, the Baermann funnel technique, applied after splitting and crushing seeds, is widely used (Nandakumar et al., 1975). Protocols have also been developed to achieve high recovery efficiency from individual seeds. For example, Hoshino and Togashi (1999) reported nearly 100% recovery of viable nematodes by placing longitudinally opened seeds inside pipette tips submerged in water-filled tubes. The ISTA (2017) guidelines recommend a minimum sample size of 1000 seeds with a maximum subsample size of 250 seeds, while EPPO (2013) standards specify that husks and hulls may also be used as alternative test material.

2.2. Extraction from Plant Tissues

For the extraction of nematodes from leaves, shoots, and other soft plant tissues, the Baermann funnel and its modifications are the most recommended methods. To detect low-level infestations, these methods

should be applied for at least 48 hours (EPPO, 2013; Van Bezooijen, 2006). Additionally, blender-filtration and centrifugal-flotation techniques are also employed, particularly in samples containing large amounts of tissue, where they provide efficient results (Hooper, 1986). The literature emphasizes that method selection is critical depending on tissue type; for fresh leaves, the Baermann funnel is considered the most suitable for recovering active nematodes.

2.3. Extraction from Soil and Mixed Materials

For nematode isolation from soil and the rhizosphere, sieving, elutriation, and centrifugal-flotation methods are commonly applied (Coolen & D'Herde, 1972; Hooper, 1986). These procedures concentrate nematodes, allowing subsequent purification by Baermann funnel or other separation techniques. Such protocols are particularly important for evaluating persistent stages in soil.

2.4. Microscopic Examination and Slide Preparation

Extracts obtained from plant material and soil may contain all developmental stages, including adults and juveniles. Under a stereomicroscope, members of the order Aphelenchida can be recognized by the presence of a large, rounded median bulb. Most species are robust-bodied and sluggish in movement; in contrast, *A. besseyi* is slender, pale in color, and an efficient “swimmer,” exhibiting characteristic sinuous movements in water (Tamura & Kegasawa, 1957; Tamura & Kegasawa, 1958; Hollis & Keoboonrueng, 1984).

Selected individuals from the extracts are transferred onto glass slides to prepare temporary mounts. Nematodes become immobilized when collected in a water drop and gently heated up to approximately 60 °C. Individuals of *A. besseyi* killed by mild heat appear straightened. Preparations may be sealed with wax or nematodes can first be placed in a fixative solution to produce permanent slides. Although temporary water mounts are often preferred for species identification, fixed specimens allow clearer observation of structures such as the stylet.

Morphological diagnosis particularly considers sexual dimorphism in body size: females measure 0.62–0.88 mm in length, while males range from 0.44–0.72 mm. The head region is offset, and the median bulb is large and oval-shaped. The tail tapers conically and terminates in a distinctive mucron with four projections, giving a star-like appearance. This mucron is regarded

as a key diagnostic feature for differentiating *A. besseyi* (Nandakumar et al., 1975; EPPO, 2009; EPPO, 2013).

3. TAXONOMY AND IDENTIFICATION

3.1. Taxonomic Classification (Franklin and Siddiqi, 1972)

Kingdom: Animalia

Phylum: Nemata

Class: Secernentea

Order: Aphelenchida

Family: Aphelenchoididae

Genus: *Aphelenchoides* Fischer, 1894

Species: *Aphelenchoides besseyi* Christie, 1942

3.2. Identification

Name: *Aphelenchoides besseyi* Christie, 1942

Synonyms: *Aphelenchoides oryzae* Yokoo, 1948; *Asteroaphelenchoides besseyi* (Christie, 1942) Drozdovsky, 1967

Taxonomic position: Nematoda: Aphelenchida: Aphelenchina: Aphelenchoididae

Bayer computer code: APLOBE

Phytosanitary categorization: EPPO A2 list no. 122; EU Annex designation: II/A1 on rice and II/A2 on strawberry

3.3. Identification

Accurate identification of *A. besseyi* is essential for understanding its biology and for developing effective management strategies. The close morphological resemblance to other *Aphelenchoides* species, combined with its ability to induce variable symptoms in different hosts, represents a major challenge for diagnosis.

In general, species-level identification of *Aphelenchoides* nematodes relies on conventional microscopic techniques, based on the measurement of diagnostic morphological traits. However, as with most plant-parasitic nematodes, this approach provides reliable results only for adult individuals. For definitive species-level identification, detailed examination of morphological characters under high-powered microscopy ($\geq \times 1000$

magnification with oil immersion) is required. Furthermore, differential interference contrast microscopy, and when accessible, scanning electron microscopy (SEM), offer critical assistance, particularly for the detailed assessment of lateral fields and tail morphology.

Nevertheless, diagnosis of *Aphelenchoides* species based solely on morphology is highly challenging. Therefore, several molecular diagnostic methods have been developed to support species identification (Ibrahim et al., 1994a, b). Molecular techniques allow detection at all life stages, including immature individuals, and yield reliable results in cases of low-level infestations or when atypical or damaged adults are present. Nonetheless, the specificity of current molecular assays is constrained, since the majority of tests have been developed and validated using a limited number of species and populations from narrow geographic areas.

When diagnosing *A. besseyi*, the potential occurrence of other *Aphelenchoides* species in soil, foliage, and rice husks must be considered (Table 1). Unfortunately, many of these species are morphologically difficult to distinguish, and inadequate species descriptions further complicate identification (Sanchez-Monge et al., 2015). For this reason, a combined approach employing both morphological and molecular methods is strongly recommended for accurate diagnosis of *A. besseyi*.

Table 1. A diagnostic key used to differentiate adult specimens of the genus *Aphelenchoides* from other nematode genera found in soil and plant tissues (Karssen & Groza, 2018).

1	Stylet present	2
	Stylet absent	NAS
2	Four-part pharynx with cylindrical procorpus, metacarpus with plates, slender isthmus and glandular basal bulb	3
	Two-part pharynx, anterior part slender, posterior part expanded, glandular and muscular	NAS
3	Dorsal pharyngeal gland outlet in metacarpus; metacarpus very large, often appears nearly as wide as the diameter of the body	4
	Dorsal pharyngeal gland outlet in procorpus behind stylet knobs; metacarpus moderate to reduced in size (less than three-fourths body width)	NAS
4	Pharyngeal glands lobe-like, long dorsal overlap of intestine	5
	Pharyngeal glands pyriform, not overlapping intestine; or pharyngeal glands lobe-like, ventral overlap of intestine	NAS
5	Lateral fields with four or fewer incisures*; stylet with basal knobs or swellings; female tail conoid, elongate conoid, convex conoid or subcylindrical to a pointed or narrowly rounded terminus; male spicules robust, thorn-shaped; adanal bursa absent	6
	Lateral fields with six or more incisures; stylet without basal knobs; female tail short, subcylindroid and with broadly rounded terminus; male spicules slender, tylenchoid; adanal bursa present	NAS
6	Tails of both sexes short, usually less than four times anal body width	7
	Tails of both sexes elongate to filiform, usually more than four times anal body width	NAS
7	Stylet slender, often about 10–12 μm and usually less than 20 μm ; vulval flap absent; male without small bursa-like flap at tail tip	<i>Aphelenchoides</i>
	Not with the above combination of characters	NAS

NAS: not *Aphelenchoides* species.

*** Khan et al. (2012) reports populations having lateral fields with 6 incisures (additional information compared to the IPPC Diagnostic Protocol; IPPC, 2016).**

3.3.1. Description of *Aphelenchoides besseyi*

The morphological diagnosis of *Aphelenchoides besseyi* relies on conventional microscopic examination (Figure 1; 2). Reliable species-level identification is possible only in adult individuals, while juvenile stages are inadequate for accurate diagnosis. *A. besseyi* is distinguished by a prominent metacarpus (median bulb), with the esophageal gland overlap generally positioned dorsally. The dorsal esophageal gland opens into the esophageal lumen at the metacarpus level, just anterior to the pump chamber, whereas the subventral esophageal glands open posterior to the pump chamber into the lumen. This description is adapted from Hunt (1993).

Female

The female of *A. besseyi* has a slender body, usually straight or slightly curved ventrally when relaxed. The posterior part of the body tapers slightly anteriorly from the esophageal glands; the head region is about half the body width, rounded, and unstriated, with the lip base being wider than the body. The labial framework is six-rayed and weakly sclerotized; cheilorhabdions are slightly sclerotized. The lateral fields occupy about one-fourth of the body width and contain four incisures. The stylet is sharply pointed anteriorly, comprising about 45% of the total stylet length, and bears small basal swellings approximately 1.75 μm in diameter. The procarpus is cylindrical, 1.5–2 times as long as the width of the median bulb, and carries a refractive valvular structure just posterior to its midpoint. The esophageal glands overlap dorsally and subdorsally along the intestine for 4–8 body widths. The nerve ring is located about one body width posterior to the median bulb, and the excretory pore is usually situated near the anterior margin of the nerve ring. The hemizonid, distinct in specimens recovered from non-cultured seeds, lies 11–15 μm posterior to the excretory pore, while the hemizonion, positioned 20–30 μm behind the hemizonid, is usually difficult to observe. Cuticular striations are spaced at intervals of 0.9–1.1 μm at midbody.

The vulva is transverse, with slightly elevated lips. The spermatheca is elongate-oval, conspicuous, and may reach a length about eight times its width when fully distended; it is typically filled with sperm, containing a central nucleus surrounded by a ring of black granules. The ovary is relatively short and does not extend anteriorly to the esophageal glands; oocytes are arranged in 2–4 rows. The post-vulval uterine sac is narrow, delicate, and difficult to discern; it does not contain sperm and measures 2.5–3.5 body widths long, being less than one-third of the distance from vulva to anus. In cultured nematodes, it is more conspicuous and rounded. The tail is conoid,

straight, narrowing posteriorly to a finely rounded terminus. Its length is 3.5–5 anal body diameters. At the tail tip, a mucron with three to four projections of variable shape is present, usually forming a star-like (stellate) appearance.

Male

Males of *A. besseyi* are nearly as numerous as females. In relaxed individuals, the posterior body end is curved ventrally through about 180°. The lip region, stylet, and esophagus are similar to those of the female. The tail is conical and terminates in a mucron bearing 2–4 pointed projections. Three pairs of ventro-submedian papillae are present: the first pair is adanal, the second located slightly posterior to mid-tail, and the third is subterminal. The spicules exhibit typical generic characteristics; however, the proximal end lacks a dorsal prominence (apex) and possesses only a moderately developed ventral rostrum. Dorsal spicules measure 18–21 μm in length (average 19.2 μm). The testis is single and elongate. The tail terminus bears four variable mucronate projections.

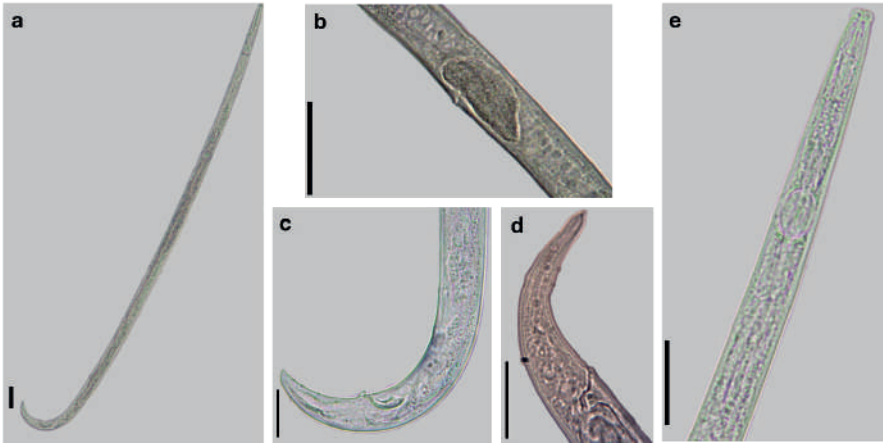


Figure 1. a. General morphology of the *Aphelenchoides besseyi*, b. Vulva, c. tail of male, d. tail of female and e. anterior.

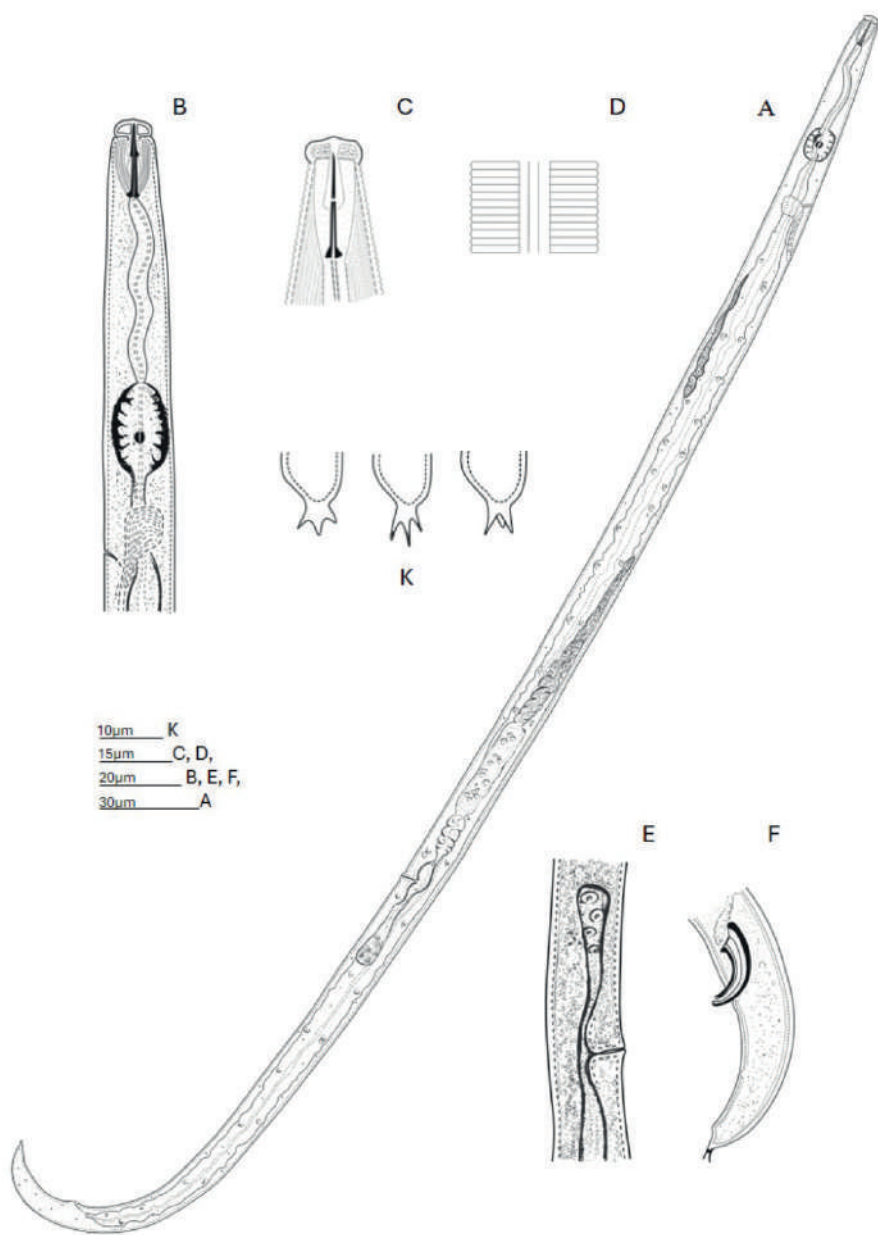


Figure 2. General morphology of the Aphelenchoides besseyi. A. Female; B. Anterior end of male showing the median bulb of the esophagus, nerve ring, and position of the excretory pore; C. Head region of female; D. Lateral field; E. Post-vulval uterine sac of female; F. Tail terminus of male; G. Variations in mucro shape (star-like tail tip) of female.

3.3.2. Molecular Diagnosis

Identification of *Aphelenchoides besseyi* based solely on morphological traits is often difficult because:

- Morphometric variations may occur among individuals,
- Confusion with closely related species (*A. fragariae*, *A. ritzemabosi*) is common,
- Morphological identification is unreliable in juvenile stages.

For these reasons, molecular methods are employed as supportive and confirmatory tools alongside morphology.

PCR Assays

In molecular analyses, DNA is typically extracted from single individuals, followed by PCR-based assays for species-level identification (Sakai, 2010). The most commonly targeted gene regions include:

- **28S rRNA D2–D3 expansion domains:** Subbotin et al. (2006) demonstrated that the D2A/D3B primer set can reliably distinguish *A. besseyi*.
- **18S rRNA and ITS regions:** Chizhov et al. (2006) and Khan et al. (2012) reported the utility of sequences from these regions for the diagnosis of *A. besseyi*.

DNA Barcoding

DNA barcoding is increasingly used for species identification through comparative sequence analysis and is widely applied to distinguish *A. besseyi* from other *Aphelenchoides* species. The most frequently employed barcoding loci include COI, 18S rRNA, and 28S rRNA regions. Sequences generated by these assays are deposited in public databases such as GenBank and Q-bank as reference data (EPPO, 2016).

Phylogenetic trees and network analyses provide insights into the genetic relatedness of populations collected from different geographical regions and allow assessment of intraspecific variation (Ye et al., 2007; Oliveira et al., 2019). Among these, COI-based DNA barcoding is currently regarded as one of the most reliable molecular tools for identifying *A. besseyi*. However, simultaneous use of multiple loci improves both specificity and accuracy of species diagnosis.

Molecular diagnostics of *A. besseyi* is critically important for:

- Differentiation from morphologically similar species (*A. ritzemabosi*, *A. fragariae*),
- Elucidation of genetic diversity among populations from different regions,
- Rapid and reliable detection in quarantine and phytosanitary programs.

Accurate identification of *A. besseyi* requires an integrative approach combining morphology and molecular tools. While morphological study of adults remains fundamental, morphometric variability among populations and similarity to related species may lead to misidentifications (Christie, 1942; Khan et al., 2012; Sanchez-Monge et al., 2015). Molecular assays targeting gene regions such as ITS-rDNA, the D2–D3 domains of 28S rRNA, and mitochondrial COI enhance specificity and reliability of species recognition (Subbotin et al., 2006; Oliveira et al., 2019). Integration of both morphological and molecular approaches not only strengthens diagnostic accuracy but also enables comprehensive understanding of genetic diversity, phylogenetic relationships, and dispersal dynamics of the species (Ye et al., 2007; EPPO, 2016).

4. HOST RANGE

The principal hosts at risk are rice and strawberry. *Aphelenchoides besseyi* has also been recorded on other crop plants (e.g., *Capsicum annuum* var. *longum*, *Gossypium hirsutum*, *Zea mays*), ornamentals (e.g., *Agave amica*, *Ficus elastica*, chrysanthemums), and turf grasses (e.g., *Panicum*, *Setaria*) (Table 2).

Soybean (*Glycine max*) has been identified as a host of *A. besseyi* under laboratory conditions (Oliveira et al., 2019) and has also been reported in natural field infestations (Meyer et al., 2017). However, reports differ regarding host susceptibility and the severity of subsequent damage. In addition, seeds of *Fraxinus americana* imported from the United States have been detected carrying infestations of *A. besseyi* (Gokte et al., 1989).

Table 2. Host list of *Aphelenchoides besseyi*

Host List	Reference
<i>Abelmoschus esculentus</i> (L.) Moench	Samina & Iqbal (2019)
<i>Agave amica</i> (Medik.) Thiede & Govaerts	Bala et al. (2019) Khan et al. (2012)
<i>Allium cepa</i> L.	Bridge et al. (2005)
<i>Asplenium nidus</i> L.	Tsay et al. (1998) Wu et al. (2016)
<i>Avena sativa</i> L.	Nemaplex (2021)
<i>Boehmeria nivea</i> (L.) Gaudich.	Fortuner (1970)
<i>Capsicum annuum</i> L.	Bridge et al. (2005) Hockland & Eng (1997)
<i>Chrysanthemum</i> sp. L.	Khan et al. (2012)
<i>Chrysanthemum indicum</i> L.	Wheeler & Crow (2019)
<i>Chrysanthemum maximum</i> Ramond.	Goodey et al. (1965)
<i>Chrysanthemum X morifolium</i> Ramat	Goodey et al. (1965)
<i>Coleus blumei</i> Benth.	Goodey et al. (1965)
<i>Colocasia esculenta</i> (L.) Schott	Bridge et al. (2005)
<i>Cyperus iria</i> L.	Goodey et al. (1965)
<i>Dahlia pinnata</i> Cav.	Goodey et al. (1965)
<i>Digitaria sanguinalis</i> Scop.	Goodey et al. (1965)
<i>Dioscorea cayenensis</i> Lam.	Noronha et al. (2020)
<i>Dioscorea trifida</i> L. f.	Bridge et al. (2005)
<i>Erechtites praealta</i> Raf.	Goodey et al. (1965)
<i>Ficus elastica</i> Roxb. ex Hornem	Marlatt (1966) Marlatt (1975)
<i>Fragaria glandiglora</i> Ehrn.	Jen et al. (2012)
<i>Fragaria x ananassa</i> Duchesne ex Rozier	Oliveira et al. (2019)
<i>Fragaria vesca</i> L.	Fernandez et al. (1998)
<i>Fraxinus americana</i> L.	Gokte et al. (1989)
<i>Gerbera jamesonii</i> Bolus ex. Hooker	Oliveira et al. (2019)
<i>Gladiolus</i> sp. L.	Khan et al. (2012)
<i>Glycine hispida</i> L.	Gokte et al. (1992)
<i>Glycine max</i> (L.) Merr.	Calandrelli et al. (2022) Meyer et al. (2017) Oliveira et al. (2019)
<i>Gossypium hirsutum</i> L.	Favoreto et al. (2018a) Favoreto et al. (2018b)
<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.	Karssen & Groza (2018)
<i>Hydrangea macrophylla</i> Ser.	Goodey et al. (1965)
<i>Impatiens balsamina</i> L.	Goodey et al. (1965) Khan et al. (2012)
<i>Ipomoea batatas</i> L.	Bridge et al. (2005)

Continued from Table 2

<i>Nicotiana tabacum</i> L.	Favoreto et al. (2024)
<i>Oryza sativa</i> L.	Tulek (2016) Çelik et al. (2020)
<i>Panicum</i> sp.	Karssen & Groza (2018)
<i>Panicum miliaceum</i> L.	Gokte & Mathur (1993)
<i>Pennisetum</i> sp.	Karssen & Groza (2018)
<i>Phaseolus vulgaris</i> L.	Chaves et al. (2013)
<i>Pluchea odorata</i> L.	Goodey et al. (1965)
<i>Polianthes tuberosa</i> L.	Khan et al. (2012)
<i>Saccharum officinarum</i> L.	Fernandez et al. (1998)
<i>Saintpaulia ionantha</i> Wendl.	Karssen & Groza (2018)
<i>Setaria italica</i> Beauvois.	Gokte & Mathur (1993)
<i>Sporobolus poiretti</i> Hitch.	Karssen & Groza (2018)
<i>Sorghum halepense</i> Pers.	Khan et al. (2012)
<i>Stylosanthes hamata</i> (L.) Taub.	Gokte et al. (1992) Khan et al. (2012)
<i>Tagetes</i> sp. L.	Goodey et al. (1965)
<i>Tithonia diversifolia</i> A. Gray	Goodey et al. (1965)
<i>Torenia fournieri</i> Linden	Goodey et al. (1965)
<i>Vanda</i> sp. v. X	Goodey et al. (1965)
<i>Vigna unguiculata</i> (L.) Walp.	Favoreto et al. (2022) Noronha et al. (2023)
<i>Zea mays</i> L.	Bridge et al. (2005) Khan et al. (2012)
<i>Zinnia elegans</i> Jacq.	Goodey et al. (1965)

5. MANAGEMENT

According to the European and Mediterranean Plant Protection Organization (EPPO), the rice white tip nematode has been included in the A2 list of quarantine pests since 1981.

5.1. Cultural Practices

Cultural measures represent an effective strategy in reducing populations of *Aphelenchoides besseyi*. The use of nematode-free seed and cultivation in nematode-free fields verified by soil analysis can prevent infestations (Taylor, 1969; Huelma et al., 1994). Practices such as planting clean seed and reclaiming infested areas can limit disease spread (El-Saadony et al., 2021). In addition, the use of resistant cultivars and crop rotation play significant roles in suppressing nematode populations (Hagag et al., 2024).

Rice cultivars vary considerably in their susceptibility to *A. besseyi* (Cralley & French, 1952; Atkins & Todd, 1959).

Utilizing certified nematode-free planting material is an effective strategy to prevent the spread of plant-parasitic nematodes (PPNs), including *A. besseyi* (Coyne et al., 2013). When rice is sown dry and fields are flooded after seedlings reach 7.5–10 cm in height, white tip symptoms occur in approximately 60% of cases. Flooding during germination results in milder disease expression. In contrast, direct sowing under flooded conditions kills most nematodes within one week, with only 0.5% of plants affected; this practice suppresses nematode populations for several years (Cralley, 1956). Similarly, early planting has been reported as an effective measure in the U.S. (Cralley, 1949).

5.2. Hot-water treatment Control

Pre-sowing hot-water treatment of infected seeds is an important physical control method against *A. besseyi*. It reduces nematode populations and prevents their dissemination (Atkins & Todd, 1959). Hot-water treatment is considered an effective approach, with several protocols proposed. Soaking seeds in cold water for 16–20 h followed by immersion in hot water at 50–52 °C for 5–10 min proved effective (Yoshii & Yamamoto, 1950c). Treatments at 60 °C for 20 min, however, delayed germination (Yoshii & Yamamoto, 1951).

For large seed lots lacking specialized equipment, 24 h pre-soaking is recommended, whereas for small samples direct hot-water immersion at 55–61 °C for 10–15 min is effective (Atkins & Todd, 1959). Gamma irradiation has also been investigated, with doses of 5–35 Gray reducing infection rates from 61% to 4% and increasing yield (Aleksandrova, 1985). The International Rice Research Institute (IRRI) recommends immersion of infested seeds in hot water at 52–57 °C for 15 min to eliminate *A. besseyi* (Mew & Misra, 1994).

Treatment temperature and duration must be carefully optimized, as both nematode mortality and seed germination capacity are directly affected (Hagag et al., 2024). Hot-water treatment is therefore regarded as an environmentally friendly, chemical-free physical control method.

5.3. Chemical Control

Various chemical methods have been studied and applied for decades in the control of *A. besseyi*. Nematicides such as fenamiphos, an acetylcholinesterase inhibitor, have been widely used, though their effectiveness depends on

application method and environmental conditions (El-Saadony et al., 2021). Following restrictions on methyl bromide use, research into alternative nematicides has expanded (El-Saadony et al., 2021).

Seed, soil, foliar applications, and fumigation have all been tested. For example, soaking rice seed in 1% potassium chloride or 1% sodium chloride solutions for 20 h followed by sun-drying at 40–41 °C for 6 h eliminated 95–97.6% of nematodes (Sivakumar, 1987). Fungicides and nematicides such as BMC (Methyl-N2-benzimidazolyl carbamate), thiabendazole, benomyl, carbofuran, fenitrothion, and oxamyl have shown successful results in seed treatments (Da Silva, 1992; Fortuner & Williams, 1975; Gregon & Prot, 1993; Tsay et al., 1998).

Soil treatments with fensulfothion (5 kg ha⁻¹) and diazinon (15 kg ha⁻¹) significantly reduced spread of *A. besseyi*. Foliar sprays of 0.5% dibetafluroethyl-p-nitrophenyl phosphate also proved highly effective (Sudakova & Stoyakov, 1971).

In foliar treatments applied before flowering, carbendazim was most effective in producing nematode-free seed. Fenitrothion reduced the number of sterile tillers, while phosphamidon increased grain weight and yield, reducing empty grains (Tiwari, 2000). Applications during the flag-leaf stage showed parathion, etaphos, isofenphos, carbosulfan, and monocrotophos to be effective (Kumar & Shivkumar, 1998). Post-planting applications of ethoprop and carbofuran resulted in 19% yield increases and effective control (Lee et al., 1976).

Fumigation with methyl bromide (100 g m⁻³ for 30 min) killed both nematodes and egg sacs (Tsay et al., 1995). In Zenith rice, 6 h fumigation with methyl bromide at 1.25 lb/1000 ft³ completely eradicated seedborne nematodes without affecting germination (Tullis, 1951). However, direct nematicide application on seeds was found to have limited efficacy (Hoshino & Togashi, 2000). Seed treatment with benomyl or benomyl spraying 1–15 days after transplanting significantly reduced damage from *A. besseyi* (Gergon & Prot, 1993).

5.4. Biological Control

Biological control agents offer promising alternatives for managing *A. besseyi*. Both bacterial and fungal antagonists have been shown to suppress nematode populations. Examples include *Xenorhabdus bovienii*, *Bacillus thuringiensis*, *Purpureocillium lilacinum*, *Volutella citrinella*, and *Pseudomonas fluorescens*, which have demonstrated efficacy against *A. besseyi* (Pathak & Khan, 2010; Tulek et al., 2018; Zhang et al., 2021; Pires et al., 2022).

Although studies remain limited, some report promising results. Tulek et al. (2018) demonstrated that separate applications of *X. bovienii* and *P. lilacinum* suppressed white tip nematode populations, with combined application achieving greater success. Similarly, Zhang et al. (2021) reported that the fungus *Volutella citronella* GUCC2219 showed 59.45% predation in vitro, killing all nematodes within 72 h.

Between 2018 and 2022, research emphasized bacterial and fungal biological control agents (BCAs) and their potential to suppress major plant-parasitic nematodes (PPNs) including *A. besseyi*, *Ditylenchus dipsaci*, *Bursaphelenchus xylophilus*, *Meloidogyne* spp., *Globodera* spp., *Nacobbus aberrans*, *Heterodera* spp., *Rotylenchulus reniformis*, *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, and *Xiphinema index* (Jones et al., 2013; Kantor et al., 2022). These studies highlight the importance of encouraging further research and screening of BCAs for future PPN management strategies.

5.5. Host Plant Resistance

The use of resistant rice cultivars against *A. besseyi* represents an environmentally friendly and sustainable management option. Resistant varieties offer both economic and ecological advantages compared to chemical control (Sasser, 1989; Reversat et al., 2003; Starr & Roberts, 2004). Resistance varies among genotypes, making the identification of resistant and tolerant cultivars critical for breeding programs (Tulek et al., 2015).

Studies conducted in the U.S. as early as 1949 demonstrated differential susceptibility of rice cultivars to *A. besseyi* (Cralley & Adair, 1949; Peng & Moens, 2003). Arkansas Fortuna, Rexoro, Nira 43, and Bluebonnet were identified as resistant, significantly reducing white tip incidence. In Japan, resistance from the Asa-Hi cultivar was incorporated into other varieties as a valuable breeding source (Nishizawa, 1953).

More recent evaluations revealed broad resistance spectra. For example, among 14 Iranian genotypes, four were highly resistant, four moderately resistant, three moderately susceptible, and three highly susceptible (Jamali & Mousanejad, 2011). In a separate study involving 1003 cultivars from diverse ecological and geographical backgrounds, three were found to be immune, 10 highly resistant, 164 moderately resistant, and 826 susceptible or highly susceptible (Margarita et al., 1994).

Similar findings were reported globally. In the U.S., cultivars such as Arkansas Fortuna, Asahi, Bluebonnet, Hill Long Grain, Century 231, Rexoro, Nira, and Texas Patna were resistant, while Century Patna 231,

Century 52, and Rexark were highly resistant (Cralley & Adair, 1949; Atkins & Todd, 1959). In Japan, Tosan 38 was highly resistant, Norin 43 and Norin 8 resistant, and Natsushimo and Norin-Mochi 5 very resistant (Goto & Fukatsu, 1956). In India, Chinoor and Gumartia were nearly immune, while Surmartia was tolerant (Dastur, 1936). In Italy, Carnaroli and Pierrot were highly resistant, while Rinaldo Bersani was resistant (Orsenigo, 1954).

Overall, identification and deployment of resistant rice cultivars are fundamental to reducing *A. besseyi* populations and minimizing the need for chemical interventions. Thus, resistant varieties constitute a key component of integrated management strategies, particularly in regions where the nematode is widespread.

5.6. Integrated Management Approaches

Integrated management strategies combining cultural, chemical, and biological measures provide effective control of *A. besseyi*. This approach exploits the synergistic effects of multiple methods to sustainably suppress nematode populations (Abd-Elgawad et al., 2025). Moreover, integrated management helps minimize environmental impacts and reduces the risk of resistance development.

6. References

- Abd-Elgawad, M. M., 2025. Integrated nematode management strategies: Optimization of combined nematicidal and multi-functional inputs. *Plants*, 14(7): 1004.
- Aleksondrova, I. A., 1985. Efficacy of irradiation of rice seed infected with *Aphelenchoides besseyi* Christie, 1942 with 60 Co gamma-rays. *Byulleten Vsesoyuznogo Instituta Gelmintologii* in. K. I. Skryabina, 41: 5-8.
- Allen, M. W., 1952. Taxonomic status of the bud and leaf nematodes related to *Aphelenchoides fragariae* (Ritzema Bos, 1891). *Proceedings of the Helminthological society of Washington*, 19(2): 108-120.
- Atkins J.G. & E.H. Todd, 1959. White tip disease of rice. III. Yield test and varietal resistance. *Phytopathology* 49: 189-191.
- Bala S.C., R. Nihal, M.R. Khan, 2019. Pathogenicity and population dynamics of foliar nematode, *Aphelenchoides besseyi* infecting tuberose in West Bengal, India. *Journal of Environmental Biology*, 40: 1159-1163.
- Barat, H., Delassus, M., & Vuong, H. H. (1969). The geographical distribution of white tip disease of rice in tropical Africa and Madagascar. In *Helminthological Abstracts* (Vol. 40, pp. 269-273).
- Bridge J, Plowright RA, Peng D (2005) Nematode parasites of rice. In: *Plant parasitic nematodes in subtropical and tropical agriculture* (eds Luc M, Sikora RA, Bridge J), pp. 87-130.
- Calandrelli A, Silva MT, Miamoto A, Rinaldi LK, Favoreto L, Meyer MC, Machado AC, Silva SA, Dias-Arieira CR (2022) Host-parasite relationship between *Aphelenchoides besseyi* and soybean. *Nematology* 25(1), 33-44.
- Çelik ES, Devran Z (2019) Identification and quantification of *Aphelenchoides besseyi* from rice using qPCR. *European Journal of Plant Pathology* 154(3), 691-703.
- Chaudhury, R., & Chaudhury, R. (1996). Effect of storage temperature and moisture on the survival of the white tip nematode, *Aphelenchoides besseyi*, and infested paddy, *Oryza sativa*, seeds. *Annals of Plant Protection Sciences*, 4(1), 16-21.
- Chaves N, Cervantes E, Zabalgogazcoa I & Araya C (2013) *Aphelenchoides besseyi* Christie (Nematoda: Aphelenchoididae), agente causal del amachamiento del frijol comun. *Tropical Plant Pathology* 38, 243-252.
- Chizhov VN, Chumakova OA, Subbotin SA & Baldwin JG (2006) Morphological and molecular characterization of foliar nematodes of the genus *Aphelenchoides*: *A. fragariae* and *A. ritzemabosi* (Nematoda: Aphelenchoididae) from the Main Botanical Garden of the Russian Academy of Sciences, Moscow. *Russian Journal of Nematology* 14, 179-184.

- Christie, J. R. (1942). A description of *Aphelenchoides besseyi* n. sp., the summer-dwarf nematode of strawberries, with comments on the identity of *Aphelenchoides subtenuis* (Cobb, 1926) and *Aphelenchoides hodsoni* Goodey, 1935.
- Coolen, W.A. and d'Herde, C.J. (1972) A Method for the Quantitative Extraction of Nematodes from Plant Tissue. Ghent State Agriculture Research Centre.
- Coyne, D., Adewuyi, O., Rotifa, I., Afolami, S., 2013. Pathogenicity and damage potential of five species of plant-parasitic nematodes on plantain (*Musa* spp., AAB genome) cv. Agbagba. *Nematology* 15, 589–599.
- Cralley EM, Adair CR (1949). Rice disease in Arkansas in 1948. *Plant Disease Reporter* 33: 257–259.
- Cralley, E. M. (1949). White tip of rice. Abstract. *Phytopathology*, 39, 5.
- Cralley, E.M., and R.G. French. 1952. "Studies on the control of white tip of rice." *Phytopathology*. 42:6.
- Cralley, M. (1956). A new control measure for white tip nematodes. University of Arkansas for Medical Sciences Regional Centers, 5(4), 5.
- Çelik ES, Tülek A, Devran Z (2020) Development of a novel scale based on qPCR for rapid and accurate prediction of the number of *Aphelenchoides besseyi* in paddy rice. *Crop Protection* 127,104975.
- Da Silva, G. S. (1992). White tip nematode and national rice production. *Informe Agropecuario Belo. Horizonte*, 16, 57-59.
- Dastur, J. E. (1936). A nematode disease of rice in the Central Provinces. *Proceedings of the Indian Academy of Science*, 4, 108-121.
- El-Saadony, M. T., Abuljadayel, D. A., Shafi, M. E., Albaqami, N. M., Desoky, E. S. M., El-Tahan, A. M., ... & Saad, A. M. (2021). Control of foliar phytoparasitic nematodes through sustainable natural materials: Current progress and challenges. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(12), 7314-7326.
- EPPO (2013) PM 7/119 (1) Nematode extraction. *Bulletin OEPP/EPPO Bulletin* 43, 471–495.
- EPPO (2016) PM 7/129 DNA barcoding as an identification tool for a number of regulated pests. *EPPO Bulletin* 46, 501–537.
- EPPO, 2009. 7-025: Detection of *Aphelenchoides besseyi* on *Oryza sativa*.
- Favoreto L, Bueno R, Calandrelli A, França PP, Meyer MC, Machado AC (2022) *Aphelenchoides besseyi* parasitizing cowpea (*Vigna unguiculata*) in Brazil. *Plant Disease* 106(6), 1555-1557.
- Favoreto I, Faleiro O, Freitas MA, Brauwiers LR, Galbieri R, Homiak JA, Lopes-Caitar VS, Marcelino-Guimarães, Meyer MC (2018b) First report of

- Aphelenchoides besseyi* infecting the aerial part of cotton plants in Brazil. Plant Disease 102(12), p 2662.
- Favoreto L, Faleiro VO, Freitas MA, Brauwiers LR, Galbieri R, Homiak JA, Lopes-Caitar VS, Marcelino-Guimaraes FC, Meyer MC (2018a) First report of *Aphelenchoides besseyi* infecting the aerial part of cotton plants in Brazil. Plant Disease 102(12), p 2662.
- Favoreto L, Meyer MC, Loreto RB, Calandrelli A, França PP, Aleandro da Silva S, Zamboni Machado AC (2024) *Aphelenchoides besseyi* parasitizing tobacco cultivars in Brazil. Plant Disease 108(7), 1964-1968. <https://doi.org/10.1094/PDIS-06-23-1161-SC>
- Fernandez Diaz-Silveira, M., and Herrera, J.O. 1998. Nematropica 28: 151-163.
- Fortuner R (1970) On the morphology of *Aphelenchoides besseyi* Christie, 1942 and *A. siddiqi* n.sp. (Nematoda, Aphelenchoidea). Journal of Helminthology VLIX 2, 141-152.
- Fortuner, R., & Williams, K. J. O. (1975). Review of the literature on *Aphelenchoides besseyi*, Christie, 1942, the nematode causing white tip disease in rice. Helminthological Abstracts, Series B, Plant Nematology, 44(1), 1-39.
- Franklin MT & Siddiqi MR (1972) *Aphelenchoides besseyi*. CIH Descriptions of Plant-Parasitic Nematodes. Set 1, no. 4. CAB International, Wallingford (GB).
- Gokte N, Mathur VK (1993) Treatment schedule for denematization of seeds of *Setaria italica* and *Panicum miliaceum* infested with *Aphelenchoides besseyi*. Nematologica 39:274-276.
- Gokte, N., Mathur, V. K, Lai, A., & Rajan. (1989). *Fraxinus americana*: A new host record for *Aphelenchoides besseyi*. Indian Journal of Nematology, 19, 80.
- Gokte, N., Mathur, V. K.; Lal, A., Rajan. 1992. On The Occurrence Of *Aphelenchoides besseyi* And Some Free Living Nematode Species In Stylosanthes Hamata Seed. Nematologia Mediterranea 20:63.
- Goodey, J. B., M. T. Franklin, and D. J. Hooper. 1965. T. Goodey's: The Nematode Parasites of Plants Catalogued Under Their Hosts. Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, Bucks, England. Third Edition
- Goto, K., & Fukatsu, R. (1952). Studies on white tip of rice caused by *Aphelenchoides oryzae* Yokoo: II. Population and distribution of the nematodes on the infected plants. Phytopathological Society of Japan, 16(2), 57-60.
- Goto, K., & Fukatsu, R. (1956). Studies on the white tip disease of rice III. Analysis and nature of varietal resistance. Tokyo University of Agriculture and Technology, 6, 123-149.
- Gregon, E. B., & Prot, J. C. (1993). Effect of benomyl and carbofuran on *Aphelenchoides besseyi* on rice. Fundamental and Applied Nematology, 14, 1-7.

- Hagag, E. S., Tahoona, A. M., & Elamawi, R. M. (2024). *Aphelenchoides besseyi* management: evaluation of rice variety resistance and control practices. *Nematropica*, 54.
- Hockland S & Eng L (1997) *Capsicum annuum* v. *longum*: A new host record for the rice white tip nematode, *Aphelenchoides besseyi*. *International Journal of Nematology* 7, 229.
- Hockland, S. (2004). *Aphelenchoides besseyi*. EPPO Bulletin 34, 303-308. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2338.2004.00713.x>.
- Hollis, J. P., and S. Keoboonrueng. 1984. Nematode parasites of rice. Pp. 95–146 in W. R. Nickle, ed. *Plant and insect nematodes*. New York: Marcel Dekker.
- Hooper, D.J., 1986. Extraction of free-living stages from soil. In: Southey, J.F. (Ed.), *Laboratory Methods for Work with Plant and Soil Nematodes*. Her Majesty's Stationery Office, London, pp. 5–30.
- Hoshino, S., & Togashi, K. (1999). A simple method for determining *Aphelenchoides besseyi* infestation level of *Oryza sativa* seeds. *Journal of nematology*, 31(4S), 641.
- Hoshino, S., & Togashi, K. (2000). Effect of Water-Soaking and Air-Drying on Survival of *Aphelenchoides besseyi* in *Oryza sativa* Seeds. *Journal of Nematology*, 32(3), 303.
- Hu Y, Pan F, You J, Sha H, Fang J (2023) First report of *Aphelenchoides besseyi* causing white tip disease of rice in Heilongjiang province of China. *Plant Disease* (early view). <https://doi.org/10.1094/PDIS-06-22-1387-PDN>
- Huang, C. S., Huang, S. P., & Lin, L. H. (1972). The effect of temperature and development and generation periods of *A. besseyi*. *Nematologica*, 18(4), 432-438.
- Huelma, C. C., Prot, J. C., Merca, S. D., & Mew, T. W. (1994). *Aphelenchoides besseyi* in irrigated upland and lowland rice during dry and wet seasons.
- Hunt DJ (1993) *Aphelenchoides besseyi*. Species description. In: *Aphelenchida, Longidoridae and Trichodoridae, their Systematics and Bionomics*, pp. 56–58. CAB International, Wallingford (GB).
- Ibrahim SK, Perry RN & Hooper DJ (1994b) Use of esterase and protein patterns to differentiate two new species of *Aphelenchoides* on rice from other species of *Aphelenchoides* and from *Ditylenchus angustus* and *D. myceliophagus*. *Journal of Nematology* 40, 267–275.
- Ibrahim SK, Perry RN, Burrows PR & Hooper DJ (1994a) Differentiation of species and populations of *Aphelenchoides* and of *Ditylenchus angustus* using a fragment of ribosomal DNA. *Journal of Nematology* 26, 412– 421.
- ISTA (2017) 7-025 Detection of *Aphelenchoides besseyi* on *Oryza sativa*. Version 1.13, p. 7-025-1, 7-025-5.

- Jamali, S., & Mousanejad, S. (2011). Resistance of rice cultivars to white tip disease caused by *Aphelenchoides besseyi* Christie. Journal of Agricultural Technology, 7(2), 441-447.
- Jamali, S., Pourjam, E., Safaei, N., & Alizadeh, A. (2009). Assessment of quantitative loss caused by white tip disease (*Aphelenchoides besseyi*) in green house and microplot conditions. Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources, 13(47), 291-300.
- Jen, F., T. Tsay & P. Chen, 2012. Plant Disease 96:1763-1766
- Jodon, N.E., 1935. Improving rice varieties. Bienn. Rep. La Rice Exp. Stn, 1933-1934, pp. 15-18.
- Jones, J. W. (1938). Rice culture in the southern states (No. 1808). US Government Printing Office.
- Jones, J.T.; Haegeman, A.; Danchin, E.G.J.; Gaur, H.S.; Helder, J.; Jones, M.G.K.; Kikuchi, T.; Manzanilla-López, R.; Palomares-Rius, J.E.; Wesemael, W.M.L.; et al. Top 10 plant-parasitic nematodes in molecular plant pathology. Mol. Plant Pathol. 2013, 14, 946-961.
- Kakuta, T. (1915). On black grain diseases of rice. Journal of Plant Protection, Tokyo, 2, 214-218.
- Kantor, M.; Handoo, Z.; Kantor, C.; Carta, L. Top Ten Most Important U.S.-Regulated and Emerging Plant-Parasitic Nematodes. Horticulturae 2022, 8, 208.
- Karssen, G., & Groza, M. (2018). First report of the plant-parasitic nematode *Aphelenchoides besseyi* (Nematoda: Aphelenchoididae) on rice in Romania. EPPO Bulletin, 48(2).
- Khan MR, Handoo ZA, Rao U, Rao SB & Prasad JS (2012) Observations on the foliar nematode, *Aphelenchoides besseyi*, infecting tuberose and rice in India. Journal of Nematology 44, 391-398.
- Kumar, S., & Sivakumar, C. V. (1998). Management of rice white tip nematode *Aphelenchoides besseyi*. Indian Journal of Nematology, 28, 85-87.
- Lee, Y. B., Han, S. C., & Park, J. S. (1976). On the control effort of some chemicals to rice white tip nematode (*Aphelenchoides besseyi*) after transplanting of rice. Korean Journal of Plant Protection, 15, 193-197.
- Lin, M., Ding, X., Wang, Z., Zhou, F., & Lin, N. (2004). Description of *Aphelenchoides besseyi* from abnormal rice with small grains and erect panicles symptom in China. Rice Science, 12, 289-294.
- Margarita, B., Popova, Grigorii, L., & Zelenskii, S. A. S. (1994). An assessment of resistance in cultivars of *Oryza sativa* L. to *Aphelenchoides besseyi* Christie, 1942, Russian Journal of Nematology, 2(1), 41-44.
- Marlatt RB (1966) *Ficus elastica* a host of *Aphelenchoides besseyi* in a sub-tropical climate. Plant Disease Reporter 50, 689-691.

- Marlatt RB (1975) Control of foliar nematode, *Aphelenchoides besseyi*, in *Ficus elastica* 'Decora'. Plant Disease Reporter 59, 4.
- Martin, A. L. (1939). The effects of magnesium and calcium on "white tip" of rice. American Journal of Botany, 846-852.
- Martin, A. L., & Altstatt, G. E. (1940). Black kernel and white tip of Rice.
- Mew, T. W., & Misra, J. K. (Eds.). (1994). A manual of rice seed health testing. p. 59. International Rice Research Institute. ISBN 971-22-0049-3.
- Meyer, M. C., Favoreto, L., Klepker, D., & Marcelino-Guimarães, F. C. (2017). Soybean green stem and foliar retention syndrome caused by *Aphelenchoides besseyi*. Tropical Plant Pathology, 42(5), 403-409.
- Muthukrishnan, T. S., Rajendran, G., & Handrasekaran (1974). Studies on the white tip nematode of rice, *Aphelenchoides besseyi* in Tamil Nadu. Indian Journal of Nematology, 4, 188-193.
- Nandakumar, C., J. S. Prasad, Y. S. Rao, and J. Rao. 1975. Investigations on the white-tip nematode (*Aphelenchoides besseyi* Christie, 1942) of rice (*Oryza sativa* L.). Indian Journal of Nematology 5:62-69.
- Nemaplex, 2021. Host range of a genus and species of plant-feeding nematodes. (Web page: <http://nemaplex.ucdavis.edu/Nemabase2010/NematodePageHostRangeResults.aspx?NgenusNspec=Aphelenchoides%20besseyi>) (Date accessed: March 2021).
- Nishizawa, T. (1953). Studies on the varietal resistance of rice plants to the rice nematode disease. Senchu shingare byo (VI). Bulletin of the Kyushu Agricultural Experimental Station, 1, 339-349.
- Noronha MA, Assunção MC, Costa MGS, Muniz MFS, Favoreto L, Serceiro BC, Machado ACZ (2020) First report of *Aphelenchoides besseyi* causing leaf spot on yam (*Dioscorea cayenensis*) in Brazil. Plant Disease 104(11), 3083-3084. <https://doi.org/10.1094/PDIS-03-20-0511-PDN>
- Noronha MD, Assunção MC, Muniz MD, Machado AC (2023) *Aphelenchoides besseyi* causing leaf spot on cowpea under field conditions in Brazil. Australasian Plant Disease Notes 18, 11. <https://doi.org/10.1007/s13314-023-00496-0>
- Oliveira CJ, Subbotin SA, Alvarez-Ortega S, Desaeager J, Brito JA, Xavier KV, Freitas LG, Vau S, Inserra RN (2019) Morphological and molecular identification of two Florida populations of foliar nematodes (*Aphelenchoides* spp.) isolated from strawberry with the description of *Aphelenchoides pseudogoodeyi* sp. n. (Nematoda: Aphelenchoididae) and notes on their bionomics. Plant Disease 103(11), 2825-2842.
- Orsenigo M (1954). Suscettibilità di varietà italiane di riso alla malattia della 'white tip'. Annali della Facoltà di Agraria Università Cattolica del S. Cuore, Milano 51: 1-7 (in Italian with English summary).

- Ou, S. H. (1985a). Diseases caused by nematodes (pp. 337-346). CAB International, Wallingford, UK.
- Ou, S.H. 1985b. Rice Diseases (2nd edition). New England: Commonwealth Mycological Institute.
- Öztürk, G., Enneli, S. 1997. Türkiye’de çeltiklerde ilk kez saptanan Çeltik beyaz uç nematodu, *Aphelenchoides besseyi* Christie (Aphelenchida: Aphelenchoididae). Türk Entomoloji Derneği, 21 (2): 129-132.
- Pathak B, Khan MR (2010) Comparative field efficacy of chemical, botanical and biological agents against foliar nematode, *Aphelenchoides besseyi* infecting tuberoses. Indian J Nematol 40:83–87
- Peng, Y., & Moens, M. (2003). Host resistance and tolerance to migratory plant-parasitic nematodes. Nematology, 5(2), 145-177.
- Pires, D., Vicente, C. S., Menéndez, E., Faria, J. M., Rusinque, L., Camacho, M. J., & Inácio, M. L. (2022). The fight against plant-parasitic nematodes: Current status of bacterial and fungal biocontrol agents. Pathogens, 11(10), 1178.
- Prot JC (1992). White tip. In: Webster RK, Gunnel PS, editors. Compendium of Rice Diseases. Davis, CA, USA: A.P.S. Press, University of California, pp. 46–47.
- Rajan, A. L., & Mathur, V. K. (1990). Host range and morphological studies on four isolates of *Aphelenchoides besseyi* Christie. Indian Journal of Nematology, 20, 177-183.
- Reversat, G., Lorieux, M., Ghesquiere, A., Fernandez, L., Soriano, I. R., & Brar, D. S. (2003). Progress and potential of rice research on nematode resistance in Asia and Africa. AFPP 7th international conference on plant diseases, Tours, France, 3-5.
- Sakai, H. (2010). A DNA extraction method with SDS from single nematodes for direct application to PCR amplification. Japanese Journal of Nematology, 40(1), 13-14.
- Samina S, Iqbal E (2019) Nematode fauna of Kurram agency, Pakistan. Pakistan Journal of Nematology 37, 1–20.
- Sanchez-Monge A, Flores L, Salazar L, Hockland S & Bert W (2015) An updated list of the plants associated with plant-parasitic *Aphelenchoides* (Nematoda: Aphelenchoididae) and its implications for plant-parasitism within this genus. Zootaxa 4013, 207–224.
- Sasser, J. N. (1989). Plant-parasitic nematodes: The farmer’s hidden enemy (115 p). Raleigh, North Carolina, USA, North Carolina State University press.
- Sivakumar, C. V. (1987). Disinfection of white tip nematodes in rice seeds. Indian Journal of Nematology, 17, 148-149.

- Starr, J. L., & Roberts, P. A. (2004). Resistance to plant parasitic nematodes: Nematode management and utilization. Wallingford, UK, Commonwealth Agricultural Bureau International (CABI) publishing, 2: 879-907.
- Swain, P. K. (1987). White tip nematode of rice, Department of Nematology, College of Agriculture, Bhubaneswar-3. Pest Management Society of Odisha Newsletter, 1, 20.
- Subbotin, S.A., Sturhan, D., Chizhov, V.N., Vovlas, N. & Baldwin, J.G. (2006). Phylogenetic analysis of Tylenchida Thorne, 1949 as inferred from D2 and D3 expansion fragments of the 28S rRNA gene sequences. Nematology 8, 455-474. DOI: 10.1163/156854106778493420
- Sudakova, I. M., & Stotakov, A. V. (1967). The reproduction and longevity of *Aphelenchoides besseyi*. Zoologicheskii Zhurnal, 46(7), 1097-1099.
- Sudakova, I. M., & Stotakov, A. V. (1971). New Organophosphorus compounds possessing nematocidal properties. Materialy Nauchnykh Konferentsii Vsesoyuznogo Obshchestva Gelmintologov, 23, 267-272.
- Takimoto, S., 1943. J. Pl. Protect. Tokio, 3, 33-109.
- Tamura, I., and K. Kegasawa. 1957. Studies on the ecology of the rice nematode, *Aphelenchoides besseyi* Christie I. On the swimming away of rice nematodes from the seeds soaked in water and the relation to the water temperatures. Japanese Journal of Ecology 7:111– 114.
- Tamura, I., Kegasawa, K. 1956. Studies on the ecology of the rice nematode, *Aphelenchoides besseyi* Christie, V. On the abnormal growth of rice plant and decrease in yield caused by rice nematode. Japanese Journal of Ecology 9, 120-124.
- Tanaka, I., & Uchida, S. (1941). On the abnormal growth of rice. J PI Prot Tokyo, 28, 193-200.
- Tamura, I., and K. Kegasawa. 1958. Studies on the ecology of the rice nematode, *Aphelenchoides besseyi* Christie II. On the parasitic ability of nematodes and their movement into hills. Japanese Journal of Ecology 8:37–42.
- Taylor, A.L. 1969. "Nematode parasites of rice." Pp. 264-268, J.E. Peachey (ed.), Nematodes of Tropical Crops. Albans, Herts, England: Commonwealth Bureau of Helminthology.
- Tikhonova, L. V. (1966). *Aphelenchoides besseyi* Christie, 1942 (Nematode; Aphelenchoididae of rice and its control. Zoologicheskii Zhurnal, 45, 1759-1766.
- Tiwari, S. P. (2000). Efficacy of pesticides in the management of white tip disease of rice. Plant Protection Science, 8, 206-208.
- Tiwari, S. P., & Khare, M. N. (2003). White tip caused by *Aphelenchoides besseyi*, an important seed-borne disease of rice. Advances in nematology, 103-114.

- Todd, E. H., & Atkins, J. G. (1958). White tip disease of rice: I. Symptoms, laboratory culture of nematodes, and pathogenicity tests. *Phytopathology*, 48(2), 632-637.
- Togashi, K., & Hoshino, S. (2003). Trade-off between dispersal and reproduction of a seed-borne nematode, *Aphelenchoides besseyi*, parasitic on rice plants. *Nematology*, 5(6), 821-829.
- Tsay TT, Cheng YH, Teng YC, Lee MD, Wu WS, Lin YY (1998) Bionomics and control of rice white tip disease nematode, *Aphelenchoides besseyi*. *Plant Protection Bulletin (Taipei)* 40, 3, 277-286.
- Tsay, T. T., Cheng, Y. H., Cheng, H. Y., Lin, Y.Y., & Wu, W. S. (1995). Occurrence and control of nematode diseases on bulbous flowers. *Plant Pathology Bulletin*, 4, 180-192.
- Tulek, A. 2016. Effect of white-tip nematode, *Aphelenchoides besseyi*, on grain yield and yield traits of some japonica rice cultivars under field conditions. *Nematropica* 46:8-13.
- Tulek, A., & Cobanoğlu, S. (2010). Distribution of the rice white tip nematode, *Aphelenchoides besseyi*, in rice growing areas in Trace region of Turkey. *Nematologia Mediterranea*, 38, 215-217.
- Tullis, E. C. (1951). Control of the seed borne nematode of rice by fumigation with methyl bromide. *Texas Agricultural Experiment Station*, 1413, 4.
- Tullis, E. C., & Cralley, E. M. (1936). Chlorosis of rice induced by iron deficiency.
- TÜLEK, A., Kepenekci, I., ÇİFTÇİGİL, T. H., SÜREK, H., Akin, K., & Kaya, R. (2015). Reaction of some rice cultivars to the white tip nematode, *Aphelenchoides besseyi*, under field conditions in the Thrace region of Turkey. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 39(6), 958-966.
- Tülek, A., Kepenekçi, İ., Evlice, E., Hekimhan, H., & Çobanoğlu, S. (2012). Türkiye’de Çeltik Beyaz Uç Nematodu (*Aphelenchoides besseyi* Christie, 1942) Üzerine Araştırmalar. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 68-71.
- Tülek, A.; Kepenekçi, İ.; Oksal, E.; Hazır, S. Comparative Effects of Entomopathogenic Fungi and Nematodes and Bacterial Supernatants against Rice White Tip Nematode. *Egypt. J. Biol. Pest. Control*. 2018, 28, 1-6.
- Uebayashi, Y., T. Amano, and I. Nakanishi. 1971. On the abnormal rice kernel “Kokutenmai” I. Symptoms and relations between these abnormal kernels and rice white tip nematode, *Aphelenchoides besseyi* Christie. *Bulletin of the Aichi-ken Agricultural Research Center Series A (Food Crop)* 3:46-54.
- Van Bezooijen, J. (2006). Methods and techniques for nematology.
- Wheeler L, Crow WT (2019) Pathogenicity of *Aphelenchoides besseyi* on *Chrysanthemum*. *Journal of Nematology* 51, Supplement, Abstracts from

- the Society of Nematologists Annual Meeting 2019 p. 45. https://www.exeley.com/exeley/journals/journal_of_nematology/51/i_current/pdf/10.21307_jofnem-2019-065.pdf [Accessed 28 May 2020]
- Wu G-L, Kuo T-H, Tsay T-I, Tsai I-J, Chen P-J (2016) Glycoside hydrolase (GH) 45 and 5 candidate cellulases in *Aphelenchoides besseyi* isolated from bird's-nest fern. PLoS ONE 11(7), e0158663. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0158663>
- Ye, W., Giblin-Davis, R. M., Braasch, H., Morris, K., & Thomas, W. K. (2007). Phylogenetic relationships among *Bursaphelenchus* species (Nematoda: Parasitaphelenchidae) inferred from nuclear ribosomal and mitochondrial DNA sequence data. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 43(3), 1185-1197.
- Yokoo, T. (1948). *Aphelenchoides oryzae* n. sp., parasitic nematode of rice. *Annals of the Phytopathological Society of Japan*, 13, 40-43.
- Yoshii, H. 1946. Nematode heart blight of rice. A preliminary report. *Agriculture and Horticulture Japan* 19, 981-982 (Ja)
- Yoshii, H., & Yamamoto, S. (1950a). A rice nematode disease Senchu Shinagaro Byo: I. Symptom and pathogenic nematode: II. Hibernation. III. Infection course of disease. *Journal of Agriculture, Kyushu University*, 9, 287-292.
- Yoshii, H., & Yamamoto, S. (1950b). A rice nematode disease, Senchu Shinagaro Byo: II. Hibernation of *Aphelenchoides oryzae*. *Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University*, 9(3), 223-233.
- Yoshii, H., & Yamamoto, S. (1950c). A rice nematode disease Senchu Shinagaro Byo IV: Prevention of the present disease. *Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University*, 9, 293-310.
- Yoshii, H., & Yamamoto, S. (1951). On some methods for the control of rice nematode disease. *Science Bulletin of the Faculty of Agriculture, Kyushu University*, 12, 123-131.
- Zem, A. C., & Mamteiro, A. R. (1977). The white tip nematode occurs in rice seeds. *Brazilian Journal of Agriculture*, 52, 81-82.
- Zhang, X.; Zhang, H.; Jiang, Z.; Bai, Q.; Wu, S.; Wang, Y.; Li, C.; Zeng, X.; Gan, X.; Xie, X.; et al. A new strain of *Volutella citrinella* with nematode predation and nematicidal activity, isolated from the cysts of potato cyst nematodes in China. *BMC Microbiol.* 2021, 21, 323.

Fen Bilimleri ve Matematik Üzerine Disiplinlerarası Çalışmalar

Editör:

Prof. Dr. Femin YALÇIN KÜÇÜKBAYRAK