

Yüksek Eğitimli Uzman Hemşire İstihdamı ile Acil Servislerde Hizmet Kalitesinin Yükseltilmesi için Simülasyon Uygulaması: Türkiye Sağlık Sistemi

Implementation of Simulation to Increase Emergency Department Service Quality with High – Educated Specialist Nurses Employment: Turkish Health System

Abdulkadir ATALAN¹ , Cem Çağrı DÖNMEZ²  Yasemin AYAZ ATALAN³ 

¹Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği, 34722 İstanbul, Türkiye

²Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği, 34722 İstanbul, Türkiye

³Bozok Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği, 6600 Yozgat, Türkiye

Öz

Acil servisler sağlık sistemin temel yapı taşını oluşturmaktadır. Bu çalışmada Türkiye'deki acil servislerin çalışma sistemleri incelenerek, acil servislerdeki problemler dikkate alınmıştır. Özellikle metropol şehirlerde acil servislerdeki yoğunluk ölçülemez haldedir. Bunun başlıca nedeni acil servislere gelen çoğu hastanın acil diye nitelendirilen bir sağlık sorununun bulunmamasıdır. Bu durum, hastaların bekleme ve hastanede kalış sürelerinin çok uzun olmasına ve tedavi edilen hasta sayısının azalmasına neden olmaktadır. Bu çalışma ile acil servislerde acil olmayan ya da ayakta tedavi edilebilecek olan hastaların **yüksek eğitimli uzman hemşireler** istihdamı ile tedavi edilerek hastanedeki bekleme süresinin azaltılması amaçlanmıştır. 1/24 (günlük) ve 7/24 (haftalık) çalışma esasına göre uygulanan kesikli-olay simülasyon örneği ile YUH istihdamı sağlanarak tedavi edilen hasta sayısında, 1/24 esasına göre %26,71 ve 7/24 esasına göre %15,13 oranında artış sağlandığı görülmüştür. Hastaların acil servise kayıt yaptıkları andan itibaren tedavi olmak için bekledikleri süre 1/24 esasına göre %38,67 ve 7/24 esasına göre %53,66 oranlarında iyileşme sağlanarak bekleme süresi kısaltılmıştır. Aynı şekilde bir hastanın tedavi olmak için acil servislerde geçirmesi gereken süre ortalama 82,46 dakikadan 53,97 dakikaya düşürülmüştür. Bulgular arasında, acil servislerde istihdam edilen kaynaklardan yeteri kadar verim alınamamasıyla YUH istihdamı sayesinde kaynaklara ait verimlilik oranlarında bir denge sağlandığı görülmüştür. Ek olarak, YUH istihdamı ile doktorların çalışma yoğunluklarının azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Acil Servisler, Yüksek Eğitimli Uzman Hemşire, Simülasyon, Acil Servis Kaynakları

Abstract

Emergency departments are the cornerstones of the healthcare systems. However, emergency services are not able to do their primary duty. This is mainly due to the fact that most of the patients who come to the emergency department do not have any serious health problem defined as emergency. This study examined the working system of emergency services in Turkey. Especially, in metropolitan cities the intensity in emergency services is becoming immeasurable. This situation causes the waiting time of the patients to be excessive. This research aimed to decrease the waiting time of the patients by being treated by **high-educated specialist nurses (HSN)** in the emergency departments that are not urgent or outpatient. HSN, as a different healthcare employee class, has been proposed to treat patients who are engaged in emergency services but in fact whose health status is not urgent.

A discrete event simulation approach was applied to obtain tangible results with real numerical data. Strategies or scenarios that are expected to occur in normal life not only require high costs but also need a lot of time. In such studies, simulation applications enable to get results in a faster and shorter time. Otherwise, both higher budget and time are needed in the studies that require application to put it into practice. Therefore, it is indispensable for researchers to make simulation applications which need short time and low cost but give low margin of error. In this study, a three-dimensional simulation model has been developed with two scenarios for the emergency department. In these scenarios, the number of treated patients, the waiting time of the patients, the duration of the patients in the emergency

department, and the utilization rates of resources of emergency department were compared.

With the help of developed patient flow chart, the patient is examined in the triage area by HSN after the normal triage procedure and then is exited or referred to polyclinic if needed. The patient, who was examined by HSN, is no longer examined by the doctor again unless necessary. The patient is referred to the doctor according to the urgency and type of disease, and after the doctor's examination, referral or outpatient referrals are carried out. In this case, not all the patients will have to wait for their doctor.

According to the discrete-event simulation example applied on 1/24 and 7/24 basis, it was observed that the number of patients treated by providing employment of HSN was increased by 26,71% on the basis of 1/24 and 15,13% on the basis of 7/24. The waiting time for treatment was reduced by 38.67% on 1/24 basis and 53.66% on 7/24 basis, respectively, from the time the patients were enrolled in emergency services. In the literature data, the rate of check in to emergency services of patients who do not have an emergency situation is usually above 50%. The lowest rate of patient waiting time was estimated as 50% (Physician) / 50% (HSN) on a 1/24 basis and 40% (Physician) / 60% (HSN) on a 7/24 basis. The time required for a patient to be treated in emergency services for treatment was reduced from an average of 82.46 minutes to 53.97 minutes. Among the findings, it has been seen that the efficiency of the employment of HSN has provided a balance in the efficiency rates of the resources by not getting the efficiency as high as the resources employed in the emergency services. In addition, it has been found that the employment intensity of physicians decreases with the employment of HSN. In accordance with these results, it is observed that the HSN employment and the productivity ratios of the resources are balanced.

In brief, the aim of this study is to improve the structure and the quality of the healthcare system and to increase the patient satisfaction. For this purpose, it is proposed to increase the authority and activity of the nurses in the healthcare system. The results obtained emphasize the accuracy and validity of this objective. As a result, emergency services in the healthcare system of Turkey should be reinforced with HSN employment by the government. With this recommendation, it will help to reduce the intensity of emergency services and to make the resources used more efficient. This study consists of five parts. In the first part, information about the function of the emergency services and the types of nurses in the healthcare system are provided. The second part contains a literature review of the methods developed and applied for the solution of problems in the healthcare sector. In the third part, there is a description of the method of this study. The identification of the patient flow chart and data required for the creation of the simulation model is made in this section. The construction and operation of the simulation model is included in this part. In the fourth section, simulation results are compared and discussed. In the last part, the conclusion and a brief review of the study are involved.

Keywords: Emergency Services, High-Educated Specialist Nurses, Simulation, Emergency Service Resources

I. GİRİŞ

Sağlık hizmeti, insanlık tarihi kadar eski olan bir ihtiyaçtır. İnsanın değişmesi ile hem teknolojik olarak hem de yapısal olarak kalite açısından sağlık sistemleri de değişmiştir (Sheingold & Hahn, 2014). Bu durumun birçok nedenleri bulunmaktadır. Başlıca sebebi ise insanların daha çok yaşama isteği sağlık sistemlerinin değişmesine ve kalitesinin artmasına neden olmaktadır. Günümüzde kalite anlayışı, müşterilerin ya da hastaların memnuniyeti olarak değerlendirilmektedir. Sağlık sistemlerinde hasta memnuniyetini arttıracak önemli iki parametre bulunmaktadır. Bekleme süresinin az olması (Bleustein et al., 2014) ve tedavi maliyetinin (Fenton, Jerant, Bertakis, & Franks, 2012) düşük olması sağlık kalitesini etkileyen parametreler olarak göze çarpmaktadır. Bu çalışmada bu iki önemli parametre dikkate alınarak bir örnek simülasyon modeli oluşturulmuştur.

Sağlık sistemlerinde birçok bileşen bulunmaktadır. Bu bileşenlerin en önemlisi acil servislerdir (Schoor & Venkatesh 2012). Bu servisler hastanelerin diğer organlarını besleyen ve çalışmasına katkı sağlayan en önemli unsurlardır. Ülkelerin sağlık sistemlerinde yer alan acil servislerin çalışma prensipleri farklılık göstermektedir. Bu çalışmada ise Türkiye sağlık sisteminin merkezinde yer alan acil servislerin çalışma sistemleri dikkate alınmıştır.

Ayakta tedavi olabilecek hastaların acil servislerine çokça başvurmaları, acil servislerin yoğunluğunu arttırmaktadır (CHSRF, 2010; Durand et al., 2012; Salway, Valenzuela, Shoenberger, Mallon, & Viccellio, 2017; Uscher-Pines, Pines, Kellermann, Gillen, & Mehrotra, 2013). 2005 yılında Türkiye Acil Tıp dergisinde yayınlanan bir makaleye göre bir acil serviste kayıt altına alınan 4000 hastanın %50'si acil olmayan hasta olarak sınıflandırılmıştır. Bu hastalardan ancak %10 civarındaki hastaya acil olarak müdahale edilmiştir. Başka bir çalışmada bir aylık acil servis kayıtları incelendiğinde hastalardan %88,4'ünün ayakta tedavi edilip taburcu edildiği görülmektedir (Köse, Köse, Öncü, & Tuğrul, 2010). Acil olmayan hastaların çok yüksek oranda acil servislere müracaat etmesi acil servislerin çalışamaz hale gelmesine neden olmaktadır (Tsai, Liang, & Pearson, 2010). Günümüzde gerek acil olan gerekse acil olmayan hastalar acil servislerde belli bir süre geçirmek kaydı ile muayene olmaktadır. Bu süreler hastaların hem muayene sürelerini hem de bekleme zamanlarını olumsuz etkilemektedir (Unwin, Kinsman, & Rigby, 2016). Bu çalışmada bir hastanın hastanede geçirmesi gereken sürenin azaltılması ve dolayısıyla bekleme zamanının düşürülmesi çalışmanın amaçları arasında yer almaktadır.

Türkiye sağlık sistemindeki acil servisler şu şekilde çalışmaktadır; hasta acile gelir, kayıt yapılır, triyaj yapıldıktan

sonra hastanın aciliyetine göre sınıflandırma (yeşil, turuncu, kırmızı alanlar) yapıp birimlere gönderilir, (hastalık çeşidine bakılmaksızın) muayene için doktor beklenilir. Muayene sonrası gerekli ise reçete yazılır ve hasta çıkış yapar. Ya da hasta muayene sonrası polikliniklere sevk edilir. Bu tür acil servislerde doktorlar daha yoğun olarak çalışmaktadır. Bu tür acil servis çalışma prensibine göre, hemşirelere tanımlanan görev doktorlar tarafından verilen talimatlarla sınırlı kalmaktadır. Bu durumda hemşire bir sonraki talimatı almak için beklemektedir. Zincir halkası gibi düşünüldüğünde hastalar, triyaj için hemşireleri beklemek zorunda kalmaktadır. Bu çalışma ile hasta bekleme süresinin düşürülmesi için hemşirelerin yetkilerinin genişletilmesi önerilmektedir.

Amerika sağlık sistemi incelendiğinde hemşirelerin aldıkları roller ve yetkiler yapılarına göre değişmektedir. Hemşireler aldıkları eğitimleri ve deneyimleri bakımından dört kısma ayrılmaktadır. Beslenme ve hijyen gibi temel hasta bakımını sağlayan hemşire grubu hemşire asistanı ve yardımcısı (Nurses's Assistants and Aides) olarak adlandırılmaktadır. Bu tür hemşireler hastanelerde ya da halk eğitim merkezlerinde kısa süreli eğitim alarak sertifikalı hemşire asistanlığı (Certified Nursing Assistant) seviyesine yükselirler. Devletin onayladığı bir programı tamamlayan ve devlet tarafından ya da özel bir merkezden yapılan bir sınavı başarı ile geçen bir hemşire lisanslı hemşire (Licensed Practical Nurse) unvanını alır. Bu hemşireler mesleki lisanslı hemşire (Licensed Vocational Nurse) olarak da bilinir. Amerika sağlık sisteminde en fazla hemşire Kayıtlı Hemşire (Registered Nurse) sınıfı içerisinde yer almaktadır. Hasta bakımı için gerekli olan en üst seviye kayıtlı hemşire tarafından sağlanır. Hasta ile doğrudan temas halinde olan bu hemşireler, hastalara ait reaksiyonları, belirtileri ve ilerlemeleri gözlemler, değerlendirir ve kaydederler. Kısaca, bu hemşireler bir hasta için bir hemşirelik programı geliştirir ve o programı yönetir. İleri-pratisyen hemşireler, hastalara en yüksek bakım servisini sağlarlar. İleri Pratisyen hemşiresi olmak için kayıtlı-hemşirelerin klinik uzmanlık alanında yüksek lisans derecesine sahip olmaları gerekmektedir. Doktor iş birliği veya herhangi bir gözetim olmaksızın bağımsız bir şekilde hastalara reçete yazabilme yetkisine sahiptirler. Ancak reçete için görev yaptıkları eyaletlerin belirlediği yasalar çerçevesinde yetkileri vardır ve yazabilecekleri ilaç sınıflarının sınırlandırılması bu yasalar ile kontrol edilmektedirler (Austin & Wetle, 2012).

Hemşire dallarına bakılınca, eğitim seviyesi aynı ancak çalıştıkları alanların farklı olduğu gözlemlenmektedir. Örneğin, Acil Tıp Hemşireliği, Evde Bakım Hemşireliği, Anestezi Hemşireliği, Doğum Hemşireliği, Onkoloji Hemşireliği, Ameliyat Hemşireliği vs. gibi alt branşlardan oluşmaktadır.

Bu çalışmanın önerdiği hemşire sınıfının ise *yetkileri genişletilmiş hemşirelerinin özelliklerinin normal hemşirelere nazaran daha yüksek seviyede olması gerekmektedir. Bu çalışma önerisine göre normal hemşirelik eğitiminin bitirilip, +2 yıl daha eğitim alınarak yüksek eğitimli uzman hemşire (YUH) (High-Educated Specialist Nurse-HSN) istihdamı sağlanmalıdır.* YUH rutin hastalıklar (Soğuk algınlığı, baş ağrısı, grip-nezle, ishal, ateş, halsizlik, vs.) için reçete yazabilme yetkisine sahip olmalıdır. Hastalara verebilecekleri ilaçlar devlet tarafından sınırlandırılabilir ve kontrol altına alınabilir. Bu tür hastalıklar ayakta tedavi edilebilir olduğundan YUH yetkisinde olup, hastaları muayene edebilme imkânı verilmelidir.

Bu çalışmada YUH faktörlü simülasyon modeli ile YUH faktörünün olmadığı simülasyon modeli oluşturularak karşılaştırmalar yapılmıştır. Simülasyon yönteminin kullanılmasının amacı yapılan çalışmanın sonuçlarını doğru ve hızlı bir şekilde maliyetsiz olarak elde etmeyi sağlamaktır. Simülasyon kelime olarak gerçeğin imitasyonu ya da benzetimi anlamına gelmektedir. Planlanan projelerin gerçek hayatta direkt uygulanması hem zaman bakımından hem de maliyet açısından zorlayıcı olmaktadır. Ek olarak, uygulanan projelerin uygulama sonrası istenilen verimin ya da sonuçların alınamaması endişesini içermektedir. Bu nedenle gelecek için bir tahmin sağlayıcı olarak da kullanılan simülasyon tekniklerinin özellikle sağlık alanında kullanılması kaçınılmazdır.

Simülasyon modelleri aynı zamanda karar analitik modellemesi olarak ifade edilmektedir (van Gestel et al., 2010). Sağlık sistemleri için oluşturulan karar problemlerine uygun simülasyon modellerinin esneklik ve kullanıcı için anlaşılır olması istenilen bir durumdur. Simülasyon uygulamalarında modellerin, gerçek modellerin amacına uygun olması ve karmaşık olmaması gerekmektedir. Ancak sağlık alanında geliştirilen simülasyon modellerinin karmaşık bir yapıya sahip olmasının nedeni ardışık kombinasyonlar içermesidir. Herhangi bir üretim ya da ulaşım simülasyonunda yapılan iş için belirlenen akışlarda belirsizlik en az düzeydedir. Örneğin, otomotiv üretiminde insan faktöründen çok robot faktörünün olması üretimdeki değişkenlik oranını minimize etmektedir. Ancak bu durum sağlık alanı için geçerli değildir. Hasta akış şemasında değişikliklerin ve bir sonraki süreç için belirsizliğin olması simülasyon modellerindeki varyasyonların boyutunu arttırmaktadır. Bu nedenle, sağlık alanında planlanan simülasyon modellerinde birden fazla stratejinin geliştirilmesi ve karşılaştırılması gerekmektedir. İlâveten, özellikle acil servislerde tedaviler sipariş edilerek tanımlanamaz ve gelen hastaya uygulanacak tedavi çeşidi önceden kestirilemez.

Bu çalışma beş ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, sağlık sisteminde yer alan acil servislerin işlevi ve hemşire türleri hakkında bilgi sağlanmıştır. İkinci bölüm, sağlık sektöründe oluşan problemlerin çözümü için uygulanan ve geliştirilen yöntemler hakkında literatür araştırmasını içermektedir. Üçüncü kısımda, bu çalışmaya ait yöntemin açıklaması yer almaktadır. Simülasyon modelinin oluşturulması için gerekli hasta akış şemasının ve verilerin tespiti bu bölümde yapılmıştır. Simülasyon modelinin oluşturulması ve çalıştırılması bu bölümde ele alınmıştır. Dördüncü kısımda, simülasyon sonuçlarının karşılaştırılması yapılmıştır. Son kısımda, çalışmaya ait sonuçlara yer verilmiştir.

II. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Sağlık sistemine ait birçok problem bulunmaktadır (Chassin & Galvin, 1998; Larimer et al., 2009; Lichtenstein, 1993). Bu problemleri çözmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Ancak kullanılan yöntemlerin elde edilen sonuçlara göre değerlendirilmesi gerekmektedir. Sözel sonuçlar için anket ya da sözlü mülakat yöntemleri kullanılarak hasta memnuniyeti veya çalışanların performansı ölçülmüştür (Al-Abri & Al-Balushi, 2014; Anhang Price et al., 2014; Ely et al., 2004; Kim et al., 2015; Yates, Kelly, Lindsay, & Usher, 2012; Young Ik, Timothy, & Jonathan, 2013). Ancak bu tür yöntemlere ait sonuçların doğruluk açısından zayıf olduğu ya da gerçekleri yansıtmada yeterli olamayacağı aşikârdır. Bu sebeple, sağlık alanındaki problemlere çözüm getirmek için araştırmacılar tarafından mühendislik uygulamaları çokça kullanılmıştır. Nicel ve somut sonuçlar elde etmek için kullanılan yöntemlerde farklılıklar görülmektedir.

Sağlık alanında en çok kullanılan yöntemlerin başında istatistiksel analiz uygulamaları gelmektedir (Ali & Bhaskar, 2016; Binu, Mayya, & Dhar, 2014; Donabedian, 1985; Goodman, Altman, & George, 1998; Munro, 2005). Özellikle, gerçek ve büyük verileri içeren sağlık sektöründe istatistiksel testlerin ve analizlerin kullanılması kaçınılmazdır (Scott & Mazhindu, 2014). Bu yöntem ile sağlık sistemlerine etki eden faktörlerin belirlenmesi ve gelecek için bir tahmin modelinin oluşturulması sağlanmaktadır (Atalan, 2014; Hart, 2001). Bu faktörler arasında öne çıkan en önemli parametreler ise ekonomik verilerdir. Sağlık servisi için gerekli olan işlemlerden kaynaklanan ekonomik belirsizlikler için istatistiksel analiz uygulamaları kullanılarak sağlık alanındaki problemlere çözüm bulunmaya çalışılmıştır. (Briggs & Gray, 1999). Başka bir çalışmada, Amerika sağlık sistemi hakkında istatistiksel veriler kullanılarak kaliteli sağlık servisi ve hasta güvenliği bilgileri ele alınmıştır. Bu çalışma yılda kaç hastanın yanlış tedavi sonucunda yaşamını yitirdiği ya da hastalar üzerinde görülen kalıcı hasarlar

hakkında bilgileri kapsamaktadır (Grabam, 2011). Bu olumsuz durumun 2008'de yıllık maliyeti yaklaşık olarak 19.5 milyar dolar olarak belirtilmiştir (Ansel, Davidow, Hollander, & Moreno, 2012).

Matematiksel modelleme tekniği ise sağlık alanında kullanılan başka bir yöntemdir (Agarana & Olokunde, 2015; Ahmed & Alkhamis, 2009; Baesler & Sepúlveda, 2001; Batun & Begen, 2013; Cabrera, Luque, Taboada, Epelde, & Iglesias, 2012; Cabrera, Taboada, Iglesias, Epelde, & Luque, 2011; Denton, 2013; Keck, 2003; Wickramasinghe, Bali, Gibbons, Choi, & Schaffer, 2009; Wiler et al., 2010). Acil servislerde istihdam edilen doktor, triyaj hemşireleri ve hasta kayıt yapan personellerin doğru yönetilmesi için optimizasyon modeli uygulanmıştır. Bu yöntem ile hastanın bekleme süresinin azaltılması ve tedavi edilen hasta sayısının artırılması amaçlanmıştır (Cabrera et al., 2011). Özel bir sağlık kuruluşunda hastane hizmet kalitesini ve tedavi edilen hasta sayısını artırmak, hasta güvenliğini sağlamak, hasta memnuniyetini yükseltmek ve hastane kaynaklarının kullanımını optimize etmek için doğrusal programlama yöntemi kullanılmıştır (Agarana & Olokunde, 2015). Ancak bu yöntem kısıtlı olarak çalışmalarda ele alınmıştır. Bunun nedeni, sağlık sistemindeki hasta-akış ve çalışan-akış diyagramlarında deterministik bir yapıdan çok stokastik bir yapının var olmasıdır (Mancilla & Storer, 2013). Stokastik yapılar ise genellikle doğrusal olmayan denklemler ile açıklanabilmektedir. Parabolik durumlarda matematiksel modellemenin çözümü hem zor hem de uzun sürmektedir (Mohamed, 2017). Böyle durumlarda, simülasyon tekniğinin sağlık alanında kullanılması kaçınılmazdır (Spadaro et al., 2017).

Simülasyon tekniğinin sağlık alanında kullanılması 1970'li yıllara dayanmaktadır (England & Roberts, 1978). Simülasyonların kesikli (Discrete) mi ya da sürekli (Continuous) mi olduğuna simülasyon için kullanılan verilerin çeşidine bağlıdır. Sağlık alanında kullanılan simülasyon çeşidi çoğunlukla kesikli simülasyon tekniğidir (Günel & Pidd, 2010). Bunun sebebi, geliştirilen simülasyonlar çalışma zamanlarına göre farklılık göstermektedir. Bu süreler günlük, haftalık, aylık ya da yıllık olarak belirlenmektedir. Genellikle, sağlık sektöründe kesikli simülasyon tekniğinin üç amaç için kullanıldığını görülmüştür. Bu alanlar; hastane kaynaklarının (doktor, hemşire, yatak, memur vs.) planlanması, hastane personeline ait vardiyaların düzenlenmesi ve hasta-akış diyagramlarının planlanması (Günel & Pidd, 2010) olarak dikkate alınmıştır. Hasta randevu simülasyon modellemesi yapılan çalışmalar da bu kapsamda ele alınmıştır (Gupta & Denton, 2008). Bu tür simülasyon uygulamaları bir sağlık kuruluşuna ait yönetim ile alakalı olduğu görülmektedir.

Sağlıkta kullanılan simülasyonun başka alanlarda da modellenmesi yapılmıştır. Bir aile uygulama sağlık merkezi için kesikli simülasyon tekniği uygulanarak hekimlerin hastalar ile geçirdikleri sürelerin arttırılması amaçlanmıştır (Swisher & Jacobson, 2002). Başka bir araştırmada, farmasotik müdahalelerinin ülke bütçesine olan etkisini tahminde bulunmak için ekonomik değerlendirmeler açısından farmakoekonomi istihdamında kesikli simülasyon yönteminden faydalanılmıştır (Caro, 2005). Diyabetin görme tehdidi altındaki bir komplikasyonu olan diyabetik retinopati taraması için kesikli simülasyon modeli geliştirilmesi (Brailsford & Schmidt, 2003) bu tür çalışmaları arasında yer almaktadır.

Kesikli simülasyon modelleri acil servislerde kullanımı çok yaygındır (Ceglowski, Churilov, & Wasserthiel, 2007; Connelly & Bair, 2004; Raunak, Osterweil, Wise, Clarke, & Henneman, 2009). Geliştirilen simülasyon modellerinde genellikle hasta bekleme süresinin azaltılması amaçlanmıştır (Blake, Carter, & Richardson, 1996; Komashie & Mousavi, 2005; Mandahawi, Al-Shihabi, Abdallah, & Alfarah, 2010). Bir araştırmada, çocuk acil servisi için 517 hasta gözlemlenerek yeni bir hasta akışı geliştirilmesi ve çalışan personel sayısında eklemeler yapılarak bekleme zamanlarının düşürülmesi simülasyon ile gerçekleştirilmiştir (Hung, Whitehouse, O'Neill, Gray, & Kissoon, 2007; Wang, Guinet, Belaidi, & Besombes, 2009). Acil servislerin yönetilmesine ve kapasitelerinin arttırılmasına yönelik çalışmalarda da simülasyon uygulamasından faydalanılmıştır (Duguay & Chetouane, 2007; Jun, Jacobson, & Swisher, 1999).

III. ÇALIŞMA YÖNTEMİ

Bu çalışmada Türkiye sağlık sisteminde yer alan acil servislerde yaşanan yoğunluğun sebep olduğu yüksek bekleme zamanının düşürülmesi, acil servis kaynaklarının verimli hale getirilmesi ve tedavi edilen hasta sayısının arttırılması amaçlanmıştır. Bu çalışma ile Türkiye'nin sağlık sistemine ait mevcut hemşirelik çalışma ve branşlaşma kurallarında büyük bir değişiklik yapılarak **YUH** sınıfı oluşturulup, ayakta ve acil olduğu düşünülmeyen ama acil servisleri meşgul eden hastaların, YUH tarafından muayene edilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Bu durumun kesikli bir simülasyon örneği uygulanarak rakamsal veriler ile somut sonuçların alınması sağlanmıştır. Bu tür çalışmalarda hızlı sonuç alınabilmesi için simülasyon uygulamaları kaçınılmazdır. Aksi halde tatbikat gerektiren çalışmalarda uygulama yapmak için hem zamana hem de bütçeye ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak kısa zamanda ve düşük bir maliyet ile hata payının düşük olduğu simülasyon uygulamalarının yapılması araştırmacılar için vazgeçilmez bir durumdur. Bu bölüm dört başlık altında incelenmiştir.

3.1. Yüksek Eğitimli Uzman Hemşire (YUH) Özellikleri, Yetkileri ve Hakları

Genellikle hemşireler çalıştıkları alanlara göre branşlaşmaktadırlar. Örneğin, ameliyathanede doktorlara yardımcı olmak için görev yapan hemşireler, cerrahi hemşire ya da ameliyathane hemşiresi olarak tecrübe kazanmaktadır. Başka bir örnekte, hem doğum anında doktorlara yardım eden hem de doğum sonrası hastaya taburcu olana kadar destek sağlayan hemşire grupları ise doğum hemşireliği olarak branşlaşmaktadır. Ancak, bu öneklerde bahsi geçen hemşirelerin aldıkları eğitim düzeyi aynı olduğundan, eğitim sonrası görev yapacakları birimde tecrübe kazanmaktadırlar. Bu çalışma ile her hemşirenin alması gereken eğitiminin dışında uzmanlaşmak istediği alanlarda ek eğitim ve staj yaptırılarak branşlaşmaları gerektiği vurgulanmıştır. 6283 Sayılı Hemşirelik Kanununun 4. Maddesine göre bu konu hakkında yer alan "Hemşirelerin birinci fıkrada sayılan hizmetlerde çalışma alanlarına, pozisyonlarına ve eğitim durumlarına göre görev, yetki ve sorumlulukları Sağlık Bakanlığınca çıkarılacak yönetmelikle düzenlenir" (Türk-Tabipleri-Birliği, 2007) ifadesi bu çalışmayı desteklemektedir. Bu çalışmada **YUH** olarak tanımlanmış hemşire sınıfına ait şu özellikler içermelidir:

Eğitim özellikleri:

- Dört yıllık temel hemşirelik üniversite eğitiminin tamamlanmış olması,
- Üniversite eğitimi sonrası yüksek lisans eğitimi için giriş sınavından geçmiş olması,
- Yüksek lisans eğitimi tamamlanmış olması,
- YUH belgelerini yenilemek için belirli aralıklarla yapılacak olan sınavları başarmış olması

Yetkileri:

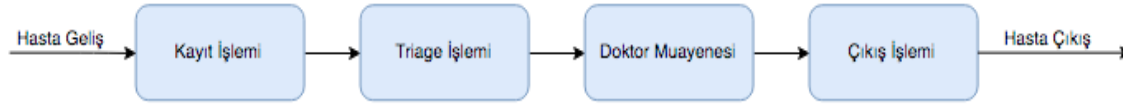
- Acil servislerde istihdam edilmesi,
- Belli hastalıklar için doktor iş birliği olmadan hastaları muayene edebilmesi,
- Yasalar çerçevesinde belirlenen ilaçlar için reçete yazabilmesi,
- Diğer hemşireleri denetlemesi

Sosyal Hakları:

- Normal hemşire vardiya sistemine ve çalışma saatlerine sahip olması,
- Normal hemşirelerden yüksek ama doktorlardan düşük ücret alması,
- Sağlık Bakanlığının sağladığı diğer sosyal haklara sahip olması

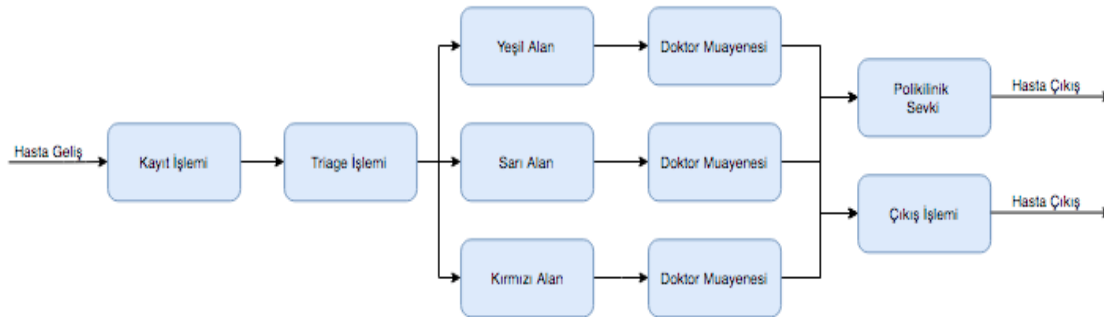
3.2. Acil Servis Hasta Akış Diyagramları

Ülkelere ait acil servislerde çalışma prensipleri farklılık gösterir. Bu çalışmada Türkiye sağlık sistemine ait acil servislerin çalışma prensipleri ele alınmıştır. Genel itibarı ile acil servislerde hasta akışı şekil 1’de gösterilmiştir.



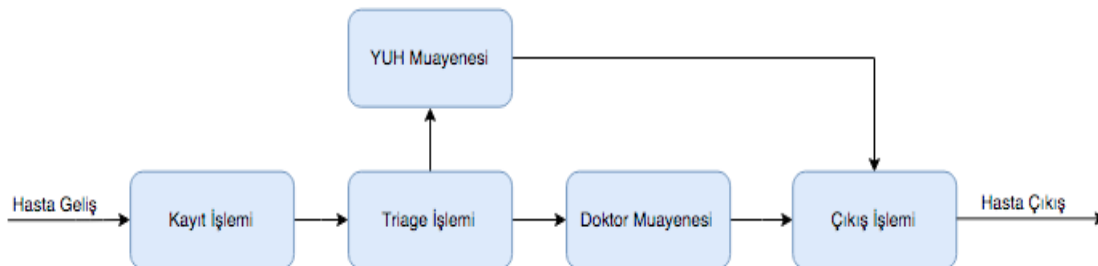
Şekil 1. Acil servis hasta akış şeması

Şekil 1’e göre hasta acil servisine gelir ve kayıt yaptırır. Hemşire tarafından hastanın triyaj işlemi yapılır. Daha sonra doktor tetkiki ile hastaya reçete yazılır ve çıkış ya da poliklinik sevk işlemleri yapılır. Şekil 2’ye göre triyajdan sonra hastanın hastalık çeşidine göre acil servislerde yer alan yeşil, sarı ve kırmızı alanlara göre sevki gerçekleşir. Birimlere sevk edilen hastalar muayene olmak için doktorları beklerler ve muayene olunduktan sonra ya polikliniklere sevk edilir ya müşahede altında tutulur ya da reçete yazılıp çıkış işlemi yapılır, muayene ücreti ödenip (Bu işlem genellikle ücret ödenmesi gereken özel sağlık kuruluşları tarafından yapılmaktadır. Hastaya uygulanan muayene türüne göre ücret belirlendiği için bu işlem sona bırakılır. Maalesef bu durum devlet sağlık kuruluşlarında görülmemektedir. Hastaya uygulanan bütün muayene çeşitleri bir görülerek tek tip ücret ödenmektedir. Böylelikle, hastaların devlete olan maliyeti doğru olarak hesaplanılamamaktadır. Çünkü devlet sağlık kuruluşlarında muayene türüne göre değil hasta sayısına göre işlem yapılmaktadır.) hastane terk edilir.



Şekil 2. Detaylı acil servis hasta akış şeması

Bu çalışmada, tek simülasyon tasarımından iki farklı model oluşturulması ile YUH faktörünün etkisini ölçmek için karşılaştırma yapılmıştır. İlk simülasyon modelinde kullanılmak üzere şekil 1’de belirtilen hasta akışı kullanılmıştır. Simülasyon modelinin ve çıktıların daha anlaşılır olması açısından bu akış şeması dikkate alınmıştır.



Şekil 3. YUH faktörlü hasta akış şeması

İkinci simülasyon modeli için şekil 3'deki hasta akış şeması ele alınmıştır. Bu hasta akış şemasının farkı ise normal triyaj işleminden sonra eğer hasta YUH tarafından muayene edilebilecek hastalık çeşidine sahip ise triyaj alanında muayene edilerek hastanın çıkışı ya da poliklinik sevk işlemleri sağlanır. YUH tarafından muayene edilen hastanın tekrardan doktor tarafından muayene edilmesi söz konusu değildir. Hasta, aciliyetine ve hastalık çeşidine göre doktora sevk edilir ve doktor muayenesinden sonra çıkış ya da poliklinik sevk işlemleri yapılır. Bu durumda, her hasta doktoru beklemek zorunda kalmayacaktır. Böylelikle acil servislere oluşan hasta bekleme zamanının kısmen düşürülmesi sağlanmıştır.

3.3. Simülasyonda Kullanılan Veriler

Bu çalışmada kesikli simülasyon tekniği ile 3 boyutlu Flexsim-Healthcare programı kullanılmıştır. Bu programın kullanılmasının nedeni, ikonların hem kolay takip edilebilir olması hem de görsel olarak hasta ve personel akışlarının ve hareketlerinin yönetimi açısından uyumluluk tespitinin kolay olmasıdır. Simülasyon modellerinde şekil 1 ve 3'teki hasta akışları dikkate alınmıştır. Hasta akışında yer alan işlemler için gerekli dağılımlar daha önce yapılan simülasyon uygulamalarından ve yurtdışında 7/24 çalışma sistemine göre acil sağlık hizmeti veren bir sağlık kuruluşundan elde edilmiştir (Ahmed & Alkhamis, 2009; Atalan et al., 2013; Connelly & Bair, 2004; Duguay & Chetouane, 2007; Hoot et al., 2008; Hung, Whitehouse, O'Neill, Gray, & Kissoon, 2007; Oh et al., 2016). Veriler sağlık çalışanları tarafından gözleme dayalı olarak bilgisayar ortamında (EMR-Electronic Medical Record Software) muhafaza edilerek derlenmiştir. Türkiye'deki acil servislere tutulan verilerin tutarsız ve eksik olması, yapılan bu uygulamada sağlıklı sonuçlar alınamayacağından yurt dışında toplanan veriler kullanılmıştır. Bu durum simülasyon modeli için kısıtlayıcı bir durum değildir. Simülasyon uygulamalarında önemli olan husus modelin doğru çalışması ve elde edilen sonuçların tutarlı olmasıdır.

Bu çalışmada kullanılan veriler iki yıl süre ile takip edilmiştir. Uzun süreli veri toplamının nedeni sağlık sektörünün baş aktörü olan insan davranışlarından-hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Kesin ve doğru sonuçlar alabilmek için verilerin sezonsal (yaz-kış-bahar) olarak dikkate alınmalıdır. Böylelikle, ilk yılda ele alınan veriler ile sonraki yıllarda toplanan veriler arasındaki korelasyonun ve değişimin boyutu ölçülebilmektedir. Simülasyon modeli için kullanılan verilerin ortalamadan (mean-average) çok dağılımlı (distribution) olarak girilmesi önem arz etmektedir. Acil servislere gelen hastaların gelişleri ortalama olarak girilmesi mümkün değildir. Örneğin, günde 300 hasta acil servise

giriş yapar, verisi ile sağlıklı sonuç alınmaz. Çünkü, gelen 300 hastanın hangi saatlerde acil servislere müracaat ettiğinin bilinmemesi, acil servislerin hangi saatte yoğun olup olmadığını tespit edilememesi anlamına gelir. Bu nedenle, hasta muayene, triyaj, kayıt ve çıkış işlem sürelerinin ortalama ile değil dağılım ile girilmesi önemlidir. Bu çalışmada, ele alınan verilerin Flexsim-HC ExpertFit aracı ile dağılımların tespiti yapılmıştır. İlk simülasyon modelinde kullanılacak olan veriler tablo 1'de ifade edilmiştir.

Tablo 1. İlk simülasyon için kullanılan veriler

Simülasyon Parametreleri	Dağılımlar	Minimum İşlem Süresi	Ortalama İşlem Süresi	Maksimum İşlem Süresi
Hasta Geliş Oranı	Üstel (0, 10, 0)	--	10	--
Kayıt Süresi	Tekdüze (3,0,5,0,0,0)	3	--	5
Triyaj Süresi	Üçgensel (3, 15, 5)	3	5	15
Doktor Muayene Süresi	Tekdüze (20,30,0)	20	--	30
Çıkış İşlemi Süresi	Tekdüze (3,5,0)	3	--	5

Simülasyon uygulamasına ait ikinci modelde YUH faktörü dikkate alındığı için yüzdeler bir oranın (*pp*) kullanılması gerekmektedir. Bu oranı belirleyen parametre ise acil servislere gelip ancak acil-olmayan hasta (YUH tarafından muayene edilen hasta) ile acil-olan hasta (doktor tarafından muayene edilen hasta) sayısıdır. İkinci simülasyona ait veriler tablo 2'de belirtilmiştir.

Tablo 2. YUH faktörlü simülasyon için kullanılan veriler

Simülasyon Parametreleri	Dağılımlar
Hasta Geliş Oranı	Üstel (0.0, 10.0, 0)
Kayıt Süresi	Tekdüze (3.0,5.0,0.0)
Triyaj Süresi	Üçgensel (3, 15.0, 5, 0)
Doktor Muayene Süresi	Tekdüze (20.0,30.0,0.0)
YUH Muayene Süresi	Üçgensel (3, 10.0, 5, 0)
Çıkış İşlemi Süresi	Tekdüze (3.0,5.0,0.0)
Doktor Muayene Hasta Oranı	<i>p</i>
YUH Muayene Hasta Oranı	<i>1 - p</i>

Simülasyon modellerinde kullanılan kaynaklar (doktor, hemşire, yatak, triyaj birimi, kayıt ve çıkış işlemi yapan memur) küçük ölçekli bir acil servisine aittir. Her iki simülasyonda kullanılan acil servis kaynaklarının sayısı sabittir. 3 Doktor, 3 hemşire, 6 yatak, 3 triyaj odası ya da birimi ve son olarak kayıt için giriş ve çıkış işlemi yapan 2 memur çalışmaktadır. Sadece YUH faktörlü simülasyon modelinde 3

hemşireden sadece 1 hemşire (2 normal hemşire +1 YUH) YUH olarak belirlenmiştir. Modellere dışarıdan hiçbir kaynak ilavesi yapılmamıştır.

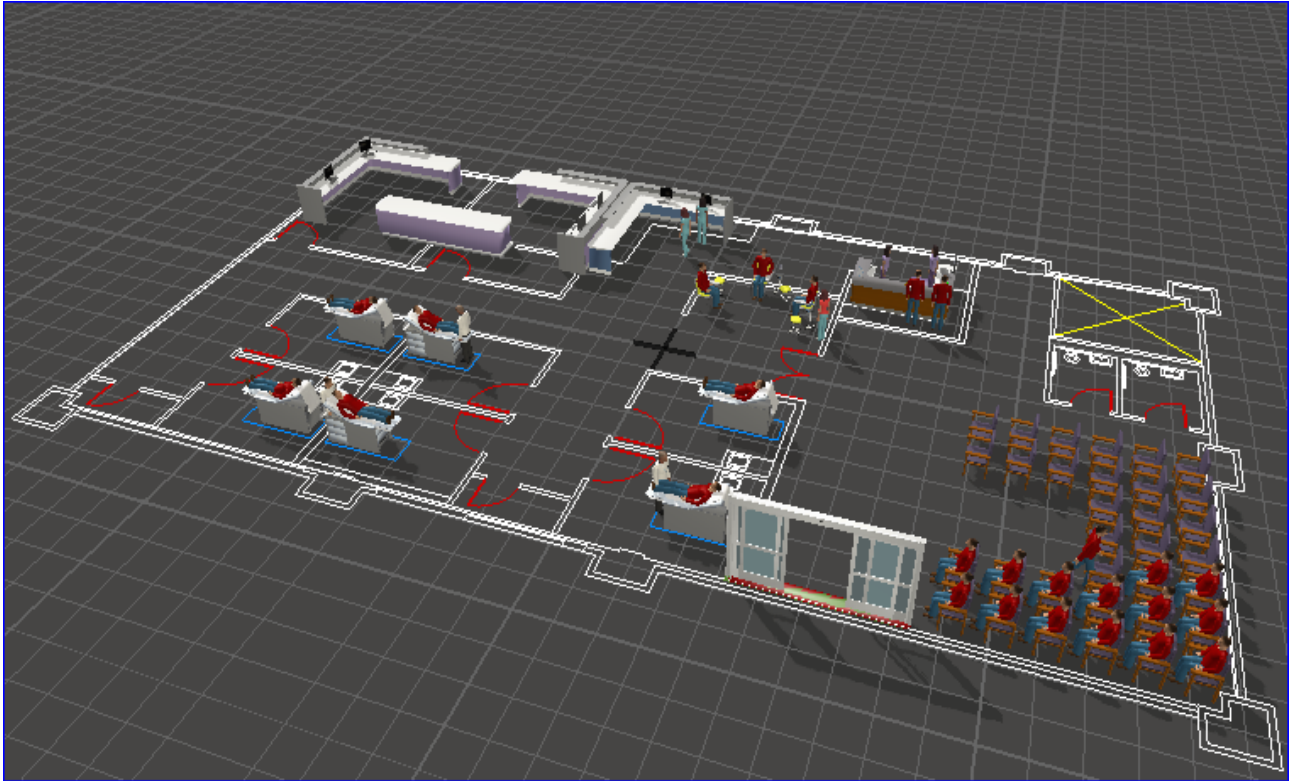
3.4. Simülasyon Modelinin Oluşturulması

Çalışmanın uygulama kısmında dikkate alınan iki farklı durum tek simülasyon modelinde gösterilmiştir. YUH faktörlü simülasyon modeli ile YUH faktörsüz simülasyon modelinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Her iki durum için simülasyon modelleri 3 kez replike edilerek toplamda 58 (19 YUH faktörlü +1 YUH faktörsüz senaryo dikkate alınmıştır) kez çalıştırılmıştır. Kullanılan Flexsim HC programında, simülasyon parametrelerin her koşum öncesi güncellenmediğinden (senaryolar tek tek çalıştırılmıştır) ısınma periyodunda değişimlere uğramaması engellenmiştir (anlık ısınma periyotları ile veri kaybını ve yanlış sonuçları önlemek-ayrıca sonlu ufuk simülasyon modelleri oluştuğunda belli bir başlangıç ve sonlandırma koşulu söz konusudur, bu nedenle yaptığımız bu çalışmada modellere ısınma periyot verileri girilmemiştir, Sonu olmayan modellerde ısınma periyotları kullanılmaktadır). Bu tür simülasyon modellerinde gözlemler bağımsızdır. Farklı çıktıların elde edilmesi ile

simülasyonun farklı rassal sayı dizisi ve aynı başlangıç koşulları ile yeniden çalıştırılmıştır.

Simülasyon modeli 1/24 ve 7/24 çalışma esasları ile bir günlük ve bir haftalık olarak çalıştırılmıştır. Simülasyon modeline ait ekran görüntüsü şekil 4'te gösterilmiştir. Örnek bir acil servisi için geliştirilen simülasyona modeline ait bazı kısıtlar bulunmaktadır. Aynı zamanda, modelde acil servisteki kaynaklara ait sayı sabit tutularak 1/24 ve 7/24 esaslarına göre personeller çalıştırılmıştır. Simülasyon modelinin normal ve YUH senaryoları için hastalar hasta-akış şemasına göre hareket ederek tablo 3 ve 4'te belirtilen aktiviteleri gerçekleştirilmiştir. Bu konuda çalışma yapacak araştırmacılara kolaylık sağlamak adına simülasyon modellerine girilen aktivitelere ait İngilizce terimler Türkçe terimlere çevirisi yapılmıştır.

Kullanılan simülasyon programı 3 boyutlu olmasından dolayı diğer simülasyon programlarına göre daha yavaş çalışmaktadır. Alınan sonuçlar tutarlı ve doğru olması ve simülasyon programındaki mevcut ikonların kolay takip edilebilmesi bakımından bu program tercih edilmiştir. Simülasyon modelinde C++ bilgisayar programlama dili kullanılarak sadece sağlık alanı için kullanılmaktadır.



Şekil 4. Acil servisine ait simülasyon ekran görüntüsü

Tablo 3. Simülasyon modeli ilk senaryo için hastanın gerçekleştirilmesi gereken aktiviteler

Aktivite No	Name (Aktivite İsmi)	Type (Aktivite Çeşidi)	Process Time (Süreç Zamanları)	Patient Destination (Hasta Lokasyonu)
10	Arrival (Hastanın hastaneye gelişi)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	WaitingRoomArea (Bekleme Salonu)
20	Go to Registration (Hastanın kayıt alanına gitmesi)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	RegistrationArea (Kayıt Alanı)
30	Registration (Hastanın kayıt işleminin yapılması)	Process (Süreç)	uniform (3, 5, 0) Tekdüze Dağılım	RegistrationArea (Kayıt Alanı)
40	Waiting Room (Hastanın, hemşirelerin ve triyaj alanının müsait olmasına kadar bekleme salonunda beklemesi)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	WaitingRoomArea (Bekleme Salonu)
50	Escort to Patient Triage (Trijaj alanına gitmek için hemşire tarafından hastaya refakat edilmesi)	EscortPatient>Process (Hastaya bir sağlık kaynağı tarafından refakat edilmesi)	0	TriageArea (Trijaj Alanı)
60	Triage Exam (Trijaj Muayenesinin hemşire tarafından yapılması)	Process (Süreç)	triangular (3, 15, 5) Üçgensel Dağılım	TriageArea (Trijaj Alanı)
70	Escort to Waiting Room (Hemşire tarafından Hastanın bekleme salonuna götürülmesi)	EscortPatient>Process (Hastaya bir sağlık kaynağı tarafından refakat edilmesi)	0	WaitingRoomArea (Bekleme Salonu)
80	Escort to Exam Room (Bekleme salonundan muayene için muayene odasına götürülmesi)	EscortPatient>Process (Hastaya bir sağlık kaynağı tarafından refakat edilmesi)	0	ExamRooms (Muayene Odası)
90	MD Exam (Hastanın doktor tarafından muayene edilmesi)	Process (Süreç)	uniform (20, 30, 0) Tekdüze Dağılım	ExamRooms (Muayene Odası)
100	Go to Waiting Room (Muayene sonrası hastanın bekleme odasına gitmesi)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	WaitingRoomArea (Bekleme Salonu)
110	Go to Check Out (Hasta çıkış işlemi için kayıt alanına gitmesi)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	RegistrationArea (Kayıt Alanı)
120	Check Out (Çıkış işleminin yapılması)	Process (Süreç)	uniform (3, 5, 0) Tekdüze Dağılım	RegistrationArea (Kayıt Alanı)
130	Departure (Hastanın hastaneden ayrılması)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	PatientExitArea (Hasta Çıkış Alanı)

Tablo 4. Simülasyon modeli YUH senaryosu için hastanın gerçekleştirilmesi gereken aktiviteler

Aktivite No	Name (Aktivite İsmi)	Type (Aktivite Çeşidi)	Process Time (Süreç Zamanları)	Patient Destination (Hasta Lokasyonu)
10	Arrival (Hastanın hastaneye gelişi)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	WaitingRoomArea (Bekleme Salonu)
20	Go to Registration (Hastanın kayıt alanına gitmesi)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	RegistrationArea (Kayıt Alanı)
30	Registration (Hastanın kayıt işleminin yapılması)	Process (Süreç)	uniform (3, 5, 0) Tekdüze Dağılım	RegistrationArea (Kayıt Alanı)
40	Waiting Room (Hastanın, hemşirelerin ve triyaj alanının müsait olmasına kadar bekleme salonunda beklemesi)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	WaitingRoomArea (Bekleme Salonu)
50	Escort to Patient Triage (Trijaj alanına gitmek için hemşire tarafından hastaya refakat edilmesi)	EscortPatient>Process (Hastaya bir sağlık kaynağı tarafından refakat edilmesi)	0	TriageArea (Trijaj Alanı)
60	Triage Exam (Trijaj Muayenesinin hemşire tarafından yapılması)	Process (Süreç)	triangular (3, 15, 5) Üçgensel Dağılım	TriageArea (Trijaj Alanı)

70	Decision Exam by Nurse or Md (Hastanın YUH ya da doktor tarafından muayene edilmesine karar verilmesi)	DecisionPoint (Karar Noktası)	***	***
80	Exam by Nurse in Triage Area (Hastanın YUH tarafından triyaj alanında muayene edilmesi)	Process (Süreç)	triangular (3, 10, 5) Üçgensel Dağılım	TriageArea (Trijaj Alanı)
90	Escort to Waiting Room (Hemşire tarafından Hastanın bekleme salonuna götürülmesi)	EscortPatient>Process (Hastaya bir sağlık kaynağı tarafından refakat edilmesi)	0	WaitingRoomArea (Bekleme Salonu)
100	Escort to Exam Room (Bekleme salonundan muayene için muayene odasına götürülmesi)	EscortPatient>Process (Hastaya bir sağlık kaynağı tarafından refakat edilmesi)	0	ExamRooms (Muayene Odası)
110	MD Exam (Hastanın doktor tarafından muayene edilmesi)	Process (Süreç)	uniform (20, 30, 0) Tekdüze Dağılım	ExamRooms (Muayene Odası)
120	Go to Waiting Room (Muayene sonrası hastanın bekle odasına gitmesi)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	WaitingRoomArea (Bekleme Salonu)
130	Go to Check Out (Hasta çıkış işlemi için kayıt alanına gitmesi)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	RegistrationArea (Kayıt Alanı)
140	Check Out (Çıkış işleminin yapılması)	Process (Süreç)	uniform (3, 5, 0) Tekdüze Dağılım	RegistrationArea (Kayıt Alanı)
150	Departure (Hastanın hastaneden ayrılması)	PatientTravelsUnattended (Hastanın yalnız hareket etmesi)	0	PatientExitArea (Hasta Çıkış Alanı)

3.5. Simülasyondaki Amaç-Sonuç Tanımları

Bu çalışmada, simülasyon tekniği uygulanarak dört farklı sonuç elde edilmiştir. Özellikle, özel sağlık kuruluşlarının amacı olan tedavi edilen hasta sayısının artırılması isteği simülasyon sonuçları arasında yer almıştır. Sağlık alanında en önemli diğer problem ise hasta memnuniyetini arttırmak amacı ile hastaların muayene için beklemesi gereken sürenin en aza indirilmesidir. Bu amaçları sağlamak için en önemli kısıt, mevcut olan sağlık kaynaklara ek kaynaklar ilave edilmemesi olarak tanımlanmıştır. Farklı mühendislik ya da işletme teknikleri kullanılarak bu problemin üstesinden gelmek istense de kalite aracı olan simülasyon tekniği bu tür problemler için uygulanması kaçınılmazdır.

Uygulanan simülasyon tekniği ile elde edilen üçüncü sonuç, acil servislerde hastaların ortalama kalış sürelerinin minimize edilmesi ile alakalıdır. Sağlık alanında yapılan birçok projenin amacı, ortalama hasta kalış sürelerinin (length of stay) belli bir sürenin altında kalmasını sağlayarak daha fazla hasta tedavi edilmesi sağlanmıştır. Çoğunlukla sağlık kuruluşlarının yönetiminde en fazla karşılaştıkları problem ise mevcut sağlık kaynaklarının doğru yönetilememesidir. Sağlık kaynaklarında istenilen performansın elde edilememesi, sağlık kuruluşlarının klinik performanslarını ve kalitesini aşağıya çekmektedir. Bu çalışma ile acil servis sağlık kaynaklarına ait performanslar hesaplanarak fizibil sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, geliştirilen simülasyon modeline ait iki farklı durumun karşılaştırılması yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar dört başlık altında izah edilmiştir.

3.5.1. Tedavi edilen hasta sayısı

Modele göre elde edilen hasta sayısı 1/24 ve 7/24 tedavi edilen hasta sayısı olarak hesaplanmıştır. Tedavi edilen hasta sayısı simülasyon modellerinde hasta akış şemasının son aşaması olan hasta çıkış işleminin bitmesi olarak hesaplanmaktadır. Örneğin, tek gün için acil servise gelen 150 hastanın ancak 130 tanesinin tedavisi bitirilip, çıkış işlemi yapılarak, hastanın acil servisten ayrılması ile tedavi edilen hasta sayısı 150 değil 130 olarak dikkate alınmaktadır. Geriye kalan 20 hasta ise ya bir sonraki güne aktarılır ya da simülasyonun son günü ise geriye kalan 20 hasta hesaba katılmaz. Çünkü bu hastaların muayene işlemleri yarım kalmıştır. Bu çalışmanın ikinci simülasyon modelinde YUH için hesaplanan hasta sayısı YUH personelinin tedavi ettiği hasta yüzdesi $(1 - p)$ ile alakalıdır. YUH olmadan tedavi edilen hasta sayısı ortalama olarak 1059 iken YUH personeli ile tedavi edilen hasta sayısı yüzdelik oran ile farklılık göstermektedir. Ayrıca, tablo 6 ve 7'de gösterilen diğer veri ise YUH personeli ile tedavi edilen hasta sayısı ile normal acil servis modelinde elde edilen hasta sayısı arasındaki oran belirtilmiştir.

3.5.2. Hasta bekleme süresi

Uygulamanın iki durumu için hasta bekleme zamanları kıyas edilmiştir. Hasta bekleme zamanı sadece bekleme odasında geçirilen süre olarak dikkate alınmamıştır. Altı farklı bekleme süresi tespit edilerek şu şekilde izah edilmiştir:

- b_{sk} , Kayıt için memur bekleme süre,
 - b_{sh} , Triyaj için hemşire bekleme süresi,
 - b_{st} , Triyaj işleminde kullanılan triyaj biriminin müsait olunması için beklenen süre,
 - b_{sb} , Muayenede kullanılan yatakların müsait olunması için beklenen süre,
 - b_{sd} , Muayene için doktor bekleme süresi,
 - b_{sy} , Muayene için YUH bekleme süresi,
 - b_{sc} , Çıkış işlemi için memur bekleme süre,
- Doktor ve hemşire tarafından muayene edilen hasta sayısına ait oran p ile ifade edildiği için bekleme süreleri b_{sdy} :

$$b_{sdy} = p * b_{sb} + (1 - p) * b_{sy} \quad (1)$$

olarak ifade edilmiştir.

Bu süreleri dikkate alınarak elde edilen toplam ortalama bekleme süresi (b_s) matematiksel olarak formüle edilirse:

$$b_s = b_{sk} + b_{sh} + b_{st} + b_{sb} + b_{sdy} + b_{sc} \quad (2)$$

olarak ifade edilir. Bekleme süreleri hasta akış şemasındaki süreçler ile doğrudan alakalıdır. Ancak kesikli simülasyon modellemesi yapılan çalışmalarda gizli bekleme süreleri dikkate alınmamaktadır. Örneğin, bir hasta triyaj işlemi sonrası hemşire tarafından hasta bekleme odasına taşınır. Hemşire hastanın yanından ayrıldıktan sonra eğer boş yatak varsa hastayı tekrardan bekleme odasından alır muayene için muayene odasına götürülür ve yatırılır, eğer boş yatak yoksa hemşire başka hastayı triyaj için bekleme odasından alır triyaj bölümüne sevki yapılır. Bu arada triyaj işlemi biten hasta için ek süre olarak triyaj işlem süresi kadar beklemek zorunda kalmaktadır. Ya da triyaj işlemi biten hasta hemen boş yatağa taşınması ile eğer müsait doktor varsa hemen muayene olur, yoksa hasta yatakta bir doktorun müsait olacağı ana kadar beklemesi gerekmektedir. Bu tür bekleme süreleri gizli süreler olarak açıklanır. Bu çalışmada bu sürelerde dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Çalışmanın amacı ise YUH personeli istihdam edilerek amaç fonksiyonu olan ortalama bekleme zamanının minimize edilmesini sağlamaktır. YUH personeli olmaksızın çalışan modelde ortalama bir hastanın bekleme süresi 31.39 dakikadır. YUH personeli ile çalıştırılan simülasyon modelinde bekleme zamanları tablo 6 ve 7'de gösterilmiştir.

3.5.3. Acil servislere ortalama geçen süre

Acil servislere bir hastanın muayene olması için hem tedavi boyunca hem de süreçlerin başlaması için bekleme süreleri oluşmaktadır. Bu sürelerin toplamı ile bir hastanın acil

serviste geçirmesi gereken süre elde edilir. Bir hastanın acil serviste kalma süresi en aza indirilmesi amaçlanır. İmalat ya da ulaşım gibi operasyonlarda gerekli olan süreler kısaltılabilir, ancak sağlık alanında bir hastanın tedavi süresini azaltmak gibi bir durum söz konusu olamaz. Acil servisteki hastalar ve hekimler için optimum ziyaret süresi birçok faktöre göre değişkenlik gösterebilir. Acil servisteki doktor sayısı, hemşire sayısı, boş yatak sayısı, vs. gibi ziyaret süresini etkileyen faktörler olarak örnek gösterilebilir. Tedavi süresindeki en önemli faktör ise hastalık çeşididir. Örneğin, soğuk algınlığı ya da yüksek ateş ile acil servise müracaat eden hastanın yaralanmalı hastalara göre muayene için daha az süreye ihtiyaç duyulabilir. Acil servislere müracaat eden hastaların çok fazla hastalık çeşidine sahip olmaları, bir doktorun bir hasta için ayıracağı optimum bir sürenin olmamasına neden olmaktadır. Simülasyon modellerinde kullanılan verilerin oluşturacağı dağılım ile hesaplama yapılması daha uygun olmaktadır. Bu çalışmada bir hastanın hasta akış şeması içerisinde sahip olduğu süreçlerin zamanları bir istatistiksel dağılım olarak modele işlenmiştir. Bu durumda bir hastanın hastanede kalış süresini azaltmak için hastanın hastanede bekleme süresi azaltılmalı ve kaynaklara ait performans artırılmalıdır. Simülasyonu modelinin ilk durumu için oluşturulan hasta akış şemasında yer alan süreçlere ait zaman dağılımları aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

- s_k , Kayıt için gerekli süre,
- s_{tr} , Triyaj için gerekli süresi,
- s_m , Muayene için gerekli süre,
- s_c , Çıkış işlemi için gerekli süre,

Bu süreçlerin oluşturduğu toplam süre s_t dikkate alınarak matematiksel açıdan aşağıdaki gibi formüle edilmiştir.

$$s_t = s_k + s_{tr} + s_m + s_c \quad (3)$$

Simülasyon modelinin ikinci durumu olan YUH faktörünün eklenmesi ile yeni bir süre tanımlanması gerekmektedir. YUH için gerekli olan süre s_y olarak ifade edilmiştir. Ancak bu süre ek zaman olarak görülmemelidir. Çünkü doktor tarafından muayene edilen hasta sayılarının oluşturduğu toplam sürenin oranı (p) ile alakalıdır. Yeni muayene süresi s_{m2} için matematiksel olarak şu şekilde formüle edilir:

$$s_{m2} = p * s_m + (1 - p) * s_y \quad (4)$$

Bir hastanın acil serviste kaldığı toplam süre eşitlik (4.1) ve (4.2)'de belirtilmiştir:

$$s_{toplam} = s_k + s_{tr} + s_m + s_c + b_{sk} + b_{sh} + b_{st} + b_{sb} + b_{sdy} + b_{sc} \quad (4.1)$$

$$s_{toplam} = s_k + s_{tr} + s_{m2} + s_c + b_{sk} + b_{sh} + b_{st} + b_{sb} + b_{sdy} + b_{sc} \quad (4.2)$$

Simülasyon modeline ait ilk durumda bir hastanın acil serviste kalma süresi 74,29 dakika olarak hesaplanmıştır. Bu

süre ilk durum için hesaplanan maksimum süreden (65 dakika) fazla olduğu tespit edilmiştir. İkinci durum için acil servise gelen hastaların YUH tarafından muayene edilen yüzde oranı ($1 - p$) olarak dikkate alındığında, bir hastanın ortalama hastanede kalma süresi farklılık göstermiştir.

3.5.4. Acil servis kaynaklarına ait çalışma performansları

Sağlık sistemleri içerisinde yer alan en önemli birimlerden biri sağlık işletmeleri yönetimidir. Bu birimin amacı sağlık kuruluşlarının ekonomik yapısını ve kaynaklarını ele alarak doğru yönetilmesini sağlamaktır. Bu nedenle, mevcut kaynakların verimliliğini artırılarak maliyetlerin düşürülmesi ya da ek maliyet oluşturulmaması ile iki amaçlı bir problemi tek amaçlı bir problem olarak çözüm aranmıştır. Bu çalışmada acil servis simülasyonu için kullanılan kaynak sayıları değiştirilmeden iki farklı durumun analizi ve karşılaştırılması yapılmıştır. Sadece simülasyon modelinin ilk senaryosunda bulunan üç hemşireden bir tanesinin YUH kadrosunda değerlendirilerek ikinci senaryo için kullanılmıştır. Toplam kaynak sayısında bir değişiklik yapılmamıştır.

Hastane birimlerinde yer alan kaynakların verimliliği yüzdelik dilimlerle ölçülmektedir. Verimlilik hesaplamalarında kullanılan yöntem ise bir sağlık kaynağının gün içerisinde hasta ile geçirdiği süre ile ya da hasta sayısı ile ölçülmektedir. Ancak, gerçek hayatta bu verimliliklerin çok fazla olduğu gözle çarpılmaktadır. Bilimsel çalışmalarda kullanılan simülasyon yöntemi sağlık kaynaklarının yüzdelik oranları gerçekte ölçülen oranlardan daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Simülasyon modelleri insan faktörünü göz ardı edip robot olarak tanımlamaktadır. Ek olarak, bir sağlık kaynağının bir hasta ile birebir temas halinde olması durumunda verimliliğin oluşmasını benimser. Örneğin, bir hemşire bir hastaya serum taktıktan sonra ikinci hastayı alana kadar o hasta ile iletişim halinde (ihtiyaç olmayan bir durum için) olur. Ama simülasyon modellerinde bir hemşire bir hastaya serum taktıktan sonra hasta ile olan iletişimini yok sayar ve boş kaynak (idle) olarak tanımlar. Bu da kaynağa ait verimin azalmasına neden olur.

Bu araştırmanın sayısal analizi için beş farklı sağlık kaynağının verimliliği incelenmiştir. Doktor, hemşire, yatak, triyaj ve kayıt-çıkış işlemleri için memur kaynaklarının verimlilikleri, simülasyon modelinin her iki durumu için, karşılaştırma yapılmıştır.

IV. SİMÜLASYONA AİT SAYISAL SONUÇLAR

Simülasyon modelinde işlenen veriler ile iki tür sonuç alınmıştır. Bunlardan ilki, simülasyonun bir gün (1/24) çalıştırılması

ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır. İkinci sonuç ise simülasyonun bir haftalık (7/24) çalıştırılması ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır. Simülasyon modeline ait ilk durum (YUH faktörünün dikkate alınmadığı) için elde edilen sonuçlar tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Simülasyon modelinin normal durumu için elde edilen sonuçlar

Parametreler	Bir Günlük	Bir Haftalık	Fark
Bekleme Süresi	33,243 dakika	44,89 dakika	11,647dakika
Kalış Süresi	75,946 dakika	88,99 dakika	13,044dakika
Hasta Sayısı	146	1090	68
Doktor Verimliliği	%85,72	%90,38	%4,66
Hemşire Verimliliği	%32,65	%32,49	%0,16
Memur Verimliliği	%42,04	%43,47	%1,43
Yatak Doluluk Oranı	%69,17	%74,90	%5,73
Trijaj Doluluk Oranı	%33,08	%28,44	%4,64

Tablo 5'e göre toplanan veriler ile normal durumdaki (YUH etkeninin olmadığı bir senaryoda çalıştırılan simülasyon modelinde) bir hastanın ortalama bekleme süresi 33,243 dakika ile 44,89 dakika arasında değişmektedir. Bir hastanın ortalama olarak hastanede kalış süresi ise 75,946 dakika ile 88,99 dakika arasında farklılık göstermektedir. YUH faktörünün eksikliği ile doktorların çalışma oranı ortalama olarak %90'ı geçmektedir. Ancak, hemşire verimliliğinin ve triyaj alanlarının kullanım oranlarının düşük olması beklenen bir durumdur. Bir kaynağın çalışma oranının yüksek olması, diğer kaynakların yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Çünkü, hasta-akış ya da iş-akış süreçlerin birbirini takip etmesi ile süreçlerin belli bir plana göre hareket etmesi gerekmektedir. Tablo 5'te simülasyon modelinin bir günlük ile bir haftalık çalıştırılması sonunda alınan sonuçlarda benzerlik görülmektedir. Tedavi edilen hasta sayısının bir günde ortalama olarak 146 olması (Bir haftalık tedavi edilen hasta sayısı 1022) ile bir hafta boyunca tedavi edilen hasta sayısı arasındaki fark birbirine çok yakın olduğu gözlenmektedir. Bir hastanın bekleme süresinde bir günlük simülasyon modelinin çalıştırılması ile bir haftalık çalıştırılması arasında yaklaşık olarak 12,00 dakika fark vardır. Bunun sebebi bir günün sonunda bekleyen hastaların bekleme zamanları ikinci güne devrettiği için bekleme süresinde artış görülmesi kaçınılmazdır. Aynı şekilde bir hastanın tedavi için bekleme süresi de dâhil olmak üzere kalış süreleri arasındaki fark 13,044 dakika olarak hesaplanmıştır. Hastane kaynaklarına ait verimlilik oranları ise birbirlerine yakın oranda olduğu tespit edilmiştir. Simülasyon modeline ait ikinci durumda ise ilk duruma göre elde edilen verilerden daha iyi sonuçlar alınması arzu edilmiştir. YUH istihdamı ile mevcut hemşire kaynaklarındaki sayıda bir değişiklik yapılmadan hastanın hastanede muayene boyunca hem

kalış süresinin hem de bekleme süresinin azaltılması amaçlanmıştır. İkinci bir amaç ise doktorlara ait yoğunluk oranını azaltılması ile verimliliğin artırılması istenmiştir. Günlük ya da haftalık tedavi edilen hasta sayısında, artışın ya da düşüşün olması ikinci planda kalmaktadır. Çünkü, doktor faktörü hasta memnuniyetinin artırılmasından çok acil servis bölümünün yoğun çalışmasına neden olmaktadır.

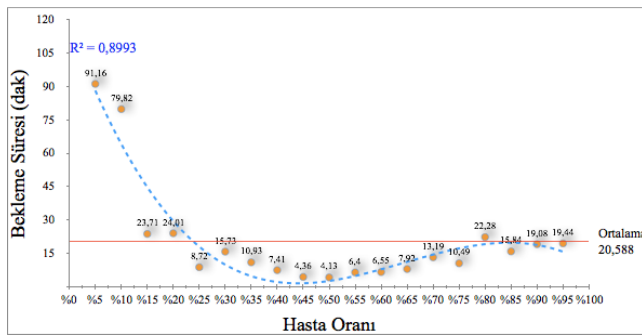
Simülasyon modelinin ikinci durumu için 19 senaryo oluşturulmuştur. Bu senaryolarda alınan veriler ile ilk durumdaki veriler arasında karşılaştırma yapılmıştır. Modele ait ikinci durumun 1/24 ve 7/24 prensibine göre çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar grafikler ile gösterilmiştir.

4.1. Simülasyon Modelinin 1/24 Çalıştırılmasına ait Sonuçlar

Şekil 5'te YUH istihdamının olması ile YUH elemanı tarafından tedavi edileceği hasta oranındaki değişikliğin bekleme süresi üzerindeki etkisini göstermektedir. Elde edilen şekilde verilere ait R^2 'nin değerinin yüksek tutulması için eğrinin 3. Dereceden bir denklem ile polinomial bir dağılım göstermiştir. Bu durumda hasta sayısını ifade eden denklem aşağıdaki gibi formüle edilmiştir.

$$y = -561,67x^3 + 1088,3x^2 - 633,87x + 117,21 \quad (5)$$

Denkleme göre yanıt faktörü olan y 'nin etkilendiği faktör sadece YUH (x) ile bağlı olmadığı anlaşılmaktadır. Grafiğe göre acil servise gelen hastaların %50'si YUH tarafından muayene edilmesi ile hastanın bekleme süresi en az seviyeye düşmektedir. 19 senaryonun ortalaması ise 20,5 dakikadır.



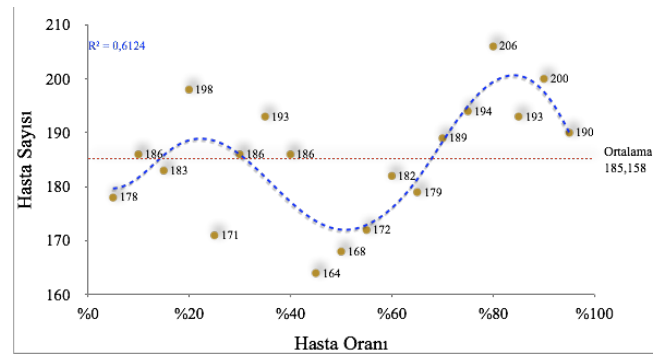
Şekil 5. YUH tarafından tedavi edilen hasta oranının bekleme süresine etkisi

Şekil 6'da simülasyon modeline ait ikinci durumun 19 senaryosu için tedavi edilen toplam hasta sayısını vermektedir. Bu grafikte verilere ait R^2 değerinin diğer grafiklere göre düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi simülasyon

modelinde hasta sayısı modele gelen ya da acil servise giriş yapan hasta sayısı ile değil çıkış yapan hasta sayısı ile hesaplanmış olmasıdır. Veriler için çizilen eğrinin 6. dereceden bir polinomial eğrisi olarak göze çarpmaktadır. Bu eğrinin denklemsel açılımı ise aşağıdaki gibidir:

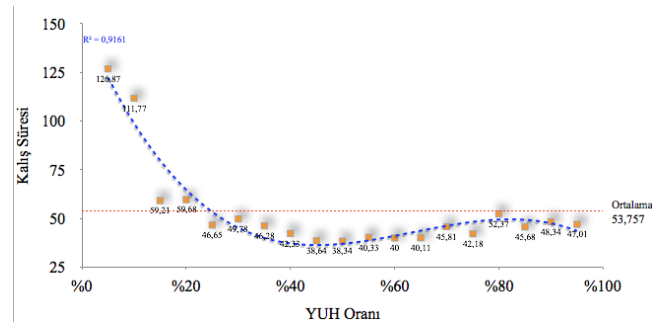
$$y = 6949,5x^6 - 22608x^5 + 26862x^4 - 14090x^3 + 3109,3x^2 - 218,52x + 184,43 \quad (6)$$

Elde edilen sonuçlara göre 19 senaryoya ait ortalama tedavi edilen hasta sayısı 185 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar normal durumdaki sonuçlara göre fazla olduğu anlaşılmaktadır ve %26,71 oranında daha fazla hastanın tedavi edildiği görülmektedir.



Şekil 6. YUH tarafından tedavi edilen hasta sayısına etkisi

Acil servislere müşteri memnuniyetinin ölçülmesi için kullanılacak olan verilerden bir tanesi ise hastanın muayene için acil serviste kalması gereken toplam süredir ve bu sürenin az olması arzulanan bir durumdur. Şekil 7'ye göre en az hasta kalış süresi YUH tarafında tedavi edilen hasta oranının toplam hasta oranının %47'ye ulaşması ile gerçekleşmiştir. Ortalama hasta bekleyiş süresi ise 53,537 dakikadır. Bu sürenin simülasyon modelinin normal durumdaki bir günlük çalışmaya ait sürenin çok altındadır ve yaklaşık olarak %41,85 oranında düşüş sağlanmıştır.

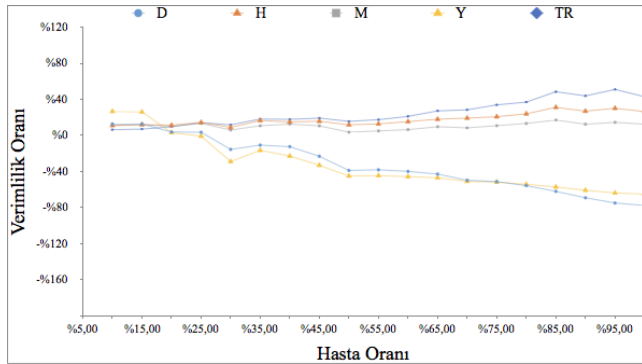


Şekil 7. YUH tarafından tedavi edilen hasta oranının acil serviste kalış süresine etkisi

Hasta kalış sürelerine ait veriler yüksek R^2 oranına sahip olması için doğrusal olmayan 3. dereceden polinomial bir eğriye sahip olması gerekmektedir. Bu eğriye ait denklem ise aşağıda ifade edilmiştir.

$$y = -554,42x^3 + 1061,6x^2 - 621,19x + 151,01 \quad (7)$$

Genel olarak acil servislerde kullanılan kaynak çeşitleri aynıdır. Ancak hastanelerin uzmanlık alanlarına ve gelişmişliklerine göre kaynaklarda farklılık görülebilir. Bu çalışmada kullanılan kaynakların (ekipmanlar hariç) normal bir acil serviste bulunan kaynaklar olarak ele alınmıştır. Bu kaynakların YUH faktörüne göre verimlilik oranlarının nasıl değiştiğini Şekil 8'de gösterilmiştir. 5 farklı kaynak için gösterilen verimlilik oranları birbirlerine yakın olduğundan aralarında kuvvetli bir korelasyon olduğu söylenebilir.



Şekil 8. YUH istihdamının kaynaklar üzerindeki etkisi

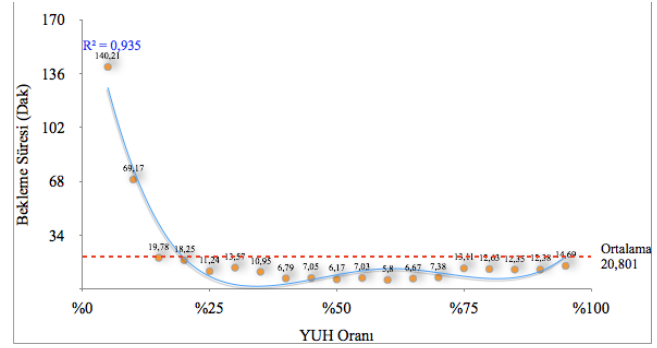
YUH tarafından tedavi edilen hasta oranının artışı ile doktor ile diğer hemşirelere ait yoğunluğun azalması beklenen bir sonuçtur. Özellikle, doktorlara ait yoğunluk oranının azaltılması ancak YUH istihdamı ile sağlanacağı bu çalışma ile ortaya çıkarılmıştır. Geri kalan diğer kaynaklara ait verimlilik oranları ise yatay bir eğilim görülmektedir.

4.2. Simülasyon Modelinin 7/24 Çalıştırılmasına ait Sonuçlar

Simülasyon modeline ait ikinci durum dikkate alınarak simülasyonun bir hafta çalıştırılması ile elde edilen sonuçlar bu bölümde ele alınmıştır. 7/24 esasına göre çalıştırılan simülasyon modeline ait şekillerde yüksek R^2 oranını elde etmek için en uygun eğrinin ve denklemin elde edilmesi esas alınmıştır. Bu grafiklere ait verilerin polinomial ya da üstel olarak dağılım göstermesi eğrilerin parabolik eğilim olarak davranmasına neden olmuştur.

Şekil 9 incelendiğinde, YUH istihdamında tedavi edilen hasta oranı arttıkça hastaların bekleme sürelerinin azaldığı tespit edilmiştir. Ortalama olarak bir hastanın bekleme oranı

1/24 ve 7/24 esasına göre 39,066 dakika olurken bu oranın YUH istihdamına göre çok düşük olduğu anlaşılmaktadır. Uygulanan simülasyon yöntemi ile yaklaşık olarak %53,66 oranında iyileşme sağlanmıştır.



Şekil 9: YUH tarafından tedavi edilen hasta oranının bekleme süresine etkisi

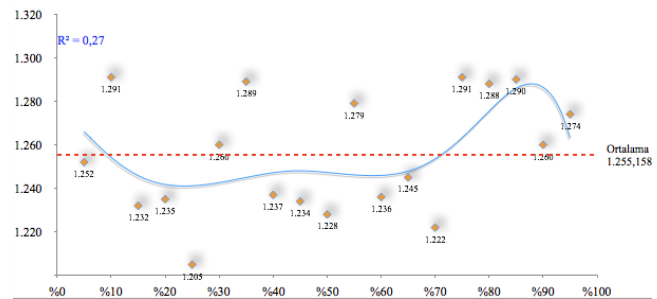
Yüksek R^2 oranına sahip olan Şekil 8'de 4. dereceden parabolik bir eğrinin oluşması ile aşağıdaki denklem meydana gelmiştir:

$$y = 2515x^4 - 5894,4x^3 + 4876,4x^2 - 1656,5x + 198,64 \quad (8)$$

Şekil 10'da YUH tarafından tedavi edilen hasta oranının değişmesi ile bir haftada tedavi edilen toplam hasta sayı arasındaki ilişki ele alınmıştır. 1/24 esasına göre elde edilen 6. dereceden polinomial eğrisinin 7/24 esasına göre çalıştırılan simülasyon modelinde de aynı özellikte bir polinomial dağılım görülmektedir. Bu durum, elde edilen sonuçların ortalama eğrisine olan mesafelerinden kaynaklanmaktadır. 6. Dereceden elde edilen doğrusal olmayan denklem aşağıdaki gibi formülize edilmiştir:

$$y = -14363x^6 + 36118x^5 - 32583x^4 + 12993x^3 - 1350,9x^2 - 194,53x + 1277,8 \quad (9)$$

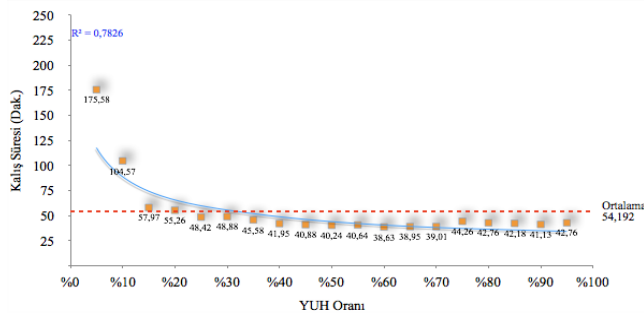
YUH istihdamı ile 7/24 süresince tedavi edilen hasta sayısı ortalama 1255 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç normal durumda elde edilen hasta sayısından fazla olduğu görülerek yaklaşık olarak %15,13 oranında bir artış sağlandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 10. YUH tarafından tedavi edilen hasta sayısına etkisi

Hasta memnuniyetini arttırmak adına bir hastanın acil serviste kalma süresinin azaltılması gerekmektedir. Şekil 11’de YUH istihdamı sağlanarak tedavi edilen hastaların hastanede kalması gereken süreler arasındaki ilişki ele alınmıştır. YUH tarafından tedavi edilen hasta oranının artması ile üstel bir dağılım göstererek hastanın acil serviste kalış süresinin azaldığı görülmektedir. Bu dağılıma ait matematiksel formül aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

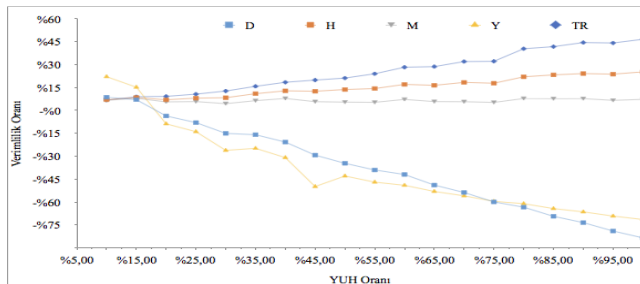
$$y = 33,44e^{41,98} \quad (10)$$



Şekil 11: YUH tarafından tedavi edilen hasta oranının acil serviste kalış süresine etkisi

Acil serviste bir hastanın geçirmesi gereken süre ortalama olarak 54,192 dakika olarak simülasyon modelinde elde edilen verilerden hesaplanmıştır. 7/24 esasına göre normal durumda bir hastanın acil serviste geçirmesi gereken süre 88,99 dakikadır. Bu durumda %39,10 oranında düşüş sağlanmıştır.

Mevcut acil servis kaynaklarının verimlilik oranlarını ele alan şekil 12’de, iki kaynaktaki değişim göze çarpmaktadır. Doktor ve hasta muayene yataklarındaki yoğunluk oranlarının Triyaj birimlerine nazaran azaldığı görülmektedir. Bu yoğunluklarının azalmasının nedeni YUH istihdamının sağlanması ile olmaktadır. Doktor istihdamında yaşanan zorlukların aşılması için YUH istihdamının sağlanmasının gerektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 12. YUH istihdamının kaynaklar üzerindeki etkisi

Bu çalışmada kesikli bilgisayar simülasyon yöntemi ile YUH istihdamının önemine ve faydalı sonuçların elde edileceği vurgulanmıştır. Simülasyon modellerine ait senaryolardan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında YUH istihdamının acil servislerde hem hastaların memnuniyetinin artırılması hem de kaynakların daha verimli hale getirilerek çalıştırılması sağlanmıştır. Tablo 6 ve 7’de detaylı olarak simülasyon modellerine ait veriler gösterilmiştir. Bu verilere göre YUH tarafından tedavi edilen hasta oranının artması (dolayısıyla doktorlar tarafından tedavi edilen hasta oranının azalması demektir) hasta bekleme süresi, acil servislerde hasta kalış süresi (length of stay) ve tedavi edilen hasta sayılarındaki değişiklikler göze çarpmaktadır. Aynı şekilde simülasyon modeli için kullanılan kaynakların simülasyon modelinin ilk duruma göre kıyaslanması ile verimliliklerindeki değişiklikler ele alınmıştır.

Bu tablolardaki veriler simülasyon modeline ait ikinci durum için türetilen 19+1 senaryodan elde edilmiştir. Bu senaryoların ele alınmasındaki durum acil servislere gelen hasta çeşitlerinden kaynaklanmaktadır. Hatta bu değişiklik sadece hasta çeşidine bağlı kalınmaksızın acil servisin bulunduğu bölgeye ve hastane tipine bağlı olarak dikkate alınmalıdır. Ancak bu çalışmada, senaryo sayıları yüzdelik değişimler ile belirlenmiştir. Bu sayı arttırılabilir ya da azaltılabilir. YUH istihdamı tarafından tedavi edilen hasta sayısının oranı %5’lik dilimlerle %5 ile %95 arasında simülasyona girilmiştir. Literatür araştırmalarında acil servise gelen ama acil bir durumu olmayan hasta oranında farklılıklar görülmektedir. Bu nedenle 19 senaryo oluşturularak her bir olası durum için veriler elde edilip ortalaması ele alınmıştır. Ancak literatür verilerine göre acil bir durumu olmayan hastaların acil servislerine müracaat etme oranı genellikle %50’nin üzerindedir. Bu oran dikkate alındığında 1/24 esasına göre elde edilen simülasyon sonuçlarında hasta bekleme oranının en düşük olduğu seviyedir. 7/24 esasına göre en düşük seviye (D) %40/%60 (YUH) oranı ile elde edilmiştir.

Acil servislerde kullanılan kaynakların verimlilik oranlarında bir dengesizliğin olduğu göze çarpmaktadır. YUH istihdamı sonucunda tedavi edilen hasta sayısının oranı değiştiğiçe dengesiz verimlilik oranına sahip kaynakların daha dengeli hale geldiği görülmüştür. İstihdamında zorlanan doktor kaynağının verimi düşürülerek doktor istihdam sayısının azaltılmasına katkı sağlanmıştır.

Tablo 6: Simülasyona ait 1/24 esasına göre elde edilen sayısal sonuçlar

TEDAVİ ORANI		YUH İSTİHDAMI									VERİMLİK ORANI							
D	YUH	HS ¹	BS	KS	D ¹	H	YUH ¹	M	Y	TR	BS ¹	KS ¹	HS	D ²	H ¹	M ¹	Y ¹	TR ¹
95,00%	5,00%	178	91,16	126,87	98,45%	43,76%	43,39%	52,91%	95,84%	39,43%	-174,22%	-67,05%	18,16%	12,73%	11%	11%	26,67%	6,35%
90,00%	10,00%	186	79,82	111,77	98,45%	44,63%	43,63%	53,99%	95,24%	40,13%	-140,11%	-47,17%	21,68%	12,73%	12%	12%	26,07%	7,05%
85,00%	15,00%	183	23,71	59,21	89,54%	44,01%	42,63%	52,13%	72,31%	42,64%	28,68%	22,04%	20,40%	3,82%	11%	10%	3,14%	9,56%
80,00%	20,00%	198	24,01	59,68	89,21%	47,07%	45,85%	55,41%	68,39%	47,18%	27,77%	21,42%	26,43%	3,49%	14%	13%	-0,78%	14,10%
75,00%	25,00%	171	8,72	46,65	70,23%	41,54%	43,26%	48,04%	40,21%	44,80%	73,77%	38,58%	14,81%	-15,49%	9%	6%	-28,96%	11,72%
70,00%	30,00%	186	15,73	49,78	74,98%	49,16%	49,44%	52,74%	52,66%	51,26%	52,68%	34,45%	21,68%	-10,74%	17%	11%	-16,51%	18,18%
65,00%	35,00%	193	10,93	46,28	73,24%	47,65%	48,77%	54,67%	46,29%	50,90%	67,12%	39,06%	24,53%	-12,48%	15%	13%	-22,88%	17,82%
60,00%	40,00%	186	7,41	42,33	62,59%	48,39%	51,22%	52,63%	36,03%	52,30%	77,71%	44,26%	21,68%	-23,13%	16%	11%	-33,14%	19,22%
55,00%	45,00%	164	4,36	38,64	46,83%	44,40%	48,60%	45,66%	24,17%	48,70%	86,88%	49,12%	11,18%	-38,89%	12%	4%	-45,00%	15,62%
50,00%	50,00%	168	4,13	38,34	47,59%	45,45%	50,95%	47,06%	24,55%	50,54%	87,58%	49,52%	13,29%	-38,13%	13%	5%	-44,62%	17,46%
45,00%	55,00%	172	6,4	40,33	45,79%	47,98%	53,30%	48,48%	23,45%	54,21%	80,75%	46,90%	15,31%	-39,93%	15%	6%	-45,72%	21,13%
40,00%	60,00%	182	6,55	40	42,85%	50,64%	61,59%	51,66%	22,18%	60,29%	80,30%	47,33%	19,96%	-42,87%	18%	10%	-46,99%	27,21%
35,00%	65,00%	179	7,92	40,11	35,98%	51,89%	65,03%	50,43%	18,18%	61,46%	76,18%	47,19%	18,62%	-49,74%	19%	8%	-50,99%	28,38%
30,00%	70,00%	189	13,19	45,81	34,43%	53,41%	69,63%	52,84%	17,41%	66,96%	60,32%	39,68%	22,93%	-51,29%	21%	11%	-51,76%	33,88%
25,00%	75,00%	194	10,49	42,18	30,01%	56,59%	72,65%	55,31%	14,94%	70,07%	68,44%	44,46%	24,91%	-55,71%	24%	13%	-54,23%	36,99%
20,00%	80,00%	206	22,28	52,37	23,63%	63,82%	85,38%	59,09%	11,96%	81,54%	32,98%	31,04%	29,29%	-62,09%	31%	17%	-57,21%	48,46%
15,00%	85,00%	193	15,84	45,68	16,55%	59,56%	81,42%	54,46%	8,32%	76,96%	52,35%	39,85%	24,53%	-69,17%	27%	12%	-60,85%	43,88%
10,00%	90,00%	200	19,08	48,34	10,78%	62,75%	88,28%	56,53%	5,36%	84,11%	42,61%	36,35%	27,17%	-74,94%	30%	14%	-63,81%	51,03%
5,00%	95,00%	190	19,44	47,01	7,95%	59,06%	82,03%	54,48%	3,95%	76,04%	41,52%	38,10%	23,33%	-77,77%	26%	12%	-65,22%	42,96%

D: Doktor tarafından tedavi edilen hasta oranı,

YUH: YUH tarafından tedavi edilen hasta oranı,

BS: Bir hastanın ortalama bekleme süresi,

KS: Bir hastanın ortalama kalış süresi,

D¹: Doktorlara ait verimlilik oranı,

HS¹: 1/24'e göre tedavi edilen hasta sayısı

H: Hemşirelere ait verimlilik oranı,

YUH¹: YUH'a ait verimlilik oranı,

M: Kayıt/Çıkış işlemi için memur verimlilik oranı,

Y: Yatak Doluluk Oranı,

TR: Triyaj Doluluk Oranı,

BS¹: Bekleme süresine ait verimlilik oran farkı,

KS¹: Kalış süresine ait verimlilik oran farkı,

HS: Hasta sayısındaki değişiklik oranı,

D²: Doktorlara ait verimlilik oran farkı,

H¹: Hemşirelere ait verimlilik oran farkı,

M¹: Memurlara ait verimlilik oran farkı,

Y¹: Yatak doluluk oran farkı,

TR¹: Triyaj doluluk oran farkı,

Tablo 7: Simülasyona ait 7/24 esasına göre elde edilen sayısal sonuçlar

TEDAVİ ORANI		YUH İSTİHDAMI									VERİMLİK ORANI								
D	YUH	HS ⁷	BS	KS	D ¹	H	YUH ¹	M	Y	TR	BS ¹	KS ¹	HS	D ²	H ¹	M ¹	Y ¹	TR ¹	
95,00%	5,00%	1252	140,21	175,58	39,49%	99,03%	43,39%	50,07%	96,98%	35,14%	-212,34%	-97,50%	12,94%	8,65%	7%	7%	22,08%	6,70%	
90,00%	10,00%	1291	69,17	104,57	40,92%	97,40%	43,63%	51,38%	90,08%	37,39%	-54,09%	-17,63%	15,57%	7,02%	8%	8%	15,18%	8,95%	
85,00%	15,00%	1232	19,78	57,97	39,45%	86,73%	42,63%	49,04%	66,10%	37,62%	55,94%	34,79%	11,53%	-3,65%	7%	6%	-8,80%	9,18%	
80,00%	20,00%	1235	18,25	55,26	40,52%	82,39%	45,85%	49,24%	60,96%	39,09%	59,35%	37,84%	11,74%	-7,99%	8%	6%	-13,94%	10,65%	
75,00%	25,00%	1205	11,24	48,42	40,80%	75,33%	43,26%	47,88%	48,71%	41,13%	74,96%	45,53%	9,54%	-15,05%	8%	4%	-26,19%	12,69%	
70,00%	30,00%	1260	13,57	48,88	43,43%	74,45%	49,44%	49,84%	50,05%	44,20%	69,77%	45,02%	13,49%	-15,93%	11%	6%	-24,85%	15,76%	
65,00%	35,00%	1289	10,95	45,58	45,31%	69,63%	48,77%	51,30%	43,98%	46,86%	75,61%	48,73%	15,44%	-20,75%	13%	8%	-30,92%	18,42%	
60,00%	40,00%	1237	6,79	41,95	45,03%	61,07%	51,22%	49,18%	25,01%	48,30%	84,87%	52,81%	11,88%	-29,31%	13%	6%	-49,89%	19,86%	
55,00%	45,00%	1234	7,05	40,88	46,17%	55,72%	48,60%	48,88%	31,92%	49,62%	84,29%	54,02%	11,67%	-34,66%	14%	5%	-42,98%	21,18%	
50,00%	50,00%	1228	6,17	40,24	46,79%	51,35%	50,95%	48,75%	27,90%	52,43%	86,26%	54,74%	11,24%	-39,03%	14%	5%	-47,00%	23,99%	
45,00%	55,00%	1279	7,03	40,64	49,53%	48,39%	53,30%	50,66%	25,84%	56,72%	84,34%	54,29%	14,78%	-41,99%	17%	7%	-49,06%	28,28%	
40,00%	60,00%	1236	5,8	38,63	48,91%	41,46%	61,59%	49,24%	21,80%	57,12%	87,08%	56,55%	11,81%	-48,92%	16%	6%	-53,10%	28,68%	
35,00%	65,00%	1245	6,67	38,95	50,83%	36,60%	65,03%	49,15%	18,93%	60,43%	85,14%	56,19%	12,45%	-53,78%	18%	6%	-55,97%	31,99%	
30,00%	70,00%	1222	7,38	39,01	50,28%	30,42%	69,63%	48,70%	15,32%	60,60%	83,56%	56,12%	10,80%	-59,96%	18%	5%	-59,58%	32,16%	
25,00%	75,00%	1291	13,11	44,26	54,49%	26,97%	71,71%	51,25%	13,80%	68,83%	70,80%	50,21%	15,57%	-63,41%	22%	8%	-61,10%	40,39%	
20,00%	80,00%	1288	12,63	42,76	55,75%	20,99%	74,31%	51,13%	10,58%	70,20%	71,86%	51,90%	15,37%	-69,39%	23%	8%	-64,32%	41,76%	
15,00%	85,00%	1290	12,35	42,18	56,61%	16,87%	77,69%	51,18%	8,42%	72,89%	72,49%	52,55%	15,50%	-73,51%	24%	8%	-66,48%	44,45%	
10,00%	90,00%	1260	12,38	41,13	56,22%	11,36%	77,72%	50,06%	5,68%	72,61%	72,42%	53,73%	13,49%	-79,02%	24%	7%	-69,22%	44,17%	
5,00%	95,00%	1274	14,69	42,76	57,74%	6,87%	80,76%	50,69%	3,42%	75,01%	67,28%	51,90%	14,44%	-83,51%	25%	7%	-71,48%	46,57%	

D: Doktor tarafından tedavi edilen hasta oranı,

YUH: YUH tarafından tedavi edilen hasta oranı,

BS: Bir hastanın ortalama bekleme süresi,

KS: Bir hastanın ortalama kalış süresi,

D¹: Doktorlara ait verimlilik oranı,

HS⁷: 7/24'e göre tedavi edilen hasta sayısı

H: Hemşirelere ait verimlilik oranı,

YUH¹: YUH'a ait verimlilik oranı,

M: Kayıt/Çıkış işlemi için memur verimlilik oranı,

Y: Yatak Doluluk Oranı,

TR: Triyaj Doluluk Oranı,

BS¹: Bekleme süresine ait verimlilik oran farkı,

KS¹: Kalış süresine ait verimlilik oran farkı,

HS: Hasta sayısındaki değişim oranı,

D²: Doktorlara ait verimlilik oran farkı,

H¹: Hemşirelere ait verimlilik oran farkı,

M¹: Memurlara ait verimlilik oran farkı,

Y¹: Yatak doluluk oran farkı,

TR¹: Triyaj doluluk oran farkı,

V. SONUÇ

Sağlık sistemlerinin ve yapılarının önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bununla birlikte araştırmacılar tarafından sağlık sistemlerine ait problemlerin bir an önce çözüm bulunması amaçlanmıştır. Bu çalışmada sağlık sitemlerinin bir parçası olan acil servislerde oluşan yoğunluklara ait problemin çözülmesi hedeflenmiştir. Türkiye sağlık sistemindeki acil servisler ile diğer ülkelere ait acil servisler arasında hasta akışı bakımında farklılıklar gözlemlenmiştir. Diğer ülkelere ait acil servislerde hemşirelerin eğitim ve kabiliyeti açısından daha etkin iken Türkiye'deki acil servislerde çalışan hemşirelerin yetki alanları kısıtlı olmaktadır.

Bu çalışmada **yüksek eğitilmiş uzman hemşirelerin** özellikleri ve yetki alanları belirlenerek acil servislerde daha aktif bir şekilde çalışması önerilmiştir. Bu önerinin amacı ise acil servislerde oluşan yoğunluğun azaltılması ve dolayısıyla hasta memnuniyetini ölçen göstergelerden en önemlisi olan hasta bekleme zamanının düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu araştırmada, amaçların gerçekleştirildiğini gösteren bir sayısal örnek için simülasyon modeli oluşturulmuştur. Bilgisayar simülasyonunun kullanılmasının birçok avantajı bulunmaktadır. Simülasyon modelleri, gerçek sistemlerin imitasyonu şeklinde benimsenerek yapılan bu çalışma ile elde edilen sonuçların tutarlı ve geçerli olduğu gösterilmiştir. Normal hayatta gerçekleşmesi istenilen stratejilerin veya senaryoların yüksek maliyete neden olmakla beraber uzun bir süre gerekmektedir. Ancak simülasyon ile bu stratejilerin ve senaryoların sonuçlarını almak hem az maliyet hem de kısa bir sürede elde edilmesi sağlanmıştır. Dikkat edilmesi gereken husus ise simülasyon modelleri için kullanılan verilerin tutarlı ve doğru olması gerekmektedir.

Bu araştırmada acil servise ait iki senaryo için üç boyutlu bir simülasyon modeli geliştirilmiştir. Bu senaryolarda tedavi edilen hasta sayısı, hasta bekleme zamanı ve hastanın acil serviste geçirdiği süreler için sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır. Bulgular arasında, YUH istihdamı sağlanarak klasik acil servis senaryosuna göre tedavi edilen hasta sayısında 1/24 esasına göre %26,71-7/24 esasına göre %15,13 oranında artış sağlandığı görülmüştür. Hastaların acil servise müracaat ettikleri andan itibaren tedavi olmak için bekledikleri süre 1/24 esasına göre 33,43 dakikadan 20,5 dakikaya – 7/24 esasına göre 44,89 dakikadan 20,801 dakikaya düşmesi sağlanarak %38,67 – %53,66 oranlarında ilerleme elde edilmiştir. Bu çalışmanın diğer önemli sonucu ise bekleme süresi ile doğrudan alakalı olan hastaların acil servislerde, kayıttan çıkış işlemine kadar geçen sürenin de azaldığı tespit edilmiştir. Sağlık kurumları yönetiminde karşılaşılan diğer bir problem ise sağlık kurumlarına (acil servislerine) ait kaynakların doğru yönetilememesidir. Böyle bir durumda,

kaynaklardan alınan verimin çok düşük ya da çok yüksek olmasına (dengesiz verimlilik oranlarına) neden olmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda YUH istihdamı ile kaynaklara ait verimlilik oranlarında bir denge sağlandığı görülmektedir.

Türkiye'deki acil servislerde maalesef triyaj birimlerinin doğru kullanılmaması sonucunda acil servislerin işleyişinde aksaklıklara ve yoğunluklara sebebiyet vermektedir. Çünkü acil servislere gelen hastanın kayıt işleminden sonra, hastaya ve acil servis kaynaklarına yön verecek olan birim triyaj olarak bilinmektedir. Şu an için triyaj birimlerinde sadece hastanın durumuna göre teşhis konularak hangi alanda tedavi edileceği konusunda hastaya bilgi sağlanmaktadır. Herhangi bir muayene ya da tedavi işlemi olunmamaktadır. Özellikle, Amerika sağlık siteminde triyaj birimlerinde hastanın birincil tedavi işlemleri (boy, kilo, tansiyon, ateş ölçme, vs.) yapılarak belki doktora gerek kalınmadan taburcu olması sağlanmaktadır. YUH istidamı ile triyaj birimlerin daha aktif olarak çalıştırılması amaçlanmıştır.

Sağlık sisteminin yapısının ve kalitesinin geliştirilmesi, hasta memnuniyetinin artırılması için yapılan bu çalışmanın hemşirelerin sağlık sisteminde daha etkin olmaları ve yetkilerinin artırılması amaçları arasında yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar ile bu amacın doğruluğu ve geçerliliği vurgulanmıştır. Sonuç olarak, Türkiye sağlık sistemine ait acil servislerde YUH istihdamının devlet tarafından dikkate alınması gerekmektedir. Bu öneri ile hem acil servislerdeki yoğunluğun azaltılmasına hem de kullanılan kaynakların daha verimli ve dengeli hale getirilmesine katkı sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Agarana, M., & Olokunde, T. (2015). Optimization of Healthcare Pathways in Covenant University Health Centre Using Linear Programming Model. *Far East Journal of Applied Mathematics*, 91(3), 215.
- [2] Ahmed, M. A., & Alkhamis, T. M. (2009). Simulation optimization for an emergency department healthcare unit in Kuwait. *European journal of operational research*, 198(3), 936-942.
- [3] Al-Abri, R., & Al-Balushi, A. (2014). Patient Satisfaction Survey as a Tool Towards Quality Improvement. *Oman Medical Journal*, 29(1), 3-7. doi:10.5001/omj.2014.02
- [4] Ali, Z., & Bhaskar, S. B. (2016). Basic statistical tools in research and data analysis. *Indian Journal of Anaesthesia*, 60(9), 662-669. doi:10.4103/0019-5049.190623
- [5] Andel, C., Davidow, S. L., Hollander, M., & Moreno, D. A. (2012). The economics of health care quality and medical errors. *Journal of health care finance*, 39(1), 39.
- [6] Anhang Price, R., Elliott, M. N., Zaslavsky, A. M., Hays, R. D., Lehrman, W. G., Rybowski, L., . . . Cleary, P. D. (2014). Examining the Role of Patient Experience Surveys in Measuring

- Health Care Quality. *Medical care research and review : MCRR*, 71(5), 522-554. doi:10.1177/1077558714541480
- [7] Atalan, A. (2014). Central Composite Design Optimization Using Computer Simulation Approach. *Flexsim Quarterly Publication*, 5-19.
- [8] Atalan, A., DeLuca, M., Gao, H., Liu, Q., Lu, Z., Silvoy, L., ... Zhao, P. (2013). Quantifying HCP Burden of REMS Programs. *FlexSim Quarterly*, 14-22. Retrieved from <https://www.flexsim.com/wp-content/uploads/2013/10/October2013.pdf>
- [9] Austin, A., & Wetle, V. (2012). *The United States Health Care System: Combining Business, Health, and Delivery* (M. Cohen Ed. 2 ed.): Pearsonç
- [10] Baesler, F. F., & Sepúlveda, J. A. (2001). *Healthcare II: multi-objective simulation optimization for a cancer treatment center*. Paper presented at the Proceedings of the 33rd conference on Winter simulation.
- [11] Batun, S., & Begen, M. A. (2013). Optimization in healthcare delivery modeling: Methods and applications. In *Handbook of Healthcare Operations Management* (pp. 75-119): Springer.
- [12] Binu, V. S., Mayya, S. S., & Dhar, M. (2014). Some basic aspects of statistical methods and sample size determination in health science research. *Ayu*, 35(2), 119-123. doi:10.4103/0974-8520.146202
- [13] Blake, J. T., Carter, M. W., & Richardson, S. (1996). An analysis of emergency room wait time issues via computer simulation. *INFOR: Information Systems and Operational Research*, 34(4), 263-273.
- [14] Bleustein, C., B Rothschild, D., Valen, A., Valatis, E., Schweitzer, L., & Jones, R. (2014). *Wait Times, Patient Satisfaction Scores, and the Perception of Care* (Vol. 20).
- [15] Brailsford, S., & Schmidt, B. (2003). Towards incorporating human behaviour in models of health care systems: An approach using discrete event simulation. *European journal of operational research*, 150(1), 19-31. doi:[https://doi.org/10.1016/S0377-2217\(02\)00778-6](https://doi.org/10.1016/S0377-2217(02)00778-6)
- [16] Briggs, A., & Gray, A. (1999). Handling uncertainty when performing economic evaluation of healthcare interventions. *Health Technol Assess*, 3(2), 1-134.
- [17] Cabrera, E., Luque, E., Taboada, M., Epelde, F., & Iglesias, M. L. (2012). *ABMS optimization for emergency departments*. Paper presented at the Proceedings of the winter simulation conference.
- [18] Cabrera, E., Taboada, M., Iglesias, M. L., Epelde, F., & Luque, E. (2011). Optimization of healthcare emergency departments by agent-based simulation. *Procedia computer science*, 4, 1880-1889.
- [19] Caro, J. J. (2005). Pharmacoeconomic analyses using discrete event simulation. *Pharmacoeconomics*, 23(4), 323-332.
- [20] Ceglowski, R., Churilov, L., & Wasserthiel, J. (2007). Combining data mining and discrete event simulation for a value-added view of a hospital emergency department. *Journal of the operational research society*, 58(2), 246-254.
- [21] Chassin, M. R., & Galvin, R. W. (1998). The urgent need to improve health care quality: Institute of Medicine National Roundtable on Health Care Quality. *Jama*, 280(11), 1000-1005.
- [22] CHSRF. (2010). Myth: Emergency room overcrowding is caused by non-urgent cases. *Journal of Health Services Research & Policy*, 15(3), 188-189. doi:10.1258/jhsrp.2010.010310
- [23] Connelly, L. G., & Bair, A. E. (2004). Discrete event simulation of emergency department activity: A platform for system-level operations research. *Academic Emergency Medicine*, 11(11), 1177-1185.
- [24] Denton, B. T. (2013). *Handbook of healthcare operations management*: Springer.
- [25] Donabedian, A. (1985). The Methods and Findings of Quality Assessment and Monitoring: an Illustrated Analysis. *Journal for Healthcare Quality*, 7(3), 15.
- [26] Duguay, C., & Chetouane, F. (2007). Modeling and improving emergency department systems using discrete event simulation. *Simulation*, 83(4), 311-320.
- [27] Durand, A.-C., Palazzolo, S., Tanti-Hardouin, N., Gerbeaux, P., Sambuc, R., & Gentile, S. (2012). Nonurgent patients in emergency departments: rational or irresponsible consumers? Perceptions of professionals and patients. *BMC Research Notes*, 5, 525-525. doi:10.1186/1756-0500-5-525
- [28] Ely, E. W., Stephens, R. K., Jackson, J. C., Thomason, J. W. W., Truman, B., Gordon, S., ... Bernard, G. R. (2004). Current opinions regarding the importance, diagnosis, and management of delirium in the intensive care unit: A survey of 912 healthcare professionals*. *Critical Care Medicine*, 32(1).
- [29] England, W., & Roberts, S. D. (1978). *Applications of computer simulation in health care*. Paper presented at the Proceedings of the 10th conference on Winter simulation – Volume 2, Miami Beach, FL.
- [30] Fenton, J. J., Jerant, A. F., Bertakis, K. D., & Franks, P. (2012). The cost of satisfaction: a national study of patient satisfaction, health care utilization, expenditures, and mortality. *Archives of internal medicine*, 172(5), 405-411.
- [31] Goodman, S. N., Altman, D. G., & George, S. L. (1998). Statistical Reviewing Policies of Medical Journals: Caveat Lector? *Journal of General Internal Medicine*, 13(11), 753-756. doi:10.1046/j.1525-1497.1998.00227.x
- [32] Graban, M. (2011). Statistics on healthcare quality and patient safety problems—errors & harm. Retrieved May, 26, 2011.
- [33] Günal, M. M., & Pidd, M. (2010). Discrete event simulation for performance modelling in health care: a review of the literature. *Journal of Simulation*, 4(1), 42-51.
- [34] Gupta, D., & Denton, B. (2008). Appointment scheduling in health care: Challenges and opportunities. *IIE Transactions*, 40(9), 800-819. doi:10.1080/07408170802165880

- [35] Hart, A. (2001). *Making sense of statistics in healthcare*: Radcliffe Publishing.
- [36] Hoot, N. R., LeBlanc, L. J., Jones, I., Levin, S. R., Zhou, C., Gadd, C. S., & Aronsky, D. (2008). Forecasting Emergency Department Crowding: A Discrete Event Simulation. *Annals of Emergency Medicine*. <https://doi.org/10.1016/j.annemergmed.2007.12.011>
- [37] Hung, G. R., Whitehouse, S. R., O'neill, C., Gray, A. P., & Kisson, N. (2007). Computer modeling of patient flow in a pediatric emergency department using discrete event simulation. *Pediatric emergency care*, 23(1), 5-10.
- [38] Jun, J., Jacobson, S. H., & Swisher, J. R. (1999). Application of discrete-event simulation in health care clinics: A survey. *Journal of the operational research society*, 109-123.
- [39] Keck, M. (2003). Hospital emergency department resource utilization and optimization system. In: Google Patents.
- [40] Kim, S. E., Kim, C. W., Lee, S. J., Oh, J. H., Lee, D. H., Lim, T. H., . . . Jung, J. H. (2015). A questionnaire survey exploring healthcare professionals' attitudes towards teamwork and safety in acute care areas in South Korea. *BMJ Open*, 5(7).
- [41] Komashie, A., & Mousavi, A. (2005). *Modeling emergency departments using discrete event simulation techniques*. Paper presented at the Proceedings of the 37th conference on Winter simulation.
- [42] Köse, A., Köse, B., Öncü, M. R., & Tuğrul, F. (2010). Bir devlet hastanesi acil servisine başvuran hastaların profili ve başvurunun uygunluğu. *Gaziantep Medical Journal*, 17(2), 57-62.
- [43] Larimer, M. E., Malone, D. K., Garner, M. D., Atkins, D. C., Burlingham, B., Lonczak, H. S., . . . Hobson, W. G. (2009). Health care and public service use and costs before and after provision of housing for chronically homeless persons with severe alcohol problems. *Jama*, 301(13), 1349-1357.
- [44] Lichtenstein, R. L. (1993). The United States' health care system: Problems and solutions. *Survey of Ophthalmology*, 38(3), 310-316. doi:10.1016/0039-6257(93)90080-Q
- [45] Mancilla, C., & Storer, R. H. (2013). Stochastic Integer Programming in Healthcare Delivery. In P. M. Pardalos, P. G. Georgiev, P. Papajorgji, & B. Neugaard (Eds.), *Systems Analysis Tools for Better Health Care Delivery* (pp. 37-48). New York, NY: Springer New York.
- [46] Mandahawi, N., Al-Shihabi, S., Abdallah, A. A., & Alfarah, Y. M. (2010). Reducing waiting time at an emergency department using design for Six Sigma and discrete event simulation. *International Journal of Six Sigma and Competitive Advantage*, 6(1-2), 91-104.
- [47] Mohamed, A. W. (2017). Solving stochastic programming problems using new approach to Differential Evolution algorithm. *Egyptian Informatics Journal*, 18(2), 75-86. doi:https://doi.org/10.1016/j.eij.2016.09.002
- [48] Munro, B. H. (2005). *Statistical methods for health care research* (Vol. 1): Lippincott Williams & Wilkins.
- [49] Oh, C., Novotny, A. M., Carter, P. L., Ready, R. K., Campbell, D. D., & Leckie, M. C. (2016). Use of a simulation-based decision support tool to improve emergency department throughput. *Operations Research for Health Care*. <https://doi.org/10.1016/j.orhc.2016.03.002>
- [50] Raunak, M., Osterweil, L., Wise, A., Clarke, L., & Henne-man, P. (2009). *Simulating patient flow through an emergency department using process-driven discrete event simulation*. Paper presented at the Proceedings of the 2009 ICSE Workshop on Software Engineering in Health Care.
- [51] Salway, R. J., Valenzuela, R., Shoenberger, J. M., Mallon, W. K., & Viccellio, A. (2017). Emergency Department (Ed) Overcrowding: Evidence-Based Answers to Frequently Asked Questions. *Revista Médica Clínica Las Condes*, 28(2), 213-219. doi:https://doi.org/10.1016/j.rmcl.2017.04.008
- [52] Schuur, J. D., & Venkatesh, A. K. (2012). The Growing Role of Emergency Departments in Hospital Admissions. *New England Journal of Medicine*, 367(5), 391-393. doi:10.1056/NEJMp1204431
- [53] Scott, I., & Mazhindu, D. (2014). *Statistics for healthcare professionals: An introduction*: Sage.
- [54] Sheingold, B. H., & Hahn, J. A. (2014). The history of healthcare quality: The first 100 years 1860–1960. *International Journal of Africa Nursing Sciences*, 1, 18-22. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijans.2014.05.002
- [55] Spadaro, S., Karbing, D. S., Fogagnolo, A., Ragazzi, R., Mojoli, F., Astolfi, L., . . . Volta, C. A. (2017). Simulation Training for Residents Focused on Mechanical Ventilation: A Randomized Trial Using Mannequin-Based Versus Computer-Based Simulation. *Simulation in Healthcare*, 12(6), 349-355. doi:10.1097/sih.0000000000000249
- [56] Swisher, J. R., & Jacobson, S. H. (2002). Evaluating the design of a family practice healthcare clinic using discrete-event simulation. *Health Care Management Science*, 5(2), 75-88.
- [57] Tsai, J. C.-H., Liang, Y.-W., & Pearson, W. S. (2010). Utilization of Emergency Department in Patients With Non-urgent Medical Problems: Patient Preference and Emergency Department Convenience. *Journal of the Formosan Medical Association*, 109(7), 533-542. doi:https://doi.org/10.1016/S0929-6646(10)60088-5
- [58] Türk-Tabibleri-Birliği. (2007). Hemşirelik Kanunu – 6283. Retrieved from http://www.ttb.org.tr/mevzuat/index.php?option=com_content&task=view&id=502&Itemid=28
- [59] Unwin, M., Kinsman, L., & Rigby, S. (2016). Why are we waiting? Patients' perspectives for accessing emergency department services with non-urgent complaints. *International Emergency Nursing*, 29, 3-8. doi:https://doi.org/10.1016/j.ienj.2016.09.003
- [60] Uscher-Pines, L., Pines, J., Kellermann, A., Gillen, E., & Mehrotra, A. (2013). Deciding to Visit the Emergency Department for Non-Urgent Conditions: A Systematic Review

- of the Literature. *The American journal of managed care*, 19(1), 47-59.
- [61] van Gestel, A., Severens, J. L., Webers, C. A. B., Beckers, H. J. M., Jansonius, N. M., & Schouten, J. S. A. G. (2010). Modeling Complex Treatment Strategies: Construction and Validation of a Discrete Event Simulation Model for Glaucoma. *Value in Health*, 13(4), 358-367. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1524-4733.2009.00678.x>
- [62] Wang, T., Guinet, A., Belaidi, A., & Besombes, B. (2009). Modelling and simulation of emergency services with ARIS and Arena. Case study: the emergency department of Saint Joseph and Saint Luc Hospital. *Production Planning and Control*, 20(6), 484-495.
- [63] Wickramasinghe, N., Bali, R. K., Gibbons, M. C., Choi, J., & Schaffer, J. L. (2009). A systematic approach: optimization of healthcare operations with knowledge management. *Journal of healthcare information management: JHIM*, 23(3), 44-50.
- [64] Wiler, J. L., Gentle, C., Halfpenny, J. M., Heins, A., Mehrotra, A., Mikhail, M. G., & Fite, D. (2010). Optimizing emergency department front-end operations. *Annals of emergency medicine*, 55(2), 142-160. e141.
- [65] Yates, K., Kelly, J., Lindsay, D., & Usher, K. (2012). The experience of rural midwives in dual roles as nurse and midwife: "I'd prefer midwifery but I chose to live here". *Women and Birth*, 26(1), 60-64. doi:10.1016/j.wombi.2012.03.003
- [66] Young Ik, C., Timothy, P. J., & Jonathan, B. V. (2013). Enhancing Surveys of Health Care Professionals: A Meta-Analysis of Techniques to Improve Response. *Evaluation & the Health Professions*, 36(3), 382-407. doi:10.1177/0163278713496425

Tavsiye Sistemlerinde Büyük Verinin Kullanımı Üzerine Kapsamlı Bir İnceleme

A Comprehensive Review on the Use of Big Data in Recommendation Systems

Anıl UTKU¹ , M. Ali AKCAYOL¹ 

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Maltepe, ANKARA

Öz

Web tabanlı e-ticaret platformlarındaki gelişmeler, tavsiye sistemlerinin giderek önem kazanmasına neden olmaktadır. Tavsiye sistemleri, kullanıcılar için faydalı ve kişiselleştirilmiş öneriler sunmak için geliştirilen sistemlerdir. Büyük veri çağında, artan sayıda kullanıcı ve ürün karşısında mevcut tavsiye sistemleri ölçeklenebilirlik ve verimlilik sorunları yaşamaktadır. Bu çalışma kapsamında, büyük veri ve tavsiye sistemleri üzerine kapsamlı ve karşılaştırmalı bir inceleme yapılmıştır. Literatürde büyük verinin tavsiye sistemlerinde kullanıldığı çalışmalar incelenmiş, büyük verinin tavsiye sistemlerine yüksek performans ve başarı ile uygulanabilmesi için gerekli önlemler ve yöntemler detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Büyük Veri, Akan Veri, Tavsiye Sistemleri

Abstract

Developments in Web-based e-commerce platforms are making recommendation systems increasingly important. Recommendation systems are developed to provide useful and personalized recommendations for users. In big data era, existing recommendation systems are experiencing scalability and productivity challenges in an increasing number of users and products. In this work, a comprehensive and comparison review of big data and recommendation systems was conducted. In the literature, the studies used in big data and recommendation systems have been examined and necessary precautions and methods have been analyzed in detail in order to be able to apply large data to recommendation systems with high performance and success.

Keywords: Big Data, Stream Data, Recommendation Systems

I. GİRİŞ

Günümüzde, donanım ve yazılım teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte veri toplama işlemleri kolay ve sürekli yapılabilir bir hale gelmiştir. Kredi kartı işlemleri, mobil cihazlar ya da kişisel bilgisayarlar kullanılarak Web üzerinde gerçekleştirilen günlük işlemler, otomatik olarak depolanabilmektedir. Benzer şekilde bilgi teknolojilerindeki gelişmeler IP ağları arasında büyük miktarda akan verinin oluşmasını sağlamaktadır. Büyük miktardaki bu veri, çeşitli uygulamalardan farklı örüntülerin çıkarılması için kullanılabilir [1].

İnternet ortamında hızın giderek daha fazla önem kazandığı günümüzde geleneksel tavsiye sistemleri, kullanıcı tercihlerindeki değişikliklere hızlı bir şekilde yanıt verememekte ve kullanıcıların ilgi alanlarını gerçek zamanlı bir şekilde yakalayamamaktadır. Büyük veri çağında, tavsiye sistemlerinin tepki sürelerinin milisaniyeler cinsinden ifade edilmesi ve yüksek hesaplama karmaşıklıkları ile baş edebilmesi gerekmektedir. Örnek olarak “Son on saniye boyunca, bir reklama Pekin’ den tıklayan ve yaşı 20 ile 30 arasında olan erkek kullanıcıların oranı nedir?” sorusu düşünüldüğünde bölge, yaş, cinsiyet ve reklam olmak üzere dört boyutun birleşiminin hesaplanması gerekmektedir. Bu gibi sorgular büyük akan verilerde yüksek hesaplama maliyetlerine neden olmaktadır [2].

Günümüzde gelişmekte olan uygulamalarda veriler sonlu bir biçimde depolanan veri kümelerinden ziyade akan veri şeklinde sürekli bir şekilde elde edilmektedir. Bu gibi akan verilere borsa verileri, ağ trafiği ölçümleri, Web sunucusu kayıtları, Web üzerindeki tıklama akışları, sensör ağlarından elde edilen ölçümler ve mobil iletişim kayıtları örnek olarak verilebilir. Akan veriler üzerinde gerçekleştirilen işlemler, akan verilerin boyutlarının zamanla artmasından ve sorgulara yanıt sürelerinin kısa olması gerektiği için geleneksel veri madenciliği yaklaşımlarından farklılık göstermektedir. Bu sebeple akan verileri bütünüyle depolamak ve sorgulara yanıt verebilmek için akan verilerin tamamının taranması mümkün değildir [3].

Arka plandaki verinin hacmi çok büyük olduğu için bir takım araştırma ve hesaplama zorlukları ortaya çıkmaktadır. Verilerin hacimleri arttıkça, aynı veri üzerinden birçok kez geçiş yapılarak etkili bir şekilde işlenmesi mümkün olmamaktadır. Bir veri ögesinin en fazla bir defa işlenebilmesi, arka plandaki algoritmaların uygulanışı üzerinde kısıtlamalara yol açmaktadır. Bu nedenle akan veri madenciliğinde kullanılacak algoritmaların, veriler üzerinden tek bir geçiş ile çalışacak şekilde tasarlanması gerekmektedir [4]. Çoğu durumda veriler zaman içinde gelişebileceği için bu işleminin doğal bir zamansal bileşeni vardır. Akan verilerin bu davranışı zamansal lokalite olarak adlandırılmaktadır. Bu nedenle, tek geçişli akan veri madenciliği algoritmalarının basit bir şekilde uyarlanması görev için etkili bir çözüm olmayabilir. Akan veri madenciliği algoritmalarının, arka plandaki verilerin gelişimine odaklanılarak dikkatle bir şekilde tasarlanması gerekmektedir [5].

Tavsiye sistemleri, İnternet ortamında elektronik ticaret uygulamalarının yaygınlaşması ile birlikte giderek popüler bir hale gelmiştir. Ancak geliştirilen tavsiye sistemlerinin büyük bir bölümü gerçek zamanlı olarak tasarlanmamıştır. Mevcut sistemler, büyük ölçekli sistemlerde etkili bir şekilde çalışmadığı için çevrimiçi ortamlarda gerçek zamanlı etkileşimler kurulamamaktadır. Büyük veri algoritmalarının tavsiye sistemlerine uygulanmasındaki temel sorun bellek üzerinde yapılan işlemler için depolama alanının oldukça sınırlı olmasıdır. Ayrıca büyük veriler kullanıcılar üzerindeki bilişsel yükü artırarak, tavsiye sistemleri için ölçeklenebilirlik ve kullanıcı memnuniyeti problemlerinin yaşanmasına neden olmaktadır. Bu sebeple tavsiye sistemlerinin performansını düşürmeden daha büyük veri setlerindeki artan kullanıcı ve ürün sayıları ile hesaplama maliyetlerine karşı ölçeklenebilir bir yapıya sahip olması gereklidir.

Bu çalışma kapsamında, büyük verilerin tavsiye sistemlerinde uygulanabilirliği üzerine araştırmalar yapılmıştır. Büyük verilerin tavsiye sistemlerinde kullanıldığı çalışmalar

analiz edilmiş, tavsiye sistemleri büyük veri bakış açısından değerlendirilerek büyük veri ve büyük veri analizinde kullanılan yöntemler kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Büyük ölçekli tavsiye sistemlerinde Hadoop ve Spark gibi büyük veri teknolojilerinin uygulanmasına yönelik literatürdeki çalışmalar değerlendirilmiştir. Tavsiye sistemlerinde kullanılan yöntemler, büyük veri kaynakları ve büyük veri analizinde kullanılan teknolojiler karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Bu bölümün devamında, akan veri algoritmalarının tavsiye sistemlerine uygulanmasına yönelik literatürdeki çalışmalar incelenmiştir.

Subbian ve ark. tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada, gerçek zamanlı öneriler sunabilmek için olasılıksal komşuluk tabanlı yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Akan verinin kullanıldığı tavsiye sistemi uygulamalarındaki varsayım, belirli bir kullanıcının tüm değerlendirmelerinin veya belirli bir ögenin tüm değerlendirmelerinin aynı anda alınmamasıdır. Tavsiye sistemi uygulamaları, aynı kaydın tüm boyutlarının her zaman eşzamanlı olarak alındığı çok boyutlu akış uygulamalarından farklıdır. Tavsiye sistemi uygulamalarında, kullanıcı herhangi bir zamanda belirli bir öge için bir değerlendirmede bulunabilmektedir. Ayrıca, yeni kullanıcılar veya öğeler herhangi bir zamanda sisteme dâhil olabilmektedir.

Genel olarak, değerlendirmeler hiçbir zaman silinmediğinden kullanıcıların ve öğelerin sayısı zamanla artış göstermektedir. Bu sebeple, t zamanındaki kullanıcı sayısı $m(t)$, t zamandaki öge sayısının $n(t)$ ve t zamandaki değerlendirme matrisinin boyutunun $m(t) \times n(t)$ olduğu kabul edilmiştir. Kullanıcıların öğeler hakkında buldukları değerlendirmeler (*KullanıcıId*, *Öğeld*, *Değerlendirme Puanı*) şeklinde alınmaktadır. Kullanıcı değerlendirmeleri, +1 beğenme durumunu, -1 ise beğenmeme durumunu ifade etmek üzere binary olarak alınmıştır. Çevrimiçi uygulama alanlarında kullanıcılara sunulacak öneri listeleri ya da belirli bir öge ile ilgilenen kullanıcıların listesi belirlenmek istenebilir. Akan veri üzerinde tek bir kullanıcı değerlendirme güncellenmesinin olması, öğeler arasındaki mesafenin yeniden hesaplanmasını gerektirdiği için klasik komşuluk tabanlı yaklaşımlarda doğru sonuçlar üretememektedir. Ayrıca değerlendirme matrisinin tümünün hafıza tutulması beklenmemektedir. Komşuluk uzaklıkları hesaplanacak i ve j öğeleri için kullanıcılar tarafından t zamanına kadar yapılmış olumlu (+1) değerlendirmeler $P(i, t)$ ve $P(j, t)$ ile olumsuz değerlendirmeler ise $N(i, t)$ ve $N(j, t)$ ile ifade edilmektedir. t zamanda, i ve j öğeleri arasındaki benzerlik Eş. 1'de görüldüğü gibi hesaplanmaktadır.

$$S^+(i, j, t) = \frac{P(i, t) \cap P(j, t)}{P(i, t) \cup P(j, t)} \quad (1)$$

Olumlu değerlendirmelere dayalı olarak hesaplanan bu benzerlik Jaccard indeksidir. $\alpha = |P(i, t)| + |P(j, t)$ ve $\beta = |N(i, t)| + |N(j, t)$ olmak üzere olumlu ve olumsuz değerlendirmelerin ağırlıklandırılması ile Eş. 2 elde edilmektedir.

$$S(i, j, t) = \frac{\alpha \cdot S^+(i, j, t) + \beta \cdot S^-(i, j, t)}{\alpha + \beta} \quad (2)$$

Kullanıcı değerlendirmelerinin tahmin edilmesi için ilk olarak belirli bir öğenin tüm öğeler ile olan benzerliği hesaplanmaktadır. Belirli bir i öğesine en benzer öğelerin değerlendirmelerinin ağırlıklı ortalaması, o öğe için kullanıcı değerlendirmesi olarak öngörülmektedir. $I_i(u)$, u kullanıcısının değerlendirmede bulunduğu i öğesine benzer öğelerin kümesini ve $r_{u,j}$ ise u kullanıcısının j öğesi ile ilgili değerlendirme puanını ifade etmektedir. u kullanıcısı ve i öğesi için t zamanındaki komşuluk tabanlı tahmin puanı Eş. 3 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$P_{u,i}(t) = \frac{\sum_{j \in I_{i(u)}} (S(i, j, t) \cdot r_{u,j})}{\sum_{j \in I_{i(u)}} S(i, j, t)} \quad (3)$$

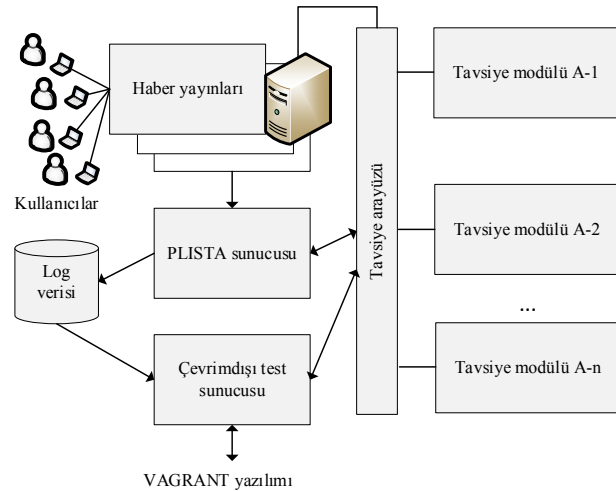
Çalışma kapsamında geliştirilen olasılıksal komşuluk tabanlı yöntemler ile öğeler arasındaki benzerliklerin olasılıksal olarak hesaplandığı min-hash tekniği önerilmiştir. Benzerlikler, min-hash indeksindeki her bir kullanıcı izlenerek yaklaşık olarak hesaplanmaktadır. Temel fikir bir hash fonksiyonu kullanarak kullanıcılara sıralama düzeni uygulamaktır. Bu sıralama düzeninde i öğesi için pozitif değerlendirmede bulunan ilk kullanıcının, j öğesi için de olumlu bir değerlendirmede bulunan ilk kullanıcı olma ihtimali Jaccard indeksi ile benzerdir. $f_1(\cdot)$, $f_2(\cdot)$ hash fonksiyonları, j öğesini olumlu olarak ve olumsuz olarak değerlendirmiş kullanıcılara uygulanmaktadır. Hash fonksiyonları uygulandıktan sonra olumlu değerlendirme yapan kullanıcılar M^+ veri yapısında, olumsuz değerlendirme yapan kullanıcılar ise M^- veri yapısında tutulmaktadır. Bu veri yapılarının boyutları kullanıcı-öge değerlendirme matrisinden daha küçük olduğu için ve kolaylıkla güncellenebildiği için bellekte muhafaza edilebilmektedir. i ve j öğeleri arasındaki benzerlik Eş. 4 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$S^+(i, j, t) \approx R^+(i, j, t) = \frac{\sum_{s=1}^d \delta(i_s = j_s)}{d} \quad (4)$$

$\delta(\cdot)$, i ve j öğeleri benzerse 1 benzer değilse 0 değerini alan bir fonksiyondur [1].

Werner ve Lommatzsch tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, gerçek zamanlı haber tavsiyesi sunmak amacıyla sınırlı donanım kaynakları ve zaman kısıtlamaları

konuslarında optimize edilmiş yeni bir yöntem önerilmiştir. PLISTA adı verilen sistem ile öneri taleplerine 100 ms içerisinde yanıt verilerek, hızlı ve verimli öneriler sunmak hedeflenmiştir. Geliştirilen sistemde bir kullanıcı bir haber portalını ziyaret ettiğinde, portal PLISTA sunucusuna bir öneri talebi göndermektedir. PLISTA sunucusu, isteği rastgele seçilen bir tavsiye algoritmasına devretmektedir. İsteğe cevap verilmesi için seçilen tavsiye algoritmasının 100 ms içinde bir öneri listesi sunması gerekmektedir. VAGRANT4 adı verilen çevrimdışı test sunucusu ile geçmişte oturum açmış olan kullanıcıların etkileşim verileri kullanılarak önerilen algoritmaların performansı analiz edilmektedir. Geliştirilen sistemin mimarisi Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Geliştirilen sistemin mimarisi

Geliştirilen sistemin sınırlamalarından biri kullanıcılar haber portallarında kullanıcı girişi yapmadıkları için benzersiz kullanıcıların belirlenmesi sorunudur. Bu durum, kullanıcıya dayalı yöntemlerin kişiselleştirilmiş önerileri hesaplamak için kapsamlı veriler elde etmesini zorlaştırmaktadır.

Geliştirilen sistemde, haber makalelerinin sınırlı kullanım ömürleri hesaba katılarak önceden belirlenmiş zaman aralığında en çok incelenen haber makaleleri kullanıcı-öge etkileşimi istatistiğine göre belirlenerek öneri olarak sunulmaktadır. Bu yaklaşımın altında yatan fikir, en popüler makalelerin henüz bu makaleleri görmeyen kullanıcılar için de ilgi çekici olabileceğidir. $p(a)$, a makalesini okuyan kullanıcı sayısı ve $t(a)$, a makalesinin yayınlanma zamanı olmak üzere bir makalenin popülerlik ölçüsü $r(a)$, Eş. 5’te görüldüğü gibi hesaplanmaktadır.

$$r(a)_{T,P} = \log_{10}(\max(\text{abs}(p(a) - T), 1.0)) + \text{sign}(p(a) - T) \cdot \frac{\text{şimdiki zaman} + T(a)}{P} \quad (5)$$

Burada p , makalenin yaşının popülerlik ölçüsü üzerindeki etkisini belirlemektedir. T ise bir makalenin öneri değeri kazanmadan önce kaç kullanıcı tarafından okunmuş olması gerektiğini belirlemektedir. abs fonksiyonu ifadenin mutlak değerini, $sign$ fonksiyonu ise verilen ifadenin pozitif ya da negatif olacak şekilde işaretini döndürmektedir.

Klasik işbirlikçi filtreleme yaklaşımlarına benzer olarak, ortak özelliklere göre makaleler arasındaki ilişkiler hesaplanmaktadır. Örneğin, bir kullanıcı iki makaleyi okuduysa bu makaleler ilişkili olabilir denilmektedir. Algoritma, bilinen her bir makale için bir dizi ilgili makale sunmaktadır. Bu yaklaşım ile bir kullanıcıya öneri sunulacağı zaman kullanıcının daha önce okuduğu makale ile ilgili makaleler aranarak elde edilen makaleler kümesi kullanılmaktadır.

Geliştirilen sistem, kullanıcı etkileşimlerinin en yoğun olduğu zaman durumda sistemin kaynak tüketim oranı açısından, paralel istekler, maksimum güncelleme ve gösterim sayısı ile tepki süresi açısından ve bir algoritmanın aynı donanım kaynakları ile kaç tane portala cevap verebildiğine yönelik test senaryoları ile analiz edilmiştir [6].

Ludmann tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, akış tabanlı tavsiye sistemleri için akan veriler üzerinde sorgular yaparak kişiselleştirilmiş öneriler kümesinin hesaplandığı yeni bir yöntem önerilmiştir. Bu sorgular ilişkisel cebir işlemlerini ve veri madenciliği işlemlerini kapsamaktadır. $U = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}$ kullanıcılar kümesi, $I = \{i_1, i_2, \dots, i_m\}$ öğeler kümesi ve T zamanı ifade etmek üzere her bir u kullanıcısının i öğesi ile t zamanda yaptığı etkileşimin sonucu doğrudan ya da dolaylı olarak değerlendirme puanı şeklinde elde edilmektedir. Değerlendirme puanı, $R = \{(u, i, r, t) | (u, i, r, t) \in U \times I \times R \times T\}$ şeklinde hesaplanmaktadır.

RecSys sorguları, geliştirilen modeli eğitmek için değerlendirme girdi akışının verileri kullanılarak eğitilen model ile her bir istek talebi için öneri listeleri oluşturulmaktadır. Değerlendirme akan verileri EXTRACT TEST DATA modülü tarafından test verileri akışı ve öğrenme verileri akışı olmak üzere iki akan veriye bölünmektedir. Öğrenme verileri, bir modeli eğitmek için TRAIN RECSYS MODEL modülü tarafından kullanılmaktadır. Her yeni öğrenme grubu ile bu operatör modeli güncellemekte ve sonraki operatörler için bir kopyasını çıkarmaktadır. Bu operatör, giden modellerin geçerlilik aralıklarını şu kurallara göre ayarlamaktadır:

- Zamanın her noktasında, geçerli bir tane model vardır. Bu, yeni bir model geçerli olduğunda önceki modelin geçersiz olması gerektiği anlamına gelmektedir.
- Modeli eğitmek için kullanılan tüm öğrenme dizileri, modelin geçerlilik aralığında olmalı ve modelin geçerlik aralığında kullanılmayan bir öğrenme grubu

olmamalıdır. Ayrıca, hafızada tutulan değerlendirme sayısını sınırlamaktadır.

Her bir öneri isteğinde, RECOMM CANDIDATES modülü ile bir dizi öneri adayı belirlenmektedir. Bu adaylar genellikle kullanıcı tarafından değerlendirilmemiş öğelerdir. PREDICT RATING (PREDICT RATING) modülü, her bir öneri adayının değerlendirme puanını tahmin etmek için modelleri kullanmaktadır. RECOMMEND modülü değerlendirme sonuçlarına göre önerilmesi gereken öğeleri seçmektedir. TEST PREDICTION operatörü, RMSE gibi bir değerlendirme metriği uygulayarak tahmin edilen ve gerçek değerlendirme puanlarını karşılaştırmaktadır [7].

Lommatzsch ve Albayrak tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, çevrimiçi haber portallarındaki kullanıcı-öğe etkileşimlerinin analiz edilerek kalite, sağlamlık, ölçeklenebilirlik ve sıkı zaman kısıtlamaları gibi gereksinimleri karşılayacak akan veri tabanlı öneriler sunmak için optimize edilmiş yeni bir algoritma geliştirilmiştir. Haber portalları ve tartışma platformlarından günlük haber verileri alınarak analiz edilmektedir. Akışların özelliklerini ve gizli kurallarını belirleyebilmek için PLISTA yarışmasındaki (ACM Recsys News Challenge 2013) akan verileri incelenmiştir. PLISTA, araştırmacılara gerçek dünya senaryoları altında algoritmalarını değerlendirme imkânı sağlayan reklamcılarının ve yayıncıların bir araya geldiği bir platformdur. PLISTA'nın amacı kullanıcılara ilgi çekici makaleler önermektir. Bir kullanıcı, haber portalındaki bir web sayfasını her ziyaret edişinde makale önerileri oluşturulmakta ve öneri sayfasına yerleştirilmektedir. Bu yarışmada, bir kullanıcı yarışma programına katılan haber sitesini ziyaret ettiğinde, PLISTA sunucusu rastgele bir tavsiye ekibi seçerek talebi bu ekibe iletmektedir. Seçilen ekibin algoritması, talebe göre değişmekle birlikte altı adet öneri sunmaktadır. Öneri talepleri, iletişim süresi de dâhil olmak üzere 100 ms içerisinde cevaplanmaktadır. Ekiplerin performansı, kullanıcılar tarafından tıklanan önerilerin sayısı ile ölçülmektedir. Yaşanan sorunlar ise kullanıcılar giriş yapmadığı için benzersiz kullanıcıları tanımlamanın zor olması ve yarışmaya katılan takımların sundukları önerilerin kullanıcı davranışlarını etkilemesidir. Diğer bir problem ise sunulan önerilere kullanıcıların geribildirimde bulunma süreleridir. Bazı kullanıcılar önerileri derhal tıklarken diğerleri günlerce bekleyebilmektedir.

Çalışma kapsamında eğitim verisi olarak ACM Recsys 2013 verileri kullanılmıştır. Eğitim verisi 84 milyon kullanıcı tıklama verisi ve yaklaşık olarak 1 milyon öneri tıklama olayından oluşmaktadır. Değerlendirme ölçütü olarak kullanıcıların sunulan önerilere tıklama oranı ve çevrimiçi analizler kullanılmıştır. Çoğu kullanıcı yalnızca Web sitesindeki makalelerle ilgilendiği ve sunulan önerilere dikkat etmediği

için tıklama oranı genellikle çok düşüktür. Web sayfasındaki önerilerin yerleştirilmesi, kullanıcı gruplarının alışkanlıkları ve zamanın etkisi nedeniyle, tıklama oranı büyük oranda portala bağımlıdır. Çevrimiçi değerlendirmeler tavsiye algoritmasının kullanıcı tıklamalarını ne ölçüde doğru tahmin ettiğini belirlemede ve hassasiyet (precision) değerini hesaplamaktadır.

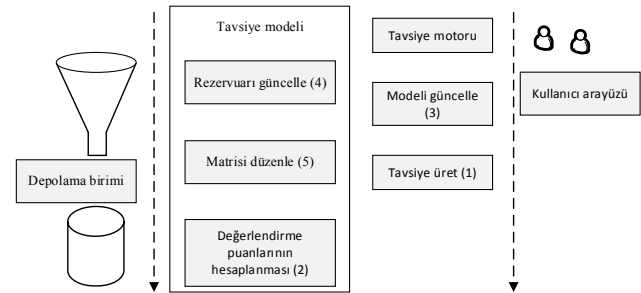
Gerçekleştirilen topluluk tabanlı yaklaşım ile öneri talepleri için en uygun algoritmanın seçilmesi sağlanmaktadır. Bir karar ağacı ile bağlama dayalı olarak gelen isteklerin hangi algoritma ile cevaplanacağına karar verilmektedir. Haber makalelerinin öneri olarak uygun olup olmadığının belirlenmesi için eğilim tabanlı bir yaklaşım kullanılmıştır. Bu yaklaşımda algoritmanın yakın zamanda başarılı olmasının gelecekte de başarılı olacağı varsayımı temel alınarak son 60 dakikalık veriler kullanılmıştır. Öneri listesi oluşturulurken kullanılan doldurma yaklaşımı ile sunulacak 6 elemandan oluşan öneri listesinin her elemanı için talepler birkaç farklı öneri algoritmasına iletilmektedir. Her öneri ajanı için en yüksek sırada yer alan tavsiye, sonuç kümesindeki bir öneri için kullanılmaktadır. Topluluk stratejisinin temelindeki fikir, her bir öneri algoritması hesaplama yaparken kendi özel kriterlerini kullandığından, farklı öneri algoritmalarından öneriler toplamanın çeşitliliğe yol açacağıdır.

Analiz sonuçları çevrimdışı değerlendirmelerde (sıkı zaman kısıtlamaları olmadan), topluluk stratejisinin yaklaşık olarak % 5 daha iyi öneri hassasiyetine ulaştığını göstermiştir. Topluluk stratejisinin avantajı sistemin kullanıcının davranışlarındaki değişikliklere sürekli uyum sağlamasıdır. Dezavantajı ise nihai sonuç kümesinin ancak tüm öneri algoritmaları hesaplamalarını bitirdikten sonra tamamlanmasıdır [8].

Chen ve ark. tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada, çevrimiçi puanlama yaklaşımları genişletilerek TeRec adı verilen zamana dayalı bir tavsiye sistemi önerilmiştir. TeRec’te, kullanıcılar tweet gönderirken, gerçek zamanlı olarak ilgi alanlarına göre hashtag tavsiyeleri alabilmekte ve tavsiyeler için hızlı geribildirimler oluşturabilmektedirler. TeRec, kullanıcıların gerçek zamanlı konu önerilerine erişmesini sağlayan tarayıcı tabanlı istemci arabirimi sağlamak ve sonucu tarafında, gerçek zamanlı akan verileri işleyip saklamaktadır. TeRec, bir akan veri ortamında çalışarak (Weibo) kullanıcılarına herhangi bir anda tercihlerine göre gerçek zamanlı tavsiyeler sağlamaktadır. TeRec kullanıcıları ve öğeleri, daha doğru sonuçlar elde edebilmek için matris çarpanlarına ayırma kullanarak modellemektedir. TeRec’in temel fikri, hashtag’leri ilginç konuların vekilleri olarak kullanmaktır. Bir kullanıcı bir tweet yayınlamak üzereyken, sistem kullanıcının mevcut ilgi alanlarını öngörmekte ve bu

tweet’te kullanmak isteyebileceği çeşitli konuları (hashtag’leri) önermektedir.

TeRec, kullanıcılara tweet gönderdiklerinde kendilerine uygun hashtag’leri seçmelerine yardımcı olan tarayıcı tabanlı bir hizmet sunmaktadır. Sistemin sonucu tarafı kullanıcı tercihlerini modelleyip depolamakta, kullanıcılar ve hashtag’ler arasında değerlendirme puanı tahminlerini hesaplamakta ve kullanıcılar tweet attıklarında hashtag öneri listesinin oluşturulmasını sağlamaktadır. Geliştirilen sistem Şekil 2’de görüldüğü gibi üç katmandan oluşmaktadır. Birinci katman, öneri sonuçlarının gösterilmesi ve kullanıcı geribildirimlerinin alınması gibi kullanıcılar ve veriler arasındaki etkileşimlerin gerçekleştirildiği kullanıcı arayüzüdür.



Şekil 2. TeRec mimarisi

Depolama katmanında kullanıcı tercihleri ve öğe özelliklerinden oluşan bir matris tutulmaktadır. Üçüncü katman ise depolama katmanı ve kullanıcı arayüzü arasında kalan önerilerin oluşturulduğu ve modelin güncellendiği katmandır. TeRec’in çalışma süreci şu şekilde işlemektedir: 1 adımda kullanıcı arayüzü, kullanıcılardan gelen talepleri olarak tavsiyede bulunulmasını istemektedir. 2. adımda tavsiye modeli değerlendirme puanlarını hesaplayarak öneri listesini kullanıcı arayüzüne döndürmektedir. 3. adımda kullanıcı arayüzü, kullanıcı geribildirimini alarak öneri modelini güncellemektedir. 4. adımda tavsiye modeli, geçmiş girdilerin veri deposunu (rezervuar) güncellemektedir. 5. adımda tavsiye modeli güncellenmiş rezervuarı kullanarak matrisi güncellemektedir.

Verilerin çok büyük olabileceği ve çoğunun yararsız olduğu düşünüldüğünde, model güncellemelerini hızlandırmak için bilgilendirici girdilerin bir alt kümesinin (rezervuar) örneklenmesi gerekmektedir. Bu amaçla rezervuar örnekleme tekniği kullanılmıştır. Veri girdilerinin boyutu c sayısına ulaştığında Vitter’s algoritmasında t . veri c/t olasılıkla korunacaktır. Çalışma kapsamında sunulan rezervuar örnekleme mekanizmasında ise t . veri $1-c/t$ olasılıkla korunacaktır. Yeni verilerin rezervuara konulmasına karar

verildiyse, rezervuarda bulunan s_i veri örneğinin yer değiştirme olasılığı $1 - P(s_i \in R_{t-1})$, Eş. 6 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$P(s_i \in R_{t-1}) \propto \exp \frac{1}{t-i} \quad (6)$$

$1 - P(s_i \in R_{t-1})$, zaman serisi analizinde yaygın olarak kullanılan üstel bozunma fonksiyonunu, $t-i$ mevcut zaman sırası t ile sisteme gelen veri örneğinin zaman sırası i arasındaki farkı ifade etmektedir.

Geliştirilen sistemde kullanıcıların son tercihlerinin örneklerini saklayan rezervuar, yeni gelen her veri ile dinamik olarak güncellenmekte ve önerilerini her zaman en son güncellenen modele göre üretmektedir. Analiz sonuçları, TeRec sisteminin tweet akışları için gerçek zamanlı hashtag önerisi sunma konusunda daha başarılı sonuçlar verdiğini göstermiştir. Geliştirilen sistemde kullanıcıların son tercihlerinin örneklerini saklayan rezervuar, yeni gelen her veri ile dinamik olarak güncellenmekte ve önerilerini her zaman en son güncellenen modele göre üretmektedir. Analiz sonuçları, TeRec sisteminin tweet akışları için gerçek zamanlı hashtag önerisi sunma konusunda daha başarılı sonuçlar verdiğini göstermiştir [9].

II. BÜYÜK VERİ

Günümüzde, insanlar ve sistemlerin oluşturduğu dijital ortamlardaki veri miktarı üstel olarak artmaktadır. Web üzerindeki veri miktarı, exabyte (10¹⁸) ve zettabyte (10²¹) cinsinden ölçülmektedir. Verilerin hızlı bir şekilde büyümesi dijital sensörlerin, iletişimlerin, hesaplamaların ve veri depolama hacminin artmasına bağlıdır. Büyük veri kavramı bu olguyu tanımlamak için ortaya çıkmıştır [10].

Büyük veri kavramı, Gartner tarafından daha iyi bilgi ve karar verme için maliyet etkin ve yenilikçi bilgi işleme yöntemleri talep eden yüksek hacimli, yüksek hızlı ve çok çeşitli bilgi varlıkları olarak tanımlanmıştır [11]. Benzer şekilde TechAmerica kuruluşu tarafından bilginin elde edilmesi, depolanması, dağıtımı, yönetimi ve analizi için gelişmiş teknik ve teknoloji gerektiren, yüksek hacim, yüksek hız ve yüksek karmaşıklıkta değişken veriyi tanımlayan bir terim olarak ifade edilmiştir [12]. Büyük veri tanımlarındaki hacim kavramı terabayt ve petabayt ile ifade edilen verilerin büyüklüğünü belirtmektedir. Büyük verilerdeki hacim tanımları zaman ve veri tipi gibi faktörlere göre değişmektedir. Çeşitlilik, bir veri kümesindeki yapısal heterojenliği belirtmektedir [13]. Teknolojik gelişmeler firmaların yapısal, yarı yapılandırılmış ve yapılandırılmamış çeşitli

veri türlerini kullanmasına izin vermektedir. Mevcut verilerin yalnızca %5'ini oluşturan yapısal veriler e-tablolarda veya ilişkisel veritabanlarında bulunan tablo verilerini ifade etmektedir [14].

Metin, görüntü, ses ve video verileri, analizler için makinelerin yapması gereken yapısal düzenlemelerden yoksun olan yapılandırılmamış verilere örnektir. Xml verileri, web logları, sosyal medya yayınları ve e-posta yarı yapılandırılmış verilere örnek olarak verilebilir [15]. Hız kavramı, verilerin üretildiği hızı ve hangi hızla analiz edileceğini ifade etmektedir. Mobil cihazlar ve sensörler gibi dijital aygıtların çoğalması büyük miktarlarda verinin oluşmasına neden olmakta ve gerçek zamanlı analizlerin yapılmasını gerektirmektedir. Mobil cihazlardan elde edilen ve mobil uygulamalar aracılığıyla akan veriler, müşterilere gerçek zamanlı ve kişiselleştirilmiş teklifler üretmek için kullanılabilir [16]. Bu bilgiler, kullanıcı profilleri oluşturmak ve gerçek zamanlı analizler yapabilmek için coğrafi konum, demografik bilgiler ve geçmiş satın alma örnekleri gibi bilgiler sağlamaktadır [17].

Büyük veri tanımında ifade edilen 3V kavramının yanı sıra doğrulama, değişkenlik ve değer kavramları ön plana çıkmaktadır. Doğrulama kavramı veri kaynaklarının güvenilirliğini temsil etmektedir. Örnek olarak sosyal medya platformlarındaki kullanıcı yorumları öznel ifadeler oldukları için belirsizdir [18]. Bu gibi kesin olmayan ve belirsiz verilerle başa çıkma ihtiyacı, belirsiz verilerin yönetimi ve incelenmesi, büyük veri analizlerinin diğer bir yönüdür. Değişkenlik kavramı, akan verilerin hızlarındaki değişime karşılık gelmektedir [19]. Değer kavramı ise orijinal haliyle alınan verilerin genellikle hacmine kıyasla daha düşük bir değere sahip olduğu ve büyük miktarlardaki verilerin analiz edilerek yüksek bir değer elde edilmesini ifade etmektedir [20].

2.1 Büyük Veri Kaynakları

Büyük veri analizi, büyük verilere gelişmiş analitik tekniklerin uygulanması olarak tanımlanmaktadır [21]. Büyük veriler, çeşitli analizler yoluyla anlam kazanmaktadır. Karar verme süreçlerinde büyük verileri hızlı ve etkin bir şekilde analiz eden süreçlere ihtiyaç vardır. Büyük veri analizleri veri yönetimi ve analiz yapma işlemlerinden oluşmaktadır. Veri yönetimi verilerin alınması, depolanması ve analizler için hazırlanması süreçlerini içermektedir [22]. Analiz yapma işlemleri ise verilerin analiz edilmesi ve çıkarımlar yapma süreçlerini içermektedir. Büyük verilerin çeşitlilik özelliklerinden dolayı, analiz işlemleri için kullanılan birçok teknik vardır [23]. Yaygın olarak tavsiye sistemlerinde kullanılan birliktelik kuralları varlıklar arasındaki ilişkileri belirlemek için kullanılmaktadır. Makine öğrenmesi yöntemleri,

bilgisayarların karmaşık örüntülerden zeki kararlar çıkarılması için kullanılmaktadır. Veri madenciliği yöntemleri istatistik, makine öğrenmesi ve veritabanı yönetiminin birleşimi şeklinde kullanılmaktadır [24]. Kümeleme analizleri ise denetimsiz makine öğrenmesi yöntemlerini kullanmaktadır. Verileri, önceden bilinmeyen aynı özelliklere sahip küçük kümelere bölmeyi amaçlamaktadır [25].

Büyük veri analizleri kullanılacak veriye göre metin analizi, Web verisi analizi, ses ve video verisi analizi, sosyal medya verisi analizi, sensör verisi analizi ve mobil cihaz verisi analizi başlıkları ile incelenmektedir [26].

Metin analizleri, metinsel verilerden bilgi çıkarımı süreçlerini ifade etmektedir. E-postalar, bloglar, forumlar, anket yanıtları, kurumsal belgeler, haberler ve çağrı merkezi günlükleri metinsel verilere örnek olarak verilebilir [27]. Metin analizleri, insanlar tarafından oluşturulan metinlerin, karar vermeyi destekleyen anlamlı özetler haline dönüştürülmesini sağlamaktadır. Örneğin, finansal analizler, finansal haberlerden çıkarılan bilgileri esas alan borsa tahminleri için kullanılmaktadır. Metin analizleri, genel olarak yapılandırılmamış metinlerden kullanışlı bilgiler elde etmek için kullanılan süreçlerdir. Metin analizleri bilgiye erişim, makine öğrenmesi, istatistik, bilişimsel dilbilim ve veri madenciliği ile ilişkilidir [20].

Web verisi analizi, Web belgelerinden ve hizmetlerinden otomatik olarak aldığı verileri, ayıklayıp değerlendirerek yararlı bilgiler çıkarmayı amaçlamaktadır [28]. Web analizi veritabanı, bilgiye erişim, doğal dil işleme ve metin madenciliği gibi çeşitli araştırma alanlarıyla ilişkilidir. Web analizi Web içerik madenciliği, Web yapısı madenciliği ve Web kullanımı madenciliği başlıkları altında incelenmektedir. Web içerik madenciliği, metin, resim, ses, video ve kod gibi çeşitli veri tiplerini içeren yararlı bilgileri Web sayfalarında elde etmek için kullanılmaktadır [2]. Web yapısı madenciliği, Web sayfaları üzerinde farklı sayfalara verilen linkleri elde etmek ve model çıkarımı yapmak için kullanılmaktadır. Web kullanım madenciliği Web sunucularındaki ve proxy sunucularındaki erişim günlükleri, tarayıcı geçmişi kayıtları, kullanıcı profilleri, kayıt verileri, kullanıcı oturumları, kullanıcı sorguları ve kullanıcı tıklamaları gibi Web sayfaları üzerinde yapılan etkileşimleri incelemektedir [29].

Ses analizleri, yapılandırılmamış ses verilerinden bilgi analizi ve çıkarımı yapmayı hedeflemektedir [30]. Çağrı merkezleri ve sağlık hizmetleri, ses analizinin birincil uygulama alanlarıdır. Çağrı merkezleri, binlerce saat boyunca kaydedilen çağrıları etkili bir şekilde analiz etmek için ses analizleri kullanılmaktadır. Bu teknikler, müşteri deneyiminin iyileştirilmesi, gizlilik ve güvenlik politikalarının belirlenmesi, müşteri davranışlarıyla ilgili çıkarımlar yapma gibi

farklı alanlarda kullanılmaktadır [20]. Ses analiz sistemleri, canlı bir aramayı analiz etmek, müşterinin geçmiş ve günümüzdeki etkileşimlerine dayalı olarak çapraz satış önerileri belirlemek ve gerçek zamanlı geri bildirim sağlamak için geliştirilmektedir. Video analizi, video akışlarını izlemek, analiz etmek ve anlamlı bilgiler çıkarmak için çeşitli teknikleri içermektedir. Video analizleri ile sınır bölgelerindeki ihlalleri tespit etme, çalınan nesnelere belirleme, belirli bir bölgedeki dolandırıcılıkları tespit etme ve şüpheli etkinlikleri tanımlama gibi işlevler gerçekleştirilebilmektedir [31].

Sosyal medya verisi analizi, sosyal medya kanallarından elde edilen yapılandırılmış ve yapılandırılmamış verilerin analiz edilmesini ifade etmektedir [32]. Kullanıcılar tarafından oluşturulan yorumlar, resimler, videolar ve yer imleri ile kişiler, kuruluşlar ve ürünler arasındaki ilişkiler ve etkileşimler, sosyal medyadaki bilgi kaynaklarıdır [33]. Bu bilgi kaynaklarına dayalı olarak sosyal medya analizleri içerik tabanlı analiz ve yapısal analizler olarak iki başlık altında incelenebilir. İçerik tabanlı analizler, kullanıcıların sosyal medya platformlarında yayınladığı geribildirimler, ürün incelemeleri, görüntüler ve videolar gibi verilere odaklanmaktadır [34]. Sosyal medyadaki bu tür içerikler genel olarak büyük hacimli, yapılandırılmamış, gürültülü ve dinamikdir [35]. Sosyal ağ yapıları kişiler ve aralarındaki ilişkileri temsil eden düğüm ve kenarlar şeklinde modellenmiştir. Bu modellerde düğümler arasındaki kenarlar, kişiler arasındaki bir bağlantı varlığını (Örneğin, arkadaşlık) göstermektedir [36].

Sosyal ağların yapısından bilgi çıkarmak için topluluk belirleme, sosyal etki analizi ve link tahmini yöntemleri kullanılmaktadır. Topluluk belirleme, sosyal ağ içerisindeki dolaylı ilişkilerin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Sosyal etki analizi, bir sosyal ağdaki kişilerin ve bağlantıların modellenmesi ve değerlendirilmesi için kullanılmaktadır [37]. Link tahmini ise ağdaki mevcut düğümler arasındaki gelecek bağlantıların öngörülmesi için kullanılmaktadır.

Sensörler ses, titreşim, akım, hava, basınç ve sıcaklık gibi fiziksel nicelikleri okunabilir dijital sinyallere dönüştürerek ölçüm ve depolama için kullanılmasını sağlamaktadır. Sensörler aracılığıyla algılanan veriler, kablolu veya kablosuz ağlar vasıtasıyla bir veri toplama noktasına aktarılmaktadır. Sensör düğümleri arasında veri iletimini sağlamak için kablosuz iletişim kullanılmaktadır. Kablosuz ağlar su kalitesi izleme, askeri gözlem ve doğal yaşam izleme gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [38].

Mobil cihazların işlevlerindeki gelişmelerle birlikte mobil cihazlardan elde edilen veri çeşitliliğinde de artış yaşanmaktadır. Mobil cihazlar sahip oldukları konumlandırma sistemleri aracılığıyla coğrafi konum bilgilerini, kamera ve mikrofonları aracılığıyla ses, fotoğraf ve video gibi

multimedya içeriklerini, dokunmatik ekranları ve yerçekimi sensörleri aracılığıyla da kullanıcı hareketlerini elde edebilmektedir. Kablosuz iletişim operatörleri, elde ettikleri bu tür bilgileri analiz ederek mobil internetin hizmet seviyesini geliştirmektedir [39].

2.2 Büyük Veri Teknolojileri

Farklı kaynaklardan gelen yüksek hacimli veriler, depolama ve zaman kısıtlamaları altında işlenmelidir. Tek bir fiziksel makine, karmaşık hesaplama süreçleri nedeniyle düşük gecikme ile gelen veriyi işleyemezken, bazı durumlarda belirli bir zamanda gelen büyük miktardaki veri, ağ trafiğinin sınırlarını aşabilmektedir. Bu durum, hesaplamaların birden fazla makinede gerçekleştirilmesini ve dağıtık işleme sistemlerinin geliştirilmesine neden olmuştur [40]. Dağıtık sistemlerde paylaşımı olmayan bilgisayarlar bir kümede birleştirilmektedir. Bu şekilde bir görev üzerinde birlikte çalışan makinelerin verilerinin ve hesaplamalarının sonuçlarının paylaşılması için bu makinelere, ortak bir ağ iletişiminin sağlanması gerekmektedir [41].

Apache Hadoop, donanımsal kümeler ile büyük veri kümelerini depolamak ve işlemek için kullanılan açık kaynaklı bir yapıdır. Hadoop platformu dağıtık dosya sistemi (HDFS) ve Hadoop MapReduce bileşenlerinden oluşmaktadır. HDFS, veri depolamak için kullanılan birimdir. Hadoop MapReduce ise MapReduce programlama modelinin uygulamasıdır [42]. HDFS, dağıtık Google Dosya Sisteminin (GFS) açık kaynak kodlu bir uygulamasıdır. Dağıtık makineler üzerinde büyük dosyaların güvenilir ve etkili bir şekilde depolanması için ölçeklenebilir dağıtık bir dosya sistemi sağlar [43].

MapReduce, büyük veri kümelerinin paralel olarak işlenmesini sağlamak için tasarlanmış bir programlama modelidir [44]. MapReduce, Google tarafından 2004 yılında, paralelleştirme, dağıtık depolama, yük dengeleme ve hata toleransı gibi ayrıntılardan soyutlanmış bir hesaplama aracı olarak geliştirilmiştir. MapReduce programlama modeli, kullanıcılar tarafından oluşturulan Map ve Reduce işlemlerinden oluşmaktadır. Map işlevi, girdi olarak tek bir anahtar/değer çifti olarak ara anahtar/değer çifti oluşturmaktadır. Ardından, MapReduce aynı anahtarla ilgili tüm ara değerleri bir araya getirerek bu değerleri daha küçük bir kümeye sıkıştırarak Reduce işlevine iletmektedir [45]. Map aşamasında, anahtar/değer yapısına sahip her yığın için, ilgili Map fonksiyonu ile bir dizi ara anahtar/değer çifti üretilmektedir. Birleştirme aşaması, aynı ara anahtarla ilişkili tüm ara anahtar/değer çiftlerinin gruplandırılmasını amaçlamaktadır. Bölümlenme aşamasında sonuçlar farklı Reduce fonksiyonlarına dağıtılmaktadır. Reduce aşamasında, aynı anahtara

sahip anahtar/değer çiftleri birleştirilerek nihai bir sonuç hesaplanmaktadır [46,47].

Apache Spark, heterojen verilerin etkili bir şekilde analiz edilmesi için 2009 yılında Berkeley’de geliştirilmiştir. Hadoop’a alternatif olarak disklerdeki G/Ç sınırlamalarını aşmak ve önceki sistemlerin performansını artırmak üzere tasarlanmıştır [48]. Spark’ın temel kavramı esnek dağıtık verisetleridir (RDD). RDD, temelde bir Spark kümesine yayılmış nesnelerin değiştirilemez bir koleksiyonudur. RDD’ler üzerinde dönüşümler ve eylemler gerçekleştirilmektedir. Dönüşümler map, filter, union ve join gibi fonksiyonlar kullanılarak mevcut RDD’lerden yeni RDD’lerin oluşturulmasını, eylemler ise RDD’lerin hesaplama sonuçlarını ifade etmektedir [49]. Dönüşümler Apache Hadoop teknolojisindeki Map işlemine, eylemler ise Reduce işlemine karşılık gelmektedir.

Spark kümeleri master/slave mimarisine dayalı olarak sürücü programı, küme yöneticisi ve işçi düğüm bileşenlerinden oluşmaktadır. Sürücü programı bileşeni, Spark kümesindeki slave düğümü temsil etmektedir. Çalışan uygulamaları yöneten ve denetleyen SparkContext nesnesini tutmaktadır. Küme yöneticisi bileşeni, sürücü programı tarafından işçi düğümlere atanan uygulamaların iş akışını yönlendirmekten sorumludur [50]. Ayrıca, kümedeki kaynakları kontrol edip denetleyerek durumlarını sürücü programına döndürmektedir. İşçi düğümler ise Spark programının yürütülmesi sırasındaki bir işlemin kapsamını ifade etmektedir. Spark, Spark Core, Spark Streaming, Spark SQL, Spark ML-Lib ve GraphX gibi çeşitli uygulama programlama arayüzlerini (API) kullanmaktadır.

Storm, gerçek zamanlı olarak büyük yapılandırılmış ve yapılandırılmamış verileri işlemek için kullanılan açık kaynaklı bir yapıdır. Storm, gerçek zamanlı veri analizleri ve makine öğrenmesi için kullanılmaktadır [51]. Storm topolojisi, çevrimsel yönlü graflar (DAG) ile temsil edilmektedir. DAG yapısının kenarları veri aktarımını temsil etmektedir. DAG düğümleri ise spout ve bolt bileşenlerinden oluşmaktadır. Spout bileşenleri veri kaynaklarını, bolt bileşenleri ise verilere uygulanacak fonksiyonları temsil etmektedir.

Storm, Nimbus adı verilen ana düğüm ve supervisor adı verilen slave düğümlerden oluşmaktadır. Nimbus, tüm slave düğümleri arasında veri dağıtımını yapmak, slave düğümlerine görev atamak ve arızaları izlemekten sorumludur [52]. Kümede bir düğüm hatası algılanırsa, Nimbus görevi başka bir düğüme atar. Supervisor düğümler ise Nimbus tarafından atanan görevlerin yürütülmesini kontrol eder. Supervisor düğümler birden fazla işçi sürecine sahiptir ve Nimbus tarafından atanan görevleri tamamlamak için çalışan süreçleri yönetir [46].

Flink, gerçek zamanlı olarak ya da yığın halinde veri işlemek için geliştirilmiş açık kaynaklı bir çerçevedir. Flink'in programlama modeli MapReduce'a benzerdir. Ancak MapReduce'un aksine birleştirme, filtreleme ve toplama gibi üst seviye işlevler sunmaktadır. Flink, Flume ve Kafka gibi farklı araçlar tarafından toplanan akan veriler üzerinde tekrarlı ve gerçek zamanlı hesaplama yapmaya izin vermektedir [48].

MapReduce, Spark, Storm ve Flink yapılarının veri formatı, işleme modu, kullanılan veri kaynakları, programlama modeli, desteklenen programlama dilleri, küme yönetimi ve yinelemeli hesaplama izin vermelerine göre sınıflandırılması Tablo 1'de görülmektedir [53].

Tablo 1. Büyük veri teknolojileri

	MapReduce	Spark	Storm	Flink
Veri formatı	Anahtar/değer	RDD	Anahtar/değer	Anahtar/değer
İşleme modu	Yığın	Yığın ve akış	Akış	Yığın ve akış
Veri kaynakları	HDFS	HDFS, DBMS ve Kafka	HDFS, HBASE ve Kafka	Kafka, Kinesis, akış verileri
Programlama modeli	Map ve Reduce	Dönüşümler ve eylemler	Topoloji	Dönüşümler
Desteklenen programlama dilleri	Java	Java, Scala ve Python	Java	Java
Küme yönetimi	YARN	Standalone, YARN ve Mesos	YARN veya ZooKeeper	ZooKeeper
Yinelemeli hesaplama	ü	ü	ü	ü

III. BÜYÜK VERİ VE TAVSİYE SİSTEMLERİ

Tavsiye sistemleri, kişiselleştirilmiş öneriler sunmak için kullanıcıların geçmişteki satın alma durumlarını ve değerlendirme verilerini kullanmaktadır. Günümüzde mevcut olan veri hacmi tavsiye sistemlerinde öneri oluşturmak için kullanılan yöntemlerin yeniden değerlendirmesini gerektirmektedir [54]. Büyük verinin temelinde yer alan paralel ve dağıtık veri işleme, algoritma tasarımında temel teşkil etmelidir. OpenMP ve MPI gibi geleneksel paralel bilgi işleme ortamları ile MapReduce ve Spark gibi dağıtık bilgi işleme platformları bu amaçla kullanılmaktadır [55].

Tavsiye sistemlerin ele aldığı iki temel problem, değerlendirme puanı tahmini ve en iyi-N öneri listesinin oluşturulmasıdır. Değerlendirme puanı tahmininde amaç, bir kullanıcının bir öge için vereceği puanlamayı hesaplamaktır. En iyi-N öneri listesinin oluşturulmasındaki amaç ise

kullanıcıların ilgilerini çekebilecek ve muhtemelen beğenecekleri N adet öğeden oluşan bir öneri listesi sunmaktır [56]. Önerilerin hesaplanması için en yaygın kullanılan iki yaklaşım komşuluk tabanlı yaklaşımlar ve gizli faktör modeli tabanlı yaklaşımlardır. Komşuluk tabanlı yaklaşımlar, öğelerin veya kullanıcıların arasındaki benzerliklere dayalı olarak önerilerin hesaplanması için kullanılmaktadır. Gizli faktör modeli tabanlı yaklaşımlarda ise kullanıcılar ve öğeler aynı gizli alan içerisinde eşleştirilir ve bu alandaki bir kullanıcıya en yakın öğeler öneri olarak sunulur. Gizli faktör modeli tabanlı yaklaşımlar değerlendirme tahminlerinin elde edilmesinde, komşuluk temelli yaklaşımlar ise en iyi-N öneri listesinin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [57].

Giderek artan veri miktarı, tavsiye sistemlerinde büyük veri analizi sorunlarının yaşanmasına neden olmaktadır. Tavsiye sistemleri, büyük ölçekli verileri işlerken veya analiz ederken genellikle ölçeklenebilirlik ve verimsizlik sorunları yaşamaktadır [58]. Bu bölümde literatürdeki tavsiye sistemlerinde büyük veri analizlerinin gerçekleştirildiği çalışmalar incelenmiştir.

Meng ve ark. tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada, kullanıcılara kişiselleştirilmiş ve etkin öneriler sunabilmek için KASR adı verilen anahtar kelimeye dayalı tavsiye sistemi geliştirilmiştir. Anahtar kelimeler, kullanıcıların tercihlerini belirtmek için kullanılmış ve uygun öneriler oluşturmak için bir kullanıcı tabanlı işbirlikçi filtreleme yöntemi kullanılmıştır. Geliştirilen sistemde yakın kullanıcıların incelemelerinden çıkarılan anahtar kelimeler, kullanıcı tercihlerini belirlemek için kullanılmıştır. Büyük veri ortamında ölçeklenebilirliği ve verimliliği artırmak için KASR sistemi, MapReduce paralel işleme paradigması kullanılarak Hadoop platformu üzerinde geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde, kullanıcıların tercihlerini elde etmek için anahtar kelime aday listesi ve uzmanlaşmış alan adı sözlüğü olmak üzere iki veri yapısı kullanılmıştır. n , anahtar kelime adayı listesindeki anahtar kelimelerin sayısı olmak üzere $K = \{k_1, k_2, \dots, k_n\}$ şeklinde ifade edilen anahtar kelime aday listesi, kullanıcıların tercihlerine ve aday hizmetlerin çoklu ölçütlerine ilişkin bir dizi anahtar kelimedir ve aday hizmetlerin kalite ölçütleriyle ilgili bir sözcük olabilmektedir. Aktif kullanıcının ve yakın kullanıcıların tercihleri anahtar kelime kümelerine eşleştirilmektedir. Aktif kullanıcıya yakın kullanıcıların hesaplanması için Jaccard benzerliği kullanılmıştır [59].

Yu ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, yapılandırılmamış büyük sağlık hizmeti verilerini güvenli bir ortamda yöneterek bu verilerden yararlı bilgiler üretmek ve bilgileri faydalı bir pratik modele çevirmek amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında hastalıkların erken teşhisi için bir uygulama sistemi oluşturmak hedeflenmiştir. Uygulama

sistemi, kullanıcıların sağlık koşulları ile ilgili önerilerde bulunmak, tedavi optimizasyonu sağlamak ve olumsuz olayları önlemek için Apache Mahout'un üzerinde çalışan Naïve Bayes (NB) sınıflandırma algoritması kullanılarak oluşturulmuştur [60].

Gu ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, Spark üzerine kurulmuş dağıtık matris hesaplama kütüphanesi olan Marlin önerilmiştir. Sosyal ağ madenciliği, tavsiye sistemleri ve doğal dil işleme gibi veri analitiği uygulamalarının temeli olan matris hesaplaması, büyük veri çağında matris ölçekleri büyüdüğü için geleneksel tek düğümlü matris hesaplama sistemleri, bu gibi veri boyutları ve hesaplamaları konusunda yetersiz kalmaktadır. Geliştirilen Marlin kütüphanesi ise içerdiği dağıtık matris işlem algoritmaları ile yüksek seviyeli matris hesaplaması sağlamaktadır. Deneysel sonuçlar, Marlin'in R ve MapReduce'u temel alan dağıtık matris işlem algoritmalarından daha hızlı olduğunu göstermiştir [61].

Verma ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, Hadoop çerçevesi kullanılarak Web üzerinde ürün, etkinlik, birey ve hizmetler gibi herhangi bir öge hakkında değerlendirme, inceleme, görüş, şikâyet, açıklama, geri bildirim ve yorum gibi büyük miktarda veri sağlayan bir tavsiye sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen sistemde inceleme, görüş, açıklama, yorum ve şikâyet gibi farklı türdeki verileri filtrelemek için bir hibrid filtreleme tekniği kullanılmıştır. Kullanıcılara sunulan öneriler, kullanıcı değerlendirmelerine, içeriğe, inceleme yapan kullanıcının davranışına ve farklı kullanıcılar tarafından üretilen incelemelerin zamanlamasına dayanmaktadır. Geliştirilen sistem Hadoop platformu üzerinde MovieLens verisetinin farklı boyuttaki dosyaları ile test edilmiştir. Sonuç grafiği, dosya boyutundaki artışa paralel olarak değerlendirme, inceleme ve geri bildirim biçiminde olan veri boyutunun da arttığını ancak veri işleme süresinde aynı oranda artış yaşanmadığını göstermektedir [62].

Dai ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, büyük rota verileri kullanılarak kullanıcılara kişiselleştirilmiş rota önerilerinin sunulmasına yönelik bir tavsiye sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen sistem, farklı sürücülerin sürüş tercihlerini kullanarak modelleme ve güncelleme yapmaktadır. Kişiselleştirilmiş rota tavsiyesi oluşturmak için, sürücünün belirlediği kaynak ve varış noktası ile kalkış saatinde göre belirlenecek rota için en etkin alt küme rotaların çıkarılması hedeflenmiştir. Geliştirilen sistem, Pekin'deki 52.211 taksî şoförü ile analiz edilmiştir. Test sonuçları geliştirilen sistemin verimli ve etkili bir şekilde tavsiyeler sunduğunu göstermiştir [63].

Huang ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, büyük veriler üzerinde gerçek zamanlı ve doğru öneriler

sunabilmek için Storm platformu kullanılarak TencentRec adı verilen sistem geliştirilmiştir. Akan veriler, geliştirilen bir veri erişim bileşeni ve bir veri depolama bileşeni ile birlikte Storm kullanılarak analiz edilmiştir. Farklı türdeki uygulamalar için öge tabanlı işbirlikçi filtreleme, içerik tabanlı filtreleme ve demografik özelliklere dayalı filtreleme yöntemleri uygulanmıştır. Gerçek zamanlı veri toplama ve işleme süreci kullanılarak öneri değişiklikleri gerçek zamanlı olarak sunulmaktadır. Geliştirilen sistem ön işleme katmanı, algoritma katmanı ve depolama katmanı bileşenlerinden oluşmaktadır. Ön işleme katmanı, alınan verileri ayırıştırır ve nitelsiz verileri süzerek algoritma katmanına gönderir. Algoritma katmanı ana algoritma hesaplamalarından sorumludur. İşbirlikçi filtreleme, içerik tabanlı filtreleme ve demografik özelliklere dayalı filtreleme yöntemleri algoritma katmanında uygulanmaktadır. Depolama katmanı, algoritma katmanı tarafından üretilen sonuçlara, farklı uygulamaların kurallarına göre filtreleme uygulamakta ve hesaplama sonuçlarını güncellemektedir [64].

Riyaz ve ark. tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada, geleneksel tavsiye sistemlerinin artan kullanıcı ve ürün verilerinin analizinde yaşadığı ölçeklenebilirlik ve verimlilik sorunları sebebiyle MapReduce paradigması kullanılarak Apache Hadoop üzerinde işbirlikçi filtreleme yöntemleri ile yeni bir tavsiye sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen sistem Hadoop düğümleri, dağıtık tavsiye motoru ve HBase depolama alanından oluşmaktadır. Geliştirilen sistemde Amazon ürün veriseti kullanılmıştır. İşbirlikçi filtreleme yönteminde Pearsons Correlation Coefficient yöntemi kullanılarak benzerlikler hesaplanmıştır. Üretilen kullanıcı tavsiyeleri HBase dağıtık veritabanında saklanmaktadır. HBase, disk üzerinde fazladan arama yapmayı azaltan Bloom Filtresini kullanmaktadır [65].

Shang ve ark. tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada, bir mikro-video öneri sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen sistem videonun yapımcısına kaç kullanıcının videoyu beğendiği gibi bilgileri sağlamaktadır. Ayrıca kullanıcıların favori videolarını ve izleme geçmişini analiz ederek kullanıcılara video önerisi sunmaktadır. Geliştirilen sistemde, Web crawler yazılımı kullanılarak video siteleri ve forumları gibi alanlardan veri toplanmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak mikro-video modeli ve kullanıcı modeli oluşturulmuştur. Web crawler yazılımı ile elde edilen veriler Hadoop platformunda depolanmış ve verileri işlemek için Mahout kullanılmıştır. Mahout üzerinde işbirlikçi filtreleme yöntemlerinin gerçekleştirilmesini sağlayan Slope algoritması kullanılmıştır [66].

Chang ve ark. tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada, sonsuz ve değişken boyuttaki akan veriler için gerçek zamanlı güncelleme yapabilen sRec sistemi geliştirilmiştir.

Geliştirilen sistemde girdi akışı, kullanıcı geri bildirim etkinlikleri, yeni kullanıcılar ve yeni öğeler olarak modellenmiştir. sRec değişen kullanıcı ve ürün sayısı ile kullanıcı tercihlerinde yaşanabilecek içerik kayması durumlarını belirleyerek gerçek zamanlı öneriler sunmaktadır. sRec temel olarak çevrimiçi öneri modülü ve çevrimdışı parametre öğrenme modülünden oluşmaktadır. Sistem, kullanıcı dinamiklerini yakalamak ve gerçek zamanlı öneriler sunabilmek için modelini sürekli olarak güncellemektedir. sRec sisteminde, kullanıcı öğe değerlendirmeleri zamana dayalı bir fonksiyon ile modellenmektedir. Çevrimdışı parametre güncellemeleri, yalnızca olaylar meydana geldiğinde ve önceki olaylara bağlı olarak gerçekleştirilmektedir. Çevrimiçi öneri modülü ise oluşturulan kullanıcı-öğe-zaman modellerini kullanarak kullanıcıların yapmış oldukları tercihlerin son olasılık dağılımına (posterior) göre öneri sunmaktadır [67].

Prando ve ark. tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada, e-ticaret platformlarındaki kullanıcıların tercihlerini belirleyebilmek için kullanıcıların sosyal ağlardaki etkileşimlerine dayalı yeni bir tavsiye sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen tavsiye sistemi, içerik tabanlı filtreleme teknikleri ile yeni kullanıcıların sosyal ağ verilerini analiz ederek kullanıcıları belirli kategorilere atamaktadır. Kullanıcı tercihleri, kullanıcıların doğrudan yaptığı paylaşımlar, beğendikleri paylaşımlar ve beğendikleri sayfalar kullanılarak elde edilmiştir. Geliştirilen sistem, soğuk başlangıç sorununu gidermek amacıyla bir e-ticaret platformu üzerinde test edilmiştir. Analiz sonuçları, geliştirilen sistemin ilk kez e-ticaret platformuna erişen yeni kullanıcılar için başarılı sonuçlar verdiğini göstermiştir [68].

Ajantha ve ark. tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada, kullanıcı konum vektörü adı verilen bir vektör kullanılarak, kullanıcılar ile ilgi alanları arasındaki ilişkileri belirlemek için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen sistem kullanıcı bilgisi toplama modülü, kullanıcı kümeleme modülü, konum bilgisi toplama modülü, kullanıcı-konum vektörü hesaplama modülü ve konum profili modülünden oluşmaktadır. Kullanıcı profil bilgileri ve yaş, cinsiyet gibi bilgileri Facebook'tan kullanıcı bilgisi toplama modülü kullanılarak toplanmaktadır. Elde edilen kullanıcı bilgileri k-means algoritması kullanılarak yakın kullanıcıların belirlenebilmesi için kümelenebilir. Konum bilgileri ise trip advisor ve seyahat bloglarından toplanmaktadır. Kullanıcı-konum vektörleri ise konum bilgileri ve kullanıcı profil bilgilerine göre hesaplanmaktadır. Konum profil modülü ise kullanıcı profillerinden çıkarılan kullanıcıların ilgi alanları ile yakın kullanıcıların ilgi alanlarına göre ziyaret ettikleri konumları eşleştirmektedir [69].

Zhou ve ark. tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada, öğe tabanlı işbirlikçi filtreleme yöntemi ve Hadoop programlama modeli kullanılarak bir film tavsiye sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen sistemde dağıtık dosya sistemi HDFS ve MapReduce kullanarak artan veri hacminin depolanması ve verilerin paralel olarak işlenerek algoritmanın performansının ve sistemin yanıt hızının artırılması amaçlanmıştır. Geliştirilen sistem, MovieLens veritabanı üzerinde test edilmiştir. Deneysel sonuçlar, sistemin büyük veri kümelerinde klasik yöntemlere göre yüksek verimlilik ve güvenilirlik sağladığını göstermektedir [70].

Seo ve ark. tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada, sosyal ağlardaki kullanıcılar arasındaki yakınlığı hesaplamak için yeni bir yöntem sunulmuştur. Twitter üzerindeki büyük sosyal veriler analiz edilerek kullanıcılara konu veya ilgi alanı öneren arkadaşlık temeline dayalı, kişiselleştirilmiş bir tavsiye sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen sistem, bir aylık Twitter verileri kullanılarak precision, recall, f ölçütü ve ortalama mutlak hata metriklerine göre karşılaştırmalı deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları, geliştirilen sistemin kullanıcılar arasındaki yakınlık derecesini belirlemede ve kişiselleştirilmiş öneriler hesaplamada daha başarılı olduğunu ortaya koymuştur [71].

Wei ve ark. tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada, işbirlikçi filtreleme yaklaşımlarının yaşadığı soğuk başlangıç problemlerine çözüm olarak derin öğrenme tabanlı yeni bir model geliştirilmiştir. Geliştirilen modelde ürünler ile ilgili kullanıcı değerlendirmelerin eksik olması veya hiç olmaması durumlarında yaşanan problemler aşılma çalışılmıştır. Öğelerin içerik özelliklerini çıkarmak için sinir ağı tabanlı bir derin öğrenme mimarisi kullanılmıştır. Kullanıcı tercihlerinin ve öğe özelliklerinin zamansal dinamiklerini modelleyen işbirlikçi filtreleme modeli, tekil değer ayrışımı (Singular Value Decomposition-SVD) kullanılarak soğuk başlangıç sorunu yaşanan öğelerin içerik özelliklerini öngörmek üzere değiştirilmiştir. Geliştirilen sistem, Netflix değerlendirmelerinin bulunduğu büyük veri kümesi üzerinde test edilmiştir. Test sonuçları geliştirilen modelin, soğuk başlangıç sorunu yaşanan öğelerinin değerlendirme puanlarının tahmininde klasik modellerden daha iyi performans sergilediğini göstermiştir [72].

3.1 Tavsiye Sistemlerinde Kullanılan Veri Toplama Yaklaşımları

Kullanıcılara öneri olarak sunulacak öğelerin tahmini aşamasında, kullanıcı profilleri ve modelleri oluşturmak için kullanıcıların nitelikleri, davranışları veya kullanıcıların eriştiği kaynakların içerikleri gibi bilgiler kullanılmaktadır. Örnek olarak e-öğrenme platformlarında bilişsel beceriler,

zihinsel yetenekler, öğrenme stilleri, ilgi, tercihler ve sistemle olan etkileşimler kullanıcı profillerinin oluşturulması aşamasında kullanılmaktadır [7].

Tavsiye sistemlerinde sunulan önerilerin kalitesi ve başarısı oluşturulacak kullanıcı profilleri ile doğrudan ilişkilidir. Kullanıcıların beklentilerine cevap verebilecek öneriler sunabilmek için kullanıcılar hakkında mümkün oldukça fazla bilgiye sahip olunması gerekmektedir. Kullanıcıların davranışlarının gözlemlenmesi yoluyla elde edilen dolaylı geribildirimlerin kullanıcı tercihlerini daha doğru bir şekilde yansıtacağı temel alınmaktadır [73].

3.1.1 Dolaylı geribildirimler

Dolaylı geribildirimler, kullanıcıların satın alma geçmişi, gezinme geçmişi, Web sayfalarında kalınan süreler, kullanıcı tarafından tıklanan bağlantılar ve kullanıcı arayüzü üzerindeki tıklamalar gibi farklı kullanıcı eylemlerinin gözlemlenmesi yoluyla elde edilmektedir. Dolaylı geribildirimler kullanıcı tercihlerini, kullanıcıların sistemle olan etkileşimlerinden çıkararak kullanıcı yükünü azaltmaktadır. Dolaylı geribildirimler, herhangi bir kullanıcı çabası gerektirmemesi ve doğrudan kullanıcı davranışlarının analiz edilmesi yoluyla elde edildiği için daha objektif bir yaklaşım olarak ön plana çıkmaktadır [74].

3.1.2 Doğrudan geribildirimler

Doğrudan geribildirim kullanılan sistemlerde, bir kullanıcı arayüzü aracılığıyla kullanıcılardan sistemde bulunan öğeler hakkında değerlendirmelerde bulunmaları beklenmektedir. Bu sistemlerde sunulan önerilerin doğruluğu, kullanıcı tarafından yapılan değerlendirmelerin sayısına bağlıdır. Bu yöntemin eksikliği ise kullanıcı çabası gerektirmesi ve kullanıcıların daima yeterli bilgi vermeye hazır olmamasıdır. Doğrudan geribildirimlerin daha fazla kullanıcı çabası gerektirmesi gerçeğine rağmen, kullanıcı davranışlarından çıkarımlar yapılması gerekli olmadığından elde edilen veriler daha güvenilir olarak görülmekte ve öneri sürecinde şeffaflık sağlanmaktadır [75].

3.1.3 Hibrit geribildirimler

Doğrudan ve dolaylı geribildirimlerin zayıf yönlerini en aza indirmek ve en iyi performansı elde edebilmek için, bu yöntemler birlikte kullanılabilir. Hibrit geribildirimler, doğrudan geribildirimlerin üzerine bir kontrol mekanizması şeklinde eklenen dolaylı geribildirimler ile ya da dolaylı geribildirimler alınırken, kullanıcıların öğeler hakkındaki değerlendirmeleri alınarak gerçekleştirilebilmektedir [76].

3.2 Tavsiye Sistemlerinde Kullanılan Yöntemler

Kullanıcılara faydalı ve kaliteli öneriler sunabilmek için etkin ve doğru öneri tekniklerinin kullanılması önemlidir. Farklı öneri sunma yöntemlerinin özelliklerinin ve potansiyellerinin doğru bir şekilde belirlenmesi ve kullanılacak sisteme göre değerlendirilmesi gerekmektedir.

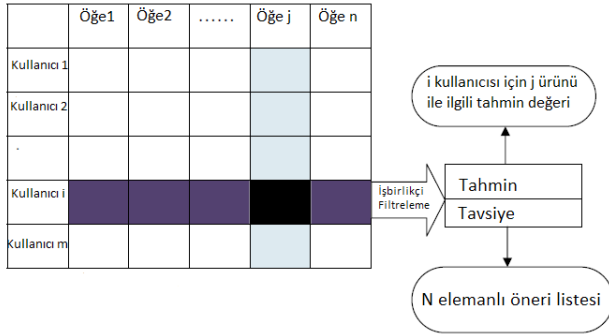
3.2.1 İçerik tabanlı filtreleme

İçerik tabanlı filtreleme yöntemleri, kullanılan alana bağımlı algoritmalardır ve tahminlerin oluşturulması için öğe özelliklerinin analizi yüksek önem taşımaktadır. Web sayfası, yayın ve haber önerisi gibi uygulama alanlarında içerik tabanlı filtreleme teknikleri daha yüksek başarı göstermektedir. İçerik tabanlı filtreleme yöntemlerinde, kullanıcıların geçmişte değerlendirdikleri öğelerin özelliklerine göre kullanıcı profilleri oluşturulmaktadır. Çoğunlukla kullanıcılar tarafından olumlu olarak değerlendirilmiş öğelere yakın özellikteki öğeler öneri olarak sunulmaktadır [77]. İçerik tabanlı filtreleme yöntemleri anlamlı öneriler üretebilmek için öğeler arasındaki benzerlikleri hesaplamada farklı modeller kullanılmaktadır. Farklı öğeler arasındaki ilişkileri modellemek için TF / IDF gibi Vektör Uzay Modeli veya Naive Bayes Sınıflandırıcısı, Karar Ağaçları ve Yapay Sinir Ağları gibi olasılıksal modeller kullanabilmektedir. Bu teknikler, istatistiksel analizler yoluyla ya da makine öğrenmesi yöntemleri ile temel alınan modeli öğrenerek tavsiyelerde bulunmaktadır. İçerik tabanlı filtreleme yöntemleri, kullanıcı profillerindeki olası değişimlere karşı çok kısa bir süre içinde sunacağı önerileri düzenleme potansiyeline sahiptir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı, öğelerin özelliklerine ilişkin derinlemesine bilgi ve açıklamaya ihtiyaç duymasıdır [78].

3.2.2 İşbirlikçi filtreleme

İşbirlikçi filtreleme yöntemleri, film ve müzik gibi kolaylıkla ve yeterince tanımlanamayan içeriklerin bulunduğu uygulama alanlarında kullanılan bir tahmin yöntemidir [79]. İşbirlikçi filtreleme, kullanıcıların öğeler ile ilgili değerlendirmelerinin bulunduğu bir veritabanı (kullanıcı-öge matrisi) oluşturarak çalışmaktadır. Öneri sunma aşamasında kullanıcı profilleri arasındaki benzerlikleri hesaplayarak kullanıcılarla alakalı ve ilgili tercihleri eşleştirmektedir. Aktif kullanıcıya daha önce görmediği ancak kendi komşuluğundaki kullanıcılar tarafından olumlu olarak değerlendirilen öğeler öneri olarak sunulmaktadır [80]. İşbirlikçi filtreleme tarafından tahminler ve tavsiyeler üretilmektedir. Tahmin, j ürünü için i kullanıcısının yapacağı değerlendirmeyi gösteren R_{ij} ile ifade edilmektedir. Tavsiye ise

Şekil 3'te görüldüğü gibi kullanıcıların en çok beğeneceği N elemanlı bir öge listesidir [81].



Şekil 3. Kullanıcı-öge değerlendirme matrisi

Kullanıcı tabanlı yöntemler

Kullanıcı tabanlı yöntemlerde, hedef kullanıcıya benzer bir dizi kullanıcı, kullanıcının komşusu olarak belirlenir. Kullanıcılar arasındaki benzerlikler, genellikle olarak iki kullanıcının değerlendirme puanlarını belirten vektörler arasındaki kosinüs benzerliği veya Pearson correlation coefficient kullanılarak hesaplanmaktadır. k komşu kullanıcıları ifade etmek üzere u kullanıcısının i ögesi hakkındaki değerlendirme puanını tahmin etmek için Eş.7'de görülen eşitlik kullanılmaktadır [82].

$$\hat{r}_{ui} = \mu_u + \frac{\sum_{v \in N_u^i(k)} \text{sim}(u, v) (r_{vi} - \mu_v)}{\sum_{v \in N_u^i(k)} \text{sim}(u, v)} \quad (7)$$

$\text{sim}(u, v)$ u ve v kullanıcıları arasındaki benzerliği, μ_u ve μ_v ise u ve v kullanıcılarının değerlendirme puanlarının ortalamasını ifade etmektedir. $N_u^i(k)$ ise i ögesi hakkında değerlendirmede bulunan, k yakın kullanıcılar kümesini ifade etmektedir [83].

Öge tabanlı yöntemler

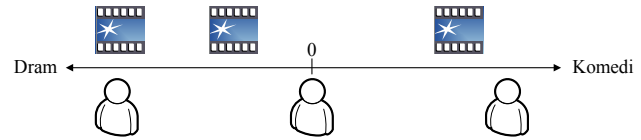
Öge tabanlı yöntemler, belirli bir kullanıcı tarafından puanlanan öğelerin, hedef ögeye benzerlikleri kullanılarak u kullanıcısının hedef öge üzerindeki değerlendirme puanını hesaplamaktadır [84]. Kullanıcı tabanlı yöntemlere benzer şekilde, öğeler arasındaki benzerliği hesaplamak için kosinüs benzerliği veya Pearson correlation coefficient kullanılabilir. u kullanıcısının i ögesi hakkındaki değerlendirme puanı Eş.8'de görülen eşitlik kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$\hat{r}_{ui} = \mu_i + \frac{\sum_{j \in N_i^k(u)} \text{sim}(i, j) (r_{uj} - \mu_j)}{\sum_{j \in N_i^k(u)} \text{sim}(i, j)} \quad (8)$$

$\text{sim}(i, j)$ i ve j öğeleri arasındaki benzerliği, μ_i ve μ_j ise i ve j öğeleri için yapılmış değerlendirme puanlarının ortalamasını ifade etmektedir. $N_i^k(k)$ ise u kullanıcısının değerlendirmede bulunduğu, i ögesine benzer k yakın öğeler kümesini ifade etmektedir [85].

Gizli Faktör Modeli Tabanlı İşbirlikçi Filtreleme

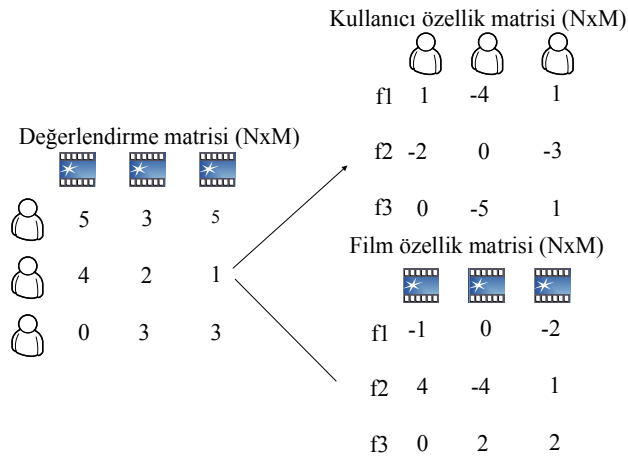
Gizli faktör tabanlı yöntemler, nesnelerin niteliklerini tanımlayan özelliklerin bulunmasını temel almaktadır. Öge özellikleri ve kullanıcı tercihleri Şekil 4'te görüldüğü gibi sayısal faktör değerleri ile ifade edilmektedir. Kullanıcı değerlendirmelerine dair tahminler ise daha az sayıda parametrenin bir araya getirilmesi ile elde edilen modellerden çıkarılmaktadır [86].



Şekil 4. Gizli faktör modelleri

Gizli faktör modeli tabanlı yaklaşımlarda matris çarpımlara ayırma yöntemleri kullanılmaktadır. Matris çarpımlara ayırma yöntemleri, değerlendirme puanı tahmini için kullanılmaktadır. Kullanıcı değerlendirme matrisini ifade eden R kullanılarak P ve Q kullanıcı ve öge matrisinin hesaplanabileceği temel alınmaktadır. u kullanıcısının i ögesi üzerindeki değerlendirme puanı, Şekil 5'te görüldüğü gibi öğeler ve kullanıcılar faktör vektörüyle ilişkilendirilerek Eş. 9 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\hat{r}_{ui} = P_u^T q_i \quad (9)$$



Şekil 5. Öğe ve kullanıcı özellik matrisleri

Eş. 9 kullanılarak tamamlanan $\hat{R} = PQ^t$ matrisi, kullanıcıların değerlendirmede bulunmadığı öğeler hakkındaki değerlendirme puanlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır [87].

3.2.3 Hibrit yöntemler

Hibrit yöntemler, tavsiye sistemlerinin bazı sınırlamalarını ve sorunlarını ortadan kaldırmak ve daha iyi sistem optimizasyonu elde etmek için farklı öneri tekniklerinin birleştirilmesi ile oluşturulmaktadır [88]. Hibrit tekniklerin ardındaki düşünce, bir algoritmanın dezavantajlarının başka bir algoritma ile ortadan kaldırılacağı ve birden fazla algoritma kombinasyonunun tek bir algoritmadan daha doğru ve etkili tavsiyeler sunabileceğidir. Algoritmaların ayrı ayrı uygulanması ve sonucun birleştirilmesi, işbirlikçi filtreleme yöntemlerinde içerik tabanlı filtreleme yöntemlerini kullanma ya da her iki yaklaşımı bir araya getiren birleşik bir öneri sistemi oluşturma yoluyla hibrit sistemler oluşturulabilmektedir [89].

3.3 Bağlamsal Öneriler

Kullanıcıların değerlendirme puanlarının dışında, öneri kalitesini artırmak için kullanılabilir çok miktarda bağlamsal veri mevcuttur [90]. Bağlamsal veriler zaman, konum ya da kullanıcılar, öğeler veya değerlendirmelerle ilişkili ek bilgiler olabilmektedir. Bağlamsal öneriler, her bağlamı farklı bir boyut olarak ele alarak ilişkilerin modellenmesini sağlamaktadır. Bu sayede kullanıcılar ve öğelerden oluşan iki boyutlu bir değerlendirme matrisi yerine çok boyutlu bir ilişki modeli (kullanıcı, öğe, zaman, konum gibi) oluşturmaktadır [91].

3.4 Büyük Veriler İçin Komşuluk Tabanlı Yaklaşımların Ölçeklenmesi

Filtreleme ve yaklaşık en yakın komşu tabanlı yaklaşımlar, hesaplanmış benzerliklerin sayısını azaltmak için veri yapılarını kullanmaktadır [92]. Diğer yaklaşımlar, yüksek kalitede sonuç garantisi olmaksızın komşuları belirlemek için bir kullanıcı veya öğe alt kümesi seçmektedir. Performans artışı, çok kanallı (multithread) ve dağıtık sistemler aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Komşulukların belirlenmesi için k-en yakın komşu ve e-en yakın komşu yaklaşımları kullanılmaktadır. K-en yakın komşu (kNN) yaklaşımı, bir sorgu nesnesine en yakın komşulukta olan k nesneyi bulmaya amaçlamaktadır. e-en yakın komşu (eNN) veya benzerlik arama yaklaşımı, yapılan sorguya en az e benzerliğine sahip tüm nesnelerin bulunmasını amaçlamaktadır [93].

Günümüzde, veri miktarındaki artış ile birlikte komşu olmayan nesne çiftlerinin göz ardı edildiği veya filtrelendiği seyrek vektörler için en yakın komşu yöntemleri önerilmiştir [94]. Bir kullanıcıyı veya öğe değerlendirmesini temsil eden vektör, kullanıcıların genellikle öğelerin çoğunu değerlendirmede için seyreklerdir. Arama yöntemleri, ters indeks yapısı kullanarak hiçbir özelliği olmayan nesnelerin karşılaştırılmasını önler [95]. İndeks yapısı, tüm nesneler arasındaki her özellik için bir tane olmak üzere bir dizi oluşturur. Bu sayede j . özellik için sıfırdan farklı bir r_{ij} değere sahip i öğelerinden ve (i, r_{ij}) ikililerinden oluşan j listesi elde edilmektedir [96].

Komşulukların belirlenmesi için kullanılan yöntemler bellek tabanlı çalışmaktadır. Bellek paylaşımını paralel veri işleme yöntemleri iş parçacıklarının çalışma süresinin ve kaynak rekabetinin minimize edilmesini amaçlamaktadır. En yakın komşuların belirlenmesi için mevcut olan dağıtık çözümler genellikle MapReduce çerçevesini kullanmaktadır. MapReduce çerçevesiyle birlikte nesneler daha küçük alt gruplara bölünerek blok çiftleri arasında en yakın komşu arama yöntemleri uygulanabilmektedir. Bazı blok karşılaştırmaları, blok düzeyinde filtreleme tekniklerine dayanarak ortadan kaldırılabilir [97].

3.5 Değerlendirme Puanı Tahmini

Tavsiye sistemleri temel olarak kullanıcıların belirli öğeler hakkında yaptıkları değerlendirme puanlarını kullanarak öğelerin geri kalanı için kullanıcı değerlendirme puanlarını tahmin etmeyi hedeflemektedir [98]. n kullanıcı ve m öğeden oluşan bir sistem, u kullanıcılarının i öğeleri için yapmış olduğu r_{ui} değerlendirmelerini içeren $n \times m$ boyutunda bir R matrisi ile ifade edilmektedir. R matrisi, kullanıcıların henüz değerlendirmede bulunmadıkları öğeler sebebiyle seyreklerdir [55].

Matris ayrıştırma teknikleri, kullanıcı-öğe değerlendirme matrisini düşük seviyeli matrislere bölmek için kullanılmaktadır. Bu sayede kullanıcı-öğe değerlendirme matrisindeki eksik değerlerin tamamlanması hedeflenmektedir. Tavsiye sistemlerinde matris çarpanlarına ayırma yöntemlerinin kullanılabilmesi için least squares ve gradient descent algoritmaları kullanılmaktadır [99]. Least squares, büyük ölçekli verilere uygulanan matris tamamlama algoritmalarından biridir. m kullanıcı sayısını, n ise öğe sayısını ifade etmek üzere oluşturulacak faktör vektörleri ile öğeler ve kullanıcılar temsil edilebilmektedir. Least squares metodunun amacı, bir fonksiyona uyan parametrelerin bir tahmini bulmaktır [100]. Gradient descent metodu ise makine öğrenmesi alanında yaygın olarak kullanılan ve düşük hesaplama karmaşıklığı için çok sayıda yineleme yapan bir optimizasyon algoritmasıdır. Temel olarak, optimizasyon değişkenleri için bir maliyet fonksiyonunun ve başlangıç değerlerinin varlığını varsayan, basit ve yinelemeli bir optimizasyon işlemi gerçekleştirir. Gradient descent algoritmasında amaç bir fonksiyonun minimum noktasını bulmaktır [101].

3.6 Tavsiye Sistemlerinin Değerlendirilmesinde Kullanılan Metrikler

Tavsiye algoritmalarının kalitesini ölçmek için kullanılacak metrik, algoritmaya göre değişebilmektedir [102]. Tavsiye sistemlerinin doğruluğunu ölçen metrikler istatistiksel ölçümler ve karar destek ölçümleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Her metriğin uygunluğu, veri kümesinin özelliklerine ve sistemin yapacağı görev türlerine bağlıdır [103].

İstatistiksel doğruluk ölçümleri, tahmin edilen değerlendirme puanlarını gerçek kullanıcıların değerlendirme puanlarıyla doğrudan karşılaştırarak kullanılan tavsiye algoritmasının doğruluğunu değerlendirmektedir. Ortalama mutlak hata (Mean Absolute Error-MAE), ortalama karesel hatanın karekökü (Root Mean Squared Error-RMSE) ve korelasyon genellikle istatistiksel doğruluk metrikleri olarak kullanılmaktadır. Ortalama mutlak hata, önerinin kullanıcının özel değerinden sapmasının ölçüsünü ifade etmektedir ve Eş. 10'da görüldüğü gibi hesaplanmaktadır.

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{u,j} |p_{u,j} - r_{u,j}| \quad (10)$$

$p_{u,i}$, u kullanıcısı ve i ögesi için tahmin puanını, $r_{u,i}$ u kullanıcısının i ögesi için gerçekte vermiş olduğu değerlendirme puanını ve N değeri verisetindeki toplam değerlendirme puanı sayısını ifade etmektedir. MAE değeri düşükçe, tavsiye sistemi kullanıcı değerlendirmelerini daha doğru bir şekilde tahmin etmektedir. Ortalama karesel hatanın karekökü Eş. 11'de görüldüğü gibi, ortalama mutlak hata

metriğine benzerdir ancak daha büyük sapmalara daha yüksek ağırlık vermektedir [104].

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{u,i} (p_{u,i} - r_{u,i})^2} \quad (11)$$

Karar destek ölçümleri ise hassasiyet (Precision), duyarlılık (Recall) ve F ölçütü'dür (F – Measure). Bu ölçütler, kullanıcıların sistemde mevcut öğeler arasından yüksek kalitede olan öğeleri seçmelerine yardımcı olmaktadır. Hassasiyet, Eş. 12'de görüldüğü gibi öneri olarak sunulan öğelerin kullanıcı ile gerçekten ilgili olup olmadığını belirlemektedir [105].

$$Hassasiyet = \frac{\text{Öneri listesinden seçilen öge sayısı}}{\text{Öneri listesinin boyutu}} \quad (12)$$

Duyarlılık, Eş. 13'te görüldüğü gibi kullanıcıların seçtikleri öğelerin kaç tanesinin kendisine öneri olarak sunulduğunu belirlemektedir.

$$Duyarlılık = \frac{\text{Öneri listesinden seçilen öge sayısı}}{\text{Seçilen toplam öge sayısı}} \quad (13)$$

F-ölçütü ise Eş. 14'te görüldüğü gibi hassasiyet ve duyarlılık metriklerinin tek bir metrik içerisinde hesaplanmasını sağlamaktadır [106].

$$F \text{ ölçütü} = \frac{2 * \text{Hassasiyet} * \text{Duyarlılık}}{\text{Hassasiyet} + \text{Duyarlılık}} \quad (14)$$

IV. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tavsiye sistemleri, e-ticaret başta olmak üzere Web üzerinde hizmet veren çoğu platformda uzun zamandır kullanılmaktadır. Tavsiye sistemleri kullanıcıların ilgilerini çekebilecek kişiselleştirilmiş içerikleri öneri olarak sunarak kullanıcılar üzerindeki aşırı bilgi yüklemesi sorununun hafifletilmesini hedeflemektedir. Büyük veri çağında, tavsiye sistemlerinde artan kullanıcı tıklamaları ve ürün miktarı ile arka plandaki veri hacminin artması sebebiyle aynı verilerin tekrarlı bir şekilde işlenmesi mümkün olmamaktadır. Bir veri ögesinin en fazla bir defa işlenebilmesi ise arka plandaki klasik tavsiye sistemi algoritmaları üzerinde kısıtlamalara neden olmaktadır. Bu sebeple tavsiye sistemlerinde kullanılan geleneksel veri madenciliği yaklaşımları etkisiz kalmaktadır.

Bu çalışma kapsamında büyük verilerin tavsiye sistemlerinde kullanıldığı çalışmalar analiz edilmiş, tavsiye sistemleri büyük veri bakış açısından değerlendirilerek büyük veri ve büyük veri analizinde kullanılan yöntemler kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Tavsiye sistemlerinde kullanılan komşuluk tabanlı yaklaşımlar ve gizli faktör modeli tabanlı

yaklaşımlar, geleneksel tavsiye sistemleri ve büyük veri tavsiye sistemleri açısından incelenmiştir.

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda, yapılan çalışmaların paralel işleme platformları olan MapReduce ve Spark kullanılarak geliştirildiği görülmüştür. Klasik sosyal ağ madenciliği, tavsiye sistemleri ve doğal dil işleme gibi veri analitiği uygulamalarında kullanılan matris tabanlı yöntemlerin, büyük verilerin dağıtık yapıları sebebiyle yetersiz kaldığı, bu sebeple paralel ve dağıtık veri işleme ortamlarının büyük veri çağında ön plana çıktığı görülmüştür.

Büyük veri ve tavsiye sistemleri konusunda çalışma yapacak araştırmacılara, statik büyük veri kümeleri için paralel işleme teknikleri önerilmektedir. Mevcut kullanıcı ve ürün değerlendirmelerin tamamı kullanılarak daha etkin, kullanışlı ve hızlı öneriler elde edilebilir. Akan veriler ile gerçekleştirilecek tavsiye sistemlerinde ise verilerinin tamamının tekrarlı bir şekilde işlenmesi mümkün olmayacağı için gelen veri örneklerine göre güncellenebilecek bir karar modelinin kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Muthukrishnan, S. (2005). Data streams: Algorithms and applications. *Foundations and Trends in Theoretical Computer Science*, 1(2), 117-236.
- [2] Isinkaye, F., Folajimi, Y. ve Ojokoh B. (2015). Recommendation systems: Principles, methods and evaluation. *Egyptian Informatics Journal*, 261-273.
- [3] Amatriain, X. (2013). Mining large streams of user data for personalized recommendations. *ACM SIGKDD Explorations Newsletter*, 14(2), 37-48.
- [4] Subbian, K., Aggarwal, C. ve Hegde, K. (2016). Recommendations for streaming data. In *Proceedings of the 25th ACM International on Conference on Information and Knowledge Management*, 2185-2190.
- [5] Anceume, E., Busnel, Y. ve Rivetti, N. (2015). Estimating the Frequency of Data Items in Massive Distributed Streams. In *Network Cloud Computing and Applications (NCCA), 2015 IEEE Fourth Symposium*, 59-66.
- [6] Werner, S. ve Lommatzsch, A. (2014). Optimizing and Evaluating Stream-based News Recommendation Algorithms. In *CLEF (Working Notes)*, 813-824.
- [7] Ludmann, C.A. (2015). Online Recommender Systems based on Data Stream Management Systems. In *Proceedings of the 9th ACM Conference on Recommender Systems*, 391-394.
- [8] Lommatzsch, A. ve Albayrak, S. (2015). Real-time recommendations for user-item streams. In *Proceedings of the 30th Annual ACM Symposium on Applied Computing*, 1039-1046.
- [9] Chen, C., Yin, H., Yao, J. ve Cui, B. (2013). Terec: A temporal recommender system over tweet stream. *Proceedings of the VLDB Endowment*, 6(12), 1254-1257.
- [10] Sri, P.A. ve Anusha, M. (2016). Big Data-Survey. *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics (IJEI)*, 4(1), 74-80.
- [11] Beyer, M. (2011). Gartner Says Solving 'Big Data' Challenge Involves More Than Just Managing Volumes of Data. *Gartner. Archived from the original on*.
- [12] TechAmerica Foundation's Federal Big Data Commission. (2012). Demystifying bigdata. *A practical guide to transforming the business of Government*.
- [13] Chen, C.P. ve Zhang, C.Y. (2014). Data-intensive applications, challenges, techniques and technologies: A survey on Big Data. *Information Sciences*, 275, 314-347.
- [14] Cukier, K. (2010). Data, data everywhere: A special report on managing information. *Economist Newspaper*.
- [15] Khan, N., Yaqoob, I., Hashem, I.A.T, Inayat, Z., Mahmoud, A.W.K., Alam, M. ve Gani, A. (2014). Big data: survey, technologies, opportunities, and challenges. *The Scientific World Journal*.
- [16] Ward, J.S. ve Barker, A. (2013). Undefined by data: a survey of big data definitions. *arXiv preprint*.
- [17] Chen, M., Mao, S. ve Liu, Y. (2014). Big data: A survey. *Mobile Networks and Applications*, 19(2), 171-209.
- [18] LaValle, S., Lesser, E., Shockley, R., Hopkins, M.S. ve Kruschwitz, N. (2011). Big data, analytics and the path from insights to value. *MIT sloan management review*, 52(2), 21.
- [19] Sagiroglu, S. ve Sinanc, D. (2013). Big data: A review. In *Collaboration Technologies and Systems (CTS)*, 42-47.
- [20] Gandomi, A. ve Haider, M. (2015). Beyond the hype: Big data concepts, methods, and analytics. *International Journal of Information Management*, 35(2), 137-144.
- [21] Tsai, C.W, Lai, C.F., Chao, H.C. ve Vasilakos, A.V. (2015). Big data analytics: A survey. *Journal of Big Data*, 2(1), 21.
- [22] Zikopoulos, P. ve Eaton, C. (2011). Understanding big data: Analytics for enterprise class hadoop and streaming data. *McGraw-Hill Osborne Media*.
- [23] Snijders, C., Matzat, U. ve Reips, U.D. (2012). Big Data: Big gaps of knowledge in the field of internet science. *International Journal of Internet Science*, 7(1), 1-5.
- [24] Liu, X., Iftikhar, N. ve Xie, X. (2014). Survey of real-time processing systems for big data. In *Proceedings of the 18th International Database Engineering & Applications Symposium*, 356-361.
- [25] Fahad, A., Alshatri, N., Tari, Z., Alamri, A., Khalil, I., Zomaya, A.Y. ve Bouras, A. (2014). A survey of clustering algorithms for big data: Taxonomy and empirical analysis. *IEEE transactions on emerging topics in computing*, 2(3), 267-279.
- [26] Verma, J.P., Agrawal, S., Patel, B. ve Patel, A. (2016). Big data analytics. *Challenges and applications for text, audio, video, and social media data*.
- [27] Evelson, B.(2015). Vendor Landscape: Big Data Text Analytics. *For Application Development & Delivery Professionals*.

- [28] Lohr, S. (2012). The age of big data. *New York Times*, 11(2012).
- [29] Russom, P. (2013). Managing big data. *TDWI Best Practices Report, TDWI Research*, 1-40.
- [30] Snoek, C.G., Worring, M. ve Smeulders, A.W. (2005). Early versus late fusion in semantic video analysis. *In Proceedings of the 13th annual ACM international conference on Multimedia*, 399-402.
- [31] Davenport, T.H., Barth, P. ve Bean, R. (2012). How big data is different. *MIT Sloan Management Review*, 54(1), 43.
- [32] Cambria, E., Rajagopal, D., Olsner, D. ve Das, D. (2013). Big social data analysis. *Big data computing*, 2013, 401-414.
- [33] Tufekci, Z. (2014). Big questions for social media big data: Representativeness, validity and other methodological pitfalls. *arXiv preprint*.
- [34] Manovich, L. (2011). Trending: The promises and the challenges of big social data. *Debates in the digital humanities*, 2, 460-475.
- [35] Bravo-Marquez, F., Mendoza, M. ve Poblete, B. (2014). Meta-level sentiment models for big social data analysis. *Knowledge-Based Systems*, 69, 86-99.
- [36] Cambria, E., Wang, H. ve White, B. (2014). Guest editorial: Big social data analysis. *Knowledge-Based Systems*, (69), 1-2.
- [37] Lazer, D., Kennedy, R., King, G. ve Vespignani, A. (2014). The parable of Google Flu: Traps in big data analysis. *Science*, 343(6176), 1203-1205.
- [38] Chen, H., Chiang, R.H. ve Storey, V.C. (2012). Business intelligence and analytics: From big data to big impact. *MIS quarterly*, 36(4), 1165-1188.
- [39] Laurila, J.K., Gatica-Perez, D., Aad, I., Bornet, O., Do, T.M.T., Dousse, O. ve Miettinen, M. (2012). The mobile data challenge: Big data for mobile computing research. *In Pervasive Computing*.
- [40] Hashem, I.A.T, Yaqoob, I., Anuar, N.B., Mokhtar, S., Gani, A. ve Khan, S.U. (2015). The rise of "big data" on cloud computing: Review and open research issues. *Information Systems*, 47, 98-115.
- [41] Wang, G., Ng, T.S. ve Shaikh, A. (2012). Programming your network at run-time for big data applications. *In Proceedings of the first workshop on Hot topics in software defined networks*, 103-108.
- [42] Fan, W. ve Bifet, A. (2013). Mining big data: current status, and forecast to the future. *ACM SIGKDD Explorations Newsletter*, 14(2), 1-5.
- [43] Dittrich, J., Quiané-Ruiz, J.A. (2012). Efficient big data processing in Hadoop MapReduce. *Proceedings of the VLDB Endowment*, 5(12), 2014-2015.
- [44] Katal, A., Wazid, M. ve Goudar, R.H. (2013). Big data: issues, challenges, tools and good practices. *In Contemporary Computing (IC3), 2013 Sixth International Conference on*, 404-409.
- [45] Wang, Y. (2016). Stream Processing Systems Benchmark. *StreamBench*.
- [46] Inoubliya, W., Aridhib, S., Meznic, H. ve Jungd, A. (2016). An Experimental Survey on Big Data Frameworks. *arXiv preprint*.
- [47] Grolinger, K., Hayes, M., Higashino, W.A., L'Heureux, A., Allison, D.S. ve Capretz, M.A. (2014). Challenges for mapreduce in big data. *In Services (SERVICES), 2014 IEEE World Congress on*, 182-189.
- [48] Karau, H., Konwinski, A., Wendell, P. ve Zaharia, M. (2015). Learning spark: lightning-fast big data analysis. *O'Reilly Media, Inc.*
- [49] Reyes-Ortiz, J.L., Oneto, L. ve Anguita, D. (2015). Big data analytics in the cloud: Spark on hadoop vs mpi/openmp on beowulf. *Procedia Computer Science*, 53, 121-130.
- [50] Madden, S. (2016). From databases to big data. *IEEE Internet Computing*, 16(3), 4-6.
- [51] Landset, S., Khoshgoftaar, T.M., Richter, A.N. ve Hasanin, T. (2015). A survey of open source tools for machine learning with big data in the Hadoop ecosystem. *Journal of Big Data*, 2(1), 24.
- [52] Markl, V. (2014). Breaking the chains: On declarative data analysis and data independence in the big data era. *Proceedings of the VLDB Endowment*, 7(13), 1730-1733.
- [53] Carbone, P., Katsifodimos, A., Ewen, S., Markl, V., Haridi, S. ve Tzoumas, K. (2015). Apache flink: Stream and batch processing in a single engine. *Bulletin of the IEEE Computer Society Technical Committee on Data Engineering*, 36(4).
- [54] Zhang, Y. (2016). GroRec: a group-centric intelligent recommender system integrating social, mobile and big data technologies. *IEEE Transactions on Services Computing*, 9(5), 786-795.
- [55] Anastasiu, D.C., Christakopoulou, E., Smith, S., Sharma, M. ve Karypis, G. (2016). Big Data and Recommender Systems.
- [56] Bobadilla, J., Ortega, F., Hernando, A. ve Gutiérrez, A. (2013). Recommender systems survey. *Knowledge-based systems*, 46, 109-132.
- [57] Ricci, F., Rokach, L. ve Shapira, B. (2011). Introduction to recommender systems handbook. *Springer US*.
- [58] Chen, K., Chen, T., Zheng, G., Jin, O., Yao, E., & Yu, Y. (2012). Collaborative personalized tweet recommendation. *In Proceedings of the 35th international ACM SIGIR conference on Research and development in information retrieval*, 661-670.
- [59] Meng, S., Dou, W., Zhang, X. ve Chen J. (2014). KASR: A Keyword-Aware Service Recommendation method on Map-Reduce for big data applications". *IEEE Transactions on Parallel and Distributed Systems*, 25(12), 3221-3231.
- [60] Weider, D.Y., Pratiksha, C., Swati, S., Akhil, S. ve Sarath, M. (2015). A Modeling Approach to Big Data Based Recommendation Engine in Modern Health Care Environment. *In Computer Software and Applications Conference (COMPSAC)*, 75-86.

- [61] Gu, R., Tang, Y., Wang, Z., Wang, S., Yin, X., Yuan, C. ve Huang, Y. (2015). Efficient large scale distributed matrix computation with spark. *In Big Data (Big Data), 2015 IEEE International Conference on*, 2327-2336.
- [62] Verma, J.P., Patel, B. ve Patel, A. (2015). Big data analysis: recommendation system with Hadoop framework. *In Computational Intelligence & Communication Technology (CICT), 2015 IEEE International Conference on*, 92-97.
- [63] Dai, J., Yang, B., Guo, C. ve Ding, Z. (2015). Personalized route recommendation using big trajectory data. *In Data Engineering (ICDE), 2015 IEEE 31st International Conference*, 543-554.
- [64] Huang, Y., Cui, B., Zhang, W., Jiang, J. ve Xu, Y. (2015). Tencentrec: Real-time stream recommendation in practice. *In Proceedings of the 2015 ACM SIGMOD International Conference on Management of Data*, 227-238.
- [65] Riyaz, P.A. ve Varghese, S.M. (2016). A Scalable Product Recommendations Using Collaborative Filtering in Hadoop for Bigdata. *Procedia Technology*, 24, 1393-1399.
- [66] Shang, S., Shi, M., Shang, W. ve Hong, Z. (2016). A micro-video recommendation system based on big data. *In Computer and Information Science (ICIS), 2016 IEEE/ACIS 15th International Conference on*, 1-5.
- [67] Chang, S., Zhang, Y., Tang, J., Yin, D., Chang, Y., Hasegawa-Johnson, M.A. ve Huang, T.S. (2016). Streaming Recommender Systems. *arXiv preprint*.
- [68] Prando, A.V., Contrates, F., Souza, S., ve De Souza, L. (2017). Content-based recommender system using social networks for cold-start users. *In Proceedings of the 9th International Joint Conference on Knowledge Discovery, Knowledge Engineering and Knowledge Management*, 181-189.
- [69] Ajantha, D., Vijay, J. ve Sridhar, R. (2017). A user-location vector based approach for personalised tourism and travel recommendation. *In Big Data Analytics and Computational Intelligence (ICBDAC), 2017 International Conference on*, 440-446.
- [70] Zhou, T., Chen, L. ve Shen, J. (2017). Movie Recommendation System Employing the User-Based CF in Cloud Computing. *In Computational Science and Engineering (CSE) and Embedded and Ubiquitous Computing (EUC), 2017 IEEE International Conference on*, 46-50.
- [71] Seo, Y. D., Kim, Y. G., Lee, E. ve Baik, D. K. (2017). Personalized recommender system based on friendship strength in social network services. *Expert Systems with Applications*, 69, 135-148.
- [72] Wei, J., He, J., Chen, K., Zhou, Y. ve Tang, Z. (2017). Collaborative filtering and deep learning based recommendation system for cold start items. *Expert Systems with Applications*, 69, 29-39.
- [73] Lee, T.Q., Park, Y. ve Park, Y.T. (2008). A time-based approach to effective recommender systems using implicit feedback. *Expert systems with applications*, 34(4), 3055-3062.
- [74] Hu, Y., Koren, Y. ve Volinsky, C. (2008). Collaborative filtering for implicit feedback datasets. *In Data Mining, 2008. ICDM'08. Eighth IEEE International Conference on*, 263-272.
- [75] Núñez-Valdéz, E.R., Lovelle, J.M.C., Martínez, O.S., García-Díaz, V., de Pablos, P.O. ve Marín, C.E.M. (2012). Implicit feedback techniques on recommender systems applied to electronic books. *Computers in Human Behavior*, 28(4), 1186-1193.
- [76] Jawaheer, G., Weller, P. ve Kostkova, P. (2014). Modeling user preferences in recommender systems: A classification framework for explicit and implicit user feedback. *ACM Transactions on Interactive Intelligent Systems (TiiS)*, 4(2).
- [77] Karatzoglou, A., Baltrunas, L. ve Shi, Y. (2013). Learning to rank for recommender systems. *In Proceedings of the 7th ACM conference on Recommender systems*, 493-494.
- [78] Lops, P., De Gemmis, M. ve Semeraro, G. (2011). Content-based recommender systems: State of the art and trends. *In Recommender systems handbook*, 73-105.
- [79] Tatiya, R.V. ve Vaidya, A.S. (2011). A Survey of Recommendation Algorithms. *IOSR Journals (IOSR Journal of Computer Engineering)*, 1(16), 16-19.
- [80] Ekstrand, M.D., Riedl, J.T. ve Konstan, J.A. (2011). Collaborative filtering recommender systems. *Foundations and Trends in Human-Computer Interaction*, 4(2), 81-173.
- [81] Tso-Sutter, K.H., Marinho, L.B. ve Schmidt-Thieme, L. (2008). Tag-aware recommender systems by fusion of collaborative filtering algorithms. *In Proceedings of the 2008 ACM symposium on Applied computing*, 1995-1999, 2008.
- [82] Hameed, M.A, Al Jadaan, O. ve Ramachandram, S. (2012). Collaborative filtering based recommendation system: A survey. *International Journal on Computer Science and Engineering*, 4(5), 859.
- [83] Bobadilla, J., Ortega, F., Hernando, A. ve Alcalá, J. (2011). Improving collaborative filtering recommender system results and performance using genetic algorithms. *Knowledge-based systems*, 24(8), 1310-1316.
- [84] Pham, M.C., Cao, Y., Klamma, R. ve Jarke, M. (2011). A clustering approach for collaborative filtering recommendation using social network analysis. *J. UCS*, 17(4), 583-604.
- [85] Gao, M., Wu, Z. ve Jiang, F. (2011). UserRank for item-based collaborative filtering recommendation. *Information Processing Letters*, 111(9), 440-446.
- [86] Schafer, J. B., Frankowski, D., Herlocker, J. ve Sen, S. (2007). Collaborative filtering recommender systems. In *The adaptive web*, Springer, Berlin, Heidelberg 291-324.
- [87] Koren, Y. ve Bell, R. (2015). Advances in collaborative filtering. *In Recommender systems handbook*, 77-118, 2015.
- [88] Wang, C. ve Blei, D.M. (2011). Collaborative topic modeling for recommending scientific articles. *In Proceedings of the 17th ACM SIGKDD international conference on Knowledge discovery and data mining*, 448-456.

- [89] Klačnja-Milićević, A., Vesin, B., Ivanović, M. ve Budimac, Z. (2011). E-Learning personalization based on hybrid recommendation strategy and learning style identification. *Computers & Education*, 56(3), 885-899.
- [90] Porcel, C., Tejada-Lorente, A., Martínez, M.A. ve Herrera-Viedma, E. (2012). A hybrid recommender system for the selective dissemination of research resources in a technology transfer Office. *Information Sciences*, 184(1), 1-19.
- [91] Elahi, M., Ricci, F. ve Rubens, N. (2016). A survey of active learning in collaborative filtering recommender systems. *Computer Science Review*.
- [92] Adomavicius, G. ve Tuzhilin, A. (2015). Context-aware recommender systems. In *Recommender systems handbook*, 191-226.
- [93] Desrosiers, C. ve Karypis, G. (2011). A comprehensive survey of neighborhood-based recommendation methods. *Recommender systems handbook*, 107-144.
- [94] Zhou, X., Xu, Y., Li, Y., Josang, A. ve Cox, C. (2012). The state-of-the-art in personalized recommender systems for social networking. *Artificial Intelligence Review*, 37(2), 119-132.
- [95] Cacheda, F., Carneiro, V., Fernández, D. ve Formoso, V. (2011). Comparison of collaborative filtering algorithms: Limitations of current techniques and proposals for scalable, high-performance recommender systems. *ACM Transactions on the Web (TWEB)*, 5(1).
- [96] Yang, X., Guo, Y., Liu, Y. ve Steck H. (2014). A survey of collaborative filtering based social recommender systems. *Computer Communications*, 41, 1-10.
- [97] Noulas, A., Scellato, S., Lathia, N. ve Mascolo, C. (2012). A random walk around the city: New venue recommendation in location-based social networks. In *Privacy, security, risk and trust (PASSAT), 2012 international conference on and 2012 international conference on social computing*, 144-153.
- [98] Schelter, S., Boden, C. ve Markl, V. (2012). Scalable similarity-based neighborhood methods with MapReduce. In *Proceedings of the sixth ACM conference on Recommender systems*, 163-170.
- [99] Gantner, Z., Rendle, S., Freudenthaler, C. ve Schmidt-Thieme, L. (2011). MyMediaLite: A free recommender system library. In *Proceedings of the fifth ACM conference on Recommender systems*, 305-308.
- [100] Takács, G. ve Tikk, D. (2012). Alternating least squares for personalized ranking. In *Proceedings of the sixth ACM conference on Recommender systems*, 83-90.
- [101] Yu, H.F., Hsieh, C.J., Si, S. ve Dhillon, I. (2012). Scalable coordinate descent approaches to parallel matrix factorization for recommender systems. In *Data Mining (ICDM), 2012 IEEE 12th International Conference on*, 765-774.
- [102] Gemulla, R., Nijkamp, E., Haas, P.J. ve Sismanis, Y. (2011). Large-scale matrix factorization with distributed stochastic gradient descent. In *Proceedings of the 17th ACM SIGKDD international conference on Knowledge discovery and data mining*, 69-77.
- [103] Lü, L., Medo, M., Yeung, C.H., Zhang, Y.C., Zhang, Z.K. ve Zhou, T. (2012). Recommender systems. *Physics Reports*, 519(1), 1-49.
- [104] Shani, G. ve Gunawardana, A. (2011). Evaluating recommendation systems. *Recommender systems handbook*, 257-297.
- [105] Bellogin, A., Castells, P. ve Cantador, I. (2011). Precision-oriented evaluation of recommender systems: An algorithmic comparison. In *Proceedings of the fifth ACM conference on Recommender systems*, 333-336.
- [106] Zaier, Z., Godin, R. ve Faucher, L. (2008). Evaluating recommender systems. In *Automated solutions for Cross Media Content and Multi-channel Distribution, 2008. AXME-DIS'08. International Conference on*, 211-217.

Sandviç Kumaşın Çeşitli Basma Yüklemeleri Altında Modellenmesi

Modeling of a Spacer Fabric Under Various Compressive Loads

Emrecañ SOYLEMEZ¹ 

¹ Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Göztepe Kadıköy, 34722, İstanbul, Türkiye

Öz

Sandviç kumaş tekstil endüstrisinden geleneksel kumaşlara göre avantajlı özellikleri sayesinde kayda değer ilgi görmektedir. Sandviç kumaş çoklu iplik katmanlarının tekli iplikler ile bağlanması sonucu oluşmuştur, ve bu hava geçirgenliği yüksek sandviç yapıyı oluşturur. Buna binaen iyi termal ve nem kontrolü sağlar. Ayrıca deri konforu da ara yüzdeki temas basıncının düzgün dağılması ile gelişmektedir. Kontak yüzeydeki yük dağılımını ve basma kuvvetine karşı sandviç kumaş davranışını anlamak önemlidir. Bu çalışma ilk olarak detaylı birim hücrenin sonlu eleman analizi (SEA) modelini açıklamaktadır. Sonrasında model sonuçlarını deney sonuçları ile kıyaslamaktadır. Buna ek olarak hiperelastik ampirik SEA modelleme yöntemi sunulmuştur, bu yöntem sayesinde tasarımcılar sandviç kumaş performansını tasarım aşamasında değerlendirebileceklerdir.

Anahtar Kelimeler: Sandviç Kumaş, Hiperelastisite, Sonlu Eleman Analiz

Abstract

Spacer fabric attracts considerable attention from textile industry due to its advantageous properties compared to conventional fabrics. It has two outer layer that is formed with multifilaments (knitted substrates), and spacer yarns (monofilaments) connect between the substrates. Therefore, it provides good thermal and humidity control. Shoes, backpacks, car seat cushions, bras and mattresses are started to get benefits of spacer fabrics to manage heat and vapor better. Also, spacer fabric is an example of a sandwich structure that provides high mechanical strength at a low specific weight. Moreover, comfort of the skin improves by distributing the contact pressure at the interface. Understanding the stress distribution at the contact and response to the compressive loading is important for the spacer fabric. This study first describes the FEA modeling of the spacer fabric in detailed unit cell. Each fiber interaction in the unit cell was included in the models. Then, the model results were compared to the experiments. The detailed model showed the fiber behavior during the compression. Besides that, hyperelastic empirical FEA model methodology was presented. With this approach, hyperelastic material properties were defined to mimic the spacer fabric reaction to the loading. By homogenizing the solid body of the spacer fabric, simulation times reduced significantly. Uniformization method is expected to allow the designers to test the spacer fabric performances in designing phase.

Keywords: Spacer Fabric, Hyperelasticity, Finite Element Analysis

I. GİRİŞ

Günümüzde konvansiyonel kumaşlara kıyasla sandviç kumaşlara (endüstride yaygın Türkçe kullanımı spacer kumaş olarak geçmektedir) büyük ilgi vardır. Sandviç kumaş Şekil 1’de gösterildiği gibi çoklu iplik ile örölmüş iki katman arasında tekli fiber bağlantıların kurulmasıyla oluşur. Düşük ağırlıkta yüksek mukavemet gösterebilen sandviç yapıların farklı bir uygulamasıdır. Münasip tasarım ile dokunan sandviç kumaş üzerinde uygulanan kontak basıncını düzgün şekilde dağıtarak düşürür. Bu sayede insan derisinin konfor seviyesi artırılabilir. İlave olarak boşluklu yapısıyla sandviç kumaş daha iyi nefes alma, sıcaklık dağılımını kontrol edebilme ve kumaştaki nemin kontrolünü sağlama imkanı verir. Böylelikle, yataklar, yastık kılıfları, ayakkabılar, sırt çantaları, araba koltukları ve sütyenler bu kumaş ile üretilmeye başlanmıştır [1].

Uygulama alanlarına göre farklı sandviç kumaşlar mevcuttur. Hedeflenen uygulamaya göre sandviç kumaşın istenen mekanik davranışı belirlenmelidir. Sonrasında bu mekanik özellikleri karşılayabilecek üç boyutlu yapının geometrik tasarımı, kullanılacak fiberlerin boyutları ve malzeme özellikleri tayin edilmelidir. Böylece yatakta kullanılan kalın kumaş yüksek basma kuvvetlerine dayanabilirken, daha ince ve yumuşak olan sırt çantası kumaşı daha konforlu bir temas hissi verir. Sandviç kumaşların tasarımını yaparken mekanik kuvvetlere karşı gösterdiği davranışları tahmin edebilmek, istenen ürünü kısa sürede imal edebilmek için çok önemlidir. Sandviç kumaşların basma dayanımları deneysel [2,3], modelleme [4,5] ve analitik [6,7] olarak çalışılmıştır.

Sandviç kumaşların basma deneyleri düzgün yayılı yük etkisi görülmesi için basma plakaları arasında sandviç kumaşın testleri yapılmıştır ve bu sayede kuvvet deplasman diyagramları çıkarılmıştır [4]. Sandviç kumaş ile olan etkileşimi daha iyi anlamak için küre şeklindeki metal geometrinin sandviç kumaşa basma testleri çalışılmış ve kuvvet deplasman diyagramları ile maksimum uygulanan basınç değerleri anlaşılmasına çalışılmıştır [8]. Bu çalışmaya paralel olarak kürenin bastırıldığındaki reaksiyon kuvvetinin analitik olarak hesaplanması için denklemler de türetilmiştir [6]. Farklı sandviç kumaşların basma testleri yapılarak kumaş yoğunluğu, iplik malzeme çeşidi, kumaş kalınlığı, elyaf çapı ve elyafların dağılımı gibi etkilerin basma kuvvetine olan davranışları ilişkilendirilmiştir [3]. Denekler ile yapılan çalışmada basınç sensörleri kullanılarak gerçekçi basınç dağılımının farklı sandviç kumaşlarda nasıl değiştiği ve sandviç kumaşın maksimum basınç değerlerini geleneksel kumaşlara göre düşürdüğü gözlemlenmiştir [2].

Her koşuldaki yüklemelerin deneysel çalışılmasına alternatif olarak modelleme ve analitik çalışmalar ile sandviç kumaşın tepki kuvvet mekanizmaları daha detaylı anlaşılmasına çalışılmıştır. Sandviç kumaş arasındaki tekli kıvrılmış ipliğin şekli temel alınarak analitik eğilme denklemleri çıkarılmıştır [7]. Fakat sandviç kumaş birçok farklı tekli ipliği farklı kıvrımlarda ve farklı sınır şartlarında içermektedir. Bu sebeple, basma dayanımını daha iyi anlamak için sonlu eleman analizi (SEA) çalışmaları detaylı şekilde literatürde mevcuttur. Vassiliadis vd. ipliklerin sabit şekilde dış katmanlara bağlandığı birim hücre geometrisini oluşturmuş ve basma analizlerini yapmıştır [4]. Yakın zamanda daha fazla detay içeren analizler Liu ve Hu tarafından sunulmuştur [5]. Bu çalışmada birim hücre modeli mikro bilgisayarlı tomografi taraması ile elde edilen verilere göre oluşturulmuştur. İlave olarak tekli ipliklerin dış katman ile olan bağlantılarını farklı şekilde sınırlandırılmasının basma mekanizmasına etkileri

incelenmiş ve iplikler arasında basma sırasında oluşan temas kuvvetleri de hesaba katılmıştır.

Sandviç kumaşların basma karakteristiğini düzgün yayılı yük için deneysel ve nümerik çalışmalarla çıkarıldığı gözlemlenmiştir. Fakat, kullanıcı ile olan etkileşim sırasında oluşacak farklı basınç dağılımındaki yüklemelere karşı davranışlar nasıl olacak ve bu davranışların farklı tasarımlar için üretim yapılmadan nasıl sonuç verebileceğini tahmin edecek bir çalışma yazarın bilgisi dahilinde literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışma kapsamında sandviç kumaşın basma altında hiperelastik malzeme davranışı sergilemesine dayanarak, sandviç kumaş parametrelerine bağlı olarak oluşturulan hiperelastik modeller ile deneysel basma sonuçlarının birbirleri ile örtüşmesi sağlanmıştır. Bu modeller referans alınarak farklı sandviç kumaşların nasıl davranacağını tahmin edebilecek modeller oluşturulabilir. İplik detaylarına ve karmaşık geometriye ihtiyaç duymadan oluşturulan modeller sayesinde düzgün olmayan yükleme senaryoları da düşük sayıdaki ağlar ile bu çalışmada modellenilebilmiştir. Topoloji optimizasyon çalışmalarında [9] ve tekrarlanan yapılar sahip parçalarda [10] homojenizasyon çalışmaları yapılmaktadır. Bu sayede birim hücrelerdeki yapı detaylarının değişiklikleri bütün yapıyı nasıl etkilediği çözümlenebilmektedir. Bu çalışmadaki yaklaşım da homojenizasyon çalışmalarını andırmaktadır.

Bu çalışma öncelikle basitleştirilmiş birim hücre modeli ile basma modellerini oluşturmuş ve basma deneyleri sonuçları ile numune A için kıyaslamaları yapmıştır. Sonrasında hiperelastik SEA modeli oluşturmuş ve numune A, B ve C için modellerin ve deneylerin kıyaslaması gösterilmiştir.

II. MODELLEME VE YÖNTEM

Sunulan çalışmada 3 farklı sandviç kumaş üzerinde çalışılmıştır. Tablo 1’de numune A, B ve C olarak adlandırılan numunelerin detayları verilmiştir.

Tablo 1: Numunelerin geometrik değerleri ve iplik yoğunluğu verileri.

Numune	Sandviç Kumaş Kalınlığı, t (mm)	Katman Kalınlığı, lt (mm)	Tekli İplik Çapı, D (mm)	İplik Yoğunluğu ($/\text{cm}^2$)
A	10	1.00	0.24	0.18
B	6.5	0.75	0.17	0.59
C	3.5	0.40	0.06	3.94

Şekil 1’de A numunesinin üst, ön ve yan görünüşünün resimleri ve mikro bilgisayarlı tomografi (CT) tarama görüntüsü sunulmuştur. Toplam sandviç kumaş kalınlığı t ile,

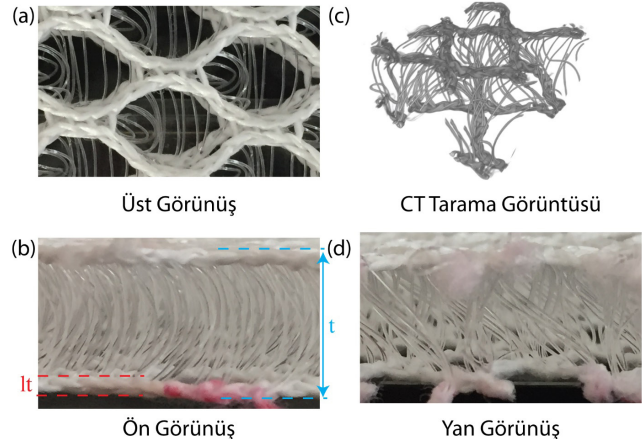
çoklu iplikten oluşan sınır katman kalınlığı ise lt olarak, ve tekli iplik çapı D olarak kısaltılmıştır.

2.1 Sandviç Kumaş Basma Deneyleri

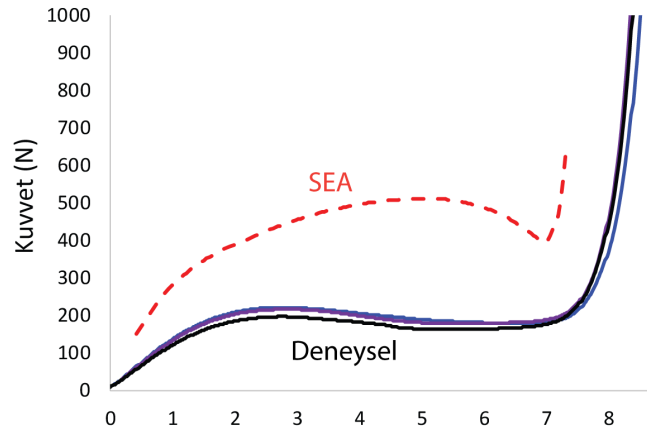
Her bir çeşit sandviç kumaş için 3 farklı 10 cm x 10 cm yüzey alanına sahip numuneler basma testlerine maruz bırakılmıştır. Deneyler Instron 5566 modeli ile tatbik edilmiştir. Deneysel prosedürü 15 cm çaptaki basma plakaları kullanılarak 12 mm/dk hız ile yerine getirilmiştir. Şekil 2'de A numunesinin kuvvet deplasman grafiğini 3 farklı numune için farklı renklerdeki düz çizgiler ile göstermektedir. Bu çizgilerin birbiri üstüne örtüşmesi deney tekrarlanabilirliğine işaret etmektedir.

2.2 Sandviç Kumaşın Basma SEA Modeli

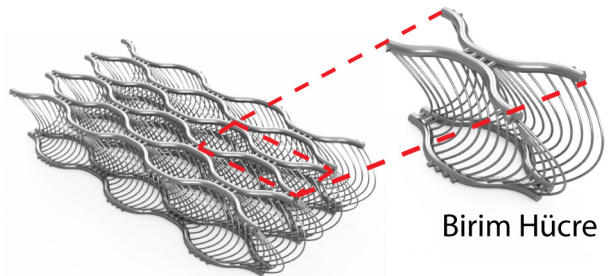
Sandviç kumaş yapısını tarif etmek için tekli ipliklerin üst çoklu iplik sınır katmanından alt katmana birbirini tekrarlayan yolda bağlandıkları söylenebilir. Bu sebeple SEA modelini oluştururken tekli ipliklerin farklı güzergahlara sahip olan bölgesi tanımlanmış ve bu hacim birim hücre olarak belirlenmiştir. Bu bölgenin düzgün yayılı yüke vereceği tepki sandviç kumaşın tamamını temsil edebilmiştir. Kum-pas ile detaylı ölçümleri yapılan numune A'nın Şekil 3'de görüldüğü gibi bilgisayar destekli tasarım (BDT) modelleri oluşturulmuştur. SEA modellemede simetrik düzlemler $y-x$ ve $y-z$ belirlenerek birim hücre çeyrek model olarak Şekil 4'teki gibi tanımlanmıştır. Bu modelde çoklu iplik üst ve alt katmanı 2 boyutlu kabuk plaka olarak tanımlanmış ve tekli iplikler toplamda 8 adet olarak 1 boyutlu kiriş elemanlar olarak tanımlanmıştır. İplik malzeme polyesterdir ve iplikler arasında deformasyona bağlı olarak oluşan temas yüzey sürtünme katsayısı, μ , 0.28 olarak tanımlanmıştır. Numune A'da kullanılan polyester iplik ASTM D2256-02'ye göre Instron 5566 cihazı ile çekme testine maruz kalmış ve elastik-plastik davranışı ipliklerin malzeme tanımı olarak ANSYS R18.1'de tanımlanmıştır. Young's modülü 7,248 MPa olarak hesaplanmıştır ve bu değer kabuk plaka bölgesine lineer elastik malzeme olarak atanmıştır. Çeyrek birim hücrenin 2 ekseninde simetrik düzlemleri modelde tanımlanmış, alt düzlem deplasmanı y yönünde sıfırlanmış ve üst plakaya deplasman verilmiştir. Deplasman değiştikçe de tepki kuvvetleri hesaplanmıştır. Tekli iplikler kabuk plakaya plaka kalınlığının ortasından sabitlenmiştir. Üst plakanın alt düzlemi ve alt plakanın üst düzlemi ile tekli iplikler arasında sürtünmeli kontak ayrıca tanımlanmıştır. Oluşturulan model 21,804 düğümden oluşmuştur ve modelin çözümü Intel Xeon E3-1545m 2.90 GHz işlemci ile 2 çekirdek çalıştırılarak yaklaşık dört dakikada çözdürülmüştür.



Şekil 1: A numunesi (a) üst görünüşü, (b) ön görünüşü, (c) CT tarama görüntüsü, ve (d) yan görünüşü.



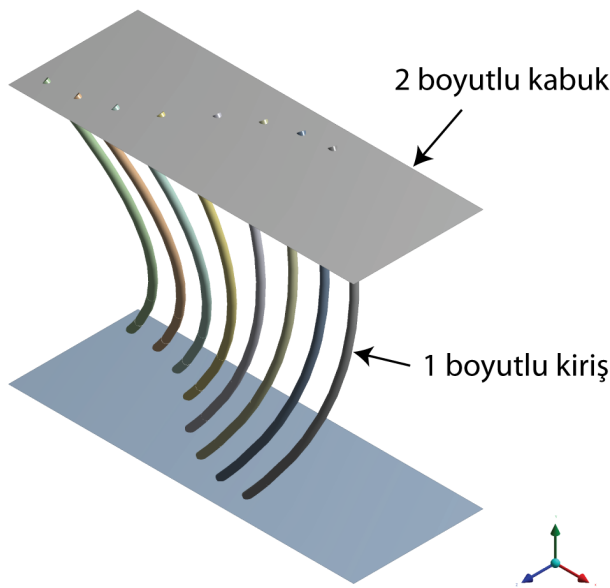
Şekil 2: Basma deneyi ve simülasyonu sonucu oluşan kuvvet deplasman grafiği. Düz çizgiler deney ve kesikli çizgiler SEA verilerini temsil etmektedir.



Şekil 3. Birim hücre bilgisayar 3B modeli.

Şekil 5 modelin farklı basamaklarındaki tekli ipliklerin maksimum gerilme dağılımını göstermektedir. Şekil 5a 0.4 mm deplasman anındaki gerilme dağılımıdır. Bağlantı noktaları sınır koşullarından dolayı yüksek gerilime sahipken, orta bölme de kirişin en çok büküldüğü bölge olduğu için bir diğer yüksek gerilme görülen bölgedir. Şekil 5b tekli fiberlerin birbirlerine temasa başlamadan önceki deplasmanın 4.5 mm olduğu adımdaki hallerini gösterir. Deplasman artışı ile birlikte maksimum 440 MPA gerilme değeri orta bölgede gözlenmiştir. Şekil 5c ise 7 mm deplasman olan adımın gerilme dağılımını göstermektedir. Maksimum gerilme noktaları tekli fiberlerin birbirleri ile temas ettiği noktalarda kontak mekanikğine bağlı olarak görülmektedir. Modelde verilen detayların doğru şekilde entegre oldukları bu basamaklardaki gerilme dağılımları ile onaylanmıştır.

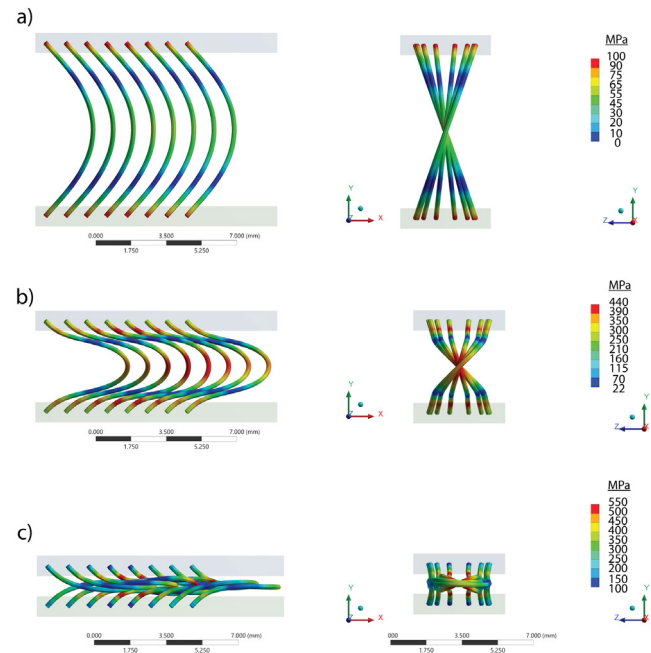
Çeyrek Birim Hücre



Şekil 4. SEA çeyrek birim hücre modeli.

Birim hücre SEA kuvvet deplasman grafiğini 10 cm x 10 cm alana göre ölçeklendirerek karşılık gelen kuvvet sonuçları kırmızı kesikli çizgilerle Şekil 1’de gösterilmiştir. Bu sonuçlar 10 cm x 10 cm alana sahip numunelerin deney sonuçları ile kıyaslanmıştır. Deney ve model arasında verilen deplasmana göre ölçülen ve hesaplanan kuvvetler arasında deplasman değerine göre 3 kata kadar artan farklar gözlemlenmiştir. Bu farkın sebeplerinden biri tekli ipliklerin bölgesel farklılık gösterebileceğidir. Bu farklılık ta tepki kuvvet değerini değiştirebilir. İplik bağlantısının bazı ipliklerde serbestlik derecelerinin her ekseninde sıfır olmadığı bilinmektedir ve bu da modelin daha katı bir reaksiyon

vermesini açıklayabilir. Yine SEA modeli yüksek deformasyonlarda rijitliğini arttırma eğiliminde olduğu için deneye kıyasla yüksek tepki kuvveti vermesi açıklanabilir. Tüm bu farklılıklara rağmen SEA modeli sandviç yapının basma kuvvetine karşı davranışını doğru bir şekilde modellemiştir. İlk başta deplasman ve kuvvet lineer bir ilişki içindeyken yaklaşık 1.5 mm deplasman değerinden sonra kuvvet değeri plato çizerek değer artışı ihmal edilebilir şekilde devam eder. Bu bölge ipliklerin büküldüğü mekanizmaya denk gelir. Daha sonra üst ve alt katmanların birbirine temas etmesiyle beraber de kuvvet deplasmana bağlı olarak hızlı bir artış gösterir.



Şekil 5. A numunesi basma sonucu SEA gerilme dağılımı konturları. (a) 0.4 mm, (b) 4.5 mm, ve (c) 7 mm deplasman anı.

2.3 Sandviç Kumaşın Hiperelastik Malzeme Olarak Modellenmesi

Basma yüklerine karşı elde edilen deney ve SEA model sonuçları deplasmana bağlı kuvvet diyagramları 3 farklı davranış bölgesinin birleşimi ile temsil edilebilir. Bu bölgeler başlangıç deplasmanına hızlı yükselen tepki kuvvetleri, plato bölgesinde deplasmanın artarken kuvvetin çok değişmediği kısım, ve son olarak kuvvetin tekrar ani şekilde artışa geçtiği bölgedir. Bu sandviç kumaş mekanik davranışı aynı zamanda hiperelastik malzemeyi de andırmaktadır. Bu makalede sunulan çalışma sandviç kumaş yapılarını hiperelastik malzeme olarak modellemeyi amaçlamıştır.

Doğru davranışı tahmin edebilecek hiperelastik SEA modeli sandviç kumaş yapıların düzgün olmayan kuvvetlere karşı nasıl bir davranış göstereceğini tahmin edebilecektir. Hiperelastik modeller Poisson oranı $\nu=0.5$ 'e yakın malzemeler için kullanılır. Sandviç kumaş malzemesi bu çalışmada polyesterdir ve $\nu=0.3$ hiperelastik malzeme olmadığını göstermektedir. Buna karşın hiperelastik model, özellikleri verilen sandviç kumaş yapıya karşılık gelen hiperelastik malzemeyi oluşturmayı amaçlar. Böylelikle birim hücreye kıyasla çok daha büyük bölgeler ve düzgün yayılı yüke kıyasla çok daha karmaşık kuvvetler uygulanabilir. Tasarım aşamasında imalat yapılmadan sandviç kumaş performansı hesaplanabilir. Kritik kuvvet değerleri ve kritik yükleme pozisyonları sandviç kumaş çeşidine göre tayin edilebilir. Takip eden bölüm 2.3.1 deney sonuçlarına bağlı olarak oluşturulan ampirik malzeme parametrelerinin detaylarını açıklamaktadır.

2.3.1 Hiperelastik malzeme model parametrelerinin seçimi

Hiperelastik malzeme modeli 3. derece Yeoh [11] modeli kullanılarak elde edilmiştir. Yeoh modeli gerinim enerjisi denklemi sunulmuştur.

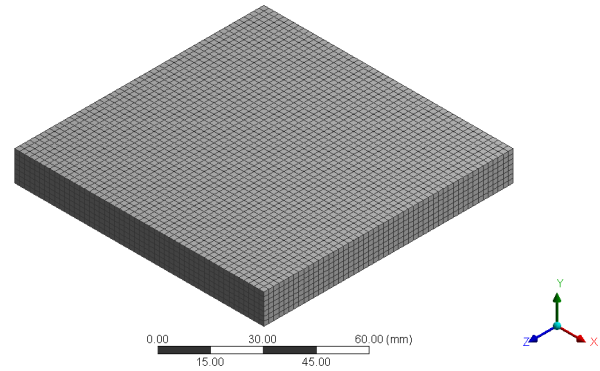
$$W = C_{10}(\bar{I}_1 - 3) + C_{20}(\bar{I}_1 - 3)^2 + C_{30}(\bar{I}_1 - 3)^3 \quad (1)$$

Denklemden C_{10} , C_{20} , C_{30} malzeme sabit katsayılarını ve \bar{I}_1 de hiperelastik model sabiti olarak tanımlanmıştır. Yüksek derece denklem ile deney sonuçlarına daha iyi yakınsayan model sonuçları elde edilebilmektedir. Yeoh modeli 3 tane sabit katsayıya bağlı olduğu için bu çalışmada ampirik katsayı tayinini kolaylaştırması açısından seçilmiştir.

SEA hiperelastik model ANSYS R18.1 kullanılarak oluşturulmuştur. Malzeme tayini C_{10} , C_{20} ve C_{30} katsayılarına değerler tayin edilerek oluşturulmuştur. Basma deney numuneleri ölçülerinde katı model oluşturulup Şekil 6'da görüldüğü gibi, üst düzlemden deplasman verilerek kuvvet sonuçları elde edilmiştir. Model sonuçları deney sonuçlarına yakınsayana kadar sabit katsayılar iterasyon ile türetilip model oluşturulmuştur. Elde edilen sabit katsayılar her bir numune için tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2: Farklı numune sandviç kumaşlar için karşılık gelen 3. Yeoh modeli sabit katsayıları.

Numune	C_{10}	C_{20}	C_{30}
A	10	1.00	0.24
B	6.5	0.75	0.17
C	3.5	0.40	0.06



Şekil 6. Hiperelastik basma SEA modeli.

Deneylere yakınsayan model sonuçlarına ulaşabilmek için model sandviç kumaş kalınlıkları arttırılmıştır. Bu sayede elemanların yüksek deformasyonda daha rijit davranma eğilimi engellenmiştir. A, B ve C numune kalınlıkları modelde sırasıyla 12.0, 8.0 ve 4.3 mm olarak alınmıştır.

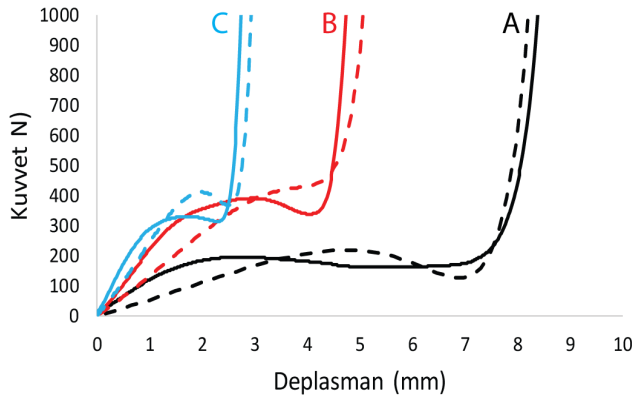
III. SONUÇLAR

Her bir numune için basma deney sonuçları ve basma hiperelastik SEA model sonuçları Şekil 7'de gösterilmiştir. Düz çizgiler deney sonuçlarını temsil ederken, kesik çizgiler SEA model sonuçlarını temsil etmektedir. Siyah, kırmızı ve mavi çizgiler sırasıyla numune A, B ve C'nin çizimleridir. Şekil 7'de de görüldüğü gibi hiperelastik model sonuçları detaylı birim hücre SEA model sonuçlarına kıyasla deney sonuçları ile daha iyi örtüşmektedir.

Bu sonuçlar hiperelastik malzeme olarak tanımlanan SEA model sonuçlarının sandviç kumaş basma tepkilerini doğru bir şekilde tahmin edebileceğini göstermiştir. Sonraki adım olarak tasarım aşamasında deneyleri yapılamayan sandviç kumaş numunelerinin hiperelastik malzeme sabit katsayılarının hesaplanmasıdır.

Mevcut üç farklı numunedan elde edilen tablo 2'deki C_{10} , C_{20} ve C_{30} katsayıları referans değerlerdir. Bu değerleri tahmin edebilecek denklemler oluşturulmuştur ve bu sayede farklı sandviç kumaşların modellenebilmesinin önü açılmıştır. Oluşturulan denklem değişkenleri sandviç kumaşın mekanizmasının fiziğine dayandırılmıştır. Her bir iplik kiriş eğilme problemi gibi düşünülebilir. Kiriş eğilme değerleri kiriş boyunun küpüne doğrusal orantılıdır. Ayrıca alan atalet momentine de ters orantı ile ilişkilidir. Bu verilere dayanarak aşağıdaki denklem oluşturulmuştur.

$$C_i = \frac{\alpha_i D^4}{mm^4} + \frac{\beta_i mm^3}{L^3} + \theta_i \frac{\rho cm^2}{100} \quad (2)$$



Şekil 7. Sandviç kumaş basma deney ve simülasyon sonuçları deplasmana bağlı kuvvet grafikleri. Düz çizgiler deney ve kesikli çizgiler simülasyon verilerini temsil etmektedir. A, B ve C numunesi verileri sırasıyla siyah, kırmızı ve mavi ile çizdirilmiştir.

Denklemden i yapay değişken olarak belirtilmiştir. D iplik çapı (mm), L giriş uzunluğu (mm) ve ρ iplik yoğunluğu ($/\text{cm}^2$) olarak tanımlanmıştır. C sabiti birimsiz olması için denklemin farklı kısımları farklı birim çarpanları ile işleme sokulmuştur. α , β , ve θ sabitleri referans değerler kullanılarak çözdürülmüştür. Tablo 3 çözüm sonucu elde edilen denklem 2'nin katsayılarını sunmaktadır. Bu değerler ile farklı iplik çapındaki, farklı iplik yoğunluğundaki ve farklı kalınlıktaki sandviç kumaşların basma modelleri için hiperelastik malzeme katsayıları denklem 2 ile tayin edilebilecektir.

Tablo 3: C_{10} , C_{20} , ve C_{30} katsayılarını hesaplayabilmek için denklem 2'de kullanılacak α , β ve θ ampirik değerleri.

α_{10}	α_{20}	α_{30}
5.4209×10^6	-2.1954×10^6	3.9078×10^5
β_{10}	β_{20}	β_{30}
2.3557×10^7	-8.7270×10^6	1.7076×10^6
θ_{10}	θ_{20}	θ_{30}
-2.9997×10^7	1.1127×10^7	-2.1842×10^6

Son olarak da bölüm 2.3.1'de bahsedildiği gibi model geometri kalınlıkları gerçekçi tepki kuvvetleri elde edebilmek için kalınlaştırılmıştır. Model kalınlıklarını hesaplamak için de lineer interpolasyon ile denklem 3 türetilmiştir.

$$t_m = 1.1835 t + 0.2102 \text{ (mm)} \quad (3)$$

Denklem t_m model kalınlığını, t sandviç kumaş kalınlığına göre milimetre cinsinden hesaplamaktadır.

Çalışmanın basamaklarını özetlersek, denklem 2 kullanılarak hiperelastik malzeme sabitleri hesaplanıp SEA modeline giriliyor. SEA modelindeki sandviç kumaş kalınlığı da denklem 3'e göre hesaplanıp modelde girdi olarak veriliyor. Bu metod sayesinde de tasarım aşamasındaki sandviç kumaşların performanslarını Şekil 7'dekine benzer doğrulukta tahmin edilmesi amaçlanmıştır.

IV. TARTIŞMA

Bu çalışma göstermiştir ki birim hücresi detaylandırılmış sandviç kumaş SEA modeli basma karakteristiğini doğru göstermesine karşın deney sonuçları ile tam olarak örtüşmemektedir. Birim hücre SEA çalışması sadece en kalın ve en düşük fiber yoğunluğuna sahip sandviç kumaş yapı (numune A) için yapılmıştır. Daha ince ve daha küçük çaptaki fiberlere sahip numunelerin modellenmesi daha da karmaşık olabilir. Bu modellerin sonuçları yüksek yoğunluktaki fiber ağının birbirleriyle daha sık etkileşim halinde olması sebebiyle deney sonuçlarına daha da uzaksayabilir.

Bu çalışmadaki alternatif modelleme metodu deney sonuçlarını esas alarak ampirik yaklaşım ile deney ile daha iyi örtüşen sonuçlar vermiştir. Deney ile örtüşen sonuçlar giriş bölümünde de bahsedilen farklı birim hücreye göre modellenmiş çalışmalar ile de elde edilebilmektedir. Fakat bu modeller düzgün yayılı yükten başka yüklemeleri modelleyememektedir. Farklı dağılmış yükler ve farklı noktalardan uygulanmış yükler bu çalışmada sunulan kapalı hacim geometriye sahip hiperelastik model ile benzetim yapılabilecektir.

Bu model metodu tekstil endüstrisinde sandviç kumaş tasarımı yapan mühendislerin tasarım aşamasında farklı parametre etkilerini gözlemlenmelerine olanak sağlayacaktır. Örneğin araba koltuğunda maruz kalınabilecek farklı yük senaryoları etkilerini görmek için, koltuk geometrisinin modele yüklenip sandviç kumaş parametrelerine göre hiperelastik malzeme tanımı yapıp kritik yükler gözlemlenebilir. Alternatif olarak, sandviç kumaşın dayanması gereken yüklemelerde ve istenen kalınlıklara göre nasıl bir sandviç kumaş üretilmesi gerektiği tavsiye edilebilir.

Bu çalışma standart sandviç kumaş malzemesi polyester için gerçekleştirilmiştir. Gelecek çalışma olarak malzeme etkilerinin de modellemeye katılması çalışılabilir. Bu sayede çalışma farklı birçok endüstriye de uygulanabilir.

TEŞEKKÜR

Instron Firması'nda yürütülen çekme ve basma deneylerindeki yardımlarından dolayı Sertan Kurt ve Alper Sakalsız'a teşekkürü bir borç bilirim.

KAYNAKLAR

- [1] Ertekin G ve Marmaralı A 2010 Sandviç Kumaşlar *Tekst. Teknol. Elektron. Derg.* **4** 84–98
- [2] Du Z, Wu Y ve He L 2015 Determination of pressure indices to characterize the pressure-relief property of spacer fabric based on a pressure pad system *Text. Res. J.* 0040517515612361-
- [3] Yip J ve Ng S P 2008 Study of three-dimensional spacer fabrics: Physical and mechanical properties *J. Mater. Process. Technol.* **206** 359–64
- [4] Vassiliadis S, Kallivretaki A, Psilla N, Provatidis C, Mecit D ve Roye A 2009 Numerical modelling of the compressional behaviour of warp-knitted spacer fabrics *Fibres Text. East. Eur.* **76** 56–61
- [5] Liu Y ve Hu H 2015 Finite element analysis of compression behaviour of 3D spacer fabric structure *Int. J. Mech. Sci.* **94–95** 244–59
- [6] Du Z ve Hu H 2012 A study of spherical compression properties of knitted spacer fabrics Part I: Theoretical analysis *Text. Res. J.* **82** 1569–78
- [7] Mokhtari F, Shamshirsaz M, Latifi M ve Maroufi M 2011 Compressibility Behaviour of Warp Knitted Spacer Fabrics Based on Elastic Curved Bar Theory. *J. Eng. Fabr. Fibers* **6** 23–33
- [8] Du Z ve Hu H 2012 A study of spherical compression properties of knitted spacer fabrics Part II: comparison with experiments *Text. Res. J.* **82** 1569–78
- [9] Bendsøe M P ve Kikuchi N 1988 Generating optimal topologies in structural design using a homogenization method *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* **71** 197–224
- [10] Hassani B ve Hinton E 1998 A review of homogenization and topology optimization I—homogenization theory for media with periodic structure *Comput. Struct.* **69** 707–17
- [11] Yeoh O H 1993 Some Forms of the Strain Energy Function for Rubber *Rubber Chem. Technol.* **66** 754–71

Polietilen + Etilen Vinil Asetat Karışımı Ürünün Plastik Enjeksiyon Makinesi ile Farklı Parametrelerde Üretiminin Deneysel ve İstatiksel Olarak İncelenmesi

Experimental and Statistical Investigation of Manufacturing of Polyethylene + Ethylene Vinyl Acetate Mixture Product with Plastic Injection Molding Machine by Different Parameters

Engin NAS¹ , Furkan ÖZARSLAN² 

¹ Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Dr.Engin PAK Cumayeri MYO, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE
² İmalat Mühendisliği Bölümü, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

Öz

Bu çalışmada bir otomobil markasının klima sisteminde bulunan havalandırma tapasının farklı parametrelerde plastik enjeksiyon makinesi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim parametrelerinin ürün ağırlığı ve yüzey kalitesi üzerine (çapak ve gaz boşluğu) etkileri deneysel ve istatistiksel olarak araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan üretim parametreleri Taguchi L_{27} ortogonal dizisiyle tasarlanmıştır. Deney parametreleri, enjeksiyon basıncı (30-60-90 bar), enjeksiyon hızı (30-60-90 cm^3/s), ütüleme basıncı (40-60-80 bar), ütüleme hızı (40-60-80 cm^3/s) ve vida dönme hızı (50-60-70 cm^3/s) olarak seçilmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda Sinyal/Gürültü oranları incelendiğinde ürün ağırlığının en düşük değerinde A1B2C1D1E1 parametrelerinde oluştuğu belirlenmiştir. ANOVA sonuçlarına göre ürün ağırlığı ve yüzey kalitesi için en etkili parametrenin % 32,18 ile enjeksiyon basıncı, en düşük etkili parametrenin ise % 1,31 ile vida dönme hızı olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Taguchi Metot, Anova, Enjeksiyon Makinesi, Regresyon

Abstract

In this study, the vent plug of automobile air conditioning system was manufactured with plastic injection machine using different production parameters. The effect of different production parameters on product weight and surface quality (burr formation and gas gap) was investigated experimentally and statistically. The parameters used in the experiments were designed with the Taguchi L_{27} array. The parameters used in the experiments are: Injection pressure (30-60-90 Bar), injection speed (30-60-90 cm^3/s), holding press (40-60-80 Bar), holding speed (40-60-80 cm^3/s) and the screw rotation speed (50-60-70 cm^3/s). As a result of the study, it was determined that when the response tables were examined, A1B2C1D1E1 was the most effective parameter for the weight values of the products and when the According to ANOVA results, the most effective parameter for product weights and surface quality was injection pressure (32.18%) and the lowest effective parameter was the screw stroke rate (1.31%).

Keywords: Taguchi Method, Anova, Injection machine, Regression

I. GİRİŞ

Plastik enjeksiyon, termoplastik malzemenin türüne göre belirli bir ısı değerleri altında ve bulunduğu ortamda sürtünme ile akışkan duruma getirilip, uygulanan basınç ile kalıp içinde şekillenmesi ile olur. Ham haldeki plastik maddenin akışkan hale geçerek tek bir operasyon ile istenen şekilde kalıplanabilmesini sağlaması ve üretilen ürün için son işlem operasyonunun gerekmemesi bu yöntemi, diğer plastik malzeme biçimlendirme tekniklerine (basıncılı kalıplama, döner kalıplama, basınçta ısı ile biçimlendirme, şişirme) göre seri üretimini uygun hale getirmiştir [1, 2].

Plastik enjeksiyon işlemi sürecinde makine parametreleri, makine özellikleri, üretim ortamı sıcaklığı ve malzeme özelliklerindeki farklılıklar, çıkan ürünün kalitesini oldukça etkilemektedir [3]. Plastik enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilen plastik ürünler farklı enjeksiyon ve kalıplama parametrelerine maruz kalmakta olup bir adet ürünün maliyet hesabı yapılırken kullanılan parametrelerin iyi analiz edilmesidir [4, 5].

Maliyeti etkileyen parametreler, kalıbın maliyeti, kullanılan ham malzeme miktarı, katkı maddesi miktarı, enjeksiyon süresi ve işçilik olarak sınıflandırılmaktadır. Parametrelerin bir kısmı maliyeti doğrudan etkilerken kalıp maliyetini ise dolaylı şekilde etki etmektedir. Plastik enjeksiyon kalıp maliyetlerinin hesaplanabilmesi için bilgisayar ortamında hazırlanmış tahmini maliyet analizi yapan programlar geliştirilmiştir. Tahmini maliyeti seri bir şekilde hesapladıkları için kalıplılık açısından önemli yer oluşturmaktadırlar [6-10]. Tahmini kalıp maliyetini hesaplamak bu yöntemler ile kolay hesaplanırken, bir ürünün üretimi için kullanılan enjeksiyon parametreleri ideal parametrelerde seçilmezse zaman kaybı, enerji tüketimi artışı ve ürünün üretimi için kullanılan ham malzeme miktarında artış gerçekleşecektir. Enjeksiyon makinesi ile üretim gerçekleştirilen işletmelerde genelde enjeksiyon parametreleri tecrübeli çalışanların deneme yanılma yolu ile seçilmesi olup bir ürün için en ideal parametreler belirlenmemektedir. Teknolojinin gelişmesi ile birlikte bir ürün üretimi için kullanılan üretim parametrelerinin ideal değerlerde seçilmesi istatistiksel yöntemler ile belirlenebilmektedir. Bu istatistiksel yöntemler ile zaman, enerji ve hammadde kaybı en aza indirilmektedir. Kurumsal şirketler bu istatistiksel yöntemleri kullanarak üretim maliyetlerini en aza indirebilmektedirler. Küçük ölçekli şirketlerde enjeksiyon makinelerinde bir ürünün üretim aşamasında ideal parametrelerin belirlenmesi için istatistiksel olarak çok fazla çalışma yapılmadığı, daha çok araştırılmalar kalıp maliyeti ile ilgili gerçekleştirilmektedir.

Son yıllarda istatistiksel yöntemlerden Taguchi yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Taguchi metodu, deney sayısını en aza indirerek ve en az maliyet ile işleme performansını arttırarak optimizasyon sorunlarının çözümü için başarılı bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır [11].

Taguchi yöntemi geleneksel deney tasarımının dikkate almadığı kontrol edilemeyen parametrelerin meydana getirdiği değişkenlerin denetlenmesine izin vermektedir [12]. Taguchi, bu parametrelere karşı kontrol parametrelerinin seviyelerinin performans karakteristiğini bulmak için amaç fonksiyonu değerlerini sinyal/gürültü (S/N) oranına dönüştürür. S/N oranı, istenilmeyen rastgele gürültü değeri için istenilen sinyal oranı olarak tanımlanmakta olup, deneysel verilerin kalite karakteristiklerini göstermektedir [13].

Deney tasarım ve analizi olarak Taguchi metodunun ana basamakları;

- Faktör (Parametre) ve etkileşimlerin belirlenmesi,
- Her faktörün seviyelerinin belirlenmesi,
- Uygun dikey matrisin seçilmesi,
- Faktör ve etkileşimlerin dikey matrislerin sütunlarına aktarılması,
- Deneylerin gerçekleştirilmesi,
- Verilerin analizi ve optimum seviyelerin belirlenmesi
- Doğrulama deneylerinin gerçekleştirilmesidir [14].

Taguchi metoduyla gereksiz yapılacak deneylerden kaçınılarak zaman ve maliyet tasarrufu sağlanmaktadır [15]. Ayrıca, malzeme üretim parametrelerinin istatistiksel önemini (etki derecelerini) belirlemek için ANOVA uygulanmaktadır. ANOVA ve S/N oranı yardımıyla üretim parametrelerinin optimum kombinasyonu belirlenmektedir [16]. Ağırlık değerlerinin ve yüzey kalitesinin ideal oluşması için kontrol faktörlerinin her kombinasyonu deney tasarımında ölçülür, kontrol faktörlerinin optimize edilmesinde S/N oranları kullanılır. Ürün ağırlığının ve ürün yüzeyinde oluşan çapak miktarının düşük olması, ürün kalitesi ve maliyeti açısından büyük bir öneme sahiptir.

S/N oranlarının hesaplanmasında; karakteristik özellikleri göz önünde bulundurularak nominal en iyidir, en büyük en iyidir, en küçük en iyidir metotları kullanılır. Eşitlik (1)'de "nominal en iyidir", Eşitlik (2)'te "en büyük en iyidir", Eşitlik (3)'te ise "en küçük en iyidir" amaç fonksiyonu verilmiştir [12]

$$\text{Nominal en iyidir} : \frac{S}{N} = 10 \log \left(\frac{y}{s^2} \right) \quad (1)$$

$$\text{En büyük en iyi} : \frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (2)$$

$$\text{En küçük en iyi} : \frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (3)$$

Regresyon analizleri, bir bağımlı değişken ile bir veya daha fazla bağımsız değişken arasındaki ilişkiye sahip çeşitli değişkenlerin modellenmesi ve analizi için gerçekleştirilir [12, 17]. Regresyon analizi ile elde edilen model (formül) ile aynı tür malzemenin farklı üretim parametreleri ile üretilmesi istendiğinde modelde parametreler yerine konularak ürün için zaman, enerji ve işgücü kaybı ortadan kalkacaktır.

Bu çalışmada otomobil klima sisteminde Polietilen (PE) + Etilen Vinil Asetat (EVA) karışımı malzeme olan havalandırma tapasının plastik enjeksiyon makinesi ile üretimi farklı parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan parametreler ürün maliyetini en aza indirmek için Taguchi L_{27} dizisiyle tasarlanmış olup elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak incelenerek parametrelerin ürün

ağırlığına ve yüzey kalitesine etkisi araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan parametreler enjeksiyon basıncı (bar), enjeksiyon hızı (cm^3/s), ütüleme basıncı (bar), ütüleme hızı (cm^3/s) ve vida dönme hızı (cm^3/s) olarak seçilmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Plastik Malzeme

Deneyel çalışmada granül haldeki PE+EVA karışımı malzeme kullanılmıştır. Bu malzeme üzerine ısı uygulandığında molekül yapısı olarak aralarında çapraz bağlanmış oldukları için herhangi bir akma göstermeden hacimsel daralma göstermekte ve ısı kaldırıldığında yani malzemenin sıcaklığı oda sıcaklığına indiğinde büzölmüş yapısını muhafaza etmektedir [18]. Kullanıldığı kısımda büzölmüş yapıyı muhafaza etmekte ve kayma gibi olumsuz bir durum oluşturmamaktadır. Isı ile büzölebilen tüpler günümüzde genellikle EVA kopolimerinden veya maleik anhidrit ile uyumlu hale getirilmiş PE ile EVA'nın karışımlarından hazırlanmaktadır [19-21]. Deneyel çalışmada kullanılan granül haldeki PE (% 14) + EVA (%86) karışımı malzeme Şekil 1' de gösterilmektedir.



Şekil 1. Deneyel çalışmada kullanılan granül haldeki PE + EVA karışımı malzeme.

2.2. Enjeksiyon Makinesi

PE + EVA karışımı ürünün üretilmesinde ÖZBEN-MAK marka enjeksiyon makinesi kullanılmıştır. Enjeksiyon makinesinin teknik özellikleri Tablo 1' de gösterilmektedir.



Şekil 2. Deneyel çalışmada kullanılan enjeksiyon makinesi

Tablo 1. PE + EVA karışımı ürünün üretilmesinde kullanılan enjeksiyon makinesinin teknik özellikleri.

Tezgah Özellikleri	Açıklama
Marka	ÖZBEN
Model	150 X 85
Üretim Yılı	2005
Tonaj	100
Malzeme Gramaj	150
Makine Çalışması (Öngörülen Malzemeler)	PA, PP, EVA
Motor Gücü (KW)	14
Isıtma Gücü (KW)	8
Plaka Ölçüsü (mm x mm)	520 X 520
Kolonlar arası mesafe (mm)	340 X 280
Maksimum Açıklık (mm)	400
Minimum Açıklık (mm)	110
İtici Strok (mm)	100
Kalıp Açma Strok (mm)	300
Vida Boyu (mm)	25,71
Vida Çapı (mm)	35
Merkezleme Flanş Çapı (mm)	120

2.3. Ağırlık Ölçümleri

Üretimi gerçekleştirilen malzemelerin ağırlık ölçümleri, Radweg hassas terazi (0.001 g) ile yapılmıştır. Farklı parametreler ile üretilen malzemelerin görüntüleri Şekil 3' de gösterilmektedir.



Şekil 3. Üretimi gerçekleştirilen malzemelerin tartılma sırasında çekilen fotoğraf görüntüleri.

2.4. PE+EVA Karışımı İle Üretilen Havalandırma Tapası Üretim Parametreleri

Deneyler, otomobil klima sisteminde bulunan havalandırma tapasının üretiminde en ideal parametrelerin belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir. Parametreleri belirlemek için ön deneyler gerçekleştirilmiş olup, bu parametreler arasından ürünün yüzey kalitesine, çapak yapma durumu ve ürünün kalıba tam dolum durumuna göre parametreler (Tablo 2) belirlenmiştir.

Tablo 2. Taguchi istatistiksel metodu kullanılarak deney tasarımı gerçekleştirilen çalışmanın faktör ve seviyeleri.

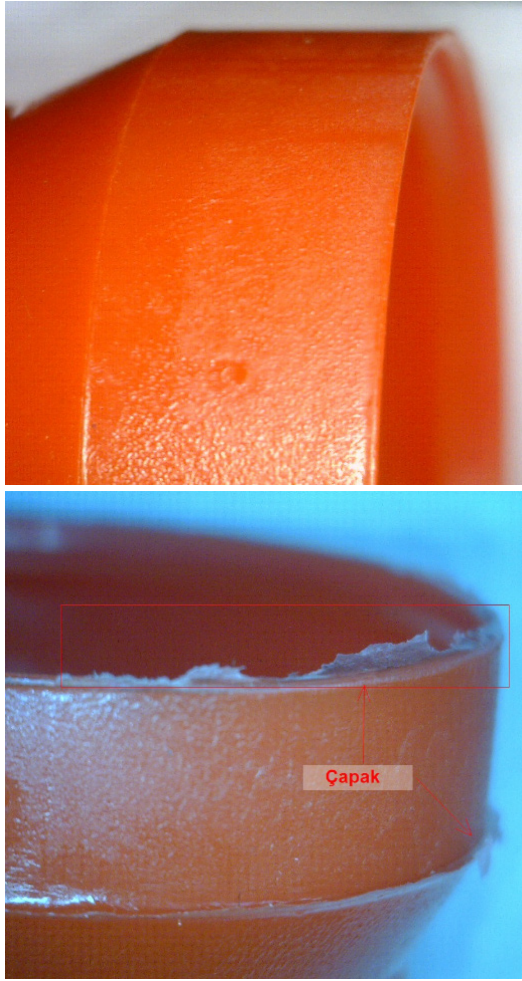
Faktör Ad Seviye	Seviye Değeri			
	1	2	3	
A Enjeksiyon Basıncı (Bar)	3	30	60	90
B Enjeksiyon Hızı (cm ³ /s)	3	30	60	90
C Ütülleme Basıncı (Bar)	3	40	60	80
D Ütülleme Hızı (cm ³ /s)	3	40	60	80
E Vida Dönme Hızı (cm ³ /s)	3	50	60	70

Tablo 2 'de gösterilen deney parametrelerine göre 3⁵ (243) deney yaparak bu ürün için en ideal üretim parametresini belirleyebiliriz. Gerçekleştirilen 3⁵ deney hem zaman kaybı hem de enerji tüketimini olumsuz yönde etkileyecektir. Taguchi deneysel tasarımının kullanılması ile işletmelerdeki bu olumsuz durumların olumlu bir hale getirilmesi sağlanmaktadır. Çalışmada ürünün üretilmesi için beş faktör ve her birinin ise üç seviyesi vardır. Faktörler ve seviyeleri Tablo 3' de gösterilmektedir. Deneysel tasarım Taguchi L₂₇' ye göre tasarlanmış olup deney parametreleri ve üretilen malzemelerin ağırlıkları Tablo 3' de gösterilmektedir.

Tablo 3. Deney parametreleri ve üretilen malzemelerin ağırlıkları

Deney Sayısı	Enjeksiyon Basıncı (Bar)	Enjeksiyon Hızı (cm ³ /s)	Ütülleme Basıncı (Bar)	Ütülleme Hızı (cm ³ /s)	Vida Dönme Hızı (cm ³ /s)	Ağırlık (g)
1	30	30	40	40	50	11,517
2	30	30	40	40	60	11,513
3	30	30	40	40	70	11,517
4	30	60	60	60	50	11,514
5	30	60	60	60	60	11,525
6	30	60	60	60	70	11,603
7	30	90	80	80	50	11,595
8	30	90	80	80	60	11,589
9	30	90	80	80	70	11,605
10	60	30	60	80	50	11,602
11	60	30	60	80	60	11,621
12	60	30	60	80	70	11,604
13	60	60	80	40	50	11,561
14	60	60	80	40	60	11,555
15	60	60	80	40	70	11,556
16	60	90	40	60	50	11,564
17	60	90	40	60	60	11,563
18	60	90	40	60	70	11,568
19	90	30	80	60	50	11,642
20	90	30	80	60	60	11,627
21	90	30	80	60	70	11,597
22	90	60	40	80	50	11,572
23	90	60	40	80	60	11,580
24	90	60	40	80	70	11,582
25	90	90	60	80	50	11,605
26	90	90	60	40	60	11,630
27	90	90	60	40	70	11,600

Farklı işleme parametrelerinde üretimi gerçekleştirilen malzemelerin ağırlıkları (Tablo 3) incelendiğinde en düşük ağırlıkta üretilen ürünün 11,513 gram, en büyük ürünün ağırlığı ise 11,642 gram ölçülmüştür. Yapılan çalışmada farklı parametrelerde üretilen ürünlerin üzerinde üretim parametrelerine göre yüzey kalitesinde çapak ve gaz boşluğu oluşabilmektedir. Şekil 4' de en küçük ağırlık ve en büyük ağırlık ile üretilen malzemelerin optik görüntüsü verilmektedir. Optik görüntüler incelendiğinde en küçük ağırlık olan üründe çapak oluşumunun görülmediği (Şekil 4.a), en büyük ağırlıkta üretilen ürünün ise oldukça çapaklı (Şekil 4. b) olduğu görülmektedir. Ürünün çapaklı olması yüzey kalitesini olumsuz olarak etkilemektedir. Yapılan çalışmada bütün parametrelerde üretilen ürünlerin yüzeylerinde gaz boşluğu görülmemiştir.



Şekil 4. Farklı üretim parametreleri sonrası en küçük ve en büyük ağırlıklarda üretimi gerçekleştirilen ürünlerin fotoğraf görüntüsü. a) En küçük ağırlıkta üretilen ürün, b) En büyük ağırlıkta üretilen ürün.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

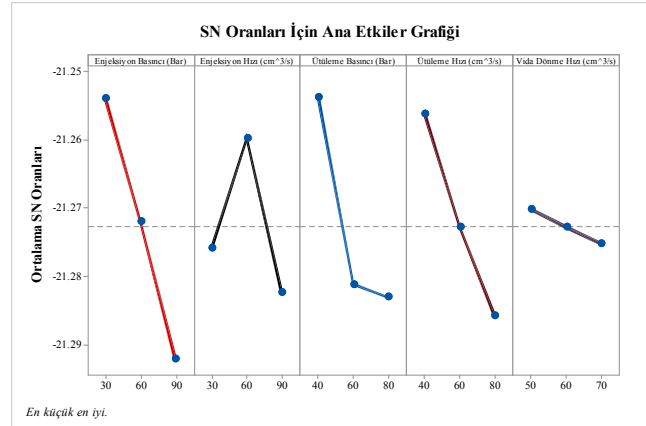
3.1. Sinyal/Gürültü Oranlarının Analizi

Kontrol faktörlerinin optimizasyonunda Sinyal/Gürültü oranları kullanılmaktadır. Sinyal/Gürültü oranlarının analizi Minitap 2018 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taguchi L_{27} deney tasarımına göre en düşük ağırlık için en ideal parametrelerin hesaplanmasında en küçük en iyidir durumuna göre elde edilen sinyal/gürültü oranı Tablo 4' de ana etkiler grafiği ise Şekil 5' de gösterilmektedir. Ana etkiler grafiği incelendiğinde dikeyde en yüksek nokta olan en etkili parametredir. Grafik de ürünün ideal bir şekilde üretilmesi için gerekli olan parametreler belirlenmektedir [22].

Tablo 4. Farklı parametrelerde üretilen PE+EVA ürünün sinyal gürültü oranları.

Seviye	Enjeksiyon Basıncı (Bar)	Enjeksiyon Hızı (cm^3/s)	Ütülleme Basıncı (Bar)	Ütülleme Hızı (cm^3/s)	Vida Dönme Hızı (cm^3/s)
1	-21,254	-21,276	-21,254	-21,256	-21,270
2	-21,272	-21,260	-21,281	-21,273	-21,273
3	-21,292	-21,282	-21,283	-21,286	-21,275
Delta	0,04	0,02	0,03	0,03	0,01
Sıra	1	4	3	2	5

Tablo 4 incelendiğinde seçilen parametrelerin analizinin gerçekleştirilmesi ile sinyal gürültü oranlarına göre en ideal parametreler enjeksiyon basıncı, ütülleme basıncı, ütülleme hızı ve vida dönme hızı için Seviye 1, enjeksiyon hızı için ise Seviye 2 olarak belirlenmiştir. Tablo 4' deki değerlerin altında "Sıra" kısmında da görüldüğü gibi etki değerlerine göre sıralama yapılmıştır.



Şekil 5. S/N oranları için ana etkiler grafiği

3.2. ANOVA Metodu

Anova, deneysel çalışmada kullanılan kontrol faktörlerinin birbirleri ile etkileşimlerini belirlemek için kullanılan istatistiksel bir metottür. Deney parametrelerinin üretilen malzemelerin ağırlığı üzerine birbirleri ile etkileşimlerini incelemek için Anova (Minitap 2018) kullanılmıştır [23]. Ağırlık değerleri için Anova sonuçları Tablo 5' de gösterilmiştir. Gerçekleştirilen analiz % 95 güven ve %5 anlamlılık seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucuna göre elde edilen sonuçlar % 79,42 güven düzeyindedir. Bu oran literatürde belirtilen kabul edilebilir sınırlar içerisinde bulunmaktadır [24]. Anova da kontrol faktörlerinin önemi her kontrol faktörünün F değeri ile belirlenir. Anova sonuçlarına göre en etkili parametre % 32,18 ile enjeksiyon basıncı, en düşük etkili parametrenin ise % 1,31 ile vida dönme hızı olarak belirlenmiştir.

Tablo 5. Anova varyans sonuçları

Kaynak	DF	Seq SS	Katkı	Adj SS	Adj MS	F-Değer	P-Değer
Enjeksiyon Basıncı (Bar)	2	0,011614	32,18%	0,009955	0,004977	10,72	0,001
Enjeksiyon Hızı (cm ³ /s)	2	0,004317	11,96%	0,003559	0,001779	3,83	0,044
Ütüleme Basıncı (Bar)	2	0,008567	23,74%	0,007920	0,003960	8,53	0,003
Ütüleme Hızı (cm ³ /s)	2	0,003694	10,24%	0,003966	0,001983	4,27	0,033
Vida Dönme Hızı (cm ³ /s)	2	0,000472	1,31%	0,000472	0,000236	0,51	0,611
Hata	16	0,007427	20,58%	0,007427	0,000464		
Total	26	0,036091	100,00%				

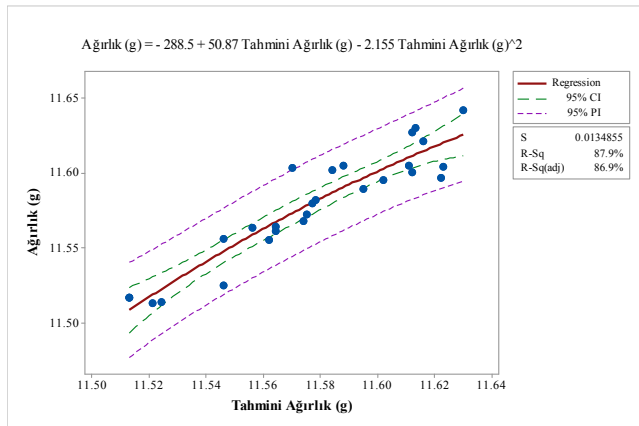
3.3. Malzeme Ağırlığının Belirlenmesi İçin Regresyon Analizi

Regresyon analizleri, bir bağımlı değişken ile bir veya daha fazla bağımsız değişken arasındaki ilişkiye sahip çeşitli değişkenlerin modellenmesi ve analizi için gerçekleştirilir [12, 17]. Çalışmada malzeme ağırlığını belirlemek için tahmini eşitlikler regresyon analizi ile hesaplanmıştır. Tablo 6' da regresyon eşitliği görülmektedir.

Tablo 6. Malzeme ağırlığının hesaplanması için elde edilen tahmini eşitlikler

Ortalama ağırlık formülü	
	11,3830
Ağırlık (g)	+ 0,000782 Enjeksiyon basıncı (Bar)
	+ 0,000082 Enjeksiyon hızı (cm ³ /s)
	+ 0,000975 Ütüleme basıncı (Bar)
	+ 0,000864 Ütüleme hızı (cm ³ /s)
	+ 0,000525 Vida dönme hızı (cm ³ /s)

Deneysel çalışmadan elde edilen ürünlerin ağırlık değerleri Minitap 2018 programında analiz yapılarak ürünlerin tahmini ağırlıkları hesaplanıp deneysel ve istatistiksel ağırlık grafiği oluşturulmuştur. Ağırlık ve tahmini ağırlık grafiği Şekil 6' da gösterilmektedir.

**Şekil 6.** Ağırlık ve Tahmini ağırlık grafiği

Grafikdeki değerler içten dışa doğru sıralandığında regresyon grafiğine yakın olan noktalar analizin doğruluğunu göstermektedir. Noktalar ne kadar regresyon çizgisine yakınsa güvenilirliği o derece iyidir. CI (Confidence Interval) ile gösterilen değerler güven aralığını (% 95), PI (Predict Interval) ile gösterilen değerler ise tahmini değerlerin aralığını göstermektedir.

3.4 Ortalama Ağırlık Tahminleri

Ortalama ağırlık tahminlerini hesaplamak için öncelikle üretilen ürünlerin ağırlıkları ortalaması gerekmektedir. Ürünlerin ortalama ağırlıkları 11,578 (T_G) olarak hesaplanmıştır. Taguchi analizi ile elde edilen ortalama yanıt tablosu Tablo 7' de verilmektedir. Anlamlılık yanıt tablosundan her faktörün ekti parametresindeki değerleri belirlenir. Anlamlılık yanıtlarına göre ideal parametreler sırası ile $A_1B_2C_1D_1E_1$ faktörleri olarak görülmektedir. Bu değerler Eşitlik 4' de yerine konulduğunda tahmini ortalama ağırlık değeri hesaplanmıştır.

Tablo 7. Ortalamalar için yanıt tablosu.

Seviye	Enjeksiyon Basıncı (Bar)	Enjeksiyon Hızı (cm ³ /s)	Ütüleme Basıncı (Bar)	Ütüleme Hızı (cm ³ /s)	Vida Dönme Hızı (cm ³ /s)
	A	B	C	D	E
1	11,553	11,582	11,553	11,556	11,575
2	11,577	11,561	11,589	11,578	11,578
3	11,604	11,591	11,592	11,596	11,581
Delta	0,051	0,030	0,039	0,039	0,007
Rank	1	4	3	2	5

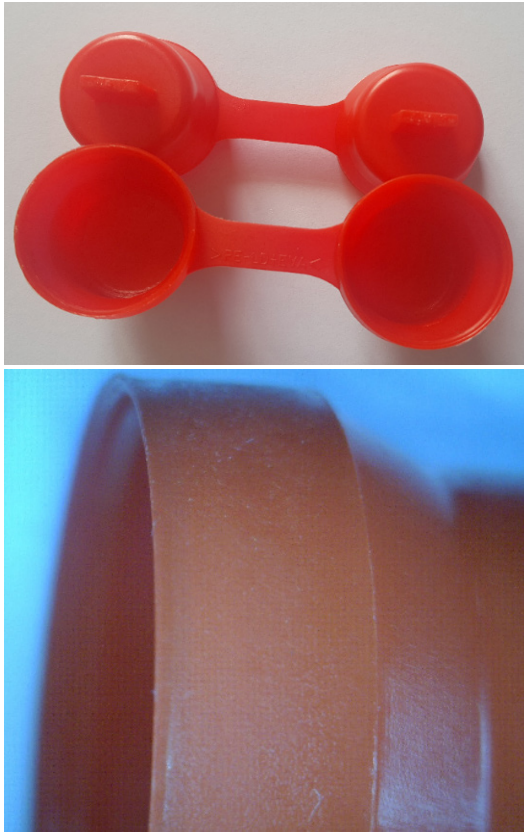
$$G_p = T_G + (A1 - T_G) + (B2 - T_G) + (C1 - T_G) + (D1 - T_G) + (E1 - T_G) \quad (4)$$

$$= 11,578 + (11,553 - 11,578) + (11,561 - 11,578) + (11,553 - 11,578) + (11,556 - 11,578) + (11,575 - 11,578)$$

$$= 11,578 - 0,025 - 0,017 - 0,025 - 0,022 - 0,003$$

$$= 11,486 \text{ g}$$

İstatiksel olarak ortalama ağırlık tahminleri 11,486 gram olarak hesaplanmıştır. Uygulamalı olarak ise ideal parametreler ile ürünün üretimi üç defa gerçekleştirilerek ağırlıkları ölçülmüş (11,518 g, 11,509 g, 11,511 g) ve ortalamaları alınarak ideal parametrenin doğruluk kontrolü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ortalama ağırlık değeri 11,513 gram hesaplanmıştır. Ürünlerin deneysel ve istatiksel ağırlık farkı alınacak olursa 0,027 gram bir fark oluşmaktadır. Yapılan çalışma ile ortalama bir ürün ağırlığı için istatiksel olarak hesaplanan optimum parametrelerin ürünün ağırlığı için ideal bir parametre olduğu tespit edilmiştir. İdeal parametreler ile üretimi gerçekleştirilen ürün Şekil 7 'de gösterilmektedir.



Şekil 7. İdeal parametreler ile üretimi gerçekleştirilen malzemenin fotoğraf görüntüsü

İdeal parametre ile üretilen malzemelerin ağırlık bakımından hafif olduğu bu durumun ise hammadde kullanımının daha az kullanılarak baskı sayısının artacağı, üretim parametrelerinin ideal değerler kullanılarak üretilmesi ile ürünün özelliklerinde (çapak, gözenek, çarpılma vb) hiç bir değişiklik olmaması ve enjeksiyon makinesinin daha düşük basınçlarda çalışarak enerji tüketimini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir.

IV. SONUÇLAR

Yapılan çalışmanın sonucunda;

- Üretimi gerçekleşen ürünlerden en küçük ağırlıkta üretilen ürünün ağırlığı 11,513 gram, en büyük ağırlığın ise 11,642 gram olarak ölçüldüğü,
- Optik görüntüler incelendiğinde en küçük ağırlıkta üretilen üründe çapak oluşumunun görülmediği, en büyük ağırlıkta ise çapaklı olduğu,
- Sinyal gürültü oranlarına göre en ideal ürünün üretilmesi için belirlenen parametreler; enjeksiyon basıncı, ütüleme basıncı, ütüleme hızı ve vida dönme hızı için Seviye 1, enjeksiyon hızı için ise Seviye 2 olarak oluştuğu,
- Anova sonuçlarına göre bir ürünün ideal olarak üretilmesinde en etkili parametre % 32,18 ile enjeksiyon basıncı, en düşük etkili parametrenin ise % 1,31 ile vida dönme hızı olarak belirlendiği,
- Yapılan çalışma ile istatiksel olarak hesaplanan optimum parametrelerin ideal bir parametre olduğu,
- İdeal parametre ile üretilen ürünlerin ağırlık bakımından hafif yüzey kalitesi açısından düzgün olduğu,
- Ürünün üretiminde ideal parametrelerin kullanılması hammadde sarfiyatını azaltarak baskı sayısını artırdığı,
- PE + EVA karışımı ürünün ideal parametreler kullanılarak üretilmesi ile fiziksel özelliklerinde hiç bir değişiklik (çapak, gözenek, çarpılma vb) oluşmadığı,
- İdeal parametre değerlerinin düşük basınç değerlerinde olmasının enjeksiyon makinesinin harcadığı enerjiyi minimuma indirerek enerji tüketimini olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Akyürek, A., Keçe A., Aksoy A. ve Öztürk N. (2009). Termoplastik ürünlerin yeni ürün devreye alma sürecinde bir yapay zeka yaklaşımı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14(1), 67-76.
- [2] Akyüz, Ö. F. (2001). Plastikler ve plastik enjeksiyon teknolojisine giriş. Pagev Yayınları, İstanbul.
- [3] Keçe, A. (2006). *Yapay sinir ağları ile plastik enjeksiyon süreci başlangıç parametrelerinin belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.
- [4] Çelik, H. Y., Özek, C. ve Gürgüze G. (2010). Delphi programlama dili kullanılarak plastik enjeksiyon kalıplarında ürün maliyet hesabı ve yeni bir paket programın geliştirilmesi. *e-Journal of New World Sciences Academy*, 5(3).

- [5] Malloy, A.R., (1994). *Plastic part design for injection molding*, HANSER
- [6] Menges, M. M. (2001). *How to make injection molds*, 3. Edition, HANSER.
- [7] Koyun, Ç. (2005). *Bilgisayar destekli plastik enjeksiyon kalıp tasarımı ve analizi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [8] Karaağaç, İ. ve Özdemir, A. (2005). Plastik enjeksiyon kalıplarında klasik maliyet hesabına algoritmik bir yaklaşım, *G.Ü Fen Bilimleri Dergisi* 18(4), 657-669.
- [9] Çelik, Y. H. ve Özek, C. (2009). Plastik enjeksiyon kalıplarında maliyet hesabı için yeni bir programın geliştirilmesi, *5. Uluslararası İleri Teknoloji Sempozyumu*, 13-15 Mayıs Karabük/Türkiye.
- [10] Özek, C. ve Çelik, Y.H., (2009). Developing a new package program for manufacturing plastic injection moldings and cost calculation, *Journal of applied sciences research*, 5(12): 2375 – 2382.
- [11] Asiltürk, İ. ve Neşeli, S. (2012). Multi response optimisation of CNC turning parameters via Taguchi method-based response surface analysis. *Measurement*, 45, 785-794.
- [12] Nas E. ve Gökçaya, H. (2017). Experimental and statistical study on machinability of the composite materials with metal matrix Al/B4C/Graphite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48, 5059-5067.
- [13] Kıvak, T. (2014). Optimization of surface roughness and flank wear using the Taguchi method in milling of Hadfield steel with PVD and CVD coated inserts. *Measurement*, 50, 19-28.
- [14] Chen, H. Y., Tam, C. S., Chen, L. W. ve Zheng, Y. H. (1996). Application of the Taguchi method in the optimization of laser micro-engraving of photomasks. *International Journal of Materials & Product Technology*, 11, 333-344.
- [15] Ay, M. ve Turhan, A. (2010). Tornalama işleminde kesme parametrelerinin ve iş parçası uzunluğunun yüzey pürüzlülüğüne etkilerinin incelenmesi. *Electronic Journal of Machine Technologies*, 7, 55-67.
- [16] Yang, K. Y., Shie, R. J. ve Huang, H. C. (2006). Optimization of dry machining parameters for high-purity graphite in end-milling process. *Materials and Manufacturing Processes*, 21(8), 832-837.
- [17] Cetin M. H., Ozcelik B., Kuram E. ve Demirbas E. (2011). Evaluation of vegetable based cutting fluids with extreme pressure and cutting parameters in turning of AISI 304L by Taguchi method. *Journal of Cleaner Production*, 19(17), 2049-2056.
- [18] Şen, M., Genç, F., Uzun, C. ve Güven O. (2010). Düşük yoğunluklu polietilen ve etilen vinil asetat kopolimeri kullanılarak ısı ile büzülebilir tüplerin hazırlanması. *3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi ve Sergisi*, Kocaeli.
- [19] Takidis, G., Bikiaris, D. N., Papageorgiou, G. Z., Achilias, D. S. ve Sideridou, I. (2003). Compatibility of low-density polyethylene/poly(ethylene-co-vinyl acetate) binary blends prepared by melt mixing. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 841.
- [20] Moly, K. A., Bhagawan, S. S. ve Thomas, S. (2002). Melt elasticity behaviour and extrudate characteristics of LLDPE/EVA blends: effect of blend ratio, compatibilisation and dynamic cross-linking. *Materials Letters*, 53, 346.
- [21] Chattopadhyay, S., Chaki, T. K. ve Bhowmick, A. K. (2000). Heat shrinkability of electron-beam-modified thermoplastic elastomeric films from blends of ethylene-vinylacetate copolymer and polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*, 59, 501.
- [22] Kara, F. (2018). Optimization of surface roughness in finish milling of AISI P20+S Plastic-Mold Steel. *Materials and technology*, 52(2), 195-200.
- [23] Şirin, E., Şirin, Ş., Turgut Y. ve Korkut, İ. (2015). Optimization of surface roughness using the taguchi method in milling of AISI D2 cold work tool steel. *Duzce University Science and Technology Review*, 3, 132-144.
- [24] Ross J. P., *Taguchi techniques for quality engineering*, McGrawHill International Book Company, Ohio, 1996.

Marmara Üniversitesi Prof. Dr. Orhan Oğuz Kütüphanesi'nde Element Konsantrasyonları

Element Concentrations in Marmara University Dr. Orhan Oğuz Library

Güssün GÜNEŞ¹ , Esin BOZKURT KOPUZ² 

¹ Marmara Üniversitesi, Bilgi ve Belge Yönetimi Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

² Marmara Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

Öz

Solunabilir temiz havanın her geçen gün insan sağlığı açısından önemi artmaktadır. İnsan yaşam süresinin çoğunluğunun ev, okul, iş mekanlarının iç ortamında geçtiği düşünüldüğünde binalardaki yetersiz hava kalitesinin insan sağlığına zararı bugün daha fazla bilinmektedir. Günümüzde özellikle iç hava kalitesi ve binalardaki partiküler madde (PM_{10} , $PM_{2,5}$ ve PM_1) konusunda birçok bilimsel çalışma bulunmasına rağmen, özellikle mekân olarak kütüphane binalarında iç hava kalitesinin element konsantrasyonuna ilişkin bilimsel çalışmalara pek rastlanmamaktadır. İnsan sağlığı açısından zararlı olan bu elementler literatürde metal ve yarı metaller olarak adlandırılmaktadır. Genellikle ağır metaller olarak gruplandırılmaktadır. Ağır metaller insan sağlığı açısından vücutta biriktiğinde toksik etki gösterebilen metal elementlerdir. Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı (IARC), alüminyum (Al), kobalt (Co), bakır (Cu), demir (Fe), nikel (Ni) ve çinko (Zn)'yu kanserojen olmayan elementler olarak, arsenik (As), kadmiyum (Cd), krom (Cr) ve kurşun (Pb)'u hem kanserojen hem de kanserojen olmayan elementler olarak sınıflandırmıştır. Arsenik, kurşun, kadmiyum, nikel, civa, krom gibi ağır metaller kansere neden olabilecek ve insan sağlığına zarar verebilecek yaygın çevre kirleticileridir. Bu çalışmanın amacı Marmara Üniversitesi Prof. Dr. Orhan Oğuz Kütüphanesi'nde iç ortam hava kalitesi incelenerek partikül maddedeki element konsantrasyonları ölçülerek, partiküler maddelerin fiziksel özellikleri ile metal element konsantrasyonları içerikleri analiz edilmiştir. Analizler için havadaki 10 mikrondan küçük çaptaki partiküller 05.01.2014-31.12.2014 tarihleri arasında yirmi dört saatlik PM_{10} ve $PM_{2,5}$ örnekleri olarak toplanmıştır. Çalışmamızda PM_{10} (166 günlük örnek) ve $PM_{2,5}$ (170 günlük örnek) ortam kütle konsantrasyonu, gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçlarının element analiz sonuçları değerlendirildiğinde; ölçüm yapılan kütüphane binasında PM_{10} filtrelerinin metal değerleri sırasıyla Na 0-1710, Mg 0-716, Al 14-1967, K 100-622, Ca 955-3943, V 0-99, Cr 0-1120, Mn 14-100, Fe 304-4644, Co 1-4, Ni 13-490, Cu 13-61, Zn 48-603, As 0,4-121, Se 3-9, Cd 6,7-6,7, Pb 26-1042ng/m³ arasında değiştiği, $PM_{2,5}$ filtrelerinin ise Na 0-1133, Mg 0-720, Al 14-1047, K 0-388, Ca 0-2992, V 0,4-90, Cr 0-1328, Mn 0-121, Fe 0-4340, Co 0,4-3, Ni 0-551, Cu 0-39, Zn 0-1606, As 3,9-104, Se 2-16, Cd 0-392, Pb 0-347ng/m³ arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Uluslararası literatürle ve Dünya Sağlık Örgütü limit değerleriyle kıyaslandığında element konsantrasyonlarının genellikle düşük olduğu gözlemlenmiştir. Trafik kaynaklı (Cr ve Pb), toprak kaynaklı (Al) elementlerin ve Na, Ca, Fe elementleri ise yüksek konsantrasyon olduğu ölçümlenmiştir. Kütüphanenin giriş ana kapısı, iki çalışma salonu ve internet-DVD salonu girişlerinden geçen kişi sayıları arasındaki Pearson korelasyonları değerlendirildiğinde oldukça yüksek çıkmıştır. İnternet-DVD salonuna giren kişi sayısı ile diğer kapı girişlerindeki kişi sayıları arasındaki korelasyon diğerlerine göre daha düşük olmasına rağmen yine de yüksek ilişkilidir. Element konsantrasyonları (PM_{10} , $PM_{2,5}$) ve kütüphaneye giren kişi sayıları arasında zayıf ilişki olduğu 0,3'den küçük Pearson korelasyonu ile belirlenmiştir. Faktör hesabı sonucu topraktan kaynaklanan ve denizden kaynaklanan etki incelenmiştir ve toprak kaynaklı etkinin daha fazla olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Üniversite Kütüphaneleri, İç Hava Kalitesi, Ağır Metaller, Element Konsantrasyonları

Abstract

The importance of respirable clean air in terms of human health is a matter of increasing concern. Most of an individual's life is spent in indoor spaces at home, at school, or at the workplace and it is now recognized more than ever that a substandard quality of air in buildings

has a harmful impact on human health. Today, despite the fact that there are many scientific studies on the subject of indoor air quality and particulate matter (PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1), only a few articles of scientific research can be found on element concentrations in the context of indoor air quality in especially spaces such as library buildings. Elements can be harmful to human beings and to environmental health and these are classified as metals and semimetals, generally grouped together as heavy metals. As far as human health is concerned, heavy metals are metal elements that may cause a toxic effect when accumulated in the body. The International Cancer Research Agency (IARC) classifies aluminum (Al), cobalt (Co), copper (Cu), iron (Fe), nickel (Ni) and zinc (Zn) as noncarcinogenic elements and arsenic (As), cadmium (Cd), chrome (Cr) and lead (Pb) as both carcinogenic and noncarcinogenic elements. Arsenic, lead, cadmium, nickel, mercury, chrome and other similar heavy metals are potentially harmful to human health in that they may cause cancer and are also widespread pollutants of the environment. This study was conducted at Marmara University's Prof. Dr. Orhan Oğuz Library, where the air quality of the indoor environment was analyzed through measurements of element concentrations in particulate matter; the analysis encompassed the physical properties of the particulate matter and the content of the metal element concentrations. Toward this aim, particles of air in the indoor environment of the library building with diameters smaller than 10 microns were collected as 24-hour PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples over the period January 5, 2014 – December 31, 2014. The PM_{10} (166-day sample) and $PM_{2.5}$ (170-day sample) mass concentrations in the environment in our study were determined using a gravimetric method. In the evaluation of the outcome of the element analysis based on the results of the measurements obtained, it was observed that the metallic values of the PM_{10} filters varied as follows: Na 0-1710, Mg 0-716, Al 14-1967, K 100-622, Ca 955-3943, V 0-99, Cr 0-1120, Mn 14-100, Fe 304-4644, Co 1-4, Ni 13-490, Cu 13-61, Zn 48-603, As 0,4-121, Se 3-9, Cd 6,7-6,7, Pb 26-1042ng/m³, and that the $PM_{2.5}$ filters varied as follows: Na 0-1133, Mg 0-720, Al 14-1047, K 0-388, Ca 0-2992, V 0,4-90, Cr 0-1328, Mn 0-121, Fe 0-4340, Co 0,4-3, Ni 0-551, Cu 0-39, Zn 0-1606, As 3,9-104, Se 2-16, Cd 0-392, Pb 0-347ng/m³. When compared to international literature and World Health Organization limit values, element concentrations were generally low. While concentrations of Na, Ca, Mg, Al, K were higher in Guangzhou, Mumbai and Zhenbeitai, they were lower in Quito than values in the Marmara University Library. Furthermore, Ca concentrations in Doha and Ahmeabad and Al concentrations in Ahmeabad, Pune, Tel Shikmona and Erdemli were higher than values in Marmara University Library. The concentrations of As, V, Se, Cd, Cr, Mn, Fe, Pb, Co, Ni in Quito were lower, only Cu concentration was higher than values in the Marmara University Library. While Zn concentrations in Guangzhou, Mumbai and Ahmeabad were higher, they were lower in Zhenbeitai, Pune, Tel Shikmona and Erdemli than values in the library. Fe and Pb concentrations in Mumbai, Zhenbeitai, Ahmeabad, Pune, Tel Shikmona and Erdemli were higher but Fe concentration was lower in Guangzhou than values in the

library. Cu concentrations in Guangzhou, Quito and Pune were higher than in the library, but the concentrations of Cr in Guangzhou, Tel Shikmona and Erdemli were lower. The measurements showed that there were high concentrations of traffic-related (Cr and Pb) and soil-related (Al) elements as well as of the elements Na, Ca and Fe. A high value was found when Pearson's correlation was used to assess the number of people passing through the library's main entrance, its two study room entrances and the Internet-DVD room entrance. Although the correlation between the number of people entering the Internet-DVD room and the number passing through the other entrances was lower than the others, the correlation was still strong. The value of less than 0.3 that was found with Pearson's correlation indicated a weak correlation between element concentrations (PM_{10} , $PM_{2.5}$) and the number of people entering the library. Factor calculations showed that in an examination of soil-related and sea-related impacts, the soil-related impact was stronger.

Keywords: University Libraries, Indoor Air Quality, Heavy Metals, Element Concentrations

1.GİRİŞ

Binalarda kapalı ortamlarda çok sayıda hava kirleticisi bulunmaktadır. Bilimsel çalışmalar göstermektedir ki kapalı hava ortamda bulunan toz dış ortama göre daha tehlikelidir. Çünkü bu tozlar birçok mikroorganizma (virüs, bakteri, mantar gibi) içermekte, enfeksiyonlara veya ölümlere neden olma riski olabilmektedir. Kapalı ortam iç hava kirleticileri arasında havada asılı solunabilen parçacıklar (PM), kükürt dioksit (SO_2), azot dioksit (NO_2), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2), uçucu organik bileşikler (VOC), ozon (O_3), fotokimyasal oksidanlar, sigara dumanı, kurşun (Pb), asbestos (As), radon (Rd) sayılabilir. Bu kirleticiler asbestosis, akciğer kanseri, alerjik reaksiyonlar, göz ve üst solunum yolu hastalıkları, baş ağrısı, bulantı, uyku bozukluğu, bilinç kaybı, kardiyolojik hastalıklar ve yüksek dozlara maruz kaldığında sonucu ölüme kadar giden birçok zararlı etkiler oluşturabilmektedir[1]. İnsan ve çevre sağlığı için zararlı olabilecek metal ve yarı metaller genellikle ağır metaller olarak sınıflandırılmaktadır. Bazı ağır metaller belirli miktarlarda alındığında vücut için yararlı olsalar da, çoğunlukla sağlığı açısından insana gerekli değildirler. Bu metaller fazla miktarda alındıklarında sağlık açısından birçok sistemi etkileyecek olumsuz etkileyebilmektedir. Özellikle çocuklar ağır metaller konusunda yetişkinlere göre daha hassastır [2]. Havada bulunan partiküllerin % 0.01-3'ünü sağlık yönünden çok toksik etkiler gösteren elementler meydana getirmektedir. Havadan solunum yolu ile alınan partiküllere ek olarak, yenilen yiyecekler, içilen su aracılığıyla sindirim

yolunun yanında ve deriye temas ile de metalik partiküller madde vücuda alınabilmekte ve vücutta birikebilmektedir. Atmosfer kirliliğinin bir bölümünü oluşturan metaller; fosil yakıtların yanması, endüstriyel işlemler, metal içerikli ürünlerin insineratörlerde yakılması sonucunda ortama yayılırlar. Arsenik, kurşun, kadmiyum, nikel, civa, krom gibi ağır metaller kansere neden olabilecek ve insan sağlığına zarar verebilecek yaygın çevre kirleticileri arasındadır. [3]

Türkiye'deki kütüphane binalarında ölçümlenmiş element konsantrasyonu ile ilgili deneysel ve bilimsel veri içeren araştırmalara rastlanmamıştır. Genel olarak element konsantrasyonları ile ilgili bilimsel çalışmalar toprak ve toza yönelik olarak incelenmiştir. Bilimsel literatürde özellikle üniversite binalarında iç hava kalitesi ve metal konsantrasyonlarını inceleyen bilimsel çalışmalar[4,5,6,7,8] yoğunlukta iken, genel olarak element konsantrasyonları okul binalarında [9,10,11,12,13,14,15,16,17] bilimsel ağırlıklı olarak incelenmiştir. Ofislerin element konsantrasyonlarını inceleyen bilimsel çalışmalar [18], genel olarak atmosferik çalışmalar [19,20,21,22,23] araştırmacılar tarafından bilimsel olarak incelenmiş ve element konsantrasyonları ölçüm sonuçları değerlendirilmiştir. Özellikle insan sağlığı açısından risk oluşturan ve ağır metal konsantrasyonu ifade eden iç hava kalitesi ile ilgili bilimsel çalışmalar Tan ve Kurt-Karakus[2,21] tarafından incelenmiştir.

Solunum ve cilde toz maruziyetinin tozun içindeki eser elementler ve yarı uçucu bileşiklerden dolayı sağlık üzerinde olumsuz etkileri vardır[24]. Fransa'nın kuzeyindeki kırsal, kentsel ve endüstriyel alanlardaki farklı yerleşim tiplerindeki üç ilkokulda iç ortam havasındaki partiküller, iki hafta boyunca, öğrencilerin varlığında ve yokluğunda hem açık havada hem de kapalı alanda eşzamanlı olarak ölçüldüğünde PM_{10} konsantrasyonları 72,7'den 85,3 $\mu g/m^3$ 'e değişmekte ve genellikle WHO standardını aştığı görülmüştür. PM_{10} konsantrasyonları çocuk faaliyetleri sırasında yükselir ve element konsantrasyonunda bir artışa neden olur, ancak farklı partiküllerin içindeki element dağılımını etkilemez. Toprak elemanları, iç ortamda PM_{10} kütlelerinin önemli bir bölümünü (% 7-10) temsil eder ve tebeşir kullanımı nedeniyle çoğunlukla Ca içeriği (% 4,4-7,2) görülür. İz elementler (As, Cd, Cu, Pb, Sb) kaba olanlara kıyasla ince fraksiyonlarda (% 70-100) daha fazladır. Toprak elementleri (Al, Ca, Ti, Sr) kaba fraksiyonlarda (% 40-% 60) daha yüksek konsantrasyonlardadır [16]. Yin ve diğ.'nin çalışmasında havadaki Na konsantrasyonu 200-3680ng/m³ arasında değişmektedir.

Mg için 520 ng/m³ ve K için 130 ng/m³ ortalama konsantrasyonları diğer elementlere kıyasla düşüktür. Deniz tuzu ve yüksek rüzgar hızından dolayı İrlanda atmosferinde kışın yaza kıyasla daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmektedir. Deniz kenarına kıyasla şehir içinde daha yüksek ölçülen K konsantrasyonunun yanma emisyonlarından etkilendiği düşünülmektedir [25]. Pekey ve diğ.'nin çalışmasında Kocaeli, Türkiye'de $PM_{2,5}$ ve PM_{10} iç ortam hava kirliliğinin taşıt, sigara, yemek pişirme, kirlenmiş toprak ve endüstriyel kaynaklı olduğu bulunmuştur [26]. Keskinoglu ve Keskin'in çalışmasında İstanbul'da 5 ilkokulda iç ortam elemental kompozisyonu incelemesinde Sb, Br, As ve Zn'nin EF değerleriyle yüksek trafik akışının hava kirliliğine antropojenik katkısını belirlemiştir [27]. Wang ve diğ.'nin çalışmasında Guangzhou, Çin'de yaz aylarında dört noktadaki PM_{10} ve $PM_{2,5}$ 'in EF değerleri, antropojenik kaynaklı (Zn, Pb, As, Se, V, Ni, Cu ve Cd) elementlerin Al, Fe, Ca, Ti ile zenginleştiğini göstermiştir. Taşıt egzozu %38,4 ve kömür yakılması %26 ile ana kirlenici kaynakları olarak belirlenmiştir [28]. Raysoni ve diğ. 2017'nin çalışmasında Quito, Ekvator'da üç düşük gelirli bölgede konutlar ve okullarda atmosferdeki partikül maddede 40 element ICP-MS analizi ile ölçüldü. En yoğun element olan Si'yi sırasıyla S, Al ve Ca takip etmiştir ve EF değerleri 10'dan düşüktür. Zn, V ve Ni gibi ağırlıklı olarak antropojenik kaynaklara sahip olan elementler bir bölgede daha yüksekti. Antropojenik kaynaklı Ni, V, Zn, Pb, As, Cr'nin EF değerleri 10'dan fazla bulundu. Ni ve V konsantrasyonlarının petrol yakıtlarının yanmasından kaynaklanmaktayken As ve Pb'nin trafik ve diğer endüstriyel emisyonlardan kaynaklanmaktadır [29]. Mohammed ve diğ. (2017)'nin çalışmasında Galler, İngiltere'de 2010 yılına ait PM_{10} and $PM_{2,5}$ 'teki EF değerleri sıralaması: Zn > Pb > Cu > Cr > Cd > Fe > K > Ca > Na > Ni > Mg > Al'dır. Zn, Pb, Cu, Cr ve Cd'nin yüksek EF değerleri vardır ve bu durum taşıtlardan (fren, yağ, yanma, egzoz emisyonları, lastik) ve topraktan kaynaklanmaktadır [30].

İstatiksel analizler araştırma süresi boyunca elde edilen $PM_{2,5}$ ve PM_{10} değerlerini yorumlayabilmek için kütle konsantrasyonlarının ortalaması, minimum ve maksimum değerleri, standart sapma değeri ve kullanıcı sayısını içeren istatiksel çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca bu partikül maddelerin elemental kompozisyonunu oluşturan elementler arasındaki kıyaslama amacıyla da korelasyon matrisleri oluşturularak çalışma sonuçlarının yorumlanması ve değerlendirilmesine yardımcı olunmuştur.

II.MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Numune Alma ve Ölçüm Yöntemi:

Partiküler maddeler organik ve inorganik maddelerden oluşmakta, kimyasal özelliklerine ve madde boyutlarına göre sağlık açısından risk oluşturabilmektedirler. Kimyasal yapısı itibarıyla PM elemental ve organik karbon bileşiklerini, silikon oksitleri, metalleri, sülfat ve nitrat bileşiklerini içermektedir.[19] Çalışma kapsamında partiküler madde konsantrasyonlarındaki berilyum (Be), sodyum (Na), magnezyum (Mg), alüminyum (Al), potasyum (K), kalsiyum (Ca), vanadyum (V), krom (Cr), mangan (Mn), demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), arsenik (Ar), selenyum (Se) içerikleri belirlenmiştir.

Kütüphanede 5,76m³/gün hava pompasıyla çalışan cihazda (EPAM-5000 Haz-Dust particulate air monitoring equipment) PM₁₀ ve PM_{2,5} toz filtrelerinde günlük olarak iç ortam tozu toplanmıştır. Element konsantrasyonlarının (ppb) ölçümü için filtreler, 3 ml %65 nitrik asit ve 1 ml %30 hidroklorik asit (Merck Suprapure Grade) konulan test tüpünde mikrodalga Mars cihazı içinde 5 dakikada 180°'ye ulaşılması sonrası 25 dakika bu ısıya maruz bırakılmıştır. Tüplerin soğumasının ardından steril şırınga (10 ml) ile filtreden (0.45µm Sartorius PTFE) geçirilerek şişeye (100 ml PTFE) aktarılıp 21 ml de iyonize su eklenmiştir. ICP-MS cihazında kalibrasyon solüsyonu

(Multi-element 2A) ile hazırlanan kalibrasyon eğrisinde Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb elementleri ölçülmüştür.

III.BULGULAR

Tablo 1'deki değerler için Eşitlik 1 kullanılarak element konsantrasyonu ppb'den µg/m³'e çevrilir. Element konsantrasyonu (ppb=µg/L) 10⁹'daki değer olduğundan dolayı solüsyonun miktarındaki (25mL'deki) değer (gram) bulunur. Mikrograma çevirmek için milyona bölünür. Filtreden geçen hava hacmi 5,76m³/gün 'deki mikrogram değeri m³'teki mikrograma çevrilir (Eşitlik 1).

V, Pb, Cr elementleri trafik kaynaklı iken Si, Ti, Al elementleri toprak kaynaklı elementlerdir [38]. Trafik kaynaklı Cr ve Pb ile toprak kaynaklı Al konsantrasyonu ile ayrıca Na, Ca ve Fe konsantrasyonları diğer elementlere kıyasla daha yüksek çıkmıştır (Tablo 1).

Quito, Ekvator'da 3 bölgede konut ve okul içinde 2010 yılının her ayı için havadaki element konsantrasyonları ölçülmüştür [29]. Wang ve diğ.'nin çalışmasında Guangzhou, Çin'de BY (Baiyun), LW (Liwang), HZ (Haizhu), TH (Tianhe) bölgelerinde PM₁₀ ve PM_{2,5} 2 Ağustos 2004 ve 10 Eylül 2004 tarihleri arasında günlük olarak ölçülmüştür [28]. Venkataraman ve diğ.'nin çalışmasında Mumbai, Hindistan'da 1999 yılının ocak ve mart arasında havadaki element

Tablo 1. Element konsantrasyonlarının ortalama ve aralıkları

Element	Ortalama Konsantrasyon (µg/m ³)	Konsantrasyon Aralığı (µg/m ³)	Element	Ortalama Konsantrasyon (µg/m ³)	Konsantrasyon Aralığı (µg/m ³)
Be(PM _{2,5})	0	0	Fe(PM _{2,5})	0,31	0-4,34
Be(PM ₁₀)	0	0	Fe(PM ₁₀)	0,58	0,3-4,64
Na(PM _{2,5})	0,18	0-1,13	Co(PM _{2,5})	0,00046137	0,00039-0,0030
Na(PM ₁₀)	0,19	0-1,71	Co(PM ₁₀)	0,00091	0,00087-0,00434
Mg(PM _{2,5})	0,048	0-0,72	Ni(PM _{2,5})	0,02958389	0-0,55
Mg(PM ₁₀)	0,05	0-0,72	Ni(PM ₁₀)	0,04	0,013-0,49
Al(PM _{2,5})	0,12	0,014-1,047	Cu(PM _{2,5})	0,00120186	0-0,039
Al(PM ₁₀)	0,13	0,01-1,97	Cu(PM ₁₀)	0,01408	0,013-0,06
K(PM _{2,5})	0,03	0-0,388	Zn(PM _{2,5})	0,05792871	0-1,606
K(PM ₁₀)	0,13	0,1-0,62	Zn(PM ₁₀)	0,10	0,05-0,60
Ca(PM _{2,5})	0,29	0-2,99	As(PM _{2,5})	0,04612649	0,0039-0,104
Ca(PM ₁₀)	1,25	0,95-3,94	As(PM ₁₀)	0,05	0-0,12
V(PM _{2,5})	0,027	0,00043-0,0898	Se(PM _{2,5})	0,0018	0,0015-0,016
V(PM ₁₀)	0,03	0-0,1	Se(PM ₁₀)	0,00348	0,00325-0,01
Cr(PM _{2,5})	0,125	0-1,328	Cd(PM _{2,5})	0,0037	0-0,39
Cr(PM ₁₀)	0,11	0-1,12	Cd(PM ₁₀)	0,0067	0,0067
Mn(PM _{2,5})	0,00607	0-0,12	Pb(PM _{2,5})	0,0101	0-0,35
Mn(PM ₁₀)	0,018	0,01-0,1	Pb(PM ₁₀)	0,04	0,03-1,04

$$X_{\mu\text{g}/\text{m}^3} = (X_{\text{ppb}} * 25 * 1000000 * 1000) / (1000000000 * 24 * 60 * 4) \text{ (Eşitlik 1)}$$

konsantrasyonu ölçülmüştür [31]. Arimoto ve diğ.'nin çalışmasında Zhenbeitai, (Çin)'de 2001 yılında 25 Mart ve 1 Mayıs arasında havadaki element konsantrasyonu ölçülmüştür [32]. Guangzhou, Mumbai ve Zhenbeitai'deki Na konsantrasyonu M.Ü. Kütüphanesi'ndekinden yüksekken Quito'daki daha düşüktür (Tablo 2 ve Tablo 3).

Saraga ve diğ.'nin çalışmasında Doha, Katar'da 22/04/2015 ve 21/06/2015 tarihleri arasında $PM_{2,5}$ ve PM_{10} iç ortamda ölçülmüştür [33]. Rastogi ve Sarin'in çalışmasında Ahmedabad, Hindistan'da 2002 yılı boyunca havadaki element konsantrasyonları ölçülmüştür [34]. Doha ve Quito'daki Mg konsantrasyonu M.Ü. Kütüphanesi'ndekinden düşüktür fakat Guangzhou, Ahmedabad, Mumbai ve Zhenbeitai'deki yüksektir.

Momin ve diğ.'nin çalışmasında Pune, Hindistan'da 1998 yılında mart ve nisan aylarında havadaki element konsantrasyonu ölçülmüştür [35]. Koçak ve diğ.'nin çalışmasında Erdemli, Türkiye'de ve Tel Shikmona, İsrail'de 1999 ve 2001 yılları arasında 621 filtre toplanarak havadaki element konsantrasyonu ölçülmüştür [36]. Quito'daki bazı konut ve okullarda Al konsantrasyonları M.Ü. Kütüphanesi'ndekinden düşükken Guangzhou, Ahmedabad, Mumbai, Pune, Zhenbeitai, Tel Shikmona ve Erdemli'deki Al konsantrasyonları M.Ü. Kütüphanesi'ndekinden yüksektir.

Quito'daki birkaç okulun K ve Ca konsantrasyonları M.Ü. Kütüphanesi'ndekinden düşükken Doha, Guangzhou,

Mumbai ve Zhenbeitai'deki yüksektir. Ayrıca Ahmedabad'daki Ca konsantrasyonu da M.Ü. Kütüphanesi'ndekinden yüksektir.

M.Ü. Kütüphanesi'ndeki V, Se ve Cd konsantrasyonu Quito'dakinden daha yüksekken Guangzhou'dakinden daha düşüktür.

M.Ü. Kütüphanesi'ndeki Cr konsantrasyonu Quito, Guangzhou, Tel Shikmona ve Erdemli'dekinden yüksektir.

Avrupada kentsel ve kırsal alanlarda, yıllık mangan ortalamaları 0,01-0,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aralığındadır; dökümhaneler yakınında 0,3-0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e çıkabilir ve ferro-siliko-mangan endüstrileri yakınındaki yerlerde 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten fazladır ve bazen 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü aşmaktadır [37]. M.Ü. Kütüphanesi'ndeki Mn konsantrasyonu Dünya Sağlık Örgütü (WHO) limit değerinden, Guangzhou, Ahmedabad, Mumbai, Pune, Zhenbeitai, Tel Shikmona ve Erdemli'dekinden düşüktür, Quito'dakinden yüksektir.

Avrupada havadaki ortalama Pb seviyeleri, şehir dışı yerlerde 0.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün altındayken kentlerde en fazla 0.15 ve 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasındadır [37]. M.Ü. Kütüphanesi'ndeki Fe ve Pb konsantrasyonu Quito'dakinden yüksektir fakat Ahmedabad, Mumbai, Pune, Zhenbeitai, Tel Shikmona ve Erdemli'dekinden düşüktür. Ek olarak M.Ü. Kütüphanesi'ndeki Fe konsantrasyonu Guangzhou'dekinden yüksektir.

Tablo 2. Uluslararası literatürdeki element konsantrasyonları

Element	Doha, Katar [33]		Ahmedabad, Hindistan [34]	Mumbai, Hindistan [31]		Pune, Hindistan [35]	Zhenbeitai, Çin [32]	Tel Shikmona, İsrail [36]	Erdemli, Türkiye [36]
	$PM_{2,5}$	PM_{10}		P1	P2				
Na				2,00	2,20		0,94		
Mg	0,03	0,04	2,00	1,40	2,20		1,50		
Al			7,70	3,33	1,89	2,81	4,30	2,32	1,10
K	0,07	0,13		13,2	8,90		1,50		
Ca	0,92	1,47	7,80	3,20	6,20		5,20		
V									
Cr								0,004	0,01
Mn			0,10	0,04	0,15	0,05	0,06	0,03	0,01
Fe			4,50	1,92	2,32	3,34	2,50	1,35	0,73
Co									
Ni						0,00			
Cu						0,23		0,01	0,01
Zn			0,14	0,77	0,35	0,05	0,05	0,03	0,02
As									
Se									
Cd								0,00	0,00
Pb			0,12		0,35	0,05	0,02	0,03	0,04

Tablo 3. Uluslararası literatürdeki ve limit element konsantrasyonları

E l e - ment	Limit [37]	Quito, Ekvator [29] Konut			Okul			Guangzhou, Çin [28] PM _{2,5}				PM ₁₀			
		Z1	Z2	Z3	Z1	Z2	Z3	BY	LW	TH	HZ	BY	LW	TH	HZ
Na		0,08	0,06	0,07	0,05	0,05	0,06	0,97	0,82	1,20	0,70	2,83	2,97	4,01	2,37
Mg		0,05	0,02	0,03	0,04	0,01	0,02	0,18	0,23	0,31	0,40	0,62	0,74	1,05	1,14
Al		0,25	0,10	0,19	0,19	0,07	0,10	0,94	1,52	1,71	1,61	4,29	5,00	8,06	6,67
K		0,24	0,34	0,25	0,08	0,15	0,09	1,11	1,91	2,71	1,51	1,39	2,35	3,38	2,11
Ca		0,45	0,26	0,32	0,41	0,16	0,16	1,16	1,23	1,44	1,61	3,51	3,64	4,29	4,68
V		0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,02	0,06	0,07	0,08	0,10	0,07	0,08	0,09	0,11
Cr		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	0,07	0,06	0,05	0,06	0,08	0,07
Mn	0,15	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,03	0,08	0,09	0,12	0,10	0,22
Fe		0,22	0,09	0,13	0,12	0,07	0,10	0,03	0,04	0,04	0,07	0,08	0,10	0,13	0,18
Co		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000								
Ni		0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
Cu		0,007	0,005	0,004	0,002	0,003	0,003	0,05	0,11	0,08	0,06	0,06	0,13	0,10	0,08
Zn		0,03	0,05	0,06	0,01	0,03	0,08	0,70	0,68	0,86	1,42	0,91	0,80	0,90	1,69
As		0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,04	0,08	0,05	0,06	0,05	0,09	0,05	0,07
Se		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03
Cd	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
Pb	0,50	0,004	0,003	0,003	0,002	0,003	0,004	0,26	0,37	0,30	0,40	0,32	0,43	0,34	0,47

M.Ü. Kütüphanesi'ndeki Pb konsantrasyonu WHO limit değerinin altındadır.

M.Ü. Kütüphanesi'ndeki Co ve Ni konsantrasyonu Quito'dakinden yüksektir. M.Ü. Kütüphanesi'ndeki Ni konsantrasyonu Guangzhou'dakine benzerdir.

M.Ü. Kütüphanesi'ndeki Cu konsantrasyonu Quito, Guangzhou ve Pune'dakinden düşüktür.

M.Ü. Kütüphanesi'ndeki Zn konsantrasyonu Quito'daki bazı ölçüm yerlerinden, Pune, Zhenbeitai, Tel Shikmona ve Erdemli'dekinden yüksekken Guangzhou, Ahmedabad ve Mumbai'dakinden düşüktür.

Avrupada havadaki arsenik konsantrasyonları kırsal alanlarda 1 ng/m³ ve 10 ng/m³ arasındayken kirlenmemiş kentsel alanlarda 30 ng/m³ civarındadır, arsenik açısından zengin kömür yakan santrallerin yakınında ise 1 µg/m³'ü geçebilmektedir [37]. M.Ü. Kütüphanesi'ndeki As konsantrasyonu Quito'dakinden yüksekken Guangzhou'daki bazı ölçüm yerlerinden düşüktür.

$$EF_{Al} = (X/Al)_{Hava} / (X/Al)_{Taylor} \text{ (Eşitlik 2)}$$

$$EF_{Na} = (X/Na)_{Hava} / (X/Na)_{Taylor} \text{ (Eşitlik 3)}$$

Faktör hesabı ile toprak ve deniz etkisi Eşitlik 2 ve 3 kullanılarak incelendi. Taylor'un toprak analizi sonuçları EF değerleri için kullanıldı [39]. Taylor'a göre topraktaki Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb element konsantrasyonları sırasıyla 2,8, 23600, 23300, 82300, 20900, 41500, 135, 100, 950, 56300, 25, 75,

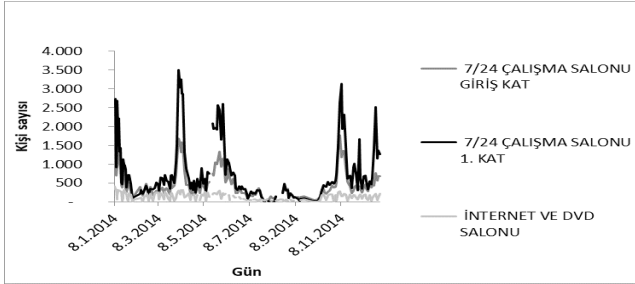
55, 70, 1,8, 0,05, 0,2, 12,5 ppm'dir. Eşitlik 2'de X_{Hava} ölçülen günlük element konsantrasyonu (ppb), Al_{Hava} ölçülen günlük maksimum alüminyum konsantrasyonu (ppb), X_{Taylor} Taylor'un ölçtüğü element konsantrasyonu, Al_{Taylor} değeri 82300 alınarak Tablo 4'deki toprak kaynaklı EF değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik 3'de Na_{Hava} ölçülen günlük maksimum alüminyum konsantrasyonu (ppb), Na_{Taylor} değeri 23600 alınarak Tablo 5'deki deniz kaynaklı EF değerleri hesaplanmıştır. EF değerleriyle tozların kaynağının toprak ya da deniz olması araştırılmıştır (Tablo 4 ve Tablo 5). Deniz kaynaklı EF değerleri 3'ten düşük bulunmuştur. Bu yüzden toprak kaynaklı etki daha fazla olduğu görülmüştür.

Tablo 4. Toprak kaynaklı EF değerleri (PM_{2,5} ve PM₁₀)

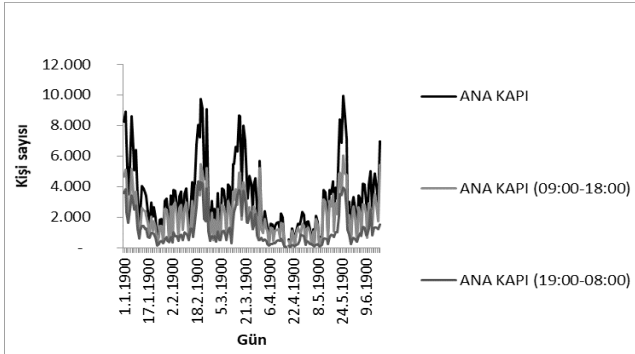
EF _{Al}	Ortalama EF	EF _{Al}	Ortalama EF
Na(PM _{2,5})	5,64	Co(PM _{2,5})	13,459
Na(PM ₁₀)	5,9	Co(PM ₁₀)	26,4
Mg(PM _{2,5})	1,49	Cu(PM _{2,5})	15,9
Mg(PM ₁₀)	1,6	Cu(PM ₁₀)	186,7
K(PM _{2,5})	1,16	Zn(PM _{2,5})	603,538
K(PM ₁₀)	4,7	Zn(PM ₁₀)	1021,2
Ca(PM _{2,5})	5,14	Se(PM _{2,5})	25802,8
Ca(PM ₁₀)	22,1	Se(PM ₁₀)	50725,6
Mn(PM _{2,5})	4,667	Cd(PM _{2,5})	13662,3
Mn(PM ₁₀)	13,6	Cd(PM ₁₀)	24452,6
Fe(PM _{2,5})	3,95	Pb(PM _{2,5})	588,43
Fe(PM ₁₀)	7,5	Pb(PM ₁₀)	2362,5

Tablo 5. Deniz kaynaklı EF değerleri ($PM_{2,5}$ ve PM_{10})

EF _{Na}	Ortalama EF
Mg($PM_{2,5}$)	1,49
Mg(PM_{10})	0,3
K($PM_{2,5}$)	1,16
K(PM_{10})	1,0

**Şekil 1.** Kütüphanenin 7/24 çalışma salonu giriş kat ve 1.kat ile internet-DVD salonuna giren kişi sayıları

Kütüphanenin 7/24 çalışma salonu giriş kat ve 1.kat ile internet-DVD salonuna giren kişi sayıları kıyaslandığında en az kullanılan internet-DVD salonu olduğu görülmektedir (Şekil.1).

**Şekil 2.** Kütüphanenin ana kapısından geçen günlük, gündüz ve gece kişi sayıları

Kütüphane ana kapısından geçen kişi sayısı ile gündüz ve gece geçen kişi sayılarının artış ve azalışları senkronizedir (Şekil 2).

Hem PM_{10} hem de $PM_{2,5}$ filtrelerinde toplanan tozlardaki element konsantrasyonlarının kütüphaneye giren kişi sayıları ile Pearson korelasyonu 0,3'den küçük bulunmuştur. Bundan dolayı kütüphaneye giren kişi sayısı ile element konsantrasyonunun zayıf ilişkisi olduğu görülmüştür (Tablo 6 ve Tablo 7).

Tablo 6. $PM_{2,5}$ element konsantrasyonları ile salonlara giren kişi sayıları arasındaki korelasyonlar

$PM_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ile korelasyon değerleri	ANA KAPI	ANA KAPI (09.00-18.00)	ANA KAPI (19.00-08.00)	7/24 ÇALIŞMA SALONU GİRİŞ KAT	7/24 ÇALIŞMA SALONU 1. KAT	İNTERNET VE DVD SALONU
Be	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Na	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1
Mg	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Al	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
K	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Ca	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
V	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Cr	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
Mn	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	0,1
Fe	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	0,1
Co	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	0,1
Ni	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	0,1
Cu	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	0,2
Zn	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	-0,1
As	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Se	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Cd	0,0	-0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
Pb	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2

Tablo 7. PM_{10} element konsantrasyonları ile salonlara giren kişi sayıları arasındaki korelasyonlar

PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ile korelasyon değerleri	ANA KAPI	ANA KAPI (09.00-18.00)	ANA KAPI (19.00-08.00)	7/24 ÇALIŞMA SALONU GİRİŞ KAT	7/24 ÇALIŞMA SALONU 1. KAT	İNTERNET VE DVD SALONU
Be	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Na	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Mg	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Al	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
K	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Ca	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
V	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
Cr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Mn	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
Fe	0,0	0,1	-0,1	0,0	-0,1	0,1
Co	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cu	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zn	-0,1	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1
As	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1
Se	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cd	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pb	-0,1	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1

Tablo 8. Salonlara giren kişi sayıları arasındaki korelasyonlar

Korelasyon değeri	ANA KAPI	ANA KAPI (09.00- 18.00)	ANA KAPI (19.00- 08.00)	7/24 ÇALIŞMA SALONU GİRİŞ KAT	7/24 ÇALIŞMA SALONU 1. KAT	İNTERNET VE DVD SALONU
ANA KAPI	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8
ANA KAPI (09.00-18.00)	1,0	1,0	0,0	0,8	0,8	0,8
ANA KAPI (19.00-08.00)	0,9	0,8	1,0	0,9	0,9	0,6
7/24 ÇALIŞMA SALONU GİRİŞ KAT	0,9	0,8	0,9	1,0	0,9	0,6
7/24 ÇALIŞMA SALONU 1. KAT	0,9	0,8	0,9	0,9	1,0	0,6
İNTERNET VE DVD SALONU	0,8	0,8	0,6	0,6	0,6	1,0

Kütüphanenin ana kapısı, 7/24 çalışma salonu giriş ve 1.katı ile internet-DVD salonu kullanıcı sayılarının birbiriyle bağlantılı olduğu Pearson korelasyonları ile görülmektedir. İnternet-DVD salonu kullanıcıları ile diğer kapı girişlerindeki kişi sayıları arasındaki korelasyon değerlerine göre daha düşüktür fakat yine de oldukça yüksek ilişkilidir. Salonlara giren kişi sayıları arasındaki korelasyon değerleri ve rilerin tutarlı olduğunu göstermektedir (Tablo 8).

IV.SONUÇ

Üniversite kütüphanelerin iç ortam hava koşullarının ölçümlere dayalı olarak tanımlanması kütüphanelerin kullanıcının ve bina içinde çalışan personelin sağlık şikâyetlerinin ve risk faktörlerinin belirlenmesi açısından önem kazanmaktadır. Bu çalışmada 7/24 hizmet veren bir kütüphane binasında PM_{10} ve $PM_{2,5}$ kütle konsantrasyonları araştırılarak, partikül maddedeki element konsantrasyonları ölçümlenmiştir. Faktör hesabı sonucu topraktan ve denizden kaynaklanan etki incelenmiştir. PM_{10} kütle konsantrasyonları, 2.08 ila $100\mu g / m^3$ arasında değiştiği görülmüştür. $PM_{2,5}$ ve PM_{10} konsantrasyonları yaz mevsiminde düşük olduğu için önemli mevsimsel değişim göstermemiştir. PM konsantrasyonlarının ve kullanıcı sayısının karşılaştırması, sınavlar dönemi süresince bir artış olduğunu göstermiştir. Kütüphane binasında yeterli havalandırma sistemlerinin bulunmaması nedeniyle iç hava ortamındaki toz partikülleri kullanıcı ve çalışan sağlığı açısından önemli bir risk oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu bağlamda bu çalışmanın sonuçlarının kütüphane binalarında çalışan bilgi ve belge yöneticilerine, kütüphanecilere önemli bir veri teşkil edebileceği düşünülerek bilimsel anlamda sonuçlar ortaya konmuştur. Kütüphane binalarında oluşan toz örneklerinin ölçümleri yapılarak, çalışan ve kullanıcı sağlığı açısından olası risk faktörleri belirlenerek maruziyet süresini ve olumsuz etkisini azaltacak koruyucu

önlemler alınmalıdır. Trafik kaynaklı (Cr ve Pb), toprak kaynaklı (Al) elementlerin ve Na, Ca, Fe elementlerinin konsantrasyonları yüksek bulunmuştur. Faktör hesabı sonucu topraktan kaynaklanan ve denizden kaynaklanan etki incelenmiştir. Toprak kaynaklı etki daha yüksek olduğu görülmüştür.

Kütüphane ana kapısı, 7/24 çalışma salonu giriş ve 1.katı ile internet-DVD salonu kullanıcı sayılarının Pearson korelasyonları oldukça yüksektir. İnternet-DVD salonu kullanıcılarının diğer kapı girişleriyle ilişkisi daha düşüktür fakat yine de yüksek ilişkilidir. Filtrelerdeki (PM_{10} , $PM_{2,5}$) element konsantrasyonlarının kütüphaneye giren kişi sayısından etkilenmediği Pearson korelasyonu sabitinin 0,3'den küçük olması ile belirlenmiştir. Element oranları çevreden farklı partiküler metal kaynakları teyit ediyor. Kentsel alandan trafik ve deniz aerosolleri kaynak olarak gözlenmiştir. Uluslararası limit değerleriyle ve literatürle karşılaştırıldığında kütüphanedeki element konsantrasyonlarının genellikle düşük olduğu gözlenmiştir.

Bunların yanında kütüphanede havalandırma, sıcaklık ve nemde kirleticileri etkileyen faktörlerdir ve sonraki çalışmalarda kütüphanede hava kalitesi parametreleri olarak incelenmesi tavsiye edilir. Uygun havalandırma koşullarının oluşturulması ile özellikle giriş ve bodrum katlarda yürüme ve koşma etkisiyle yerden havaya karışan kirliliğin azalacağı öngörülmektedir. Dolayısıyla kütüphaneyi kullanan bireylerin sağlığı açısından önemli faydalar getireceği düşünülmektedir.

V.TEŞEKKÜR

Bu çalışma FEN-B-120613-0272 numaralı proje ile Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Bu değerli katkıları için Marmara Üniversitesi'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Yurtseven, E. (2008). İki farklı bölgedeki ilköğretim okullarında iç ortam havasının insan sağlığına etkileri yönünden incelenmesi. *Doktora Tezi, İÜ Sağlık Bilimleri Enstitüsü.*
- [2] Tan, S. Y., Praveena, S. M., Abidin, E. Z., & Cheema, M. S. (2016). A review of heavy metals in indoor dust and its human health-risk implications. *Reviews on Environmental Health, 31(4)*, 447-456.
- [3] Meslek hastalıklarının sınıflandırılması, [http://isgtecrubeleri.com/is-guvenligi-saglik-konulari/meslek-hastaliklarinin-siniflandirilmesi/](http://isgtecrubeleri.com/is-guvenligi-saglik-konulari/meslek-hastaliklarinin-siniflandirilmesi/sayfasindan) sayfasından 01.03.2018 tarihinde erişildi.
- [4] Ali, M. Y., Hanafiah, M. M., Khan, M. F., & Latif, M. T. (2017). Quantitative source apportionment and human toxicity of indoor trace metals at university buildings. *Building and Environment, 121*, 238-246.
- [5] Huang, H. L., Chuang, P. C., Wang, H. C., Huang, Y. T., & Wu, S. H. (2005). Particulate matter in a new university library. In *Proceedings of the 10th international conference on indoor air quality and climate—indoor air'05* (pp. 1606-1610).
- [6] Smolík, J., Mašková, L., Ziková, N., Ondráčková, L., & Ondráček, J. (2013). Deposition of suspended fine particulate matter in a library. *Heritage Science, 1(1)*, 7.
- [7] Sulaiman, F. R., Bakri, N. I. F., Nazmi, N., & Latif, M. T. (2017). Assessment of heavy metals in indoor dust of a university in a tropical environment. *Environmental Forensics, 18(1)*, 74-82.
- [8] Zhong, J. N. M., Latif, M. T., Mohamad, N., Wahid, N. B. A., Dominick, D., & Juahir, H. (2014). Source apportionment of particulate matter (PM₁₀) and indoor dust in a university building. *Environmental Forensics, 15(1)*, 8-16.
- [9] Avigo, D., Godoi, A. F., Janissek, P. R., Makarovska, Y., Krata, A., Potgieter-Vermaak, S., Alföldy, B., Van Grieken, R., & Godoi, R. H. (2008). Particulate matter analysis at elementary schools in Curitiba, Brazil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry, 391(4)*, 1459-1468.
- [10] Darus, F. M., Nasir, R. A., Sumari, S. M., Ismail, Z. S., & Omar, N. A. (2012). Heavy metals composition of indoor dust in nursery schools building. *Procedia-Social and Behavioral Sciences, 38*, 169-175.
- [11] Latif, M. T., Yong, S. M., Saad, A., Mohamad, N., Baharudin, N. H., Mokhtar, M. B., & Tahir, N. M. (2014). Composition of heavy metals in indoor dust and their possible exposure: a case study of preschool children in Malaysia. *Air Quality, Atmosphere & Health, 7(2)*, 181-193.
- [12] Meza-Figueroa, D., De la O-Villanueva, M., & De la Parra, M. L. (2007). Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, México. *Atmospheric Environment, 41(2)*, 276-288.
- [13] Na, K., Sawant, A. A., & Cocker III, D. R. (2004). Trace elements in fine particulate matter within a community in western Riverside County, CA: focus on residential sites and a local high school. *Atmospheric Environment, 38(18)*, 2867-2877.
- [14] Olujimi, O., Steiner, O., & Goessler, W. (2015). Pollution indexing and health risk assessments of trace elements in indoor dusts from classrooms, living rooms and offices in Ogun State, Nigeria. *Journal of African Earth Sciences, 101*, 396-404.
- [15] Praveena, S. M., Abdul Mutalib, N. S., & Aris, A. Z. (2015). Determination of heavy metals in indoor dust from primary school (Sri Serdang, Malaysia): estimation of the health risks. *Environmental Forensics, 16(3)*, 257-263.
- [16] Tran, D. T., Alleman, L. Y., Coddeville, P., & Gallo, J. C. (2012). Elemental characterization and source identification of size resolved atmospheric particles in French classrooms. *Atmospheric Environment, 54*, 250-259.
- [17] Yap, C. K., Krishnan, T., & Chew, W. (2011). Heavy metal concentrations in ceiling fan dusts sampled at schools around Serdang Area, Selangor. *Sains Malaysiana, 40(6)*, 569-575.
- [18] Othman, M., Latif, M. T., & Mohamed, A. F. (2018). Health impact assessment from building life cycles and trace metals in coarse particulate matter in urban office environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety, 148*, 293-302.
- [19] Karaca, F. (2008). Büyükçekmece Havza Atmosferindeki PM_{2,5} ve PM₁₀ Partikül Gruplarındaki Metallerin İstatistik Dağılım Özelliklerinin İncelenmesi. *Ekoloji Dergisi, 17(68)*.
- [20] Götschi, T., Hazenkamp-von Arx, M. E., Heinrich, J., Bono, R., Burney, P., Forsberg, B., Jarvis, D., Maldonado, J., Norback, D., Stern, W. B., Sunyer, J., Toren, K., Verlato, G., Villani, S., & Künzli, N. (2005). Elemental composition and reflectance of ambient fine particles at 21 European locations. *Atmospheric Environment, 39(32)*, 5947-5958.
- [21] Kurt-Karakus, P. B. (2012). Determination of heavy metals in indoor dust from Istanbul, Turkey: estimation of the health risk. *Environment International, 50*, 47-55.
- [22] Lui, K. H., Chan, C. S., Tian, L., Ning, B. F., Zhou, Y., Song, X., Li, J., Cao, J. J., Lee, S. C. & Ho, K. F. (2017). Elements in Fine Particulate Matter (PM_{2,5}) from Indoor Air During Household Stoves Coal Combustion at Xuanwei, China. *Aerosol Science and Engineering, 1(1)*, 41-50. <https://doi.org/10.1007/s41810-017-0004-2>
- [23] Şahin Alver, Ü. (2010). İstanbul atmosferindeki partiküler maddenin boyut dağılımı ve metal içeriğinin belirlenmesi. TÜBİTAK ÇAYDAG 107Y161, 1-165.
- [24] Butte, W., & Heinzow, B. (2002). Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 175*, 1-46.
- [25] Yin, J., Allen, A. G., Harrison, R. M., Jennings, S. G., Wright, E., Fitzpatrick, M., Healy, T., Barry, E., Ceburnis, D., & McCusker, D. (2005). Major component composition of urban PM₁₀ and PM_{2,5} in Ireland. *Atmospheric Research, 78(3-4)*, 149-165.
- [26] Pekey, B., Bozkurt, Z. B., Pekey, H., Doğan, G., Zararsız, A., Efe, N., & Tuncel, G. (2010). Indoor/outdoor concentrations

- and elemental composition of $PM_{10}/PM_{2.5}$ in urban/industrial areas of Kocaeli City, Turkey. *Indoor Air*, 20(2), 112-125.
- [27] Ekmekcioglu, D., & Keskin, S. S. (2007). Characterization of indoor air particulate matter in selected elementary schools in Istanbul, Turkey. *Indoor and Built Environment*, 16(2), 169-176.
- [28] Wang, X., Bi, X., Sheng, G., & Fu, J. (2006). Chemical composition and sources of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols in Guangzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 119(1-3), 425-439.
- [29] Raysoni, A. U., Armijos, R. X., Weigel, M. M., Echanique, P., Racines, M., Pingitore, N. E., & Li, W. W. (2017). Evaluation of sources and patterns of elemental composition of $PM_{2.5}$ at three low-income neighborhood schools and residences in Quito, Ecuador. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(7), 674.
- [30] Mohammed, G., Karani, G., & Mitchell, D. (2017). Trace Elemental Composition in PM_{10} and $PM_{2.5}$ Collected in Cardiff, Wales. *Energy Procedia*, 111, 540-547.
- [31] Venkataraman, C., Reddy, C. K., Josson, S., & Reddy, M. S. (2002). Aerosol size and chemical characteristics at Mumbai, India, during the INDOEX-IFP (1999). *Atmospheric Environment*, 36(12), 1979-1991.
- [32] Arimoto, R., Zhang, X. Y., Huebert, B. J., Kang, C. H., Savoie, D. L., Prospero, J. M., Sage, S. K., Schloesslin, C. A., Khaing, H. M. & Oh, S. N. (2004). Chemical composition of atmospheric aerosols from Zhenbeitai, China, and Gosan, South Korea, during ACE-Asia. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D19).
- [33] Saraga, D., Maggos, T., Sadoun, E., Fthenou, E., Hassan, H., Tsiouri, V., Karavoltos, S., Sakellari, A., Vasilakos, C., & Kakosimos, K. (2017). Chemical characterization of indoor and outdoor particulate matter ($PM_{2.5}$, PM_{10}) in Doha, Qatar. *Aerosol Air Qual. Res.*, 17, 1156-1168.
- [34] Rastogi, N., & Sarin, M. M. (2009). Quantitative chemical composition and characteristics of aerosols over western India: One-year record of temporal variability. *Atmospheric Environment*, 43(22-23), 3481-3488.
- [35] Momin, G. A., Rao, P. S. P., Safai, P. D., Ali, K., Naik, M. S., & Pillai, A. G. (1999). Atmospheric aerosol characteristic studies at Pune and Thiruvananthapuram during INDOEX programme-1998. *Current Science*, 985-989.
- [36] Koçak, M., Nimmo, M., Kubilay, N., & Herut, B. (2004). Spatio-temporal aerosol trace metal concentrations and sources in the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 38(14), 2133-2144.
- [37] World Health Organization. (2000). Air quality guidelines for Europe. ISSN 0378-2255.
- [38] Kılıç, S. (2010). Determination of indoor air particulate matter mass and elemental concentrations in a selected hospital. Yüksek Lisans Tezi. *Marmara Üniversitesi*.
- [39] Taylor, S. R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et cosmochimica acta*, 28(8), 1273-1285.

Phononic Stability Analysis of Two-Dimensional Carbon Nitride Monolayers

İki-Boyutlu Tek-tabaka Karbon Nitrürlerin Fononik Kararlılık Analizi

Sevil SARIKURT ¹ , Fatih ERSAN ² 

¹*Dokuz Eylul University, Department of Physics, Faculty of Science, 35390, Izmir, TURKEY*
²*Adnan Menderes University, Department of Physics, 09010, Aydın, TURKEY*

Abstract

In this study we examined the dynamical stability and electronic properties of carbon nitrides monolayers as C_6N_6 and C_6N_8 . We found that buckled form of C_6N_8 monolayer is dynamically stable instead of planar C_6N_8 , which has been studied many times in literature. While planar C_6N_8 has negative optical phonon modes, properly created buckling in the structure can make these imaginaries disappear and make the system dynamically stable. In the literature, the planar form of C_6N_6 monolayer is predicted to be stable. In this work, we find out that buckling in the C_6N_6 destabilizes the out-of-plane transverse acoustic mode (ZA) and the soft mode of the optical branch. Both buckled C_6N_8 and planar C_6N_6 have direct band gap of 1.82 eV and 1.58 eV, respectively, which fall in the visible region. Our outcomes may be useful in fabricating optical devices that operate in the visible range of the spectrum.

Keywords: Carbon nitrides, monolayer, 2D materials, density functional theory, phonon.

Öz

Bu çalışmada, tek tabakalı C_6N_6 ve C_6N_8 karbon nitrürlerin dinamik kararlılıklarını ve elektronik özelliklerini inceledik. Literatürde bir çok kez çalışılmış olan düzlemsel C_6N_8 yerine, bükülmüş tek-tabakalı C_6N_8 'in dinamik olarak kararlı olduğunu bulduk. Düzlemsel C_6N_8 , negatif optik fonon modlarına sahipken, yapıda uygun bir şekilde oluşturulan bükülme bu imajinerliklerin ortadan kalkmasını ve sistemin dinamik olarak kararlı olmasını sağlamaktadır. Literatürde, tek tabakalı C_6N_6 'nın düzlemsel formunun kararlı olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada, C_6N_6 'daki bükülmenin, düzlem-dışı enine akustik modun (ZA) ve optik dalın yumuşak modunun kararlılıklarını bozduğunu ortaya çıkardık. Hem bükülmüş C_6N_8 hem de düzlemsel C_6N_6 , görünür bölge içinde olan sırasıyla 1.82 eV ve 1.58 eV doğrudan bant aralığına sahiptir. Bizim sonuçlarımız, spektrumun görünür bölge aralığında çalışan optik cihazların üretiminde faydalı olabilir.

Anahtar Kelimeler: Karbon nitrütler, tek-tabaka, 2B malzemeler, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, fonon.

I. INTRODUCTION

Graphitic carbon nitrides attract great interest due to they can break off hydrogen from water under sunlight irradiation [1]. Several experimental studies focus on the synthesization and characterization polymorphs of carbon nitrides [2-5]. Recently, Pan et. al have reported that the graphitic carbon nitride nanotubes are promising materials for solar energy absorbers due to their size-dependent bandgaps [6]. And also they have revealed that electronic and optical properties of the carbon nitride nanotubes can be easily tuned via adsorption of metal adatoms [6]. Ma et. al have showed that photoactivity of C_6N_8 carbon nitride allotrope can be enhanced via nonmetal atom doping and at the end of the functionalization process, the property of visible-light absorbtion of C_6N_8 has been increased [7]. These materials have been also investigated for helium detection and it is obtained that C_6N_8 membrane has high capability to separate He from other gas molecules such as H_2 , N_2 , CO and CH_4 [8]. Researchers have proposed several new types of carbon nitride membranes by theoretical calculations [9-11], and some of these membranes have already been

synthesized [12]. But among them mostly interested ones are C_6N_6 and C_6N_8 monolayers [13-18]. The synthesization, detailed structural characterization and stability of bulk graphitic C_6N_6 and C_3N_4 structures have been reported by several researchers [19-21]. All above-mentioned theoretical studies investigated planar carbon nitrides and their interaction with adatom or molecules, but few of them examine the stabilities of the structures by cohesive or formation energy calculations [22,23]. However, as is known the phonon dispersion calculation is one of the most important stability analysis, because of, in spite of the structure can has a large cohesive energy, it can be dynamically unstable. So, in this study we have investigated dynamical stability of the two-dimensional planar/buckled C_6N_6 and C_6N_8 monolayers using first principles calculations. Our simulations indicate that, although planar C_6N_6 is stable, its buckled form is not. On the contrary, buckled form of C_6N_8 monolayer is stable, while its planar form is unstable.

II. COMPUTATIONAL METHOD

In order to investigate the dynamical stability and electronic properties of the carbon nitride monolayers, we employ spin-unpolarised plane-wave calculations within density functional theory (DFT) using the Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) parametrization [24] and Vanderbilt ultrasoft pseudopotential method implemented in Quantum Espresso (QE) software [25]. Generalized gradient approximation (GGA) is used for exchange-correlation function. Kinetic energy cutoff parameter for plane-wave basis set is taken to be 80 Ry. Monkhorst-Pack method with $9 \times 9 \times 1$ k -points mesh is used to sample the Brillouin Zone [26]. Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) iterative method is used to optimize the structures [27]. At the end of the optimization procedure, we obtained Hellmann-Feynman forces acting on each atom are less than 0.04 eV/\AA . Total energy difference between the successive iteration is set to 10^{-6} Ry. Gaussian smearing method is used with a smearing width of 0.001 Ry. To create monolayer carbon nitride structure, vacuum length is set to 20 \AA . Phonon band structures of the C_6N_6 and C_6N_8 monolayers are obtained by using QE software, which implements the density functional perturbation theory (DFPT). For these calculations, 10^{-14} (a.u) is set for threshold for self-consistency. For the phonon calculation on the uniform grid of q -points, $4 \times 4 \times 1$ Monkhorst-Pack grid is chosen. The average cohesive energy is obtained by using below equation

$$E_{\text{coh}} = (nE_{\text{C}} + mE_{\text{N}} - E_{\text{C}_n\text{N}_m}) / (n+m)$$

where $E_{\text{C}_n\text{N}_m}$ is the total energy of the carbon nitride structure and E_{C} and E_{N} are the total energies of the isolated carbon and nitrogen atoms, respectively. The numbers of the C and N atoms in the unitcell are illustrated by n and m , respectively.

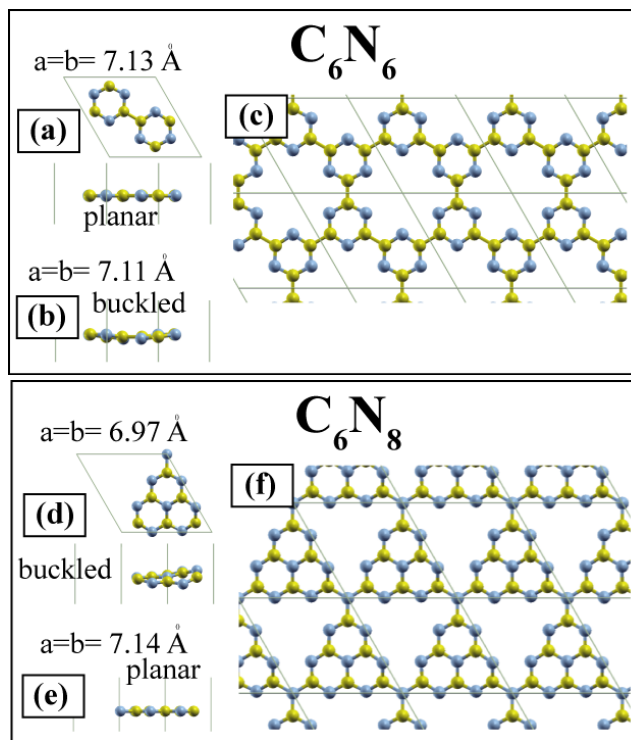


Figure 1. a) Top and side view of planar C_6N_6 monolayer, also lattice constants are given, b) side view of buckled C_6N_6 , c) Extended top view of planar C_6N_6 structure, d) top and side view of buckled C_6N_8 monolayer, also lattice constants are given, b) side view of planar C_6N_8 , c) Extended top view of planar C_6N_8 structure.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

We first constructed 1×1 carbon nitrides monolayers as illustrated in Figure 1. For each carbon nitrides both planar and buckled structures are created. Figure 1 (a), (b) and (c) represents the top and side views of C_6N_6 monolayer. The obtained lattice parameters for planar C_6N_6 are $a=b=7.13 \text{ \AA}$, while values of $a=b=7.11 \text{ \AA}$ are found for buckled structure. Planar C_6N_6 has two hexagons in the unitcell with 1.34 \AA C-N bond length and these two hexagons bind each other from carbon atoms with of 1.51 \AA C-C bond distance. Every six C_3N_3 hexagons surround a pore as illustrated in Figure 1 (c) and the diameter of the pore is 5.48 \AA . To form the buckled structure of C_6N_6 , some edge atoms in the unitcell have been raised up until the maximum height is reached to 0.30 \AA above from the other atoms in z -direction. After optimization, calculated total energy difference between the two C_6N_6 structures is 0.110 eV , and planar one has minimum ground state energy. Calculated the average cohesive energy of planar C_6N_6 is $0.442 \text{ eV per atom}$. Figure 1 (d), (e), and (f) illustrate the top and side views of buckled and planar C_6N_8 monolayer structures.

Lattice parameters of planar C_6N_8 structure are little larger than planar C_6N_6 and are $a=b=7.14 \text{ \AA}$, while buckled one are $a=b=6.97 \text{ \AA}$. Ground state energy difference between the buckled and planar C_6N_8 structures is obtained as 0.331 eV and buckled form is predicted as energetically favorable structure for C_6N_8 in contradiction to the C_6N_6 structure. Corresponding average cohesive energy of buckled C_6N_8 is 0.429 eV per atom. Buckling distance is 1.05 \AA from the highest atom to the lowest atom in z-direction. C_6N_8 structures, C-N bond lengths vary between $1.29\text{-}1.45 \text{ \AA}$. All these calculated results are in good agreement with previous studies [13-16,21-23]. Cohesive energy calculation is a way to determine the stability of a structure by evaluating the cohesion strength between the constituent atoms in the cell. But this method is not enough to analyze the stability, because that structure could be in a local minimum on the Born-Oppenheimer surface. To clarify this point, we checked their dynamical stabilities by phonon frequency calculations along the whole Brillouin Zone using QE code with the help of DFPT. The phonon band structures of planar and buckled C_6N_6 structures are given in Figure 2 (a), as seen there is not any imaginary phonon frequency for planar C_6N_6 .

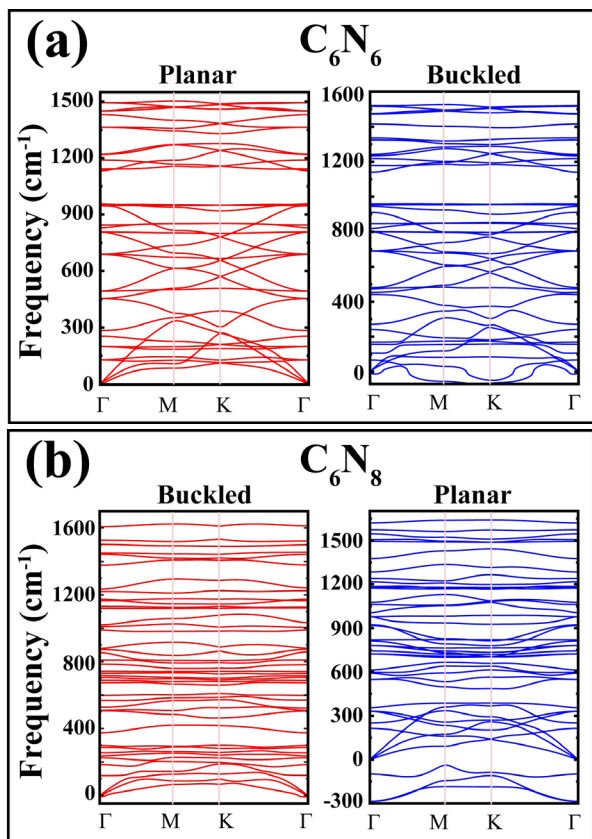


Figure 2. Phonon band structures of buckled and planar a) C_6N_6 and b) C_6N_8 monolayers, stable ones are red colored.

The dynamical stability of planar C_6N_6 has also been determined by Wang et al. from first-principles calculations and molecular dynamics simulations [18]. Our obtained phonon spectrum is compatible with their results. In addition to this, we have also investigated the phonon dispersion curves of buckled form of C_6N_6 structure. There are thirty-six separated phonon branches for C_6N_6 structures, which include thirty-three optical and three acoustical branches. Buckling in the C_6N_6 unitcell results structural instability and one of the acoustical branch, which is the out of plane (ZA), and one optical branch (soft mode of optical branch) have imaginary frequencies. In contradiction to C_6N_6 , buckled form of C_6N_8 shows dynamical stability (please see Figure 2 (b)). The phonon dispersion of planar form of C_6N_8 structure has large imaginary frequencies for optical modes, while its three acoustical phonon branches have positive values. This situation implies that some atoms in the cell want to raise up from their atomic positions. Hence, we changed their coordinates and created buckling in the cell as mentioned above part, at the end of the optimization C_6N_8 monolayer gains dynamical stability as shown in Figure 2 (b). Three negative optical branches in the planar C_6N_8 , go up to approximately 200 cm^{-1} and therefore, buckled C_6N_8 has forty-two positive phonon modes. In Figure 3 (a) and (b), we present the electronic band, band decomposed charge densities (BDCD) at the K high symmetry point and partial density of states (PDOS) of stable planar C_6N_6 and buckled C_6N_8 monolayers. Both of carbon nitrides structures have direct band gap of 1.58 eV for C_6N_6 and 1.82 eV for C_6N_8 which are located in the visible region and comparable with previous studies [7,21]. It should be noted that electronic band structures of the considered materials are obtained by standard PBE calculations, which underestimates the band gap value. Probably the calculation with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) hybrid functional [28] leads to an increase in their band gap values. For instance, calculated band gap value with the HSE06 is 3.05 eV for the buckled C_6N_8 structure [29]. Furthermore, detailed analysis for the electronic structure and the isosurfaces of the Kohn-Sham wave functions for planar C_6N_6 structure have been reported by Wang et al. [18]. As can be seen from Figure 3(a), three Dirac bands appear in C_6N_6 band structure above and below the Fermi level. As is known from graphene, silicene and germanene, this kind of matching bands can show massless Dirac Fermions properties. But this band matching must be on Fermi level. Accordingly, maybe this Dirac bands can be moved with changing the Fermi level by applying electrical field or by charging the system. The buckled C_6N_8 structure has more flat bands according to planar C_6N_6 structure. This could be due to the effect of buckling and so localize bands

occur in the electronic band structure. As can be seen from the BDCD, charges are localized on the whole atoms in the unitcells for the conduction band minimums. Dirac points in the C_6N_6 band structure consist of the p_x and p_y orbitals of the Nitrogen atoms. According to Lowdin analysis, each nitrogen atom receives 0.21 electrons from carbon atoms in the C_6N_6 structure. For C_6N_8 , each carbon atom loses 0.40 electrons and nitrogen atoms share these electrons between them and each one takes 0.30 electrons. As can be seen in PDOS figures, p -orbitals of nitrogen atoms dominate valence band maximums for both systems and a little contribution comes from the s -orbital of nitrogen atoms. Conduction band minimums for both carbon nitrides occupied by p -orbitals of C and N atoms.

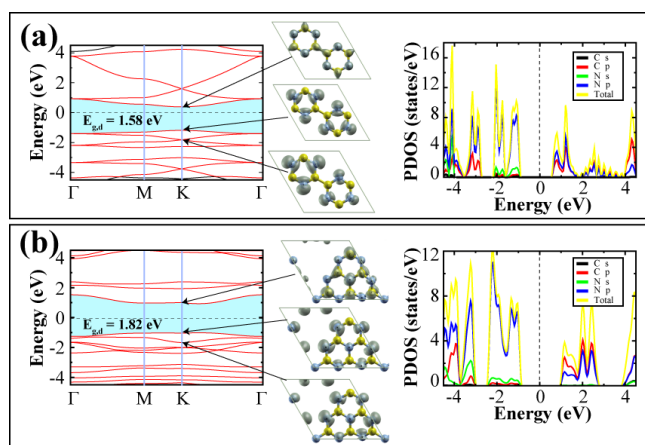


Figure 3. a) Electronic band structure and partial density of states (PDOS) of planar (stable) C_6N_6 monolayer, b) Electronic band structure and partial density of states (PDOS) of buckled (stable) C_6N_6 monolayer. Band gaps are shaded and gap character is labeled by “d” letter which means direct band gap. Band decomposed charge densities (BDCD) at the K symmetry point are also illustrated.

IV. CONCLUSION

In conclusion, by using first principles calculations we investigated the dynamical stability of two carbon nitrides monolayers. Our results show that planar structure of C_6N_6 is dynamically stable; while C_6N_8 is stable when proper buckling height is created in the structure. The calculated average cohesive energy values are not so large which can imply that their thermal stability could be poor with respect to the graphene, but they could be suitable materials for optical devices operating in the visible region at the room temperature and above it. We believe that with our extensive study, investigations may condense on buckled C_6N_8 structure instead of planar one.

Acknowledgment

Computing resources used in this work were provided by the TUBITAK ULAKBIM, High Performance and Grid Computing Center (Tr-Grid e-Infrastructure).

References

- [1] Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takahashi, K., Xin, G., Carlsson, J. M., and Antonietti, M. (2009). A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature materials*, 8(1), 76.
- [2] Kroke, E., and Schwarz, M. (2004). Novel group 14 nitrides. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(5-6), 493-532.
- [3] Fang, L., Ohfuji, H., Shinmei, T., and Irifune, T. (2011). Experimental study on the stability of graphitic C_3N_4 under high pressure and high temperature. *Diamond and Related Materials*, 20(5-6), 819-825.
- [4] Zou, X. X., Li, G. D., Wang, Y. N., Zhao, J., Yan, C., Guo, M. Y., and Chen, J. S. (2011). Direct conversion of urea into graphitic carbon nitride over mesoporous TiO_2 spheres under mild condition. *Chemical Communications*, 47(3), 1066-1068.
- [5] Jürgens, B., Irran, E., Senker, J., Kroll, P., Müller, H., and Schnick, W. (2003). Melem (2, 5, 8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: Synthesis, structure determination by X-ray powder diffractometry, solid-state NMR, and theoretical studies. *Journal of the American Chemical Society*, 125(34), 10288-10300.
- [6] Pan, H., Zhang, Y. W., Shenoy, V. B., and Gao, H. (2011). Ab initio study on a novel photocatalyst: functionalized graphitic carbon nitride nanotube. *Acs Catalysis*, 1(2), 99-104.
- [7] Ma, X., Lv, Y., Xu, J., Liu, Y., Zhang, R., and Zhu, Y. (2012). A strategy of enhancing the photoactivity of g- C_3N_4 via doping of nonmetal elements: a first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(44), 23485-23493.
- [8] Li, F., Qu, Y., and Zhao, M. (2015). Efficient helium separation of graphitic carbon nitride membrane. *Carbon*, 95, 51-57.
- [9] Molina, B., and Sansores, L. E. (1999). Electronic structure of six phases of C_3N_4 : a theoretical approach. *Modern physics letters B*, 13(06n07), 193-201.
- [10] He, B. L., Shen, J. S., and Tian, Z. X. (2016). Iron-embedded C 2 N monolayer: a promising low-cost and high-activity single-atom catalyst for CO oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(35), 24261-24269.
- [11] Tang, X., Hao, J., and Li, Y. (2015). A first-principles study of orthorhombic CN as a potential superhard material. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(41), 27821-27825.
- [12] Stavrou, E., Lobanov, S., Dong, H., Oganov, A. R., Praka-penka, V. B., Konôpková, Z., & Goncharov, A. F. (2016). Synthesis of ultra-incompressible sp^3 -hybridized carbon nitride

- with 1: 1 stoichiometry. *Chemistry of Materials*, 28(19), 6925-6933.
- [13] Abdullahi, Y. Z., Leong, Y. T., Halim, M. M., Hashim, M. R., Leng, L. T., and Uebayashi, K. (2017). Adsorption of atoms and molecules on s-triazine sheet with embedded manganese atom: First-principles calculations. *Physics Letters A*, 381(43), 3664-3674.
- [14] Abdullahi, Y. Z., Yoon, T. L., Halim, M. M., Hashim, M. R., and Lim, T. L. (2017). Effects of atoms and molecules adsorption on electronic and magnetic properties of s-triazine with embedded Fe atom: DFT investigations. *Philosophical Magazine*, 1-16.
- [15] Abdullahi, Y. Z., Yoon, T. L., Halim, M. M., Hashim, M. R., and Lim, T. L. (2017). Theoretical studies on mechanical and electronic properties of s-triazine sheet. *Philosophical Magazine*, 97(24), 2077-2088.
- [16] Abdullahi, Y. Z., Yoon, T. L., Halim, M. M., Hashim, M. R., and Lim, T. L. (2018). First-principles investigation of graphitic carbon nitride monolayer with embedded Fe atom. *Surface Science*, 667, 112-120.
- [17] Kroke, E., Schwarz, M., Horath-Bordon, E., Kroll, P., Noll, B., and Norman, A. D. (2002). Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures. *New Journal of Chemistry*, 26(5), 508-512.
- [18] Wang, A., Zhang, X., & Zhao, M. (2014). Topological insulator states in a honeycomb lattice of s-triazines. *Nanoscale*, 6(19), 11157-11162.
- [19] Li, J., Cao, C., Hao, J., Qiu, H., Xu, Y., and Zhu, H. (2006). Self-assembled one-dimensional carbon nitride architectures. *Diamond and related materials*, 15(10), 1593-1600.
- [20] Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Müller, J. O., Schlögl, R., and Carlsson, J. M. (2008). Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 18(41), 4893-4908.
- [21] Ma, Z., Zhao, X., Tang, Q., and Zhou, Z. (2014). Computational prediction of experimentally possible g-C₃N₃ monolayer as hydrogen purification membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 5037-5042.
- [22] Deifallah, M., McMillan, P. F., and Cora, F. (2008). Electronic and structural properties of two-dimensional carbon nitride graphenes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(14), 5447-5453.
- [23] Ji, Y., Dong, H., Lin, H., Zhang, L., Hou, T., and Li, Y. (2016). Heptazine-based graphitic carbon nitride as an effective hydrogen purification membrane. *RSC Advances*, 6(57), 52377-52383.
- [24] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.
- [25] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., and Cavazzoni, C., et. al., (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502.
- [26] Monkhorst, H. J., and Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
- [27] Broyden, C. G. (1970). The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. General considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 6(1), 76-90.
- [28] Hummer, K., Harl, J., and Kresse, G. (2009). Heyd-Scuse-ria-Ernzerhof hybrid functional for calculating the lattice dynamics of semiconductors. *Physical Review B*, 80(11), 115205.
- [29] Wu, H-Z., Liu, L-M., and Zhao, S-J, The effect of water on the structural, electronic and photocatalytic properties of graphitic carbon nitride, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 3299.

Sertleştirilmiş Silindirik Düz Dişli Çarkın Statik Eğilme Dayanımının Güvenirlik Analizi

Reliability Analysis of the Static Bending Strength of Cylindrical Hardened Gears

Mehmet BOZCA¹ 

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Makina Fakültesi, Konstrüksiyon Anabilim Dalı 34349 Yıldız, İstanbul, Türkiye

Öz

Bu çalışmanın amacı sertleştirilmiş silindirik düz dişli çarkın statik eğilme dayanımını güvenilirlik analizi temelinde incelemektir. Bu amaç için, bilye-püskürtülmüş ve bilye-püskürtülmemiş farklı çekirdek ve yüzey sertliği değerlerine sahip dişli çarklar bir yarı-statik yükleme koşulu sağlayan bir pulsator test makinasında test edilmiştir. Test edilen tüm dişli çark numunelerinin malzemeleri 20MnCr5 çeliğidir ve aynı geometriye sahiptirler. Diş kırılması için yarı-statik yükleme durumu deneysel olarak gözlemlenmiş ve ölçülmüştür. Hasara sebep olan uygulanan yük için eğilme gerilmeleri hesaplanmıştır. Yüzeyden başlayan diş-dibi hasarları deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bilye-püskürtme işleminin statik yükleme koşullarında dişin eğilme dayanımı üzerinde hiç olumlu etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Sertleştirilmiş silindirik düz dişli çarkın statik eğilme dayanımını güvenilirlik analizi gerçekleştirilmiştir. Statik eğilme dayanımının ortalama değerleri, standart sapmalar ve standart değişkenleri hesaplanmıştır. Statik eğilme dayanımının güvenilirlik seviyelerinin literatürde verilen dayanım değerlerini sağladığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Sertleştirilmiş dişli çark, Bilye-püskürtme, Eğilme dayanımı, Güvenirlik.

Abstract

The target of this study is to investigate the static bending strength of teeth in cylindrical hardened gears based on reliability analysis. The effect of hardness on the static bending strength of the tooth of the cylindrical gear was investigated in the static loading conditions. The gears were carburized with low-pressure in a 4 mbar acetylene atmosphere and cooled with gas. In order to obtain different hardness values, different cooling rates were applied using different gases and gas-pressures. For this objective, shot-peened and unshot-peened gears having different core and surface hardness values are tested on a pulsator test machine providing a quasi-static loading condition. Shot peening treatment was performed according to Atmen A and Atmen N method. Material used for gear samples is 20MnCr5 steel and samples have the same geometry. The quasi-static load for tooth fracture is monitored and measured. The bending stresses for applied load which causes fracture is calculated. Tooth-root failures starting from the surface are experimentally observed. The shot-peening treatment is found to have no positive effect on the bending strength of the tooth under static loading conditions, although the shot peening treatment is effective in improving the dynamic bending strength of the gears. The increase in the hardness value results in an increase in the static bending strength of the gears. A high static bending strength value was obtained for high-rigidity gears heat-treated in a 20 bar Helium (He) atmosphere. The hardness of the core has been shown to have no significant effect on the determination of the static bending strength of the gears since the damage occurred from the surface. The appearance of the damage surfaces for gears is typical static loading damage from the surface, depending on the maximum tensile stress of the crack. Reliability involves the damage behavior of a product and is therefore an important criterion for product assessment. Gears are the most important machine elements in many mechanical power transmission systems and therefore the reliability of the gears is very important. Reliability analysis is required to determine the possible strength values of the gears to meet the strength values foreseen in the literature. Reliability analyses of the static bending strength of the tooth in cylindrical hardened gears are conducted. The mean values, standard deviations and standard variables of the static bending strength are calculated. It is concluded that the reliability levels of the static bending strength satisfy the required strength values given in the literature.

Keywords: Hardened gears, Shot-peening, Bending strength, Reliability.

I. GİRİŞ

Bu çalışmanın amacı sertleştirilmiş silindirik düz dişli çarkın statik eğilme dayanımını güvenirlilik analizi temelinde incelemektir. Statik yüklenme koşullarında silindirik düz dişli çarkın dişinin eğilme dayanımına sertliğin etkisi incelenmiştir. Bilye-püskürtülmüş ve bilye-püskürtülmemiş farklı sertliğe sahip dişli çarklar yarı-statik yüklenme koşullarında pulsator test makinasında test edilmiştir.

Dişli çarkların mukavemetini arttırmak için çeşitli ısı işlemlerin uygulanması gerekir. Sertleştirme işlemi ile yüzeyde dayanımı arttırıcı sert bir tabaka oluşturulur.

Isıl işlemlerin amacı genellikle aşınmaya ve yorulmaya karşı dayanıklı yüzeyler elde etmektir. Elde edilen yüzey tabakası yüzeydeki bası gerilmeleri ile birlikte yorulma dayanımının arttırılmasında çok etkili olabilir [1].

Yüzey sertleştirme, çelik alaşımlarının yüzey sertliğini ve yorulma ömrünü arttırmak için sıkça kullanılan bir ısıl işlemdir. Bu sertleştirme işlemi bir karbürleme veya nitrürleme işlemi tarafından gerçekleştirilir. Bir parça, yüzey sertleştirme esnasında, bir yüksek sıcaklıkta karbonlu veya azotlu bir atmosfer etkisindedir. Karbon veya azot bakımından zengin bir yüzey tabakası gaz fazından atomik bir difüzyonla ortaya çıkar [2].

Yüzey sertleştirme ile çelik bir karbürizasyon sürecine girer. Yüzey sertleştirme işlemi esnasında, ürün karbon açısından zengin bir dış yüzey elde eder, böylece yüzey sertliği ve yorulma ömrü artar [3].

Dişli çarkların mukavemetini arttırmak için mekanik yüzey işlemlerin de uygulanması gerekir. Bilye püskürtme işlemi ile yüzeyde bası gerilmeleri oluşturulur.

Bilye-püskürtme metal parçaların yorulma dayanımını iyileştirmek için kullanılan bir mekanik yüzey işlemidir. Bilye-püskürtme işleminde yüksek sertlik değerine sahip küçük bilyeler yüzeye basınçla püskürtülür [4].

Bilye-püskürtme dişli çark gibi makina elemanlarının yorulma özelliklerini geliştirir. Bilye-püskürtme ile artık gerilmeler ve yüzey pürüzlükleri azaltılır ve yüzey tabakasındaki çalışma sertliği geliştirilir. Ayrıca, bilye-püskürtme işlemi çeşitli endüstrilerde maliyetleri azaltmak ve verimliliği arttırmak için fayda sağlayabilir [3].

Bası gerilmeleri yorulma hasarı dayanımını, korozyon yorulması hasarını ve gerilme korozyonu çatlamasını, hidrojen gevrekliği çatlamasını ve aralık korozyonunun dayanımını arttırmak için faydalıdır [5,6].

Artık basma gerilmeleri genel olarak bilye-püskürtme işlemi esnasında dış yüzey bölgesi içindeki bölgesel plastik deformasyon ile sünek metallere mekanik olarak uygulanır [5].

Sertleştirilmiş bir silindirik düz dişli çarkın dişinin statik eğilme dayanımına çekirdek sertliğinin etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Çekirdek sertliğinin statik yüklenme koşullarında dişin eğilme dayanımına hiç dikkate değer bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir [7].

Dişli çarkın deneysel olarak elde edilen mukavemet değerlerinin literatürde ön görülen mukavemet değerlerini karşılayabilme olasılığını belirlemek için güvenirlilik analizi yapılması gerekir.

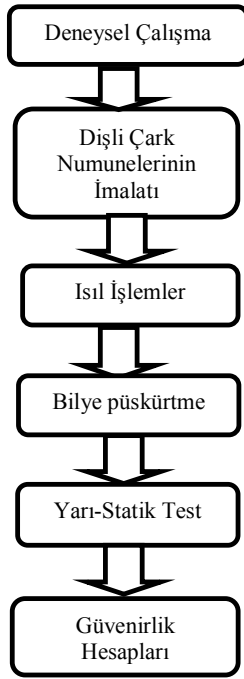
VDI 4001 (Verein Deutscher Ingenieure – Handbuch Technische Zuverlässigkeit) (Alman Mühendisler Odası – Teknik Güvenirlilik El Kitabı) direktifine göre [8] güvenirlilik belirli bir süre boyunca bir ürünün belirli işlevsel ve çevresel koşullar altında hasara uğrama olasılığıdır. Güvenirlilik bir ürünün hasar davranışını içerir ve bundan dolayı ürün değerlendirilmesi için önemli bir kriterdir.

Dişli çarklar, birçok mekanik güç iletim sistemlerinde en önemli makine elemanlarıdır ve bu yüzden dişli çarkların güvenirlilik analizleri çok önemlidir [9]. Dişli çarklar birçok durumda, yüksek hızlarda yüksek yük altında ve titreşim altında çalıştıklarından dolayı, dişli çarkların hasar türleri, diş dibi kırılması, yüzey basıncı hasarı (*pitting*) ve yenme (*scuffing*) olarak çeşitlenir [9]. Bu yüzden, dişli çarkların mukavemet değerlerinin güvenirliliği önem kazanır.

Bu çalışma aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir. Bölüm 2 de uygulanan metod sunulmuştur. Metod bölümünde, sertleştirilmiş düz dişli çark numunelerinin geometrisi, malzemesi, uygulanan ısıl işlemler ve bilye püskürtme işlemi açıklanmıştır. Test sonuçları da bu bölümde sunulmuştur. Bölüm 3 de güvenirlilik analizi açıklanmış ve bölüm 4 de ise sonuçlar ve tartışma sunulmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlar bölüm 5 de özetlenmiştir.

II.METOT

Bu çalışmada sertleştirilmiş silindirik düz dişli çarkın statik eğilme dayanımını belirlemek ve belirlenen dayanım değerlerinin güvenirlilik analizini gerçekleştirmek için aşağıdaki işlem sırası uygulanmıştır. Uygulanan işlemlerin akış şeması Şekil 1 de görülmektedir.



Şekil 1. Deneysel çalışmanın akış diyagramı

2.1 Sertleştirilmiş Düz Dişli Çark Numuneleri

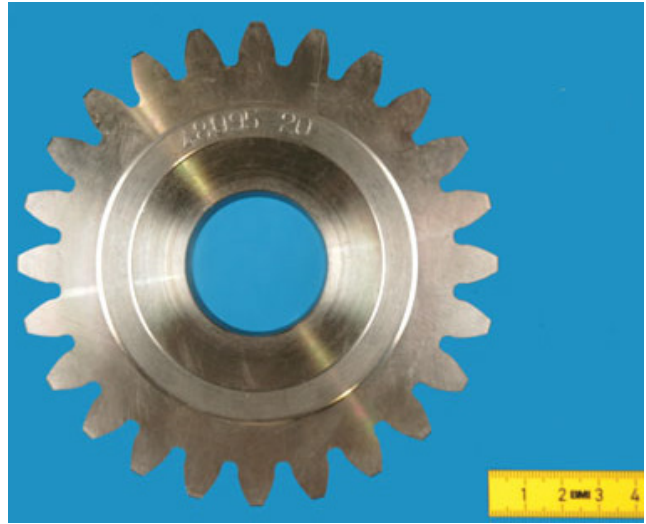
Dişli çark numuneleri statik yüklemde diş-dibinin eğilme dayanımını belirlemek için pulsator test makinasında test edilmiştir.

2.1.1 Dişli çark geometrisi

Dişli çark geometrisi olarak otomotiv transmisyonunda sıkça kullanılan silindirik düz dişli çark seçilmiştir. Dişli çark geometrisi parametreleri Tablo 1’de verilmektedir. Bir silindirik düz dişli çark numunesinin görünümü Şekil 2 de görülmektedir.

Tablo 1. Dişli çark geometrisi parametreleri

Dişli parametreleri	Sembol	Birim	Değer
Normal modül	m_n	[mm]	5
Diş genişliği	b	[mm]	30
Kavrama açısı	α	[$^\circ$]	20
Diş sayısı	z	[adet]	24
Diş dibi çapı	d_a	[mm]	130
Ortalama dairesi çapı	d_0	[mm]	120
Yüzey pürüzlülüğü	R_z	[μ m]	10,4 – 1,1
Diş dibi genişliği	S_{Fn}	[mm]	10,925
Eğilme diş yüksekliği	h_F	[mm]	6
Gerilme düzeltme faktörü	Y_s	[-]	2,0
Dişli kalınlığı	S_0	[mm]	7,853



Şekil 2. Silindirik düz dişli çark

2.1.2 20MnCr5 çeliğinin kimyasal kompozisyonu

Dişli çark malzemesi 20MnCr5 çeliğidir ve element kompozisyonu Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. 20MnCr5 dişli çark malzemesinin element kompozisyonu

Element Kütle %	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	N
	0,2	0,25	1,2	0,009	0,031	1,25	0,04	0,21	0,018	0,15	0,005
EN 10084	0,17-0,22	<0,4	1,1-1,4	<0,035	<0,035	1,0-1,3	-	-	-	-	-

2.1.3 Isıl İşlem

Tüm test edilmiş dişli çarklar farklı çekirdek ve yüzey sertliğinde sertleştirilmiştir. Dişli çarklar 4 mbar asetilen atmosferinde düşük-basınçla karbürize edilmiş ve gaz ile soğutulmuştur. Farklı sertlik değerlerini elde etmek için, farklı soğutma hızları farklı gazlar ve gaz-basınçları kullanarak uygulanmıştır. Böylece, düşük-sertlik Azot (N_2) atmosferinde 2 bar basınç altında elde edilmiştir. Orta-sertlik Azot (N_2) atmosferinde ve 6 bar basınç altında elde edilmiştir. Yüksek-sertlik Helyum (He) atmosferinde ve 20 bar basınç altında elde edilmiştir.

ISO 6336-5'e göre, sertlik ve dayanım dönüşümü mümkündür [12]. Sertlik ölçümü yüzeyden 2 [mm] derinliğe kadar gerçekleştirilmiştir. 20MnCr5 dişli malzemesinin eğilme dayanımı değerleri düşük-sertlik, orta-sertlik ve yüksek-sertlik için Tablo 3'de verilmektedir.

Tablo 3. 20MnCr5 malzemesinin sertlik ve dayanım ilişkisi

Düşük sertlik [HV1]	Referans dayanım σ_c [N/mm ²]	Orta sertlik [HV1]	Referans dayanım σ_c [N/mm ²]	Yüksek sertlik [HV1]	Referans dayanım σ_c [N/mm ²]
699,95	2309,8	701,3	2335,3	717,97	2369,3
314,6		411,71		451,94	

2.1.4 Bilye püskürtme

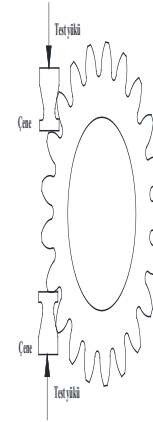
Bilye püskürtme dişlilerin yorulma dayanımını arttırmak için yaygın olarak kullanılan bir işlemdir. Bilye püskürtme esnasında yüzey tabakasına uygulanan yüksek basınçlı gerilmeleri çatlak başlangıcı için gerilme sınırını arttırmayı amaçlar. Kontrollü bilye püskürtme işlemi yüzey sertleştirmeden sonra uygulanmıştır. Bilye püskürtme işlemi Atmen A ve Atmen N metoduna göre [10,11] yapılmıştır ve bilye püskürtme işlemine ait parametreler Tablo 4 de verilmektedir.

Tablo 4. Bilye püskürtme işlemi parametreleri

Parametreler	Seviye 1	Seviye 2
Dövme şiddeti	0,018-0,020" A (0,45-0,50 mm A)	0,003-0,004" N (0,075-0,1 mm N)
Dövme oranı	%100	%200
Bilye malzemesi	Çelik tel kesme Ø 0,9 mm	Cam boncuk Ø 500 µm

2.2 Test Prosedürü

Dişli çarkların statik eğilme dayanımını belirlemek için dişli çarkın dişleri iki paralel temas çenesi arasında simetrik olarak sıkıştırılmıştır ve dişli çarkların dişleri statik olarak yüklenmiştir. Pulsator test makinasındaki diş konumu Şekil 3 ve Şekil 4'de gösterilmektedir.



Şekil 3. Pulsator test makinasında dişin konumu



Şekil 4. Pulsator test makinası

2.3 Test Sonuçları

Test makinasında kırılma hasarına karşılık gelen nominal uygulanan yük değerleri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Bu değerler kullanılarak hasara karşılık gelen gerilme değerleri hesaplanmıştır.

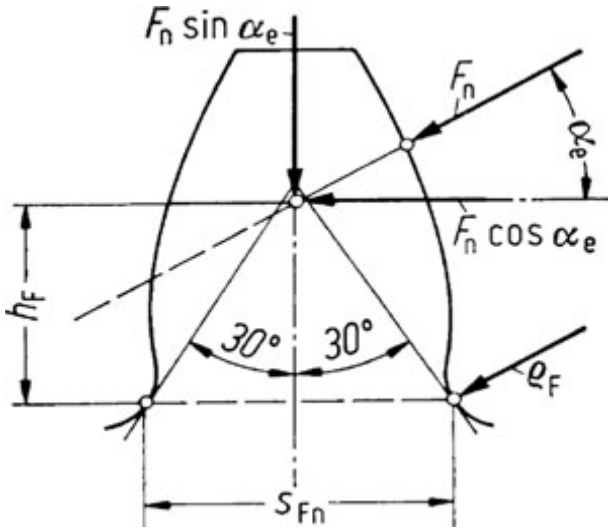
2.3.1 Hasar yükleri ve diş-dibi gerilmeleri

Yarı-statik eğilme testlerinin deneysel sonuçları Tablo 5 ve Tablo 6'da gösterilmektedir. Her bir grup için, dört test gerçekleştirilmiştir.

Nominal diş-dibi gerilmesi σ_{F0} aşağıdaki gibi hesaplanır [13]:

$$\sigma_{F0} = \frac{F_n \cos \alpha_a}{\frac{1}{6}(bS_{Fn}^2)} h_F Y_S \quad (1)$$

burada F_n temas doğrultusuna dik olan nominal uygulanan yük [N], α_a kavrama açısı [$^\circ$], h_F yükün uygulandığı noktadan diş dibine olan eğilme momentine sebep olan mesafe [mm], Y_S ISO 6336 ya göre gerilme düzeltme faktörü, b diş genişliği [mm] ve S_{Fn} kritik kesitteki diş dibi genişliği [mm], Şekil 5'de görülmektedir.



Şekil 5. Dişli çarkın dişi

2.3.2 Hasar analizi

Güvenirlik analizi için, bir pulsator testi üç farklı çekirdek ve yüzey-sertliğine sahip dişli çarkın dişleri için dört defa tekrarlanmıştır.

Bilye-püskürtülmüş, düşük-sertlikli dişli çarklar için statik eğilme dayanımının hasar ihtimalinin histogramı Şekil 6'da gösterilmiştir. Pulsator testi esnasında hasar durumunda

nominal diş-dibi gerilmesi değeri σ_{F0} , 2272 [N/mm²] ile 2409 [N/mm²] arasında değişmektedir.

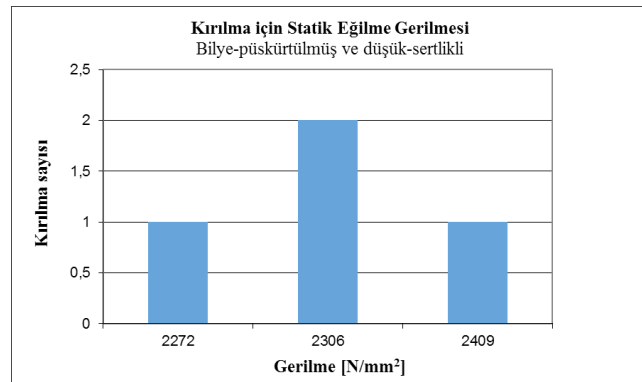
Bilye-püskürtülmüş, orta-sertlikli dişli çarklar için statik eğilme dayanımının hasar ihtimalinin histogramı Şekil 7'de gösterilmiştir. Pulsator testi esnasında hasar durumunda nominal diş-dibi gerilmesi değeri σ_{F0} , 2480 [N/mm²] ile 2491 [N/mm²] arasında değişmektedir.

Bilye-püskürtülmüş, yüksek-sertlikli dişli çarklar için statik eğilme dayanımının hasar ihtimalinin histogramı Şekil 8'de gösterilmiştir. Pulsator testi esnasında hasar durumunda nominal diş-dibi gerilmesi değeri σ_{F0} , 2486 [N/mm²] ile 2497 [N/mm²] arasında değişmektedir.

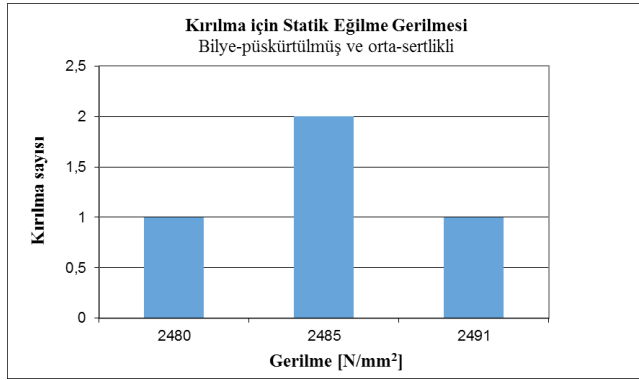
Bilye-püskürtülmüş, düşük-sertlikli, orta-sertlikli ve yüksek-sertlikli dişli çarkların tümünde yüzey sertliği arttığında, statik eğilme dayanımı artmaktadır.

Tablo 5. Bilye-püskürtülmüş dişli çarklar için statik eğilme testi sonuçları

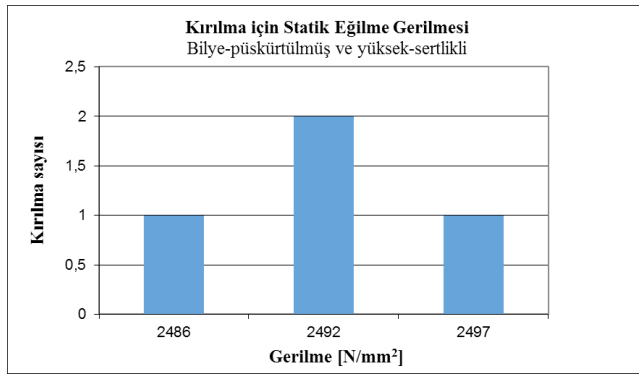
Grup	Sertleş-tirme İşlemi	Yüzey Sertliği [HV1]	Bilye Püs-kürtme	Hasardaki Statik Yük F_n [N]	Hasardaki Diş-dibi Gerilmesi σ_{F0} [N/mm ²]
1	2 bar Azot (N ₂)	699,95	Uygu-landı	120240	2272
				122050	2306
				122050	2306
				127470	2409
2	6 bar Azot (N ₂)	701,3	Uygu-landı	131270	2480
				131540	2485
				131540	2485
				131810	2491
3	20 bar Helyum (He)	717,97	Uygu-landı	131550	2486
				131850	2492
				131850	2492
				132150	2497



Şekil 6. Bilye-püskürtülmüş, düşük-sertlikli dişli çarklar için hasara sebep olan statik eğilme gerilmelerinin histogramı



Şekil 7. Bilye-püskürtülmüş, orta sertlikli dişli çarklar için hasara sebep olan statik eğilme gerilmelerinin histogramı



Şekil 8. Bilye-püskürtülmüş, yüksek-sertlikli dişli çarklar için hasara sebep olan statik eğilme gerilmelerinin histogramı

Bilye-püskürtülmemiş, düşük-sertlikli dişli çarklar için statik eğilme dayanımının hasar ihtimalinin histogramı Şekil 9'da gösterilmiştir. Pulsator testi esnasında hasar durumunda nominal diş-dibi gerilmesi değeri σ_{F0} , 2403 [N/mm²] ile 2439 [N/mm²] arasında değişmektedir.

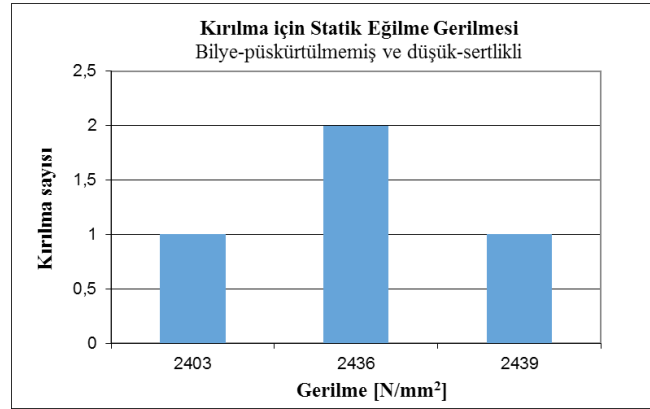
Bilye-püskürtülmemiş, orta-sertlikli dişli çarklar için statik eğilme dayanımının hasar ihtimalinin histogramı Şekil 10'da gösterilmiştir. Pulsator testi esnasında hasar durumunda nominal diş-dibi gerilmesi değeri σ_{F0} , 2419 [N/mm²] ile 2508 [N/mm²] arasında değişmektedir.

Bilye-püskürtülmemiş, yüksek-sertlikli dişli çarklar için statik eğilme dayanımının hasar ihtimalinin histogramı Şekil 11'de gösterilmiştir. Pulsator testi esnasında hasar durumunda nominal diş-dibi gerilmesi değeri σ_{F0} , 2457 [N/mm²] ile 2519 [N/mm²] arasında değişmektedir.

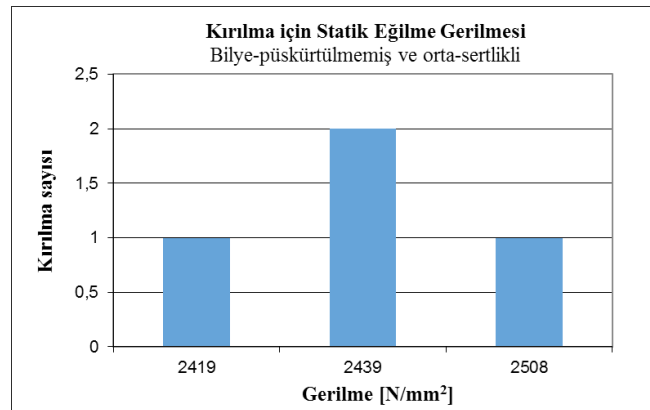
Bilye-püskürtülmemiş, düşük-sertlikli, orta-sertlikli ve yüksek-sertlikli dişli çarkların tümünde yüzey sertliği arttığında, statik eğilme dayanımı artmaktadır.

Tablo 6. Bilye-püskürtülmemiş dişli çarklar için statik eğilme testi sonuçları

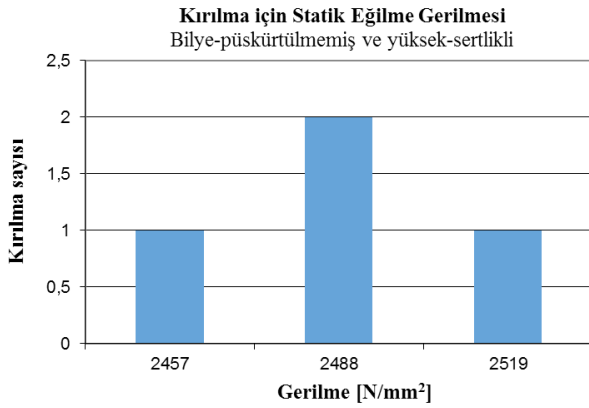
Grup	Sertleştirme İşlemi	Yüzey Sertliği [HV1]	Bilye Püskürtme	Hasar-daki Statik Yük F_n [N]	Hasar-daki Diş-dibi Gerilmesi σ_{F0} [N/mm ²]
1	2 bar Azot (N ₂)	699,95	Uygulanmadı	127180	2403
				128910	2436
				128910	2436
				129080	2439
2	6 bar Azot (N ₂)	701,3	Uygulanmadı	128030	2419
				129080	2439
				129080	2439
				132710	2508
3	20 bar Helyum (He)	717,97	Uygulanmadı	130030	2457
				131680	2488
				131680	2488
				133340	2519



Şekil 9. Bilye-püskürtülmemiş, düşük-sertlikli dişli çarklar için hasara sebep olan statik eğilme gerilmelerinin histogramı



Şekil 10. Bilye-püskürtülmemiş, orta sertlikli dişli çarklar için hasara sebep olan statik eğilme gerilmelerinin histogramı



Şekil 11. Bilye-püskürtülmemiş, yüksek-sertlikli dişli çarklar için hasara sebep olan statik eğilme gerilmelerinin histogramı

III.GÜVENİRLİK ANALİZİ

Güvenirlik analizi için, statik eğilme dayanımının ortalama değerleri, standart sapmaları ve standart değişkenleri hesaplanmıştır ve bu değerler Tablo 7 ve Tablo 8'de sunulmuştur.

3.1 Hasar İhtimali Fonksiyonu

Hasar ihtimali hesaplamaları için aşağıdaki fonksiyon kullanılmıştır [14]:

$$f(\sigma) = \frac{1}{S_\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\sigma - \sigma_m)^2}{2S_\sigma^2}\right] \quad (2)$$

burada S_σ standart sapma, σ nominal gerilme ve σ_m gerilmenin ortalama değeridir.

3.2 Ortalama Değer

Gerilmenin ortalama değeri, σ_m [N/mm²] için aşağıdaki fonksiyon kullanılmıştır [14]:

$$\sigma_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sigma_i \quad (3)$$

burada n testlerin sayısı ve σ_i [N/mm²] her bir test için ölçülen gerilmedir.

3.3 Standart Sapma

Gerilmenin standart sapması S_σ [N/mm²] için aşağıdaki fonksiyon kullanılmıştır [14]:

$$S_\sigma = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\sigma_i - \sigma_m)^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

burada σ_i [N/mm²] her bir test için ölçülen değerdir ve σ_m [N/mm²] gerilmenin ortalama değeridir.

3.4 Standart Değişken

Gerilmenin standart değişkeni z_α için aşağıdaki fonksiyon kullanılmıştır [14]:

$$z_\alpha = \frac{\sigma_i - \sigma_m}{S_\sigma} \quad (5)$$

burada σ_i [N/mm²] malzemenin literatürde verilen static eğilme dayanımıdır.

IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bilye-püskürtülmüş dişli çarklar için statik eğilme dayanımının güvenilirlik analizi parametreleri Tablo 7'de sunulmaktadır.

Tablo 7. Bilye-püskürtülmüş dişli çarkların güvenilirlik analizi parametreleri

Grup	Sertleştirme işlemi	Referans dayanım σ_i [N/mm ²]	Ortalama değer σ_m [N/mm ²]	Standart sapma S_σ [N/mm ²]	Standart değişken z_σ [-]	Güvenirlik R [%]
1	2 bar Azot (N ₂)	2309,8	2323,25	59,37	-0,2265	>99
2	6 bar Azot (N ₂)	2335,3	2485,25	4,5	-33,3222	>99
3	20 bar Helyum (He)	2369,3	2491,75	4,5	-27,2111	>99

Bilye-püskürtülmüş ve düşük sertlikli dişli çarkların (1.grup), kırılma hasarının gerçekleştiği ortalama gerilme değeri σ_m , referans dayanım değeri σ_i 'den % 0,58 daha yüksektir.

Bilye-püskürtülmüş ve orta sertlikli dişli çarkların (2.grup), kırılma hasarının gerçekleştiği ortalama gerilme değeri σ_m , referans dayanım değeri σ_i 'den % 6,4 daha yüksektir.

Bilye-püskürtülmüş ve yüksek sertlikli dişli çarkların (3.grup), kırılma hasarının gerçekleştiği ortalama gerilme değeri σ_m , referans dayanım değeri σ_i 'den % 5,2 daha yüksektir.

Bilye-püskürtülmemiş dişli çarklar için statik eğilme dayanımının güvenirlilik parametreleri Tablo 8’de sunulmaktadır.

Tablo 8. Bilye-püskürtülmemiş dişli çarkların güvenirlilik analizi parametreleri

Grup	Sertleştirme işlemi	Referans dayanım σ_i [N/mm ²]	Ortalama değer σ_m [N/mm ²]	Standart sapma S_σ [N/mm ²]	Standart değişken z_σ [-]	Güvenirlilik R [%]
1	2 bar Azot (N ₂)	2309,8	2428,5	17,05	-6,9618	>99
2	6 bar Azot (N ₂)	2335,3	2451,25	38,99	-2,9768	>99
3	20 bar Helyum (He)	2369,3	2488	25,31	-4,6898	>99

Bilye-püskürtülmemiş ve düşük sertlikli dişli çarkların (1.grup), kırılma hasarının gerçekleştiği ortalama gerilme değeri σ_m , referans dayanım değeri σ_i ’den % 5,1 daha yüksektir.

Bilye-püskürtülmemiş ve düşük sertlikli dişli çarkların (3.grup), kırılma hasarının gerçekleştiği ortalama gerilme değeri σ_m , referans dayanım değeri σ_i ’den % 4,9 daha yüksektir.

Bilye-püskürtülmemiş ve düşük sertlikli dişli çarkların (2.grup), kırılma hasarının gerçekleştiği ortalama gerilme değeri σ_m , referans dayanım değeri σ_i ’den % 5,0 daha yüksektir.

Bilye-püskürtülmüş ve bilye-püskürtülmemiş dişli çarkların statik eğilme dayanımı karşılaştırıldığında; düşük-sertlik için % 4,5 orta sertlik için % 1,4 ve yüksek sertlik için % 0,15 fark vardır.

Bilye-püskürtme işleminin dişli çarkların statik eğilme dayanımını artırıcı-olumlu bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Çekirdek sertliğinin, dişli çarkların statik eğilme dayanımının belirlenmesinde, hasar oluşumu yüzeyden başladığından dolayı belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Dişli çark dişlerinin statik eğilme dayanımının ortalama değerleri 20MnCr5 dişli çark malzemesinin statik eğilme dayanım değeri olan $\sigma_e=2180$ [N/mm²] den (650 HV ve yukarı için) [12] daha büyüktür.

4.1 Hasar Yüzeyinin Makro-Yapısı

Dişli çarkın hasar yüzeyinin makro-yapısı bir “PROGRESS 3012 Digital optik kamera” ile gözlemlenmiştir. Bilye-püskürtülmüş ve bilye-püskürtülmemiş dişli çarklar için hasar yüzeylerinin görünümü Şekil 12-13’de gösterilmektedir. Kırılma yüzeyleri çatlağın maksimum çekme gerilmesine

göre yüzeyden başladığı tipik statik yükleme hasarları görünümündedir. Şekil 14 diş-dibi eğilme hasarının dış simetri eksenine ile 30° eğim yapan doğrunun diş-dibi kavislerine teğet olduğu noktada olduğunu gösterir.



Şekil 12. Bir bilye-püskürtülmüş, yüksek-sertlikli dişli çarkın dişinin kırılma yüzeyi



Şekil 13. Bir bilye-püskürtülmemiş, yüksek-sertlikli dişli çarkın dişinin kırılma yüzeyi



Şekil 14. Silindirik düz dişli çarkın dişinin hasar görünümü

V. SONUÇLAR

Bu çalışmada, farklı sertlikteki silindirik düz dişli çarkların dişinin statik eğilme dayanımı güvenilirlik temelinde deneysel olarak incelenmiştir. Bu amaçla, bilye-püskürtülmüş ve bilye-püskürtülmemiş düşük-sertlikli, orta-sertlikli ve yüksek-sertlikli gibi farklı çekirdek ve yüzey sertlik değerlerine sahip dişli çarklar pulsator test makinasında test edilmiştir.

Test sonuçları sertliğin dişli çarkların dişlerinin statik eğilme dayanımlarının belirlenmesinde iyi bir referans olduğunu göstermiştir.

- i. Hasar yüzeyinin gözlemlenmesiyle, bir tipik statik yüklenme hasarı yüzeyi ve hasarın diş simetri eksenine ile 30° eğim yapan doğrunun diş kavislerine teğet olan noktada olduğu görülmektedir.
- ii. Sertlik değerinin artması dişli çarkın diş-dibi eğilme dayanımının artmasıyla sonuçlanmaktadır.
Bir yüksek eğilme dayanımı değeri 20 bar Helyum (He) atmosferinde ısıl işlem görmüş yüksek-sertlikli dişli çarklar için elde edilmiştir.
- iii. Düşük-sertlikli dişli çarklar, 2 bar Azot (N₂) atmosferinde sertleştirilerek elde edilmiştir. Düşük-sertlikli dişli çarkların güvenilirlik seviyeleri (R>99%) istenilen değerleri sağlamaktadır.
- iv. Orta-sertlikli dişli çarklar, 6 bar Azot (N₂) atmosferinde sertleştirilerek elde edilmiştir. Orta-sertlikli dişli çarkların güvenilirlik seviyeleri (R>99%) istenilen değerleri sağlamaktadır.
- v. Yüksek-sertlikli dişli çarklar, 20 bar Helyum (He) atmosferinde sertleştirilerek elde edilmiştir. Yüksek-sertlikli dişli çarkların güvenilirlik seviyeleri (R>99%) istenilen değerleri sağlamaktadır.
- vi. Bilye-püskürtme dişli çarkların değişken eğilme dayanımlarının iyileştirilmesinde etkili bir işlem olmasına rağmen, dişlilerin statik eğilme dayanımlarının iyileştirilmesinde hiç etkili olmadığı belirlenmiştir.
- vii. Çekirdek sertliğinin, dişli çarkların statik eğilme dayanımının belirlenmesinde, hasar oluşumu yüzeyden başladığından dolayı, belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.
- viii. Bütün test gerilmeleri referans dayanım değerlerinin üzerinde olduğundan, bütün dişli çarkların güvenilirliklerinin 99% civarında olduğunu tahmin etmek mümkün olmasına rağmen, bir güvenilirlik analizi ürün güvenilirliğini tahmin etmek için her bir imalat ve tasarım aşamasında gereklidir.

- ix. Dişli çarklar yaygın olarak mekanik sistemlerde kullanıldığından, elde edilen sonuçlar ve kullanılan metotlar dişli imalatçıları için faydalıdır.

Teşekkür

Yazar, Münih Teknik Üniversitesi, FZG Dişli Çark Araştırma Merkezi'nde misafir araştırmacı olduğu süreçte katkılarından dolayı Prof. Dr.-Ing. Bernd Robert Höhn'e teşekkür eder.

Kaynaklar

- [1] Juvinal, Robert C. and Marshek, Kurt M., (2000). Fundamentals of Machine Component Design, *John Wiley & Sons, Inc.*, U.S.A.
- [2] William D. Callister, Jr., (2007). Materials Science and Engineering, An Introduction, *John Wiley & Sons, Inc.*, U.S.A.
- [3] Karin Björkeborn, Uta Klement, Hans-Börje Oskarson, (2010). Study of microstructural influences on machinability of case hardening steel, *Int. J. of Advanced Manufacturing Technology*, 49, 441-446.
- [4] A.T. Vielma, V.Llaneza, F.J. Belzunce, (2014). Shot peening intensity optimisation to increase the fatigue life of a quenched and tempered structural steel, *Procedia Engineering* 74, 273-278.
- [5] S. B. Mahagaonkar, P. K. Brahmanekar, C. Y. Seemikeri, (2008). Effect of shot peening parameters on microhardness of AISI 1045 and 316L material: an analysis using design of experiment, *Int. J. of Advanced Manufacturing Technology*, 38, 563-564.
- [6] R. Yang, X Zhang, D. Mallipeddi, N. Angelou, H.L. Toftegard, Y.Li, J. Ahlström, L. Lorentzen, G. Wu, X. Huang, (2017). Effect of shot peening on the residual stress and mechanical behaviour of low-temperature and high-temperature annealed martensitic gear steel 18CrNiMo7-7, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 219, 1-7.
- [7] Mehmet Bozca, (2008). Influence of core hardness on bending strength of tooth in cylindrical gears under quasistatic loading conditions, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 31, 902-910.
- [8] VDI 4001: Verein Deutscher Ingenieure –Handbuch Technische Zuverlässigkeit.
- [9] Fang Jun Zuo, Le Yu, Jinhua Mi, Zheng Liu, Hong Zhong Huang, (2015). Reliability analysis of gear transmission with considering failure correlation, *Maintenance and Reliability*, 17 (4) 617-623.
- [10] Alessandro Stenico, (2007). Werkstoffmechanische Untersuchungen zur Zahnfußtragfähigkeit einsatzgehärteter Zahnräder, *Institut für Maschinen – und Fahrzeugtechnik – Lehrstuhl für Maschinenelemente, Technische Universität München, München*.

- [11] Hamza Kemal Akyıldız, (1998). Bilyeli dövmenin Fe+%2 Cu +%0,5 C Toz Metal Çeliđin Yorulma Davranışına Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi, Fen BilimleriEnstitüsü*, Ankara.
- [12] ISO 6336-5, Calculation of load capacity of spur and helical gears-Part 5: Strengthand quality of materials.
- [13] ISO 6336-3, Calculation of load capacity of spur and helical gears-Part 3: Calculation of tooth bending strength.
- [14] Bernd Bertsche, “Reliability in Automotive and Mechanical Engineering”, Springer,2008.

Determination of Chlorpyrifos Residues in Cherry Samples by Headspace Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography Mass Spectrometry

Direkt Daldırma Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Kiraz Örneklerinde Klorpirifos Kalıntılarının Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresinde Tayini

Oya AYDIN URUCU¹ , Ece KÖK YETİMOĞLU¹ , Deniz DEVECİOĞLU¹ 

¹University of Marmara, Faculty of Arts and Sciences, Goztepe Campus, 34722, Istanbul, Turkey

Abstract

A method based on a direct immersion solid phase microextraction gas chromatography – mass spectrometry (DI-SPME-GC-MS) was developed for the quantitative determination of chlorpyrifos (CRF) residues in cherry samples. The performance of three kinds of commercial fiber coatings: PA (polyacrylate, 85µm), PDMS–DVB (polydimethylsiloxane–divinylbenzene 65 mm) and PDMS (polydimethylsiloxane, 100 mm) were compared. Various parameters affecting SPME procedures such as temperature, extraction and desorption times, salinity, stirring rate were investigated. The analytes from all sample extracts were preconcentrated for 30 minutes in the SPME fiber at 60 °C and then the fiber was desorbed by heating at 250 °C for 10 minutes in the gas chromatography injection port. Limits of detection (LOD) and quantitation (LOQ) values were 0.03 µg/L and 0.1 µg/L, respectively. An average recovery range was 93-98% with relative standard deviation (RSD) < 10 %.

Keywords: Fiber, Pesticides, DI-SPME, GC-MS

Öz

Direkt daldırma katı fazlı mikroekstraksiyon ile kiraz örneklerinde klorpirifos kalıntılarının gaz kromatografisinde tayini (DI-SPME-GC-MS) için bir yöntem geliştirilmiştir. Üç çeşit ticari fiber kaplamanın, PA (poliakrilat, 85 µm), PDMS-DVB (polidimetilsiloksan-divinilbenzen 65 mm) ve PDMS (polidimetilsiloksan, 100 mm), performansı karşılaştırıldı. Katı Fazlı Mikroekstraksiyon prosedürlerini etkileyen sıcaklık, ekstraksiyon ve desorpsiyon süreleri, tuzluluk, karıştırma oranı gibi çeşitli parametreler incelendi. Tüm numune ekstraktlarından alınan analitler, 30 dakika boyunca 60 ° C' de SPME fiberine adsorbe edilmiş ve daha sonra fiber, gaz kromatografi enjeksiyon portunda 10 dakika boyunca 250 ° C' de ısıtılarak desorpsiyon sağlanmıştır. Yöntemin tespit sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 0,03 µg / L ve 0,1 µg / L dir. Yöntemin ortalama geri kazanım aralığı % 93-98 iken bağıl standart sapma (RSD) < % 10 dur.

Anahtar Kelimeler: Fiber, Pestisit, DI-SPME, GC-MS

I. INTRODUCTION

With a growing population, producers rather than obtaining fewer products via natural processes started using various chemicals (pesticides) to increase production. The number of used pesticides and their complexity has increased significantly over time. After the application pesticides may exhibit various different behaviors. While some of them may evaporate into the atmosphere, some can mix with surface waters via water flow and erosion or may undergo photodegradation due to sunlight. Generally, 0.015% – 6% of the amount of pesticides used reach the target living organism, while the rest gets mixed into the environment. Pesticides have been found to be carcinogens and mutagens and affect nervous system. Chlorpyrifos is the kind of pesticide organophosphorus (OPP). This compound is used for controlling various harmful pests

of mosquitoes, flies, soil and greens. It is difficult to measure small amounts of pesticides found in natural foods, because foreign ions and matrix effect may interfere with these measurements [1-3]. Chromatography is one of the most common methods used for this purpose, but an extraction step is needed prior to the measurement [4-9]. Among the extraction techniques used for analysis of pesticides are liquid – liquid extraction [10], solid phase extraction [11], QuEChERS method [9] and solid phase microextraction (SPME) [12-16]. The SPME is easy to use, feasible, rapid and solventless. The SPME also features unique preparation procedure, which is based on a length of fused silica fiber coated with a polymeric phase.

The fiber in the SPME is fused silica optical fiber. SPME applications have two types: gas sampling (headspace) or solution sampling (direct immersion). In both cases, the SPME's needle is brought to the appropriate position and the fiber is subjected to the action of the sample. Analytes partition between the coating and the sample. After equilibrium is reached, the metal needle is withdrawn and the next step is transferring of the substance from the fiber to the chromatograph [11, 2]. The goal of this study was to obtain reliable, sensitive, environmental friendly and quick extraction and analysis method for confirmation and quantification of chlorpyrifos in cherry samples.

II. MATERIAL AND METHOD

2.1 Apparatus

An Agilent 5975C (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) 6890 gas chromatographic system with split/splitless injector, and an HP 5973 mass detector were used to identify and quantify chlorpyrifos in samples. HP-5MS capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) was used for separation of pesticide. Helium was used as the carrier gas (1.0 mL/min). The injection port was held at 250 °C in splitless mode. The oven temperature program was shown in Table 1. A SPME fiber holder for manual use and fibers of PA (polyacrylate, 85 μ m), PDMS (polydimethylsiloxane, 100 mm) and PDMS–DVB (polydimethylsiloxane–divinylbenzene 65 mm) from Supelco (Bellefonte, PA, USA) were used.

Table 1: Oven temperature program of GC-MS for detection of chlorpyrifos

Ramp rate (°C/min)	Oven Temperature (°C)	Hold time (min)
----	100	2
15	250	5

2.2 Sample Preparation of Cherry Samples

Firstly, pits were removed from cherry samples and then the samples were passed through the blender. After weighing out 50 grams of each cherry species they were put into sample cups. Then all samples were treated with the same volume of 0, 0.1 mg/L, 0.01 mg/L and 0.005 mg/L intermediate solution of chlorpyrifos for the matrix-matched and standard addition procedures. The mixtures were vortexed for homogenization and incubated at 25 °C for 1 hour.

Water: methanol mixture was added to all samples and the volumes of all samples were brought up to the same level. The water: methanol ratio in the final sample was 80%, while the salt content was at 8%. The samples were placed in separate vials (4 mL). For direct immersion (DI)-SPME, the PDMS fiber (100 μ m) was directly immersed into sample and exposed to the solution stirred at 350 rpm. After an adsorption time of 30 min at 60 °C, the fiber was immediately injected into the GC injection port (250 °C). PDMS fiber was desorbed in the splitless mode for 10 min.

2.3 Comparison of Fiber Coatings

There are many types of SPME coatings available commercially. The most widely used coatings for definition of pesticide residues in fruit samples are polydimethylsiloxane–divinylbenzene (PDMS–DVB), polydimethylsiloxane (PDMS) and polyacrylate (PA). A SPME procedure using these three commercialized fibers was used for the detection of selected group of organophosphate pesticides. The detector response (peak area) of the chlorpyrifos samples was used for the comparison of extraction performance of PDMS, PA and PDMS–DVB. The PDMS coated fiber showed best extraction efficiency and therefore PDMS was chosen further experimental processes (Figure 1).

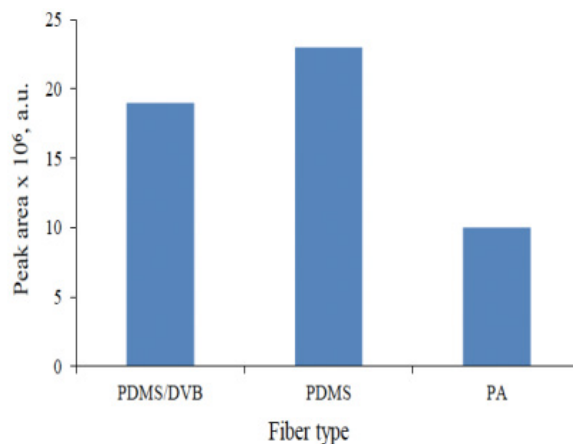


Figure 1. Comparison of fiber coatings (10 μ g/L chlorpyrifos, 30 min, 60°C, 300 rpm, n = 3, a.u: arbitrary unit)

III. RESULTS AND DISCUSSION

The main factors that influence the absorption and desorption processes in direct immersion solid phase micro extraction process were optimized.

3.1 Effect of Desorption Temperature

The injection port temperature should be high, consistent with the thermal stability of the sample, to give the fastest rate of evaporation and small sample volume into the column. For this reason, the injection port temperature was tested with the standard chlorpyrifos solution at the following temperature values 230°C, 250°C and 270°C, while the other parameters were held constant. As shown in Figure 2, the highest peak area was obtained at 250°C, therefore, 250°C was chosen as the optimum temperature for our experiments.

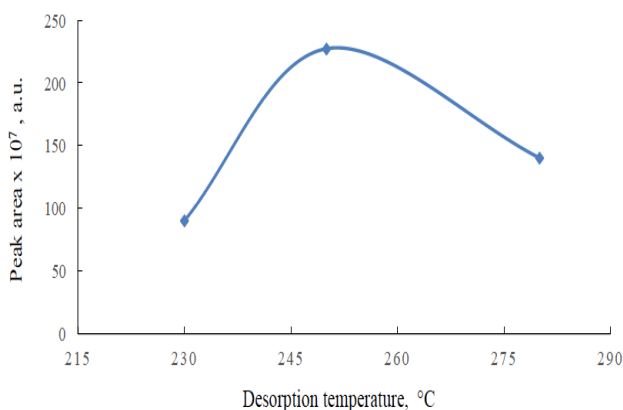


Figure 2. Influence of desorption temperature (10 µg/L chlorpyrifos, 30 min, 60°C, 300 rpm, n = 3, a.u: arbitrary unit)

3.2 The Effect of Organic Solvent on Sample Extraction

Firstly, we aimed to determine the optimal water: methanol mixture ratio to be used in the SPME method as an extraction solution in the analyses of chlorpyrifos in the cherry samples. For this purpose, we used ratios ranging from 90% (v/v) to 50% (v/v). The rate at which extraction was the highest was determined as 80% (v/v). (Figure 3)

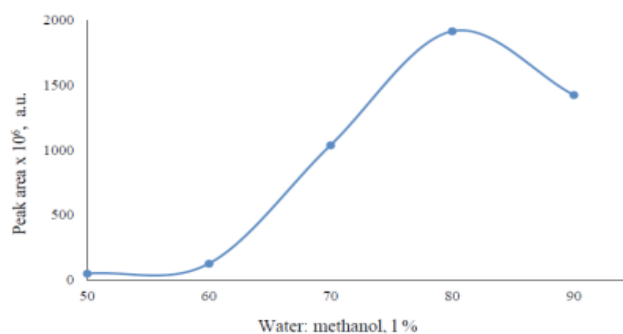


Figure 3. Influence of organic solvent mixture ratio (10 µg/L chlorpyrifos, 30 min, 60°C, 300 rpm, n = 3, a.u: arbitrary unit)

3.3 Effect of Extraction Temperature

While high temperatures provide rapid evaporation, they also play a role in increasing the rate of diffusion of substances. This in turn, ensures that more substance is adsorbed on the fiber. Furthermore, as the temperatures increase the SPME fiber coating's ability to adsorb organic matter decreases. Moreover, high temperatures increase the degradation rate of pesticides undergoing hydrolysis and thus decrease the yield. Therefore, it is more suitable to use low temperatures for analysis of unstable compounds. In our study, a range of temperatures from 30 to 80°C were used in order to determine the highest optimal extraction temperature for analysis of substances. 60°C was selected as the optimal extraction temperature (Figure 4).

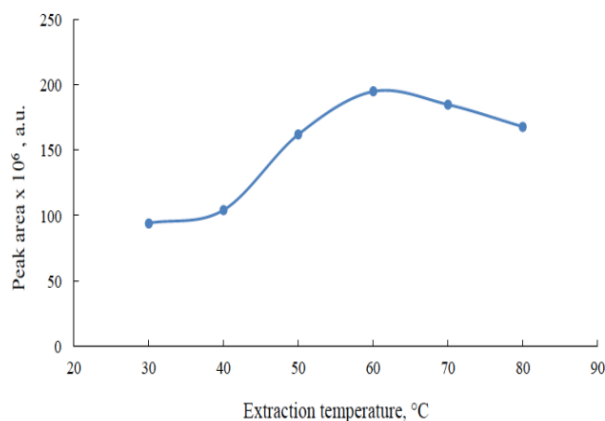


Figure 4. Influence of extraction temperature (10 µg/L chlorpyrifos, 30 min, 300 rpm, n = 3, a.u: arbitrary unit)

3.4 Influence of extraction time

The effect of extraction time plays a considerable role in extraction procedure. Since the adsorption of substances with large molecules will take longer, the extraction

time may need to be prolonged as well. In this study, the influence of the extraction time on the efficiency of extraction procedure was obtained by testing the extraction times between 20 min to 40 min. 30 minute was found optimum time for the PDMS fiber extraction. (Figure 5).

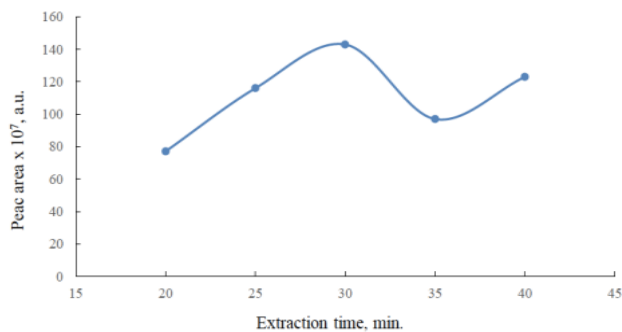


Figure 5. Influence of extraction time (10 µg/L chlorpyrifos, 60°C, 300 rpm, n = 3, a.u.: arbitrary unit)

3.5 Speed and stirring

During the stirring step the adsorption of samples onto fiber material is activated and accelerated. The speed of extraction is dependent on dimensions of the vial and a magnetic stirrer. During a very fast extraction, the quantities of adsorbed substance are reduced. In our study, stirring rates was tested between 200 to 500 rpm. The ideal stirring rate was determined as a 300 rpm (Figure 6).

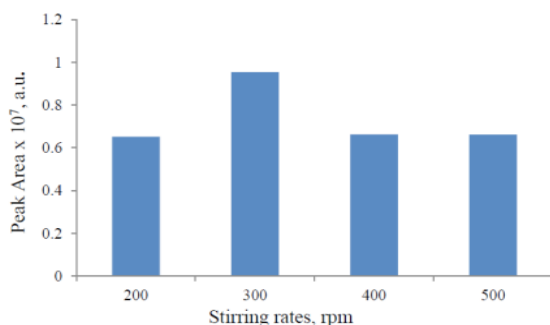


Figure 6. Influence of stirring rates (10 µg/L chlorpyrifos, 60°C, n = 3, a.u.: arbitrary unit)

3.6 Salt concentration

Addition of salt to samples changes the solubility of desired substance in the sample and thus enables more efficient extraction. Hence, we investigated the influence of adding salt on our extraction procedure as well. The samples were prepared that had 1 ppm chlorpyrifos and NaCl:water

solutions ranging from 0.2% (w/v)-10% (w/v), while all other conditions were kept constant. The highest peak area was achieved with 8% salt, thus this concentration was chosen to use in other experiments (Figure 7).

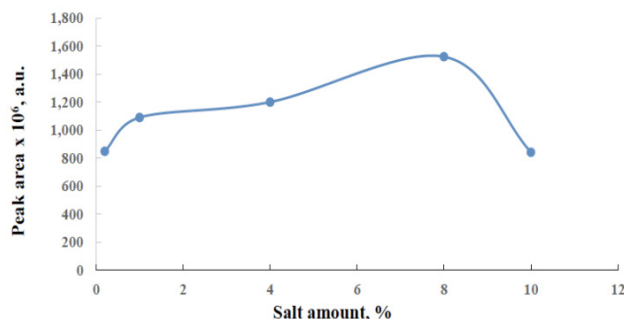


Figure 7. Influence of salt addition (10 µg/L chlorpyrifos, 30 min, 60°C, 300 rpm, n = 3, a.u.: arbitrary unit)

3.7 Analytical performance of method

The dynamic linear range of GC-MS combined with the solid phase microextraction method was obtained by assay of different concentration levels. The linear range was determined 0.04 –50 µg/L ($y = 13377x - 30.232$) with the correlation coefficient (R^2) exceeding 0.9886. The LOD and LOQ for chlorpyrifos were determined as 0.03µg/L and 0.1 µg/L with the lowest concentration that generated minimum signal-to-noise ratio of 3:1 and 10:1, respectively. Meanwhile, the relative standard deviation (RSD %) was determined to be 9%, 5%, 2% for concentrations such as, 0.05 µg/L, 0.1 µg/L and 0.3 µg/L, respectively. GC-MS chromatogram of chlorpyrifos in a cherry sample was given in Figure 8. A standard mixture of commonly used organophosphate pesticides (ametryn, azinphos-methyl, azinphos-ethyl, simazine, atrazine, diazinon, molinate, parathion-methyl, pendimethalin, prometryn, propazine, alachlor, metolachlor, malathion, terbuthylazine, pirimicarb, terbutryn, trifluralin, parathion-ethyl) were analysed to determine the specificity for chlorpyrifos in carry samples. According to our results, all samples at a concentration of 1.0 µg/L none of the tested pesticides were interfered with the accurate detection of chlorpyrifos in the mixed solution.

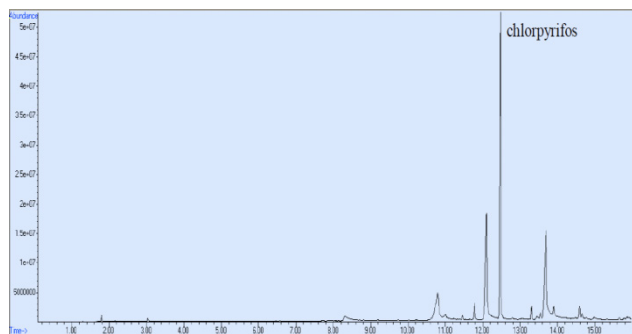


Figure 8. GC-MS Chromatogram of chlorpyrifos (m/z : 199 (99%), retention time: 12.53 min.)

CONCLUSIONS

A sensitive, specific and simple GC-MS-SPME method was developed for detection of chlorpyrifos in cherry samples. SPME is an attractive solvent free extraction method, reduces disposal costs as well as extraction time. The accuracy of this procedure was assessed using recovery assays and reference materials. In this study limits of detection (LOD) and quantitation (LOQ) values of method were determined as 0.03 µg/L and 0.1 µg/L, respectively and average recovery range was 93-98% with relative standard deviation (RSD) < 10 %. We believe that this procedure is a useful alternative for the accurate detection of chlorpyrifos and cherry samples.

ACKNOWLEDGMENT

This procedure is supported by the Scientific Research Project Unit of Marmara University. [FEN-C-YLP-090414-0101].

REFERENCES

- [1] Buchel, K. H., (1983). *Chemistry of Pesticides*, Hardcover, 42-70.
- [2] Gündüz, Z. Y., (2013). Determination of pesticides in gas chromatography with solid phase microextraction method. *PhD thesis, Marmara University FBE, Istanbul, Turkey*, 15-30.
- [3] Zhang, L., Liu, S., Cui, X., Pan, C., Zhang, A. & Chen, F., (2012). A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods. *Central European Journal of Chemistry*, 10(3), 900-925.
- [4] Bakırcı, G. T., & Hışıl, Y., (2011). Fast and simple extraction of pesticide residues in selected fruits and vegetables using tetrafluoroethane and toluene followed by ultrahigh-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 135, 1901-1913.
- [5] Bulut, S., Akkaya, L., Gök, V., & Konuk, M., (2010). Organochlorine pesticide residues in butter and kaymak in Afyonkarahisar, Turkey. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 9, 2797-2801.
- [6] Korba, K., Pelit, L., Pelit, F. O., Özdokur, K. V., Ertaş, H., Eroğlu, A. E., & Ertaş, N., (2013). Preparation and Characterization of Sodium Dodecyl Sulphate Doped Polypyrrole Solid Phase Micro Extraction Fiber and its Application to Endocrine Disruptor Pesticide Analysis. *Journal of Chromatography B*, 929, 90– 96.
- [7] Pelit, F. O., Ertaş, H., Seyrani, I., & Ertaş, F. N., (2013). Method for the Determination of Common Endocrine Disruptor Pesticides in Wine Samples with an Estimation of the Uncertainty of the Analytical Results. *Food Chemistry*, 138, 54-61.
- [8] Pelit, F. O., Pelit, L., Ertaş, H., & Ertaş, F. N., (2013). Development of a Gas Chromatographic Method for the Determination of Chlorpyrifos and its Metabolite Chlorpyrifos-Oxon in Wine Matrix. *Journal of Chromatography B*, 904, 35-41.
- [9] Bakırcı, G. T., Yaman, A. D. B., Bakırcı F., & Ötleş, S. (2014). Pesticide residues in fruits and vegetables from the aegean region. Turkey, *Food Chemistry*, 160, 379-392.
- [10] Ho, Y. M., Tsoi Y. K., & Sze-Yin, K. L., (2013). Highly sensitive and selective organophosphate screening in twelve commodities of fruits, vegetables and herbal medicines by dispersive liquid-liquid microextraction. *Analytical Chimica Acta*, 58(775), 58-66.
- [11] Andreu, V., & Pico, Y., (2004). Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry* 23 (10), 772-789.
- [12] Cardoso, A. S., Feliciano, S. A., & Rebelo, M. H., (2009). Optimization and validation of a SPME-GC-ECD methodology for the determination of organochlorine pesticides in natural spring waters from portugalthe. *Journal of Society of Ecological Chemistry and Engineering*, 16 (52), 138-153.
- [13] Coelho, E., Ferreira, C., & Almeida, M. M. C. J., (2008). Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by SPME-GC-FID in Environmental and Tap Waters. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 1084-1097.
- [14] Ma, J., Xiao, R., Li, J., Zhao, X., Shi, B., & Li, S., (2009). Determination of organophosphorus pesticides in underground water by SPE-GC-MS. *The Journal of Chromatographic Science*, 47, 110-115.
- [15] Popiel, S., & Sankowska, M., (2011). Determination of chemical warfare agents and related compounds in environmental samples by solid-phase microextraction with gas chromatography. *Journal of chromatography A*, (1218), 8457-8479.
- [16] Pawliszyn, J., (1999). Applications of solid phase microextraction. *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK, 57-70.

HLA Moleküllerinde Peptit Ligandlarının Kompleks Stabilitesine Olan Etkisinin Araştırılması

Investigation of the Effect of Peptide Binding on the Complex Stability of HLA

Asuman BUNSUZ¹ , Onur SERÇİNOĞLU¹ , Pemra ÖZBEK SARICA² 

¹Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Bölümü, 34722, İstanbul

²Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, 34722, İstanbul

Öz

Hücre yüzey glikoproteinleri olan Temel Doku Uygunluk Kompleks (MHC) molekülleri yabancı antijenlere bağlanır ve onları uygun immün tanınma için antijen sunucu hücrelerin yüzeyindeki T lenfosit hücrelerine sunar. İlk olarak insanlarda lökosit hücrelerinde tanımlanmış oldukları için, aynı zamanda İnsan Lökosit Antijenleri (HLA) olarak da isimlendirilirler. Son zamanlarda peptit bazlı aşılarda tasarlanması üzerine odaklanan çalışmalar, peptitin sitotoksik T hücre aracılı immün cevabı uyarma yeteneği olarak tanımlanan peptit immunojenite mekanizmasının anlaşılmasına olanak sağlamaktadır. Peptit immünojenitesinin, peptit-HLA kompleksinin stabilitesi ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, AIFQSSMTK and QVPLRPMTYK peptitlerini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin stabilitesinin temel moleküler mekanizmalarını ortaya çıkarmak için moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirilmiştir ve ENCOM sunucusu kullanılarak peptit rezidüleri üzerinde gerçekleştirilen tek nokta mutasyonlarının protein termostabilitesine olan tahmini etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: MHC Molekülü, Stabilite, Moleküler Dinamik Simülasyonu, Mutasyon, ENCOM

Abstract

Major Histocompatibility Complex (MHC) genes encode for the MHC molecule which is a cell surface glycoprotein that binds to foreign antigens and presents them to T lymphocyte cells on the surface of Antigen Presenting Cells (APCs) for appropriate immune recognition. Initially they have been identified in human leukocyte cells; hence they are also referred to as Humans Leukocyte Antigens (HLAs) in humans. Recently, studies focusing on designing peptide-based vaccines have allowed a better understanding of the mechanism of peptide immunogenicity, which is defined as the ability of a peptide to stimulate CTL mediated immune response. Peptide immunogenicity is also known to be related to the stability of peptide-HLA complex. Although there are several experimental methods in literature, molecular dynamics (MD) simulation methods have been widely used to understand structural, kinetic and thermodynamic properties of peptide-MHC complexes at the atomic level. In this study, the molecular mechanisms underlying the stability of HLA-A*03:01 and HLA-A*11:01 alleles bound to AIFQSSMTK and QVPLRPMTYK peptides was investigated by performing 50 ns long MD simulations of these peptide-HLA complexes using NAMD 2.9 software with CHARMM22 force field at 310 K. Root mean square deviation (RMSD), root mean square fluctuation (RMSF) and principal component (PCA) analysis were performed on the equilibrated MD simulation trajectories. According to RMSD analysis, in the presence of AIFQSSMTK peptide, HLA-A*03:01 allele is found to be more stable than HLA-A*11:01, while HLA-A*11:01 allele is found to be more stable than HLA-A*03:01 in the presence of QVPLRPMTYK peptide. Furthermore, according to PCA analysis, the differences between AIFQSSMTK peptide-HLA-A*03:01 and AIFQSSMTK peptide-HLA-A*11:01 complexes are observed in regions containing polymorphic residues (T9P, D90A, A152E, Q156L, E161D, P105S and R163T), while the differences between QVPLRPMTYK peptide-HLA-A*03:01 and QVPLRPMTYK

peptide-HLA-A*11:01 complexes are detected in regions containing polymorphic residues (D90A, A152E, Q156L, E161D ve R163T). Additionally, estimated effects of single point mutations on the protein thermostability were investigated via ENCOM server, which uses Modeller to create mutant models. Our computational mutagenesis studies reveal that for HLA-A*03:01 and HLA-A*11:01 alleles bound to AIFQSSMTK peptide; P2, P3 and P9 are the three strongest stabilizing residues whereas residue P10 is the most stabilizing residue for HLA-A*03:01 and HLA-A*11:01 alleles bound to QVPLRPMTYK peptide. Moreover, for AIFQSSMTK peptide, the importance of the secondary anchor residue, P6, on stable binding is recognized while for QVPLRPMTYK peptide, the importance of P7 on stable binding is observed. As a result, it can be concluded that the computational approaches used in this study provides detailed information for the stability of HLA-A*03:01 and HLA-A*11:01 alleles bound to AIFQSSMTK and QVPLRPMTYK peptides and our methodology can be used to guide future experiments in this field.

Keywords: MHC Molecules, Stability, Molecular Dynamics Simulations, Mutation, ENCOM

I. GİRİŞ

Omurgalılarda bulunan MHC (Major Histocompatibility Complex, Büyük Doku Uygunluk Kompleksi) sistemi insanlarda ilk kez lökosit hücrelerinde gözlemlenmiş olmalarından dolayı İnsan Lökosit Antijenleri-Human Leukocyte Antigen (HLA) olarak adlandırılmıştır ve bu adlandırma, insan MHC molekülleri için hali hazırda yaygınlıkla kullanılmaktadır. HLA antijenleri, 6. kromozomun kısa kolu üzerinde yerleşen MHC lokusu tarafından kodlanmaktadır. HLA tarafından kodlanan proteinler kişiye özeldir ve bağışıklık sistemi tarafından kendinden olanı ve olmayanı ayırmakta kullanılır. Bu sayede hastalık tetikleyici yabancı proteinlere karşı savunma mekanizması oluşturur. Hücrelere yapışan yabancı proteinleri tanır, savunma hücreleri de onlara saldırır. Fizyolojik işlevleri, protein antijenlerinden kaynaklanan peptitleri antijene özgül T lenfositlerine sunmaktır. Organ nakillerinde HLA antijenlerinin uyumu son derece önemlidir, aksi takdirde bağışıklık sistemi tarafından diğer insanların doku antijenleri yabancı bir doku olarak algılanır ve reddetme tepkilerine yol açabilir. MHC lokusu bilinen en polimorfik gen bölgelerinden biridir ve T hücrelerine peptit sunan sınıf I ve II MHC antijenlerini kodlar [1].

Her bir sınıf I molekülü bir α zinciri ve ona kovalent bağlı olmayan bağlarla bağlanan, β 2-mikroglobülin olarak adlandırılan ve MHC dışında kodlanan bir proteinden oluşur. Sınıf I molekülünün amino ucunun α 1 ve α 2 bükümleri 8-11 aminoasit uzunluğunda peptitlerin yerleşebileceği büyüklükte bir peptit bağlama oluşu oluşturur. Peptit

bağlama oluşunun tabanı T lenfositlerine gösterilecek peptitlerin bağlandığı kısım, oluşun yanları ve üst kısmı ise T hücre reseptörü ile temas halinde bulunan kısımdır. Sınıf I moleküllerinin polimorfik rezidüleri, yani farklı bireylerin MHC molekülleri arasında farklılık gösteren aminoasitleri, α zincirinin α 1 ve α 2 alt birimlerinde yer alır. Zincirin α 3 birimi değişken değildir ve T hücre eş-reseptörü CD8'in bağlanma noktasını içerir. Her sınıf II MHC molekülü bir α ve bir β zincirinden oluşur. Her iki zincirin amino ucu, α 1 ve β 1 alt birimleri, polimorfik rezidüleri içerir ve 10-30 aminoasit uzunluğunda peptitlerin yerleşebileceği büyüklükte bir peptit bağlama oluşu oluşturur. Değişken olmayan β 2 alt birimi T hücre eş-reseptörü CD4'ün bağlanma noktasını içerir [1, 2].

HLA kompleksleri üzerinde önceden yapılmış hesaplamalı çalışmalarda gruplar içerisinde benzer etkileşme mekanizmaları belirlenmiş, özellikle ligand bağlanma bölgelerinde alellere özgü peptit tanıma ve bağlanma özellikleri görülmüştür [3 – 5]. Yapılan HLA-peptit bağlanma çalışmalarında dizi bazlı çalışmalardan dizi motifleri [6, 7], matris bazlı metotlar [8], yapay öğrenme ('machine learning') [9 – 11] ve destek vektör makineleri ('support vector machine', SVM) [10] gibi birçok hesapsal yöntem kullanılmıştır. Yapı bazlı metotlar ise yüksek çözünürlüklü üç boyutlu yapıları kullanarak homoloji modelleme [12, 13], moleküler yamaşma ('docking') [14, 15] ve tarama ('threading') [16] metotlarını tek başına ya da bir arada kullanarak protein-peptit bağlanma tahmini yapmaktadır.

Bunların yanı sıra, bu zamana kadar, peptit-HLA etkileşimlerinin mekanizmasını anlamak için peptit bağlanma afinitesini ve HLA-peptit kompleksinin stabilitesini ölçen az sayıda çalışma yapılmıştır [17 – 20]. Bu çalışmalara ek olarak, deneysel çalışmalara yön göstermek ve sayısını azaltmak için peptit dizisine dayalı peptit bağlanma afinitesini ve HLA-peptit kompleksinin stabilitesini tahmin eden çeşitli hesaplamalı metotlar geliştirilmiştir [11, 21, 22, 23]. Fakat dizi temelli tahminler peptit bağlanma afinitesi ve HLA-peptit kompleksinin stabilitesinin doğru bir şekilde tahmin edilebilmesi için yeterli değildir. Bu sebeple, son yıllarda üç boyutlu yapıya dayalı tahminler gittikçe önemli hale gelmiştir ve peptit bazlı aşılardan tasarlanması ile ilgili çalışmaların artmasıyla, peptitin sitotoksik T hücre aracılı immün cevabı uyarma yeteneği olarak tanımlanan peptit immunojenite mekanizmasının anlaşılması konusu oldukça önem kazanmıştır [19, 22, 23, 24].

Literatürde çeşitli deneysel ve hesaplamalı metotlar olmasına rağmen, peptit-HLA komplekslerinin yapısal [25 – 29] kinetik [30] ve termodinamik [30, 31] özelliklerinin atomik düzeyde aydınlatılabilmesi için moleküler dinamik

simülasyon metotları oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü moleküler dinamik simülasyonları, protein stabilitesi için önemli olan molekül içi ve molekül dışı güçler hakkında da en ayrıntılı bilgiyi vermektedir [31, 32]. Moleküler dinamik simülasyonları bu alanda daha sonra yapılacak olan deneysel çalışmalar için öngörüler vermektedir.

Proteinde yer alan bazı rezidülerin mutasyonu protein yapısını ve termostabilitesini anlamlı bir şekilde etkileyebilmektedir [33]. Tek nokta mutasyonları ya da çoklu mutasyonlar denatürasyonun serbest enerjisini (ΔG) değiştirebilmekte ve ΔG 'deki değişim ($\Delta\Delta G$) de protein termostabilitesindeki değişiklikleri göstermektedir [34]. Mutasyonların termodinamik etkilerinin tahmini, hastalıklara neden olan mutasyonları anlamak için oldukça önemlidir. Bu çalışma kapsamında diğer çıktıları da desteklemek ve tamamlamak amacıyla Elastik Ağ Bağlantı Modeli (ENCOM) sunucusu kullanılmıştır. ENCOM proteinde var olan aminoasitlerin türünü ve etkileşen amino – asitlere özgü yan zincir etkileşimlerini hesap eden ilk normal mod analiz metodudur. ENCOM dinamikteki lokal farklılıkları tahmin edebilmekte ve termostabiliteyi titreşim entropisini temel alarak hesaplamaktadır [35].

(A3 süpertip ailesine ait olan HLA-A*0301 ve HLA-A*1101 alelleri bu ailenin en sık görülen allelleri [36]. Yüksek derecede homolog olup benzer peptitleri çapraz olarak sunmaktadırlar [37]. Lichterfeld ve arkadaşları [38] insan bağışıklık yetmezlik virüsü (HIV) epitopları olan AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerinin HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellere bağlandığını ve çapraz olarak T hücrelerine sunulduğunu ortaya çıkarmıştır. Son çalışmalarda [39], peptit bazlı HIV aşısının geliştirilmesi için HLA-A*0301 ve HLA-A*1101 alellerinin AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerini çapraz olarak nasıl sunduğunun mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.)

Bu çalışmada ise, insan bağışıklık yetmezlik virüsü (HIV) epitopları olan AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin gerçek hareketleri moleküler dinamik simülasyon yöntemleri uygulanarak, olası hareketleri ise normal mod analizi uygulanarak incelenmiştir. Normal mod analizi için ENCOM sunucusu kullanılarak peptit rezidüleri üzerinde tek nokta mutasyonları gerçekleştirilmiş ve bu mutasyonlardan kaynaklanan tahmini protein termostabilite değişiklikleri $\Delta\Delta G$ ($\Delta kcal/mol$) değerleri olarak elde edilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçların sonraki deneysel çalışmalar için yol gösterici olması beklenmektedir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

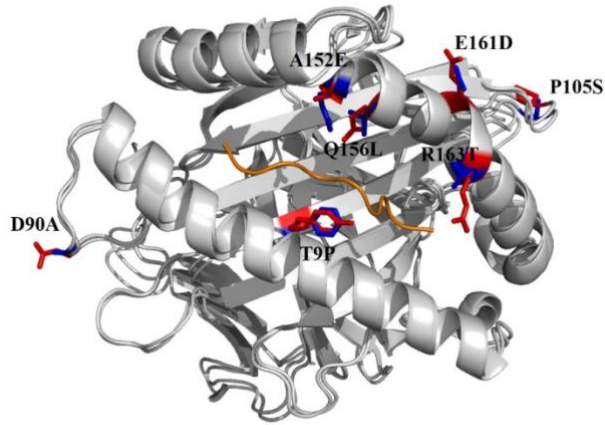
2.1 Materyal

Bu çalışma kapsamında, Protein Veri Bankasında (PDB) [40] üç boyutlu yapıları yayınlanmış olan AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 (PDB Kodu: 3RL1 [39]) ve HLA-A*11:01 alelleri (PDB Kodu: 1Q94 [41]); QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 (PDB Kodu: 3RL2 [39]) ve HLA-A*11:01 alelleri (PDB Kodu: 1QVO [41]) klasik moleküler dinamik simülasyonları ve normal mod analizi için kullanılmıştır.

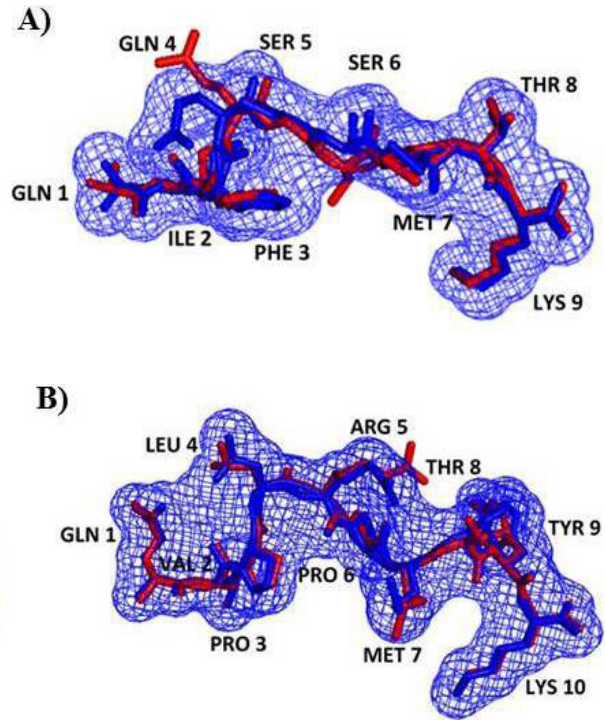
A3 süpertip ailesinin üyeleri olan A0303, A1101, A3101, A3301 ve Aw6801 alelleri benzer peptit bağlanma tercihleri gösteren sınıf I HLA molekülleridir. HLA-A3 alelleri, peptitlerinin 2. rezidü pozisyonunda genelde alanin (A), lösin (L), izolösin (I), valin (V), metiyonin (M), serin (S) ya da treonin (T) aminoasitlerini bulundururken karboksi ucunda ise pozitif yüklü aminoasitler olan arjinin (R) ve lizin (K) aminoasitlerini bulundurmaya tercih ederler [39].

HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri birbirlerinden peptit bağlanmasına ve T hücre reseptörü tanınmasına etki eden $\alpha 1$ ve $\alpha 2$ kısımlarında konumlanan 7 aminoasit sayesinde farklılaşmaktadır. Şekil 1'de polimorfik olan rezidüleri proteinin üç boyutlu yapısı üzerinde gösterilmiştir. Bu 7 polimorfik rezidünün 2 tanesi $\alpha 1$ kısmında yer alan T9F ve D90A aminoasitleri iken, diğer 5 rezidü $\alpha 2$ kısmında bulunan P105S, A152E, Q156L, E161D ve R163T aminoasitleridir. 152, 161 ve 163. pozisyonlarındaki polimorfik rezidüleri TCR bağlanma bölgesinde bulunduğu için HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellere bağlanan aynı peptitleri tanıyan farklı T hücre repertuarlarını anlayabilmek açısından önem arz etmektedir [39].

Bu çalışmada kullanılan AIFQSSMTK peptiti ters-transkriptaz enziminden elde edilen 9 aminoasitlik, QVPLRPMTYK peptiti ise Nef proteininden elde edilen 10 aminoasitlik insan bağışıklık yetmezlik virüsü (HIV) epitoplarıdır [41]. Peptitlerin farklı alellere bağlanma durumları Şekil 2'de detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. AIFQSSMTK peptidini bağlayan HLA-A*03:01 (PDB ID : 3RL1 [39]) ve HLA-A*11:01(PDB ID : 1Q94 [41]) alelleri arasında sekans diziliminin gösterimi, poli morfik rezidüleri mavi (HLA-A*03:01) ve kırmızı (HLA-A*11:01) renkle işaretlenmiş, peptit turuncu renkle, molekül gri renkle gösterilmiştir.



Şekil 2. (A) AIFQSSMTK peptidinin iki aleldeki konformasyonların üst üste konulmuş şekilde gösterimi, HLA-A*03:01 mavi, HLA-A*11:01 kırmızı renk ile gösterilmiştir. (B) QVPLRPMTYK peptidinin iki aleldeki konformasyonların üst üste konulmuş şekilde gösterimi, HLA-A*03:01 mavi, HLA-A*11:01 kırmızı renk ile gösterilmiştir.

2.2 Metot

2.2.1 Moleküler Dinamik Simülasyonları

Biyolojik moleküllerdeki teorik çalışmalarda en temel araçlardan biri olan moleküler dinamik (MD) simülasyon metodu klasik Newton Mekaniği aracılığı ile sistemi modelerken moleküler sistemlerin zamana göre hareketlerini hesaplamakta etkin olarak kullanılmaktadır. Sistemin iyi temsil edilmesi, simülasyon sonuçlarını deney sonuçları ile uyumlu hale getirir.

Bu çalışma kapsamında, AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri moleküler dinamik simülasyonları metodu uygulanmak üzere seçilmiş ve her iki molekül için 50 nanosaniye uzunluğunda ikişer adet MD simülasyonu yürütülmüştür. Simülasyon detayları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri üzerinde yürütülen moleküler dinamik simülasyon detayları

Peptit Adı	Alel Adı	PDB ID	MD Simülasyon Süresi	MD Simülasyon Sayısı	MD Simülasyon Dengeye Varrış Süresi
AIFQSSMTK	HLA-A*03:01	3RL1	50 ns	2	10 ns
	HLA-A*11:01	1Q94	50 ns	2	10 ns
QVPLRPMTYK	HLA-A*03:01	3RL2	50 ns	2	10 ns
	HLA-A*11:01	1QVO	50 ns	2	10 ns

MD simülasyonları su kutusunun boyutu 10 \AA^3 olarak ve sıcaklık 310 K 'de NPT koşullarında, NAMD 2.9 Moleküler Dinamik [42] programı ve CHARMM22 [43] potansiyel fonksiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen konformasyonların analizi için ortalama kare kök sapma (RMSD), atomik koordinatların mobilite analizi için ortalama karekök dalgalanma (RMSF) ve aminoasit hareketlerindeki ortalama sapma değerlerinin üzerinde temel bileşen analizi (Principal Component Analysis, PCA) hesapları yapılmıştır. Bunlara ek olarak peptit RMSF analizleri de yapılarak peptit değişmezliği ve bağlanma stabilitesi kontrol edilmiştir.

Simülasyonların tamamlanmasının ardından, simülasyon gidişinden belirlenecek denge kriteri olarak ortalama kare kök sapma (RMSD) sadece alfa karbonların koordinatları göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Ortaya çıkan grafiklere bakılarak tahmini dengeye ulaşma zamanları belirlenmiş ve takip eden analizlerde gidişinin sadece bu zamandan sonraki konformasyonlarını içeren denge kısmı göz önünde bulundurulmuştur. Denge zamanının belirlenmesinden sonra, simülasyon gidişlerinden su atomları

silinmiş ve her bir simülasyon için sadece bağlanma bölgesinin (HLA zincirinin ilk 180 aminoasitini oluşturan α -1 ve α -2 bölgelerinin) polipeptit zincirinin omurgasını oluşturan atomlar (alfa karbon, amino grubu azot atomu ve karboksil grubu karbon atomu) temel alınarak konformasyonlar üst üste bindirilmiştir. Bu işlem için referans olarak üst üste bindirilecek tüm konformasyonları temsil eden ortalama bir konformasyon hesaplanmıştır. Daha sonra, her bir peptit aminoasidi için ortalama karekök dalgalanma (RMSF) değerleri hesaplanmıştır. Bu değer, her bir peptit pozisyonundaki aminoasidin bağlanma bölgesine göre olan ortalama mobilitesinin bir göstergesidir. Böylelikle, HLA molekülünün bağladığı peptitin proteinin dinamik karakterine nasıl etki gösterdiği görülebilir.

RMSF değeri, sadece peptit aminoasitlerinin değil, protein yapısındaki diğer aminoasitlerin de mobilitesinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Bu amaçla, yukarıdaki prosedüre benzer şekilde, tüm aminoasitlerin alfa-karbonları temel alınarak konformasyonlar üst üste bindirilmiş ve protein yapısındaki her bir aminoasit için RMSF değerleri hesaplanmıştır.

Protein üzerindeki dinamik iletişim ağını belirlemek üzere simülasyon dengeye ulaştıktan sonra, temel bileşenler analizi (Principal Component Analysis, PCA) yapılarak aminoasitlerin alfa karbon pozisyonlarının ortalamadan gösterdikleri sapmalar arasındaki çapraz korelasyon hesaplanmıştır. Bu çalışmada, toplam hareketin en yüksek özdeğere başlıyarak en az %80'ini ifade eden bileşenlerden elde edilen alfa karbon çapraz korelasyon grafikleri elde edilmiştir. Aleller arası farklılıklara bakıldığı gibi aynı alelin farklı peptitlere bağlanma durumundaki farklılıklara da bakılmıştır.

2.2.2 Peptit rezidüleri üzerinde uygulanan mutasyon analizi: ENCOM

Mutasyonların termostabilite üzerindeki etkisini görebilmek için PDB yapıları, mutasyona uğrattılacak rezidülerin pozisyon aralıkları, pozisyonların bulunduğu zincir ve gerçekleştirilmek istenen mutasyonlar girdi olarak kullanılarak, tahmini $\Delta\Delta G$ değerleri elde edilmiştir. Bu analiz kapsamında her mutant yapının konformasyonu Modeller [44] programı kullanılarak oluşturulmakta ve normal mod olarak oluşturulan konformasyonlar ana model olarak kullanılmaktadır. Protein yapısını ciddi bir şekilde bozan mutasyonlar için model oluşturulmamakta ve $\Delta\Delta G$ sonuçları elde edilememektedir [45].

En doğru tahminlerin ENCOM ve FOLDX metotlarının lineer birleşmesiyle olduğunu ortaya koyan çalışmalar sonucunda; ENCOM sunucusu kullanıcılarına titreşimsel entropi temelli ENCOM ve entalpi temelli FOLDX metotlarıyla

elde edilen tahmini $\Delta\Delta G$ değerlerine ek olarak birleştirilmiş $\Delta\Delta G$ değerleri de sunmaktadır [45].

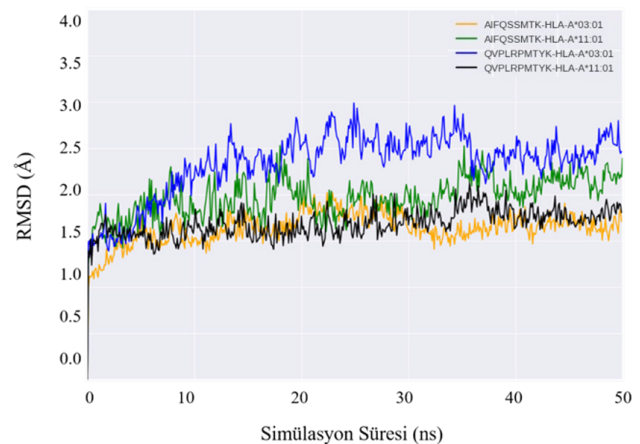
Bu çalışmada QVPLRPMTYK ve AIFQSSMTK peptitlerinin her bir rezidüsü kendisi dışındaki diğer 19 rezidüye dönüştürülmüş ve $\Delta\Delta G$ değerleri buna göre hesaplanmıştır. Peptit rezidüleri üzerinde gerçekleştirilen tek nokta mutasyonlarının termostabiliteye olan etkisi birleştirilmiş $\Delta\Delta G$ değerleri dikkate alınarak incelenmiştir.

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

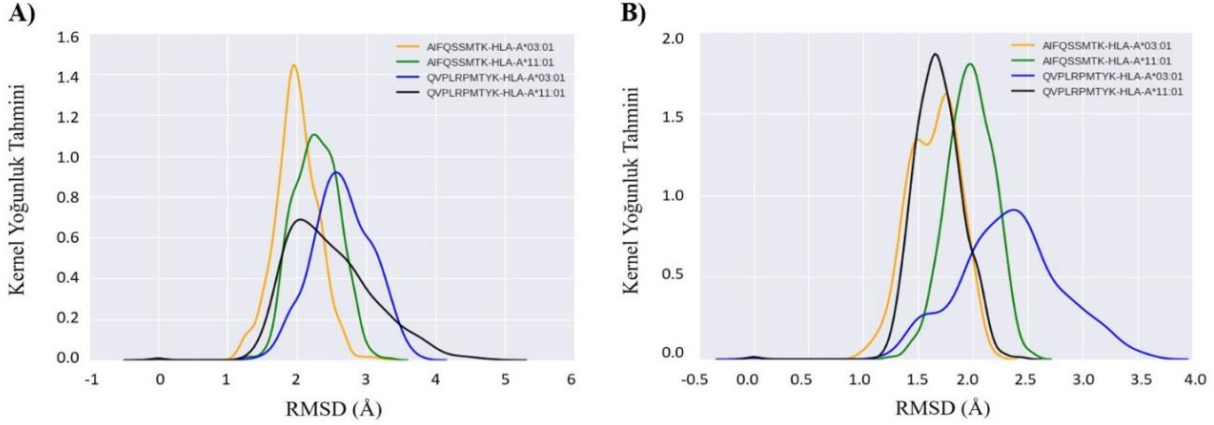
3.1 Peptit ve HLA molekülünün konformasyonel kararlılığı

RMSD değerleri konformasyonel kararlılığın bir göstergesi olabilirler. HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerine mensup protein yapılarına uygulanan 50ns'lik simülasyon sonucu elde edilen RMSD-Zaman grafiği Şekil 3'de verilmiştir. Tüm simülasyonların 10. ns 'de dengeye geldiği gözlenmiş olup bundan sonra yapılması planlanan diğer analizler simülasyonun denge zamanından itibaren başlanarak uygulanmıştır.

Şekil 3'de ki RMSD-Zaman grafiğine göre, AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 aleli en küçük RMSD değerlerini alırken, QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 aleli en yüksek RMSD değerlerini almıştır. Ayrıca bu grafikten, AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin aynı peptidi bağlayan HLA-A*11:01 aleline göre daha kararlı olduğu ve QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*11:01 alelinin ise aynı peptidi bağlayan HLA-A*03:01 aleline göre daha kararlı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3. AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerine bağlanan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin 50ns'lik MD simülasyonlarından elde edilen RMSD-Zaman grafiği



Şekil 4. (A) AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerine bağlanan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin 50ns'lik MD simülasyonlarından elde edilen RMSD dağılım grafikleri (B) AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerine bağlanan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin peptit bağlanma oluklarının 50ns'lik MD simülasyonlarından elde edilen RMSD dağılım grafikleri

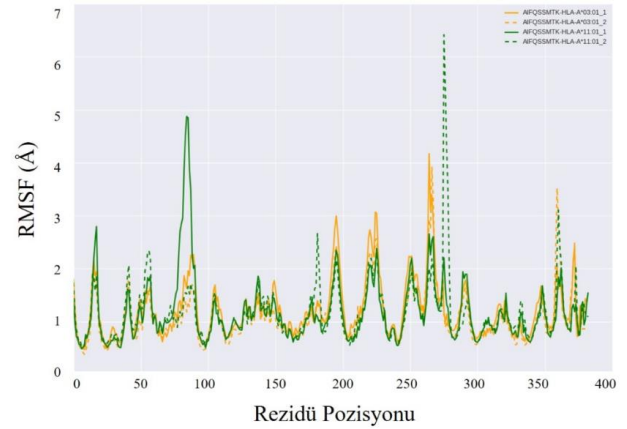
RMSD-Zaman grafiklerine ek olarak, konformasyonel kararlılığı ölçmek için RMSD dağılım grafikleri de oluşturulabilir. RMSD dağılımının belirli bir değer etrafında kümelenmesi, proteinin konformasyonel açıdan daha kararlı olduğunu, dağılımın yayılması ile konformasyonel açıdan protein kararlılığının korunduğunu ifade eder.

Tüm protein ve bağlanma oluşu için RMSD dağılım değerleri ayrı ayrı hesaplanmış ve Şekil 4'te gösterilmiştir.

Tüm protein için elde edilen bulgulara göre, RMSD değerlerinde en yaygın dağılımın QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*11:01 alelinde, en dar dağılımın ise AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinde elde edildiği gözlemlenmiştir. Peptit bağlanma olukları için elde edilen bulgulara göre ise, RMSD değerlerinde en yaygın dağılımın QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinde, en dar dağılımın AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinde elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre, en kararlı sistemin AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 aleli olduğu gözlemlenmektedir. Dağılım grafiklerinden elde edilen bu sonuçlar ile RMSD-Zaman grafiğinden elde edilen sonuçların aynı doğrultuda olduğu gözlenmektedir.

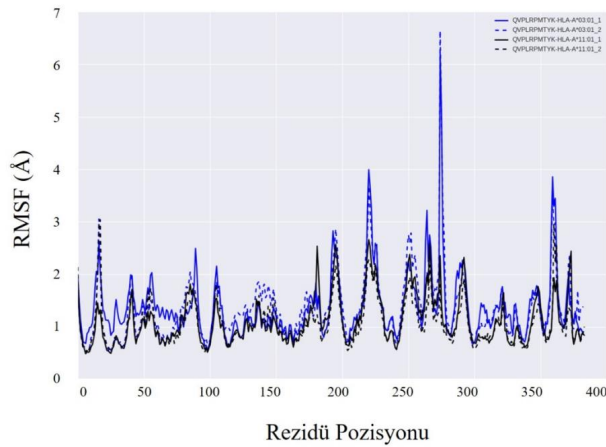
Sistemdeki konformasyonlar arasındaki farklılıkların bir göstergesi olan RMSD değerine ek olarak, protein polimerinin oluşturan yapı taşları olan aminoasitler seviyesinde de bilgi edinebilmek amacıyla her bir aminoasit için RMSF değerleri de hesaplanmıştır. Belirlenen denge kısmı için hesaplanan RMSF grafikleri, iki alel arasındaki farklılığı oluşturan peptit bağlanma oluşunda konumlanan 7 polimorfik rezidünün (T9F, D90A, P105S, A152E, Q156L, E161D ve

R163T) genel protein dinamiğine etkisinin olmasından kaynaklanabilir ve beklenen bir sonuçtur. Belirli noktalarda görülen pikler hangi rezidülerin simülasyon süresince hareketli olduğu bilgisini vermektedir (Şekil 5 ve Şekil 6).



Şekil 5. AIFQSSMTK peptidine bağlanan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin 50ns'lik MD simülasyonlarından elde edilen RMSF grafikleri

Genellikle tüm moleküller için aynı rezidülerde (17, 40, 56, 84, 88, 89, 105, 181, 194, 220, 225, 251, 264, 275, 290, 359, 372) hareketlilik görülmektedir. Bu rezidülerin yapı üzerindeki konumları incelendiğinde ilmek (loop) kısımlarını oluşturdukları gözlemlenmiştir. Bu kısımlar zaten hareket etmeye en müsait konumlar olduklarından bu noktalarda yüksek RMSF değerleri gözlemlenmesi beklenen bir sonuçtur.



Şekil 6. QVPLRPMTYK peptidine bağlanan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin 50ns'lik MD simülasyonlarından elde edilen RMSF grafikleri

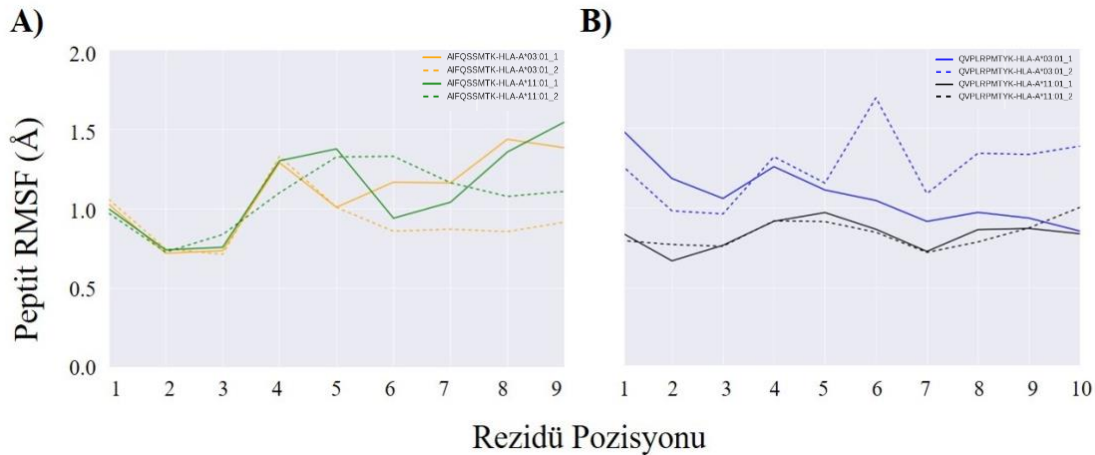
Sadece peptit kısımlarının RMSF değerlerine bakılarak peptit stabilitesini anlamak mümkündür. 50 ns'lik simülasyonlar süresince peptit bağlanma oluğunda stabil konumdadır ve oluğun dışına çıkmadığı görülmektedir. Sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir.

RMSF grafiklerinin genel profilleri, proteinin kararlılığının aminoasit seviyesinde nasıl etkilendiğinin de (örn. proteindeki hangi bölgelerin mobilitesinde artış olduğunu) bir göstergesi olabilir. RMSF analizlerinden elde edilen sonuçlar ile AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerine bağlanan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin peptit bağlanma oluklarının 50ns'lik MD simülasyonlarından

elde edilen RMSD dağılım grafiklerinin örtüştüğü görülmektedir. Bu sonuçlardan, AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin aynı peptiti bağlayan HLA-A*11:01 aleline göre daha stabil olduğu, QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*11:01 alelinin ise HLA-A*03:01 aleline göre daha stabil olduğu ortaya çıkmaktadır. Yüksek RMSF değerleri, beklenilebileceği üzere, peptit ile bağlantı kuran bağlanma oluğu aminoasitlerinin hemen hemen tamamında, $\alpha 3$ ve $\beta 2$ -mikroglobülin'de ise sadece ilmek kısımlarında gözlemlenmiştir.

Bağlanma oluğu RMSD değerleri incelendiğinde, AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*11:01 alellerinin ve QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alellerinin yaygın dağılım gösterdikleri görülmektedir. Peptit RMSF değerleri de incelendiğinde, HLA-A*11:01 aleline bağlı olan AIFQSSMTK peptitinin HLA-A*03:01 aleline bağlanan aynı peptite göre daha az stabil durumda olduğu, HLA-A*03:01 aleline bağlı olan QVPLRPMTYK peptitinin ise HLA-A*11:01 aleline bağlı olan aynı peptite göre da az stabil durumda olduğu görülmektedir ve bu sonuçlar bağlanma oluğu RMSD değerleri ile örtüşmektedir.

RMSF analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin mobilitelerinin D90A'nın konumlandığı bölgede belirgin bir şekilde farklılık gösterdiği görülmektedir. 90. rezidünün polimorfik rezidü olması ve bu polimorfizmden kaynaklanan farklılıklar AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin HLA-A*11:01 aleline göre daha stabil olmasına sebep olabilir.



Şekil 7. (A) AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin 50ns'lik MD simülasyonlarından elde edilen peptit RMSF grafikleri (B) QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerinin 50ns'lik MD simülasyonlarından elde edilen peptit RMSF grafikleri

Grafiklere bakıldığında, AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*11:01 alellerinin mobilite değerlerinin 275. rezidünün bulunduğu kısımlarda HLA-A*03:01 alellerine göre daha fazla olduğu, QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alellerinin mobilite değerlerinin ise aynı rezidünün bulunduğu kısımlarda HLA-A*03:01 alellerine göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu kısım hareket etmeye en müsait konum olan ilmek bölgesinde olduğundan bu noktada yüksek RMSF değerleri gözlemlenmesi beklenebilir.

HLA-A*03:01 alelinde AIFQSSMTK peptiti bağlayan polimorfik rezidü olan E152 peptit bağlanma oluşunun içine doğru yöneldiği için peptitin bağlanma alanı sınırlanmıştır, buna karşın HLA-A*03:01 aleli QVPLRPMTYK peptitine bağlayan bağlanma oluşundan dışarıya yönelerek peptitin alele bağlanması için daha geniş bir alan oluşturmaktadır [39]. Bu sebeple, RMSF analizlerinde QVPLRPMTYK peptitine bağlı olan HLA-A*03:01 alelinin, AIFQSSMTK peptitine bağlı olan HLA-A*03:01 aleline kıyasla daha hareketli olduğu görülmektedir ve bu sonuçlar literatürde bulunmuş olan veriler ile örtüşmektedir [39].

HLA-A*11:01 alelinde AIFQSSMTK peptiti bağlayan polimorfik rezidü olan A152 alanin aminoasitinin küçüklüğü nedeniyle peptitin 6. rezidüsünün yan zincirleri peptit bağlanma oluşuna rahatça yerleşmektedir, fakat HLA-A*03:01 alelinde E152 geniş glutamin aminoasiti olduğu için peptitin 6. rezidüsü yan zincirlerini peptit bağlanma oluşuna yerleştirirken sınırlanmaktadır [39]. 152. rezidüde görülen bu farklılık sonucunda, RMSF analizlerinde AIFQSSMTK peptitine bağlı olan HLA-A*03:01 alelinin, AIFQSSMTK peptitine bağlı olan HLA-A*11:01 aleline kıyasla daha az hareketli olduğu görülmektedir ve bu beklenen bir sonuçtur.

HLA-A*03:01 alelinde QVPLRPMTYK peptiti bağlayan polimorfik rezidü olan E152 ile peptitin 5. rezidüsünün tuz köprüsü oluşturmakta, buna karşın HLA-A*11:01 alelinde A152 rezidüsü böyle bir bağ yapmamaktadır. Ayrıca, HLA-A*11:01 alelinde peptitin 5. pozisyonundaki arjinin aminoasitinin yan zincirleri peptite doğru yönelerek peptitin hareketliliğine sınırlayıcı etkide bulunmaktadır [39]. Bu sebeple, RMSF analizlerinde QVPLRPMTYK peptitine bağlı olan HLA-A*03:01 alelinin, QVPLRPMTYK peptitine bağlı olan HLA-A*11:01 aleline kıyasla daha hareketli olduğu görülmektedir ve bu sonuçların literatürde bulunmuş olan veriler ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır [39].

Temel Bileşen Analizi'nden elde edilen sonuçlar paralel simülasyonlar için oldukça benzer çıkmaktadır. Bu sebeple her paralel simülasyonu temsilen sadece bir grafik konulmuştur (Şekil 8). Temel Bileşen Analizi'nden elde edilen sonuçlara bakıldığında aynı peptite bağlanan farklı alellerin durumu karşılaştırılmıştır. Bu farklılıklar siyah noktalı

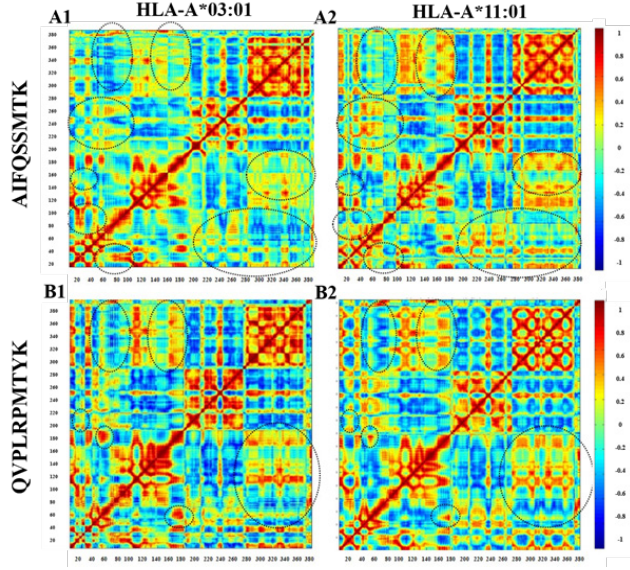
daireler içine alınarak vurgulanmıştır. AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri arasında tespit edilen farklılıkların peptit bağlanma oluşunda konumlanan T9P, D90A, A152E, Q156L, E161D, P105S ve R163T polimorfik rezidülerinin olduğu bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir. QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri arasında tespit edilen farklılıkların ise peptit bağlanma oluşunda konumlanan D90A, A152E, Q156L, E161D ve R163T polimorfik rezidülerinin olduğu bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir.

AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin T73 rezidüsü peptitin 6. rezidüsü ile hidrojen bağı oluşturmada, buna karşın HLA-A*11:01 alelinde R114 rezidüsü peptitin 6. rezidüsü ile hidrojen bağı oluşturmaktadır [39]. Dolayısıyla, AIFQSSMTK peptitini bağlayan aleller arası tespit edilen farklılığın 73. rezidünün konumlandığı bölgeye de yansıdığı gözlemlenmektedir. Bu sonuca göre, 73. rezidünün AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin stabilitesini artırdığı söylenebilir. HLA-A*11:01 alelinin bağlanma olduğu RMSF değerlerine bakıldığında, 73. rezidünün bulunduğu bölgenin mobilite değerlerinde artış, bu bulguyu desteklemektedir (Şekil 5).

Ayrıca, AIFQSSMTK peptitini bağlayan aleller arası tespit edilen farklılığın D90A polimorfik rezidüsünün konumlandığı bölgeye de yansıdığı gözlemlenmektedir. RMSF analizleri de, 90. rezidünün bulunduğu bölgenin mobilite değerlerinin HLA-A*11:01 alelinde artış gösterdiğini ortaya çıkardığı için polimorfik rezidü D90A'nın AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin stabilitesini artırmada önemli rol oynadığı söylenebilir (Şekil 5).

HLA-A*03:01 alelinde QVPLRPMTYK peptiti bağlayan polimorfik rezidü olan E152, peptitin 5. rezidüsü ile tuz köprüsü oluşturmakta, fakat HLA-A*11:01 alelinde ise A152 rezidüsü peptit ile bağ kurmamaktadır [39]. Bu sebeple, QVPLRPMTYK peptitini bağlayan aleller arası tespit edilen farklılığın 152. rezidünün konumlandığı bölgeye yansıdığı gözlemlenmektedir. Bu sonuca göre, 152. rezidünün değişmesinin QVPLRPMTYK peptitini bağlayan aleller arasındaki stabilite farkına etkisinin olduğu söylenebilir.

HLA-A*03:01 alelinde AIFQSSMTK peptiti bağlayan polimorfik rezidü olan E152'nin peptit bağlanma oluşunun içine doğru yönelmesi, buna karşın HLA-A*03:01 aleli QVPLRPMTYK peptitine bağlayan bağlanma oluşundan dışarıya yönelmesi HLA-A*03:01 alelleri arası tespit edilen farklılığın 152. rezidünün konumlandığı bölgeye yansımaya neden olabilmektedir. Polimorfik olan 152. rezidü, AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 aleline göre daha stabil yapıda olmasına sebep olabilir.

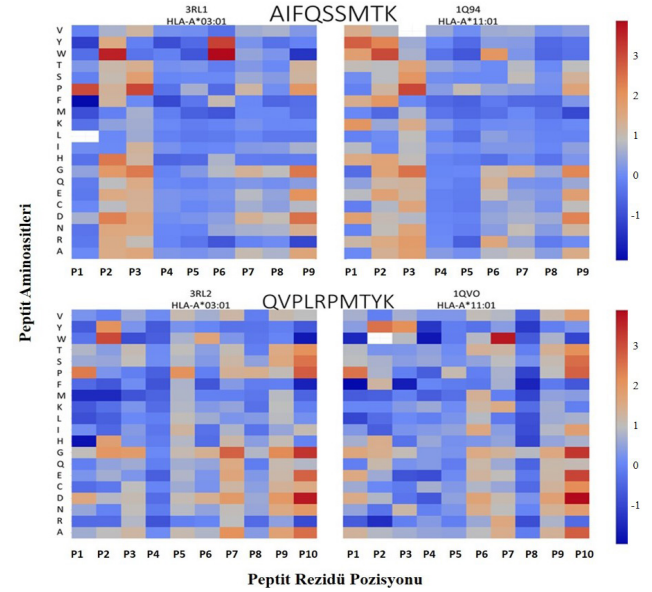


Şekil 8. MD simülasyonlarının denge kısmında alfa karbonların ortalamadan gösterdikleri sapmaya uygulanan PCA analizinden elde edilen temel bileşenlerin toplam varyansın en az %80'ini ifade edenlerinden elde edilen çapraz korelasyon grafikleri. (A1) AIFQSSMTK peptidini bağlayan HLA-A*03:01 aleli (A2) AIFQSSMTK peptidini bağlayan HLA-A*11:01 aleli (B1) QVPLRPMTYK peptidini bağlayan HLA-A*03:01 aleli (B2) QVPLRPMTYK peptidini bağlayan HLA-A*11:01 aleli. Proteinin HLA zinciri (1-274. (HLA-A*03:01) ve 1-275. (HLA-A*11:01) rezidüleri arası), β 2-mikroglobulin zinciri (275-374. (HLA-A*03:01) ve 276-375. (HLA-A*11:01) rezidüleri arası) ve peptit zinciri (375-383. (HLA-A*03:01/ AIFQSSMTK) – 375-384. (HLA-A*03:01/ QVPLRPMTYK) ve 376-384. (HLA-A*11:01/AIFQSSMTK)-377-385. (HLA-A*11:01/ QVPLRPMTYK) rezidüleri arası)

ENCOM sunucusu kullanılarak peptit rezidüleri için bir rezidünün kendisi dışındaki diğer 19 rezidüye dönüştürülmesi sonucu elde edilen tek nokta mutasyonlarının termostabiliteye olan etkisi birleştirilmiş $\Delta\Delta G$ değerleri dikkate alınarak incelenmiştir (Şekil 9). 4 farklı kompleksin peptitleri için hangi peptit rezidülerinin protein termostabilitesinde önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. Mutasyonların tahmin edilen $\Delta\Delta G$ değerlerini gösteren ısı haritalarının renk gradyanı; protein termostabilitesini artıran mutasyonlar için mavi renkle, protein termostabilitesini azaltan mutasyonlar için ise kırmızı renkle orantılı olarak ayarlanmıştır. Buna göre bir mutasyonun tahmin edilen $\Delta\Delta G$ değerinin mavi renkte olması, bu mutasyonun protein yapısının stabilitesini artırdığı için tercih edilebilir olduğu; kırmızı renkte olması ise mutasyonun yapının stabilitesini azalttığı için tercih edilmediği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, protein yapısını ciddi bir şekilde bozan mutasyonlar için model oluşturulamamakta ve $\Delta\Delta G$ sonuçları elde edilememektedir

[34]. Bu nedenle ısı haritalarında modellenemeyen ve $\Delta\Delta G$ değeri ölçülemeyen yapılar beyaz renkte gösterilmektedir.

AIFQSSMTK peptidini bağlayan HLA-A*03:01 (3RL1) ve HLA-A*11:01 (1Q94) yapıları için peptitin 2., 3. ve 9. rezidüleri üzerinde gerçekleştirilen tek nokta mutasyonlarının; QVPLRPMTYK peptidini bağlayan HLA-A*03:01 (3RL2) ve HLA-A*11:01 (1QVO) yapıları için ise peptitin 10. rezidüsü üzerinde gerçekleştirilen tek nokta mutasyonlarının protein termostabilitesini önemli ölçüde azalttığı gözlemlenmektedir. Normal mod analizinden elde edilen veriler, HLA-A3 alellerinin peptitlerinin 2. rezidü pozisyonunda genelde alanin (A), lösin (L), izolösin (I), valin (V), metiyonin (M), serin (S) ya da treonin (T) aminoasitlerini, karboksi ucunda ise pozitif yüklü aminoasitler olan arjinin (R) ve lizin (K) aminoasitlerini bulundurmamayı tercih ettiğini ortaya koyan deneysel veriler [39] ile örtüşmektedir.



Şekil 9. AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK sekanslarına sahip peptitler üzerinde gerçekleştirilen tek nokta mutasyonlarının protein termostabilitesine olan etkileri

Bunlara ek olarak, AIFQSSMTK peptidinin ikincil derecede önemli olan 6. rezidüsünün ve QVPLRPMTYK peptidinin ikincil derecede önemli olan 7. rezidüsünün protein termostabilitesindeki önemi ısı haritalarında da gözlemlenmektedir [41]. Öte yandan, her iki peptit üzerinde gerçekleştirilen mutasyonların her peptit pozisyonunda aynı seviyede etkiye sahip olmadığı da gözlemlenmektedir. Özellikle 2. ve 3. rezidülerde AIFQSSMTK peptidinde yapılan mutasyonların, QVPLRPMTYK peptidinin aynı pozisyonlarında yapılan mutasyonlara göre protein termostabilitesine daha negatif bir etkisinin olduğu söylenebilir. Buna ek olarak,

QVPLRPMTYK peptiti için peptit bağlanmasında biricil derecede önemli olan 2. pozisyonda ki rezidünün ve karboksi ucunda bulunan rezidünün protein termostabilitesine eşit derecede etkisinin olmadığı sonucu da çıkarılabilir.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, insan bağışıklık yetmezlik virüsü (HIV) epitopları olan AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerine bağlanan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri arasındaki farklılığı oluşturan peptit bağlanma oluğunda konumlanan 7 polimorfik rezidünün (T9F, D90A, P105S, A152E, Q156L, E161D ve R163T) 4 farklı peptit-HLA kompleksinin peptit bağlanma mekanizmalarını nasıl farklılaştırdığı incelenmiştir. AIFQSSMTK peptiti 2. rezidü pozisyonunda izolösin (I) aminoasitini 9. rezidü pozisyonunda ise lizin (K) aminoasitini bulundurduğu için, QVPLRPMTYK peptiti de 2. rezidü pozisyonunda valin (V) aminoasitini 9. rezidü pozisyonunda ise lizin (K) aminoasitini bulundurduğu için HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alellerine bağlanarak stabil yapılar oluşturmaktadır [39]. Fakat, HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri arasındaki farklılığı oluşturan peptit bağlanma oluğunda konumlanan 7 polimorfik rezidü (T9F, D90A, P105S, A152E, Q156L, E161D ve R163T) peptit-HLA komplekslerinin peptit bağlanma mekanizmalarını farklılaştırdığı [39] için protein stabiliteilerinin farklılaşmasına sebep olmaktadır. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen moleküler dinamik simülasyonları AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin aynı peptiti bağlayan HLA-A*11:01 aleline göre daha stabil olduğunu, QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*11:01 alelinin ise aynı peptiti bağlayan HLA-A*03:01 aleline göre daha stabil olduğunu ortaya çıkarmıştır (Şekil 4 ve Şekil 5). Temel bileşen analizlerinden elde edilen sonuçlar, AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri arasında tespit edilen farklılıkların peptit bağlanma oluğunda konumlanan T9P, D90A, A152E, Q156L, E161D, P105S ve R163T polimorfik rezidülerinin olduğu bölgelerde yoğunlaştığını, QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri arasında tespit edilen farklılıkların ise peptit bağlanma oluğunda konumlanan D90A, A152E, Q156L, E161D ve R163T polimorfik rezidülerinin olduğu bölgelerde yoğunlaştığını göstermektedir (Şekil 8). Literatürdeki çalışmalar, HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri arasındaki farklılığı oluşturan polimorfik rezidü A152E nin peptit konformasyonu üzerinde önemli etkisinin olduğu göstermiştir [39]. Bu çalışma kapsamında yapılan temel bileşen analizleri, 152. rezidünün AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin aynı peptiti bağlayan HLA-A*11:01 aleline göre daha stabil olmasında büyük etkisinin olduğunu göstermektedir. Buna karşın, 152.

rezidünün QVPLRPMTYK peptitini bağlayan HLA-A*11:01 alelinin HLA-A*03:01 aleline göre daha stabil olmasında önemli rol oynadığı görülmektedir (Şekil 8). Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar, protein stabilitesinin 152. rezidünün peptit konformasyonunu etkilemesi sonucu her iki peptitin de HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alelleri ile oluşturdukları kompleks için farklılaştığını göstermektedir. Bu sonuçlara ek olarak, RMSF ve temel bileşen analizleri polimorfik rezidü olan D90A'nın AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin stabilitesini artırmada oldukça önemli rol oynayabileceğini ortaya koymaktadır (Şekil 5 ve Şekil 8). Dahası, AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin T73 rezidüsü peptitin 6. rezidüsü ile hidrojen bağı oluşturmaması [39] RMSF ve temel bileşenler analizleri de birlikte incelendiğinde, 73. rezidünün AIFQSSMTK peptitini bağlayan HLA-A*03:01 alelinin stabilitesini artırmasına sebep olabilmektedir (Şekil 5 ve Şekil 8).

Moleküler dinamik simülasyonundan elde edilen verilere ek olarak, ENCOM sunucusundan elde edilen HLA bağlanma motiflerinin doğruluğunun, deneysel verilerden elde edilen HLA bağlanma motifleriyle desteklendiği gözlemlenmiştir (Şekil 9). Bu bulgu, bağlanma tercih motifleri ile protein termostabilitesi arasında belirgin bir korelasyonun varlığına işaret etmektedir. ENCOM sunucusu kullanılarak yapılan normal mod analizleri, her iki peptitin de karboksi ucunda yapılan mutasyonların biricil derecede protein termostabilitesine negatif etki ettiğini ortaya çıkarmıştır. Fakat, QVPLRPMTYK peptidinin karboksi ucunda yapılan mutasyonların, AIFQSSMTK peptidinin aynı pozisyonunda yapılan mutasyonlara göre protein termostabilitesine daha negatif bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, AIFQSSMTK peptidinin 2. ve 3. rezidülerinde yapılan mutasyonların, QVPLRPMTYK peptidinin aynı pozisyonlarında yapılan mutasyonlara göre protein termostabilitesini daha negatif yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre, QVPLRPMTYK peptiti için peptit bağlanmasında biricil derecede önemli olan 2. pozisyonundaki rezidünün ve karboksi ucunda bulunan rezidünün protein termostabilitesine eşit derecede etkisinin olmadığı söylenebilir. Bu çalışma ayrıca, AIFQSSMTK peptidinin bağlanmasında ikincil derecede önemli olan 6. rezidüsünün ve QVPLRPMTYK peptidinin bağlanmasında ikincil derecede önemli olan 7. rezidüsünün [41] protein termostabilitesi için önemini açıkça ortaya çıkarmıştır. Çalışma kapsamında insan bağışıklık yetmezlik virüsü (HIV) epitopları olan AIFQSSMTK ve QVPLRPMTYK peptitlerini bağlayan HLA-A*03:01 ve HLA-A*11:01 alel komplekslerinin stabilitesi detaylı bir şekilde araştırıldığı için, çalışma kapsamında elde edilen veriler sadece hesaplamalı yöntemlerle çalışan araştırmacılara değil, aynı zamanda deneysel çalışmalar yapan

araştırmacılara da peptit immünojnite mekanizmasının anlaşılabilmesi ve peptit bazlı aşların geliştirilebilmesi için ön fikir verebilecektir. Ayrıca, hesaplamalı yöntemlerin yaygın şekilde kullanılmasıyla, bu alanlarda yapılan deneysel araştırmaların sayısı, maliyeti ve süresi azaltılabilecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 113M293 no'lu projenin sağladığı destek ile tamamlanmış olup, TÜBİTAK'a desteğinden dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Abbas, A. K., Lichtman, A. H., & Pillai, S. (2015) *Cellular and molecular immunology*.
- [2] Lafuente, E. M., ve Reche, P. A. (2009). Prediction of MHC-peptide binding: a systematic and comprehensive overview. *Current Pharmaceutical Design*, 15(28), 3209–20.
- [3] Garrett, T. P. J., Saper, M. A., Bjorkman, P. J., Strominger, J. L., ve Wiley, D. C. (1989). Specificity pockets for the side chains of peptide antigens in HLA-Aw68 *Nature*, 342(6250), 692–696.
- [4] Mamitsuka, H. (1998). Predicting peptides that bind to MHC molecules using supervised learning of hidden Markov models. *Proteins*, 33(4), 460–74. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9849933>
- [5] Binkowski, T. A., Marino, S. R., ve Joachimiak, A. (2012). Predicting HLA Class I Non-Permissive Amino Acid Residues Substitutions *PLoS ONE*, 7(8), e41710.
- [6] Sette, A., Buus, S., Appella, E., Smith, J. A., Chesnut, R., Miles, C., ve Grey, H. M. (1989). Prediction of major histocompatibility complex binding regions of protein antigens by sequence pattern analysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 86(9), 3296–300.
- [7] Falk, K., Rötzschke, O., Stevanović, S., Jung, G., ve Rammensee, H.-G. (1991). Allele-specific motifs revealed by sequencing of self-peptides eluted from MHC molecules *Nature*, 351(6324), 290–296.
- [8] Rammensee, H., Bachmann, J., Emmerich, N. P., Bachor, O. A., ve Stevanović, S. (1999). SYFPEITHI: database for MHC ligands and peptide motifs. *Immunogenetics*, 50(3–4), 213–9.
- [9] Zhang, G. L., Khan, A. M., Srinivasan, K. N., August, J. T., ve Brusica, V. (2005). MULTIPRED: a computational system for prediction of promiscuous HLA binding peptides *Nucleic Acids Research*, 33(Web Server), W172–W179.
- [10] Zhang, G. L., Bozic, I., Kwok, C. K., August, J. T., ve Brusica, V. (2007). Prediction of supertype-specific HLA class I binding peptides using support vector machines *Journal of Immunological Methods*, 320(1–2), 143–154.
- [11] Lin, H., Ray, S., Tongchusak, S., Reinherz, E. L., ve Brusica, V. (2008). Evaluation of MHC class I peptide binding prediction servers: Applications for vaccine research *BMC Immunology*, 9(1), 8.
- [12] Rognan, D., Lauemoller, S. L., Holm, A., Buus, S., ve Tschinke, V. (1999). Predicting binding affinities of protein ligands from three-dimensional models: application to peptide binding to class I major histocompatibility proteins. *Journal of Medicinal Chemistry*, 42(22), 4650–8.
- [13] Tong, J. C., Tan, T. W., ve Ranganathan, S. (2004). Modeling the structure of bound peptide ligands to major histocompatibility complex. *Protein Science : A Publication of the Protein Society*, 13(9), 2523–32.
- [14] Kumar, N., ve Mohanty, D. (2007). MODPROPEP: a program for knowledge-based modeling of protein-peptide complexes *Nucleic Acids Research*, 35(Web Server), W549–W555.
- [15] Serçinođlu, O., Özcan, G., Kabař, Z. K., ve Ozbek, P. (2016). A computational docking study on the pH dependence of peptide binding to HLA-B27 sub-types differentially associated with ankylosing spondylitis *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 30(7), 569–581.
- [16] Jojic, N., Reyes-Gomez, M., Heckerman, D., Kadie, C., ve Schueler-Furman, O. (2006p). Learning MHC I--peptide binding *Bioinformatics*, 22(14), e227–e235.
- [17] Sette, A., Vitiello, A., Rehman, B., Fowler, P., Nayarsina, R., Kast, W. M., ... Chisari, F. V. (1994). The relationship between class I binding affinity and immunogenicity of potential cytotoxic T cell epitopes. *Journal of Immunology (Baltimore, Md. : 1950)*, 153(12), 5586–92.
- [18] Rensing, M. E., Sette, A., Brandt, R. M., Ruppert, J., Wentworth, P. A., Hartman, M., Oseroff, C., Grey, H.M., Melief, C. J., Kast, W. M. (1995). Human CTL epitopes encoded by human papillomavirus type 16 E6 and E7 identified through in vivo and in vitro immunogenicity studies of HLA-A*0201-binding peptides. *Journal of Immunology (Baltimore, Md. : 1950)*, 154(11), 5934–43.
- [19] Harndahl, M., Rasmussen, M., Roder, G., Dalgaard Pedersen, I., Sørensen, M., Nielsen, M., ve Buus, S. (2012). Peptide-MHC class I stability is a better predictor than peptide affinity of CTL immunogenicity *European Journal of Immunology*, 42(6), 1405–1416.
- [20] Lim, J. S., Kim, S., Lee, H. G., Lee, K. Y., Kwon, T. J., ve Kim, K. (1996). Selection of peptides that bind to the HLA-A2.1 molecule by molecular modelling. *Molecular Immunology*, 33(2), 221–30.
- [21] Nielsen, M. (2007) NetMHCpan, a method for quantitative predictions of peptide binding to any HLA-A and – B locus protein of known sequence *PLoS One*, 2(8), 796.
- [22] Jørgensen, K. W., Rasmussen, M., Buus, S., and Nielsen, M. (2014). NetMHCstab – predicting stability of peptide-MHC-I complexes; impacts for cytotoxic T lymphocyte epitope discovery *Immunology*, 141(1), 18–26.

- [23] Rasmussen, M. (2016). Pan-Specific Prediction of Peptide-MHC Class I Complex Stability, a Correlate of T Cell Immunogenicity *J. Immunol.*, 197(4), 1517–24.
- [24] Dedier, S. (2000). Thermodynamic Stability of HLA-B*2705/Peptide Complexes: Effect of Peptide and MHC Protein mutations *Journal of Biological Chemistry*, 275(35), 27055–27061.
- [25] Ozbek, P. (2016). Dynamic characterization of HLA-B*44 Alleles: A comparative molecular dynamics simulation study *Computational Biology and Chemistry*, 62, 12–16.
- [26] Serçinođlu, O., ve Ozbek, P. (2018). Computational characterization of residue couplings and micropolymorphism-induced changes in the dynamics of two differentially disease-associated human MHC class-I alleles *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 36(3), 724–740.
- [27] Fabian, H. (2008) HLA-B27 Subtypes Differentially Associated with Disease Exhibit Conformational Differences in Solution *J. Mol. Biol.*, 376(3), 798–810.
- [28] Narzi, D., Becker, C. M., Fiorillo, M. T., Uchanska-Ziegler, B., Ziegler, A., ve Böckmann, R. A. (2012) Dynamical Characterization of Two Differentially Disease Associated MHC Class I Proteins in Complex with Viral and Self-Peptides *J. Mol. Biol.*, 415(2), 429–442.
- [29] Abualrous E. T. (2015) F pocket flexibility influences the tapasin dependence of two differentially disease-associated MHC Class I proteins *Eur. J. Immunol.*, 45(4), 1248–1257.
- [30] Binz, A.-K., Rodriguez, R. C., Biddison, W. E., ve Baker, B. M. (2003). Thermodynamic and Kinetic Analysis of a Peptide–Class I MHC Interaction Highlights the Noncovalent Nature and Conformational Dynamics of the Class I Heterotrimer † *Biochemistry*, 42(17), 4954–4961.
- [31] Zacharias, M., ve Springer, S. (2004). Conformational flexibility of the MHC class I alpha1-alpha2 domain in peptide bound and free states: a molecular dynamics simulation study. *Biophysical Journal*, 87(4), 2203–14.
- [32] Camacho, C. J., Katsumata, Y., ve Ascherman, D. P. (2008). Structural and Thermodynamic Approach to Peptide Immunogenicity *PLoS Computational Biology*, 4(11), e1000231.
- [33] Lonquety, M., Lacroix, Z., Papandreou, N., ve Chomilier, J. (2009). SPROUTS: a database for the evaluation of protein stability upon point mutation *Nucleic Acids Research*, 37(suppl_1), D374–D379.
- [34] Razvi, A., ve Scholtz, J. M. (2006). Lessons in stability from thermophilic proteins *Protein Science*, 15(7), 1569–1578.
- [35] Frappier, V., ve Najmanovich, R. (2015). Vibrational entropy differences between mesophile and thermophile proteins and their use in protein engineering *Protein Science*, 24(4), 474–483.
- [36] Sidney, J., Grey, H. M., Southwood, S., Celis, E., Wentworth, P. A., del Guercio, M. F., ... Sette, A. (1996). Definition of an HLA-A3-like supermotif demonstrates the overlapping peptide-binding repertoires of common HLA molecules. *Human Immunology*, 45(2), 79–93.
- [37] Racape, J., Connan, F., Hoebeke, J., Choppin, J., ve Guillet, J.-G. (2006). Influence of dominant HIV-1 epitopes on HLA-A3/peptide complex formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(48), 18208–18213.
- [38] Lichterfeld, M., Williams, K. L., Mui, S. K., Shah, S. S., Mothe, B. R., Sette, A., ... Yu, X. G. (2006). T cell receptor cross-recognition of an HIV-1 CD8+ T cell epitope presented by closely related alleles from the HLA-A3 superfamily. *International Immunology*, 18(7), 1179–1188.
- [39] Zhang, S., Liu, J., Cheng, H., Tan, S., Qi, J., Yan, J., ve Gao, G. F. (2011). Structural basis of cross-allele presentation by HLA-A*0301 and HLA-A*1101 revealed by two HIV-derived peptide complexes *Molecular Immunology*, 49(1–2), 395–401.
- [40] Berman, H. M., Westbrook, J., Feng, Z., Gilliland, G., Bhat, T. N., Weissig, H., Shindyalov, ve Bourne, P. E. (2000). The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Research*, 28(1), 235–42.
- [41] Li, L., ve Bouvier, M. (2004). Structures of HLA-A*1101 complexed with immunodominant nonamer and decamer HIV-1 epitopes clearly reveal the presence of a middle, secondary anchor residue. *Journal of Immunology (Baltimore, Md. : 1950)*, 172(10), 6175–6184.
- [42] Phillips, J. C., Braun, R., Wang, W., Gumbart, J., Tajkhorshid, E., Villa, E., Chipot, C., Skeel, R. D., Kale ve Schulten, K. (2005). Scalable molecular dynamics with NAMD *Journal of Computational Chemistry*, 26(16), 1781–1802.
- [43] Brooks, B. R., Bruccoleri, R. E., Olafson, B. D., States, D. J., Swaminathan, S., ve Karplus, M. (1983). CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations *Journal of Computational Chemistry*, 4(2), 187–217.
- [44] Eswar, N., Webb, B., Marti-Renom, M. A., Madhusudhan, M. S., Eramian, D., Shen, M., Pieper U., ve Sali, A. (2006). Comparative Protein Structure Modeling Using Modeller In *Current Protocols in Bioinformatics* (Vol. Chapter 5, p. 5.6.1–5.6.30).
- [45] Frappier, V., Chartier, M., ve Najmanovich, R. J. (2015). EN-CoM server: exploring protein conformational space and the effect of mutations on protein function and stability *Nucleic Acids Research*, 43(W1), W395–W400.

Aktif İçeriği Sodyum Dimetilditiyokarbamat Olan Antimikrobiyal Maddenin Antibiyotiklere Dirençli Referans Bakteri Suşlarına Karşı Minimum İnhibitör Konsantrasyonlarının Araştırılması

Investigation of Minimum Inhibitor Concentrations of Antimicrobial Agent with Active Ingredient Sodium Dimethyldithiocarbamate against Antibiotic Resistant Reference Bacterial Strains

Pınar ÇAĞLAYAN¹ 

¹ Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

Öz

Tuzlanmış deriler, kaybettiği suyun geri kazandırılarak yeniden yumuşaması ve üzerindeki tuzun, dışkının, mikroorganizmaların temizlenmesi amacıyla ıslatma işlemine sokulmaktadır. Deri endüstrisinde ıslatma işleminin içerdiği organik yük sebebiyle bakteriler gelişebilmektedir. Bakteriyel gelişmenin deride önemli zararlara sebep olduğu bilinmektedir. Islatma işleminde çeşitli antimikrobiyal maddeler kullanılmasına rağmen, ıslatma sıvılarında ve ıslatılmış derilerde antibiyotiklere dirençli Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriler daha önceki çalışmalarda saptanmıştır. Islatma işleminin verimli ve etkili bir biçimde yapılabilmesi için antimikrobiyal maddenin uygun miktarda kullanılması oldukça önemlidir. Böylece, derilerde bakteri kaynaklı zararlar kontrol altına alınabilecektir. Bu çalışmada, Gram-negatif ve Gram-pozitif referans bakteri suşlarının farklı antibiyotiklere karşı duyarlılıkları Kirby-Bauer disk difüzyon metodu ile araştırılmıştır. Ayrıca, ıslatma işleminde kullanılan aktif içeriği sodyum dimetilditiyokarbamat olan antimikrobiyal maddenin farklı konsantrasyonları bu bakterilere ve bunların karışık kültürü üzerine uygulanarak minimum inhibisyon konsantrasyonu agar dilüsyon metoduyla araştırılmıştır. Test bakterileri ampisilin (10 µg), spektinomisin (25 µg), streptomisin (10 µg), meropenem (10 µg) ve penisilin (10 U) antibiyotiklerine karşı dirençli bulunmuştur. Antimikrobiyal maddenin minimum inhibisyon konsantrasyon değerleri *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Staphylococcus aureus* ATCC29213, *Micrococcus luteus* ATCC9341, ve tüm test bakterilerininin karışık kültürü için 1000 µg/ml; *Escherichia coli* ATCC25922 ve *Bacillus cereus* ATCC11778 için 500 µg/ml; *Staphylococcus epidermidis* ATCC12228 ve *Enterococcus faecalis* ATCC29212 için 15.6 µg/ml; ve *Bacillus subtilis* ATCC6633 için ise 3.9 µg/ml olarak saptanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen verilere göre, antibiyotiklere dirençli sekiz farklı referans bakteri suşunun ve bunların karışık kültürünün gelişimleri test edilen antimikrobiyal madde ile inhibe edildiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Gram-pozitif bakteri, Gram-negatif bakteri, Kirby-Bauer disk difüzyon metodu, Antibiyotik direnci, Antibakteriyel madde, Minimum inhibisyon konsantrasyonu, agar dilüsyon metodu

Abstract

The leather industry is an important commercial sector for the global economy. The hides and skins are contaminated with microorganisms found in air, soil, water, feces and slaughterhouse. After the animal is flayed, the hide and skin provide an ideal growth condition for these microorganisms due to containing fat and protein. Different chemical agents such as sodium chloride, boric acid, antifungal and antibacterial agents are used to preserve raw hides and skins in order to prevent microbial growth and damage on hides and skins during transportation and storage period. The salted hides are soaked in soaking process in order to re-soften and removing the salt, feces and microorganisms on the hide surface. Bacteria can develop in the leather industry due to the organic load in the soaking process. Bacterial growth is known to cause significant damage to the hides and skins such as discoloration, bad odor, hair slip, grain peeling, fiber disintegration, weakness, looseness and holes. Although various antimicrobial agents have been used in the soaking process, Gram-positive and Gram-negative bacteria resistant to antibiotics in soaking liquids and soaked hides have been identified in previous studies. It is very important to use the antimicrobial

agent in the proper amount so that the soaking process can be carried out efficiently and effectively. Thus, bacterial damage can be controlled in the skin. Hence, the aim of the present study was to investigate the susceptibilities of Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Escherichia coli* ATCC 25922) and Gram-positive (*Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Micrococcus luteus* ATCC 9341, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Bacillus cereus* ATCC 11778, *Bacillus subtilis* ATCC 6633) reference bacterial strains to five different antibiotics (ampicillin, spectinomycin, streptomycin, meropenem and penicillin) by Kirby-Bauer disc diffusion susceptibility test method on Mueller Hinton Agar. In addition, 18 different concentrations of the antimicrobial agent (4000 µg/ml, 2000 µg/ml, 1000 µg/ml, 500 µg/ml, 250 µg/ml, 125 µg/ml, 62.5 µg/ml, 31.2 µg/ml, 15.6 µg/ml, 7.8 µg/ml, 3.9 µg/ml, 1.96 µg/ml, 0.98 µg/ml, 0.49 µg/ml, 0.24 µg/ml, 0.12 µg/ml, 0.06 µg/ml and 0.03 µg/ml), containing sodium dimethyldithiocarbamate as the active ingredient and used in the soaking process, were applied to these bacteria and their mixed culture and the minimum inhibitory concentration was investigated by agar dilution method. The series of two-fold dilutions of the test agent, ranging from 4000 µg/ml to 0.03 µg/ml, were prepared in Mueller Hinton Agar. The test strains were grown on Mueller Hinton Agar at 37 °C for 24 hours. Then, overnight cultures of the test strains were inoculated into 10 ml Mueller Hinton Broth with 2 colonies of each test strain. Each bacterial suspension was adjusted to a McFarland standard 0.5 (10^8 colony forming units per ml). The broth cultures of test strains were incubated at 37 °C for 24 hours. Later, each suspension of test strain was diluted to 10^7 colony forming units per ml using physiological saline water containing 0.85% sodium chloride. The mixed culture of the test strains was also prepared from these dilutions. An inoculum of 10^4 colony forming units per ml (1 µl) of each bacterial test strain and their mixed culture was separately transferred to Mueller Hinton Agar plates containing eighteen different concentrations of the antimicrobial agent. The inoculated plates were incubated at 37 °C for 24 hours and the minimum inhibitor concentrations of antimicrobial agent against the test bacteria were determined. According to experimental results, the test bacteria were found to be resistant to ampicillin (10 µg), spectinomycin (25 µg), streptomycin (10 µg), meropenem (10 µg) and penicillin (10 U) antibiotics. The minimum inhibitor concentrations of antimicrobial agent were found as 1000 µg/ml for *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Micrococcus luteus* ATCC 9341, mixed culture of test bacteria; 500 µg/ml for *Escherichia coli* ATCC 25922 and *Bacillus cereus* ATCC 11778; 15.6 µg/ml for *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228 and *Enterococcus faecalis* ATCC 29212; and 3.9 µg/ml for *Bacillus subtilis* ATCC 6633. According to the data obtained from this study, the growths of eight different ATCC reference bacterial strains resistant to antibiotics and their mixed culture were inhibited by the tested antimicrobial agent. It is known that bacterial cells are capable of surviving and growing in the presence of antibacterial agents. Hence, it is generally difficult to control the mixture of different bacterial species with antibacterial agents. In the present study, the mixed culture of eight different ATCC reference bacterial strains were be controlled

at 1000 µg/ml concentration of antimicrobial agent. As a result, the use of effective antimicrobial agents at the appropriate concentration in the soaking process is of great importance for the prevention of the development of antibiotic resistant bacteria found in this process and for the production of high quality leather.

Keywords: Gram-positive bacteria, Gram-negative bacteria, Kirby-Bauer Disk Diffusion Method, antibiotic resistance, antibacterial agent, minimum inhibition concentration, agar dilution method

I. GİRİŞ

Deri endüstrisi dünya ekonomisinde önemli bir yere sahiptir. Türkiye’de de dericilik sektörü son yıllarda ilerleyerek ülkemizin önemli endüstrileri arasında yerini almıştır. Derilerin tuz, toprak, yem, gübre, hava, su ve ahır gibi çevresel kaynaklardan bulaşan halofil olmayan, halotolerant, zayıf halofil, ılımlı halofil bakterileri, aşırı halofil arkeleri, farklı mantar ve maya türlerini içerdiği bilinmektedir. Deride bulunan bu mikroorganizmalar, nihai deri ürünlerinin kalitesi için son derece önemlidir. Bu mikroorganizmalar tarafından üretilen hidrolik enzimler, deride kötü koku oluşumuna, kıl gevşekliğine, sırça zararına neden olmaktadır [1,2]. Derilerin dünya çapındaki ekonomik önemi nedeniyle, bu zararlı mikroorganizmaların gelişimlerinin kontrol altına alınması gerekmektedir [3]. Hayvan kesildikten sonra elde edilen ham deriye ilk olarak tuzla koruma yöntemi uygulanarak deriler depolanmaktadır. Tuzlanmış hayvan derilerine, işlenmeden hemen önce kaybettikleri nemin geri kazandırılması için ıslatma işlemi uygulanmaktadır. Deri endüstrisinde bu aşamada bakterilerin gelişiminin ve zararlarının önlenmesi amacıyla antimikrobiyal maddeler tuzlanmış ve ıslatılmış derilere yaygınca uygulanmaktadır [4]. Bu antimikrobiyal maddelerin tuzlanmış derilerde ve ıslatılmış derilerde yaygınca ve rastgele kullanımı sonucunda antimikrobiyal maddelere karşı dirençli bakterilerin ortaya çıktığı bildirilmiştir [5-8].

Dünya Sağlık Örgütü’nün 2016 yılındaki küresel raporuna göre, hastalığa neden olan mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal direnç hemen hemen her ülkede ve birçok sektörde dramatik bir şekilde artmıştır [9]. Bu çalışmada test edilen antibiyotiklerin (streptomisin, penisilin, ampisilin, meropenem, spektinomisin) Dünya Sağlık Örgütü’nün listesinde insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde kullanıldığı belirtilmiştir [9]. İnsanlarda, hayvanlarda ve tarımda antibiyotiklerin aşırı kullanımı ve bilinçsiz kullanılması antibiyotiğe dirençli bakterilerin gelişimini desteklemektedir. 2011 yılında yapılan bir çalışmada antibiyotikli yemlerle beslenen hayvanların sindirim kanalında ve sütlerinde, bu sütlerden yapılan süt ürünlerinde antibiyotiklere dirençli

Enterobacteriaceae familyası üyelerinin bulunduğu bildirilmiştir [10].

Bu çalışmada kullanılan tüm test bakterileri deri endüstrisinden izole edilerek tanımlanmıştır. Örneğin, *B. subtilis*, *B. cereus*, *M. luteus*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *S. epidermidis* deri endüstrisindeki farklı işlenti basamaklarından izole edilerek tanımlanmıştır [11]. Bu izolatların proteaz enzimini üreterek deride hasar oluşturduğu bildirilmiştir [11]. Yapılan diğer çalışmalarda, *E. faecalis* keçi derisinden [12], *S. aureus* keçilerden [13], *P. aeruginosa* ve *S. epidermidis* tuzlanmış sığır derilerinden [14,15], *E. coli* sığır ve koyun derilerinden [16] izole edilmiştir. *Bacillus*, *Clostridium*, *Proteus*, *Escherichia*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Staphylococcus*, *Sarcina* türlerinin de taze ve yaş derilerde, tuzlanmış derilerde, ıslatma, kıl giderme, samalama gibi işlenti basamaklarından geçmiş derilerde saptanmıştır [17]. Bu mikroorganizmaların kokuşmaya, jelatinin ve yağın sindirimine neden olduğu da belirtilmiştir.

Çeşitli Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteri türlerinin tuzlanmış ve ıslatılmış hayvan derilerinden izole edildiği daha önce yapılan araştırmalarda bildirilmiştir [8,10-22]. Kaliteli deri üretimi deri endüstrisi açısından önem taşıması sebebiyle, bu çalışmada deri sektöründe kullanılan sodyum dimetilditiyokarbamat içeren antimikrobiyal maddenin farklı konsantrasyonları, insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde kullanılan antibiyotiklere karşı dirençli referans bakteri suşlarına ve bunların karışık kültürüne karşı uygulanmıştır. Test antimikrobiyal referans bakteri suşlarına ve bu suşların karışık kültürüne karşı ayrı ayrı uygulanarak minimum inhibisyon konsantrasyonu araştırılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen veriler ışığında, derilerin işlenmesi sırasında derinin yapısında hasara neden olabilecek Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerin inhibe edilebileceği en uygun konsantrasyonun belirlenmesiyle gereksiz veya yetersiz kimyasal kullanımının önlenmesi sağlanacaktır. Ayrıca, bu çalışmadan elde edilen veriler, daha önce deri endüstrisinden izole edilen ve bu çalışmadaki ATCC test suşları ile aynı tür olan bakterilerin gelişimlerinin kontrol edilmesi, derinin yapısına verebilecekleri zararın önlenmesi açısından önemlidir.

II. MATERYAL VE METOT

2.1 Referans Bakteri Suşlarının Farklı Antibiyotiklere Karşı Duyarlılıklarının Araştırılması

Test bakterilerine ait saf koloniler ayrı ayrı Mueller Hinton Broth besiyeri içeren tüplere ekilerek 37°C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda, her bir test süşunun yoğunluğu 10^8 kob/ml (0.5 No'lu McFarland) olacak şekilde %0.85'lik fizyolojik tuzlu suda ayarlanmıştır. Saf koloni solüsyonları ayrı ayrı eküvyon

çubuk ile Mueller Hinton Agar besiyerine homojen bir şekilde plağa yayma yöntemi ile ekilmiştir. Ampisilin (10 µg), spektinomisin (25 µg), streptomisin (10 µg), meropenem (10 µg) ve penisilin (10 U) (Oxoid) antibiyotik disklerinin yerleştirildiği petri kutuları 37°C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde bekletilmiştir [23]. İnkübasyondan sonra, antibiyotik disklerinin etrafındaki inhibisyon zonları (mm) ölçülmüştür [24-25].

2.2. 1 Nolu McFarland Bulanıklık Standardının Hazırlanması

0.18 M'lık H_2SO_4 'ten 9.9 ml alınarak, 0.1 ml 0.048 M'lık $BaCl_2$ ile karıştırılmıştır [26].

2.3. 0.5 Nolu McFarland Bulanıklık Standardının Hazırlanması

1 Nolu McFarland bulanık tüpünden 5 ml alınarak üzerine 5 ml distile su eklenmiştir [26].

2.4 %0.85 NaCl İçeren Nutrient Agar Besiyerinin Hazırlanması

8.5 g NaCl ve 20 g Nutrient Agar tartılarak, üzerine 1000 ml distile su ilave edilmiştir. Besiyerinin pH'ı 7'ye ayarlandıktan sonra 121°C'de 20 dakika otoklavda steril edilmiştir.

2.5 Mueller Hinton Agar Besiyerinin Hazırlanması

34 g Mueller Hinton Agar tartılarak, üzerine 1000 ml distile su ilave edilmiştir. Besiyerinin pH'ı 7'ye ayarlandıktan sonra 121°C'de 20 dakika otoklavda steril edilmiştir.

2.6 Sodyum dimetilditiyokarbamat İçeren Antimikrobiyal Maddenin Farklı Konsantrasyonlarının Referans Bakteri Suşlarına Karşı Minimum İnhibitör Konsantrasyonlarının Araştırılması

Bu çalışmada aktif içeriği sodyum dimetilditiyokarbamat (%40) olan ve derilerin ıslatılması işlemlerinde kullanılan antimikrobiyal maddenin sekiz farklı ATCC referans suşlarını ve bunların karışık kültürünü inhibe ettiği Minimum İnhibisyon Konsantrasyon (MİK) değeri agar dilüsyon yöntemiyle incelenmiştir [27,28]. Bu antimikrobiyal maddenin 18 farklı konsantrasyonu (4000 µg/ml, 2000 µg/ml, 1000 µg/ml, 500 µg/ml, 250 µg/ml, 125 µg/ml, 62.5 µg/ml, 31.2 µg/ml, 15.6 µg/ml, 7.8 µg/ml, 3.9 µg/ml, 1.96 µg/ml, 0.98 µg/ml, 0.49 µg/ml, 0.24 µg/ml, 0.12 µg/ml, 0.06 µg/ml ve 0.03 µg/ml) hazırlanarak 19 ml agarlı Nutrient besiyerine Tablo 1'de gösterildiği şekilde ilave edilmiştir.

Tablo 1. Farklı konsantrasyondaki antimikrobiyal maddenin hazırlanması

İlk konsantrasyon (µg/ml)	Stok (ml)	Distile su (ml)	19 ml besiyerinin ilavesinden önceki konsantrasyon (µg/ml)	19 ml besiyerinin, 1 ml antimikrobiyal maddenin üzerine ilavesinden sonraki konsantrasyon (µg/ml)	19 ml besiyerinin, 1 ml antimikrobiyal maddenin üzerine ilavesinden sonra son konsantrasyonx0.4 (µg/ml)
200.000	2	0	200.000	10.000	4000
200.000	2	2	100.000	5000	2000
200.000	1	3	50.000	2500	1000
50.000	2	2	25.000	1250	500
50.000	1	3	12.500	625	250
50.000	1	7	6250	312	125
6250	2	2	3125	156	62.5
6250	1	3	1562.5	78	31.2
6250	1	7	781.25	39	15.6
781.25	2	2	390.63	19.5	7.8
781.25	1	3	195.31	9.76	3.9
781.25	1	7	97.66	4.88	1.96
97.66	2	2	48.83	2.44	0.98
97.66	1	3	24.41	1.22	0.49
97.66	1	7	12.21	0.6	0.24
12.21	2	2	6.10	0.3	0.12
12.21	1	3	3.05	0.15	0.06
12.21	1	7	1.53	0.07	0.03

2.7 Antimikrobiyal Maddenin Stok Solüsyonunun Hazırlanması

Aktif içeriği sodyum dimetilditiyokarbamat olan antimikrobiyal maddeden 200.000 mg tartılarak 1000 ml steril distile su ile karıştırılmıştır.

2.8 Antimikrobiyal Maddenin 18 Farklı Konsantrasyonunun Hazırlanması

Stok solüsyon hazırlandıktan sonra, Tablo 1’de belirtilen oranlarda distile su ile karıştırılmıştır. Steril 19 ml Nutrient Agar besiyeri içeren erlen mayerlere, otoklavlama işleminden sonra steril şartlarda 18 farklı antimikrobiyal madde konsantrasyonundan ayrı ayrı 1 ml eklenmiştir. Antimikrobiyal madde %40 oranında sodyum dimetilditiyokarbamat içerdiği için son konsantrasyon 0.4 ile çarpılarak hesaplanmıştır. Her bir petri kabına toplam 20 ml besiyeri ve antimikrobiyal madde karışımı dökülmüştür [27,29].

Gram-negatif (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Escherichia coli* ATCC25922) ve Gram-pozitif (*Staphylococcus epidermidis* ATCC12228, *Staphylococcus aureus* ATCC29213, *Micrococcus luteus* ATCC9341, *Enterococcus faecalis* ATCC29212, *Bacillus cereus* ATCC11778, *Bacillus subtilis* ATCC6633) referans suşlarına ait saf kolonilerden ayrı ayrı alınarak Nutrient Agar besiyerine çizgi yöntemiyle ekilmiştir. Ekimi yapılan petri kutuları sıcaklığı 37°C’ye

ayarlanmış etüvde 24 saatlik inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda koloni oluşturma biriminin (kob) hesaplanabilmesi için her bir suşun bulanıklığı 0.5 McFarland bulanıklık tüpüne göre (10^8 kob/ml) ayrı ayrı ayarlanmıştır. Her bir referans bakterinin süspansiyonlarından (10^8 kob/ml) 1 ml alınarak, üzerine 9 ml steril fizyolojik tuzlu su (%0.85 NaCl) eklenmiştir. Böylece, toplam bakteri yoğunluğu her bir suş için 10^7 kob/ml olmuştur. Karışık kültür hazırlamak için, ayrı ayrı hazırlanan bu bakteri solüsyonlarından 1 ml alınarak steril bir tüpte karıştırılmıştır. Bakterilerin karışık kültürünün yoğunluğunda 10^7 kob/ml olarak hazırlanmıştır [27,29]. Toplam bakteri yoğunluğu 10^7 kob/ml olan solüsyonlardan ayrı ayrı 1 µl alınarak (10^4 kob/damla) petri-deki agarlı Nutrient besiyerine damla şeklinde konulmuştur. Ekimi yapılan petri kutuları 37°C’lik etüvde 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda üremenin görüldüğü ve görülmediği test antimikrobiyalinin konsantrasyon değerleri not edilmiştir. Bakteriyel üremenin görülmediği en düşük konsantrasyon MİK değeri olarak belirlenmiştir [27].

III. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Bu çalışmada kullanılan referans bakteri suşları test edilen tüm antibiyotiklere [ampisilin (10 µg), spektinomisin (25 µg), streptomisin (10 µg), meropenem (10 µg), penisilin (10 U)] karşı dirençli bulunmuştur. Sodyum

dimetilditiyokarbamat içeren antimikrobiyal maddenin 18 farklı konsantrasyonunun referans bakterilere uygulanmasıyla elde edilen sonuçlara göre, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Staphylococcus aureus* ATCC29213 ve *Micrococcus luteus* ATCC9341 suşlarını inhibe ettiği en düşük konsantrasyon değeri 1000 µg/ml olarak tespit edilmiştir. MİK değeri *Escherichia coli* ATCC25922 ve *Bacillus cereus* ATCC11778 için 500 µg/ml olarak bulunmuşken, *Staphylococcus epidermidis* ATCC12228 ve *Enterococcus faecalis* ATCC29212 için 15.6 µg/ml olarak saptanmıştır. *Bacillus subtilis* ATCC6633 için MİK değeri 3.9 µg/ml olarak bulunmuştur (Tablo 2). Test antimikrobiyalinin onsekiz farklı konsantrasyonu sekiz adet ATCC referans suşun karşık kültürü üzerine uygulandığında MİK değeri 1000 µg/ml olarak tespit edilmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Aktif İçeriği Sodyum dimetilditiyokarbamat olan antimikrobiyal maddenin farklı konsantrasyonlarının ATCC referans bakteri suşlarına karşı minimum inhibitör konsantrasyonlarının sonuçları

	Son Konsantrasyon (µg/ml)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC27853	<i>Staphylococcus epidermidis</i> ATCC12228	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC29213	<i>Micrococcus luteus</i> ATCC9341	<i>Enterococcus faecalis</i> ATCC29212	<i>Escherichia coli</i> ATCC25922	<i>Bacillus cereus</i> ATCC11778	<i>Bacillus subtilis</i> ATCC6633	Karışık kültür
1	4000	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	2000	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	500	+	-	+	+	-	-	-	-	+
5	250	+	-	+	+	-	+	+	-	+
6	125	+	-	+	+	-	+	+	-	+
7	62.5	+	-	+	+	-	+	+	-	+
8	31.2	+	-	+	+	-	+	+	-	+
9	15.6	+	-	+	+	-	+	+	-	+
10	7.8	+	+	+	+	+	+	+	-	+
11	3.9	+	+	+	+	+	+	+	-	+
12	1.96	+	+	+	+	+	+	+	+	+
13	0.98	+	+	+	+	+	+	+	+	+
14	0.49	+	+	+	+	+	+	+	+	+
15	0.24	+	+	+	+	+	+	+	+	+
16	0.12	+	+	+	+	+	+	+	+	+
17	0.06	+	+	+	+	+	+	+	+	+
18	0.03	+	+	+	+	+	+	+	+	+

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

İslatma sıvılarında yapılan araştırmalarda *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* ve *Staphylococcus* cinslerine ait

olan bakterilerin varlığı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir [30-34]. Yapılan diğer bir çalışmada, %0.4 ticari bakterisit ile ıslatılmış koyun derilerinde proteolitik, lipolitik ve sporlu bakterilerin bulunduğu bildirilmiştir [35]. Aktif içeriği didesildimetilamonyum klorür olan bir antimikrobiyal maddenin ıslatma sıvılarında 0.4 g/l'lik konsantrasyonda uygulandığı bir tabakhanedan alınan ıslatma sıvısı örneklerinde proteolitik ve lipolitik bakteri sayıları sırasıyla 10^4 - 10^7 kob/ml ve 10^2 - 10^6 kob/ml arasında bulunmuştur [5]. Bu tabakhanelerde önerilen 0.4 g/l'lik kullanım konsantrasyonu iki katına (0.8 g/l) çıkarılmasına rağmen ıslatma sıvısı örneklerinde proteolitik (10^3 kob/ml) ve lipolitik (10^3 - 10^4 kob/ml) bakteriler bulunmuştur [5]. Bu ıslatma sıvısı örneklerinden *Bacillus mycoides*, *Bacillus lentus*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Enterobacter gergoviae*, *Enterobacter sakazakii*, *Enterobacter amnigenus* biogrup I, *Enterobacter cloacae*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas luteola*, *Enterococcus avium*, *Lactococcus lactis* ssp. *lactis*, *Enterococcus faecium*, *Aerococcus viridans*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Pseudomonas putida*, *Staphylococcus hominis*, *Staphylococcus capitis*, *Staphylococcus sciuri*, *Staphylococcus xylosus*, *Staphylococcus cohnii* ssp. *urealyticus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Kocuria varians*, *Staphylococcus intermedius*, *Staphylococcus haemolyticus*, *Staphylococcus lugdunensis*, *Staphylococcus cohnii* ssp. *cohnii*, *Staphylococcus warneri* bakteri türleri araştırmacılar tarafından izole edilerek tanımlanmıştır [20]. Başka bir çalışmada, ıslatma sıvılarında kullanılan %12.5 didesil dimetil amonyum klorür ve %12.5 benzil dimetil amonyum klorür içeren kuarternler amonyum bileşiğinin *Bacillus licheniformis*, *Bacillus pumilus*, *Staphylococcus intermedius*, *Pseudomonas luteola*, *Enterobacter cloacae*, *Vibrio fluvialis* ve *Enterococcus faecium* bakteri türleri üzerine ve bu bakterilerin karışık kültür üzerine etkisi ayrı ayrı araştırılmıştır [6]. Bileşiğin 2.97 g/l konsantrasyonu 8 ve 24 saatlik uygulama sürelerinde, 25°C ve 37°C sıcaklıkta test bakterilerini ve bunların karışık kültürünü tamamen inhibe ettiği bildirilmiştir [6]. Başka bir çalışmada, aktif içeriği sodyum dimetilditiyokarbamat olan antimikrobiyal maddenin minimum inhibisyon konsantrasyonu hem *Chromohalobacter israelensis*, *Chromohalobacter canadensis*, *Halomonas halodenitrificans*, *Staphylococcus nepalensis*, *Halomonas halmophila* ılımlı halofil bakteri izolatları üzerine hem de bu izolatların karışık kültürü üzerine araştırılmıştır [7]. Bu antimikrobiyal maddenin minimum inhibisyon konsantrasyon değerinin *Chromohalobacter israelensis*, *Chromohalobacter canadensis*, *Halomonas halodenitrificans*, *Halomonas halmophila* ve test bakterilerinin karışık kültürü için 15.6 µg/ml ve *Staphylococcus nepalensis* (KT1) için 0.96 µg/ml olarak bulunduğu araştırmacılar tarafından bildirilmiştir [7]. İslatma

işleminden alınan sığır ve koyun derisi örneklerinde *Enterobacteriaceae* familyasına ait bakteri türleri saptanmıştır [8]. Sığır derilerinden izole edilen bakteri türlerinin *Citrobacter freundii*, *Citrobacter koseri*, *Cronobacter sakazakii*, *Enterobacter amnigenus*, *Enterobacter cloacae*, *Kluyvera intermedia*, *Morganella morganii*, *Proteus mirabilis*, *Providencia rettgerii* türlerini ıslatılmış koyun derilerinden, *Citrobacter koseri*, *Cronobacter sakazakii*, *Ewingella americana*, *Kluyvera intermedia*, *Morganella morganii*, *Providencia rettgerii*, *Serratia marcescens*, *Serratia plymuthica* ve *Serratia rubidaea* olduğu bildirilmiştir [8].

Bu çalışmada, *Staphylococcus epidermidis* ATCC12228, *Enterococcus faecalis* ATCC29212 ve *Bacillus subtilis* ATCC6633 suşlarının kontrol altına alınabilmesi için gerekli olan test antimikrobiyalinin konsantrasyon değeri, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Staphylococcus aureus* ATCC29213, *Micrococcus luteus* ATCC9341 ve tüm test bakterilerinin karışık kültürünün kontrol altına alınabilmesi için gerekli olan konsantrasyon değerinden düşük bulunmuştur. *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Staphylococcus epidermidis* ATCC12228, *Staphylococcus aureus* ATCC29213, *Micrococcus luteus* ATCC9341, *Enterococcus faecalis* ATCC29212, *Escherichia coli* ATCC25922, *Bacillus cereus* ATCC11778, *Bacillus subtilis* ATCC6633 suşlarının üzerine ve bunların karışık kültürü üzerine aktif içeriği sodyum dimetilditiyokarbamat olan antimikrobiyal maddenin minimum inhibisyon konsantrasyonunun araştırıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Sonuç olarak, ıslatma işleminde etkili antimikrobiyal maddelerin uygun konsantrasyonda kullanımı, bu işlemler basamağında bulunan antibiyotiklere dirençli bakterilerin gelişiminin önlenmesi ve yüksek kaliteli deri üretimi açısından oldukça önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Haines, M.B. (1984). Quality Rawstock. *Journal of The American Leather Chemists Association*, 4, 164-173.
- [2] Bailey, D.G. & Birbir, M. (1993). A Study of the Extremely Halophilic Microorganisms Found on Commercially Brine-cured Cattle Hides. *Journal of The American Leather Chemists Association*, 88, 285-293.
- [3] Birbir, M. (1991). Deri Endüstrisinde Kullanılan İşlenmiş ve İşlenmemiş Sığır Derilerinde Derinin Kalitesine Etki Eden Mikroorganizmaların İzolasyonu ve İdentifikasyonu. *Doktora Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [4] Adminis, U. & Money, C.A. (2003). Short-term Preservation of Hides and Skins. *Leather International*, 26.
- [5] Berber, D., Birbir, M., & Hacıoğlu, H. (2010). Efficacy Assessment of Bactericide Containing Didecyldimethylammonium Chloride on Bacteria Found in Soak Liquor at Different Exposure Times. *Journal of The American Leather Chemists Association*, 11, 354-359.
- [6] Veyselova, C., Birbir, M., & Berber, D. (2013). Minimal Bactericidal Concentration for a Quaternary Ammonium Compound Used in Soak Liquors. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 4(97), 166-171.
- [7] Birbir, M., Ventosa, A., & Caglayan, P. (2015). Characterization of Moderately Halophilic Bacteria found on the Sheep and Goat Skins. The Scientific Research Project Commission of Marmara University, Project number FEN-C-DRP-040712-0281.
- [8] Birbir, M. & Yazıcı, E. (2016). Isolation and Identification of Bacterial Species Belonging to Family *Enterobacteriaceae* on Soaked Hide and Skin Samples and Determination of Their Antibiotic Susceptibilities to Different Antibiotics. The Scientific Research Project Commission of Marmara University, Project number FEN-C-YLP-041213-0456.
- [9] WHO Critically Important Antimicrobials for Human Medicine. (2016). 5th revision, 1-48.
- [10] Kacaniova, M. & Juhaniakova, L. (2011). Microorganisms in Confectionary Products. *The Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 1, 57-69.
- [11] Birbir, M. & Ilgaz, A. (1996). Isolation and Identification of Bacteria Adversely Affecting Hide and Leather Quality. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 80, 147-153.
- [12] Serhan, M., Cailliez-Grimal, C., Borges, F., Revol-Junelles, A.M., Hosri, C., & Fanni, J. (2009). Bacterial diversity of Darfiyeh, a Lebanese Artisanal Raw Goat's Milk Cheese. *Food Microbiology*, 26(6), 645-652.
- [13] Mork, T., Kvitle, B., Mathisen, T., & Jorgensen, H.J. (2010). Bacteriological and Molecular Investigations of *Staphylococcus aureus* in Dairy Goats. *Veterinary Microbiology*, 141, 134-141.
- [14] Aslan, E. & Birbir, M. (2011). Examination of Gram-positive Bacteria on Salt-pack Cured Hides. *Journal of The American Leather Chemists Association*, 106, 372-380.
- [15] Aslan, E. & Birbir, M. (2012). Examination of Gram-negative Bacteria on Salt-pack Cured Hides. *Journal of The American Leather Chemists Association*, 107, 106-115.
- [16] Ulusoy, K. & Birbir, M. (2015). Identification and metabolic activities of Bacterial Species Belonging to the *Enterobacteriaceae* on Salted Cattle Hides and Sheep Skins. *Journal of The American Leather Chemists Association*, 110, 86-199.
- [17] Yazıcı, E. & Birbir, M. (2018). Examination of Catabolic Activities of *Enterobacteriaceae* Isolated from Soaked Sheep Skins and Cattle Hides. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 102, 130-136.
- [18] Newton, K.G., Harrison, J.C.L., & Smith, K.M. (1977). Coliforms from Hides and Meat. *Applied and Environmental Microbiology*, 33, 199-200.
- [19] Antic, D., Blagojevic, B., Ducic, M., Nastasijevic, I., Mitrovic, R., & Buncic, S. (2010). Distribution of Microflora on

- Cattle Hides and its Transmission to Meat via Direct Contact. *Food Control*, 21, 1025-1029.
- [20] Berber, D. & Birbir, M. (2010). Examination of Bacterial Populations in Salt, Salted Hides, Soaked Hides and Soak Liquors. *Journal of The American Leather Chemists Association*, 105, 320-326.
- [21] Akpolat, C., Ventosa, A., Birbir, M., Sánchez-Porro, C., & Caglayan, P. (2015). Molecular Identification of Moderately Halophilic Bacteria and Extremely Halophilic Archaea Isolated from Salted Sheep Skins Containing Red and Yellow Discolorations. *Journal of The American Leather Chemists Association*, 110, 211-220.
- [22] Caglayan, P., Birbir, M., Ventosa, A., & Sánchez-Porro, C. (2015). Characterization of Moderately Halophilic Bacteria from the Salt-pack Cured Hides. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 5, 250-254.
- [23] Bauer, A.W., Kirby, W.M.M., Sherris, J.C., & Turck, M. (1966). Antibiotic Susceptibility Testing by a Standardized Single Disk Method. *American Journal of Clinical Pathology*, 45, 493-496.
- [24] CLSI (Clinical and Laboratory Standards Institute); Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing. 28th ed. CLSI supplement M100. Wayne, PA, 2018.
- [25] EUCAST (The European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing); Breakpoint Tables for Interpretation of MICs and Zone Diameters, Version 8.1, 2018.
- [26] Bilgehan, H. (2004). *Clinical Microbial Identification*, Barış Yayınları, Ankara, Türkiye.
- [27] EUCAST, European Committee for Antimicrobial Susceptibility Testing of the European Society of Clinical Microbiology and Infectious Diseases (ESCMID) (2000). Determination of minimum inhibitory concentrations (MICs) of antibacterial agents by agar dilution, EUCAST Definitive Document E. Def 3.1, *Clinical Microbiology and Infection*, 6, 509-515.
- [28] Wiegand, I., Hilpert, K., & Hancock, R.E.W. (2008). Agar and Broth Dilution Methods to Determine the Minimal Inhibitory Concentration (MIC) of Antimicrobial Substances. *Nature Protocols*, 3, 163-175.
- [29] Hammer, K.A., Carson, C.F., & Riley, T.V. (1999). Antimicrobial Activity of Essential Oils and Other Plant Extracts. *Journal of Applied Microbiology* 86: 985-990.
- [30] Pfeleiderer, E. & Reiner, R. (1988). Microorganisms in Processing of Leather in Biotechnology.
- [31] Yapıcı, A.N. & Yapıcı, B.M. (2002). Deri İşletmelerinde Karşılaşılan Mikrobiyal Olaylar ve Kullanılan Mikrobisidler. *Teknik Bülten*, 34.
- [32] Rangarajan, R., Didato, T.D., & Bryant, S. (2003). Measurement of Bacterial Populations in Typical Tannery Soak Solutions by Traditional and New Approaches. *Journal of The American Leather Chemists Association*, 98, 477-485.
- [33] Orlita, A. (2004). Microbial Biodeterioration of Leather and Its Control: A Review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 53, 157-163.
- [34] Yapıcı, B.M., Yapıcı, A.N., Karaboz, İ., & Tozan, M. (2004). Deri Sektöründe Kullanılan Bazı Bakterisitlerin Etkinliğinin Tespiti Üzerine Bir Araştırma. *I. Ulusal Deri Sempozyumu*, İzmir, 7-8 Ekim.
- [35] Bilgi, S.T., Yapıcı, B.M., & Yapıcı, A.N. (2009). Determination of Bacterial and Fungal Numbers in Floats of Pre-tanning Operations. *African Journal of Biotechnology*, 8, 1602-1607.

Mangan Dioksit (MnO₂) Katkılı Üç Boyutlu Köpüksü Yapıda Grafen Yapılarının Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Production and Characterization of MnO₂ Nanoparticles Anchored Three Dimensional (3D) Foam-Like Graphene Structures

Sibel KASAP¹ 

¹ Sabancı Üniversitesi, Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SUNUM), 34722, İstanbul, Türkiye

Öz

Bu çalışmada, MnO₂-3B grafen köpük kompozitleri üretilmiştir. Çalışmada ilk olarak; köpüksü yapıdaki üç boyutlu grafen yapıları (3BGK), CVD yöntemi ile elde edilmiş daha sonra da bu yapılar hidrotermal yöntem kullanılarak MnO₂ nanoparçacıkları ile dekore edilmiştir. MnO₂-3B grafen köpük kompozitlerine ait yapısal ve morfolojik analizler X-ışını kırınımı, Raman spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınımı ve Raman analizlerinden elde edilen sonuçlar, MnO₂ nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde 3BGK ile entegre olduğunu ortaya koymuştur. SEM sonuçlarında, 3BGK yapılarının herhangi bir çatlak ya da kırık olmadan, düzenli ve düz bir iskelet şeklinde ortaya çıktığı görülmüştür. Ek olarak SEM sonuçları, MnO₂ nanoparçacıklarının iğne ucu şeklinde kümeleşerek grafen iskeleti üzerinde biriktiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Üç boyutlu köpüksü grafen yapıları (3BGK), Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi, MnO₂, Hidrotermal yöntem.

Abstract

In this study, MnO₂-3D graphene foam composites were produced. Firstly, the three dimensional foam-like graphene (3DGF) structure was obtained by CVD method, and then they were decorated with MnO₂ nanoparticles using hydrothermal method. The structure and morphology of the MnO₂/3D graphene foam composites were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. X-ray diffraction and Raman results indicated that MnO₂ nanoparticles were integrated with the 3DGF, successfully. 3DGF structures appeared to be a regular and smooth skeleton without any cracks in SEM results. In addition, the SEM results showed that MnO₂ nanoparticles clustered on the graphene skeleton in the form of needles. In addition, SEM results revealed that MnO₂ particles have needle-like form and they cluster on graphene skeleton.

Key words: Three dimensional foam-like graphene structures (3DGF), Chemical Vapor Deposition Method (CVD), MnO₂, Hydrothermal method.

I. GİRİŞ

Grafen; karbon atomlarının iki boyutlu düzlemde kovalent bağlarla bal peteği şeklinde bir araya gelmesi sonucunda meydana gelen, tek atom kalınlığındaki en saf karbon yapısıdır. Bu yapı içerisinde elektronlar kütleleri yokmuş gibi hareket ederler. Bu nedenle de grafen, fiziksel, kimyasal, elektriksel gibi pek çok özellikler bakımından diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında üstün özellikler gösterir [1-2]. Grafen, sahip olduğu bu üstün özelliklerden dolayı günümüzde elektronik, çevre, enerji, tıp gibi pek çok farklı alanda kendisine geniş kullanım alanı bulmuş olup, her geçen gün bu malzemenin farklı alanlarda kullanımına yönelik çalışmalar devam etmektedir[3-6].

Grafen her ne kadar sahip olduğu üstün özelliklerden dolayı kendine geniş kullanım alanı bulmuş bir malzeme de olsa; bu malzemenin özellikle üç boyutlu uygulamalara entegrasyonu sırasında problemlerle karşılaşmaktadır. Bu problemlerin

üstesinden gelebilmek için; son yıllarda grafen malzemesi, hali hazırda üretilebilen iki boyutlu yapısının yanında üç boyutlu olarak köpük, sünger, jel gibi farklı şekillerde de hazırlanabilmektedir[7-10]. Yapılarında çok farklı gözenek çeşitliliğini barındıran, ayrıca iki boyutlu grafen malzemesinin sahip olduğu üstün özellikleri de içerisinde barındıran bu malzemeler; iki boyutlu grafenin uygulama alanlarının yetersiz kaldığı noktaların doldurması açısından son derece başarılı malzemelerdir[10-17]. Bu malzemeler içerisinde köpüksü yapıdaki grafenler (GK); diğer üç boyutlu grafen yapılarına göre hazırlama kolaylığı ve göstermiş olduğu üstün mekaniksel ve fiziksel dayanım özellikleri, geniş özgül yüzey alanı (800 m²/g) gibi özelliklerden ötürü, kullanım olarak en sık tercih edilen grafen yapılarının başında gelmektedir. Birbirleri ile bağlantılı düzenli ağ yapılarından meydana gelen bu yapılar, elektronların düzenli bir şekilde geçişine olanak sağladığından yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Yine bu malzemelerin sahip oldukları düzenli ağ yapısı, metal oksitler ve polimerler gibi farklı malzemelerin bu malzemeler ile kolayca bir araya getirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı grafen köpükler (GK), başta süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olmak üzere, farklı alanlarda geniş kullanım alanı bulmuş malzemelerdir[7,13,14,17-21].

Üç boyutlu grafen köpüklerin üretilmesinde; grafitin kimyasal yükseltgenmesi/indirgenmesi ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) olmak üzere iki temel yöntem mevcuttur[22-24]. Birinci yöntemde, oldukça ucuz bir malzeme olan grafit tozu, kuvvetli asitler ile birbirinden ayrılarak tek tek katmanlar halinde grafen oksite (GO) yükseltgenir. Daha sonra ise elde edilen grafen oksit tabakaları, belirli indirgeyiciler kullanılarak şeritler halinde indirgenmiş grafen oksite (rGO) dönüştürülür. Düşük maliyetli ve büyük miktarlarda grafen elde etmenin en etkili yollarından biri olan bu yöntem sayesinde üretilen rGO'lar, grafen köpükler başta olmak üzere grafen temelli kompozit malzemelerin üretilmesinde temel malzeme olarak kullanılır. Ancak bu yöntem beraberinden bazı dezavantajları da getirir. Özellikle şeritler halindeki rGO'lar, hidrofob yapılarından dolayı topaklaşma eğilimi gösterir; dolayısı ile ortaya çıkan bu durum, bu malzemelerin kullanım alanlarını sınırlar. Yine, yükseltgenme ve indirgenme sırasında kullanılan güçlü kimyasalların; korozyon, toksik etki gibi zararlı etkilere neden olduğu bilinmektedir[25-29]. İkinci bir yöntem olan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, yüksek saflıkta ve büyük alanlarda grafen köpük üretmek için ideal bir yöntemdir. Temel olarak, yüksek sıcaklıklarda bir hidrokarbon gazına maruz bırakılan üç boyutlu gözenekli bir geçiş metali (Cu, Ni) üzerinde karbon doyuma ulaşmakta ve metal yüzeyinde grafen katmanları oluşmaktadır. Metal

yüzeyin kimyasal olarak aşındırılması sonucunda da, üç boyutlu grafen köpükler elde edilmektedir. Bu yöntem sayesinde, kontrollü ve düzgün yapıda grafen köpükler elde etmek mümkündür. Ayrıca, üretilen grafen köpükler birbirleri ile bağlantılı düzgün ağlardan meydana gelen gözenekli yapılar sergilemektedir[30-35]

Mangan dioksit (MnO₂); doğada bol olarak bulunması, düşük maliyetle üretilebilmesi ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında birden fazla kez kullanılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı kapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak, MnO₂'nin sahip olduğu düşük iletkenlik değeri bu malzemenin tek başına kullanım alanını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle de, bu malzemenin karbon nanotüp, aktif karbon, grafen gibi iletkenliği yüksek malzemeler ile birleştirilip kompozit malzeme olarak kapasitör uygulamalarında kullanıldığı görülmektedir[36-38].

Bu çalışmada, CVD yöntemi kullanılarak üretilen üç boyutlu köpüksü grafen yapıları üretilmiştir. Üretilen köpüksü yapılar hidrotermal yöntem kullanılarak mangan dioksit parçacıkları katkılanmıştır. Raman ve XRD analizleri ile üretilen örneklerle ait karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve üretim yöntemleri değerlendirilmiştir. Son olarak da üretilen örneklerle ait gerçekleştirilen SEM görüntüleme analizleri ile, malzemelerin yapısal analizleri ortaya konulmuştur.

II. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

Üç boyutlu grafen köpükler (GK), kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Daha sonra üretilen bu üç boyutlu malzemelere hidrotermal yöntem kullanılarak MnO₂ nanoparçacıkları katkılanmıştır.

Grafen köpükler, Alantum Advanced Technology Materials, Dalian Co. Ltd firmasından tedarik edilen 1.6 mm kalınlığa sahip köpük yapıdaki nikel metaller (≥%95 porozite, %99.99 saflık) üzerinde üretilmiştir. Nikel köpüklerin aşındırılması ve MnO₂ ile grafen yapıların katkılanma işlemleri için FeCl₃ (Sigma Aldrich), MnSO₄.H₂O ve (NH₄)₂S₂O₈ katırları ve HCl (%37) çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır.

2.2. Metod

2.2.1. Grafen Köpüklerin (GK) Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi ile Üretimi

Üç boyutlu grafen köpükler (GK); yüksek sıcaklık fırını ve bu fırın içerisinde yer alan 5 inch yarıçaplı kuvarz tüp ile

gaz akış sistemleri ve vakum pompasından meydana gelen CVD sisteminde üretilmiştir. Üretim aşamalarında alttaşı olarak kullanılan nikel metaller, 2 cm çapında dairesel şekillerde kesilmiştir. Sırasıyla; aseton ve etil alkol ile temizlenen dairesel şekillerdeki metaller hava tabancası yardımıyla kurutulduktan sonra, kuvarz tabla üzerine yerleştirilmiş ve kuvarz tabla, kuvarz tüpün orta kısmına gelecek şekilde konumlandırılmıştır. Kuvarz tüp içerisindeki basınç değeri 2×10^{-2} Torr değerine ulaşıldıktan sonra, fırın, 100 sccm H_2 ve 250 sccm Ar gazları ile birlikte $5^\circ C/dk$ hızla $1000^\circ C$ sıcaklık değerine kadar ısıtılmıştır. $1000^\circ C$ sıcaklık değerine gelen fırın, 10 dk daha bu sıcaklık değerinde H_2 ve Ar gazları akışları ile birlikte bekletilmiş ve bu sayede nikel metallerin safsızlıklarından tamamen temizlenmesi sağlanmıştır. 10 dk bekletme süresinin sonunda, fırın sistemine mevcut gazlar ile birlikte karbon kaynağı olan CH_4 gazı akış hızı 25 sccm olacak şekilde 15 dk süreyle gönderilmiştir. 15 dk süren grafen büyüme süresinin sonunda, CH_4 gazı ve H_2 gazı ile kapatılmış ve sistem Ar gazı varlığında oda sıcaklığına kadar kapağı açılarak soğumaya bırakılmıştır.

Oda sıcaklığına kadar soğuyan fırından çıkarılan örnekler, bir gece boyunca eşit hacimlerde karıştırılan $FeCl_3/HCl$ (1 M/ 1 M) çözeltisi içerisinde bırakılmış ve grafen köpüklerin bağlı bulunduğu nikel metal alttaşı tamamen aşınmış, grafen köpükten ayrılması sağlanmıştır. Bir gece sonunda, nikel metalden tamamen ayrılan ve serbest hale geçen grafen köpükler $80^\circ C$ 'deki etüv fırın içerisinde 1 saat boyunca kurutulmuş hazır hale getirilmiştir.

2.2.2. Grafen Köpüklerin MnO_2 ile Katkılanması

Stokiyometrik oranda mangan sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$) ve amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$) katırları, 20 mL deiyonize su içerisinde berrak bir çözelti olana dek 30 dk boyunca ultrasonik ortamda karıştırılmıştır. Berrak bir çözelti elde edildikten sonra, karışım içerisinde dairesel şekilde üretilen grafen köpükler batırılmış ve çözeltiye batırılan grafen köpükler 25 mL teflon kap içerisinde alınarak $180^\circ C$ sıcaklıkta 12 saat süre ile ısıtılmıştır. Isıtma işleminin sonucunda, kap oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğutma işlemi bittikten sonra kap içerisinden grafen köpükler çıkarılmış ve $pH=7$ olana dek deiyonize su ile yıkanmıştır. Son olarak ise, elde edilen örnekler $80^\circ C$ sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulmuştur.

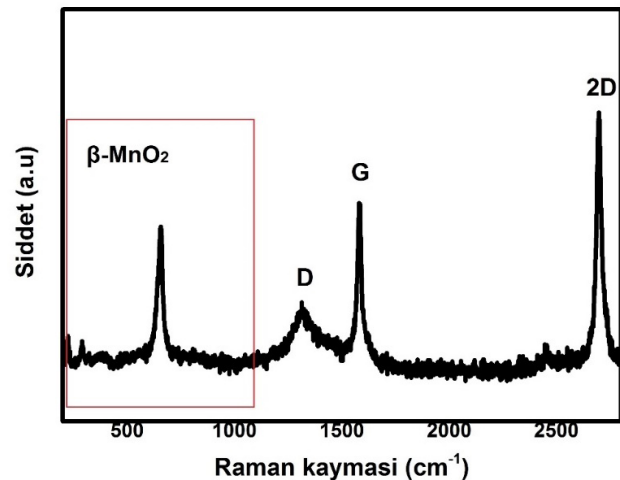
2.2.3. Karakterizasyon İşlemleri

Üretilen MnO_2 katkılı üç boyutlu köpüksü grafen yapılarına ait yapısal karakterizasyon analizleri Raman (Renishaw inVia Reflex), XRD (Bruker AXS Advance) ve SEM (Zeiss Gemini

1530) analizleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Köpüklere ait Raman spektrumları $200-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları aralığında 532 nm uyarımlı laser ışını kullanılarak toplanmıştır. Yapılara ait kristal faz analizleri oda koşullarında $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında, $Cu\ K\alpha$ X-radyasyonunda ($\lambda_{Cu} = 1.5406\text{ \AA}$) toplanan XRD spektrumları ile incelenmiştir. 2 kV hızlanma gerilimiyle alınan SEM görüntüleri ile grafen köpüklerin üç boyutlu yapısal formları ortaya konulmuş ayrıca katkılanan MnO_2 parçacıklarının varlıkları ve şekilleri tespit edilmiştir. Ayrıca, yine SEM analizlerinden faydalanarak, katkılanan MnO_2 parçacıklarına ait parçacık boyutu analizleri yapılmıştır.

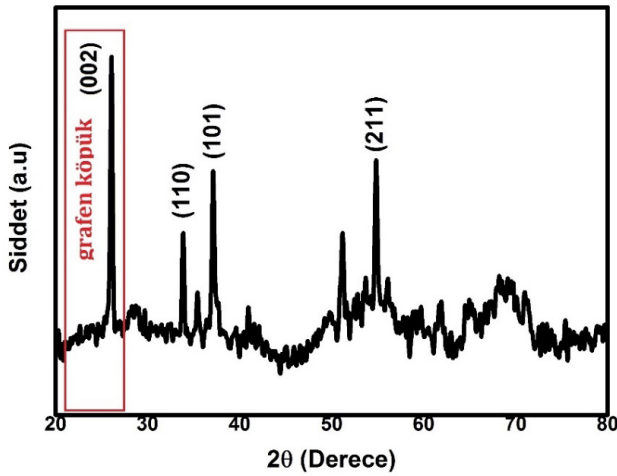
III. BULGULAR

Raman analizleri, hem organik hem de inorganik pek çok malzemenin tanımlanmasında kullanılan yaygın bir yöntem olup bu yöntemde her bir malzeme kendine ait karakteristik Raman tepeleri ile tanımlanır. Üretilen MnO_2 katkılı grafen köpüklere ait Raman analizleri, $200-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları aralığında 532 nm uyarımlı laser ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de üretilen malzemelere ait analizler sonucunda elde edilen Raman spektrumu görülmektedir. Şekilde, 2500 cm^{-1} 'den sonra görülen (2750 cm^{-1}) ve 2D olarak isimlendirilen keskin tepe grafen yapısına ait karakteristik tepeyi temsil etmektedir. Diğer yandan spektrum üzerinde sırasıyla 1000 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} Raman kayması aralığında görülen ve D ile G olarak isimlendirilen iki tepe ise grafit, karbon nanotüp gibi karbon yapılarına ait karakteristik tepeleri ifade etmektedir[39-41]. Yine spektrum üzerinde 200 cm^{-1} ile 1000 cm^{-1} arasında görülen keskin tepe (667 cm^{-1}) ise, mangan dioksit (MnO_2) yapısının β - fazına ait karakteristik tepedir[42].



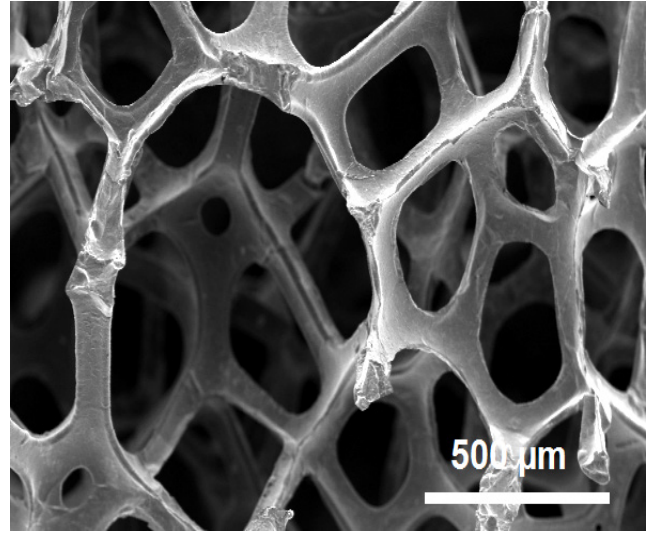
Şekil 1. β - MnO_2 nanoparçacıkları ile katkılanmış grafen köpüklere ait Raman spektrumu

Çalışmada ayrıca, üretilen malzemelere ait kristalografik özellikleri ve faz analizleri X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı ile incelenmiştir. $\text{CuK}\alpha$ radyasyonunda, 45 kV ve 40 mA değerlerinde, $10\text{-}80^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında ölçümler yapılmış ve gerçekleştirilen bütün faz tanımlamaları, cihazın kütüphanesinde yüklü bulunan International Centre for Diffraction Data (ICDD) ve Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) veri bankasındaki PDF kartları kullanılarak yapılmıştır. Şekil 2’de üretilen malzemelere ait XRD spektrumu görülmektedir. Spektrum üzerinde, $2\theta = 26^\circ$ civarında görülen keskin tepe grafen yapısına ait olup tepenin bu keskin yapısı üretilen üç boyutlu köpüksü yapıdaki grafen yapısının oldukça düzenli bir şekilde karbon atomlarının bir araya gelmesinden meydana geldiğini göstermektedir[43]. Yine spektrum üzerinde sırasıyla; (110), (101) ve (211) olarak belirtilen tepeler de MnO_2 yapısının β – fazına ait karakteristik pikleri temsil etmektedir[42].

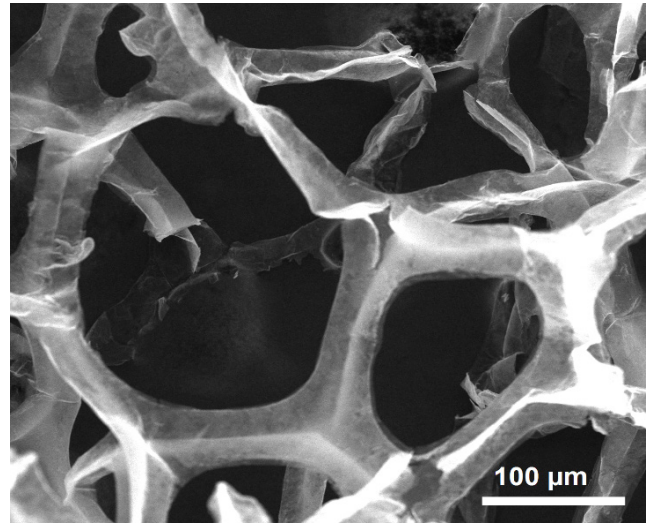


Şekil 2. $\beta\text{-MnO}_2$ nanoparçacıkları ile katılanmış grafen köpüklere ait XRD spektrumu

Şekil 3’de ve Şekil 4’de sırasıyla üç boyutlu grafen yapılarının üretilmiş olduğu nikel metal alttaşlar ile bu alttaşlar üzerinde üretilmiş ve nikel alttaştan ayrılmış köpüksü grafen yapılarına ait 2 kV hızlandırma gerilimi altında alınan SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4’de görüleceği üzere, köpüksü grafen yapıları, tıpkı üretildikleri nikel metal alttaşlar gibi birbirleri ile direkt bağlantılı ağlar şeklindedir.

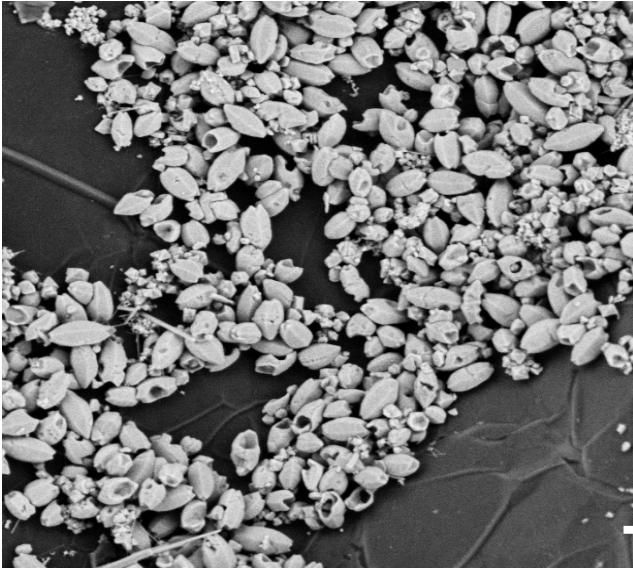


Şekil 3. Nikel metal alttaşa ait SEM görüntüsü

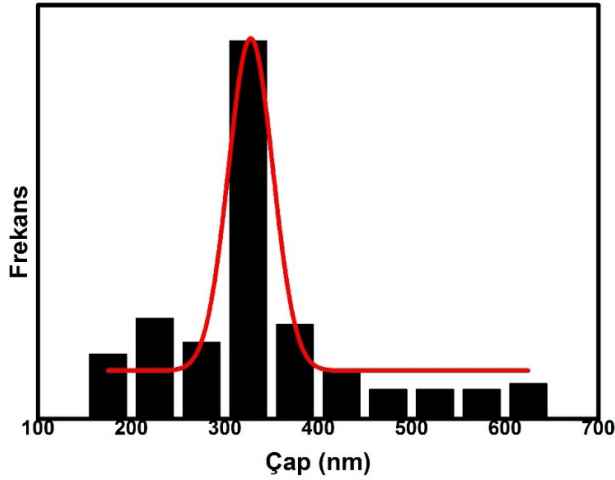


Şekil 4. Nikel metal alttaştan ayrılmış köpüksü grafen yapısına ait SEM görüntüsü

Şekil 5’de, grafen köpüklerin mangan dioksit ile katkılanma sonrası 2 kV voltaj değerinde farklı büyütme alanları alınan SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, MnO_2 parçacıklarının iğne ucu yapısında olduğu ve grafen köpüğü oluşturan duvarların üzerinde kümeleşerek yerleştiği görülmektedir. Şekil 6’da, Şekil 5’de SEM görüntüleri verilen MnO_2 parçacıklarına ait parçacık boyutu dağılım grafiği analizi görülmektedir. Bu grafik analiz edildiğinde, iğne ucu şeklindeki MnO_2 parçacıklarına ait ortalama parçacık boyutu 350 ± 5 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. Köpüksü grafen yapısı üzerinde yer alan MnO₂ parçacıklarına ait SEM görüntüsü



Şekil 6. β-MnO₂ parçacıklarına ait parçacık boyutu dağılımı grafiği

IV. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, nikel metal iskeletler üzerinde kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) kullanılarak, üç boyutlu gözenekli köpüksü grafen yapıları üretilmiş ve daha sonra üretilen bu yapılara hidrotermal yöntem ile MnO₂ parçacıkları katılanmıştır. Üretilen örnekler için Raman ve XRD analizleri neticesinde ortaya çıkan karakteristik tepeler, köpüksü yapıdaki grafen yapılarının ve katılan MnO₂ yapılarının

varlığını kanıtlamış ve uygulanan yöntemlerin başarılı olduğunu göstermiştir. Üç boyutlu köpüksü grafen yapılarına ait SEM görüntüleri, grafen yapılarının, üretim aşamasında kullanılan nikel metal alttaş yapısını kopyalayarak birbiriyle bağlantılı ağlar şeklinde oluştuğunu göstermiştir. Yine katkılı örnekler için SEM analizleri, katılan MnO₂ parçacıklarının iğne ucu şeklinde olduğunu ve yığınlar halinde grafen köpüğü oluşturan ağlar üzerinde biriktiğini göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK 3501 Kariyer Geliştirme Projesi kapsamında desteklenen 115Y344 numaralı proje altında yürütülen çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Araştırmacı, TÜBİTAK'a desteklerinden ötürü teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1] Novaslov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V., Geim, A.K. (2005). Two dimensional atomic crystals. *PNAS*, 102, 10451-10453
- [2] Allen, M.J., Tung, V.C., Kaner, R.B. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.*, 110, 132-135.
- [3] Gomez, De Arco L., Zhang, Y., Schlenker, C.W., Ryu K., Thompson, M.E, Zhou, C. (2010). Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics. *ACS Nano*, 4, 2865–2873.
- [4] Kim, B.J., Jang, H., Lee, S.K., Hong, B.H., Ahn, J.H., Cho, J.H. (2010). High-performance flexible graphene field effect transistors with ion gel gate dielectrics. *Nano letters*, 10 (9),3464-3466.
- [5] Mattevi, C., Kim, H., Chhowalla, M. (2011). A Review of chemical vapor deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3324-3334.
- [6] Miao, X., Tongay, S., Petterson, M.K., Berke, K., Rinzler, A.G., Appleton, B.R., Hebard A.F. (2012). High efficiency graphene solar cells by chemical doping. *Nano Lett.*, 12, 6–11.
- [7] Chen, Z., Ren, W., Gao, L., Li, B., Pei, S., Cheng, H.M. (2011). Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials*, 10, 424–428.
- [8] Fang, Q., Shen, Y., Chen, B. (2015). Synthesis, decoration and properties of three-dimensional graphene-based macrostructures: A review. *Chemical Engineering Journal*, 264, 753-771.
- [9] Li, C. ve Shi, G. (2012). Three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale*, 4, 5549.
- [10] Mao, S., Lu, G., Chen, J. (2015). Three-dimensional graphene-based composite for energy application. *Nanoscale*, 7(16), 6924-6943.

- [11] Zhang, L. ve Shi, G. (2011). Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 17206-17212.
- [12] Zhang, X., Sui, Z., Xu, B., Yue, S., Luo, Y., Zhan, W., Liu, B. (2011). Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 6494-6497.
- [13] Yong, Y.C, Dong, Xi.C, Chan-Park, M. B., Song, H., Chen P. (2012). Macroporous and Monolithic Anode Based on Polyaniline Hybridized Three-Dimensional Graphene for High-Performance Microbial Fuel Cells. *ACS Nano*, 6(3), 2394-2400.
- [14] Cao, X., Shi, Y., Shi, W, Lu G. , Huang, X. , Yan, Q., Zhang, Q. , Hua, Z. (2011). Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications. *Small*, 7(22), 3163-3168.
- [15] Pettes, M. T., Ji, H., Ruoff, R.S., Shi ,L. (2012). Thermal Transport in Three-Dimensional Foam Architectures of Few – Layer Graphene and Ultrathin Graphite. *Nano Lett.*, 12, 2959-2964.
- [16] Lin, H., Xu, S., Wang ,X., Mei, N. (2013). Significantly reduced thermal diffusivity of free-standing two-layer graphene in graphene foam. *Nanotechnology*, 24, 415706.
- [17] Nguyen, D.D., Tai, N.H., Lee, S.B., Kuo,W.S. (2012). Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method. *Energy Environ. Sci.*,5, 7908.
- [18] Dong, X., Cao, Y., Wang, J., Chan-Park , M.B., Wang , L., Huang, W., Chen, P.(2012). Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications. *RSC Advances*, 2, 4364-4369.
- [19] Xue, Y., Yu, D., Dai, L.,Wang, R., Li, D., Roy, A., Lu F., Chen, H., Liu, Y., Qu, J. (2013). Three-dimensional B,N-doped graphene foam as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. *Physical chemistry chemical physics.*, 15, 12220-12226.
- [20] Yavari, F., Chen, Z., Thomas, A.V., Ren, W., Cheng, H.M., Karatkar, N. (2011). High Sensitivity Gas Detection Using a Macroscopic Three-Dimensional Graphene Foam Network. *Scientific Reports*, 1, 1-5.
- [21] Lee, J.S., Ahn, H.J., Yoon, Y.C., Jang, J.H. (2012). Three-dimensional nano-foam of few-layer graphene grown by CVD for DSSC. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 7938-7943.
- [22] Li, C.; Shi, G.(2012). Three dimensional graphene architectures. *Nanoscale*, 4, 5549-5563.
- [23] Jiang L.; Fan, Z. (2014). Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures. *Nanoscale*, 6, 1922-1945.
- [24] Huang, X.; Yin, Z.; Wu, S.; Qui, X.; He, Q.; Zhang, Q.; Yan, Q.; Boey, F.; Zhang, H. (2011). Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small*, 7 (14), 1876-1902.
- [25] Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S.(2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem.Soc.Rev.*, 39, 228-240.
- [26] Park, S.; Ruoff, R.S. Chemical methods for the production of graphenes.(2009). *Nature Nanotechnology*,4.
- [27] Xu, Y.; Shi, G.(2011). Assembly of chemically modified graphene: methods and applications. *Journal of Mater. Chem.*, 21, 3311-3323.
- [28] Huang, X.; Qi, X.; Boey, F.; Zhang, H.(2012). Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 666-686.
- [29] Compton, O.C.; Nguyen S.T.(2010). Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, 6,6, 711-723.
- [30] Dong, X.; Wang, X.; Wang, L; Song, H.; Zhang, H.; Huang, W.; Chen, P.(2012). 3D Graphene Foam as a Monolithic and Macroporous Carbon Electrode for Electrochemical Sensing. *ACS Appl.Mater. Interfaces*, 4, 3129-3133.
- [31] Bi, H.; Huang, F.; Liang, J.; Tang, Y.; Lü, X.; Xie,X.; Jiang, M.(2011). Large-scale preparation of highly conductive three dimensional graphene and its applications in CdTe solar cells. *J. Mater.Chem.*, 21, 17366-17370.
- [32] Ji, H.; Zhang, L.; Pettes, M.T.; Li, H.; Chen, S.; Shi, L.; Piner, R.; Ruoff, R.S.(2012). Ultrathin Graphite Foam: A Three-Dimensional Conductive Network for Battery Electrodes. *Nanoletters*, 12, 2446-2451.
- [33] Ning, G.; Fan, Z.; Wang, G.; Gao, J.; Quian, W.; Wei, F.(2011). Gram-scale synthesis of nanomesh graphene with high surface area and its application in supercapacitor electrodes. *Chem.Comm.*, 47, 5976-5978.
- [34] Chen, G.; Liu, Y.; Liu, F.; Zhang, X. (2014).Fabrication of three-dimensional graphene foam with high electrical conductivity and large adsorption capability. *Applied Surface Sci.*, 311, 808-815.
- [35] Dong, X.; Su, C-Y.; Zhang, W.; Zhao, J.; Ling, Q.; Huang, W.; Chen, P.; Li, L-J.(2010). Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 2164-2169.
- [36] Zhao Y, Meng Y, Jiang P (2014) Carbon@MnO2 core-shell nanospheres for flexible high-performance supercapacitor electrode materials. *J Power Sources*, 259:219-226 19.
- [37] Devaraj S, Munichandraiah N (2008) Effect of crystallographic structure of MnO2 on its electrochemical capacitance properties. *J Phys Chem C*, 112:4406-4417 20.
- [38] Park SK, Hoon SD, Park HS (2016) Electrochemical assembly of reduced graphene oxide/manganese dioxide nanocomposites into hierarchical sea urchin-like structures for supercapacitive electrodes. *J Alloy Compd* ,668:146-151
- [39] Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 47-57.

- [40] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., and Geim, A. K., 2006. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 187401.
- [41] Ferrari, A. C., and Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095.
- [42] Gao T., Fjellvag H., Norby P. (2009). A comparison study on Raman scattering properties of α , and β -MnO₂, *Analytical Chim.Act.*, 648,2, 235-239.
- [43] Liu Z., Tu Z., L, Y., Yang F., Han S., Yang W., Zhang L., Wang G., Xu C., Gao J. (2012). Synthesis of three-dimensional graphene foam from petroleum asphalt by chemical vapor deposition. *Mater. Lett.*, 122, 285-288.

Nanokompozit Kaynağı ve Uygulama Alanı Olarak Bitkiler

Plants as a Nanocomposite Source and Field of Application

Yiğit KÜÇÜKÇOBANOĞLU¹ , Lale YILDIZ AKTAŞ¹ 

¹Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 35040, İzmir, Türkiye

Öz

Nanokompozitler, nanoboyutta iki farklı materyalin birleşmesiyle oluşur. Nanokompozitler tasarlanabilir eşsiz özellikleri ve değiştirilebilir fonksiyonları nedeniyle birçok endüstride kilit rol oynamaktadırlar. Nanokompozit materyallerin üretiminde kaynak olarak kullanılan bitkiler aynı zamanda nanokompozit materyaller için uygulama alanı da oluşturmaktadırlar. Artan hammadde ihtiyacını karşılama ve ekolojik uyumlu alternatif nanomateryal üretiminde, selüloz, lignin gibi birçok bitkisel kaynaklı nanomateryal dikkat çekmektedir. Bitkisel üretim süreçlerinde nanokompozitler, agrokimyasalların toksisitesinin azaltılması, bitki büyüme düzenleyicileri ve mineral besleyicilerin taşınımı, kontrollü ve hedeflenmiş pestisit salınımında kullanılmaktadırlar. Bu derleme, nanokompozit kaynağı olarak kullanılan bitkisel materyaller ve nanokompozitlerin bitkisel üretimde kullanımı konusundaki son gelişmelere odaklanmıştır.

Anahatar Kelimeler: Nanokompozit, Polimer, Nanoteknoloji, Bitki

Abstract

Nanocomposites are hybrid materials which formed by combining two different materials at nanoscale. Nanocomposites, play a key role in several industries due to their unique devisable properties and modifiable functions. Plants are both source of nanocomposite material production and application field of nanocomposite materials. Many plant derived nanomaterials such as cellulose, lignin etc. draw attention to resolve increasing needs of raw material, and production of ecologically compatible alternative nanomaterials. In crop production processes, nanocomposites are used to reduce the toxicity of agrochemicals, plant growth regulators and mineral nutrient transport, controlled and targeted agrochemical release. This review focused on the latest developments in the use of plant materials which are used as nanocomposite sources, and benefits of nanocomposites in plant production.

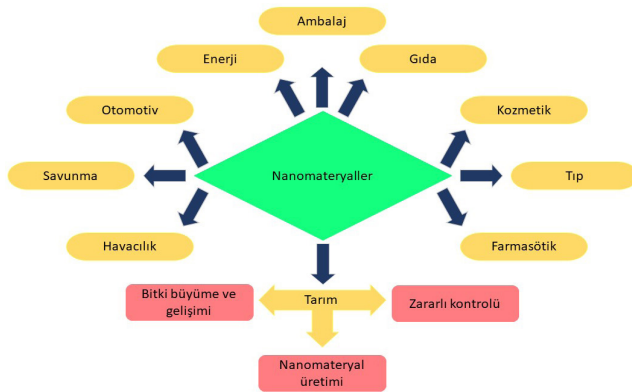
Keywords: Nanocomposite, Polymer, Nanotechnology, Plant

I. Giriş

Nanoteknoloji ilk kez 1960 yılında fizikçi Richard Feynman'ın 'There's Plenty of Room at the Bottom' adlı konuşmasında atomik blokların moleküler düzeyde kullanımını önermesi ile gündeme gelmiştir [1]. Nanoteknolojinin ilk tanımı ise bu konuşmadan yaklaşık 15 yıl sonra 1974 yılında Prof. Taniguchi tarafından yapılmıştır [2]. Bu tanıma göre "Nanoteknoloji" bir atom veya bir molekül tarafından materyallerin ayrılması, birleştirilmesi ve bozunması işlemleridir. Nanoteknoloji temel olarak nanometre boyutundaki yapıların dizaynı, üretimi, karakterizasyonu ve uygulanmasını kapsayan bir alandır. Günümüzde hızla gelişen bu teknoloji moleküler seviyede – genellikle atom düzeyinde – araçlar, materyaller ve yapılar üreten multidisipliner bir alan oluşturmaktadır. En az bir boyutu 100 nm'den küçük olan yapıları ifade eden nanomateryaller, küçük boyutları ve yüksek yüzey-hacim oranına sahip olmaları nedeniyle, yığın materyallere göre fizikokimyasal özellikleri bakımından oldukça farklıdır. Bu boyut-bağımlı fizikokimyasal özelliklerin yığın materyallere göre değişkenlik göstermesi nanoürün ve nanomateryal üretiminin hızla artmasına neden olmaktadır [3].

Nanomateriyaller genel olarak yapı taşlarına göre, karbon-bazlı (organik), metal ve metal oksit-bazlı (anorganik) veya kompozit (hibrit) materyaller şeklinde sınıflandırılmaktadırlar [4, 5]. Karbon-bazlı nanomateriyaller genellikle karbondan oluşan, fullerenler ve karbon nanotüpler gibi küre, elipsoid veya tüp şeklinde bulunabilen nanomateriyallerdir. Metal ve metal oksit-bazlı nanomateriyaller, birkaç nanometre boyutundaki gümüş, altın, çinko oksit, demir oksit ve kuantum noktalar gibi materyalleri kapsamaktadırlar. Birden fazla bileşenden oluşan kompozit nanomateriyaller ise yaygın olarak nanokompozit olarak isimlendirilmektedir. Bu nanomateriyaller organik-organik, organik-anorganik veya anorganik-anorganik bağlantılar ile oluşabilmektedirler.

Kitosan, polilaktik asit ve hidroksi etil metakrilat bazlı nanomateriyaller yaygın olarak kullanılan nanokompozitlere örnek olarak gösterilebilir. Bu nanomateriyaller geleneksel polimerlerden farklı olarak daha kısa sürede ve daha az ham madde ile kolay hazırlanabilmektedir. Ayrıca, biyolojik sıvılarda yüksek stabiliteye sahip olan kompozit nanomateriyaller biyobozunurluk, yenilenebilirlik ve biyoyumluluk gibi özelliklere sahiptir [6, 7]. Bu özelliklerin geliştirilebilir olması, kompozit materyallerin tarım, enerji, kozmetik ve ilaçların dahil olduğu çeşitli sektörlerde kullanımını sağlamaktadır (Şekil 1). Ayrıca nanokompozitlerin, otomotiv, uzay ve havacılık sektörlerinde, yüzey kaplamaları ve güçlendirilmiş materyal olarak, savunma sanayisinde ise ısı yalıtım materyali olarak yapılan çalışmaları bildirilmiştir [8].



Şekil 1: Nanomateriyallerin çeşitli sektörlerde kullanım alanları.

II. Nanokompozitlerin Özellikleri

Kompozit materyaller, birbirinden farklı özellikler taşıyan iki veya daha fazla materyalin bir araya gelmesi ile üretilen hibrit materyallerdir. Kompozit materyallerin üretim amacı birbiri içerisinde çözünmeyen materyallerden yeni ve geliştirilmiş özelliklere sahip bir materyal elde etmektir. Bu

özellikler, dayanıklılık, esneklik ve boyutsal kararlılık gibi mekanik özellikler, termomekanikal özellikler ve su geçirgenliği gibi temel özelliklerdir. Kompozitler temelde yapısal olarak, matris adı verilen bir ana materyal ve takviye ismi verilen bir yan materyalden oluşur. Nanoboyutta üretilen bu materyaller boyut karakteristikleri nedeniyle yüzeyler arası adezyonu en üst seviyeye çıkararak, polimer matrisi ve takviye nanomateriyal arasındaki ara yüzey etkileşimlerini önemli ölçüde arttırmaktadır. Nanokompozitlerin tasarlanabilir eşsiz yapıları, istenilen özelliğe göre uyarlanmalarını ve konvansiyonel kompozitlerden daha üstün özelliklere sahip olmalarını sağlamaktadır [9]. Nanokompozitler matris yapılarına göre temel olarak üç farklı sınıfa ayrılırlar; seramik matrisli nanokompozitler (Al_2O_3/TiO_2 , Al_2O_3/SiO_2 , Al_2O_3/SiC , Al_2O_3/CNT); metal matrisli nanokompozitler (Co/Cr , $Fe-Cr/Al_2O_3$, $Fe-MgO$); polimer matrisli nanokompozitler (poliester/ TiO_2 , polimer/ CNT).

Nanokompozitler, otomotiv, elektronik, havacılık, savunma, enerji ve biyoteknoloji gibi birçok endüstriyel sektöre entegre olmuşlardır. Çelikten daha hafif ancak daha dayanıklı olan grafen takviyesi kullanılarak üretilen poliester/grafen nanokompozitlerin, saf poliestere kıyasla mekanik özelliklerinin geliştiği bildirilmiştir [10]. Yapılan bir diğer çalışmada grafen nanolevha takviyesi yapılmış $AlSi10MG$ alaşımında mukavemetin yaklaşık %22.5 oranında arttığı bildirilmiştir [11]. Ayrıca bu materyaller, lineer olmayan optikler, batarya katodları, nanoteller, sensörler, bataryalar, biyoseramikler ve enerji dönüşümü gibi yeni uygulamaların önünü açmıştır.

Nanokompozit üretiminde yaygın olarak kullanılan sentetik materyaller alifatik poliesterler, alifatik-aromatik poliesterler, polivinil alkoller, poliesteramidler, polistrenler, nanokiller, cam ve karbon lifler ve karbon nanotüplerdir. Ancak, bu materyallerin kullanımı; yağ ve gaz kaynaklarının azalmasına bağlı olarak organik bileşenlerin azalması, materyallerin bozunması veya yakılmasının küresel ısınmaya neden olması, ekonomik olmayan fiyatlar, geri dönüşüm ve tüketiciler için toksisite riskleri gibi birçok sorunu da beraberinde getirmiştir [12]. Bu nedenlerle nanoteknolojik ürünlerde alternatif bir bileşen olarak bitkisel kökenli nanokompozitler öne çıkmıştır.

III. Bitkisel Kaynaklı Nanokompozitler

Günümüzde, nanomateriyallerin öneminin giderek artması ve artan hammadde ihtiyacı nanokompozit üretiminde kullanılacak yeni materyaller için arayışa neden olmuştur. Bunun sonucunda, sentetik materyallere alternatif olarak organizmalarda bulunan, yağlar, proteinler ve karbohidratlar gibi doğal organik maddeler kullanılmaya başlanmıştır [13]. Miseller ve

lipozomlar gibi (Fosfo-) lipit bazlı nanomateryaller yüksek çözünürlük aralığı (hidrofilik veya lipofilik) gibi değiştirilebilen özellikleri sayesinde en çok uygulanan nanomateryaller arasında yer almaktadırlar. Protein bazlı nanomateryaller ise genellikle misel benzeri, kendiliğinden oluşma özelliği olan moleküller aracılığı ile sentezlenirler. Polissakkaritler; bitkilerin (pektin, zampak gibi), hayvanların (kitosan, kondroitin sülfat gibi), alglerin (alginat) ve mikroorganizmaların (dekstran) yapısında doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Organizmalar aracılığı ile elde edilen bu doğal organik materyaller, nanoboyuta indirgenerek nanokompozit yapılarında takviye elemanı veya matris olarak görev alabilirler. Bu şekilde elde edilen nanokompozitler ile ilgili en dikkat çekici özellik, sürdürülebilir ve tamamen bozunur olmalarıdır. Kullanım ömürleri tükendiğinde doğada kolaylıkla dağılmakta veya bileşenlerine ayrılmaktadırlar. Nişasta, lignin, selüloz, asetat, polilaktik asit, polihidroksialkanoat, polihidroksibütirat gibi doğal kaynaklardan elde edilen polimerler bozunur olarak sınıflandırılabilir [9]. Bu nanokompozitler, üretim hızını arttırmakta ve çevresel uyumlu geri dönüşüm sağlamaktadır [14]. Çevresel kaygıların artması ve petrokimyasal kaynakların azalması gibi nedenlerle, bitkisel hammaddelerden yenilenebilir polimer materyallerin geliştirilmesi materyal bilimi için önemli bir atılım olmuştur [15].

Bitkisel kaynaklı nanokompozit üretiminde kullanılan doğal lifler yaygın olarak selüloz bileşenli nanokompozitlerin ya da selüloz nanokristallerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Organik bir bileşik olan selüloz, bitkilerde hücre çeperinin yapısal bileşenidir. Selüloz gibi doğal polisakkaritlerin fiziksel, kimyasal ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle çok yönlü polimerler olduğu düşünülmektedir. Genel olarak kağıt yapımında kullanılmasına karşın, şu anda selülozik kütleden asit hidrolizi ile biyo-dizel üretimi [16] için ilgi çekici bir kaynak konumuna gelmiştir. Selüloz nanolifleri, yüksek derecede kristal yapıları ve sentetik nanoliflerden farklı boyutları sayesinde nanoteknoloji ile ilgilenen araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Araştırmacılar, selüloz nanoliflerin birçok alanda şeffaf ve aşırı güçlü filmler olarak kullanım olanaklarını araştırmaktadırlar. Selülozik nanoliflerin nanokompozitlerde takviye olarak kullanılmaya başlaması yaklaşık 20 yıl öncesine dayanmaktadır [17]. Literatürde nanoliflerin, nanokristal flamanlar, nanokristaller hatta monokristaller olmak üzere farklı tanımları mevcuttur. Bu kristalitler, nanoölçüdeki boyutlarına rağmen mikrolifler, mikrokristaller veya mikrokristalitler olarak da isimlendirilmektedir. Bu nanolifler, kaplama bileşenleri ve optik filmlerin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca, başta biyomedikal, kozmetik, gıda ve farmasötik endüstrileri olmak üzere değişik alanlarda kullanımları da araştırma konusudur [18]. Selüloz ve türevleri, alginat, pektin, nişasta, pullulan gibi

çeşitli polisakaritler ambalaj filmleri yapımı için aday nanokompozit kaynakları olarak test edilmektedir [19].

Bitkisel kaynaklı nanokompozitler, yeni nesil materyal, ürün ve proseslerin gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bu materyaller, halen kullanılmakta olan petrol bazlı hammaddeler tarafından domine edilen ürün pazarına, sürdürülebilir eko-verimli ürünler olarak dahil olmuştur. Gelecek yıllarda bu materyallerin petrol bazlı ürünlerin yerini almaları beklenmektedir [20]. Bu nanokompozitlerin endüstriyel kullanımının artması, çeşitli tarımsal uygulamalarda kullanılmasının önünü açmıştır. Bitkiler için toksik etkisi olabilen katkı maddelerinin uygulanma miktarını azaltmak için bitkisel kaynaklı nanokompozitler kullanılabilir. Ayrıca, bu nanomateryaller, sera gazı emisyonlarının, karbondioksit, nitrik oksit ve metan gibi partiküllerin salınımını azaltmak için de kilit bir role sahiptir [21].

IV. Bitkisel Üretimde Nanokompozit Uygulamaları

Günümüzde, gıda ve beslenme kalitesinin yoğun agrokimyasal kullanımından etkilendiği belirtilmektedir. Bununla birlikte, modern tarım bitki büyümesini desteklemek ve bitki verimliliğini artırmak için katkı maddelerine ihtiyaç duymaktadır [21]. Yapılan çalışmalarda, gübrelere karşı korumada görevli taşıyıcı ajanların kullanımı [23, 24] ile besin güvenliği ve kalitesinin gelişimi konularına değinilmiştir [25]. Agrokimyasallar için üretilen nanokompozitler, spreyleme gibi doğrudan bitki ile etkileşime girmesini sağlayarak kullanılabilir [26]. Ayrıca bu materyaller, taşıyıcı sistemler aracılığı ile aktif moleküllerin kontrollü salınım mekanizmaları olarak da kullanılabilir [27]. Günümüzde, bitkilere uygulanan geleneksel agrokimyasallardaki aktif moleküller, toprak yıkaması, fotoliz, hidroliz ve biyodegradasyon gibi olaylarla bozunmaktadır ve bu moleküllerin sadece küçük bir kısmının hedefe ulaşmasına neden olmaktadır [5]. Agrokimyasalların daha etkili olabilmesi için yüksek dozlarda ve miktarda uygulanması, çevresel kirliliğin temel kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Nanomateryaller, taşıyıcı maddenin dış ajanlardan koruyacak şekilde tasarlanabilir, bitki doku ve hücrelerine kolaylıkla girebilir ve gerekli dozda taşınan maddenin salınımını yapabilirler. Nanokompozitlerin, taşıyıcı sistemler olarak kullanımının daha yüksek verim ve çevre güvenliği sağlaması öngörülmektedir [28]. Örneğin, herbisitler için kompozit nanotaşıyıcı kullanımı daha etkili yabancı ot kontrolü ve hedef olmayan organizmalarda daha düşük toksik etki göstermiştir [29]. Turp ve mısır bitkilerine uygulanan, katı lipit nanopartikülleri ile kaplanan simazin ve atrazin herbisitlerinin 10 kat seyreltmeye rağmen yabancı otlara karşı etkili olduğu belirtilmiştir [30]. İmazapik

ve imazapir herbisitlerinin kitosan ile enkapsülasyonu sonrasında ise *Allium cepa* bitki hücrelerinde genotoksistite %100'e yakın bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir [29]. Ayrıca nanotaşıyıcılar, fungusitler [31] ve insektisitler [32] gibi diğer pestisit türlerinin biyolojik etkisini ve stabilitesini arttırmak için de kullanılabilir. Bu nanotaşıyıcılar, kimyasal ajanların fotoliz ve hidroliz gibi degradasyon süreçlerine karşı korunmasında ve hedef olmayan organizmalarda pestisit toksitesini azaltmada kullanılmaktadır [33]. Nano boyutta kimyasal ajanların modifiye edilmesi, artan yüzey-hacim oranı ile birlikte etkinin artmasına katkı sunabileceğinden, hibrit nanomateryaller gelecekte bitki koruma ve ürün veriminde önemli avantaj sağlayacaktır.

Polimer nanopartiküller ve nanokompozitler pestisitlerin, bitki besleyicilerinin ve ilaçların dağılım etkinliğini arttırmak için önemli bir potansiyele sahiptir. Bu konuda halen kullanılan ve geniş ölçekte kullanılmaya potansiyeli bulunan bazı nanokompozitler Tablo 1 de özetlenmiştir.

Polimer ve/veya kompozit materyallerin diğer nanomateryallere kıyasla artan boyutları, bitkilerde taşıyıcı sistemler olarak kullanımı ile ilgili birçok soru ortaya çıkarmaktadır

[34]. Örneğin, nanomateryallerin bitki hücrelerine nasıl girdiği ve bu nanopartiküllerin hedeflenen bölgelere nasıl taşındığı belirtilmelidir. Bitkilerde bulunan hücre çeperi selülozik materyalden oluşan ve yaklaşık 30 nm [35] çapında porlardan oluşan seçici geçirgen olmayan bir yapıdır. Bu nedenle, polimer nanopartiküllerin ve nanokompozitlerin boyutu oldukça önemlidir. Boyutları 30 nm altında olan nanomateryaller kolayca hücre çeperini geçerek plazma membranına ulaşabilir. Plazma membranına ulaşan nanomateryaller, difüzyon veya elektrokimyasal gradient ile apoplastik ve simplastik yollar sayesinde hedef bölgelere taşınabilir. Yapılan araştırmalarda, bitkilerde pH duyarlı polimerlerin (örneğin; poli [(met) akrilik asit] ve poli [N,N-dimetilaminoetil (met) akrilat]) çeşitli uygulamalarda etkili oldukları kanıtlanmıştır [36]. Ancak bu polimerlerin karakteristik bozunabilir olmayan karbon omurgaları içermeleri nedeniyle bitkilerde kullanımını sınırlı kalmıştır. Bu, nanomateryallerin, bitkilerde alım ve taşıma mekanizmasında aydınlatılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu sayede nanomateryaller ile ilgili, biyobozunurluk, toksisite ve sürdürülebilirlik konusunda endişeleri azaltmak ve etkilerinin daha iyi anlaşılması mümkün olacaktır.

Tablo 1: Son yıllarda bitkiler üzerinde araştırılan bazı nanokompozit materyaller ve kullanım amaçları

Polimer/kompozit nanomateryal	Bitki	Kullanım amacı	Referans
Katı lipid nanopartikülleri Polimerik kitosan / tripolifosfat	<i>Zea mays</i> <i>Brassica rapa</i> <i>Pisum sativum</i>	Çimlenme üzerindeki etkileri	Nakasato et al., 2017
γ-Poliglutamik asit / Kitosan	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Biyolojik aktivite üzerindeki etkileri	Pereira et al., 2017
Poli(laktik-co-glikolik) asit	<i>Vitis vinifera</i>	Bitkiye alınımı ve patojen funguslar üzerindeki etkileri	Valletta et al., 2014
Selüloz / Gümüş	<i>Cucumis melo</i>	Antimikrobiyal aktivite	Fernandez et al., 2010
Polimer kaplı bakır oksit	<i>Lemna gibba</i>	Toksisite mekanizması	Perreault et al., 2014
Gümüş / Silika	<i>Glycine max</i>	Antifungal aktivite	Nguyen et al., 2016
Sodyum humat / Attapulgit / Poliakrilamid	<i>Zea mays</i>	Bitki büyümesi ve hidroliz kontrolü	Zhou et al., 2017
Üre kaplı hidroksiapatit	<i>Festuca arundinacea</i>	Bitki besleyicisi ve bitkiye alınımı	Gunaratne et al., 2016
Naftilasetik asit / silika	<i>Triticum aestivum</i>	Kontrollü salınım	Ao et al., 2012
Karbon nanofiber / bakır	<i>Cicer arietinum</i>	Kontrollü salınım	Ashfaq et al., 2017

Nanoteknolojinin kullanımı yeni pestisit formülasyonlarının üretilmesi bu sorunların kontrol edilmesini sağlayabilir [37, 38]. Sentetik pestisitlerin çevresel zararları olmasına karşın hedef zararlılara karşı etkileri yüksektir. İyi tasarlanmış bir formülasyon, hedef spesifikliğini, aktif içerik etkisinin optimize edilmesini ve kalıntı problemini minimuma indirmeyi sağlar [39]. Ayrıca bu formülasyonlar etken maddenin stabilitesini artırarak mikroorganizmalar tarafından bozunmasını engelleyebilir. Daha kararlı hale gelen moleküller hedefe istenilen kontrollü salınımı sağlayabilir. [40, 41]. Bu yeni formülasyonlar ile üretilen, salınım/taşıyıcı sistemler özelleştirilebilir. Difüzyon kontrollü, aşınma kontrollü, şişme kontrollü veya bunların kombinasyonu bu özelleştirmelerden bazılarıdır [42]. Araştırmalar, aktif maddelerin boyutunu nano seviyeye kadar küçülmesi nedeniyle nanoformülasyonlu pestisitlerin hedefe yönelik etkisinin geleneksel yöntemlere göre daha yüksek olduğunu belirtmektedir [43, 44]. Aktif maddenin, nano-emülsiyonlar veya nano dispersiyonlarla karıştırılmasıyla ya da nanokapsüller ile birleştirilmesiyle yeni nesil pestisitler üretilir [45]. Polimerik ve lipit nanopartiküllerinin bitki mineral besleyicileri ve pestisit taşıyıcı sistemleri olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [46]. Poli (epsilon-kaprolakton) nanopartiküllerinin [47] ve katı lipit nanopartiküllerinin [30] oluşturduğu sistemlerin biyolojik aktivitelerine ilişkin çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, herbisit yüklemesi yapılmış nanomateryallerin yüksek konsantrasyonlarda uygulanmasında dahi, *Brassica* sp., *Raphanus raphanistrum* ve *Zea mays* bitkilerinde fitotoksik etkilerinin düşük olduğu belirtilmiştir [47,48].

Katı lipit ve polimerik nanokapsüller karbendazim ve tebukonazol ile yüklenerek yeni bir fungusit formülasyonu geliştirilmiştir. Sonuçlar, nanokapsüllerin yüksek yükleme kapasitesi olduğunu ve yaygın olarak kullanılan fungusitler ile kıyaslandığında nanokapsül-fungusitlerin kademeli salınmaları nedeniyle bitki büyümesindeki yan etkilerinin daha düşük olduğu gösterilmiştir [31]. Porlu silikanın, pestisit validamisin ve herbisit 2,4-diklorofeoksiasetat'ın zamana bağlı kontrollü salınımını sağladığı belirlenmiştir [49]. Sürfaktan bazlı nanoemülsiyonların, pestisit olan beta-cypermethrin ile ilişkili dağıtım mekanizması araştırılmış ve bu nanomateriyalin pestisit kararlılığını arttırdığı belirlenmiştir [50]. Feromon metil eugenol içeren nanojellerin ise çok düşük dozlarda etkinlik kaybı olmaksızın meyve pestisidinin kontrol edilmesine neden olduğu ve bu yolla ürün maliyetini düşürdüğü ortaya konulmuştur [51]. Silika-bazlı nanopartiküller bitkilerde, kontrollü agrokimyasal dağıtım ajanları olarak büyük bir potansiyele sahiptir. Porlu içi boş silika nanopartiküllerinin pestisit taşıyıcısı olarak kullanıldığı nanokompozit sisteminde avermektin pestisidinin bitkiye kontrollü

salınımı belirlemiştir [52]. Bunların dışında, alginat, selüloz, siklodekstrin, dekstran, pektin ve kitosan gibi biyopolimerler de, agrokimyasallar için taşıyıcı sistemler olarak kullanılmaktadır [23].

Bilimsel veriler, nanomateryallerin bitki koruma için kullanılan katkı maddelerinin fiyatlarının düşmesini, üretim alanlarında besleyici kaybının minimize edilmesini ve besleyici yönetimi ile ürün verimliliğinin artmasını sağladığını göstermektedir [53]. Bu nano-boyutlu ürünlere örnek olarak, besleyici verimini arttırmak için nano enkapsülasyonlu nano-gübreler, su kullanım verimliliğini sağlamak için kil-polimer nanokompozitler gösterilebilir. Bu ürünler diğer organizmalara verilen zararları en aza indirerek nanotarımı desteklemektedir [54].

Nanoteknoloji, taşıma ve kontrollü salınım mekanizmaları dışında, bitki besleyicilerin kontrolü açısından da üretimin önemli bir parçasıdır [55, 56]. Ancak nanoteknoloji çalışmalarında, bitki büyüme düzenleyicileri ile ilgili olarak sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bitki büyüme düzenleyicileri, bitki veya meyvelerin gelişimini arttırmak için kullanılan giberellinler, oksinler, sitokininler, absisik asit ve etilen gibi sinyal moleküllerdir [57]. Mikropartikül salınım sistemleri brassinosteroid [58] ve naftalen asetik asit [59] için kullanılmaktadır. Liu et al. [60] tarafından çalışmada giberellik asit ile kitosan konjugasyonuna dayalı nanokompozit sisteminde giberellik asitin kontrollü salınımını kararlılığının arttığı belirtilmiştir. Hafez et al. [61] tarafından ise inorganik magnezyum-alüminyum katmanlı çift-hidroksit metal ile giberellik asitten oluşan nanohibrid sistemin bu bitki büyüme düzenleyicisinin devamlı salınımı ve yavaş degradasyonunu sağladığını bildirilmiştir.

V. Sonuç

Nanokompozit üretimi için bitkisel kaynaklardan yararlanılması gelecekteki olası hammadde sorunlarının aşılmasında önemli bir alternatiftir. Bitkisel polimerlerin kompozit yapımında kullanılması ve nanomateryal sentezinde bitkilerden faydalanılması çevreci bir yaklaşım olmasının yanı sıra, daha ucuz ve kısa süreli üretimi mümkün kılmaktadır. Elde edilen materyaller takviye olarak, eşsiz ve tasarlanabilir nanokompozit üretiminde kullanıma uygundur. Bitki ve nanomateryal etkileşimlerinin aydınlatılması konusundaki ilerlemeler nanoteknolojinin, bitki hastalıkları, gübreleme sistemleri, bitki büyüme ve gelişimi gibi konularda daha fazla ve etkin kullanımının önü açılacaktır. Dahası bitkiler üzerinde nanomateryallerin alımını, birikimi ve taşınım mekanizmaları farklı biyomimetik yaklaşımların önünü açmada fayda sağlayabilir. Bu biyomimetik yaklaşımlar sayesinde gelecekte bitki ışık hasat sistemlerinin taklit edilmesi

ile yapay ışık hasat sistemleri, enerji dönüşüm sistemleri gibi teknolojik gelişimler sağlanabilir. Bunun yanı sıra, tarımsal sorunların başında yer alan toprak ve su ile ilişkili sorunların önüne geçmek için kullanılması mümkündür. Nanokompozitlerin toprak tuzluluğunun azaltılması ve su kalitesinin iyileştirilmesinde kullanılması ürün veriminin artması sağlanabilir. Bütün bunlarla birlikte nanoteknolojinin fayda/zarar oranının dengelenmesi için gerekli çalışmalar titizlikle yapılmalıdır.

Kaynaklar

- [1] Feynman, R. P., (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23(5), 22-36.
- [2] Taniguchi, N., (1974). On the basic concept of nano-technology. In *Proc. Intl. Conf. Prod. London, 1974*. British Society of Precision Engineering.
- [3] Agrawal, U., Sharma, R., Gupta, M., & Vyas, S. P., (2014). Is nanotechnology a boon for oral drug delivery? *Drug Discovery Today*, 19(10), 1530-1546.
- [4] EPA, (2007). Nanotechnology White Paper. U.S. Environmental Protection Agency publication. Washington, DC.
- [5] Nair, R., Varghese, S. H., Nair, B. G., Maekawa, T., Yoshida, Y., & Kumar, D. S., (2010). Nanoparticulate material delivery to plants. *Plant science*, 179(3), 154-163.
- [6] Draz, M. S., Fang, B. A., Zhang, P., Hu, Z., Gu, S., Weng, K. C., Gray, J. W., & Chen, F. F., (2014). Nanoparticle-mediated systemic delivery of siRNA for treatment of cancers and viral infections. *Theranostics*, 4(9), 872.
- [7] Mu, L., & Seow, P. H., (2006). Application of TPGS in polymeric nanoparticulate drug delivery system. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 47(1), 90-97.
- [8] Yılmaz, U., & Evci, C., (2015). Havacılık ve savunma sektöründe kompozit malzemelerin geleceği. *Savunma Bilimleri Dergisi*, 14(2), 77-109
- [9] Adeosun, S. O., Lawal, G. I., Balogun, S. A., & Akpan, E. I., (2012). Review of green polymer nanocomposites. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11(04), 385.
- [10] Subaşı, A., Zurnacı, M., Kahyaoğlu, A., & Demir, E., (2017). Polyester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi. *Science and Engineering*, 4(3), 472-481.
- [11] Kandemir, S., (2018). Grafen Nanolevha Takviyesinin Al-Si10Mg Alaşımının Mikroyapı ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 6(1), 177-187.
- [12] Leja, K., & Lewandowicz, G., (2010). Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers-a Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19(2).
- [13] Luykx, D. M., Peters, R. J., van Ruth, S. M., & Bouwmeester, H., (2008). A review of analytical methods for the identification and characterization of nano delivery systems in food. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(18), 8231-8247
- [14] Pandey, J. K., Chu, W. S., Lee, C. S., & Ahn, S. H., (2007, October). Preparation characterization and performance evaluation of nanocomposites from natural fiber reinforced biodegradable polymer matrix for automotive applications. In *International Symposium on Polymers and the Environment: Emerging Technology and Science, BioEnvironmental Polymer Society (BEPS)*.
- [15] Zhang, X., Do, M. D., Dean, K., Hoobin, P., & Burgar, I. M., (2007). Wheat-gluten-based natural polymer nanoparticle composites. *Biomacromolecules*, 8(2), 345-353.
- [16] Horuz, A., Korkmaz, A., & Akınoğlu, G., (2015). Biyoyakıt Bitkileri ve Teknolojisi. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 3(2), 69-81.
- [17] Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., ... & Gindl, W., (2010). current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45(1), 1.
- [18] Manna, U., & Patil, S., (2009). Borax mediated layer-by-layer self-assembly of neutral poly (vinyl alcohol) and chitosan. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(27), 9137-9142.
- [19] Kanmani, P., & Rhim, J. W., (2014). Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 106, 190-199.
- [20] La Mantia, F. P., & Morreale, M., (2011). Green composites: A brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(6), 579-588.
- [21] Lal, R., (2016). Global food security and nexus thinking. *Journal of Soil and Water Conservation*, 71(4), 85A-90A.
- [22] DeRosa, M. C., Monreal, C., Schnitzer, M., Walsh, R., & Sultan, Y., (2010). Nanotechnology in fertilizers. *Nature Nanotechnology*, 5(2), 91-91.
- [23] Campos, E. V. R., de Oliveira, J. L., & Fraceto, L. F., (2014). Applications of controlled release systems for fungicides, herbicides, acaricides, nutrients, and plant growth hormones: a review. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 6(4), 373-387.
- [24] Grillo, R., Abhilash, P. C., & Fraceto, L. F., (2016). Nanotechnology applied to bio-encapsulation of pesticides. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(1), 1231-1234.
- [25] Fraceto, L. F., Grillo, R., de Medeiros, G. A., Scognamiglio, V., Rea, G., & Bartolucci, C., (2016). Nanotechnology in agriculture: which innovation potential does it have?. *Frontiers in Environmental Science*, 4, 20.
- [26] Mishra, S., Singh, B. R., Singh, A., Keswani, C., Naqvi, A. H., & Singh, H. B., (2014). Biofabricated silver nanoparticles act as a strong fungicide against *Bipolaris sorokiniana* causing spot blotch disease in wheat. *PLoS One*, 9(5), e97881.
- [27] Ihegwuagu, N. E., Sha'Ato, R., Tor-Anyiin, T. A., Nnamonu, L. A., Buekes, P., Sone, B., & Maaza, M., (2016).

- Facile formulation of starch–silver-nanoparticle encapsulated dichlorvos and chlorpyrifos for enhanced insecticide delivery. *New Journal of Chemistry*, 40(2), 1777-1784.
- [28] Sekhon, B. S., (2014). Nanotechnology in agri-food production: an overview. *Nanotechnology, Science and Applications*, 7, 31.
- [29] Maruyama, C. R., Guilger, M., Pascoli, M., Bilesly-José, N., Abhilash, P. C., Fraceto, L. F., & De Lima, R., (2016). Nanoparticles based on chitosan as carriers for the combined herbicides imazapic and imazapyr. *Scientific Reports*, 6, 19768.
- [30] de Oliveira, J. L., Campos, E. V. R., Gonçalves da Silva, C. M., Pasquoto, T., Lima, R., & Fraceto, L. F., (2015). Solid lipid nanoparticles co-loaded with simazine and atrazine: preparation, characterization, and evaluation of herbicidal activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(2), 422-432.
- [31] Campos, E. V. R., De Oliveira, J. L., Da Silva, C. M. G., Pascoli, M., Pasquoto, T., Lima, R., ... & Fraceto, L. F., (2015). Polymeric and solid lipid nanoparticles for sustained release of carbendazim and tebuconazole in agricultural applications. *Scientific Reports*, 5, 13809.
- [32] Elek, N., Hoffman, R., Raviv, U., Resh, R., Ishaaya, I., & Magdassi, S., (2010). Novaluron nanoparticles: Formation and potential use in controlling agricultural insect pests. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 372(1), 66-72.
- [33] Khot, L. R., Sankaran, S., Maja, J. M., Ehsani, R., & Schuster, E. W., (2012). Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: a review. *Crop Protection*, 35, 64-70.
- [34] Theato, P., Sumerlin, B. S., O'Reilly, R. K., & Epps III, T. H., (2013). Stimuli responsive materials. *Chemical Society Reviews*, 42(17), 7055-7056.
- [35] Fleischer, A., O'Neill, M. A., & Ehwald, R., (1999). The pore size of non-graminaceous plant cell walls is rapidly decreased by borate ester cross-linking of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II. *Plant Physiology*, 121(3), 829-838.
- [36] Gao, W., Chan, J. M., & Farokhzad, O. C., (2010). pH-responsive nanoparticles for drug delivery. *Molecular pharmaceuticals*, 7(6), 1913-1920.
- [37] Forim, M. R., Costa, E. S., da Silva, M. F. D. G. F., Fernandes, J. B., Mondego, J. M., & Boiça Junior, A. L., (2013). Development of a new method to prepare nano-/microparticles loaded with extracts of *Azadirachta indica*, their characterization and use in controlling *Plutella xylostella*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(38), 9131-9139.
- [38] Gogos, A., Knauer, K., & Bucheli, T. D., (2012). Nanomaterials in plant protection and fertilization: current state, foreseen applications, and research priorities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(39), 9781-9792.
- [39] de Oliveira, J. L., Campos, E. V. R., Bakshi, M., Abhilash, P. C., & Fraceto, L. F., (2014). Application of nanotechnology for the encapsulation of botanical insecticides for sustainable agriculture: prospects and promises. *Biotechnology Advances*, 32(8), 1550-1561.
- [40] Ghormade, V., Deshpande, M. V., & Paknikar, K. M., (2011). Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnology Advances*, 29(6), 792-803.
- [41] Duran, N., & Marcato, P. D., (2013). Nanobiotechnology perspectives. Role of nanotechnology in the food industry: a review. *International Journal of Food Science & Technology*, 48(6), 1127-1134.
- [42] Tramon, C., (2014). Modeling the controlled release of essential oils from a polymer matrix—a special case. *Industrial Crops and Products*, 61, 23-30.
- [43] Kah, M., (2015). Nanopesticides and nanofertilizers: emerging contaminants or opportunities for risk mitigation?. *Frontiers in Chemistry*, 3.
- [44] Sarkar, B., Bhattacharjee, S., Daware, A., Tribedi, P., Krishnani, K. K., & Minhas, P. S., (2015). Selenium nanoparticles for stress-resilient fish and livestock. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 371.
- [45] Frederiksen, H. K., Kristensen, H. G., & Pedersen, M., (2003). Solid lipid microparticle formulations of the pyrethroid gamma-cyhalothrin—incompatibility of the lipid and the pyrethroid and biological properties of the formulations. *Journal of controlled release*, 86(2), 243-252.
- [46] Kashyap, P.L., Xiang, X. & Heiden, P., (2015). Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture. *International Journal of Biological Macromolecules*, 77, pp.36-51.
- [47] Pereira, A. E., Grillo, R., Mello, N. F., Rosa, A. H., & Fraceto, L. F., (2014). Application of poly (epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 207-215.
- [48] Oliveira, H. C., Stolf-Moreira, R., Martinez, C. B., Sousa, G. F., Grillo, R., de Jesus, M. B., & Fraceto, L. F., (2015). Evaluation of the side effects of poly (epsilon-caprolactone) nanocapsules containing atrazine toward maize plants. *Frontiers in chemistry*, 3.
- [49] Liu, F., Wen, L. X., Li, Z. Z., Yu, W., Sun, H. Y., & Chen, J. F., (2006). Porous hollow silica nanoparticles as controlled delivery system for water-soluble pesticide. *Materials Research Bulletin*, 41(12), 2268-2275.
- [50] Wang, L., Li, X., Zhang, G., Dong, J. & Eastoe, J., (2007). Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(1), pp.230-235.
- [51] Bhagat, D., Samanta, S. K., & Bhattacharya, S., (2013). Efficient management of fruit pests by pheromone nanogels. *Scientific Reports*, 3.
- [52] Hussain, H. I., Yi, Z., Rookes, J. E., Kong, L. X., & Cahill, D. M., (2013). Mesoporous silica nanoparticles as a biomolecule delivery vehicle in plants. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(6), 1676.

- [53] Meena, R. S., Meena, V. S., Meena, S. K., & Verma, J. P., (2015). The needs of healthy soils for a healthy world. *Journal of Cleaner Production*, 560-561.
- [54] Mousavi, S. R., & Rezaei, M., (2011). Nanotechnology in agriculture and food production. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, 1(10), 414-419.
- [55] Mukhopadhyay, S. S., (2014). Nanotechnology in agriculture: prospects and constraints. *Nanotechnology, Science and Applications*, 7, 63.
- [56] Prasad, R., Bhattacharyya, A., & Nguyen, Q. D., (2017). Nanotechnology in sustainable agriculture: recent developments, challenges, and perspectives. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1014.
- [57] Pereira, A. E. S., Sandoval-Herrera, I. E., Zavala-Betancourt, S. A., Oliveira, H. C., Ledezma-Pérez, A. S., Romero, J., & Fraceto, L. F., (2017). γ -Polyglutamic acid/chitosan nanoparticles for the plant growth regulator gibberellic acid: Characterization and evaluation of biological activity. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1862-1873.
- [58] Quiñones, J. P., García, Y. C., Curiel, H., & Covas, C. P., (2010). Microspheres of chitosan for controlled delivery of brassinosteroids with biological activity as agrochemicals. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 915-921.
- [59] Tao, S., Pang, R., Chen, C., Ren, X., & Hu, S., (2012). Synthesis, characterization and slow release properties of O-naphthylacetyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 88(4), 1189-1194.
- [60] Liu, Y., Sun, Y., He, S., Zhu, Y., Ao, M., Li, J., & Cao, Y., (2013). Synthesis and characterization of gibberellin-chitosan conjugate for controlled-release applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 213-217.
- [61] Hafez, I. H., Berber, M. R., Minagawa, K., Mori, T., & Tanaka, M., (2010). Design of a multifunctional nanohybrid system of the phytohormone gibberellic acid using an inorganic layered double-hydroxide material. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(18), 10118-10123.

Uzaktan Manyetik Algılamada Manyetik Sensörlerin Hassasiyet Analizi

Precision Analysis Of Magnetic Sensors In Remote Magnetic Sensing

Hakan ÇITAK¹ 

¹Balikesir Üniversitesi, Balıkesir Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, 10145, Balıkesir, Türkiye

Öz

Son zamanlarda yapılan uzaktan algılama çalışmaları, düşük güç tüketimi, düşük fiyat, çevresel değişimlerden etkilenmeme, yüksek hassasiyet, yüksek güvenilirlik ve sağlamlık üzerinedir. Uzaktan manyetik algılama için kullanılan manyetik sensörler arasında; bobin, GMR, AMR, Fluxgate, Hall ve Squid sensörler yer almaktadır. Sensörün hassasiyeti ile fiyatı arasında ters orantı mevcuttur. Bu yüzden algılama mesafesine göre manyetik sensör ile maliyeti arasında optimum bir orantı kurmak gerekmektedir. Bu çalışmada 1200 sarımlı demir çekirdekli bir bobinin 1 A'lık AC akımda oluşturduğu manyetik alanın, GMR etki gösteren AC20 ($\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}$)_{72.5}Mo_{12.5}B₁₅) amorf tel ve bobin sensörle algılanabilme mesafesi ile birlikte çözünürlüğü arasındaki farkların belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda sensörlerin konum kontrollü hareketi için 2D tarayıcı sistem tasarlanıp imal edilmiş ve sensörlerin aynı manyetik alan içindeki performansları makale kapsamında ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: AC 20 Amorf Tel, Bobin, Manyetik Alan, Uzaktan Algılama

Abstract

The latest remote sensing studies are on low power consumption, low price, resistance to environmental alterations, high precision, high reliability and durability. Coil, GMR, AMR, Fluxgate, Hall and Squid are among the magnetic sensors that are used for remote magnetic sensing. There is an inverse proportion between precision of a sensor and its price. That's why an optimum proportion is needed between a magnetic sensor and its price depending on sensing distance. In this study, it is aimed to determine the differences between resolution and sensing distance of a magnetic field created by a 1200-turn coil with iron core, using AC20 ($\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}$)_{72.5}Mo_{12.5}B₁₅) amorphous wire and a coil sensor that indicate GMR effect.

Despite the fact that magnetic flux density does not take value zero until x value takes infinite value in theory, it is not possible to read a voltage rating in every distance with a coil sensor in practice. The inducted voltage which decreases as distance increases could be read up to a certain distance through changing amplifier circuit gain. It appears to be a restrictive effect on this issue that amplifier block does not amplify after a certain number of amplifiers. Besides, as getting distant from the magnetic field source, the noise in the ambience prevails and this noise amount amplifies via amplifier circuit thus damaging signal from, which appears to be among challenges in reading in sensor signals in practice.

The induction voltage that occurs in the search coil due to magnetic flux change has been brought within values that could be read through conducting in a sensitive op-amp circuit formed by TL081. Voltage rate has been gradually increased in order to amplify the sensor voltage rating as the distance between magnetic field source and the search coil. The voltages induced in areas, where magnetic flux lines are not proper and the directions vary on search coils that carry out sectional reading, are in the form of noise and are mostly lost in filter circuits. This kind of voltage signals should be separated into their harmonics through Fourier analysis and the harmonics that exhibit high variation should be observed.

In our study an amorphous wire is fed on voltage by an AC supply. Here the voltage restricts the current passing through the amorphous wire. Supply voltage and frequency are determined by physical features of the amorphous wire. The test carried out Show that when the amorphous wire is supplied by a 5 MHz frequency, a great majority of magnetic moments tend to the same direction with the magnetic field applied, thus resulting in maximum impedance change. It is shown that changing supply voltage on the wire does not necessarily lead to

any structural change and that the voltage rating on the amorphous wire amplifies in proportion to supply voltage.

Accordingly, a 2D scanner system has been designed and manufactured for position control motion of the sensors, moreover performances of the sensors within the same magnetic field is discussed in detail within the scope of this article.

Keywords: AC 20 Amorphous Wire, Bobbin, Magnetic Field, Remote Sensin

1. GİRİŞ

Günümüzde uzaktan algılama; hava ve kara trafiğinin kontrolünde [1,2], motorlardaki kalkınma akımının ölçülmesinde, endüstriyel otomasyon sistemlerinde pozisyon ve açı ölçümlerinde, disk ve teyp sistemleri için okuyucu kafalarda [3], yön belirlemede [4], tıpta beyin ve vücut fonksiyonlarını izleme [4,5] gibi farklı yöntemler ile farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Tüm algılama yöntemlerinde önemli olan sensörde düşük güç tüketimi, düşük fiyat, çevresel değişimlerden etkilenmeme, yüksek hassasiyet, yüksek güvenilirlik ve sağlıklı olmaktadır. Sensörün hassasiyeti ile fiyatı arasında ters orantı mevcuttur. Bu yüzden algılama mesafesine göre sensör ile maliyeti arasında optimum bir orantı kurmak gerekmektedir. Düşük fiyat, düşük güç tüketimi ve sağlıklı değişkenleri dikkate alındığında manyetik algılamada bobin sensörler ve GMR etki gösteren amorf teller ön plana çıkmaktadır.

Bobin sensörler, Faraday'ın elektromanyetik indüksiyon kanununa göre çalışırlar ve manyetik akı değişiminin doğrudan indüksiyon gerilimini çıktı olarak vermektedirler. Bu gerilim,

$$V = -\mu_0 \cdot N \cdot A \cdot \frac{dH}{dt} \quad (1)$$

şeklinde yazılabiliriz. Eğer bobin sensör, ferromanyetik bir nüve üzerine sarılırsa, bu durumda sensörde indüklenecek gerilim değeri,

$$V = -\mu_0 \cdot N \cdot A \cdot \frac{d(H + M)}{dt} \quad (2)$$

bağıntısıyla bulunabilir.

Bobinin duyarlılığı; nüvenin manyetik geçirgenliğine, bobinin kesit alanına, sarım sayısına ve bobinden geçen manyetik akının değişim oranına bağlıdır.

Amorf tel ise genelde Fe, Co, Ni, Si, B karışımı bir alaşımdır. Si telin kırılması engellemek için kullanılmaktadır[6]. Amorf tellerin düşük anizotropi ve büyük manyetik gerinmeye sahip olması manyetik alanda telin direncinin aşırı büyümesine sebep olmaktadır. Aslında manyetik gerinme materyalin domain yapısına bağlı olarak değişmektedir.

Tablo 1'de manyetoelastik etkiyi kullanarak yapılacak manyetik algılamada tercih edilecek amorf materyallerin mekanik ve manyetik karakteristikleri verilmiştir [7].

Tablo 1. Bazı amorf tellerin teknik özellikleri

Amorf Alaşımlar	λ_s x 10 ⁻⁶	H _c A/cm	J _s T	HV	R _p N/mm ²	E kN/mm ²
Fe ₈₀ B ₁₄ Si ₆	+30	0,04	1,5	950		
Fe ₄₀ Ni ₃₈ (Mo,Si,B) ₂₂	+8	0,03	0,8	800	1500....	
(Co,Fe,Mo) ₇₃ (B,Si) ₂₇	~0,2	0,003	0,55	1000		150
Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	-3,5	0,025	0,7	1000	2000	
Co ₆₈ Ni ₁₀ B ₁₄ Si ₈	-8		0,85			

Manyetik algılamada tercih edilen manyetik özellikler,

- * Kolay mıknatıslanabilme; malzemedeki mıknatıs akısı yoğunluğunu sıfıra düşürebilmek için gerekli mıknatıs alanının (H_c) düşük olması
- * Yüksek doyma akısı yoğunluğu (J_s)
- * Manyetik alan etkisiyle mıknatıslanma yönünde boyda yeterli ve belirli bir uzama(λ_s);

$$\frac{d\lambda}{dH} \text{ ve } \frac{d\lambda}{dB}$$

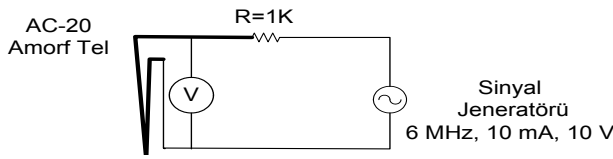
*Yüksek sertlik (HV)

*Yüksek gerilme katsayısı (R_p)

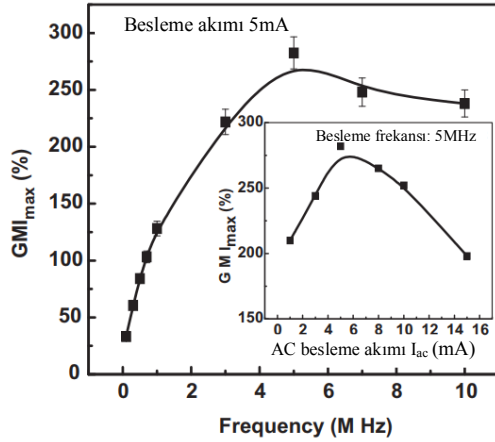
Ayrıca düşük anizotropiye sahip amorf tellerin manyetik alan altında yüksek direnç göstermesi, tel içindeki elektronların manyetik alandan kazandıkları enerjiye de bağlanabilir. Bu enerji,

$$\Delta E = g\mu_j \mu_B B_y \quad (3)$$

ile bulunabilir. Burada g lande çarpanı, μ_j toplam manyetik moment ve μ_B Bohr manyetonudur. Alandan aktarılan bu enerji elektronların kinetik enerjilerini artırarak, sinyal jeneratörünün sağladığı elektrik alandaki düzenli hareket bozulmaktadır. Bu da direncin aşırı büyümesine sebep olmaktadır. Bu konuda yapılan çoğu çalışmada amorf telin iki ucuna 5 MHz frekansında 10 V genlikli AC sinyal uygulanmaktadır. Ayrıca devreden geçen akımı sınırlamak için de seri 10 kΩ'luk direnç kullanılmaktadır[8].



(a)



(b)

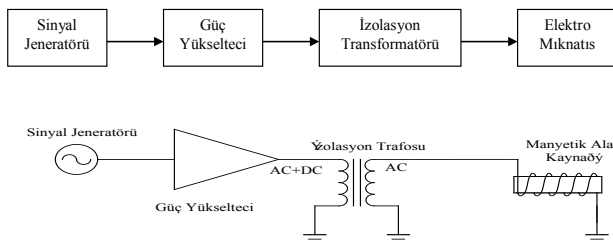
Şekil 1. Amorf telin manyetik sensör olarak kullanımı[8,9]

Bu çalışmada GMR etki gösteren AC20 ($\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}72$, $5\text{Mo}_{12.5}\text{B}_{15}$) amorf tel ve 500 sarımlı 4,2 mH özindüksiyon katsayılı bir bobin sensör olarak kullanılmıştır. Bu sensörlerin manyetik alanı belirlenebilme mesafesi ve çözünürlüğü arasındaki farklar araştırılmıştır. Sensörlerin güç tüketimi, maliyeti ve manyetik alandaki performansları dikkate alınarak bir değerlendirme yapılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Manyetik Alan Kaynağı

Bu çalışmada ilk olarak sensörlerin performans testi için manyetik alan kaynağı oluşturulmuştur. Bu doğrultuda sinyal jeneratörü, güç yükseltici, izolasyon trafosu ve demir çekirdekli bir bobin Şekil 2'deki gibi ilişkilendirilmiştir.



Şekil 2. Manyetik alan kaynağının blok diyagramı ve açık şeması

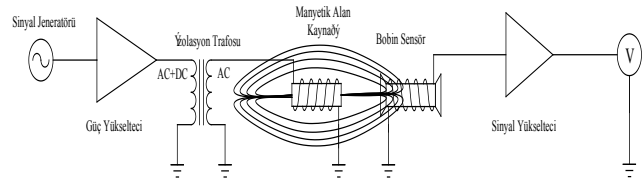
Sinyal jeneratörü ile üretilen 50 Hz 3V genlikli AC sinyal amplifikatör aracılığıyla yükseltilmektedir. Amplifikatör çıkışı hem AC hem DC karakterde sinyal barındırdığı için izolasyon trafosundan geçirilerek sekonder sargıda saf AC sinyal sağlanmıştır. Bu genliği yükseltilmiş ve saf AC hale getirilmiş sinyal 1200 sarımlı ve 35 mH özindüksiyona sahip demir çekirdekli bir bobine verilmiştir(Şekil 3).



Şekil 3. Manyetik alan kaynağı

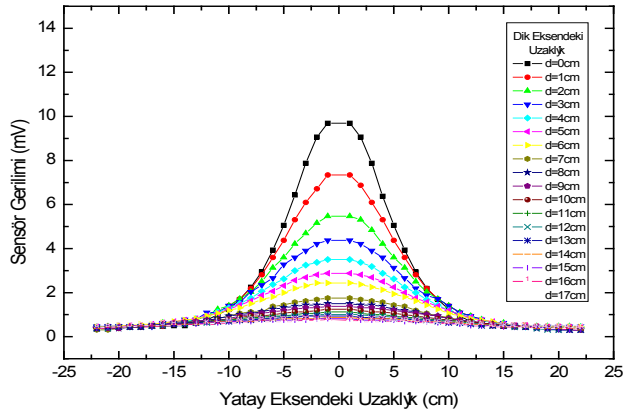
2.2 Bobin Sensör İle Uzaktan Algılama

Bu çalışmada kesiti 0.28 mm^2 , 500 sarımlı, 4,2 mH özindüksiyona sahip bir bobin, sensör olarak kullanılmıştır. Manyetik akı değişimi sebebiyle sensörde oluşan indüksiyon gerilimi, TL081 ile kurulmuş hassas opamp devresinden geçirilerek okunabilecek gerilim değerlerine getirilmiştir. Manyetik alan kaynağı ile bobin sensör arasındaki mesafe arttıkça sensör gerilim değerini büyütme için yükseltme oranı kademeli olarak artırılmıştır.



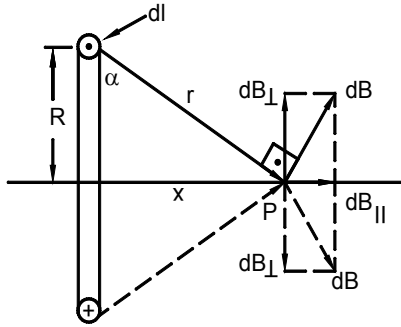
Şekil 4. Bobin sensör ile uzaktan algılama

Deneysel aşamada bobin sensör Şekil 3'te görülen 2D tarayıcı sistem üzerine yerleştirilmiş ve manyetik alan kaynağının karşısında her iki yönde de 1 cm aralıklarla iki boyutta hareket ettirilmiştir. Elde edilen sensör çıkış gerilimleri kaydedilerek grafiğe dönüştürülmüştür (Şekil 5).



Şekil 5. Bobin sensör ile elde edilen gerilim değerlerinin değişimi

Şekil 5'teki değişimi açıklayabilmek için R yarıçaplı içinden i akımı geçen bir halkanın kendisinden x kadar uzaklıkta oluşturduğu B manyetik akı yoğunluğu denklemini elde etmek gerekmektedir. Şekil 6 da görüldüğü gibi tarama düzleminde manyetik akı yoğunluğunun iki bileşeni mevcuttur. Dikkat edilirse dik bileşenler P noktasında birbirlerini götürmektedir.



Şekil 6. Bir halkanın kendisinden x kadar uzaktaki manyetik akı yoğunluğu

P noktasındaki toplam manyetik akı yoğunluğu sadece dB_{\parallel} oluşmaktadır. O halde;

$$B = \int dB_{\parallel} \quad (4)$$

ile verilir.

Biot-Savart Kanununa göre;

$$dB_{\parallel} = \frac{\mu_0 \cdot i \cdot dl}{4\pi \cdot r^2} \cdot \cos\alpha$$

şeklinde bulunur. Burada,

$$\cos\alpha = \frac{R}{r} = \frac{R}{\sqrt{R^2 + x^2}}$$

alınırsa,

$$dB_{\parallel} = \frac{\mu_0 \cdot i \cdot R}{4\pi \cdot (R^2 + x^2)^{3/2}} dl \quad (5)$$

elde edilir. Bu durumda P noktasındaki manyetik akı yoğunluğu,

$$B = \int dB_{\parallel} = \frac{\mu_0 \cdot i \cdot R}{4\pi \cdot (R^2 + x^2)^{3/2}} \int dl$$

olur ve $\int dl$ integrali dairenin çevresini vereceği göz önünde tutulursa;

$$B = \frac{\mu_0 \cdot i \cdot R^2}{2 \cdot (R^2 + x^2)^{3/2}} \quad (6)$$

denklemini elde edilir.

Şayet $x \gg R$ ise devreye yakın noktalar göz önüne alınmaz, dolayısıyla eşitlik;

$$B = \int dB_{\parallel} = \frac{\mu_0 \cdot i \cdot R}{4\pi \cdot (R^2 + x^2)^{3/2}} \int dl$$

$$B = \int dB_{\parallel} = \frac{\mu_0 \cdot i}{4\pi \cdot x^3} \int dl$$

$$B = \frac{\mu_0 \cdot i}{4\pi \cdot x^3} (2\pi \cdot R)$$

$$B = \frac{\mu_0 \cdot i \cdot R}{2x^3} \quad (7)$$

dönüşür.

Telin çevrelediği alanın $\rho \cdot R^2$ olduğunu ve N tane sarımdan oluştuğunu düşünersek manyetik akı yoğunluğu ifadesi;

$$B = \frac{\mu_0 \cdot (N \cdot i \cdot A)}{2\pi \cdot x^3} \quad (8)$$

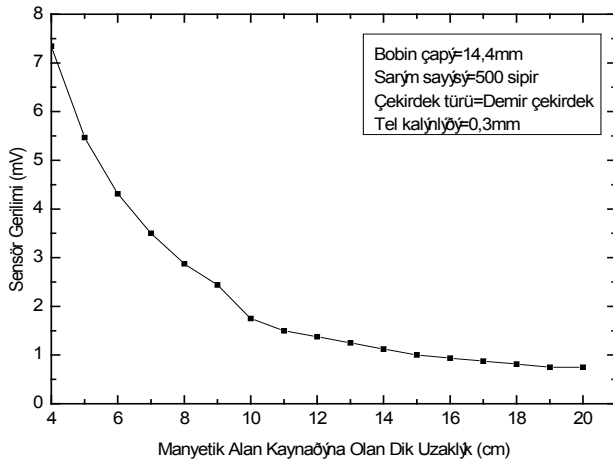
şeklinde yazılabilir. Bu çalışmada manyetik alan kaynağı olarak kullanılan bobin demir çekirdekli olduğundan manyetik akı yoğunluğu hesabı için,

$$B = \frac{\mu \cdot (N \cdot i \cdot A)}{2\pi \cdot x^3} \quad (9)$$

bağıntısı kullanılabilir.

Görüldüğü gibi Denklem 9 manyetik akı yoğunluğunun x uzaklığının küpüyle ters orantılı olarak değişmektedir. Bu durumu Şekil 5 ve Şekil 7’teki değişimin grafiklerini de doğrulamaktadır.

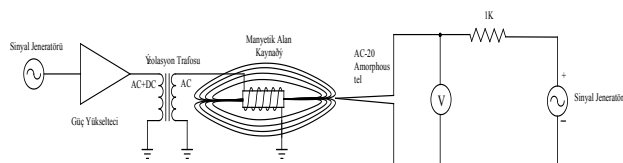
Teorik olarak x değeri sonsuz değer alana kadar manyetik akı yoğunluğu sıfır değerini almamasına rağmen, pratikte bobin sensörle her uzaklıkta bir gerilim değeri okumak mümkün değildir. Uzaklık arttıkça azalan indüklenen gerilim, yükseltme devresinin kazancının değiştirilmesiyle belirli bir mesafeye kadar okunabilir. Belirli bir sayıda yükselteçten sonra yükselteç bloğunun yükseltme yapamaması bu konuda sınırlayıcı bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Bununla birlikte manyetik alan kaynağından uzaklaştıkça ortamdaki gürültü miktarının daha baskın hale gelmesi ve yükseltme devresiyle bu gürültü miktarının da büyütülmesi ile sinyalin formunun bozulması sensör sinyalini okumadaki zorluklar olarak uygulamada karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 7. Merkez doğrultusu boyunca bobin sensörde indüklenen gerilimin değişimi

2.3 GMI Sensör İle Uzaktan Algılama

Çalışmamızın ikinci aşamasında manyetik alan kaynağını değiştirmeden bu kez x - y tarayıcı sistem üzerine amorf telden oluşan GMI sensör yerleştirilerek uzaktan algılama çalışmaları yapılmıştır (Şekil 8).



Şekil 8. GMI sensör ile uzaktan algılama

Amorf tel sensör bir manyetik alan içerisine bırakıldığında telin düzensiz yapıdaki manyetik momentleri mıknatıslanma yönünde dönmeye çalışmaktadır. Amorf tele uygulanan manyetik alanın yönüne bağlı olarak teldeki manyetik momentlerin yönelmeleri, telin hacmi değişmemek kaydıyla; telin boyunda uzamaya, kesitinde daralmaya veya telin boyunda kısaltmaya, kesitinde büyümeye neden olacaktır. Bu durumda telin empedansında gerçekleşen GMI (Giant Magneto Impedance) etki Denklem 10 ile verilir. Bu bağıntı aynı zamanda direnç ve kesit ile empedans arasındaki ilişkiyi de açıklamaktadır [6].

$$Z = \left[\left(\frac{a \cdot R_w}{2 \cdot \sqrt{2 \cdot \rho}} \right)^2 + \left(\frac{1 \cdot \sqrt{2 \cdot \rho}}{2 \cdot \pi \cdot a} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{\omega \cdot \mu_0} \quad (10)$$

Bu bağıntıda;

a : Telin yarıçapı

R_w : Telin doğru akımdaki elektriksel direnci

ρ : Telin özgül direnci

l : Telin boyu

ω : Açısal frekans

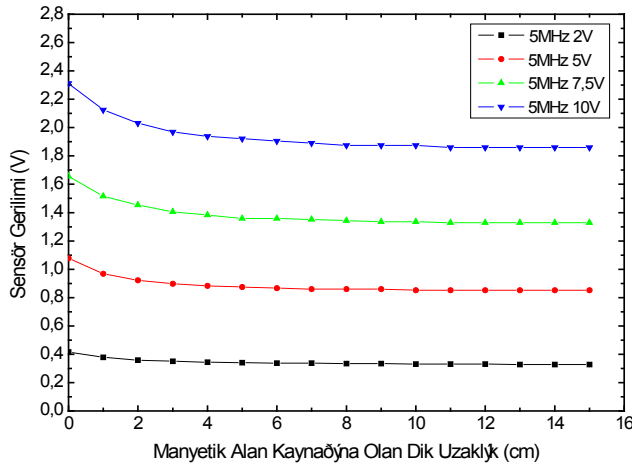
μ_0 : Ortamın manyetik geçirgenliği

olarak tanımlanmaktadır.

Sensördeki empedans değişimi mıknatıslanma yönüyle ve şiddeti ile oldukça büyük değişimler gösterebilir. Mıknatıslanma vektörü, telden geçen akım ile paralel ise direnç en küçük değerini alırken, mıknatıslanma vektörü akıma dik ise direnç en büyük değerini alacaktır. Manyetik alan ile aynı yönde yönlenebilen manyetik momentlerin sayısı ne kadar çok olursa empedans değişimi dolayısıyla da gerilim değişimi o kadar çok olacaktır ki, bu özellikteki malzemeler algılama hassasiyeti açısından algılama sistemlerinde daha çok tercih edilmektedirler.

Çalışmamızda amorf tel bir AC kaynak ile direnç üzerinden beslenmektedir. Burada direnç amorf telden geçen akımı sınırlamaktadır. Besleme gerilimini ve frekansını ise amorf telin fiziksel özellikleri belirlemektedir. Yapılan testler, amorf telin 5MHz’lik bir frekans ile beslendiğinde manyetik momentlerinin büyük çoğunluğunun uygulanan manyetik alan ile aynı yönde yönelmeye çalıştığını dolayısıyla da maksimum empedans değişimine sebep olduğunu göstermiştir. Amorf telin besleme geriliminin değiştirilmesinin ise herhangi bir fiziksel (yapısal) değişikliğe neden olmadığı sadece amorf tel üzerine düşen gerilim değerinin besleme gerilimi ile orantılı olarak büyüdüğünü göstermiştir.

Amorf telden akan 5 MHz'lik AC akım teldeki manyetik momentleri kendisi ile aynı yöne çevirmiştir. Bu durumda telin empedansı en küçük değerindedir. Amorf tel Şekil 8'deki gibi kıvrılarak elde edilen küçük yüzey manyetik alan kaynağına yaklaştırılacak olursa, bu küçük yüzeyde akım ile aynı yönde yönlendirilmiş manyetik momentler manyetik alanın etkisi ile 90° dönmeye zorlanacaklardır. Dolayısıyla manyetik alan şiddeti ile orantılı olarak iletkenin boyunda bir miktar kısalma, kesitinde ise büyüme meydana gelerek telin empedansı artacaktır. Telin o yüzeydeki empedansının manyetik alan şiddeti ile orantılı artışı amorf telin üzerinden geçen akımı azaltıp, üzerine düşen gerilimi arttıracaktır. Manyetik alan kaynağından uzaklaştıkça amorf teldeki manyetik momentler tekrar akım ile aynı yönde yönlenecek ve uzayan tel boyu ile küçülen kesit tel empedansının tekrar en küçük değerini almasına, dolayısıyla da tel üzerine düşen gerilimin azalmasına neden olacaktır. Bu etki farklı besleme gerilimleri için Şekil 9'da görülmektedir.

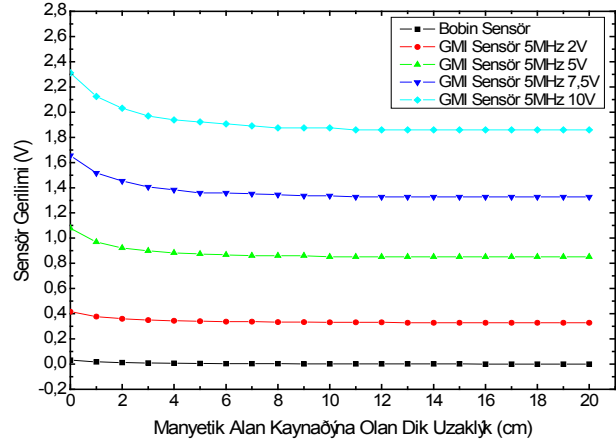


Şekil 9. GMI etki gösteren amorf tel sensörün manyetik alan kaynağından dik olarak uzaklaştırılmasıyla elde edilen eğriler

Şekil 9 incelendiğinde hiç yükseltme yapmaksızın 5MHz'lik sabit bir frekansta değişik besleme gerilimlerinde amorf tel sensör ile yapılan ölçümlerde 12 cm'den sonra sensör geriliminde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmektedir. Bu uzaklık herhangi bir işleme maruz bırakılmamış amorf telin maksimum algılama yeteneğidir. Burada yükseltme yapabilmek için telin besleme frekansında sabit kazanç değeri ile yükseltme yapabilecek bir yükselteç tercih etmek gerekmektedir. Mevcut yükselteçler 5MHz'lik bir frekansta oldukça küçük kazançlar ile yükseltme yapabilmektedir. Bu nedenle, daha uzak mesafelerden algılayabilmek için telin fiziksel özellikleri değiştirilerek manyetik

alan değişimi ile telin empedansının değişiminin daha büyük olması sağlanmalıdır.

Deneysel çalışmamızda bobin sensör ve farklı besleme gerilimlerine sahip Amorf tel sensör verileri Şekil 10'da karşılaştırılmıştır.

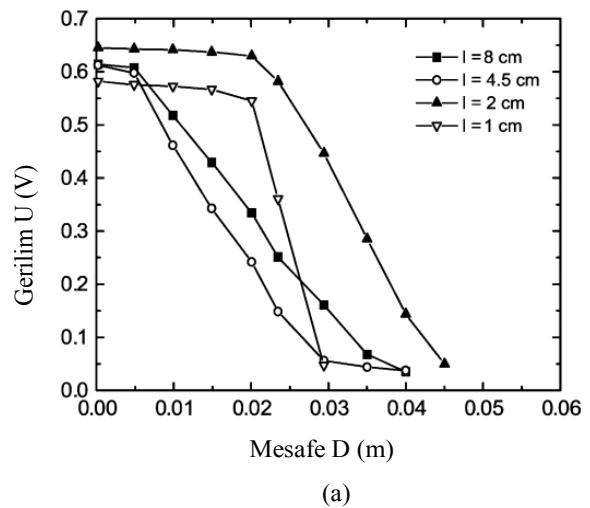


Şekil 10. Bobin sensör ile Amorf tel sensörün karşılaştırılması

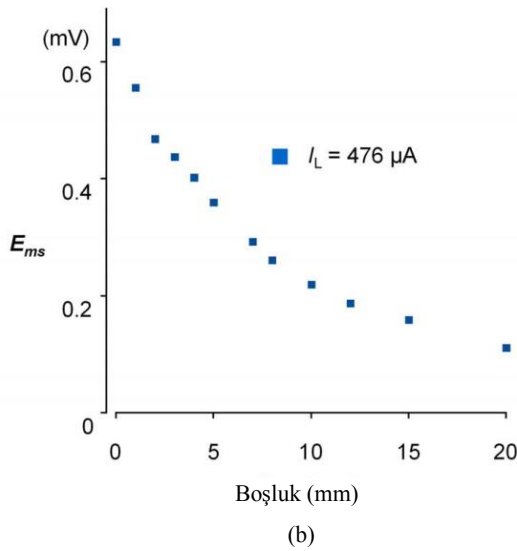
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 10'dan da görüleceği gibi amorf tel sensörün aynı değerdeki manyetik alan içinde bobin sensöre göre daha geniş aralıkta gerilim değişimi gösterdiği görülmüştür. Buna rağmen bobin sensörün algıma mesafesinin amorf tel sensöre göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu mesafeler bobin için 18 cm (Şekil 7), 10 V besleme geriliminde amorf tel sensör için ise 12 cm (Şekil 9)'dir.

Literatürde demir çekirdekli bobin ile amorf tel sensörlerle uzaktan algılama üzerine elde edilen sonuçlar Şekil 11'de verilmiştir.



(a)



Şekil 11. a) Amorf tel sensör b) Demir çekirdekli bobin sensör ile elde edilen sonuçlar[10,11]

Şekil 11a'da görüldüğü gibi farklı manyetik alan kaynakları ve farklı manyetik geçirgenliğe sahip demir nüveler kullanılsa da, amorf tel sensör için elde edilen uzaktan algılama mesafeleri 4-5 cm aralığında olduğu görülmüştür. Bu çalışmada manyetik alan kaynağı, nüvenin manyetik geçirgenliği, sensörlerin besleme gerilimi, frekansı, uygun yükseltme kademesi ve amorf tel özellikleri bu algılama mesafesinin 12 cm'ye çıkmasına olanak sağlamıştır. Ayrıca amorf telin ısıtılma tutulması da algılama mesafesini değiştirebilir. Çalışmanın ileri aşamaları bu yönde devam etmektedir.

Şekil 11b'ye bakıldığında bobin sensörlerle ulaşılan algılama mesafesinin çalışmamız sonuçlarıyla uyum içinde olduğu görülecektir. Fakat çok sarımlı bobin sensör yerine kesiti dikdörtgen yada kare olan helisel bobinler kullanılması direncin küçülmesi sebebiyle algılama mesafesini artırabilir (Şekil 12).



Şekil 12. Helisel bobin

Bölgesel okuma yapan bobin sensörlerde manyetik akı çizgilerinin düzgün olamadığı, yönün değişkenlik gösterdiği bölgelerde indüklenen gerilimler gürültü formunda olmakta ve çoğu zaman filtre devrelerinde kaybedilmektedir. Bu tür gerilim sinyalleri fourier analizi ile harmoniklerine ayrılmalı ve yüksek değişim gösteren harmonik izlenmelidir. Bu 50 kHz frekans uygulamaları için 2. harmoniğe denk gelmektedir[12].

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Manyetik akı yoğunluğunun düşük olduğu bölgelerde bobin sensör gibi bölgesel okuma yapan sensörlerin, noktasal okuma yapan amorf tel sensörlere göre daha anlamlı sonuçlar verdiği bu çalışmada görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada amorf tel sensörlerin, uzaktan algılama ve homojen olmayan manyetik alanların tespiti için uygun olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte ortamdaki elektromanyetik gürültünün bobin sensörü daha fazla etkilediği de belirlenmiştir.

Amorf tel sensörler nokta okuma yaptıklarından daha çok yakın mesafede manyetik alan tespitinde tercih edilmektedir. Maliyet ve ulaşılabilirlik açısından bobin sensörler tercih edilse de hassasiyet açısından amorf tel sensörler seçilmelidir. Amorf tel sensörlerin doyum magnetizasyon değerlerini aşmayan hassas manyetik alan ölçümleri için tercih edilmesi uygun olacaktır.

Tahratsız test metotlarında ise, (örneğin MFL) herhangi bir süreksizliğin; genişliği, derinliği ya da geometrisi gibi fiziksel nicelikleri tayin etme de noktasal okuma yapan manyetik sensörler tercih edilmektedir. Ayrıca sensör verilerinin bilgisayar ortamına alınırken yükseltme işlemi yapmaya gerek kalmadan yapılabilmesi elektromanyetik gürültülerin etkilerini azaltacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Philips Semiconductors 1998 Jun 12 www.semiconductor.philips.com ,June 2007
- [2] Kang, M.H., Choi, B.W., Koh, K.C., Lee, J.H., & Park, G.T. (2005). Experimental study of a vehicle detector with an AMR sensor. *Sensors and Actuators A-Physical*, 118, 278-284.
- [3] Caruso, M.J., Bratland, T., Smith, C.H., & Schneider, R. (2007, June). "A New perspective on magnetic field sensing" www.ssec.honeywell.com
- [4] Lenz, J.E., (1990, June) A Review of magnetic sensors , IEEE Vol 78, No 6.
- [5] Baldoni, J.A., & Yellen, B.B. (2007). Magnetic tracking system: monitoring heart valve prostheses. *Transactions on Magnetics*, 43, 2430-2432.

- [6] Mahri,K., Panina,L.V., Uchiyama,T., Bushida,K., & Noda,M. (1995, March). Sensitive and quick response micro magnetic sensor utilizing magneto-impedance in Co-rich amorphous wires IEEE Transactions on Magnetics. Vol.31.No.2.
- [7] Göpel,W., Hesse,J., & Zemel,J.N. (1989). Magnetic Sensors, Volume 5, New York.
- [8] Göktepe,M., Ege,Y., Bayrı,N., & Atalay,S. (2007). Ferromanyetik malzemelerdeki çatlakların AC20 amorf tellerin algılayıcı olarak kullanılması ile bulunması. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 7,(1),131-144.
- [9] Das, T.K., Mitra, A., Mandal, S.K., Roy, R.K., Banerji, A. K., & Panda, A.K. (2014, October). Parametric controls on giant magnetoimpedance (GMI) behaviour of CoFeSiBCr amorphous wires for prospective sensor applications. *Sensors And Actuators*, Elsevier, 382-387.
- [10] Chiriac, C., & Chiriac, H. (2003). Magnetic field and displacement sensor based on linear transformer with amorphous wire core. *Sensors And Actuators*, Elsevier, 172-173.
- [11] Nakayama, S., & Uchiyama, T. (2015, March). Real-time measurement of biomagnetic vector fields in functional syncytium using amorphous metal”, *Scientific Reports*, 1-9. [www.nature.com/scientificreports,\(04/04/2018\)](http://www.nature.com/scientificreports,(04/04/2018))
- [12] Ege, Y., Çoramık, M., Kabadayı, M., Çıtak, H., Kalender, O., Yürüklü, E., ve ark. (2016). Anomaly detection with low magnetic flux: a fluxgate sensor network application. *Measurement*, 81, 43–56.

Ağır İş Dizel Motoru Silindiri İçerisindeki Soğuk Hava Akışının Sayısal İncelenmesi

Numerical Investigation of Cold Air Flow Inside the Cylinder of a Heavy Duty Diesel Engine

Emrah AYAZ¹  Hasan KÖTEN²  Sertaç ÇADIRCI³ 

¹Turkey Locomotive and Engine Industry Inc., Eskisehir, Turkey.

²Istanbul Medeniyet University, Department of Mechanical Engineering, Goztepe, Kadikoy, Istanbul, Turkey.

³Istanbul Technical University, Department of Mechanical Engineering, Gumussuyu, 34437, Istanbul, Turkey.

Öz

Bu çalışmada, lokomotiflerde kullanılan ağır iş dizel motorunun silindiri içerisindeki soğuk hava akışı ve oluşan girdaplar Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) yöntemi ile hareketli çözüm ağı kullanılarak modellenmiştir. Ele alınan motor silindirinde emme ve egzoz portları, valfleri ve ön yanma odalı tip yanma odası vardır. Krank açısına göre değişen piston ve emme-egzoz supapları için hareketli çözüm ağı kullanılmıştır, soğuk hava akışı RNG k-ε türbülans modeli kullanılarak modellenmiş ve emme ve sıkıştırma işlemlerinde yanma odası içerisindeki hız, türbülans kinetik enerjisi (TKE) ve girdap oranları incelenmiştir. HAD analizleri mevcut motorun modernize edilerek farklı yanma odası tasarımları ile sıkıştırma işlemi sonunda daha yüksek TKE'sine ulaşabileceğini göstermektedir. Sıkıştırma işlemi sonunda girdap oranının yeterince artmadığı ve ön yanma odası içerisinde, ana yanma odasına göre daha yüksek hızlara ulaşıldığı görülmüştür. Bu çalışma neticesinde TKE ve girdap oranı üzerinden yapılan değerlendirmeler ile motor performansı açısından mevcut ağır iş dizel motoru yanma odasının iyileştirilmesi gerekliliği ortaya çıkarılmıştır. Mevcut ağır iş tipi dizel motorunda silindir içerisindeki NO_x emisyonlarında kötüleşme olmayacak şekilde girdap oranını belli ölçüde arttırmak veya farklı girdap oranı oluşturabilecek yanma odası tiplerini denemek uygulanabilecek tasarımsal önlemler arasındadır. Ayrıca TKE artırımını ile hava yakıt karışımını arttırmak için yanma sonu gazlarının tahliyesi için gerekli olan supap bindirme süresini azaltmak da uygulanabilecek bir önlemdir.

Anahtar Kelimeler: Ağır İş Dizel Motoru, Yanma Odası, Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD), Türbülans Kinetik Enerjisi (TKE)

Abstract

In this study, cold air flow and related swirls occurring in the cylinder of a heavy-duty diesel engine in locomotives was investigated by means of Computational Fluid Dynamics (CFD) using a moving mesh. The engine cylinder of interest has intake and exhaust ports, valves and combustion chamber with pre-combustion chamber. A moving mesh was used for the crankshaft-dependent motion of the piston and intake exhaust valves, and the cold air flow was modeled using the RNG k-ε turbulence model and the velocities, turbulence, kinetic energy (TKE) and swirl ratios (SR) in the combustion chamber during intake and compression processes were investigated. At the end of the compression process, the swirl ratio did not increase sufficiently and higher velocities were achieved in the pre-combustion chamber than in the main combustion chamber. As a result of this study, evaluations based on TKE and swirl ratio have revealed the necessity of improving the current heavy-duty diesel engine combustion chamber for better engine performance. In the current heavy-duty diesel engine, it is possible to increase the swirl rate without any deterioration in the NO_x emissions in the cylinder or to try new types of combustion chambers that can create different swirl ratio.

Keywords: Heavy Duty Diesel Engine, Combustion Chamber, Computational Fluid Dynamics (CFD), Turbulent Kinetic Energy (TKE)

1. GİRİŞ

Sınırlayıcı emisyon regülasyonlarının yürürlüğe girmesi ile düşük emisyonlu motor üretimi önem arz etmektedir. Bu bağlamda içten yanmalı motorlarda yanma odası ve silindir içerisinde akışlar araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Çünkü silindir içi akış, içten yanmalı motorlarda performans ve emisyonlar açısından belirleyici bir faktördür. Silindir içerisindeki akışı optimize ederek yanma verimi artırılıp, emisyon değerleri düşürülebilmektedir (Heywood, 1988).

Prasad ve diğ. (2011), doğal emişli sabit hızlı bir dizel motor üzerinde çalışmışlar ve NO_x emisyonunu düşürmek amacıyla enjeksiyon zamanlamasını 4° (krank mili açısı) ertelemişlerdir. Bu değişikliklerden sonra elde edilen değerlere göre CO hariç diğer emisyon değerlerinde kayda değer bir azalma gözlemlenmiştir. Çalışmada ayrıca enjektör tipinin emisyon değerlerindeki iyileşmeye etkisi olduğu gösterilmiştir.

Wei ve diğ. (2013), piston üst yüzeyinde farklı tip halka tipi bir oyuntu açıp girdap odası oluşturarak doğrudan enjeksiyonlu dizel motorda soğuk akış ve yanma analizleri yapmışlar ve girdap oranlarının yanma sonu emisyon değerleri üzerindeki etkisini göstermişlerdir.

Raj ve diğ. (2012) tek silindirli dört zamanlı dizel motorda farklı yanma odalarının akış üzerindeki etkisini modelleme yaparak incelemişlerdir. Krishna ve diğ. (2015) bir önceki çalışmadaki motorun emme supapları üzerine farklı pozisyonlu akış yönlendiriciler yerleştirmişler ve türbülans kinetik enerjisi üzerindeki etkisini deneysel olarak inceleyerek 330 krank açısı değerinde en yüksek türbülans kinetik enerji değerini elde etmişlerdir.

Bianchi ve diğ. (2000) yüksek hızlı dizel motorunun silindir içi HAD ve yanma analizlerini yapmışlar ve püskürtme deliği çapı, sprey açısının silindir kafasına göre durumu gibi enjeksiyon sistemi konfigürasyonlarının, basınç diyagramı, NO_x emisyonu ve is üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yeni yanma odası tasarımında cidara çarpma etkisinin azaltılması ile daha düşük kurum emisyonları elde edilmiştir ancak orijinal pistonun kullanıldığı duruma göre daha fazla NO_x emisyonu oluştuğu gözlemlenmiştir.

Gelecekte ultra düşük emisyon standartlarına ulaşabilmek için Dizel Oksidasyon Katalizörü (DOC), Dizel Partikül Filtresi, Egzoz Gaz Resirkülatörü (EGR) ve Seçici Katalitik Düşürücü (SCR) gibi egzoz gazları son işlem araçlarına gerek duyulacaktır. Fakat bu araçların kullanılması üretim maliyetlerini arttırmakta ve sistemi karmaşıklaştırmaktadır ve aynı zamanda bu araçların dayanım problemleri olduğu görülmektedir. Günümüzde ağır iş dizel motorlarında son işlem araçları haricinde güncel çalışma alanlarında öne çıkan konulardan biri de, benzin motorlarındaki gibi sıkıştırma

zamanından önce hava-yakıt-artık gaz karışımının homojen olarak hazırlandığı ve sonrasında dizel motorlarındaki gibi sıkıştırılarak kendiliğinden tutuştuğu Homojen Şarjlı Sıkıştırma ile Ateşlemeli Motordur (HCCI). (Köten, 2012).

HCCI yanma konseptinde düşük yanma sıcaklığı sayesinde NO_x emisyonu düşük seviyede tutulabilir ve ön karışım ayrıca partikül oluşumunu engeller (Stanglmaier, 1999). Özellikle HCCI tipi motorlarda emme işleminin ön safhalarında homojen karışım oluşturmak amacıyla yakıt püskürtmek istendiğinde yakıt-duvar çarpma olayı fazlaca oluşur. Bu olayın sebebi yüksek basınçlı yakıt ile düşük yoğunluklu havanın karşılaşmasıdır ki bu durum uzun sprey penetrasyonuna sebep olmaktadır (Sun, 2007).

Günümüze kadar yapılan çalışmalar göstermiştir ki içten yanmalı motorların yanma odası içerisindeki akış modelleme en zorlu HAD problemlerinden biridir. Çünkü yanma odası içerisindeki akış türbülanslı, daimi olmayan ve girdaplıdır (Basha, 2008). Payri ve diğ. (2004) iki emme supaplı direkt enjeksiyonlu dizel motorlar üzerine araştırmalar yapmıştır. Farklı piston üst yüzey şekilli yanma odalarındaki akış alanını incelemişlerdir. Zhu ve diğ. (2005) yüksek hızlı direkt enjeksiyonlu dizel motor üzerine yaptığı sayısal çalışmada KIVA3V kullanılmış, farklı piston kase eğimli tasarımlarının karşılaştırmalarında geniş çaplı radyusa sahip piston kaseli yanma odasının daha iyi bir yanma performansı gösterdiği görülmüştür. Ayrıca geniş kaseli tasarımın is emisyonu ve yakıt tüketim verimi bakımından daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

İçten yanmalı motorlarda HAD analizleri ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur. İleri sürülen sayısal yaklaşımlarda pek çok karakteristik olan hız uzunluk ve zaman skalaları direkt olarak sprey yanma ve ısı transferindeki türbülans skalaları ile alakalıdır (Han, 1995). Yapılan karşılaştırmalar, HAD çözümlerine uygulanan beş türbülans modeli için 1800 d/dak. motor hızlarında yapılmış ve sonuç olarak RNG k-ε modelinin en uygun türbülans modeli olduğunu göstermiştir ki bu literatürle de uyum içindedir (Belardini, 1999). Patterson ve diğ. (1994) dizel motor üzerinde farklı işletme koşullarında yaptığı çalışmada standart k-ε türbülans modelinin NO_x emisyonunu yeterli hassasiyette tahmin etmediğini ortaya koymuştur. Ayrıca Dillies ve diğ. (1997) çalışmalarında standart k-ε türbülans modelinin silindir içi girdap hareketini yeterli hassasiyette tahmin etmediğini göstermişlerdir. Bunun yanında, genel olarak türbülans modelleri sıkıştırma zamanı içerisindeki türbülans sönümlemesini doğru olarak tahmin etmekte zorlanmaktadırlar. Torregrosa ve diğ. (2006) çalışmalarında zamanla değişmeyen, sabit sıcaklık kabulü yapmışlardır. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda yazılımla gerçekleştirilen soğuk akış modellemesinde

türbülans modeli olarak RNG k-ε türbülans modeli seçilmiştir (Yakhot, 1992, CD-Adapco, 2008). Motor çeşitlerine göre modellemeler de çeşitlilik göstermekte ve farklı tanımlar gerçekleştirilmelidir (Somerville, 1993, French, 1985). Lazer dopler hızölçeri (LDV), Parçacık ile Hız Ölçme (PIV) gibi deneysel yöntemler, silindir içi akışlar için tercih edilen optik ölçüm yöntemlerdir (Rabault, 2016).

Bu çalışmaya konu olan ağır iş dizel motoru, TÜLÖMSAŞ tarafından üretilmektedir ve özellikle TCDD DE24000 serisi lokomotiflerde kullanılmaktadır. Bu motor üzerinde yapılacak Ar-Ge çalışmaları ile tespit edilmiş sorunlar giderilebilir. Farklı emme kanalı tipleri denenerek silindir içerisinde girdap oranını arttırabilecek düzenlemeler yapılırsa; HC, CO ve is emisyonlarının düşürülmesi sağlanabilir. Fakat girdap oranının çok yükseltilmesi durumunda NO_x emisyonlarında kötüleşme görüleceği için bu konuda farklı girdap oranı oluşturabilecek yanma odası tiplerinin denemesi gerekebilir. Bir diğer husus da, ön yanma odalı tip motorlarda silindir içerisinde kurum oluşumunu önlemek için supap bindirme süresini uzun tutmak ve motorun hava tüketim değerinin benzer güçteki bir direkt yanma odalı motora göre daha yüksek olmasını sağlamaktır. Emisyon değerlerinde başarımların sağlanması durumunda yanma sonu gazlarının tahliyesi için gerekli olan supap bindirme süresi azaltılabilir, bu da TKE artırımını sağlayarak hava yakıt karışımını arttırılabilir.

Mevcut çalışmada, HAD analizleri ile mevcut ağır iş tipi dizel motorunun yanma odasındaki türbülanslı soğuk hava akışı modellenerek farklı krank mili açılarındaki emisyonlar üzerinde etkisi olan TKE ve girdap oranları incelenmiştir. Söz konusu TLM16V185 tipi ağır iş dizel motoru; 16 silindirli, 185 mm silindir çaplı, 210 mm kurslu, toplam 90,4 litre silindir hacmi olan, 1500 d/dak.'da çalışan ve sıkıştırma oranı 13,5 olan bir motordur. Yanma odası ön yanma odalı olup iğne nozüllü enjektör kullanılmıştır ve enjeksiyon basıncı 240 bar'dır (TÜLÖMSAŞ, TLM16V185).

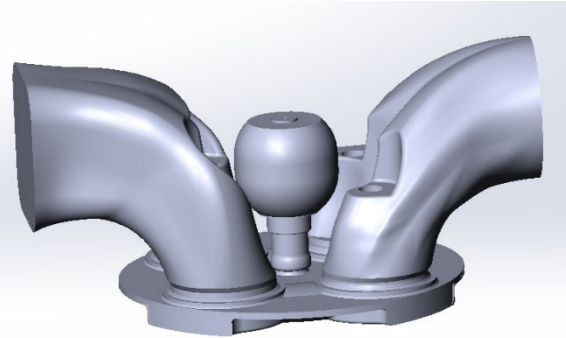
2.HAD YAKLAŞIMI

2.1. Kontrol Hacmi ve Çözüm Ağı Yapısı

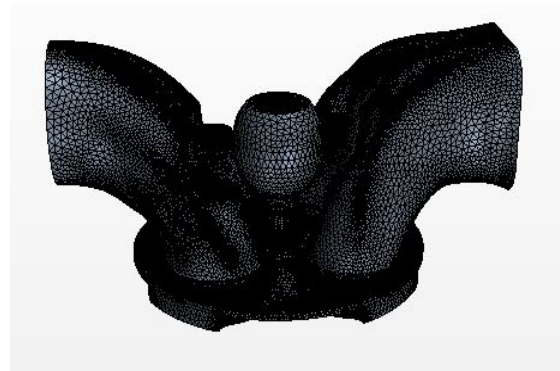
Şekil 1'de ele alınan ağır iş dizel motorunun üst ölü noktadaki (ÜÖN) akış hacminin Computer Aided Design (CAD) modeli verilmiştir. Katı modelleme esnasında supap ile supap yuvaları arasında 0,04 mm'lik boşluk bırakılmıştır. Bu boşluğun bırakılmasının nedeni, supap ÜÖN'ya geldiğinde çözüm ağı elemanlarının yok olmasını sağlamaktır. Tasarım aşamasında katı modele supaplar, emme ve egzoz kanalları da dahil edilerek motor parçalarının hareketlerinin

temsil edilmesi sağlanmış ve daha gerçekçi sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 2'de ticari yazılımda hazırlanmış yüzey çözüm ağı görülmektedir. Yüzey çözüm ağı oluşturulurken kalite ve çarpıklık kriterlerinin kontrol edilmesi gerekmektedir, çünkü bu parametreler çözüm ağı hacminin kalitesini doğrudan belirlemektedir. Bunun yanında karmaşık yapıya sahip bölgelerde eleman sayısı kontrollü olarak belirlenmiş ve bu bölgelerde daha fazla eleman oluşturulmuştur. Çözüm ağı, karmaşık yapısı nedeniyle farklı topolojik bölgelere ayrılmıştır ve her bir bölgede ayrı bağımsız alt-çözüm ağları türetilmiştir. Çözüm ağı yapısındaki farklı renkler topolojik farklılıkları olan bölgeleri ifade etmektedir. Krank mili açısına (KMA) bağlı olarak piston ve emme-egzoz supaplarının hareketlerini temsil eden hareketli çözüm ağı hacmi ise yazılımının modülü kullanılarak oluşturulmuştur. Her zaman adımında çözüm ağı hacmi otomatik olarak yeniden oluşturulur, dolayısıyla hareketli çözüm ağı kullanılması zamana bağlı çözümü mecburi kılmaktadır. Modelin ÜÖN'daki ve alt ölü noktadaki (AÖN) durumlarının tanımlanması gerekmektedir.

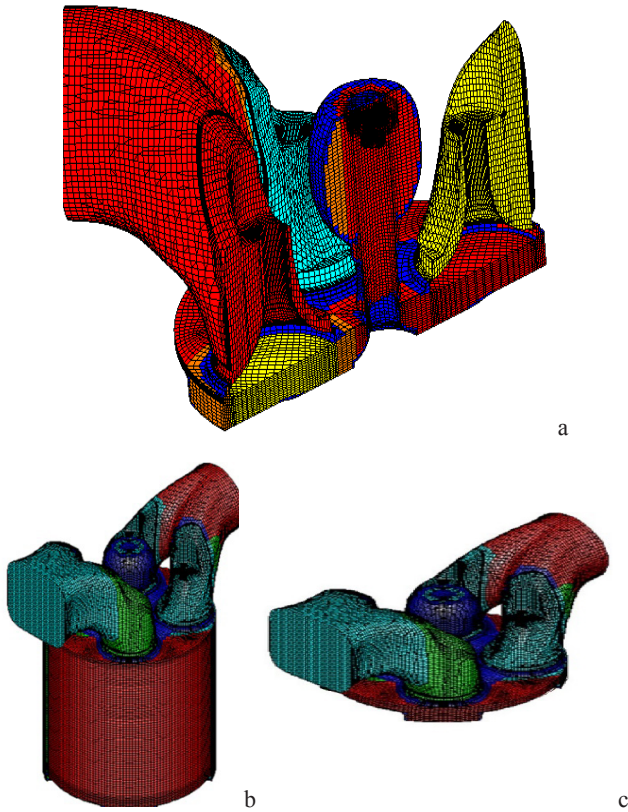


Şekil 1: ÜÖN'da akış hacminin katı modeli



Şekil 2: ÜÖN'da yüzey çözüm ağı

Şekil 3a'da silindir ekseninden alınan çözüm ağı kesiti görülmektedir. Silindire ait çözüm ağı altı-yüzlü elemanlardan oluşturulmuştur. Çözüm ağından bağımsızlık sağlandıktan sonra AÖN'da 1.750.000 civarında, ÜÖN'da ise 1.250.000 civarında eleman bulunmaktadır (bkz. Şekil 3b ve 3c) ve 20 işlemcili, 128 GB belleği olan HP Z640 iş istasyonunda hesaplama süresi yaklaşık 50 saattir.



Şekil 3: a. 340° KMA'nda emme zamanında silindir ekseninden alınan çözüm ağı kesiti b. AÖN'daki çözüm ağı yapısı c. ÜÖN'daki çözüm ağı yapısı

2.2. Başlangıç ve Sınır Koşulları

Silindir cidarları, öteleme veya dönme hareketi olmadığından hareketsiz cidar olarak kabul edilmiştir. Emme kanalının her ikisinde başlangıç değerleri olarak sabit basınç ve sıcaklık değerleri kullanılmıştır. Emme kanalı için tam yükte 40°C sabit sıcaklık ve 2,5 bar mutlak basınç ve boşta çalıştırmada ise 20°C sabit sıcaklık ve 0,9 bar mutlak basınç tanımlanmıştır. Emme ve egzoz duvarları, silindir başlığı duvarları, piston üst yüzeyi, silindir yan yüzeyleri için adyabatik cidar sınır koşulu seçilmiştir. Yanma odası sıcaklık sınır koşulları ise silindir cidarı, silindir başlığı ve piston üst yüzeyi için sırasıyla sabit 150°C, 150°C ve 200°C alınmıştır. Analizlerde kullanılan bu sınır koşulları mevcut motora ait ölçümlerden elde edilmiş deneysel verilerdir.

2.3. Korunum Denklemleri

HAD analizlerinde türbülanslı akış modellenmiş olup, Reynolds Averaged Navier Stokes (RANS) temelli kütle, momentum ve enerjinin korunum denklemleri kullanılmıştır.

RANS denklemlerinde hız, ortalama ve anlık bileşenlerin toplamı şeklinde ifade edilmektedir. Akışa ait hız, basınç gibi niceliklerin zaman ortalamalarının yer aldığı RANS denklemleri; kütle ve Reynolds gerilme tensörünü içeren momentumun korunumu için sırasıyla Denklem (1) ve (2)'de verilmiştir. Burada ρ yoğunluğu, p basıncı ve u_i hızı ifade etmektedir.

Türbülanslı akışın modellendiği çalışmada ısı transferi için kullanılan enerjinin korunumu denklemi de Denklem (3)'de verilmiştir. Burada E toplam enerjiyi, k ısı iletkenlik katsayısını ifade etmektedir (*ANSYS Theory Guide*, 2013).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j u_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \bar{u}_i \bar{u}_j) \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_j} [u_j (\rho E + p)] = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(k + \frac{c_p \mu}{Pr_t} \right) \frac{\partial T}{\partial x_j} + u_i (\tau_{ij})_{eff} \right] + S_h \quad (3)$$

Soğuk akış modellemesinde literatürdeki diğer çalışmalarda da kendini ispatlamış olan RNG k - ϵ türbülans modeli kullanılmıştır. Denklem (4)'de türbülans kinetik enerjisinin, Denklem (5)'de de türbülans kinetik enerjisi yitiminin (dissipasyonunun) transport denklemleri verilmiştir.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho k u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_k \mu_{eff} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \epsilon u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_\epsilon \mu_{eff} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right) + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} - R_\epsilon + S_\epsilon \quad (5)$$

Analizlerde Monotone Advection and Reconstruction Scheme (MARS) yöntemi kullanılmıştır. Ayırıklaştırılan yöneten denklemler için Pressure Implicit with Splitting of Operator (PISO) algoritması kullanılmıştır. Analizin kararlılığı ve TKE, vortisite ve girdap gibi akış yapılarını yeterince küçük hesaplama adımlarda takip edebilmek için supap açılma ve kapanmalarında zaman adımı 0,05 KMA seçilmiştir. Soğuk akış analizinde yanma işlemi incelenmediğinden yanma başlangıcı öncesine-26 KMA'na kadar inceleme yapılmıştır (TÜLOMSAŞ, TLM16V185).

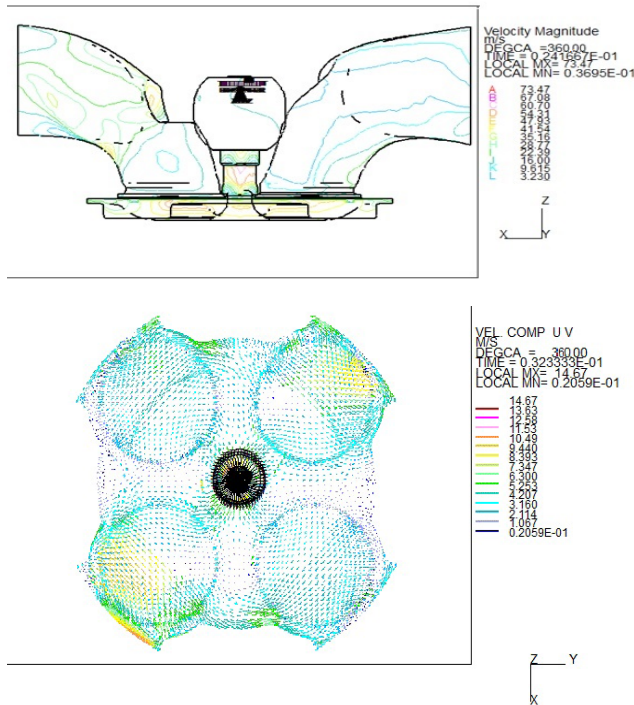
2. SOĞUK AKIŞ

3. 3.4. Emme Zamanı

Motorun emme zamanında silindir içerisindeki akış özelliklerini görebilmek için dik eksen, farklı KMA'nda

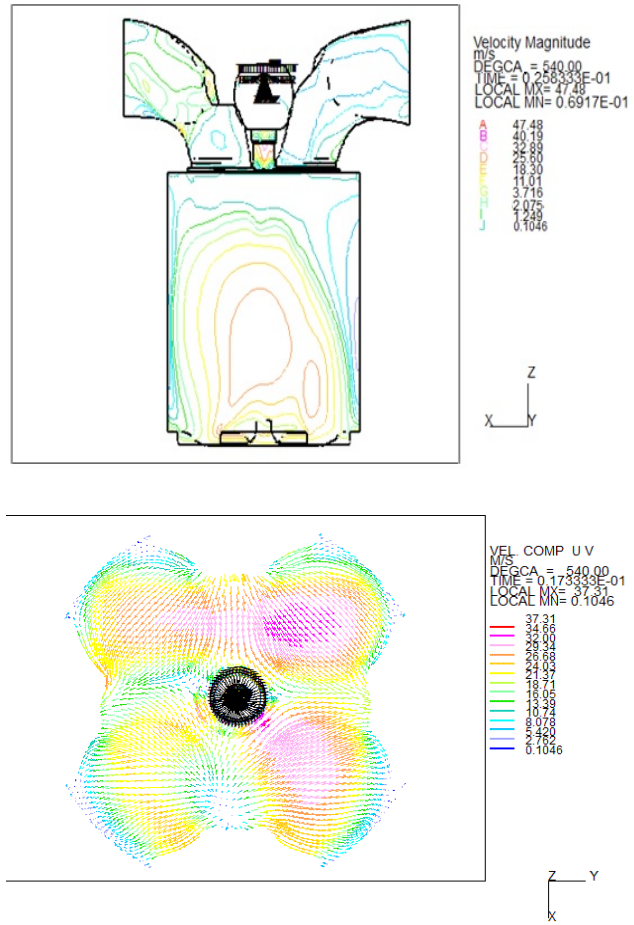
kesitler alınarak hız alanları görüntülenmiştir. Emme kanalında emme sırasında, silindir içindeki vorteksin büyüklüğü, emme manifoldunun şeklinden dolayı artmaktadır ve her iki supap kapanırken jet akışının ortadan kaybolduğu görülmektedir.

Şekil 4'de 360° KMA'nda ÜÖN'da silindir içi akış alanında girdap yapıları görülmektedir. Girdap yapıları ÜÖN'ya doğru ilerlediğinde büyümektedir. Bu durumun özellikle ön yanma odası ile ana yanma odası arasındaki geçiş bölgesinde daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu aslında istenen bir durumdur zira bu bölge enjektörden püskürtülen yakıt spreyi ucundaki girdapların en yüksek olduğu yere denk gelmektedir, bu da yakıt hava karışımının başarılı olması için istenen bir durumdur. Emme zamanında daha küçük girdap yapıları tespit edilirken silindir kafasına doğru bu yapıların kaybolduğu söylenebilir.



Şekil 4:360° KMA'nda ÜÖN konumunda silindir içi akışa ait hız vektörleri [m/s]

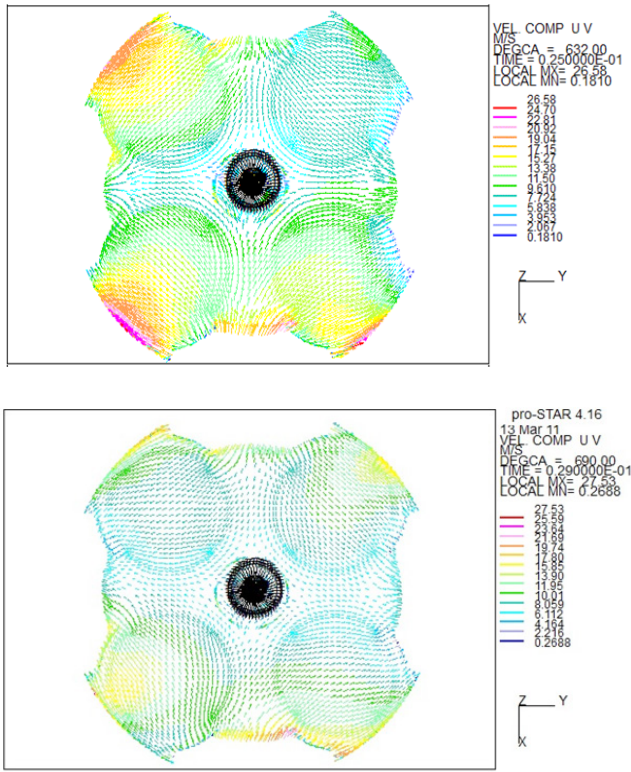
Şekil 5'de görüldüğü üzere emme hareketinin sonuna doğru piston AÖN'ya ilerlerken silindir içi akış hareketleri, girdap yapılarını silindir merkezine göre alt tarafa yönlendirmektedir. Hız vektörleri incelenecek olursa, Şekil 5'de akış yapılarının ve hızlarının AÖN'ya doğru azaldığı görülmektedir. Yine vektörel olarak silindir duvarına yakın bölgelerde hız büyüklüklerinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5:540° KMA'nda AÖN konumunda silindir içi akışa ait hız vektörleri [m/s]

3.5. Sıkıştırma Zamanı

Motorun sıkıştırma zamanı iki farklı KMA için Şekil 6'da görülmektedir. Farklı bölgelerde girdap (swirl) yapıları ortaya çıkmış olsa da motorun geometrisinden dolayı istenilen düzeyde girdap büyüklükleri elde edilememiştir. Sıkıştırma işlemi sırasında girdap yapıların zayıfladığı ve ÜÖN'ya doğru gelindiğinde artık kayboldukları görülmektedir. Sıkıştırma esnasında silindir içerisindeki sıcaklık ve basınç artmaktadır. Ayrıca sıkıştırma zamanı sonuna yaklaşırken hava yakıt karışımının istenilen mertebelerde elde edilebilmesi için yüksek TKE değerleri yakalanmalıdır, çünkü TKE tanımı itibariyle türbülansın gücünü ifade etmektedir dolayısıyla içten yanmalı motorların yanma odası örneğindeki gibi artan TKE akıştaki karışımı ve ısı transferini arttırmaktadır (Chesse P et al.). Bununla beraber yanma odası ile ön yanma odası arasındaki bağlantı civarında sıkıştırma zamanı için en yüksek mertebede hız büyüklüklerine ulaşılmıştır.



Şekil 6: Sıkıştırma zamanında a. 632° KMA'nda ve b. 690° KMA'nda hız vektörleri [m/s]

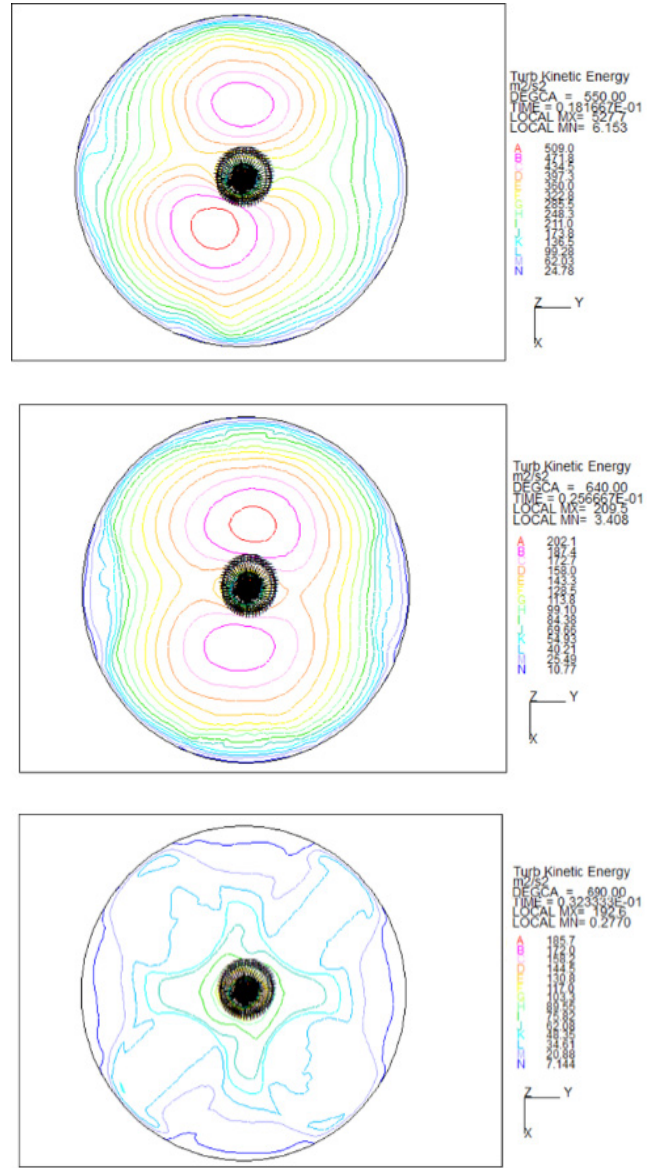
3.6. TKE ve Girdap Oranları

Şekil 7'de artan KMA ile TKE değişimi görülmektedir. TKE değerleri azalmaktadır, bu durum yakıt hava karışımının istenen başarımda olamayacağını göstermektedir.

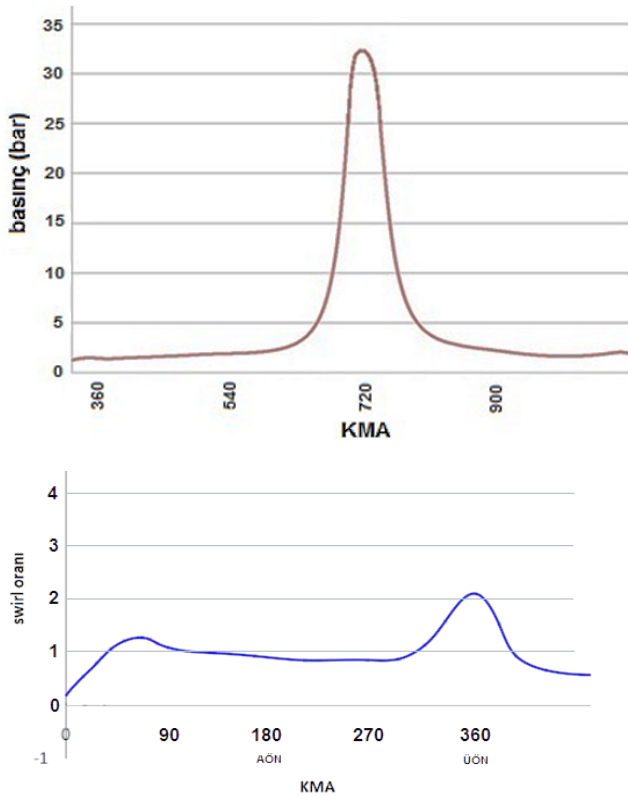
Türbülansın yoğunluğu aslında doğrudan TKE ile ilişkilidir. TKE'nin değeri doğrudan akıştaki türbülansın gücünü temsil etmektedir, fakat türbülans zamanla değişebileceğinden TKE bütçe denkleminde girmektedir. Bu, türbülansın daima azalmaya ve zamanla yok olmaya eğilimli olduğu anlamına gelir. Zaman içinde TKE bütçesini artırabilecek veya azaltabilecek fiziksel süreçler vardır.

Şekil 8'de silindir içerisinde oluşan basıncın ve girdap oranının KMA'na bağlı olarak değişimi verilmiştir. HAD analizlerinde püskürtme ve yanma modellemesi yapıldığı ve soğuk hava akışı modellendiği için motorun boşta çevirme şartlarına göre silindir içi maksimum basınç değeri 32,8 bar mertebesindedir. Emme zamanında havanın silindir içerisine ilk girişinde emme supapları etrafında oluşan akış sayesinde girdap değeri 70 KMA'na kadar artmaktayken daha sonra akış yapısındaki değişimler ve sürtünme etkisi ile girdap değeri azalmaktadır. 70 KMA analizlerden elde edilen bir sonuç olarak girdap yapılarının sönümlenmeye

başladığı TLM16V185 motor yapısına has bir noktadır. Sıkıştırma işlemine başlamasıyla beraber girdap oranının 2 değerini aştığı analizlerden tespit edilmiştir.



Şekil 7: Sıkıştırma zamanında a. 550° KMA'nda ve b. 640° KMA'nda ve c. 690° KMA'nda türbülans kinetik enerjisi değerleri



Şekil 8: Silindir içerisinde a. Basıncın KMA ile değişimi ve b. Girdabın KMA ile değişimi

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu sayısal çalışmada TÜLOMSAŞ tarafından üretilen ve TCDD DE24000 serisi lokomotiflerde kullanılmakta olan ağır iş tipi dizel motorun emme ve sıkıştırma işlemleri esnasında yanma odasındaki soğuk hava hareketleri incelenmiştir.

Emme işlemi piston AÖN'ya ilerlerken silindir içi akış hareketlerinin girdap yapılarının silindir merkezinden aşağıya doğru toplandığı görülmüştür. Emme işlemi ön yanma ile ana yanma odası arasındaki geçiş bölgesinde yanma odasının diğer bölgelerine göre daha yüksek hızlar ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca piston üzerinde supap oyuntularının olduğu bölgelerde hız değerlerinin arttığı görülmektedir.

Sıkıştırma sonuna doğru hava yakıt karışımının motor performansı üzerinde etkili olabilmesi için TKE ve girdap oranının yüksek olması gerekmesine rağmen sıkıştırma sonuna doğru ana yanma odasında yakıt püskürtülmeden önce TKE'nin zayıfladığı görülmüştür. Emme işlemi supap oyuntularının olduğu bölgede hız değerlerinin

arttığı görülmektedir. Bu durum sıkıştırma işlemi esnasında TKE'nin zayıflamasını açıklar niteliktedir. Girdap oranı değerlerinin sıkıştırma işlemi sonunda yeterince artmadığı görülmüştür. Öte yandan sıkıştırma sonunda ön yanma odası içerisinde ana yanma odasına göre daha yüksek hızlara ulaşılmıştır.

Bu çalışma neticesinde TKE ve girdap oranı üzerinden yapılan değerlendirmeler ile motor performansı açısından mevcut ağır iş dizel motoru yanma odasının iyileştirilmesi gerekliliği ortaya çıkarılmıştır. Bunun için mevcut ağır iş tipi dizel motorunda silindir içerisindeki NO_x emisyonlarında kötüleşme olmayacak şekilde girdap oranını belli ölçüde arttırmak veya farklı girdap oranı oluşturabilecek yanma odası tiplerini denemek gibi tasarımsal çalışmalar yapılabilir. Uygulanabilecek diğer bir çalışma ise TKE artırımı ile hava yakıt karışımını arttırmak için yanma sonu gazlarının tahliyesi için gerekli olan supap bindirme süresini azaltmak şeklinde olabilir.

TEŞEKKÜR

Türkiye Lokomotif ve Motor Sanayii A.Ş. (TÜLOMSAŞ) kurumuna çalışmamıza verdiği destekler için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] ANSYS Inc. (2013), ANSYS Fluent Theory Guide.
- [2] Basha, S.A., Gopal, K.R. (2008). In-cylinder fluid flow, turbulence and spray models—A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, 1620–1627.
- [3] Belardini, P., Bertolli, C. (1999). Multi – Dimensional Modeling of Combustion and Pollutants Formation of New Technology Light Duty Diesel Engines, Oil & Gas Science and Technology Rev. IFP, Vol. 54, No. 2, pp. 251-257.
- [4] Bianchi, G.M., Pelloni, P., Corcione, F.E., Mattarelli, E. & Bertoni F.L. (2000). Numerical Study of the Combustion Chamber Shape for Common Rail H.S.D.I. Diesel Engines, SAE Paper, 2000-01-1179.
- [5] CD-adapco Inc. (2006), Star-CD Methodology Manual.
- [6] Dillies, B., Ducamin, A., Lebrere, L., Neveu, F. (1997). Direct Injection Diesel Engine Simulation: A Combined Numerical and Experimental Approach from Aerodynamics to Combustion, SAE Technical Paper, 970880
- [7] French, G., Scott, W. (1985). Giving the IDI Diesel a Fresh Start, SAE Technical Paper, 850452.
- [8] Han, Z., Reitz, R.D. (1995). Turbulence Modeling of Internal Combustion Engines Using RNG k-ε Models, Combustion Science and Technology, Vol.106, pp267-295.
- [9] Hasan Köten, Mustafa Yılmaz, M. Zafer Gul (2012) “Effects of the injection parameters and compression ratio on the

- emissions of a heavy-duty diesel engine”, *International Journal of Vehicle Design*, 59(2/3), pp. 147–163.
- [10] Heywood, J. B. (1988). *Internal Combustion Engine Fundamentals*.
- [11] Krishna, M.B., Mallikarjuna, J.M. (2015). Experimental investigations of in-cylinder flows of Engine with Intake Shrouded Valve, *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences*, 2349-4476.
- [12] Patterson, M., Kong, S., Hampson, G., Reitz, R. (1994). Modeling the Effects of Fuel Injection Characteristics on Diesel Engine Soot and NOx Emissions, SAE Technical Paper, 940523.
- [13] Payri, F., Benajes, J., Margot X., Gil, A. (2004). CFD modeling of the in-cylinder flow in direct-injection Diesel engines, *Computers & Fluids*, 995-1021.
- [14] Prasad, B.V.V.S.U., Sharma, C.S., Anand, T.N.C., Ravikrishna, R.V. (2011). High swirl-inducing piston bowls in small diesel engines for emission reduction, *Elsevier*, 2355-2367.
- [15] Rabault, J., Vernet, J.A., Lindgren, B. & Alfredsson, P.H. (2016). A study using PIV of the intake flow in a diesel engine cylinder, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 1-12
- [16] Raj, A.R.G.S., Mallikarjuna, J.M. & Ganesan, V. (2012). Energy efficient piston configuration for effective air motion – A CFD study, *Elsevier*, 347-354.
- [17] Somerville, B. (1993). A study of air motion and combustion in the IDI diesel engine. (Doctoral dissertation). University of Bath.
- [18] Stanglmaier R., Roberts C. (1999). Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI): Benefits, Compromises, and Future Engine Applications, SAE Technical Paper, 1999-01-3682.
- [19] Sun, Y. (2007). Diesel combustion optimization and emissions reduction using adaptive injection strategies (AIS) with improved numerical models. (Doctoral dissertation). University of Wisconsin, Madison.
- [20] Torregrosa, A., Olmeda, P., Degraeuwe, B. & Reyes M. (2006). A concise wall temperature model for DI Diesel engines, *Applied Thermal Engineering*, 1320-1327.
- [21] Yakhot, V., Orszag, S.A., Thangam, S., Gatski, T.B. & Speziale, C.G. (1992). Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique, *Phys.Fluids*, A4(7).pp.1510-1520.
- [22] Wei, S., Wang, F., Leng, X., Liu, X., Ji, K. (2013). Numerical analysis on the effect of swirl ratios on swirl chamber combustion system of DI diesel engines, *Elsevier*, 184-190.
- [23] Zhu, Y., Zhao, H., Ladommatos, N. (2005). Computational fluid dynamics study of the effects of the re-entrant lip shape and toroidal radii of piston bowl on a high-speed direct-injection diesel engine’s performance and emissions, *J. Automobile Engineering*, Vol. 219 Part D.
- [24] TÜLOMSAŞ, TLM16V185 Test Engine Katalog, page 1, (2015).
- [25] Chesse P, Hetet J, Tauzia X, Roy P, Inozu B. Performance Simulation of Sequentially Turbocharged Marine Diesel Engines With Applications to Compressor Surge. *ASME. J. Eng. Gas Turbines Power*. 2000;122(4):562-569. doi:10.1115/1.1290587.

Controlling of Five Axis Manipulator with Turkish Voice Commands Using Microcontrollers

Mikrodenetleyicileri Kullanarak Türkçe Sesli Komutlarla Beş Eksenli Manipülator Kontrolü

Ayça AK¹ , Vedat TOPUZ² , Musa AYDIN³ 

^{1,2} Marmara University Vocational School of Technical Sciences 34722, Istanbul, TURKEY

³Fatih Sultan Mehmet University Computer Engineering, Istanbul, TURKEY

Abstract

The interaction between human beings and machines has been increasing in conjunction with the development of computer technology. Controlling a system with voice-based commands is one of the most popular applications in this area. In this study, the main goal is to build a system, which is able to control a robotic arm comprised of five controllable axes with certain voice commands.

The robotic arm controlling process starts with the matching of sounds taken from the user. Then sounds processed in voice recognition card. After the command recognized by voice recognition card, then index number is sent to a microcontroller. Consequently, this operation provides a communication between voice recognition module and servo motor drive card. Finally, the microcontroller calculates the required angles by using the data provided by the previous process and sends this data to the servo motor drive card in order to realize the robotic arm action.

Keywords: Speech Recognition, Robot Control.

Öz

Bilgisayar teknolojisi gelişimiyle birlikte, insanlar ile makineler arasındaki etkileşim artmaktadır. Ses tabanlı komutlarla bir sistemi kontrol etmek bu alandaki en popüler uygulamalardan biridir. Bu çalışmada ana hedef, belirli sesli komutlarla beş kontrol edilebilir eksenlerden oluşan robot kolunu kontrol edebilen bir sistem oluşturmaktır. Robot kolunu kontrol etme işlemi, kullanıcıdan alınan seslerin ve ses tanıma kartında işlenmiş ve ses tanıma kartı tarafından tanımlanan seslerin eşleştirilmesi ile başlar. Ardından pozitif bir eşleme varsa, sistem tarafından ses tanıma modülü ve servo motor sürücü kartı arasında bir iletişim sağlayan bir mikrodenetleyiciye veri gönderilir. Son olarak, mikrodenetleyici, önceki işlem tarafından sağlanan verileri kullanarak gerekli açılar hesaplar ve robotik kol hareketini gerçekleştirmek için bu verileri servo motor sürücü kartına gönderir.

Anahtar Kelimeler: Konuşma tanıma, robot kontrol

I. Introduction

A large part of the research in robot technology that provides new opportunities and makes human life easier is about developing intelligent machines that can move on their own. The use of image and audio processing algorithms taking part in this research area, in conjunction with intelligent machines such as robots, has an important place in today's technological advances, in order to facilitate a better way for human life.

Speech is the most important form of communication. Thus, speech-recognition systems aim to achieve human-machine communication by fast and efficient means. For this purpose, various studies have been carried out in recent years to improve speech-recognition technology [1]. Speech-recognition systems could be used the human-computer communication that

provides for browsing of the web pages, typing a text without touching the keyboard, enabling the programs, control the wheelchair by people with disabilities [2, 3, 4, 5]. Speech-recognition technology consisted of different disciplines, such as AI, machine learning, mathematics, statistics, cognition and linguistics, has profited significantly both from these disciplines and advances in electronics (microphone, sound-card technologies, processor speeds, etc.) [6, 7, 8, 9].

In the literature, there are some works similar to ours. Peter has developed a system to control a mobile robot using voice-commands. He used the Hidden Markov Model (HMM) as a speech-recognition method. A robotic control unit has been developed under an interface provided by the robot manufacturer [10]. Özdemircan carried out robot control by voice-command. Voice-commands features were extracted using Mel Frequency Cepstral Coefficients (MFCC) and were recognized by using Artificial Neural Networks. [11].

Nishimori has developed a voice-controlled wheelchair in order to help people with physical disabilities [12]. Ishikawa has developed a robot that moves by voice-command and can avoid obstacles. A feature extraction of Levinson Durbin’s algorithm and the LPC coefficients were used [13]. Kelebekler has completed a real-time application of a speaker-independent, speech-recognition system. The utterances of ten male and ten female speakers have been used to create the database [14].

Unlike the studies above, special speech recognition module is used in this work. Additionally, all the control issues are performed by using MSP430 type microcontrollers with the RC servo motor control driver.

This paper is organized as follows: Section 2 provides the kinematics and control information of manipulator. Section 3 presents speech-recognition model, realized voice-recognition and control systems are presented in Section 4. Experimental results are described in section 5 then conclusions are presented in section 6.

II. KINEMATICS AND CONTROL OF MANIPULATOR

A robotic manipulator is a type of mechanical arm which is usually programmable. The manipulator may be the sum of the mechanism or may be part of a more complex robot. The links of such a manipulator are connected by joints which allow either rotational motion or translational displacement. The links of the manipulator can be considered to form a kinematic chain. Five Degree of Freedom [DOF] robot manipulator with the gripper is used in this study. Figure and

reference model of the robot which was used in this study are given in Figure 1a and 1b respectively.

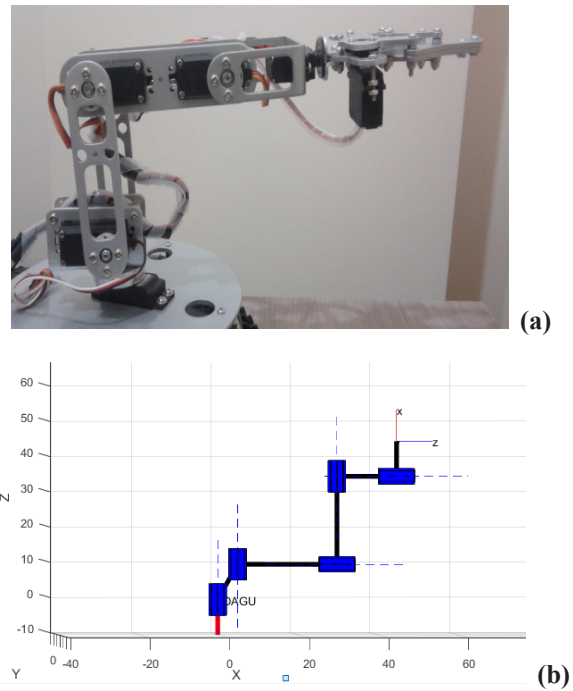


Figure 1. a) Robot arm b) Robot arm reference model.

2.1. Forward Kinematics of Manipulator

To find out the forward kinematic model of the robotic manipulator, Denavit–Hartenberg (DH) parameters are determined according to the reference model, which are given in Table 1 [15].

Table 1. D-H parameter of the manipulator.

	$\alpha_{(i)}$	$a_{(i)}$	d_i	θ_i
1	90	0	d_1 (32.5 mm)	θ_1
2	0	a_2 (77 mm)	0	θ_2
3	0	a_3 (75.9 mm)	0	θ_3
4	-90	0	0	θ_4
5	0	0	d_5 (140 mm)	θ_5

The forward kinematic equations of the robotic arm obtained using Pieper-Roth transformation matrix method (Eq. 1):

$${}^{i-1}T_i = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & -\sin\theta_i * \cos\alpha_i & \sin\theta_i * \sin\alpha_i & a_i * \cos\theta_i \\ \sin\theta_i & \cos\theta_i * \cos\alpha_i & -\cos\theta_i * \sin\alpha_i & a_i * \sin\theta_i \\ 0 & \sin\alpha_i & \cos\alpha_i & d_i \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

where i is joint of the robot.

The robotic arm complete forward kinematic model is achieved by multiplying each joint transformation matrix to each other respectively as given below (Equation 2);

$${}^0_5T = {}^0_1T {}^1_2T {}^2_3T {}^3_4T {}^4_5T = \begin{bmatrix} n_x & o_x & a_x & p_x \\ n_y & o_y & a_y & p_y \\ n_z & o_z & a_z & p_z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^0_1T = \begin{bmatrix} \cos\theta_1 & 0 & \sin\theta_1 & 0 \\ \sin\theta_1 & 0 & -\cos\theta_1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & d_1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

$${}^1_2T = \begin{bmatrix} \cos\theta_2 & -\sin\theta_2 & 0 & a_2 * \cos\theta_2 \\ \sin\theta_2 & \cos\theta_2 & 0 & a_2 * \sin\theta_2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^2_3T = \begin{bmatrix} \cos\theta_3 & -\sin\theta_3 & 0 & a_3 * \cos\theta_3 \\ \sin\theta_3 & \cos\theta_3 & 0 & a_3 * \sin\theta_3 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^3_4T = \begin{bmatrix} \cos\theta_4 & 0 & -\sin\theta_4 & a_4 * \cos\theta_4 \\ \sin\theta_4 & 0 & \cos\theta_4 & a_4 * \sin\theta_4 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^4_5T = \begin{bmatrix} \cos\theta_5 & -\sin\theta_5 & 0 & 0 \\ \sin\theta_5 & \cos\theta_5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & d_5 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Finally, complete forward kinematic model is obtained as follows (Eq. 3):

$${}^0_5T = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{44} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

where;

$$A_{11} = C_1(C_{234}C_5C_6 - S_{234}S_6) - S_1S_5C_6$$

$$A_{12} = C_1(-C_{234}C_5C_6 - S_{234}C_6) + S_1S_5S_6$$

$$A_{13} = C_1(C_{234}S_5) + S_1C_5$$

$$A_{14} = C_1(C_{234}a_4 + C_{23}a_3 + C_2a_2)$$

$$A_{21} = S_1(C_{234}C_5C_6 - S_{234}S_6) - C_1S_5C_6$$

$$A_{22} = S_1(-C_{234}C_5C_6 - S_{234}C_6) - C_1S_5S_6$$

$$A_{23} = S_1(C_{234}S_5) - C_1C_5$$

$$A_{24} = S_1(C_{234}a_4 + C_{23}a_3 + C_2a_2)$$

$$A_{31} = S_{234}C_5C_6 - C_{234}C_6$$

$$A_{32} = -S_{234}C_5C_6 - C_{234}C_6$$

$$A_{33} = S_{234}S_5$$

$$A_{34} = S_{234}a_4 + S_{23}a_3 + S_2a_2$$

and

$$C_1 = \cos\theta_1$$

$$C_{12} = C_1C_2 - S_1S_2$$

$$C_{12} = C_1C_2 - S_1S_2$$

$$S_{12} = S_1C_2 - C_1S_2$$

$$C_{234} = C_2(C_3C_4 - S_3S_4) - S_2(S_3C_4 + C_3S_4)$$

$$S_{234} = S_2(C_3C_4 - S_3S_4) + C_2(S_3C_4 + C_3S_4)$$

2.2. RC Servo Motor Control

PWM signal is used to control the positions of six RC servo motors on the robot arm. RC servo motor positions related to PWM signals are given Figure 2 [16].

The appropriate PWM signal is sent to the voice commands (COK = 100, AZ = 50, BİRAZ = 10) received from the RC servomotors on each robot axis.

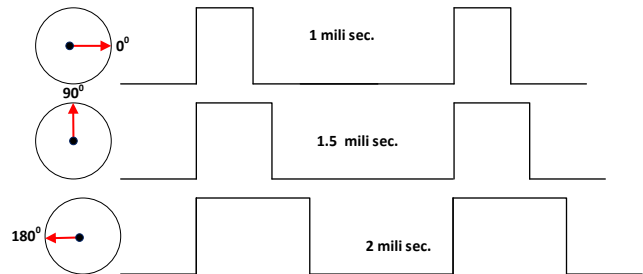


Figure 2. Shaft angle values and PWM signals.

III. SPEECH RECOGNITION MODEL

The speech recognition systems vary according to the characteristics of the targeted language. Turkish is an agglutinative language and many suffixes can be added to the end of a Turkish word. For this reason, it is difficult to develop a word-based speech recognition system for Turkish Language [17, 18].

The working of voice-recognition systems is based on the principle of the artificial realization of functions, as performed by an audience in the process of vocal communication between people. If we want to make a voice-recognition system, the human hearing, linguistic coding and understanding systems must be replaced by recording and processing the voice, linguistic coding and pairing respectively. A speech-recognition model is given in Figure 3.

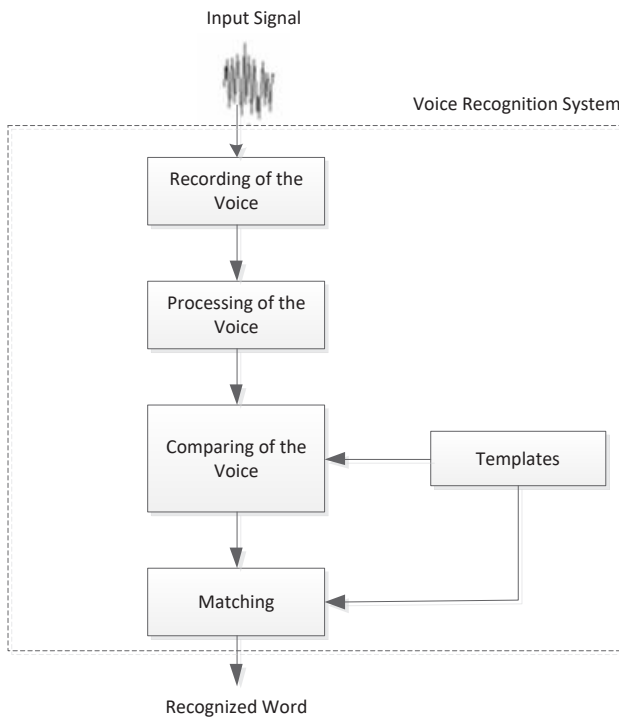


Figure 3. Speech recognition model.

IV. REALIZED VOICE-RECOGNITION AND CONTROL SYSTEMS

The sound is sensed with a microphone and then it is checked with a speech-recognition kit. If a sensed-voice is a pre-defined sound, this sound is checked and the result is sent to the microcontroller. According to this information, the microcontroller sends the angle information necessary for the movement of the robot arm to the motor driver board. As a result of this operation, the robot arm is controlled by the sound.

Voice-recognition applications consist of complex algorithms that require high processing power. It's hardly possible to carry out with general-purpose controllers. Due to the EasyVr voice recognition module, the voice-control feature can easily be added to microcontroller applications.

The EasyVr module [18] has twenty-six speaker-independent (SI) and thirty-two speaker-definition (SD) voice commands. Each command lasts for a maximum of five seconds. SI command sets can be used for the English, German, Italian and Japanese languages. User-defined commands can be defined in the desired language. Figure 4 shows the EasyVr voice-recognition module. After commands are defined for the module with the computer interface, it can operate independently of the PC by being connected to any microcontroller.



Figure 4. EasyVr voice-recognition module.

Firstly, it is necessary to select a serial port connecting to the module in section. Connecting is realized after the selection of the port name. The commands which are desired to be defined are entered in the part for group numbers. When a connection is established between the EasyVr module and the microcontroller, it must be denoted as a communicating number of the group.

The MSP430 microcontroller converts the information obtained from a voice-recognition kit to the knowledge of the angle which is required for the movement of the robot arm and sends this, with the angle of the axis, to the motor-drive-board. Figure 5 shows a block diagram MSP430 microcontroller communicating with other units. There is bi-directional communication between the MSP430 microcontroller and the EasyVr voice-recognition module. The ID of the recognized voice on the voice-recognition card is sent to the G2231 microcontroller. Incoming ID information is sent to the G2553 microcontroller. The G2553 microcontroller calculates the angle and sends it to the motor-driver card. The motor-driver card converts the angle information to the electrical signal required for the servo-motor and sends it to the robotic arm.

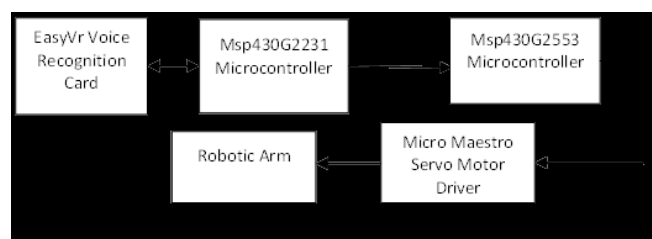


Figure 5. Connections between hardware modules.

The MSP430 is an ultra-low-power-consumption microcontroller manufactured by Texas Instruments. It has a 16-bit RISC architecture. It contains many modules like I2C, SPI, USART and ADC classic modules. IAR Embedded Workbench or Code Composer Studio could be used for programming MSP430 microcontrollers. The MSP430G2231 and the MSP430G2553 microcontrollers are an entry-level microcontroller that fulfills many functions and has two input-output ports (P1 and P2). The P1 port has eight input-output ports and P2 has six input-output ports. The LaunchPad used in both microcontrollers is given in Figure 6 [19].

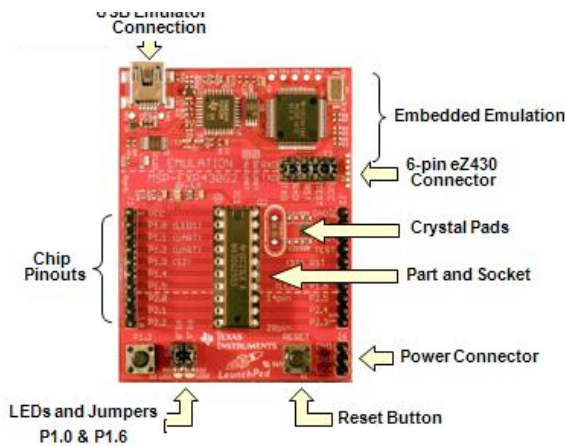


Figure 6. MSP 430 LaunchPad.

The six-channel Micro Maestro motor-driver card is used to control the servo-motor. The Micro Maestro is an extremely small, versatile, servo-controller and general-purpose I/O card. It supports three different control methods; USB for direct connection to a computer, TTL serial for use in embedded systems and the built-in scripting for applications that can run without a host computer. Micro Maestro motor-driver card connection diagram is given Figure 7.

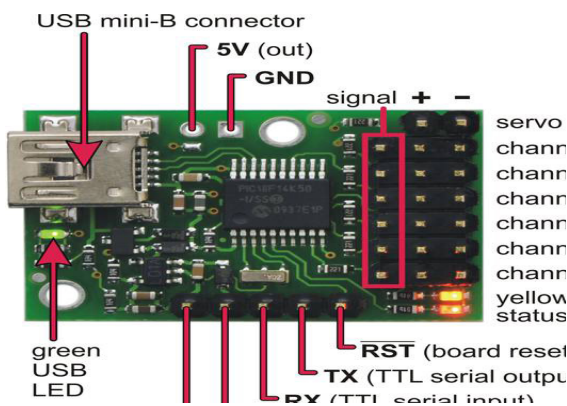


Figure 7. Micro Maestro motor-driver card.

Movement of the robot arm was achieved with the angle information sent from MSP430G2553 microcontroller to the motor driver board using serial communication. The package structure sent by the microcontroller to the motor-driver board is shown in Table 2.

Table 2. The package structure of the motor-driver board.

Byte	1	2	3	4
Package Structure	0x84	channel number	target low bits	target high bits

The first byte 0x84 is the default for protocol type. The second byte shows the motor channel number. The motor driver board has six servo-motors driver. The lower 7 bits of the third data byte represents bits 0–6 of the target (the lower 7 bits), while the lower 7 bits of the fourth data byte represents bits 7–13 of the target. If the channel is configured as a servo, then the target represents the pulse width to transmit in units of quarter-microseconds. A target value of 0 tells the Maestro to stop sending pulses to the servo. For example, if channel 2 is configured as a servo and you want to set its target to 1500 μ s ($1500 \times 4 = 6000$), you could send the following byte sequence: in hex: 0x84, 0x02, 0x70, 0x17 [20].

To control the robotic arm with a voice, the degrees and direction of each axis must be spoken. The EasyVr voice-recognition interface is used to describe these commands. The list of commands is shown in Figure 8.

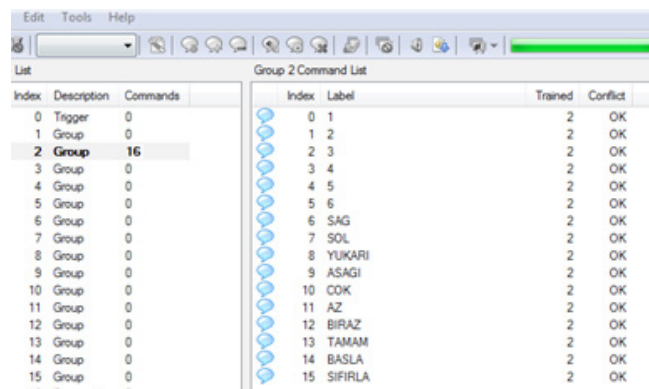


Figure 8. List of commands described in the interface program of EasyVr.

Command sequences to control the robot arm can be seen in Figure 9. Firstly, the desired axis number, then the direction, then the amount of movement and, finally, OK commands are given. This procedure is repeated separately for all axes. A start command is given for the realization of the desired movement and the movement of the axes is carried.

Commands									
Axis 1	Direction	Amount	TAMAM	Axis 2	Direction	Amount	TAMAM	BAŞLA

Figure 9. Pronunciation sequence of commands on robot arm control by voice.

The following steps must be realized to control the robot manipulator by voice:

1. Say the axis number (BİR “one”, İKİ “two”, ÜÇ “three”, DÖRT “four”, BEŞ “five”, ALTI “six”).
2. Say the direction (SAĞ “right”, SOL “left”, YUKARI “up”, AŞAĞI “down”),
3. Say the amount degree (ÇOK “very”, AZ “little”, BİRAZ “slightly”) to move the axis,
4. After having spoken 1 and 2 commands, say the (TAMAM “okay”) command.
5. After saying the first three steps of the entire required axis, say the (BAŞLA “start”) command.

For example, if you want to move manipulator axis 1 is slightly left, axis 2 is slightly down and axis 3 is very down then you have to speak “BİR SOL BİRAZ TAMAM İKİ AŞAĞI BİRAZ TAMAM ÜÇ AŞAĞI ÇOK TAMAM BAŞLA”.

As shown in Figure 1, it is important to note that the 1st and 5th axes can only move left and right, 2nd, 3rd, 4th axes only up and down.

V. Experiments

In experimental studies, commands were tried on more than one robot arm. Various tests were undertaken to see the movement of the robotic arm. Every command defined on the robot arm has been tested thirty times. An 85.4% success rate was obtained as a result of this test.

The rates of recognition accuracy of the voice-commands used to control the robot arm are listed in Table 3. For example, the “YUKARI – up” commands were tested thirty times and twenty-four of them were correctly applied

Table 3. Results of the test.

Command	Correct Detection
BİR	29
İKİ	28
ÜÇ	25
DÖRT	28
BEŞ	25
ALTI	29
SAĞ	24
SOL	27
YUKARI	24
AŞAĞI	26
ÇOK	20
AZ	27
BİRAZ	25
TAMAM	21
BAŞLA	24
SIFIRLA	28

VI. CONCLUSIONS

In this study, control of the robotic manipulator with Turkish voice-commands was successfully carried out with the help of a microcontroller-based system, without the use of a computer.

In this system, the EasyVr voice-recognition module was used to recognize the voice-commands and a micro-maestro servo-motor-driver board was used to move the axes of the robot arm. MSP430 microcontrollers were used to provide communication between the EasyVr voice-recognition module and the micro-maestro servo-motor-driver card.

Because of a computer is not used, it can be easily used in many environments as portable. At the same time, the installation, operation and cost of the system are greatly reduced.

Incorrect identification of the commands in the testing-phase environmental conditions has a major impact. Noise from the external environment of a voice-command can cause incorrect recognition of the command. Because the commands used in this study were user-dependent, the controlling of the manipulator with a voice was only possible by just one person.

References

- [1] Furui S. (2000). Speech Recognition Technology in the Ubiquitous/ Wearable Computing Environment. *IEEE International Conference on Acoustics-Speech and Signal Processing*, ICASSP Proceedings, 6: 3735-3738.
- [2] Thong J-M, Goddeau D., Litvinova A., Logan B., Moreno P. & Swain M. (2000). SpeechBot: A Speech Recognition based Audio Indexing System for the Web.

- International Conference on Computer-Assisted Information Retrieval, RIAO*; 106-115.
- [3] Davis C.D. (2000). Automatic Speech Recognition and Access: 20 years, 20 Months, or Tomorrow. *Issue of Hearing Loss: The Journal of Self Help for Hard of Hearing People*, 22, 4: 11-14.
- [4] Wald M. (2004). Using Automatic Speech Recognition to Enhance Education for All Students: Turning a Vision into Reality. *34th ASEE/IEEE Frontiers in Education Conference, Savannah, GA*.
- [5] Li M. & Okamura A.M. (2003). Recognition of Operator Motions for Real-Time Assistance using Virtual Fixtures. *Proc. of the 11th Symp. on Haptic Interfaces for Virtual Environment and Teleoperator Systems*,
- [6] Uysal M. (2003). Software Development with MS Visual C# .NET. *Beta Press, Istanbul*.
- [7] Yanık M. (2004). MS Visual C# .NET. *Seçkin Press, Ankara*.
- [8] Palaz H. (2005). *TREN-Turkish Speech Recognition Platform*. Tübitak – National Institute of Electronics and Cryptology.
- [9] Akçay B. (1994). Turkish Speech Recognition with Artificial Neural Network, Master Thesis. Hacettepe University Institute of Science, Ankara.
- [10] Peter X., Liu A. D. C., Chan R., Chen K. & Wang Y. Z. (2005). Voice-Based Robot Control. *Proceedings of the IEEE International Conference on Information Acquisition*, June 27 – July 3, Hong Kong and Macau, China.
- [11] Ozdemircan Z.M. (2008). Robot Control with Voice Command. *Yildiz Technical University Faculty of Electric and Electronics Department of Computer Engineering Senior Project Istanbul*.
- [12] Nishimori M. & Saitoh T. (2007). Voice Controlled Intelligent Wheelchair, *SICE Annual Conference*, Kagawa University, Japan.
- [13] Ishikawa K. & Mori Y. (2008). Development of Self-propelled Robot that Recognizes Voice Instruction. *SICE Annual Conference*, The University Electro-Communications, Japan.
- [14] E. Kelebekler, M. İnal, “Controlling Devices in a Car with Voice Speech Recognition System for Real-Time Applications Laboratory”, *Polytechnic Journal*, 2008.
- [15] Craig, J. (2005). Introduction to Robotics, Prentice Hall.
- [16] Can, B. (2007). Bir Hece-Tabanlı Türkçe Sesli İfade Tanıma Sisteminin Tasarımı Ve Gerçekleştirimi. Master Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye.
- [17] EasyVR User Manual, EasyVR Commander <http://www.ve-ear.eu>
- [18] Yavuz E., (2010). Implementation of Voice Expression Recognition System. Master Thesis, Marmara University, Istanbul.
- [19] TI launchpad software <http://www.ti.com/tools-/overview.html>
- [20] Pololu Maestro Servo Controller User’s Guide <https://www.pololu.com/docs/0J40>

Dalga Boyu Bölmeli Çoğullama Kullanan Optik Hatlarda Fiber Bragg Izgaraların Performansa Etkisinin İncelenmesi

Analyzing of the Effect of Fiber Bragg Gratings on Optical Lines Using Wavelength Division Multiplexing

Süleyman ALTINKAYNAK¹ , Veysel Gökhan BÖCEKÇİ² 

¹ Marmara Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye
² Marmara Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

Öz

Dalga boyu bölmeli Çoğullama (WDM) sistemi, kanal kapasitesini artırarak yüksek hızlı veri iletimi sağlayabilen bir fiber optik teknolojidir. Bu teknoloji ile, tek bir kablo üzerinden farklı dalga boylarında birden fazla kanal üzerinden veri iletimi sağlanabilir. Bu çalışmada, dalga boyu bölmeli çoğullama tekniği ve optik ağların sundukları üstünlükler birleştiğinde haberleşme sisteminde oluşacak veri kalitesi artışı ve veri kayıplarının önüne geçmek için Fiber Bragg Izgaraların (FBG) kullanımının performans artırmadaki etkisi incelenmiştir. Çalışmalar Optisystem programının 15 sürümü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Simüle edilen sistemlerde, hat uzunluğu 10,100 ve 200 km şeklinde seçilmiş ve veri hızı olarak ise 10,40 ve 80 Gbps değerleri kullanılmıştır. FBG uzunluk referans aralığı 2 mm ila 8 mm alınmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre, FBG kullanılması, kullanılmamasına kıyasla Bit Hata Oranı (BER) değerini yaklaşık %50 oranında azaltıp, Q-faktörü değerini yaklaşık %6 oranında arttırarak hat kalitesine olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. Hat kalitesindeki değişimler göz diyagramları ile birlikte görsel olarak paylaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bit Hata Oranı, Fiber Bragg Izgara, Dalga Boyu Bölmeli Çoğullama, Q-Faktör

Abstract

The Wavelength Division Multiplexing (WDM) system is a fiber optic technology that can provide high-speed data transmission by increasing channel capacity. With this technology, data can be transmitted over a single cable over multiple channels in different wavelengths. In WDM, the information carrying capacity can be further increased by increasing the data rates per channel or the number of multiplexed channels. This is accomplished by decreasing the channel spacing to 0.2 nm and increasing the number of channels, and is described by the term dense wavelength division multiplexing (DWDM). FBG is obtained by periodically changing the refractive index in a small region of the optical fiber. The basic principle of the sensors based on FBG is to determine the variation of the reflected Bragg wavelength shift due to temperature or stress.

In this study, we analyzed the effect of using Fiber Bragg Grating (FBG) gratings to improve the data quality and the loss of data in the communication system when the wavelength division multiplexing technique and the advantages of the optical networks combine. Studies were conducted using version 15 of the Optisystem program. In the simulated systems, the line lengths are taken as 10,100 and 200 km and the data rates are 10,40 and 80 Gbps. The FBG length reference range is 2 mm to 8 mm. According to the measurement results, the use of FBG decreased the Bit Error Rate (BER) value by about 50% and increased the Q-factor value by about 6% compared to the non-using FBG. Changes in line quality are visually shared with eye diagrams.

The contribution of the FBG sensor to fiber technology has been investigated in different ways. With these investigations, it is seen that it is possible to increase the quality of data transfer rate by using FBG sensor. WDM and FBG technologies are highly open technologies to further increase data transmission speed. In today's technology, development studies are carried out to increase the data transmission rate to a higher level. Thanks to these studies, the need for increased data traffic will be reached.

Key Words: Error Rate, Fiber Bragg Grating, Wavelength Division Multiplexing, Q-Factor

I. GİRİŞ

Dalgaboyu bölmeli çoğullama (WDM), farklı sinyalleri taşımak için farklı dalga boylarında lazer ışığı kullanarak tek bir optik fiber üzerinde çoklu optik taşıyıcı sinyalleri çoğaltan bir teknolojidir. [1] Bu teknoloji ile birbirine çok yakın bir şekilde taşınan farklı dalga boylarındaki ışıklar karışmadan iletilir. Bu sayede bir seçici vasıtasıyla her kanal ayrı olarak karşı uçtan alınabilir.[2] WDM’de, bilgi taşıma kapasitesi, kanal başına veri oranlarını veya çoğullanmış kanal sayısını artırarak daha da artırılabilir. Bu olay, kanal aralığının 0.2 nm’ye kadar azaltılması ve kanal sayısının artırılması sayesinde gerçekleştirilir ve yoğun dalga boyu bölmeli çoğullama (DWDM) terimi ile tarif edilir. [3] Her bir kanal, kanallar arasında paraziti önlemek için 2,5 Gbps’den 100 Gbps’ye kadar farklı dalga boylarında bit hızıyla iletilir [4]. DWDM’deki kanal sayısı kanal aralığına bağlı olarak 128 kanala kadar ulaşabilir. Kanal aralıkları 200, 100, 50, 25 GHz olarak kullanılabilir. WDM, metro ve omurga optik ağının tasarımında ve iletilen veriler için daha fazla koruma sağlayan halka topolojisi ve örgü topolojisi gibi farklı topoloji ağında kullanılır [5]. Bu teknik, sadece ultra yüksek kapasiteli optik iletişim sistemlerinin tasarlanması için değil, aynı zamanda mevcut sistemlerin yükseltilmesi için de uygulanabilir. WDM’in 1530-1560 nm dalga boyu aralığında kullanılması daha faydalı sonuçlar sağlamaktadır. [6]. Verici ünitesindeki WDM cihazları esasen bir çoğullayıcı olarak adlandırılan bir güç birleştiricisidir. Alıcı ünite-deki cihaz bir ayrıştırıcı olarak adlandırılır ve ihmal edilebilir bir kayıp ve sinyal bozulması ile çeşitli kanalları ideal olarak ayırmalıdır. Çok sayıda kanal, çoklayıcı elemanları ile birleştirilebilir ve ayrılabilir. Çoklayıcının çıkışında, bu ışık ışınları eş-lineer hale gelir ve aynı anda bir optik fibere kolayca giriş yapabilir. Bir WDM tam tersi bir şekilde de çalışır ve çeşitli dalga boylarındaki ışık ışınlarını bir fiberden kendi kanallarına yönlendirir.[6]

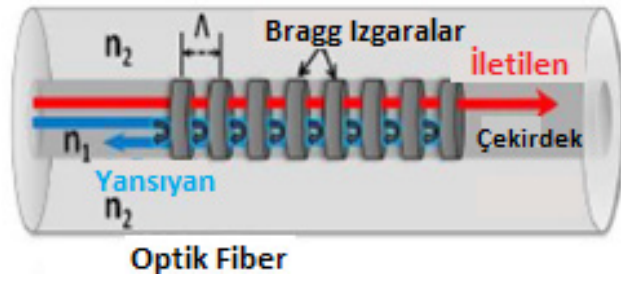
FBG, optik fiberin küçük bir bölgesinde kırılma indisinin periyodik olarak değiştirilmesiyle elde edilir. Kırılma indisindeki bu değişim; dalga boyu, yoğunluk ve ışık miktarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir [7].

FBG’ye dayanan sensörlerin temel prensibi, sıcaklık veya gerilmeye bağlı olarak yansıyan Bragg dalga boyu kaymasının değişimini belirlemektir. Bu değişimi belirlemek için aşağıdaki denklem kullanılır[8].

$$\lambda_B = 2 n_{\text{eff}} \Lambda \quad (1)$$

Denklem 1’de, Λ ızgara periyodunu belirtir. n_{eff} etkin kırılma indisini ifade eder.

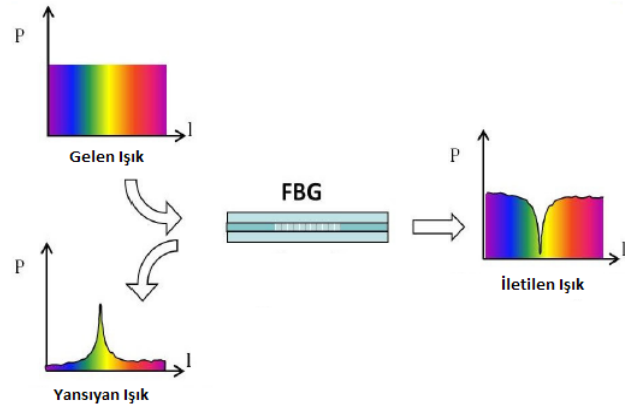
Şekil 1’de fiber Bragg ızgaranın yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1. FBG yapısı [2]

FBG, gelen ışığın dar bir bandını yansıtırken, kalan tüm dalga boylarını geçirir. Başka bir deyişle, FBG’ler, belirli bir dalga boyu için filtre gibi davranan optik fiberlerdir. [9]

Şekil 2’de fiber Bragg ızgaraların çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2. FBG prensibi [10]

Önceki çalışmalar, FBG’nin farklı kullanımlarını incelemiş ve FBG’nin farklı durumlarda (Dispersiyon Kompanzasyon Fiberi – DCF gibi) diğer kompanzasyon teknikleriyle karşılaştırıldığında daha iyi bir kompanzasyon tekniği olduğunu ortaya koymuştur [11]. Bu nedenle, bu makale, FBG’nin hat performansına nasıl etki ettiğine odaklanmakta ve FBG’nin fiber teknolojisine farklı alanları ile katkısının gösterilmesi amaçlanmaktadır.

II. FBG’NİN PERFORMANSA ETKİSİ

Fiber Bragg ızgaraların dalga boyu bölmeli çoğullama tekniğiyle fiber hat üzerinde performansa etkisini incelemek amacıyla benzetim uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamalarda WDM’deki BER ve Q-faktörü değerlerindeki değişimler ile FBG’nin hat kalitesini iyileştirmeye olan katkısı incelenmiştir. Optisystem benzetim yazılımı kullanılarak 8 kanallı bir WDM sistemi kurulmuştur.

2.1 WDM'de BER ve Q-Faktör İyileştirilmesi

Herhangi bir iletişim sisteminde ana amaçlardan biri iletim mesafesini arttırmaktır. Kayıp ve dispersiyon, sinyal bozulmalarına neden olan ve yüksek-kapasiteye sahip fiber optik iletişimi etkileyen ana faktördür. Erbiyum katkılı fiber yükselteç (EDFA) 1530-1565 nm dalga bandında çalıştığı için, bu dalga bandındaki ortalama tek modlu fiber (SMF) dispersiyon değeri çok büyüktür, yaklaşık $15\text{-}20\text{ps} / (\text{nm}\cdot\text{km}^{-1})$ [12]. Dispersiyonun, bit hızı arttıkça uzun mesafe fiber optik transferleri kısıtlayan ana faktör haline geldiğini görmek kolaydır [13,14].

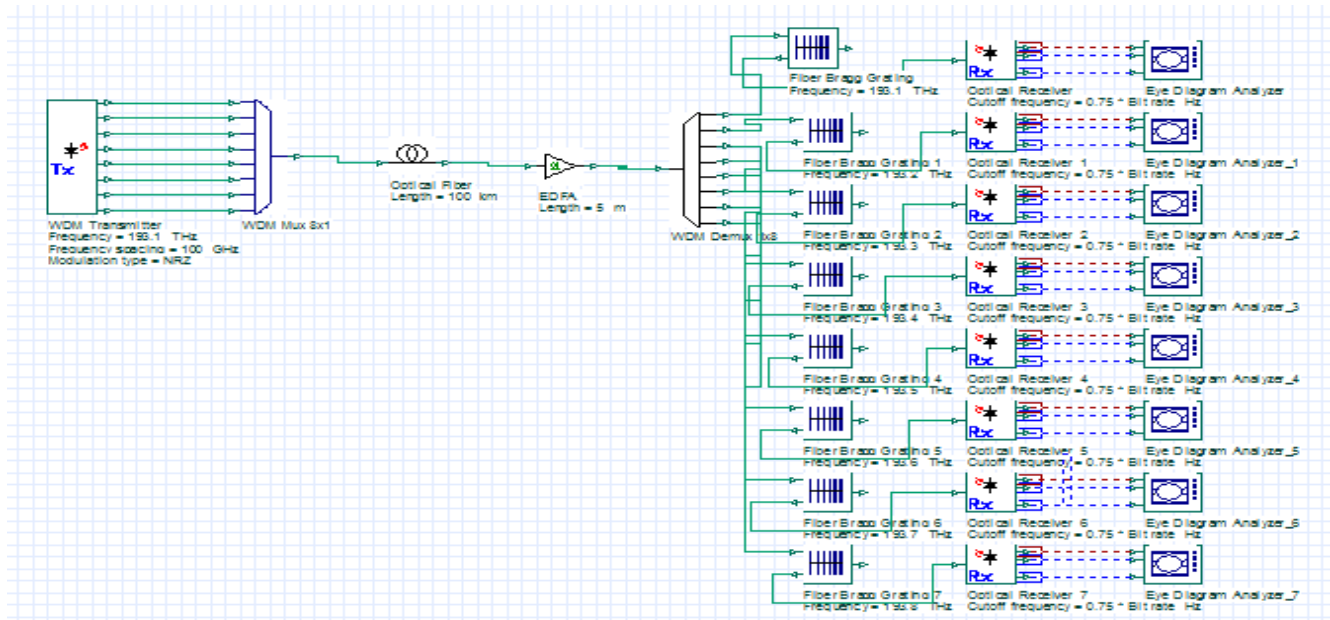
Verici tarafı, 1552,52nm'den 1546,91nm'ye kadar farklı dalga boylarında 8 kanallı WDM vericiden ve 0.8nm kanal aralığından oluşmaktadır. Kanal bit hızı, sıfıra dönüşsüz 10 Gbps olarak kullanılmıştır. İletim uzunluğu NZDSF (sıfıra

dönüşsüz dispersiyon kaydırmalı fiber) için 0,2 dBm/Km zayıflama değerlerine sahip şekilde 100 km'dir.

Tablo 1'de benzetim ortamında kullanılan devre elemanlarının parametreleri paylaşılmıştır.

Tablo 1. Benzetim ortamı parametreleri

Parametreler	Tür	Değer	Birim
Fiber Uzunluk	NZDSF	100	km
Ref. Dalga Boyu		1550	nm
Zayıflama		0,2	dB/Km
Dağıtım Değeri		16,75	ps/nm/Km
Dağıtım Eğimi		0,075	ps/nm ² /Km
Frekans	FBG	193,1-193,8	THz
Uzunluk		2-8	mm
Uzunluk	EDFA	5	m



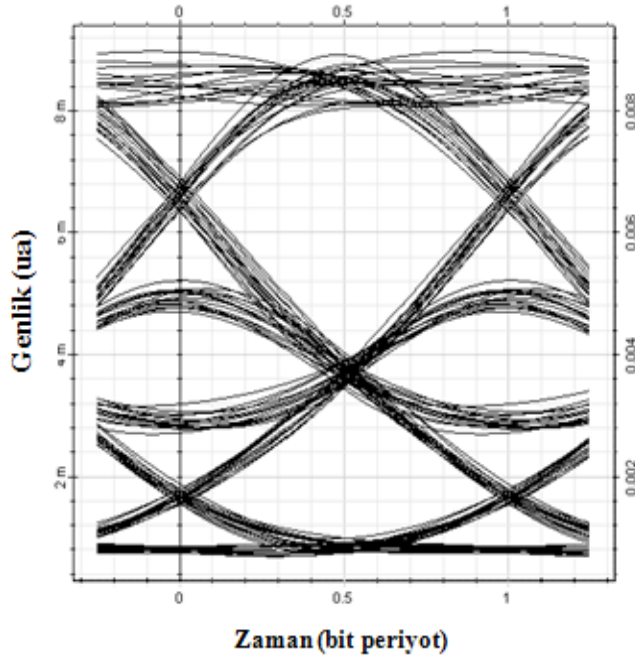
Şekil 3. Benzetim devresi

Tablo 2, 10 Gbps bit hızında FBG kullanılmadan ve FBG kullanılarak alınan BER ve Q-Faktör değerleri gösterilmektedir.

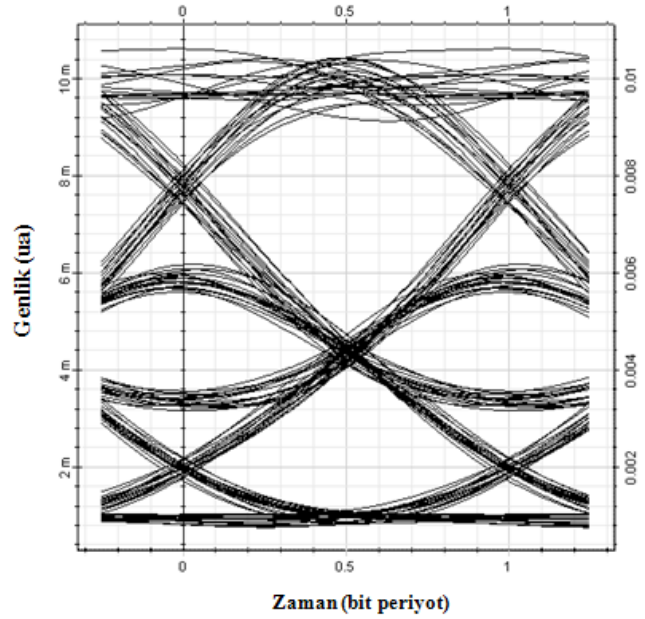
Tablo 2. Kanal 1-2 ve 6 için FBG'li/FBG'siz şekilde BER ve Q-Faktör Değerleri

Parametreler		Kanal 1	Kanal 2	Kanal 6
FBG'siz	Q Faktör	3,56304	3,50337	3,33686
	BER (10^{-6})	176,172	225,88	420,215
FBG'li	Q Faktör	3,66454	3,57923	3,49534
	BER (10^{-6})	115,693	168,024	230,954

Optik vericideki sinyalde yüksek Q-faktör ile düşük BER değerleri bulunur fakat kablo mesafesi arttıkça bu değerlerde değişimler yaşanmaya ve baştaki değerler tersine dönmeye başlar. Bu, sinyal kalitesinin bozulmasına ve dispersiyona neden olur. FBG, BER değerini azaltmak için Q-faktörü değerini artırır. Böylece, hattın kalitesi artırılmakta ve dispersiyon engellenmektedir. Tablo 2'deki referans FBG uzunluğu 2 mm'dir.



Şekil 4. Kanal 2 için FBG'li şekilde göz diyagram görüntüsü



Şekil 5. Kanal 2 için FBG'siz şekilde göz diyagram görüntüsü

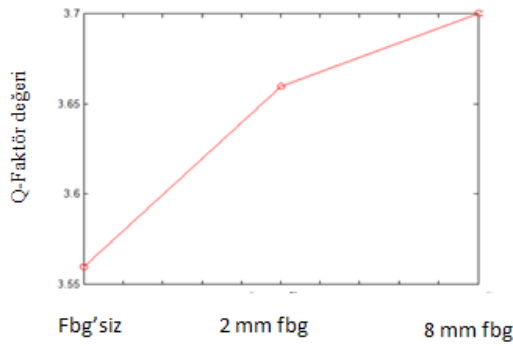
Kanal 2'nin FBG ile göz diyagramı Şekil 4'de, FBG kullanılmadan göz diyagramı ise Şekil 5'de gösterilmektedir.

Tablo 2 ve Şekil 4, 2 mm'lik FBG uzunluğunu kullanmıştır. Tablo 3'de görüldüğü gibi, FBG uzunluğunun artırılması, hat kalitesinin artırılmasında olumlu bir etkiye sahiptir ve değerler daha iyi hale gelmektedir. Tablo 3'de, FBG'nin değerleri, FBG'nin uzunluğuna göre karşılaştırılmaktadır. FBG uzunluğunun artması hat kalitesinin daha da iyileşmesini sağlamaktadır.

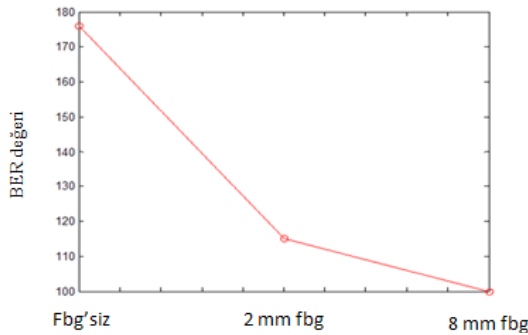
Tablo 3. Kanal 1-2 ve 6 için farklı FBG uzunluklarındaki BER ve Q-faktör değerleri

Parametreler		Q Faktör	BER (10^{-6})
2 mm FBG	CH1	3,66454	115,693
	CH2	3,57923	168,024
	CH6	3,49534	230,954
8 mm FBG	CH1	3,70116	100,307
	CH2	3,67485	115,007
	CH6	3,5307	199,755

Tablo 2, WDM hattında FBG kullanımının hat kalitesini artırdığını göstermektedir. FBG'nin uzunluğunun artırılması, hattın kalitesini daha da artırarak olumlu bir etkiye sahiptir. Daha önce FBG kullanılarak artırılmış olan hat kalitesi, FBG uzunluğunun Tablo 3'deki değerler ile birlikte daha da iyileştirilmiştir.



Şekil 6. Kanal 1 için q-faktör değerleri



Şekil 7. Kanal 1 için BER değerleri

Şekil 6 ve 7, FBG uzunluğu ile Q-faktörü ve BER değişimini göstermektedir. Her iki şekil de Matlab programında oluşturulmuştur. FBG uzunluğunun artması, Q-faktörü değerinin artıp, BER değerinin azalmasını sağlamıştır. Bu, hat kalitesi için istenen bir durumdur.

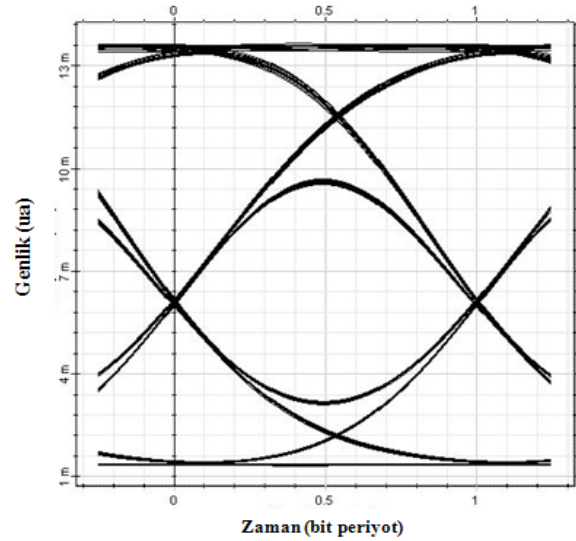
Hat kalitesini etkileyen bir diğer etkenlerden biri de kullanılan hattın uzunluğudur. Hat mesafesi arttıkça sinyal gücünün zayıflamaya başlamasından dolayı kalite düşmektedir. Bu da sinyalin Q-faktör ve BER değerlerinde değişime neden olmaktadır. Mesafe artışının hat kalitesine olumsuz olarak etki etmesinden dolayı sinyalin Q-faktör değerlerinde azalma, BER değerlerinde ise artma olması beklenmektedir. Oluşturulan benzetim ortamında farklı mesafe uzunluklarında hat değerleri alınarak Tablo 4'de gösterilmiştir. Kanal hızı 10 Gpbs olarak alınmıştır.

Tablo 4. Kanal 2 için farklı hat uzunluklarında BER ve Q-faktör değerleri

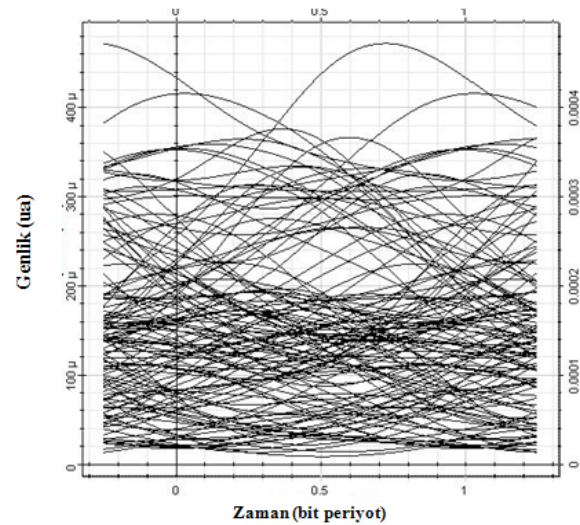
Parametreler		10 Km	100 Km	200 Km
FBG'siz	Q Faktör	4,68189	3,50337	2,06189
	BER (10^{-6})	1,3	225,88	17620
FBG'li	Q Faktör	4,93606	3,57923	2,22814
	BER (10^{-6})	0,36	168,024	11716

Tablo 4'de hat mesafesi arttıkça hat kalitesini bozucu nitelikte Q-faktör değerlerinde azalma, BER değerlerinde artma görülmüştür. Bu da daha önce paylaşıldığı üzere öngörülen şekilde bir durumdur. Diğer bir nokta ise FBG kullanımının mesafe arttıkça bozulma eğiliminde olan değerlerin kalitenin artırılması anlamında olumlu bir katkı yaptığı yönündedir. FBG kullanılmadan önceki değerlere kıyasla daha iyi hat değerlerinin oluşmasını sağlamaktadır.

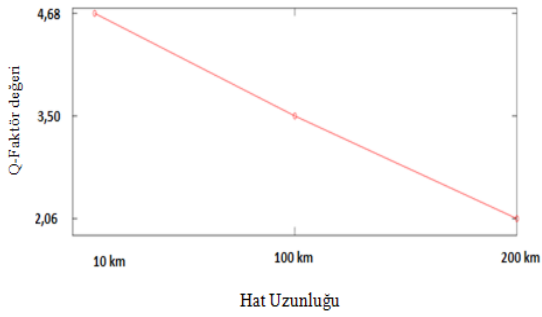
Şekil 8 ve 9'ta 10 kilometre ve 200 kilometre mesafelerde oluşmuş olan göz diyagramları paylaşılmıştır. Şekillerde sinyaldeki bozulma açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 8. Kanal 2 için 10 Km hat uzunluğunda alınan FBG'li göz diyagram görüntüsü



Şekil 9. Kanal 2 için 200 Km hat uzunluğunda alınan FBG'li göz diyagram görüntüsü



Şekil 10. Kanal 2 için farklı mesafelerde Q-Faktör değerleri

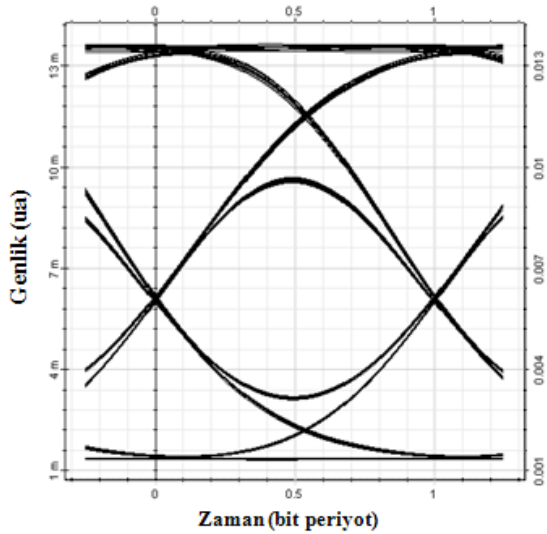
Şekil 10'da 10,100 ve 200 km gibi farklı uzunluklarda Q-faktör değerinde meydana gelen değişimin grafiği paylaşılmıştır.

Tablo 5. Kanal 2 için farklı kanal hızlarında BER ve Q-faktör değerleri

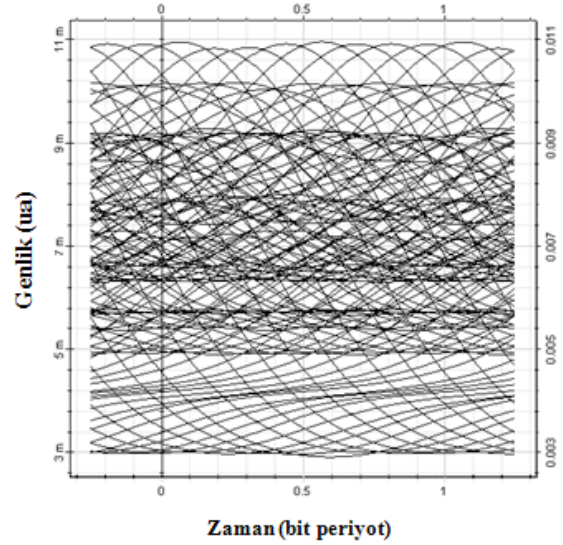
Parametreler		10 Gbps	40 Gbps	80 Gbps
FBG'siz	Q Faktör	4,68189	2,8402	2,06088
	BER (10^{-6})	1,3	2226,61	18.853
FBG'li	Q Faktör	4,93606	2,8430	2,16043
	BER (10^{-6})	0,36	2208,5	14.944

Tablo 5'de farklı kanal hızlarında oluşan Q-faktör ve BER değerleri verilmiştir. Kanal hızı arttıkça hat kalitesinde bozucu bir etki yaratmaktadır. Karşılaştırılan kanal hızları arasında en sağlıklı değerler 10 Gbps'te alınmıştır. Değerler 10 km mesafe için alınmış değerlerdir.

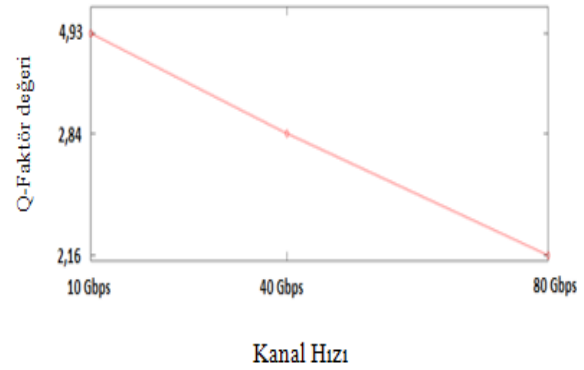
Şekil 11 ve 12'te 10 Gbps ve 80 Gbps kanal hızlarında oluşmuş olan göz diyagramları paylaşılmıştır.



Şekil 11. Kanal 2 için 10 Gbps kanal hızında alınan FBG'li göz diyagram görüntüsü



Şekil 12. Kanal 2 için 80 Gbps kanal hızında alınan FBG'li göz diyagram görüntüsü



Şekil 13. Kanal 2 için farklı kanal hızlarında Q-Faktör değerleri

Şekil 13'de 10,40 ve 80 Gbps gibi farklı kanal hızlarında Q-faktör değerinde meydana gelen değişimin grafiği paylaşılmıştır.

III. SONUÇ

Bu çalışmada, dalga boyu bölmeli çoğullama tekniği ve optik ağların sundukları üstünlükler birleştiğinde haberleşme sisteminde oluşan veri kalitesi ve veri kayıplarının önüne geçmek için fiber Bragg ızgaraların kullanımının performans artırmadaki etkisi incelenmiştir.

İncelemeler için gerçekleştirilen devre düzeneklerinde, 1552,52nm'den 1546,91nm'ye kadar farklı dalga boylarında 8 kanal kapasitesine sahip, kanal aralığı 0,8nm olan WDM sistemi kullanılmıştır. Bu sistemin kanal bit hızı 10,40 ve 80

Gbps olarak üç farklı hızda kullanılarak gözlemlenmiştir. Fiber kablo uzunluğu ise 10,100 ve 200 km olarak alınmış ve bu uzunluklarda oluşan hat değerleri gözlemlenerek yorumlanmıştır. Kullanılan bu farklı hat uzunlukları ve kanal hızlarıyla hat üzerindeki performans değerleri tespit edilerek, hat mesafesi ve kanal hızı gibi parametrelerin hat performansına nasıl bir etki ettiği tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen bu ölçüm sonuçlarına göre ise WDM hattında FBG kullanımının, BER değerini düşürerek Q faktörünü artırdığı, böylelikle de hat kalitesine olumlu olarak etki ederek kaliteyi yükselttiği görülmüştür. Hat kalitesinin yükseltilmesi, veri iletiminin daha yüksek olması açısından önemli bir noktadır. Bu nedenle FBG'nin hat kalitesi ve sağlığı bakımından önemli bir bileşen olduğu görülmüştür.

Kanal hızlarının da veri iletimine etkisi incelenerek 10,40 ve 80 Gbps hızlarındaki hat kalitesi değerleri incelenmiştir. Simülasyon sonuçları incelemesine göre, 10 Gbps hızında stabil veri iletiminin gerçekleştirildiği, üst hızlara çıkıldığında ise hat kalitesinde bozulmalar meydana gelmeye başladığı görülmüştür. Günümüz teknolojisinde stabil şekilde veri iletim hızının daha üst seviyelere çıkarılmasıyla ilgili geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Bu yöndeki gelişmeler fiber alanında ar-ge çalışması yürüten şirketler tarafından sürdürülmektedir. Bu çalışmalar sayesinde artan veri trafiği ihtiyacına cevap verilebilir bir duruma gelmiş olacaktır.

Hat performansı incelemesinde FBG sensörünün fiber teknolojisine katkısı farklı yollarla incelenmiştir. Bu incelemeler ile FBG sensöründen faydalanılarak veri aktarım hızı ile kalitesinin daha da artırılabilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Veri iletim hızının daha da artırılabilmesi konusunda WDM ve FBG teknolojileri gelişime son derece açık teknolojilerdir.

KAYNAKLAR

- [1] Singh, S., Gupta, N., Shukla, R. P., Sharma, A., & Singh, D. U. (2012). Simulation of full duplex data transmission in ROF system using Optisystem. *International Journal Of Electronics And Computer Science Engineering (IJECSE)*, ISSN: 2277-1956, 1(03), 916-924.
- [2] Akyıldız, E. (2013). WDM'in temelleri ve dispersiyon analizi. Msc. Thesis, Süleyman Demirel University, Isparta, Turkey.
- [3] Panda, T., Mishra, R. K., Shikarwar, S., & Ray, P., (2017). Performance Analysis and Comparison of Dispersion Compensation using FBG and DCF in DWDM System. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology, IJRASET*, Volume5, Issue 12. ISSN:2321-9653.
- [4] DeCusatis, C., & DeCusatis, C. J. S. (2010). *Fiber optic essentials*. Elsevier.
- [5] Alcatel-lucent WDM Technology (2011) issue 1.
- [6] Jasim, H. (2005). Optical communication system based on wavelength division multiplexing technique. PhD.Thesis, University of Baghdad.
- [7] Coskun S., (2009). Sıcaklık ve EKG Takibi için Fiber Optik Izgara Sensör Ağı Tasarımı. MSc. Thesis, Ege University, Izmir, Turkey.
- [8] Dziuda, L., Fusiek, G., Niewczas, P., Burt, G. M., & McDonald, J. R. (2007). Laboratory evaluation of the hybrid fiber-optic current sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 136(1), 184-190.
- [9] Olowo, O. O., & Abdulkareem, A. (2017). Modelling and Analysis of Powerline Temperature Surveillance with Optisystem Simulation. *The International Journal of Engineering and Science, IJES*, 6(8).
- [10] Das, S., & Zahir, E. (2014). Performance enhancement of radio over multimode fiber system using fiber Bragg grating for micro and pico cell applications. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(7), 718-722.
- [11] Devra, S., & Singh, K. (2016). Performance Evaluation of DCF and FBG in a WDM System with Eighth Channels in Term of Quality Factor, *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology, IJESRT*, 5, ISSN: 2277-9655
- [12] Dallaali, M. A., & Premaratne, M. (2007). Power and dispersion constrained optimization of optical links with unequally-spaced repeater modules. *Optical Fiber Technology*, 13(4), 309-317.
- [13] Hu, B. N., Jing, W., Wei, W., & Zhao, R. M. (2010, July). Analysis on Dispersion Compensation with DCF based on Optisystem. In *Industrial and Information Systems (IIS), 2010 2nd International Conference on (Vol. 2, pp. 40-43)*. IEEE.
- [14] Zou, X. Y., Hayee, M. I., Hwang, S. M., & Willner, A. E. (1996). Limitations in 10 Gb/s WDM optical-fiber transmission when using a variety of fiber types to manage dispersion and nonlinearities. *Journal of lightwave technology*, 14(6), 1144-1152.

Extraction of Cd²⁺ ions from MDLM System with TNOA carrier

TNOA taşıyıcısı ile MDLM Sisteminden Cd²⁺ iyonlarının ekstraksiyonu

Ramazan DONAT¹ , Melike İlknur EYİCE¹ 

¹Pamukkale University, Faculty of Sciences Arts, Department of Chemistry, 20070 Denizli, Turkey

Abstract

The extraction of Cd²⁺ ions via a new Multi-Dropped Liquid Membrane System: Extraction of Cd²⁺ ions from the solution phase was studied by using the multi-dropped liquid membrane system, which is different from other liquid membranes. The extraction of Cd²⁺ ions through multi-dropped liquid membrane containing tri-n-octyl amine in kerosene as mobile carrier and protons as counter ions in the acceptor phase (CH₃COONH₄) was investigated. Donor, acceptor, and the organic phase in the reduced concentration of Cd²⁺ model time dependence curves showed a good fit to experimental data obtained. The activation energy in the extraction mechanism of Cd²⁺ ions was calculated to be 17.07 kcal/mol. The value of this calculated activation energy indicates that the extraction of Cd²⁺ ions with the multi-dropped liquid membrane system is chemically controlled. The experimental results suggest the possibility of removing Cd²⁺ ions from aqueous solution in an extractor based on multi-dropped liquid membrane system.

Keywords: Cadmium, Extraction, MDLM, TNOA.

Öz

Cd²⁺ iyonlarının yeni bir Çok Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi ile ekstraksiyonu: Cd²⁺ iyonlarının çözelti fazından ekstraksiyonu, diğer sıvı membran tiplerinden farklı olan çok damlacıklı sıvı membran sistemi kullanılarak çalışılmıştır. Çok damlacıklı sıvı membran sisteminde kerozen içinde çözünmüş taşıyıcı tri-n-oktil amin ve akseptör faz olarak karşıt iyon olan protonlayıcı (CH₃COONH₄) içeren çözelti ile Cd²⁺ iyonlarının ekstraksiyonu incelenmiştir. Donör, akseptör ve organik fazdaki Cd²⁺ iyonlarının zamanla azalan konsantrasyon eğrileri elde edilen deneysel verilerle iyi bir uyum göstermiştir. Cd²⁺ iyonlarının ekstraksiyon mekanizmasına ait aktivasyon enerjisi, 17.07 kcal/mol olarak hesaplandı. Bu hesaplanan aktivasyon enerjisinin değeri çok damlacıklı membran sistemi ile Cd²⁺ iyonlarının ekstraksiyonunun kimyasal kontrollü olduğunu göstermiştir. Deneysel sonuçlara göre çok damlacıklı sıvı membran sistemine dayanan bir ekstraktör ile sulu çözeltilerden Cd²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Kadmiyum, Ekstraksiyon, ÇDSM, TNOA.

I. INTRODUCTION

Cadmium that is a toxic element, normally presents in metallurgical and industrial wastewaters [1,2]. If Cadmium waste is directly discharged into the environment, it will certainly cause disturbances to various components of the environment, one of which living creatures including humans, which can lead to environmental pollution. It is characterized by the gradual form of order and the condition of the origin of the environment to worse condition, even though the Cd²⁺ in inorganic compounds can decompose into simple compounds, but remain toxic materials that can harm human life.

Cadmium in trace amounts is important industrially, as a toxicant, non-biological, an environmental pollutant and an occupational hazard in industry, also it is extremely toxic metal ion [3]. Interestingly, the small size of these heavy metals is

widespread and is common in our diet, the limit is very important because we can actually be healthy [4]. Cadmium unveils human health to fatal dangers by inciting cancer, mucous membrane destruction, kidney damage, diarrhea, vomiting, and bone damage and also testosterone and influence the generation of progesterone [5]. Hence, for environment and economy, removal of cadmium ions from industrial sources and waste waters is significant [6].

There are lots of waste water treatment methods such as solvent extraction, electro coagulation, activated carbon adsorption, ion exchange, etc. Mechanical separation of industrial waste water containing heavy metal ions is becoming increasingly important due to increased environmental protection. The general principles for the removal of heavy metal ions by chemical precipitation from industrial wastes are based on the low solubility of heavy metal hydroxides, salts, or sulphur, but the low dissolved metal ion concentration is a less efficient method [7]. In connection with this problem, heavy metal waste processing methods are effective, especially when their concentration is low. Solvent extraction is a commonly used technique, but requires a large number of organic solvents and metal extractants and becomes inefficient when the concentration of metal ions in the waste stream is low [8]. Of all these techniques, liquid membrane (LM) has a great interest to researchers due to the removal and recovery of heavy metals from synthetic aqueous solutions or wastewater applications [9].

LM extraction is a method that can be used in the process of separation, purification, extraction, or the recovery process of the desired material. LM system is a method for the separation and purification of extracting metal ions by combining transportation and stripping in one step [10]. This method has advantages, such as the ability to be applied using a bit of organic solvents, even if the concentration of dissolved metal ions is low, the process takes place continuously [11]. Application of liquid membrane technique has recently become very popular in different fields due to their high efficiency and selectivity due to the presence of a mobile carrying agent (ligand). Selecting the transport agent appropriate for the metal ions determines the success of the extraction process. LM emulsions in various formulations make this technique a very useful process for different applications [12].

Several carrier ligands were synthesized by the researchers and the properties of these synthesized extractants were evaluated for the extraction of various metal ions [13]. LM is now rapidly expanding the fields of both research and industrial separation techniques [14]. Removal and recovery of heavy metal ions from waste water are the most popular applications among the applications of liquid membranes [13-16].

In this study, the optimum conditions for Cd²⁺ ion extraction from the chloride medium by multi-dropped liquid membrane (MDLM) system were examined. In our MDLM system, the effects of various parameters affecting the affinity of Cd²⁺ ions were investigated and optimum conditions were determined. Cadmium in the liquid synthetic solution of this research will be lowered its concentration, so that in accordance with the standard of environmental quality that is safe for the environment.

II. EXPERIMENTAL

2.1 Chemical and solutions

Analytical-grade inorganic chemicals: CdCl₂·5H₂O, NaCl, HCl, and CH₃COONH₄ were obtained from Merck firm, Germany. Commercial kerosene used as diluents was obtained from TÜPRAŞ Petroleum Company. The extractant of tri-n-octyl amine (TNOA) (purity>95%) is used without further purification [17].

2.2 The experimental setup

All experimental studies were performed with the MDLM system (Figure 1). More detailed information on how the MDLM system works in the extraction of different metal ions can be seen in our previous work [18-20].

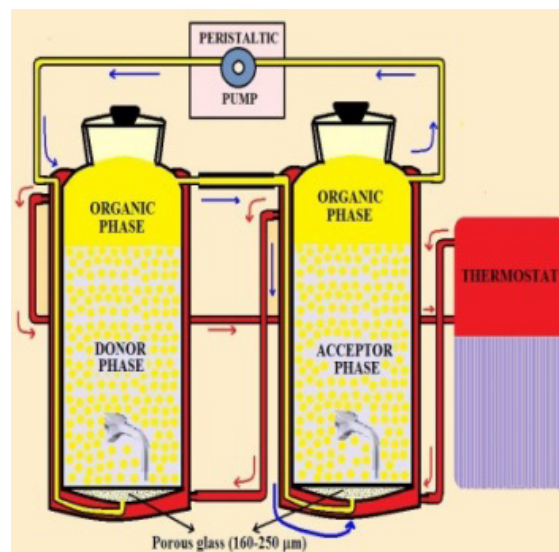


Figure 1. General diagram of MDLM System.

2.3 Determination concentration of Cd²⁺ ions with Uv-vis spectrophotometrically

Analyses of cadmium ions were made by taking samples from the donor and acceptor phases of the MDLM system

at intervals of 10 minutes. Cd²⁺ ions in aqueous phases determined by UV spectrophotometer (dithizone- $\lambda=600\text{ nm}$) [21]. Cd²⁺ ions concentration at phases plotted against time and extraction kinetic graphs are drawn. The extraction of Cd²⁺ ions in MDLM system was investigated. The effects of temperature, concentration of the carrier, donor phase pH and acceptor phase concentration were studied to investigate the combined extraction and stripping process of Cd²⁺ using MDLM system.

2.4 Theoretical assessment of extraction of Cd²⁺ ions

The MDLM system consists of three membranes in contact with an external donor solution containing Cd²⁺ ions and a acceptor solution at the opposite interface (Figure 2): The co-transport involves various reactions and change (donor, organic and acceptor phases), which are described below.

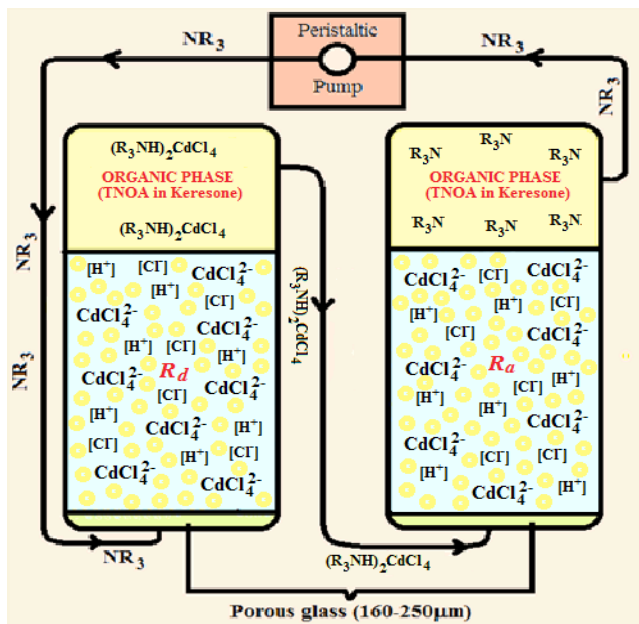
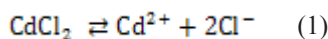


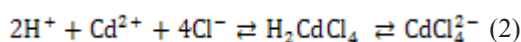
Figure 2. Extraction mechanism of Cd²⁺ through MDLM system.

a. Reaction at the donor phase

In all of our studies, solutions of CdCl₂·5H₂O prepared for the donor phase were used. The CdCl₂ compound forms Cd²⁺ ions when dissolved in water:

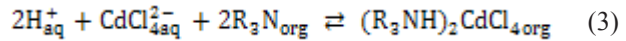


The reaction in Eq. 1 is very fast, the dissolved Cd²⁺ ions react with the Cl⁻ ions dissolved in the aqueous phase [22]:



b. Reaction of R₃N with HCl from donor solution at donor/organic interface

In the HCl solution, the carrier TNOA (R₃N) receives a proton with a positively charged species. The Cd²⁺ ions in HCl may also be extracted as (R₃NH)₂CdCl₄. All the general reactions on the donor side are given below. [23]:



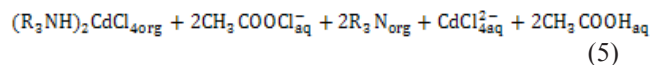
In the MDLM system, the transport time is very short in the equilibrium. Equation (2) is not rate limiting. The stoichiometric arrangement of (R₃NH)₂CdCl₄ is confirmed in literature [19]. It is possible to determine the K_d distribution ratios of Cd²⁺ ions at the interfaces [24]:

$$K_d = \frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{CdCl}_{4(\text{org})}]}{[\text{Cd}^{2+}]_i} \quad (4)$$

where [(R₃NH)₂CdCl_{4(org)}] and [Cd²⁺]_i indicate Cd²⁺ concentrations in the organic and donor phase, respectively.

c. Reaction at the acceptor phase

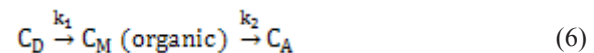
In the acceptor phase, reaction on the stripping side of the MDLM surface, in the presence of CH₃COONH₄ will be



It shows that the extraction of Cd²⁺ ions according to the above reaction is carried out by transporting with proton. The most commonly used driving forces of concentration gradients of both H⁺ and Cl⁻ ions [22].

For practical reasons, the donor (R_d), organic (R_m) and acceptor (R_a) symbols were used for the Cd²⁺ ions in the excess of MDLM system (R_d = n_d/n_{do}, R_m = n_m/n_{do} and R_a = n_a/n_{do}, the sum of R_d+R_m+R_a obviously being unity).

Transport of Cd²⁺ ions obeys the kinetics law of two consecutive irreversible first-order reactions according to the kinetic scheme [23].



where the symbols of C_D, C_M, and C_A are Cd²⁺ ions in the donor, organic, and acceptor phases, respectively.

III. RESULTS and DISCUSSION

3.1 Kinetics of Cd²⁺ ions extraction

The change in the concentration of reduced Cd²⁺ ions in the donor, organic and acceptor phases over time is shown in Figure 3 (TNOA concentration in organic phase 7.0×10⁻³ mol/L, CH₃COONH₄ concentration in acceptor phase 0.50 M).

It can be noted that R_d gradually mono-folded over time, R_a followed a growing sigmoid type curve, and R_m represented maximum.

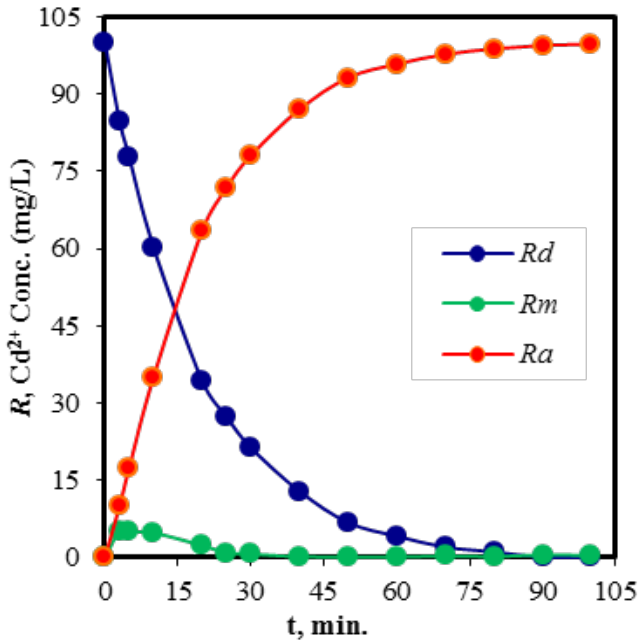


Figure 3. Change graph of Cd²⁺ ions over time in three phases (donor, organic, and acceptor).

These results show that the Cd²⁺ extraction proceeds according to the chemical kinetic laws of two successive irreversible first order reactions. This mechanism of some divalent ions has been used to define the extraction system through the MDLM system [25-27]. Irreversibility can be expected because R_m and R_d are tends to zero, whereas R_a tends to 99.72 mg/L. The extraction of Cd²⁺ ions from the donor phase to the acceptor phase seems to be almost complete. The above kinetic scheme may be defined in our MDLM system by the following equations

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 R_d \equiv J_d \tag{7}$$

$$\frac{dR_m}{dt} = k_1 R_d - k_2 R_m \tag{8}$$

$$\frac{dR_a}{dt} = k_2 R_m \equiv J_a \tag{9}$$

where, k_1 and k_2 are the pseudo-first order rate constants of the interfacial reactions (3) and (5) and J is for flux of membrane. When $k_1 \neq k_2$, integrals of the differential equations (7)-(9), gives [23]:

$$R_d = \exp(-k_1 t) \tag{10}$$

$$R_m = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \tag{11}$$

$$R_a = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \tag{12}$$

According to Eq (11), the value of R_m in experimental studies increases at first, then decreases with time [23]. Furthermore R_m value has a maximum which allows for the calculation of maximum values of cadmium concentration in the organic phase and time, according to the following equations [28]:

$$t_{max} = \frac{\ln(\frac{k_1}{k_2})}{k_1 - k_2} \tag{13}$$

R_m^{max} values at that time period [29].

$$R_m^{max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \tag{14}$$

When equations (13) and (14) are combined, the following equation can be obtained:

$$k_2 = \frac{\ln(\frac{1}{R_m^{max}})}{t_{max}} \tag{15}$$

From eqs (7)-(9), the first-order time differentiation lead to the final form of the flux equations.

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_1 \exp(-k_1 t) \tag{16}$$

$$\frac{dR_m}{dt} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \tag{17}$$

$$\frac{dR_a}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \tag{18}$$

The expression t_{max} for equation (13) replaces Eqs. (16-18), from which the maximum flows can be obtained [30].

$$\left[\frac{dR_d}{dt}\right]_{max} = -k_1 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1}{k_1 - k_2}} = J_d^{max} \tag{19}$$

$$\left[\frac{dR_m}{dt}\right]_{max} = 0 \tag{20}$$

$$\left[\frac{dR_a}{dt}\right]_{max} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} = J_a^{max} \tag{21}$$

$$-\left[\frac{dR_d}{dt}\right]_{max} = +\left[\frac{dR_a}{dt}\right]_{max} \text{ p } -J_d^{max} = +J_a^{max} \tag{22}$$

Model curves of time depending of R_d , R_m , and R_a , calculated from Eqs (10)-(12) and it is also shown in Figure 3. Good agreement is obtained between experimental studies and model data.

The kinetics of extraction through MDLM is defined as the first order reaction in the metal ion concentration [29]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (23)$$

where k is the rate constant (min^{-1}), C_0 is the initial concentration of Cd²⁺ ions in the donor phase (mg/L), C_t is concentration of Cd²⁺ ions at a given time in the donor phase (mg/L), t is the time extraction (min) and The k values were calculated from the plots of $\ln(C_0/C_t)$ vs. time [29]. In Figure 4, the graph of the extraction kinetics of Cd²⁺ ions is given.

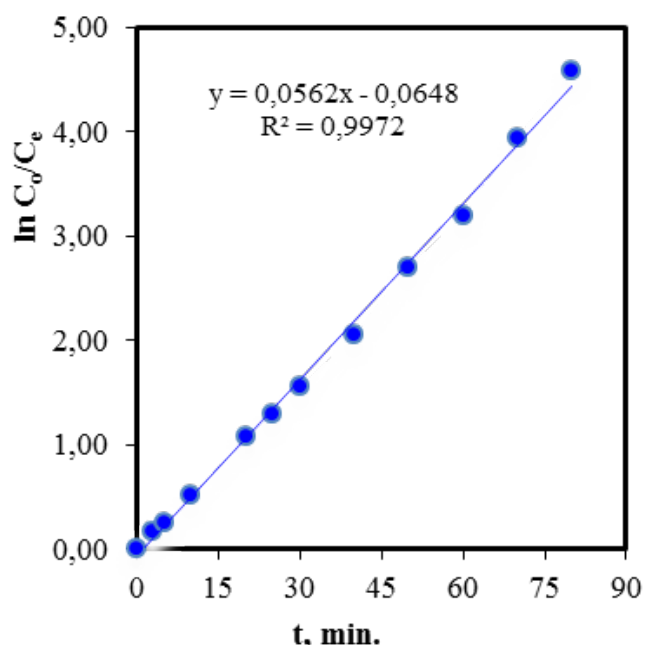


Figure 4. The graph of the extraction kinetics of Cd²⁺ ions for experiments.

The values of $t_{1/2}$, t_{\max} , R_m^{\max} , J_d^{\max} , and J_a^{\max} for Cd²⁺ ions are calculated using the relevant equations and are given in Table 1. The value of k_1 is acquired by iteration from Eq. (10). This value is introduced as a constant value in Eqs. (11) and (12). An initial value of k_2 is obtained from Eq. (15) and introduced in Eqs. (11) and (12) and iterated [31].

It is used to calculate the percentage of metal ions recovered by Eq. (24):

$$E, \% = \frac{[Cd^{2+}]_{strip(t)}}{[Cd^{2+}]_{(o)}} \times 100 \quad (24)$$

where $[Cd^{2+}]_{strip(t)}$ is the concentration of Cd²⁺ ions Cd²⁺ ions in the acceptor phase at elapsed time.

According to the graph, extraction efficiency yields of Cd²⁺ ions from donor phase to acceptor phase is 99.72%, respectively.

3.2 Effect of NaCl concentration in donor phase

Depending on the mechanism of the mass transfer process, the concentration difference between the donor phase and the acceptor phase is the driving force of the mass transfer process. In the salt concentration (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 100 M NaCl) effect of donor phase; the volume of donor and acceptor phase is 100 mL (0.5 M CH₃COONH₄), that of organic phase is 90 mL, concentration of TNOA in the organic phase is 7.0×10^{-3} mol/L, temperature is 298.15 K, the peristaltic pump transfer rate of the solution is fixed to 125 mL/min. This factor, as given in Figure 5 illustrates the effect of varying NaCl concentration in donor phase on the extraction of Cd²⁺ ions, depicting the decrease of Cd²⁺ ion concentration in the donor phase whereas an increase in its concentration in the acceptor phase with time. As shown in Figure 5, the recovery efficiencies of Cd²⁺ ions at different salt concentrations (0.20-1.0 M NaCl) from the donor phase to the acceptor phase are 99.26, 99.52, 99.18, 98.72 and 98.52%, respectively. Figure 5 shows the permeation of Cd²⁺ ions through membrane having five different NaCl concentrations with pH=2.50 HCl acid concentration in the donor phase.

The carrier of the amine derivative used to work in the donor/organic interface of Cd²⁺ for the extraction of organic phase from the donor phase requires first to be protonated. For this, it is necessary for the donor/organic phase interface to be acidic. It can be seen that R_d decreases (Figure 5a) exponentially with time, accompanied by a simultaneous increase of R_a (Figure 5b), while R_m (Figure 5c) is present at its maximum level in ten minutes. In Figure 6, the graph of the extraction kinetics of Cd²⁺ ions is given. Kinetic data obtained by the calculations of continuous extraction of Cd²⁺ ions containing different concentrations of the salt with TNOA experiments are given in Table 2. The maximum R_m values were observed to be between 24.22 and 62.78 mg/L (Table 2). This clearly shows that the organic

Table 1. Comparison of the calculated kinetic parameters for the extraction of Cd²⁺ ions via MDLM.

k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	k_2/k_1	$t_{1/2}$ (min)	t_{\max} (min)	R_m^{\max} (mg/L)	J_d^{\max} (min)	J_a^{\max} (min)
5.62	74.25	13.21	12.33	3.76	6.13	-4.55	4.55

phase and NaCl concentration play an important role in the extraction of Cd²⁺ ions. One of the other important factors is that the t_{max} values are found at the minimum level with increasing NaCl concentration. On the other hand by the use of 0.2-1.0 M NaCl k_2/k_1 ratio decreases. According to the results, it is clear that when the salt concentration is 0.4 M, extraction efficiency is extremely high. Results obtained above shows that, optimal salt concentration for the best Cd²⁺ ions extraction is determined as 0.40 M.

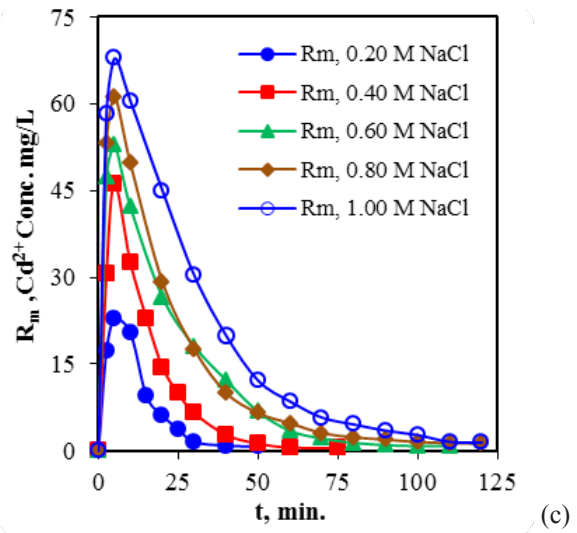
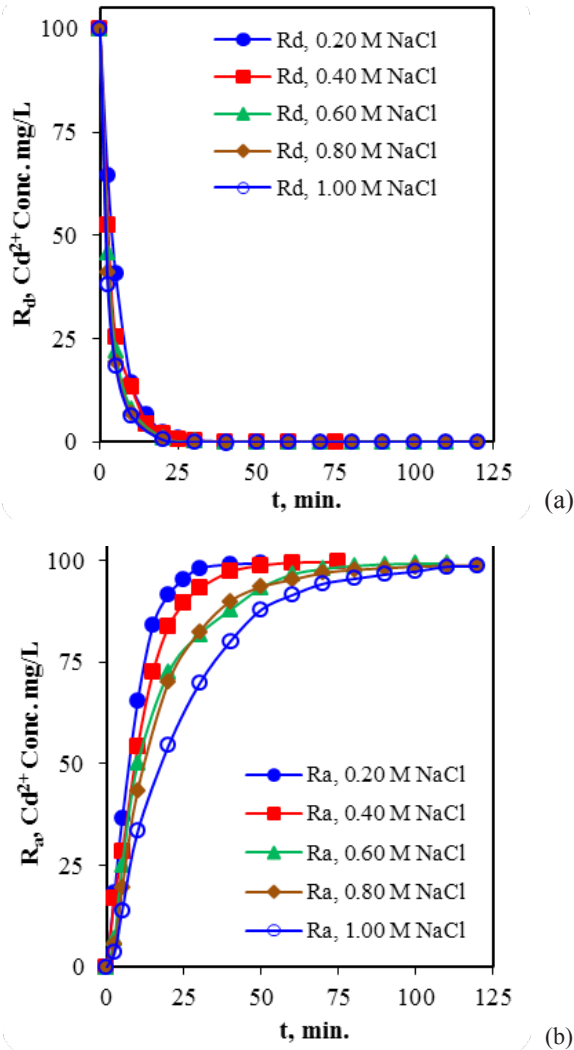


Figure 5. Time evolution of (a) donor R_d , (b) acceptor R_a , and (c) organic R_m phase for Cd²⁺ extraction through MDLM on different NaCl concentrations in donor phase.

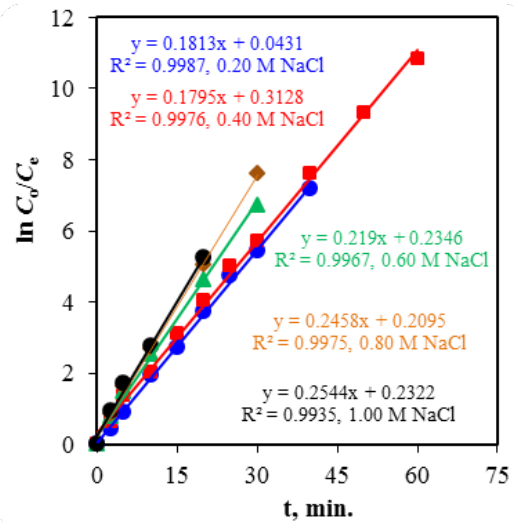


Figure 6. The graph of the extraction kinetics of Cd²⁺ ions for experiments performed at different NaCl concentrations (0.2-1.0 M NaCl).

Table 2. Effect of NaCl concentration (0.2-1.0 M) on kinetic parameters for extraction of Cd²⁺ ions through MDLM system

NaCl (M)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	k_2/k_1	$t_{1/2}$ (min)	t_{max} (min)	R_m^{max} (mg/L)	J_d^{max} (min)
0.20	0.180	0.379	2.104	3.743	24.226	-0.092	0.092
0.40	0.179	0.081	0.450	8.091	52.046	-0.042	0.042
0.60	0.219	0.080	0.363	7.26	56.109	-0.045	0.045
0.80	0.246	0.064	0.262	7.383	62.150	-0.040	0.040
1.00	0.254	0.064	0.253	7.231	62.776	-0.040	0.040

Dingsheng and Ming (2004), similarly they studied on cadmium, used TOE as a carrier in xylene and 0.50 M CH₃COONH₄ as acceptor phase. Cd²⁺ ions transferred from donor phase (0.10 M HCl + 8.90x10⁻⁴ M Cd²⁺) in the presence of 0.4 M NaCl with a yield of over 98% by the bulk liquid membrane system [24].

According to the results obtained, our liquid membrane system with the increasing amount of salt concentration or without NaCl in the donor phase is much more advantageous than other membrane systems. We use ten times less TNOA ligand concentration to achieve the same extraction efficiency of Cd²⁺ ions compared to other liquid membrane techniques.

3.3 Effect of Temperature

Examination of the effect of ambient temperature on the extraction process indicated that TNOA concentration was 7.00x10⁻³ M, initial Cd²⁺ ions concentration 100 mg/L and the peristaltic pump transfer rate of the solution fixed to 125 mL/min. At five different temperatures (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 and 308.15 K), the change in Cd²⁺ ions concentration over time was investigated. The data obtained at different temperatures were used to plot the concentrations of Cd²⁺ ions in the donor, organic and acceptor phases versus time graphs as shown in Figure 7. It can be seen that the value of R_d decreases exponentially with time, accompanied by a simultaneous increase in R_a , whereas the value of R_m is presented at the maximum level in 5.86-25.55 minutes. For the related temperature, extraction yields of Cd²⁺ ions from donor phase to acceptor phase were found as 87.06, 91.45, 99.52, and 99.14%, respectively. It is clear that high extraction efficiency (>87.06%) of Cd²⁺ ion extraction can be achieved at the temperature 288.15-303.15 K and 7.00x10⁻³ M TNOA in kerosene.

Temperature is an effective parameter on the extraction of Cd²⁺ ions as it is seen in Table 3. It is well understood from the kinetic values of the Table 3 that the transport speed changes in direct proportion to the temperature. The kinetic values of k_1 and k_2 were calculated by using Eqs. (10)-(12). The k_1 , k_2 , k_2/k_1 , R_m^{max} , t_{max} , J_d^{max} , and J_a^{max} values calculated at different temperatures are presented in Table 3 respectively. With increasing temperature, the maximum membrane input (J_d^{max}) and output (J_a^{max}) velocities increase the effect of temperature

on the transport speed. Changes in t_{max} and R_m^{max} values with temperature indicate that it is an important factor in liquid membrane transport. The shortening of the t_{max} values calculated in Table 3 by increasing the temperature shows that the carrier ligands and Cd²⁺ ion form a complex in a short time and reach very fast equilibrium.

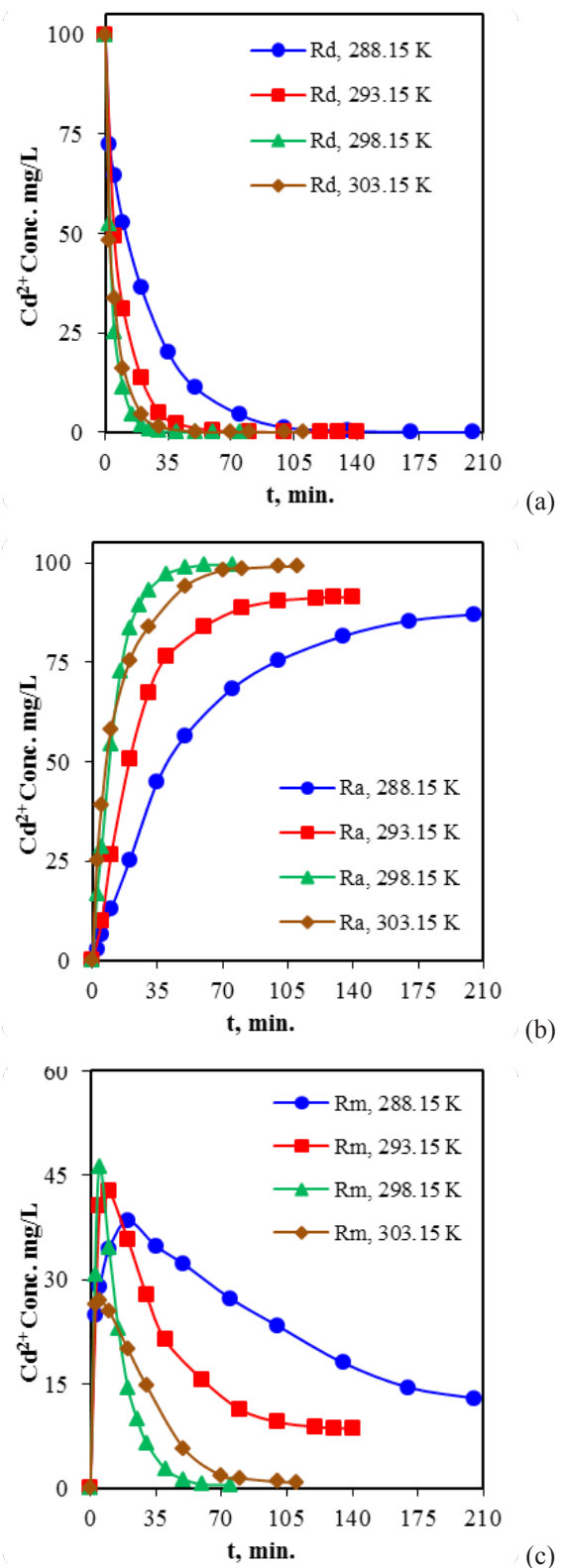


Figure 7. Concentration of Cd²⁺ ions versus time graphs for extraction studies through MDLM system of donor (R_d), acceptor (R_a), and organic (R_m), phases at different temperatures (288.15-308.15 K).

Plot of change $\ln(C_0/C_t)$ versus time is made by using reactive concentration at different temperatures (Figure 8).

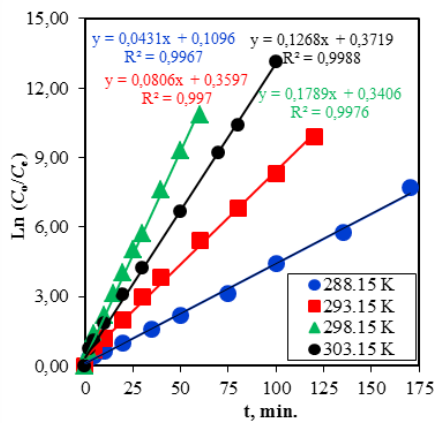


Figure 8. The graph of the extraction kinetics of Cd²⁺ ions for experiments carried out at different temperatures (288.15-303.15 K).

According to Figure 8 and Table 3, the reaction speed constants of extraction experiments were calculated as: 4.31×10^{-2} , 8.06×10^{-2} , 17.89×10^{-2} , and $12.68 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ for temperatures of 288.15-303.15 K, with $k_1(298.15 \text{ K}) > k_1(303.15 \text{ K}) > k_1(293.15 \text{ K}) > k_1(288.15 \text{ K})$, respectively.

For ideal studies; the reaction rate (or extraction) is desired to be neither fast nor slow. In order to calculate the kinetic data, it is supposed to occur at average reaction rate. Experimental results suggest that the extraction of Cd²⁺ ions could emerge at average rate and optimum study temperature is determined to be 298.15 K for extraction of Cd²⁺.

The temperature on the kinetic parameters obtained for extraction of Cd²⁺ ions is very effective as given in Table 3. Since the common extraction of Cd²⁺ ions is in the form of irreversible first order reactions, it is not appropriate to calculate the activation energy of the transport process based on the membrane input and output rate constants. For this reason, it is better to calculate the activation energy (Eq 25) from the maximum membrane input (J_d^{\max}) and maximum membrane output (J_m^{\max}) velocities [32]. The activation energy of the process is calculated by the help of the input and output extraction rate constants via equation below;

$$\ln J = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (25)$$

where A is the frequency factor, R is the universal gas constant (8.314 J/molK), T is thermodynamic temperature and J is the flux rate. Therefore, it is more convenient to calculate the activation energy using the following Arrhenius equation [28]. Activation energy (E_a) values are calculated from the slope of the line obtained by plotting $1/T$ versus maximum membrane exit velocities in Figure 9. The activation energy for the TNOA carrier was found to be 17.07 kcal/mol and with the curves obtained from the graphs drawn in Figure 9. The activation energy (E_a) values for diffusion controlled processes are quite low, and for chemically controlled processes it is quite high [32,33]. Thus, the activation energy (E_a) values obtained for any process are the rate-control step that determines that the process is a chemical or diffusion reaction. As stated in the literature, activation energy values in diffusion controlled processes are less than 10 kcal/mol [33]. For TNOA carriers in this study, the activation energy values found in the transport of Cd²⁺ ion are greater than 10 kcal/mol. Since the activation energy is greater than 10 kcal/mol in the present study shows that the extraction of Cd²⁺ ions by MDLM system is a chemically-controlled process.

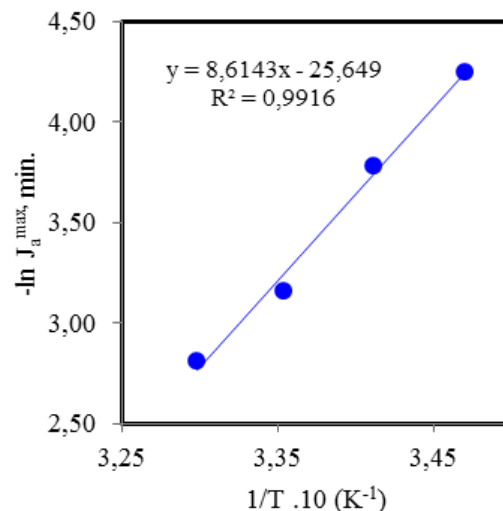


Figure 9. The Arrhenius graphic of extraction of Cd²⁺ ions by TNOA carrier at different temperatures (288.15-308.15 K).

Table 3. Comparison of kinetic parameters for the extraction of Cd²⁺ ions through MDLM system at different temperatures (288.15-303.15 K).

Temp. (K)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	k_2/k_1	$t_{1/2}$ (min)	t_{\max} (min)	R_m^{\max} (mgL ⁻¹)	J_d^{\max} (min)
288.15	0.043	0.035	0.822	25.55	40.45	-0.014	0.014
293.15	0.081	0.050	0.619	15.62	45.88	-0.023	0.023
298.15	0.180	0.082	0.459	8.05	51.65	-0.042	0.042
303.15	0.127	0.223	1.762	5.863	26.98	-0.060	0.060

Table 4. Selected extractants used in different liquid membranes for Cd²⁺ ions transport.

Membrane	Donor	Carrier	Organic	Stripping	Extraction	Reference
System	phase	Ligand	Diluent Solvent	Agent	of Cd ²⁺ , %	
ELM	HCl + KI	TOA+ Span 80	oxylene	NaOH	95	[34]
ELM	HCl, KI	TIOA-Span 80	Dimethyl benzene	NaOH	95.8	[35]
SLM	pH:8 tricine + triethanol amine	Lasalocid (X537A)	nitrophenyl octyl ether	pH:2.0 HCl	95	[36]
SLM	pH:4, NaCl	TBP	cyclohexane	EDTA	85.4	[37]
SLM	HCl and H ₃ PO ₄	Cyanex 23	xylene	Water	86	[38]
SDHLM	HCl+ NaCl	TNOA/Octanol	Kerosene	CH ₃ COONH ₄	93.8	[39]
SLM	HCl+ NaCl	TNOA/Octanol	Kerosene	CH ₃ COONH ₄	84.6	[39]
PIM	pH: 4.5 NaNO ₃ + HNO ₃	D2EHPA	CTA/CHCl ₃	HNO ₃	97.5	[40]
	pH: 7.5 NaCl+HCl	Aliquat 336	CT A/CHCl ₃	HClO ₄	91.8	[40]
SLM	pH:7.5 NaOH	D2EHPA	Kerosene		85	[41]
		PC-88A	Kerosene	H ₂ SO ₄	83.4	
		Cyanex 272	Kerosene		82.2	
HLM	pH:3.0 KI, CH ₃ COOH	TIOA	Kerosene	pH:13 NaOH	91	[42]
SLM	HCl	CYPHOS IL101	Cumene	NH ₄ OH	83	[43]
MDLM	HCl+NaCl	TNOA	Kerosene	CH ₃ COONH ₄	99.52	In this work

The transport of Cd²⁺ ions from different donor and acceptor phase solutions by using different carriers is reported in previous investigations (Table 4).

Table 4 shows that the extraction efficiency of cadmium ions with MDLM system is higher than other studies.

IV. CONCLUSION

As can be seen from the results, the decrease in Cd²⁺ concentration in the feed phase a corresponding increase in the stripping phase is observed. The extraction of Cd²⁺ ions through MDLM can be analysed in the formalism of

two consecutive irreversible first-order reactions, considering extraction and stripping reaction. MDLM process

using TNOA to extract Cd²⁺ from aqueous solution was investigated, from which the following consequences can be concluded;

Effect of temperature and NaCl concentration in the donor phase were determined experimentally.

Cd²⁺ was extracted with an extraction efficiency of about >98.0%. Approximately 99.0% Cd²⁺ has been recovered when optimised MDLM system was applied for the removal Cd²⁺ from industrial contaminated water with cadmium

The activation energy value was calculated to be 17.07 kcal/mol for extraction. The value of calculated activation energy indicates that the process is chemically-controlled by Cd²⁺ ions.

The MDLM System can be used as a Cd²⁺ dropping system in liquid waste.

To summarize the results briefly, efficient outcomes can be obtained using the carrier ligands and the experimental setup of liquid membrane system.

Acknowledgment

This research project was financed by Pamukkale University as a Scientific Research Project (Project No: PAU-BAP 2011FBE072).

V. REFERENCES

- [1] Urtiaga, A.M, Alonso, A., Ortiz, I., Daoud, J.A., El-Reefy, S.A., Perez de Ortiz, S., Gallego, T. (2000). Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid. *J. Membrane Sci.*, 164, 229-240.
- [2] Safarzadeh, M.S., Bafghi, M.S., Moradkhani, D., Ilkhchi, M.O. (2010). A review on hydrometallurgical extractant recovery of cadmium from various resources. *Miner. Engineer.*, 20, 211-220.
- [3] Ullah, M.R., Enamul Hague, M. (2010). Spectrophotometric determination of toxic elements (cadmium) in aqueous media. *J. Chem. Engineer. IEB.*, 25, 1-12.
- [4] Hutton, M., Symon, C. (1986). The Quantities of Cadmium, Lead, Mercury and Arsenic Entering the U.K. Environment from Human Activities. *Sci. Total Environ.*, 57,129-150, 1986.
- [5] Agreda, D., Garcia-Diaz, I., Lopez, F.A., Alguacil, F.J. (2011) Supported liquid membranes. *Revista de Metalurgia*, 47, 146-168.
- [6] Dalali, N., Yavarizadeh, H., Agrawal, Y.K. (2012). Separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt by facilitated transport bulk liquid membranes using trioctyl methyl ammonium chloride as carrier. *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1001-1005.
- [7] Harrison, R.M., (1997). Pollution, Causes, Effect and Control. 3rd ed., Berlin, Springer.
- [8] Mohamed, Y.T., Ibrahim, A.H. (2012). Extraction of copper from waste solution using liquid emulsion membrane. *J. Environ. Prot.*, 3(1), 129-134.
- [9] Ochromowicz, K., Apostoluk, K. (2010) Modelling of carrier mediated transport of chromium(III) in the supported liquid membrane system with D2EHPA. *Sep. Purif. Technol.*, 72(1), 112-117.
- [10] Prayitno & Budiyo, M.E. (2001). Penurunan kadar tembaga dalam air limbah dengan proses ekstraksi membran cair. Prosiding P3TM-BATAN Yogyakarta.
- [11] Mulder, M. (1996). Basic Principles of Membrane Technology. 2nd ed. Netherlands, Kluwer Academic Publisher.
- [12] Alaguraj, M., Palanivelu, K., Velan, M. (2009). Removal of Cu(II) using emulsion liquid membrane. *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 1(3), 722-726.
- [13] Guezzen, B., Didi, M.A. (2012) Removal of Zn(II) from Aqueous Acetate Solution Using Di (2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid and Tributylphosphate. *Int. J. Chem.*, 4(3), 32-41.
- [14] Saad, H., Ammar, H., Attia, G., Affat, A-K.D. (2012). Extraction of metal ions mixture cadmium, iron, zinc and copper from aqueous solutions using emulsion liquid membrane technique, FNCES'12 / November 7 – 8.
- [15] Ashraf, M., Chaudry, S., Ahmad, M., Malik, T. (1998). Supported liquid membrane technique applicability for removal of chromium from tannery wastes. *Waste Manage.*, 17, 211-218.
- [16] Gill, J.S., Singh, H., Gupta, C.K. (2000). Studies on supported liquid membranes for simultaneous separation of Fe(III), Cu(II) and Ni(II) from dilute feed. *Hydrometallurgy*, 55, 113-116.
- [17] Xinfang, L., Dingsheng, H., Ming, M. (2007). Transfer and separation of Cd(II) chloride species from Fe(III) by a hybrid liquid membrane containing tri-n-octylamine-secondary octylalcohol-kerosene. *Chem. Engineer. J.*, 133(1-3), 265-272.
- [18] Donat, R., Durmaz, O., Cetisli, H. (2015). Transportation and kinetic analysis of Mo(VI) ions through a MDLM system containing TNOA as carrier. *J. Hazard. Mater.*, 294, 17-26.
- [19] Erden, K.E., Donat, R., Aytas, S. (2015). Simultaneous extraction and stripping of uranium ions via multi-dropped liquid membrane system. *Russ. J. Appl. Chem.*, 88, 1902-1912.
- [20] Donat, R., Durmaz, O., Cetişli, H. (2017). The kinetic analysis of optimization and selective transportation of Cu (II) ions with TNOA as carrier by MDLM system. *Chinese J. Chem. Eng.*, 25(4), 415-425.
- [21] Saltzman, B.E. (1953). Micro determination of Cadmium with Dithizone. *Journal of Analytical Chemistry*, 25, 493-496, 1953.
- [22] Dingsheng, H., Ming, M., Zhenhua, Z. (2000). Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers. *J. Membrane Sci.*, 169(1), 53-59.
- [23] Dingsheng, H., Ming, M. (2000). Kinetics of Cadmium(II) Transport through a Liquid Membrane Containing Tricapryl Amine in Xylene. *J. Sep. Sci. Technol.*, 35(10), 1573-1585.
- [24] Dingsheng, H., Xinfang, L., Ming, M. (2004). Transfer of Cd (II) Chloride Species by a Tri-n-octylamine-Secondary Octyl Alcohol-Kerosene Multimembrane Hybrid System. *Solvent Extr. Ion Exc.*, 22(3), 491-510.
- [25] Szpakowska, M., Nagy, O.B. (1991). Membrane material effect on copper coupled transport through liquid membranes. *J. Membrane Sci.*, 64, 129-143.
- [26] Szpakowska, M. (1994). Kinetics of coupled transport of Cu(II) ions through liquid membranes composed of technical solvents and paraffin mixtures. *J. Membrane Sci.*, 92, 267-273.

- [27] He, D., Ma M., Zhao, Z. (2000). Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers. *J. Membrane Sci.*, 169, 53-59.
- [28] León, G., Guzmán, M.A. (2004). Facilitated transport of cobalt through bulk liquid membranes containing diethylhexyl phosphoric acid. *Desalination*, 162, 211-215.
- [29] Othman, N., Goto, M., Mat, H. (2004). Liquid membrane technology for precious metals recovery from industrial waste". Regional Symposium on Membrane Science and Technology, Johor Bahru, Johor, Malaysia, 21-25.
- [30] Religa, P., Gawroński, R., Gierycz, P. (2009). Kinetics of Chromium(III) Transport Through a Liquid Membrane Containing DNNNSA as a Carrier. *Int. J. Mol. Sci.* 10(3), 964-975.
- [31] León, G., Guzmán, M.A. (2005). Kinetic study of the effect of carrier and stripping agent concentrations on the facilitated transport of cobalt through bulk liquid membranes. *Desalination*, 184(1-3), 79-87.
- [32] Kobya, M., Topçu, N., Demircioglu, N. (1997). Kinetic analysis of coupled transport of thio cyanate ions through liquid membranes at different temperatures. *J. Membrane Sci.*, 130, 7-15.
- [33] Lazarova, Z., Boyadzhiev, L. (1993). Kinetic aspects of copper(II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier. *J. Membrane Sci.*, 78, 239-245.
- [34] Li, Q., Liu, Q., Li, K., Tong, S. (1997) Separation study of cadmium through an emulsion liquid membrane. *Talanta*, 44, 657-662.
- [35] Li, QM., Liu, Q., Zhang, QF., Wei, XJ., Guo, ZJ. (1998) Separation study of cadmium through an emulsion liquid membrane using triisooctylamine as mobile carrier. *Talanta*, 46, 927-932.
- [36] Aouad, N., Miquel-Mercier, G., Blenvenue, E., Tronel-Peyroz, E., Jeminet, G., Juillard, J., Seta, P. (1998). Lasalocid (X537A) as a selective carrier for Cd(II) in supported liquid membranes. *J. Membrane Sci.*, 139, (1998) 167-174.
- [37] Nowier, H.G. El-Said, N., Aly, H.F. (2000). Carrier-mediated transport of toxic elements through liquid membranes Transport of Cd(II) from high salinity chloride medium through supported liquid membrane containing TBP/cyclohexane. *J. Membrane Sci.*, 177, 41-47.
- [38] Alguacil, F.J., Navarro, P. (2001). Permeation of cadmium through a supported liquid membrane impregnated with CYANEX 923. *Hydrometallurgy*, 61, 137-142.
- [39] Gu, S., Yu, Y., He, D., Ma, M. (2006) Comparison of transport and separation of Cd(II) between strip dispersion hybrid liquid membrane (SDHLM) supported liquid membrane (SLM) using tri-n-octylamine as carrier. *Sep. Purif. Technol.*, 51, 277-284.
- [40] Ounissa K.S., Mansouri, L., Tingry, S., Seta, P., Benamor, M. (2008). Facilitated, Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers. *J. Membrane Sci.*, 310, 438-445.
- [41] Parhi, P.K., Das, N.N., Sarangi, K. (2009). Extraction of Cadmium from dilute solution using supported liquid membrane. *J. Hazard Mater.*, 172, 773-779.
- [42] Mortaheb, H.R., Zolfaghari, A., Mokhtarani, B., Amini, M.H. (2010). Study on removal of cadmium by hybrid liquid membrane process. *J. Hazard Mater.*, 177, 660-667.
- [43] Comesana, A., Rodriguez-Monsakve, J., Cerpa, A., Alguacil, F.J. (2011). Non-dispersive solvent extraction with strip dispersion (NDSXSD) pertraction of Cd(II) in HCl medium using ionic liquid CYPHOS IL101. *Chem. Engineer J.*, 175, 228-232.

Beta Kesirli Türevli Kesirli Mertebeden Sınır Değer Problemlerinin Yaklaşık Çözümleri

Approximate Solutions of Fractional Boundary Value Problems Based on Beta Fractional Derivative

Sebahat Ebru DAS¹ 

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 34220, İstanbul, Türkiye

Öz

Bu çalışmada, farklı sınır koşulları için kesirli mertebeden bir diferansiyel denklem sınıfını ele aldık. Bu kesirli mertebeden sınır değer problemlerinin(KSDP) yaklaşık çözümlerini elde etmek için Sinc Sıralama Yöntemi (SSY) uygulanmıştır. Kesirli türevler için Beta türevi alınmıştır. Ayrıca, bir takım test örnekleri sayısal simülasyonlarla birlikte verilmiştir. Yakınsaklık analizi SSY'nin tutarlı ve etkin bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Sinc Sıralama Yöntemi, Beta Türevi, Kesirli Sınır Değer Problemleri

Abstract

In this work, we deal with a class of fractional differential equations with different boundary conditions. Sinc-collocation method (SCM) has been employed to obtain the approximate solution for these fractional boundary value problems (FBVPs). Beta-derivative is taken for the fractional derivatives. Intercalarity, several test samples with numerical simulations are handled. Convergence analysis shows that SCM is a consistent and effective method.

2000 Mathematics Subject Classification. 26A33, 34A08, 97N40.

Keywords: Sinc-collocation method, Beta-derivative, Fractional boundary value problems.

I. INTRODUCTION

Fractional differential equations (FDEs) have been quite popular and attractive for many researchers owing to their practical applications in miscellaneous areas of engineering, science, etc. The reason is that mathematical modelling constructed on fractional derivatives either in compliance with time or space or both are more reliable and efficiently describe diversity of natural phenomena. For detailed information on fractional calculus, we refer to reader the monographs [1-6].

After the identification of the FDEs, various numerical methods are developed to work on the approximate solutions of FDEs by many authors. Some of these known numerical methods are Finite Difference Method[7], Variational Iteration Method[8-9], Adomian Decomposition Method[10-11], Homotopy Perturbation Method[12], Homotopy Analysis Method[13], Wavelets[14-15], Spectral Methods[16] and Sinc-Collocation Method[17-20]. If we take a brief look at the applications of these methods: In [7], Li and Zeng investigated the stability and convergence of some FDEs using the fractional Euler, fractional Adams and high order methods which are related to Finite Difference Method. In [8], Wu and Lee handled the fractional variational iteration method considering the modified Riemann-Liouville derivative to find the approximate solution of some FDEs. In [9], Singh and Kumar dealt with time fractional partial differential equations. By the use of the fractional variational iteration method, three test samples are taken to see the efficiency and accuracy of the solutions. Caputo sense is

considered in this work. In the work of Gejji and Jafari [10], for converting a multi-order FDE to a system of FDE containing Caputo fractional derivatives, a new algorithm is enhanced. Moreover, some illustrative examples are presented. In [11], Wakil, Elhanbaly and Abdou worked on three different models with fractional-time derivative. Adomian Decomposition Method is applied to these models and then behaviours of the solutions are investigated. In [12], A new algorithm is developed for the solution of some second-order boundary value problems with two-point boundary conditions. In the algorithm, firstly an ordinary differential equation is transformed to an integral equation which has already satisfied the boundary conditions. Then Homotopy Analysis Method is considered to obtain the solution of the equation. In the work of Ghazanfari and Veisi [13], an extended Homotopy Analysis Method is considered to investigate the nonlinear fractional wave equation. Results approve the accuracy and efficiency of the method. In [14], A few kinds of FBVPs's solutions are tried to determine using by the Haar wavelet operational matrices of integration. By this method, FDE is transformed to a system which consist of algebraic equations. Numerical results are given by tables and graphs. In the paper [15], Haar wavelet collocation method is applied to the multi-term FDEs. Comparisons between other numerical methods are made and these results are illustrated with tables and graphs. Baleanu, Bhrawy and Taha [16] dealt with modified generalized Laguerre spectral tau and collocation methods for the solution of linear and nonlinear multi-term FDEs. A new algorithm is derived for expressing the modified generalized Laguerre polynomials. An effective technique is developed for solving the linear multi-term FDEs using a modified generalized Laguerre tau method.

In our work, we consider the following FBVP

$$\mu_2(x)y''(x) + \mu_1(x)y'(x) + \mu_\beta(x)y^{(\beta)}(x) + \mu_0(x)y(x) = f(x) \quad (1.1)$$

with the boundary conditions

$$y(a) = 0, \quad y(b) = 0 \quad (1.2)$$

where $y^{(\beta)}$ is the Beta-derivative for $0 < \beta \leq 1$. Beta derivative is a relatively new defined fractional derivative [28] which has applications especially in biology and medicine [29-30]. For instance, A. Atangana and B.S.T Alkahtani constructed a model for supporting the spread of the Rubella virus with the help of beta derivative in [31]. After that, they made the stability and uniqueness analysis of the model. In [32] A. Atangana observed the spread of the Ebola virus in pregnant women to set up a mathematical model.

We tackle the SCM for the solution of the equation. Method is extensively applied in the examination of the models encountered in physics and engineering applications. For instance, SCM is used to obtain numerical solutions to BVPs for second-order Fredholm integro-differential equations in [17]. In [18], SCM is used to solve the Lane-Emden equation which is a nonlinear ordinary differential equation. Blasius equation which comes from boundary layer equations is solved via the SCM in [19]. In [20], the solution of Multi-Point BVPs is presented by means of SCM. For more work for SCM, see [21]-[27].

This paper is consisted of four main sections. In section 2, definition of Beta-derivative, important definitions and theorems related to the Sinc-collocation method are introduced. In section 3, the SCM is implemented to the equation (1.1) for the boundary conditions (1.2). In section 4, the convergence analysis of the sinc approximation is presented. In section 5, the comparison of the solutions for certain test examples are shown in both tables and in graphs. In section 6, the obtained results are interpreted.

II. PRELIMINARIES

In this section, Beta-derivative of a function is defined. Then, significant definitions and theorems which are used in SCM are given. For more information see [28]-[37].

Definition 1. [38] Let $f(x)$ be a function which is given as

$$f(x): [a, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$$

$$D_x^\beta(f(x)) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f\left(x + \varepsilon \left(x + \frac{1}{\Gamma(\beta)}\right)^{1-\beta}\right) - f(x)}{\varepsilon}, \quad \forall x \geq a, \beta \in (0, 1] \quad (2.1)$$

provided the limit exists.

Theorem 1. Assume that Let $f: [a, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ be a function both differentiable and beta-differentiable; g be a differentiable function defined on \mathbb{R} . Then,

$$D_x^\beta ((g \circ f)(x)) = \left(x + \frac{1}{\Gamma(\beta)}\right)^{1-\beta} f'(x)g'(f(x)) \tag{2.2}$$

[38].

Definition 2. [36] The function

$$\text{sinc}(x) = \begin{cases} \frac{\sin \pi x}{\pi x} & , x \neq 0 \\ 1 & , x = 0 \end{cases} \tag{2.3}$$

is called the *Sinc function*.

Definition 3. [36] The translated sinc function with space points are defined by

$$S(k, h)(x) = \text{sinc}\left(\frac{x-kh}{h}\right) = \begin{cases} \frac{\sin \pi \left(\frac{x-kh}{h}\right)}{\pi \left(\frac{x-kh}{h}\right)} & , x \neq kh \\ 1 & , x = kh \end{cases} \tag{2.4}$$

where $h > 0$ and $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

To establish the approximation on the interval (a, b) , the conformal map is defined as

$$\phi(z) = \text{In} \left(\frac{z-a}{b-z} \right) \tag{2.5}$$

$$z = \phi^{-1}(w) = \frac{a+be^w}{1+e^w} \tag{2.6}$$

is the inverse map of $w = \phi(z)$. Here the basis functions are attained using the composite translated Sinc functions given as

$$S_k(z) = S(k, h)(z) \circ \phi(z) = \text{sinc} \left(\frac{\phi(z)-kh}{h} \right) \tag{2.7}$$

The sinc grid points $z_k \in (a, b)$ in D_E are real numbers, so that they can denoted by x_k . For the evenly spaced points $\{kh\}_{k=-\infty}^\infty$, the image corresponding to these points is defined by

$$x_k = \phi^{-1}(kh) = \frac{a+be^{kh}}{1+e^{kh}} , k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \tag{2.8}$$

Lemma 1. If ϕ is the conformal 1-1 mapping which simply connects the domain D_E onto D_S . Then

$$\begin{aligned} \delta_{jk}^{(0)} &= [S(j, h) \circ \phi(x)]|_{x=x_k} = \begin{cases} 1 & , j = k \\ 0 & , j \neq k \end{cases} \\ \delta_{jk}^{(1)} &= h \frac{d}{d\phi} [S(j, h) \circ \phi(x)]|_{x=x_k} = \begin{cases} 0 & , j = k \\ \frac{(-1)^{k-j}}{k-j} & , j \neq k \end{cases} \\ \delta_{jk}^{(2)} &= h^2 \frac{d^2}{d\phi^2} [S(j, h) \circ \phi(x)]|_{x=x_k} = \begin{cases} -\frac{\pi^2}{3} & , j = k \\ \frac{-2(-1)^{k-j}}{(k-j)^2} & , j \neq k \end{cases} \end{aligned} \tag{2.9}$$

[40].

III. THE SINC-COLLOCATION METHOD

Let

$$y_n(x) = \sum_{k=-M}^N c_k S_k(x) \quad , \quad n = M + N + 1 \tag{3.1}$$

be the solution form of (1.1). $S_k(x)$ is the composite function of $S(k, h)$ and $\phi(x)$. The unknown coefficients c_k in (3.1) are determined with the help of the SCM.

Theorem 2. The first and the second derivatives of (3.1) are given by

$$\frac{d}{dx} y_n(x) = \sum_{k=-M}^N c_k \phi'(x) \frac{d}{d\phi} S_k(x) \tag{3.2}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} y_n(x) = \sum_{k=-M}^N c_k \left(\phi''(x) \frac{d}{d\phi} S_k(x) + (\phi'(x))^2 \frac{d^2}{d\phi^2} S_k(x) \right) \tag{3.3}$$

Theorem 3. The Beta derivative of (3.1) for $0 < \beta \leq 10 < \beta \leq 1$ is presented by

$$y_n^{(\beta)}(x) = \sum_{k=-M}^N c_k \left(x + \frac{1}{\Gamma(\beta)} \right)^{1-\beta} \phi'(x) \frac{d}{d\phi} S_k(x) \tag{3.4}$$

Proof. The Beta derivative of (3.1) is written as

$$y_n(x) = \sum_{k=-M}^N c_k S_k^{(\beta)}(x) \tag{3.5}$$

with the help of Theorem 1, we can write

$$S_k^{(\beta)}(x) = \left(x + \frac{1}{\Gamma(\beta)} \right)^{1-\beta} S'_k(x) \tag{3.6}$$

When we write (3.6) in (3.5), we obtain (3.4).

□

By replacing each term of (1.1) with the approach defined in (3.1)-(3.4) and the producting with $\left(\frac{1}{\phi'}\right)^2$, we determine

$$\sum_{k=-M}^N \left[c_k \left\{ \sum_{i=0}^2 g_i(x) \frac{d^i}{d\phi^i} S_k \right\} \right] = \left(f(x) \left(\frac{1}{\phi'(x)} \right)^2 \right) \tag{3.7}$$

where

$$g_0(x) = \mu_0(x) \left(\frac{1}{\phi'(x)} \right)^2$$

$$g_1(x) = \left[\left(\mu_1(x) + \mu_\beta(x) \left(x + \frac{1}{\Gamma(\beta)} \right)^{1-\beta} \frac{1}{\phi'(x)} - \mu_2(x) \left(\frac{1}{\phi'(x)} \right)' \right) \right]$$

$$g_2(x) = \mu_2(x) \tag{3.8}$$

From [37], it is known that

$$\delta_{jk}^{(0)} = \delta_{kj}^{(0)} \quad , \quad \delta_{jk}^{(1)} = -\delta_{kj}^{(1)} \quad , \quad \delta_{jk}^{(2)} = \delta_{kj}^{(2)} \tag{3.9}$$

Theorem 4. Let us consider the BVP (1.1)-(1.2). Then the Discrete Sinc-Collocation system for determining the unknown coefficients $\{c_k\}_{k=-M}^N$ of the approximate solution is given as

$$\sum_{k=-M}^N \left[c_k \left\{ \sum_{i=0}^2 \frac{g_i(x_j)(-1)^i}{h^i} \delta_{jk}^{(i)} \right\} \right] = \left(f(x_j) \left(\frac{1}{\phi'(x_j)} \right)^2 \right) \quad , \quad j = -M, \dots, N \tag{3.10}$$

Some notations are defined to rewrite (3.10) in the matrix form. Let $\mathbf{D}(y)$ and $\mathbf{I}^{(i)}$ be $n \times n$ matrices as follows

$$D(y) = \begin{bmatrix} y(x_{-M}) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & y(x_{-M+1}) & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & y(x_{-N}) \end{bmatrix} \tag{3.11}$$

$$I^{(i)} = [\delta_{jk}^{(i)}] \quad , \quad i, k = 0, 1, 2 \tag{3.12}$$

If we write (3.11) and (3.12) in (3.10), we can represent it as

$$Ac = B \tag{3.13}$$

where

$$A = \sum_{i=0}^2 \frac{1}{h^i} D(g_i) I^{(i)}$$

$$B = D\left(\frac{f}{\phi'}\right) I^{(i)}$$

$$c = (c_{-M}, c_{-M+1}, \dots, c_N)^T \tag{3.14}$$

Finally, we can reach the approximate solution of (3.1) after finding the unknown coefficients c_k in the system (3.10).

IV. CONVERGENCE ANALYSIS

Let $H^2(D_E)$ be a class of analytic functions f in D_E and satisfies the following condition:

$$\int_{\phi^{-1}(p+T)} |f(z)| dz \rightarrow 0, \quad x \rightarrow \pm\infty \tag{4.1}$$

where $T = \{iq: |q| < d \leq \frac{\pi}{2}\}$. Also f satisfies the following equation on the boundary of D_E :

$$N(f) = \int_{\partial D} |f(z)| dz < \infty \tag{4.2}$$

Theorem 5. Assume that $\phi' \in H^2(D_E)$; then, for all $z \in (0, 1)$,

$$E(f, h)(z) = |f(z) - \sum_{k=-\infty}^{\infty} f(kh) S(k, h) \circ \phi(z)| \leq \frac{N(f\phi')}{2d\pi \sinh(\pi d/h)} \leq 2 \frac{N(f\phi')}{\pi d} e^{-\pi d/h} \tag{4.3}$$

Additionally, let us take $h = \sqrt{\pi d/\alpha N} \leq 2\pi d/\ln 2$.

If

$$|f(z)| \leq C e^{-\alpha|\phi(z)|} \quad , \quad z \in \Gamma \tag{4.4}$$

for some positive constants C and α , then

$$|f(z) - \sum_{k=-N}^N f(kh) S(k, h) \circ \phi(z)| \leq K\sqrt{N} e^{-\sqrt{\pi d \alpha N}} \tag{4.5}$$

Here K only depends on f, d and α . As a result, the convergence rate of Sinc approximation is exponential [39].

V. NUMERICAL RESULTS

In this section, SCM is applied to various test examples. In each example, we take that $d = \frac{\pi}{2}$ and $M=N$. For the application of the method we use *Mathematica10*. It is seen that the method is an effective method when the numerical results are examined.

Example 1. Let us take the following FBVP

$$y''(x) + 0.5y^{(0.3)}(x) + y(x) = f(x) \quad , \quad y(0) = 0 \quad , \quad y(1) = 0$$

where $f(x) = x^2(x^3 - x^2 + 20x - 12) + 0.5 \left(x + \frac{1}{\Gamma(0.3)}\right)^{0.7} x^3(5x - 4)$

This FBVP has an exact solution in the form of $y(x) = x^4(x - 1)$. The approximate solution obtained with the aid of SCM of this problem is shown in Table 1. In addition to, the comparisons of the solutions of the example are shown graphically for different N values in Figure 1.

TABLE 1. Errors between the solutions for Example 1

x	$N=4$	$N=8$	$N=16$	$N=32$	$N=64$
0.1	1.516×10^{-4}	3.804×10^{-4}	3.806×10^{-5}	1.860×10^{-8}	2.409×10^{-9}
0.2	4.294×10^{-3}	3.142×10^{-4}	2.542×10^{-5}	1.334×10^{-6}	2.850×10^{-9}
0.3	8.097×10^{-3}	6.276×10^{-4}	1.535×10^{-5}	1.143×10^{-6}	1.625×10^{-9}
0.4	1.000×10^{-2}	1.027×10^{-3}	6.105×10^{-5}	8.423×10^{-7}	3.733×10^{-10}
0.5	1.148×10^{-2}	9.558×10^{-4}	3.122×10^{-5}	2.510×10^{-7}	2.422×10^{-10}
0.6	1.256×10^{-2}	8.046×10^{-4}	7.081×10^{-6}	5.791×10^{-7}	1.179×10^{-10}
0.7	1.098×10^{-2}	2.850×10^{-4}	1.294×10^{-5}	5.201×10^{-7}	5.853×10^{-10}
0.8	3.517×10^{-3}	7.066×10^{-4}	6.782×10^{-6}	2.145×10^{-8}	1.187×10^{-9}
0.9	5.140×10^{-3}	4.722×10^{-4}	2381×10^{-5}	1.759×10^{-7}	4.693×10^{-10}

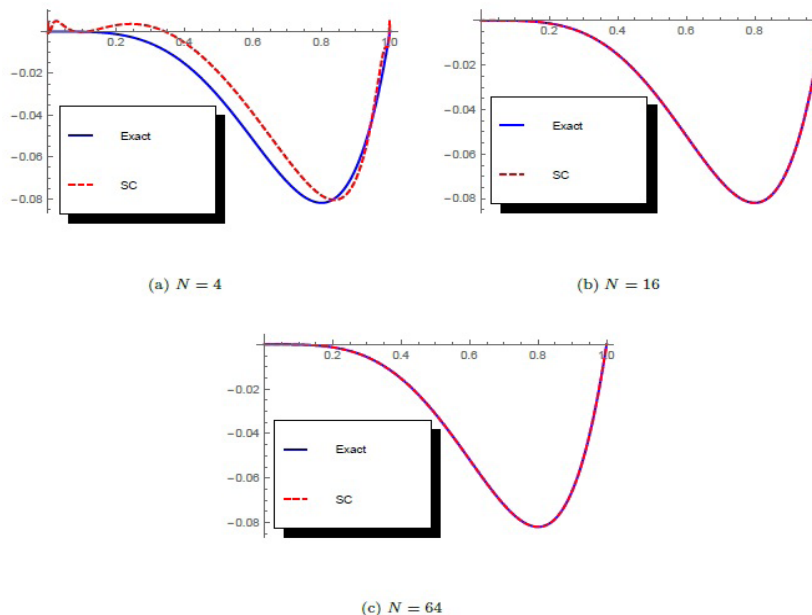


FIGURE 1. The comparison of the solutions for Example 1

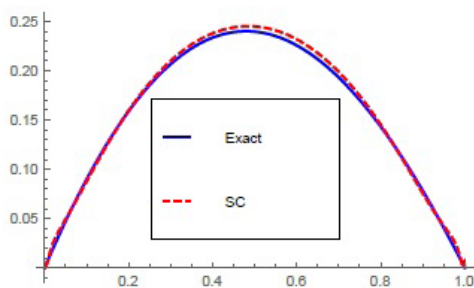
Example 2. Let us assume the following FBVP

$$y''(x) - xy'(x) + x^2y^{(0.5)}(x) = f(x) \quad , \quad y(0) = 0 \quad , \quad y(1) = 0$$

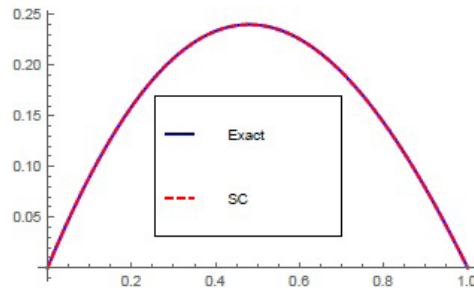
where
$$f(x) = (x^2 - x - 2)\cos x + (2x - 1)\sin x + x^2((1 - x)\cos x - \sin x) \left(x + \frac{1}{\Gamma(0.5)}\right)^{0.5}$$

The exact solution of this problem is $y(x) = (1 - x)\sin x$. The numerical solutions determined by SCM of the problem are presented in Table 2. Furthermore, the comparisons of the solutions are given graphically in Figure 2.

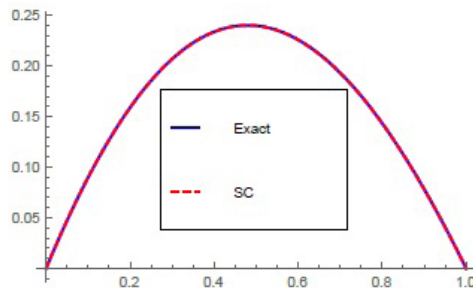
x	$N=4$	$N=8$	$N=16$	$N=32$	$N=64$
0.1	2.285×10^{-3}	1.919×10^{-4}	4.847×10^{-6}	1.642×10^{-8}	1.024×10^{-10}
0.2	5.516×10^{-4}	2.133×10^{-4}	1.221×10^{-7}	5.819×10^{-8}	4.910×10^{-11}
0.3	3.158×10^{-3}	3.412×10^{-6}	4.745×10^{-6}	2.505×10^{-9}	2.693×10^{-11}
0.4	4.322×10^{-3}	1.519×10^{-4}	2.026×10^{-6}	5.520×10^{-8}	2.503×10^{-11}
0.5	5.283×10^{-3}	3.163×10^{-4}	7.191×10^{-6}	4.342×10^{-8}	3.852×10^{-11}
0.6	6.144×10^{-3}	4.545×10^{-4}	1.379×10^{-5}	8.204×10^{-8}	5.076×10^{-11}
0.7	5.616×10^{-3}	2.435×10^{-4}	7.034×10^{-6}	1.605×10^{-7}	1.461×10^{-10}
0.8	1.834×10^{-3}	3.217×10^{-4}	7.769×10^{-6}	2.010×10^{-7}	2.663×10^{-10}
0.9	2.764×10^{-3}	2.023×10^{-4}	1.026×10^{-5}	5.843×10^{-9}	2.610×10^{-10}



(a) $N = 4$



(b) $N = 16$



(c) $N = 64$

FIGURE 2. The comparison of the solutions for Example 2

VI. CONCLUSION

In this work we deal with the approximate solution of a class of FBVP which is given by (1.1)-(1.2). Beta derivative is considered as the fractional derivative. For the numerical results, SCM is used. This method gives accurate results for the (1.1) as presented in the previous section. As the result, we can say that Sinc Collocation algorithm is an effective tool for the determination of the approximate solution of (1.1).

VII. REFERENCES

- [1] S.G. Samko, A.A. Kilbas, O.I. Marichev, "Fractional Integrals and Derivatives", Gordon and Breach, Yverdon, 1993.
- [2] K. Miller, B. Ross, "An introduction to the fractional calculus and fractional differential equations", New York: Wiley, 1993.
- [3] K. B. Oldham, J. Spanier, "The fractional calculus", Academic Press, New York and London, 1974.
- [4] I. Podlubny, "Fractional differential equations", Academic Press, San Diego, 1999.
- [5] R. Herrmann, "Fractional Calculus: An Introduction for Physicists", World Scientific, Singapore, 2014.
- [6] J. Sabatier, O. P. Agrawal, J. A. T. Machado, "Advances in Fractional Calculus: Theoretical Developments and Applications in Physics and Engineering", Springer, 2007.
- [7] C. Li, F. Zeng, "The finite difference methods for fractional ordinary differential equations", Numerical Functional Analysis and Optimization, Vol.34(2), pp:149-179, 2013.
- [8] G. Wu, E. W. M. Lee, "Fractional variational iteration method and its application", Physics Letter A, Vol.374, pp:2506-2509, 2010.
- [9] B. Kumar Singh, P. Kumar, "Fractional Variational Iteration Method for Solving Fractional Partial Differential Equations with Proportional Delay", International Journal of Differential Equations, Article ID. 5206380, 2017.
- [10] V. Daftardar-Gejji, H. Jafari, "Solving a multi-order fractional differential equation using adomian decomposition", Applied Mathematics and Computation, Vol.189, pp:541-548, 2007.
- [11] S.A.El-Wakil, A.Elhanbaly, M.A.Abdou, "Adomian decomposition method for solving fractional nonlinear differential equations", Applied Mathematics and Computation, Vol. 182(1), 313-324, 2006.
- [12] Y. Wang, H. Song, D. Li, "Solving two-point boundary value problems using combined homotopy perturbation method and Greens function method", Applied Mathematics and Computation, Vol.212(2), pp:366-376, 2009.
- [13] B. Ghazanfari, F.Veisi, "Homotopy analysis method for the fractional nonlinear equations", Journal of King Saud University-Science, Vol. 23(4), pp:389-393, 2011.
- [14] M. U. Rehman, R. A. Khan, "A numerical method for solving boundary value problems for fractional differential equations", Applied Mathematics Modelling, Vol.36(3), pp:894-907, 2012.
- [15] S.C.Shiralashetti, A.B.Deshi, "An efficient Haar wavelet collocation method for the numerical solution of multi-term fractional differential equations", Nonlinear Dynamics, Vol.83(1-2), pp:293-303, 2016.
- [16] D.Baleanu, A.H.Bhrawy, T.M.Taha, "A Modified Generalized Laguerre Spectral Method for Fractional Differential Equations on the Half Line", Abstract and Applied Analysis, Article ID 413529, 2013.
- [17] A. Mohsen and M. El-Gamel, "A Sinc-Collocation Method for the Linear Fredholm Integro-Differential Equations", Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik, Vol.58, pp:380-390, 2007.
- [18] K. Parand and A. Pirkhedri, "Sinc-Collocation Method for Solving Astrophysics Equations", New Astronomy, Vol.15, pp:533-537, 2010.
- [19] K. Parand, M Dehghan and A. Pirkhedri, "Sinc-Collocation Method for Solving the Blasius Equation", Physics Letters A, Vol.373, pp:4060-4065, 2009.
- [20] A. Saadatmandi and M. Dehghan, "The use of Sinc-Collocation Method for Solving Multi-Point Boundary Value Problems", Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, Vol.17, pp:593-601, 2012.
- [21] J. Rashidinia and M. Nabati, "Sinc-Galerkin and Sinc-Collocation Methods in the Solution of Nonlinear Two-point Boundary Value Problems", Computational and Applied Mathematics, Vol.32, pp:315-330, 2013.
- [22] X. Wu, C. Li and W. Kong "A Sinc-Collocation Method with Boundary Treatment for Two-Dimensional Elliptic Boundary Value Problems", Journal of Computational and applied Mathematics, Vol.196, pp:58-69, 2006.
- [23] K. Maleknejad and K. Nedaiaasl, "Application of Sinc-Collocation Method for Solving a Class of Nonlinear Fredholm Integral Equations", Vol.62, pp: 3292-3303, 2011.
- [24] R. Mokhtari and M. Mohammadi, "Numerical Solution of GRLW Equation using Sinc-Collocation Method", Computer Physics Communications, Vol.181, pp: 1266-1274, 2010.
- [25] J. Rashidinia and M. Zarebnia, "Numerical Solution of Linear Integral Equations by Using Sinc-Collocation Method", Applied Mathematics and Computation, Vol.168, pp:806-822, 2005.
- [26] G.A. Zakeri and M. Navab, "Sinc-Collocation Approximation of Non-Smooth Solution of a Nonlinear Weakly Singular Volterra Integral Equation", Journal of Computational Physics, Vol.229, pp:6548-6557, 2010.
- [27] T. Okayama, T. Matsuo and M. Sugihara, "Sinc-Collocation Methods for Weakly Singular Fredholm Integral Equations of the Second Kind", Journal of Computational and Applied Mathematics, Vol.234, pp:1211-1227, 2010.
- [28] A. Atangana, E. F. Doungmo Goufo, "Extension of matched asymptotic method to fractional boundary layers problems", Mathematical Problems in Engineering, Article ID 107535, 2014.

- [29] A. Atangana, S. C. Oukouomi Noutchie, “Model of break-bone fever via beta-derivatives”, *BioMed research international*, Article ID 523159, 2014.
- [30] A. Atangana, E. F. D. Goufo, “On the mathematical analysis of Ebola hemorrhagic fever: deathly infection disease in West African countries”, *BioMed research international*, Article ID 261383, 2014.
- [31] A. Atangana, B. S. T. Alkahtani, “Modeling the spread of Rubella disease using the concept of with local derivative with fractional parameter”, *Complexity*, Vol.21(6), pp:442-451, 2016.
- [32] A. Atangana, “A novel model for the lassa hemorrhagic fever: deathly disease for pregnant women”, *Neural Computing and Applications*, Vol.26(8), pp:1895-1903, 2015.
- [33] F. Stenger, “Approximations via Whittaker’s cardinal function” *Journal of Approximation Theory*, Vol,17(3), pp:222-240, 1976.
- [34] S. Alkan, “A numerical method for solution of integro-differential equations of fractional order”, *Sakarya University Journal of Science*, Vol.21(2), pp:82-89, 2017.
- [35] E. T. Whittaker, “On the functions which are represented by the expansions of the interpolation theory”, *Proceeding of the Royal Society of Edinburgh*, Vol.35, pp:181-194, 1915.
- [36] J. M. Whittaker, “Interpolation Function Theory”, *Cambridge Tracts in Mathematics and Mathematical Physics*, Cambridge University Press, London, 1935.
- [37] S. Alkan, “A new solution method for nonlinear fractional integro-differential equations”, *Discrete and Continuous Dynamics Systems-S*, Vol.8(6), pp:1065-1077, 2015.
- [38] A. Atangana, R. T. Alqahtani, “Modelling the spread of river blindness disease via the caputo fractional derivative and the beta-derivative”, *Entropy*, Vol.18(2), pp:40, 2016.
- [39] F. Stenger, “Integration formulae based on the trapezoidal formula”, *IMA Journal of Applied Mathematics*, Vol.12(1), pp:103-114, 1973.
- [40] A. Saadatmandi, M. Dehghan, M.R. Azizi, “The Sinc-Legendre collocation method for a class of fractional convection–diffusion equations with variable coefficients”, *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* Vol.17, pp: 4125–4136, 2012.