



ACADEMIC  
PLATFORM



ISSN: 2147-4575

# APJES

## Journal of Engineering and Science

Volume: 8

Issue : 1

Year : 2020

## *Academic Platform Journal of Engineering and Science*

### **Editor in Chief (Owned By Academic Perspective)**

Prof. Dr. Mehmet SARIBIYIK, Sakarya University of Applied Sciences, Turkey  
mehmets@subu.edu.tr

### **Editors**

Prof. Dr. Barış Tamer TONGUÇ, Sakarya University, Turkey  
btonguc@sakarya.edu.tr

Assoc. Prof. Dr. Özer UYGUN, Sakarya University, Turkey  
ouygun@sakarya.edu.tr

Assoc. Prof. Dr. Mustafa CAN, Sakarya University of Applied Sciences, Turkey  
mustafacan@subu.edu.tr

Asst. Prof. Dr. Hakan ASLAN, Sakarya University, Turkey  
haslan@sakarya.edu.tr

### **Members of Advisory Board**

Prof. Dr. Abdullah Çavuşoğlu, Council of Higher Education, Turkey

Prof. Dr. Ahmet TÜRK, Celal Bayar University, Turkey

Prof. Dr. Erdal ÇELİK, Dokuz Eylül University, Turkey

Prof. Dr. Erol ARCAKLIOĞLU, Ankara Yıldırım Beyazıt University, Turkey

Prof. Dr. Fahrettin ÖZTÜRK, Ankara Yıldırım Beyazıt University, Turkey

Prof. Dr. Hüseyin AKILLI, Çukurova University, Turkey

Prof. Dr. Kutsi ERDURAN, Niğde Ömer Halisdemir University, Turkey

Assoc. Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN, University of West of England, England

### **Support**

Lec. Gökhan ATALI, Sakarya University, Turkey  
gatali@subu.edu.tr



ISSN: 2147-4575

### **Contact**



#### **Academic Platform**

info@apjes.com  
http://apjes.com/

**Field Editors**

Dr. Ali SARIBIYIK  
alisaribiyik@subu.edu.tr

Dr. Beytullah EREN  
beren@sakarya.edu.tr

Dr. Fatih ÇALIŞKAN  
fcaliskan@subu.edu.tr

Dr. Fuat ŞİMŞİR  
fuatsimsir@karabuk.edu.tr

Dr. Halil ARSLAN  
harslan@subu.edu.tr

Dr. Harun GÜL  
harungul@subu.edu.tr

Dr. Mehmet UYSAL  
mehmetu@sakarya.edu.tr

Dr. Metin YAMAN  
myaman@sakarya.edu.tr

Dr. Mustafa CAN  
mustafacan@subu.edu.tr

Dr. Mustafa Zahid YILDIZ  
mustafayildiz@subu.edu.tr

Dr. Sinan Serdar ÖZKAN  
sozkan@subu.edu.tr

Dr. Süleyman KALELİ  
skaleli@subu.edu.tr

Dr. Taki DEMİR  
tdemir@sakarya.edu.tr

Dr. Zafer ALBAYRAK  
zalbayrak@karabuk.edu.tr

**Editorial Assistants**

Res. Assist. Ahmet Hamdi SERDAR  
ahmetserdar@subu.edu.tr

Res. Assist. M. Asım KESERCİOĞLU  
mkesercioglu@subu.edu.tr

Res. Assist. Ayşe Nur AY  
ay@subu.edu.tr

Res. Assist. Abdullah Feyzi KELEŞ  
abdullahfeyzi@subu.edu.tr

Res. Assist. Mehmet Fatih YAŞAR  
yasarm@subu.edu.tr



ISSN: 2147-4575

**Contact**

**Academic Platform**



info@apjes.com  
<http://apjes.com/>

### Contents

<b>Performance Analysis of Machine Learning and Bioinformatics Applications on High Performance Computing Systems</b> (Research Paper)	01-14
<b>Efficient Lead Removal from Aqueous Solution Using Chitosan-Vermiculite Composite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies</b> (Research Paper)	15-21
<b>Torpedo Transportation System Simulation in Iron and Steel Industry</b> (Research Paper)	22-35
<b>Investigation Of Structural And Morphological Properties Of Zno Nanoflowers On Biocompatible Polymeric Substrate</b> (Research Paper)	36-40
<b>Statistical Evaluation of Solid Waste Management from Reverse Logistic Perspective: the Iron and Steel Sector in Karabuk Province</b> (Research Paper)	41-48
<b>Total Phenolic-Flovonoid Content, Phenolic Compounds and Elemental Analysis of the <i>Origanum acutidens</i> Plant Used for Ethnobotanical Purpose</b> (Research Paper)	49-55
<b>Investigation of the Effect of Fly Ash and Marble Powder Additives on Stabilization and Freezing-Thawing of Soil</b> (Research Paper)	56-61
<b>An Ethnobotanical Study on Some Medicinal and Edible Plants Distributed Around Tokat in Turkey</b> (Research Paper)	62-69
<b>Recovery of valuable elements from Red Mud – A review</b> (Review Paper)	70-78
<b>Compact Single-Band Monopole Antenna With C-Shaped And S-Shaped Meander Strips For 4.5G Applications</b> (Research Paper)	79-83
<b>Structural and Optical Properties of Sb Doped CuO Films</b> (Research Paper)	84-90
<b>Treatment of Brewing Wastewater by Electrocoagulation and Effect of Hybrid Electrode Connection</b> (Research Paper)	91-101
<b>Numerical Investigation for Moment-Curvature Relationship of CFRP Jacketed RC Columns</b> (Research Paper)	102-111
<b>Development and Characterization of Mg-Sn Powder Metallurgy Alloy</b> (Research Paper)	112-119
<b>Semi-Active Nonlinear Adaptive Control of MR Damper Suspension System which Contains Parametric Uncertainty using Road Observer</b> (Research Paper)	120-127

### Contents

<b>Kaizen Suggestion System Evaluation Model with Fuzzy AHP and Fuzzy WASPAS Approach</b> (Research Paper)	128-138
<b>Coverage Ratio of Residential Electricity Demand of Turkey with Wastewater Treatment Plant Hydroelectric Production</b> (Research Paper)	139-145
<b>Determination of Companies for Long-Term Internships with Fuzzy Logic Approach: An Implementation of Cooperative Education Model</b> (Research Paper)	146-154
<b>Physiological and Biochemical Components of Salt Tolerance in Plants</b> (Research Paper)	155-174
<b>Importance of Attribute Selection for Parkinson Disease</b> (Research Paper)	175-180
<b>The Effect of the Change of Impeller Speed on the Droplet Size Distribution of Pickering Emulsions in a Baffled Stirred Tank</b> (Research Paper)	181-192
<b>Determination of Ceramic Cutting Tool Performance on Machining of Steel (PMD23) Produced by Powder</b> (Research Paper)	193-198
<b>Product Group and Sector Selection for Neuromarketing Application</b> (Research Paper)	199-207
<b>Mass Fabrication of Two Dimensional Polymeric Nanocomposites with Spin Coating</b> (Research Paper)	208-216

## İçindekiler

<b>Performance Analysis of Machine Learning and Bioinformatics Applications on High Performance Computing Systems</b> (Araştırma Makalesi)	01-14
<b>Kitosan-Vermikülit Kompoziti Kullanılarak Sulu Çözeltiden Etkin Kurşun Giderimi: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar</b> (Araştırma Makalesi)	15-21
<b>Demir Çelik Endüstrisinde Torpido Taşıma Sistemi Benzetimi</b> (Araştırma Makalesi)	22-35
<b>Investigation Of Structural And Morphological Properties Of Zno Nanoflowers On Biocompatible Polymeric Substrate</b> (Araştırma Makalesi)	36-40
<b>Tersine Lojistik Bakış Açısı ile Katı Atık Yönetiminin İstatistiksel Değerlendirmesi: Karabük Bölgesi Demir Çelik Sektör Analizi</b> (Araştırma Makalesi)	41-48
<b>Etnobotanik Amaçlı Kullanılan <i>Origanum cutidens</i> Bitkisinin Toplam Fenolik-Flovonoid İçeriği, Fenolik Bileşikleri ve Element Analizi</b> (Araştırma Makalesi)	49-55
<b>Uçucu Kül Ve Mermer Tozu Katkılarının Zeminin Stabilizasyonuna ve Donma-Çözülmesine Etkisinin Araştırılması</b> (Araştırma Makalesi)	56-61
<b>Tokat Çevresinde Yayılış Gösteren Bazı Tıbbi ve Yenilebilir Bitkilerin Etnobotanik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma</b> (Araştırma Makalesi)	62-69
<b>Kırmızı Çamurdan Değerli Elementlerin Geri Kazanımına Yönelik Yapılan Araştırmaların Derlenmesi</b> (Derleme Makalesi)	70-78
<b>Compact Single-Band Monopole Antenna With C-Shaped And S-Shaped Meander Strips For 4.5G Applications</b> (Araştırma Makalesi)	79-83
<b>Structural and Optical Properties of Sb Doped CuO Films</b> (Araştırma Makalesi)	84-90
<b>Bira Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı ve Hibrit Elektrot Bağlantısının Etkisi</b> (Araştırma Makalesi)	91-101
<b>Numerical Investigation for Moment-Curvature Relationship of CFRP Jacketed RC Columns</b> (Araştırma Makalesi)	102-111
<b>Toz Metalurjisi Yöntemiyle Mg-Sn Alaşımı Üretimi ve Karakterizasyonu</b> (Araştırma Makalesi)	112-119
<b>Yol Gözlemleyicisi Kullanarak Parametrik Belirsizlik İçeren MR Damperli Süspansiyon Sisteminin Yarı Aktif Doğrusal Olmayan Uyarlamalı Kontrolü</b> (Araştırma Makalesi)	120-127


## İçindekiler

<b>Bulanık AHP ve Bulanık WASPAS Yaklaşımı ile Kaizen Öneri Sistemi Değerlendirme Modeli</b> (Araştırma Makalesi)	128-138
<b>Atıksu Arıtma Tesislerinden Elde Edilen Hidroelektrik Üretiminin Türkiye Mesken Elektrik Talebini Karşılama Oranı</b> (Araştırma Makalesi)	139-145
<b>Bulanık Mantık Yaklaşımıyla Uzun Dönemli Stajyerlerin Firma Yerlerinin Belirlenmesi: Uygulamalı Eğitim Modelinde Uygulanması</b> (Araştırma Makalesi)	146-154
<b>Bitkilerde Tuz Toleransının Fizyolojik ve Biyokimyasal Bileşenleri</b> (Araştırma Makalesi)	155-174
<b>Importance of Attribute Selection for Parkinson Disease</b> (Araştırma Makalesi)	175-180
<b>The Effect of the Change of Impeller Speed on the Droplet Size Distribution of Pickering Emulsions in a Baffled Stirred Tank</b> (Araştırma Makalesi)	181-192
<b>Determination of Ceramic Cutting Tool Performance on Machining of Steel (PMD23) Produced by Powder</b> (Araştırma Makalesi)	193-198
<b>Nöropazarlama Uygulamalarında Ürün Grubu ve Sektör Seçimi</b> (Araştırma Makalesi)	199-207
<b>Döner (Spin) Kaplama ile İki Boyutlu Polimerik Nanokompozitlerin Geniş Alanlı Üretimleri</b> (Araştırma Makalesi)	208-216



## Performance Analysis of Machine Learning and Bioinformatics Applications on High Performance Computing Systems

\*<sup>1</sup>Zafer Aydın

<sup>1</sup>Abdullah Gul University, Department of Computer Engineering, Kocasinan, Kayseri, Turkey, zafer.aydin@agu.edu.tr, 

Research Paper

Arrival Date: 30.03.2019

Accepted Date: 28.08.2019

### Abstract

Nowadays, it is becoming increasingly important to use the most efficient and most suitable computational resources for algorithmic tools that extract meaningful information from big data and make smart decisions. In this paper, a comparative analysis is provided for performance measurements of various machine learning and bioinformatics software including scikit-learn, Tensorflow, WEKA, libSVM, ThunderSVM, GMTK, PSI-BLAST, and HHblits with big data applications on different high performance computer systems and workstations. The programs are executed in a wide range of conditions such as single-core central processing unit (CPU), multi-core CPU, and graphical processing unit (GPU) depending on the availability of implementation. The optimum number of CPU cores are obtained for selected software. It is found that the running times depend on many factors including the CPU/GPU version, available RAM, the number of CPU cores allocated, and the algorithm used. If parallel implementations are available for a given software, the best running times are typically obtained by GPU, followed by multi-core CPU, and single-core CPU. Though there is no best system that performs better than others in all applications studied, it is anticipated that the results obtained will help researchers and practitioners to select the most appropriate computational resources for their machine learning and bioinformatics projects.

**Keywords:** Machine learning, bioinformatics, high performance computing, speed performance analysis

### 1. INTRODUCTION

We live in an age with millions of data generated every day. Originally introduced in the fields of astronomy, genomics, and bioinformatics, the concept of big data is now showing itself in every aspect of our lives. The Internet search engine Google presents huge amounts of data in every field, from diagnostics and treatment of diseases to shopping on the internet. In order to understand the information hidden in large collections of data, various computational tools, technologies and disciplines are brought together such as databases, computer programming, algorithms, high performance computing, data mining, machine learning, and artificial intelligence. As a result of this endeavor, customer trends and preferences can be envisaged dynamically, companies can make better strategic and innovative decisions, weather, economic trends, energy and service demands can be forecasted better to plan resources more effectively. Furthermore, risk factors, security threats can be predicted ahead of time, diseases can be prognosed and prevented at an early stage, new drugs and therapies can be developed, all of which improve the quality of our lives.

Discovering and processing information in large collections of data calls for intelligent and efficient algorithms. For this purpose, artificial intelligence and machine learning methods are widely employed. Example applications of these techniques include object recognition from images, speech recognition, natural language processing, video classification, recommender systems, anomaly detection, forecasting, disease detection, survival analysis, churn prediction, and analyzing genes/proteins of organisms. Various algorithms have been proposed in the literature for making smart decisions. In addition to selecting the most suitable algorithm for the application of interest, it is also important to choose the right computational resources (both in terms of hardware and software) in order to process information accurately and efficiently. The running time of an algorithm can be different from one software to another. Furthermore, the possibility of executing the algorithm simultaneously on multiple processors in parallel (e.g. multi-core CPUs or GPUs) may improve the running time of an algorithm dramatically [1]. Based on this fact, high performance computing (HPC) systems have been developed that contain parallel file systems, fast communication interfaces, CPU and GPU nodes, all of



which aim to maximize the execution speed of computer programs [2].

There has been a number of studies in the literature that analyze the performance of different machine learning software. Kochura et al. compared Tensorflow, DeepLearning4J, and H2O in single and multi threaded modes [3]. Kovalev et al. compared Theano, Torch, Caffe, Tensorflow, Keras, and DeepLearning4J in terms of speed and accuracy [4]. Shatnawi et al. compared Tensorflow, Keras, Theano, and Microsoft's CNTK in terms of performance for object recognition from images [5]. Bahrapour et al. compared Caffe, Neon, Tensorflow, Theano, and Torch in terms of extensibility, hardware utilization and speed for implementing convolutional and recurrent neural networks [6]. In addition to these, there are also studies that compare the performance of software developed for other big data applications such as bioinformatics. Among those, Bader et al. developed a benchmark suite to evaluate the performance of bioinformatics software on HPC architectures [7] and Kurtz et al. compared performance of bioinformatics software on multi-core systems [8].

To date, most of the work in the literature concentrated on analyzing and comparing the speed of software only. Despite the prevalent work on popular software on deep learning and artificial intelligence, there is not much work that analyzes how these software behave in different HPC systems and how they compare to standard workstations. This could be important because running a program on an HPC cluster may not always be the best option due to waiting times in the queues. Furthermore, the available hardware resources in an HPC may not be the best choices for a given computer software.

This paper focuses on analyzing the speed of software and algorithms in selected fields of machine learning and bioinformatics on various HPC systems in Turkey, on workstations and on single-core CPU, multi-core CPU, and GPU platforms including NVIDIA's recently developed DGX-1, which is one of the fastest system architectures specialized for artificial intelligence [9]. The following scientific problems are considered: protein sequence alignment, protein structure prediction, respiratory viral infection detection, and optical character recognition by deep learning, all of which originate from scientific and/or technological projects. To the best of our knowledge there is no work in the literature that compares the performance of the selected software related to these problems on different HPC systems. The machine learning software tested include Tensorflow [10] scikit-learn [11], WEKA [12], Graphical Models Toolkit (GMTK) [13], libSVM [14], and ThunderSVM [15] for optical character recognition, protein structure prediction, and respiratory virus infection detection problems in which the train sets contain thousands of examples and hundreds of features. Among bioinformatics software, PSI-BLAST [16] and HHblits [17] are employed to align a protein's amino acid sequence to sequences in a

large database with millions of proteins. All of these applications require processing millions or billions of data elements.

## 2. MATERIAL AND METHOD

In the subsequent sections, the software and computer systems used in this study will be explained in more detail.

### 2.1. Operating System, Software and Algorithms

This section details the computational methods and algorithms implemented for bioinformatics, health informatics, and machine learning problems along with the software used.

#### 2.1.1. Operating System

All of the methods are implemented and tested using a Linux operating system with Ubuntu as the Linux distribution.

#### 2.1.2. Protein Sequence Alignment by PSI-BLAST

Protein sequence alignment is one of the widely used applications in bioinformatics research projects. The amino acid sequence of a query protein whose structure and/or function is unknown is compared against the sequences of database proteins. This enables to understand (i.e. annotate) the structure and/or function of the query protein by finding matches against database proteins with known function. PSI-BLAST [16] is a popular algorithm part of the BLAST software that is used to align the amino acid sequence of a query protein with millions of proteins in the non-redundant protein database (NR) of National Center for Biotechnology Information (NCBI) [18]. It is an iterative algorithm, which is developed mainly for finding hits (i.e. subject proteins) that have similar amino acid sequence as the query as well as distant hits that have low sequence similarity but high structural and/or functional similarity with the query. An example PSI-BLAST alignment is shown in Figure 1.

Chain A, Crystal Structure Of Beta-Luffin, A Ribosome Inactivating Protein At 2.0a Resolution  
Sequence ID: 1NIO\_A Length: 247 Number of Matches: 1

Score	Expect	Method	Identities	Positives	Gaps
101 bits(251)	1e-24	Compositional matrix adjust.	48/67(72%)	57/67(85%)	0/67(0%)
Query 1	VPSLATISLENSWSGLSKQIQLAGNNGIFRTPIVLVDNKGNRVQITNVTSKVVTSTNIQL	60			
Sbjct 180	VPSPAALSLENEWSALSQIQIQAQTNNGAFRTPVVIIDNKGORVEIKDVSQVVTNIIKL	239			
Query 61	LLNFRNI	67			
Sbjct 240	LLNKQNI	246			

**Figure 1.** PSI-BLAST alignment between two proteins

In this paper, PSI-BLAST version 2.7.1 is executed on various computing systems for flavodoxin protein with Protein Data Bank (PDB) ID 1FX1A, which contains 147 amino acids [19]. To compute these alignments, the NR database dated as September 4, 2018 is employed that contains 167,895,434 amino acid sequences and 61,228,200,318 amino acids. The following parameters are used for PSI-BLAST: number of iterations=3, e-value

threshold=10, inclusion threshold=0.001, and the number of threads=28. Therefore the parallel version of PSI-BLAST is executed on multi-core CPUs for speed comparison. Note that each query protein can have a different number of amino acids and therefore the running time of PSI-BLAST can be different for each protein.

### 2.1.3. Protein Sequence Alignment by HHblits

Formerly known as HHsearch, HHblits is an iterative protein sequence alignment algorithm that employs hidden Markov model (HMM) profiles and is capable of finding proteins with high structural and/or functional similarity to the query protein [17]. The sequence similarity between query and hits may be low or high depending on the availability of distant or close matches. HHblits is shown to provide more sensitive alignments and can find more distant hits than PSI-BLAST. An example HHblits alignment is shown in Figure 2.

```

Template alignment
A0AZU1PLN9 rRNA N-glycosidase OS=Artemisia annua OX=35608 GN=CTI12_AA136940 PE=3 SV=1
Probability: 84.8 E-value: 2.1 Score: 38.18 Aligned Cols: 42 Identities: 40% Similarity: 0.587

Q 2 PSLATISLENSWSGLSKQIQLA----QGNGGIFRTPIVLVDNKGNR 43 (67)
pslatislenswsglskqiqla----qgnggifrtipivlvdnkgnr
|...-|+||-|||...|...-|...|...|...|...|...|...|...|
pdamarsmenvwsalskqiqlwstmlyhcnpraipmpvppvvrdaqr
T 257 PDAMARSMENVWSALSQIQWSTMLYHCNPRAIRMPVPPVVRADQR 302 (358)

```

Figure 2. HHblits alignment between two proteins

In this paper, the query protein 1FX1A is aligned with the sequence database using the hhblits utility and the multiple alignment is computed using the hmake utility of HHblits. Uniprot20 is used as the sequence database dated as February 2016, which contains 8,290,068 proteins, 1,874,100,330 amino acids, and PDB70 as the HMM-profile database dated as 06 September 2014, which contains 36,595 proteins and 9,303,025 amino acids. The following parameters are used when computing the alignments: the number of iterations in the first step=2, the number of iterations in the second step=1, the number of threads=28. After performing the first step and building an HMM-profile, secondary structure sequence of the query is predicted using PSIPRED version 2.6 [20] and added to the HMM-profile model using addss.pl script of HHblits. The HMM-profile of the query is aligned with the HMM-profiles in the PDB70 database using the hhblits utility. During this step, the secondary structure label sequences of the hits are obtained from the DSSP database [21] automatically by HHblits.

### 2.1.4. Random forest by scikit-learn

Scikit-learn is a Python [22] library for implementing machine learning methods [11]. To analyze the performance of scikit-learn, a random forest classifier is implemented, which combines predictions from multiple decision trees using the bagging ensemble technique **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı..** A random forest model is depicted in Figure 3.

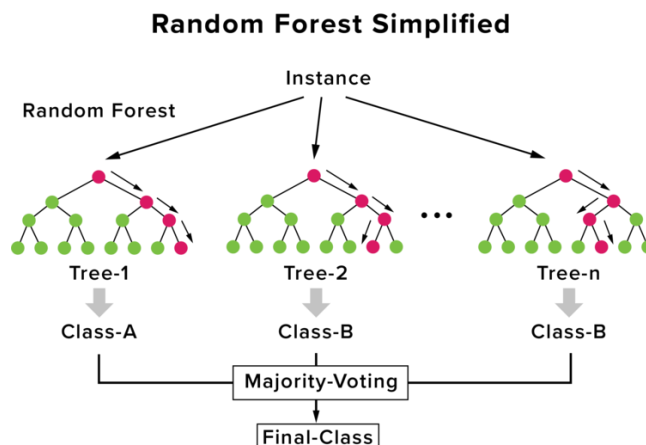


Figure 3. A random forest classification model [24]

A machine learning classifier aims to find a mapping between a given input feature vector  $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_D]$  and an output variable  $y$  so that

$$y = f(\mathbf{x}) \quad (1)$$

where  $x_i$  ( $1 \leq i \leq D$ ) represent feature variables (i.e. parameters),  $D$  is the number of dimensions and  $y$  can take a discrete class value. For example, each tree model in Figure 3 is a decision tree classifier that produce a class label  $y$  ( $1 \leq y \leq K$ ) as the output signal where  $K$  is the number of possible class types. Then the random forest model chooses the particular class type that is predicted most frequently by the decision tree classifiers according to the majority voting rule.

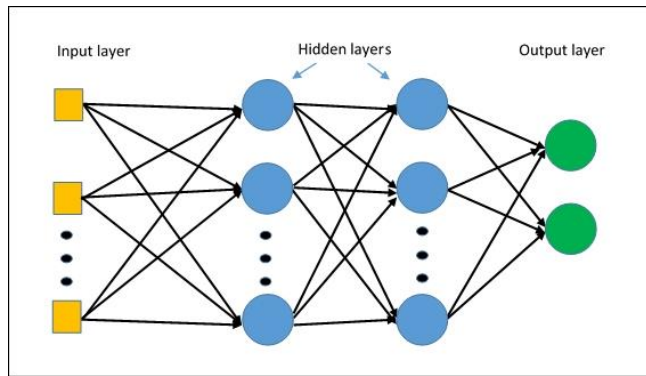
In order to train a machine learning classifier, a set of training samples are used, which are denoted as  $\mathbf{x}_n$  ( $1 \leq n \leq N$ ) where  $N$  is the number of samples in training set. Similarly, to evaluate the prediction accuracy of a classifier, a set of test examples are used. Training in this regard corresponds to learning the function  $f(\cdot)$  from the training set by minimizing a cost function with the ultimate goal of making correct predictions for examples that are in training set and those that are outside (i.e. for new samples).

For the random forest classifier model, a train set (with 1,000,000 samples and 100 features) and a test set (with 100,000 samples and 100 features) are generated artificially using the make\_classification method of scikit-learn's dataset class. The number of class labels is set to 2 (i.e. a binary classification problem). Then a random forest model is trained on the train set and class predictions are computed on test set. The number of trees parameter is set to 100, max\_depth to 2, random\_state to 0, and n\_jobs to 1 and 28 (i.e. single-core and multi-core executions). The scikit-learn version 0.20.2 is used in TRUBA, version 0.19.1 in İTÜ Uhem, version 0.20.1 in AGÜ HPC and version 0.19.2 is in all the remaining systems. These versions, albeit slightly different, are close to each other, which will not affect the performance of random forest models significantly. For instance, though the scikit-learn version in TRUBA is newer

than the other systems, it did not provide the fastest execution times as demonstrated in the results section. For this reason, the performance differences can be largely attributed to the hardware resources instead of the software versions.

### 2.1.5. Multi-layer perceptron by WEKA

WEKA software is developed in Java programming language for implementing various machine-learning methods [12]. In this paper, a multi-layer perceptron (MLP) neural network model **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** is implemented using WEKA for respiratory virus infection detection. An MLP architecture is illustrated in Figure 4.



**Figure 4.** A multi-layer perceptron neural network model [26]

In this architecture, the yellow squares represent input feature values  $x_i$  ( $1 \leq i \leq D$ ), the blue circles represent hidden nodes  $h_j^{(l)}$  ( $1 \leq l \leq 2$ ), ( $1 \leq j \leq M$ ), the green circles represent the output nodes  $y_k$  ( $1 \leq k \leq 2$ ). The output signal is computed by propagating the input feature vector  $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_D]$  from left to right in the network. The output signal at the hidden nodes (i.e. the one on the left) is computed by the following relation

$$h_j^{(1)} = \varphi(a_j) \quad (2)$$

where  $h_j^{(1)}$  represents the output of the  $j^{th}$  hidden node of the first hidden layer,  $\varphi(\cdot)$  denotes a non-linear activation function and  $a_j$  is computed as

$$a_j = \sum_{i=1}^D w_{ij}^{(1)} x_i \quad (3)$$

where  $w_{ij}^{(1)}$  is the weight parameter between the  $i^{th}$  input feature and the  $j^{th}$  hidden node of the first hidden layer. Applying the same functions for the second hidden layer, output of the network can be obtained as

$$\mathbf{y} = f(\mathbf{x}, \mathbf{w}) \quad (4)$$

where  $\mathbf{y} = [y_1, y_2, \dots, y_K]$  with  $K$  being the number of possible class types and  $\mathbf{w}$  is a vector that contains the set of all weight parameters of the network.

Based on this formulation, training a neural network corresponds to learning a set of weight parameters  $\mathbf{w}$  that

minimize a cost function. If squared loss is selected as the cost metric then the goal of training becomes finding  $\mathbf{w}$  that minimize

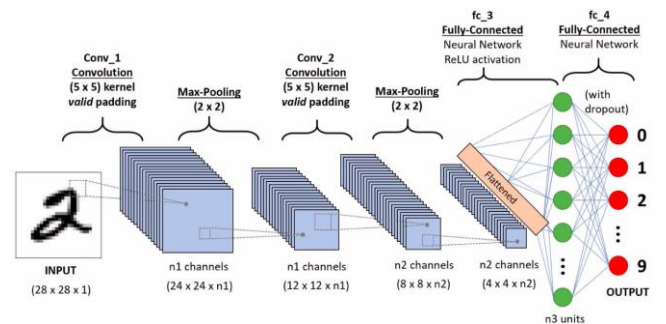
$$E(\mathbf{w}) = \sum_{n=1}^N (\mathbf{y}_n - \mathbf{t}_n)^2 \quad (5)$$

where  $\mathbf{y}_n$  is the network's output for the  $n^{th}$  data sample and  $\mathbf{t}_n$  is the true output for the  $n^{th}$  data sample.

The data set used for training and testing the MLP model contained gene expression data for Respiratory Viral DREAM Challenge, which was an international competition held in 2016-2017 and organized by Sage Bionetworks, Duke University, and Darpa [27]. The goal in this challenge was to predict whether a person will be infected by respiratory flu viruses (before and after being exposed to virus). Data is obtained by performing microarray experiments using Human Affymetrix assay and blood samples of the subjects [27]. The dataset contained 22,276 gene features, 118 samples (i.e. subjects), and 2 class labels, which represents whether a flu virus will be present in nasal samples of the subjects. The same dataset is used both for training and testing phases of the MLP model. The number of hidden layers is set to 1, the number of hidden units to 5, random number seed to 0, and number of threads to 1 and 28 (i.e. both single-core and multi-core CPU platforms are considered). Model training is performed by conjugate gradient algorithm [28], which is recommended when the number of features is large. In all experiments, WEKA version 3.8.0 is employed.

### 2.1.6. Deep Convolutional Neural Network by Tensorflow

Tensorflow is a Python library developed by Google for implementing neural network models [10]. In this paper, a deep convolutional network model [29] is implemented using Tensorflow for optical character recognition [30] from images. An example convolutional network is shown in Figure 5.

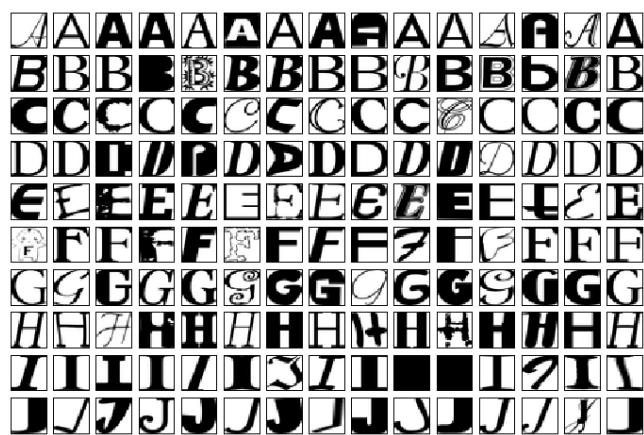


**Figure 5.** A deep convolutional neural network for image recognition [31]

A convolutional neural network operates similar to a multi-layer perceptron network. Instead of having a fully connected architecture it has a sparse structure with most of the weights are set to zero. In this paper, notMNIST dataset [32] is used which contains 28 by 28 images of characters ranging from A to J as shown in Figure 6. This dataset is

more challenging than the standard MNIST dataset [33], which is used for recognizing digits.

The notMNIST dataset is randomly partitioned into a train set of 200,000 images and a test set with 10,000 images. The convolutional network contains one input layer, three convolutional layers, two fully connected MLP layers and an output layer. The network has the following specifications. A 5 by 5 kernel is used at the convolutional layers. The “same” zero padding strategy is employed at the convolutional layers so that the signal dimensions are maintained. The activation function is set to ReLU in all hidden layers and softmax at the output layer. Each convolutional layer is followed by a max pooling layer with a kernel size of 2 by 2 and a stride size of 2 by 2. The number of filters in convolution layers is set to 8, 16, and 32, respectively. The number of hidden nodes in fully connected MLP layers is set to 256 and 128, respectively.



**Figure 6.** notMNIST dataset of characters from A to J [34]

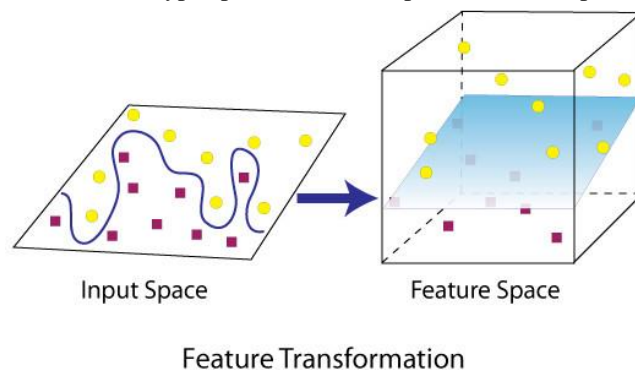
Dropout regularization is performed at each hidden layer in which the dropout probability set to 0.7. L2-norm regularization (i.e. weight decay) is also employed on the weight parameters with the regularization coefficient set to 0.001. The network is trained using the gradient descent algorithm with mini-batch size set to 128 and number of iterations to 100,001. The train set is shuffled and a random mini-batch is employed in each iteration. Weights are randomly initialized by the Xavier approach [35]. Learning rate is initialized to 0.1 and an exponential decay is performed for the learning rate with decay step set to 1000 and decay rate to 0.96. The loss function is selected as the cross-entropy, which is minimized to learn the weight parameters of the network. Tensorflow is executed on three different settings: single-core CPU, multi-core CPU (number of cores set to 28) and GPU. Once trained, the network was able to obtain 96.3% classification accuracy on test set. Tensorflow version 1.10.0 is employed in AGÜ HPC, 1.5.0 in İTÜ UEM, and 1.12.0 in all the remaining systems. Similar to scikit-learn, the software version differences do not contribute significantly to running time performance of Tensorflow. For example in TRUBA, version 1.12.0 is used, which is the most recent among the versions tested though

the running times of Tensorflow are not the smallest in this system.

### 2.1.7. Support Vector Machine by libSVM and ThunderSVM

libSVM [14] is developed in C++ programming language for implementing support vector machine (SVM) models [36], which runs on single-core CPU only. Recently, an alternative software named ThunderSVM [15] is introduced that parallelizes the kernel computation steps of an SVM. ThunderSVM is developed in C++ and can be executed on multi-core CPU and on GPU systems.

In this paper, a support vector machine model is implemented using libSVM and ThunderSVM for protein secondary structure prediction. Figure 7 shows the principle behind a support vector machine, which maps the input feature vectors to a new space by a kernel transformation and finds a linear hyper-plane that best separates data samples.



**Figure 7.** A support vector machine maps data samples to a higher dimensional space and finds a hyper-plane that best separates classes [37]

Given a training set of sample-label pairs  $(\mathbf{x}_n, y_n)$  ( $1 \leq n \leq N$ ) where  $\mathbf{x}_n \in \mathbb{R}^D$  and  $y_n \in \{-1, 1\}$ , an SVM classifier aims to solve the following optimization problem:

$$\min_{\mathbf{w}, b} \frac{1}{2} \mathbf{w}^T \mathbf{w} + C \sum_{n=1}^N \xi_n \quad (6)$$

subject to

$$y_n (\mathbf{w}^T \phi(\mathbf{x}_n) + b) \geq 1 - \xi_n \quad (7)$$

$$\xi_n \geq 0 \quad (8)$$

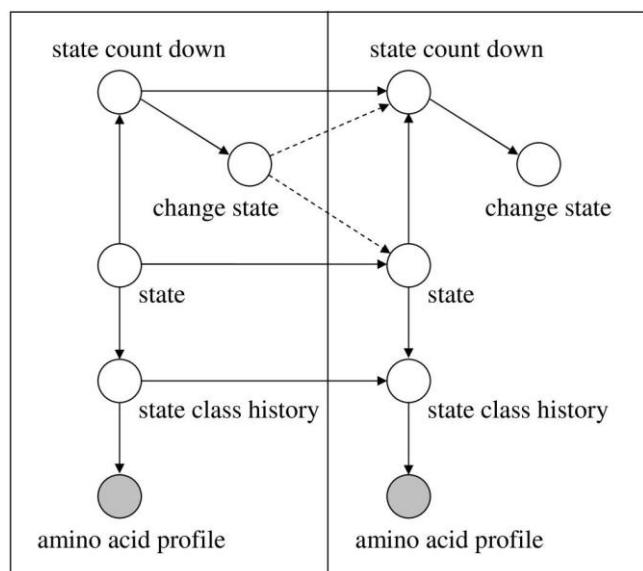
where  $C$  is the penalty parameter of the error term,  $b$  is the bias parameter, and  $K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \phi(\mathbf{x}_i) \phi(\mathbf{x}_j)$  is denoted as the kernel function. In this paper, an RBF (i.e. Gaussian) kernel is employed.

The dataset used to train and test the SVM classifier in this work contains position specific scoring matrix (PSSM) features obtained by PSI-BLAST and HHblits alignment methods as well as structural profile matrices. The train set contains 36,676 samples and the test set contains 10,497 samples. Each data sample corresponds to an amino acid of a protein. The number of features is 473 and the number of

class labels is 3. In all experiments, libSVM version 3.21 is employed.

### 2.1.8. Dynamic Bayesian Network by GMTK

Graphical Models Toolkit (GMTK) [13] is developed in C++ programming language for implementing probabilistic graphical models by Bilmes lab [38]. In this paper, a dynamic Bayesian network (DBN) [39], which is a time-series lattice model (a super-class of hidden Markov model [40]), is implemented using GMTK for protein secondary structure, solvent accessibility, and torsion angle class prediction problems [41]. A DBN model is shown in Figure 8. Predicting such properties of proteins is widely used as precursors for predicting the three dimensional structure, which enables to elucidate the functional role of the protein and has applications in drug design.



**Figure 8.** A dynamic Bayesian network is a probabilistic graphical model

For secondary structure prediction, two benchmark datasets named CB513 [42] and EVAset [43] are employed. For solvent accessibility and torsion angle class prediction, the EVAset benchmark is employed. 220 proteins are selected randomly from CB513 to form a train set, and another 220 to form a test set. As a result of this selection, the number of amino acid samples is obtained as 36,946 for train set and 36,676 for test set derived from CB513. The number of input features used to train each conditional Gaussian distribution of the DBN model is 120. A similar selection procedure is applied to EVAset. As a result, 2589 proteins with 532,216 amino acid samples are randomly selected to form the train set and 287 proteins with 52,379 amino acid samples to form the test set. The number of input features that are employed to train conditional Gaussian distributions of the DBN is 200 for solvent accessibility and torsion angle prediction experiments performed on EVAset.

Details of the DBN model implemented for predicting structural properties of proteins can be found in the papers

by Aydin et al. [44], [45]. All the experiments are performed on single-core CPU using GMTK version 1.4.4.

### 2.2. Hardware Resources

In this section, we explain the hardware specifications of the computing systems used in this work.

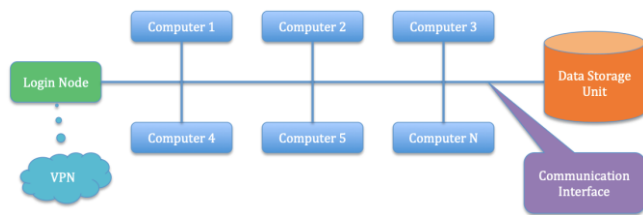
#### 2.2.1 TRUBA

TRUBA (Turkish National Science e-Infrastructure) also known as TÜBİTAK ULAKBİM High Performance and Grid Computing Center [46] is one of the national clusters of Turkey located in the city of Ankara. It contains various hardware resources and SLURM job queues (i.e. partitions). The software simulations performed in this paper are executed in different queues of TRUBA and on machines with different capacities. The jobs that used single-core CPU are executed on the single partition, those that employed multi-core CPUs are executed on the short partition, and those that required GPU are executed on the akya-cuda partition. The jobs that are sent to single partition are executed on machines named levrek, which have the following specifications: 32 CPUs, 2 sockets, 8 cores per socket, 2 threads per core, 2 nodes, CPU model Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2690 0 @ 2.90GHz, and 256 GB of RAM. The multi-core CPU versions of PSI-BLAST, HHblits, ThunderSVM, WEKA, and scikit-learn are executed on the short partition on machines named barbun, which have the following configurations: 80 CPUs, 2 sockets, 20 cores per socket, 2 threads per core, CPU model Intel(R) Xeon(R) Gold 6148 CPU @ 2.40GHz, and 384 GBs of RAM. The multi-core CPU versions of Tensorflow are executed on the short partition on machines called sardalya with the following maximum specifications: 56 CPUs, 2 sockets, 14 cores per socket, 2 threads per socket, CPU model Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2690 v4 @ 2.60GHz, and 256 GBs of RAM.

The GPU versions of ThunderSVM and Tensorflow are executed on akya-cuda partition which have the following maximum CPU configurations: 40 CPUs, 2 sockets, 20 cores per socket, 1 threads per core, CPU model Intel(R) Xeon(R) Gold 6148 CPU @ 2.40GHz, 384 GBs of RAM. The GPU configuration of akya-cuda includes 4 NVIDIA Tesla V100 with NVlink connection interface and 16 GBs of RAM. Details of hardware specifications in TRUBA can be found on the wiki page [47].

#### 2.2.2 İTÜ UHeM

UHeM [48] is established in Istanbul Technical University (İTÜ). It is known as National Center for High Performance Computing funded by the Ministry of Development. It has a distributed cluster system as shown in Figure 9.



**Figure 9.** Distributed cluster system of İTÜ UHeM

Similar to TRUBA, UHeM contains various hardware resources and SLURM job queues (i.e. partitions). The SLURM jobs of this paper are executed on shortq, defq, bigmemq and gpuq partitions of UHeM's Sariyer cluster. Each CPU server employed for the present work had the following specifications: 28 CPUs, 2 sockets, 14 cores per socket, 1 threads per core, CPU model Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2680 v4 @ 2.40GHz. The RAM sizes of these machines are typically 128 GB (except for machines having name range f004-f013 which have 512 GB corresponding to the queue named bigmemq). The gpuq partition contains NVIDIA Tesla K20m GPUs. Detailed hardware specifications of Sariyer cluster can be found on the wiki page [49].

### 2.2.3 Feynman Grid

Feynman Grid is the High Performance Computing cluster system of CompecTA company in Istanbul, Turkey [50]. All the CPU jobs in this work are executed in the short partition of Feynman Grid and the GPU jobs are executed on the cuda partition. The compute nodes have the following hardware specifications: 56 CPUs, 2 sockets, 14 cores per socket, 2 threads per core, CPU model Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2697 v3 @ 2.60GHz. The RAM capacity of each compute node is 128 GB. The GPU node contains 4 NVIDIA Tesla K80.

### 2.2.4 AGÜ HPC

AGÜ HPC is the High Performance Computing cluster established in Abdullah Gul University [51]. All CPU jobs are executed in shorter partition except for the CPU version of Tensorflow which is executed on the short partition. The hardware specifications of the compute nodes are as follows: 36 CPUs, 2 sockets, 18 cores per socket, 1 threads per core, CPU model Intel(R) Xeon(R) Gold 6150 CPU @ 2.70GHz. The RAM size in each compute node is 384 GBs. The GPU jobs are executed in cuda partition, which contains NVIDIA DGX-1, with V100 processor, 8 GPUs, NVlink connection interface and 512 GBs of RAM. Detailed specifications of DGX-1 can be found in [9].

### 2.2.5 Fujitsu Workstation

The Fujitsu workstation contains 32 CPUs, 2 sockets, 8 cores per socket, 2 threads per core, 2 nodes, CPU model Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2650 v2 @ 2.60GHz, and 64 GBs of RAM. As the GPU, Fujitsu has one NVIDIA Tesla K20c and one Quadro K2000.

### 2.2.6 Supermicro Workstation

The Supermicro workstation contains 28 CPUs, 2 sockets, 14 cores per socket, 1 thread per core, 2 nodes, CPU model Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2690 v4 @ 2.60GHz, and 128 GBs of RAM. This workstation also has two NVIDIA Tesla K80 GPUs.

## 3. FINDINGS

In this section, software execution times on various systems as well as the dependency of selected software on the number of CPUs are analyzed. Since there is no work in the literature that perform a similar analysis on the selected software and system configurations, the performance results obtained for Fujitsu and Supermicro workstations are taken as the baseline while the rest represent the HPC systems.

### 3.1 Speed Comparison of Systems

This section includes the running times of software on different systems. Tables 1 and 3 shows the running times of two bioinformatics software for protein sequence alignment, each executed twice with the second execution of a given software is performed right after the first execution finished. In these tables, MC stands for multi-core CPU in which 28 threads are used. According to Table 1, the best running times are obtained on Supermicro workstation (1st execution), TRUBA and AGÜ HPC (2nd execution). A large time difference is obtained between the first and the second executions of PSI-BLAST. This is due to the fact that the first time the program is executed, it loads the NR database with hundreds of millions of proteins to RAM, which is the main performance bottleneck. When the program is executed again soon after the first execution, the running time drops considerably due to the availability of the database in RAM's cache unless a script in the system clears the cache automatically.

An exception occurred for Fujitsu workstation which had a RAM capacity of 64 GBs where the NR database with size more than 90 GBs did not fit into RAM. For this reason, the second execution took much longer on this workstation as compared to other systems. A similar behavior is observed for UHeM. However the UHeM's PSI-BLAST job is submitted to bigmemq partition which has 512 GBs of RAM capacity.

Therefore the reason for having the second execution taking a long time may be attributed to the inavailability of the NR database in RAM's cache. This can be due to the fact that bigmemq is a partition that is designed for jobs that require high RAM capacity and automated system scripts may be preventing the jobs to use the cache in subsequent executions. Table 2 lists the partitions and machines (i.e. compute nodes) used to execute PSI-BLAST on various systems. Note that since Fujitsu and Supermicro are

workstation computers, they only contain one SLURM partition (i.e. no multiple partitions or nodes are defined on these machines).

Table 3 summarizes the running times of HHblits. The best results are obtained on Supermicro Workstation (1st execution) and UhEM (2nd execution). Similar to PSI-BLAST, there has been a difference between the running times of the first and the second execution. However this difference is less than PSI-BLAST, which could be related to the fact the protein sequence database employed in HHblits (i.e. Uniprot) is smaller than the NR database of PSI-BLAST. Table 4 lists partitions and machines (i.e. compute nodes) used to execute HHblits on various systems.

Note that on UhEM, shortq partition is used instead of bigmemq since the database of HHblits is not as large as the NR database of PSI-BLAST. For this reason, the running time of the second execution has reduced as compared to the PSI-BLAST experiments on UhEM.

**Table 1.** Running times of PSI-BLAST on various computing systems. A second submission is performed right after the first submission finished executing.

System	PSI-BLAST 1 MC	PSI-BLAST 2 MC
TRUBA	11 min 45 sec	<b>1 min 0 sec</b>
UhEM	30 min 01 sec	30 min 18 sec
Feynman	9 min 30 sec	2 min 22 sec
AGÜ	22 min 26 sec	<b>1 min 0 sec</b>
Fujitsu	41 min 38 sec	42 min 22 sec
Supermicro	<b>4 min 37 sec</b>	1 min 48 sec

**Table 2.** Partitions and nodes used for PSI-BLAST on various computing systems. A second submission is performed right after the first submission finished executing.

System	Partition, Node
TRUBA	short, barbun[68-70]
UhEM	bigmemq, f008
Feynman	short, cn03
AGÜ	shorter, cn01

**Table 3.** Running times of HHblits on various computing systems. A second submission is performed right after the first submission finished executing.

System	HHblits 1 MC	HHblits 2 MC
TRUBA	1 min 10 sec	35 sec
UhEM	1 min 06 sec	<b>29 sec</b>
Feynman	1 min 18 sec	1 min 03 sec
AGÜ	1 min 19 sec	1 min 0 sec
Fujitsu	1 min 37 sec	56 sec
Supermicro	<b>45 sec</b>	44 sec

**Table 4.** Partitions and nodes used for HHblits on various computing systems. A second submission is performed right after the first submission finished executing.

System	Partition, Node
TRUBA	short, barbun

UhEM	shortq, f001
Feynman	short, cn07
AGÜ	shorter, cn01

Table 5 contains the running time of the random forest model implemented by the scikit-learn library of Python. Reading data from disk to RAM, model training, and prediction times are evaluated separately both on single-core (SC) and multi-core (MC) CPUs, in which 28 threads are used for parallel processing. The best data upload time is obtained on Fujitsu workstation, and the best model training and prediction times are obtained on AGÜ HPC. Table 6 lists partitions and compute nodes used to run scikit-learn on various systems.

**Table 5.** Running times of random forest model of scikit-learn library of Python on various computing systems. Data upload, model training, and prediction are evaluated on single and multiple core CPUs.

System	Load SC	Train SC	Predict SC	Train MC	Predict MC
TRUBA	1 min 24 sec	5 min 28 sec	14 sec	3 min 42 sec	11 sec
UhEM	1 min 22 sec	3 min 55 sec	10 sec	35 sec	12 sec
Feynman	1 min 31 sec	6 min 36 sec	25 sec	40 sec	11 sec
AGÜ	56 sec	<b>3 min 46 sec</b>	<b>7 sec</b>	<b>17 sec</b>	<b>4 sec</b>
Fujitsu	<b>38 sec</b>	5 min 4 sec	12 sec	38 sec	14 sec
Supermicro	42 sec	3 min 57 sec	9 sec	32 sec	11 sec

**Table 6.** Partitions and nodes used for scikit-learn on various computing systems.

System	Partition, Node
TRUBA	single, levrek4
UhEM	shortq, s052
Feynman	short, cn01
AGÜ	shorter, cn01

Table 7 displays the running times of the multi-layer perceptron (MLP) neural network model implemented by the WEKA software. The time in each cell includes model training and testing since these operations are performed by a single line of command in WEKA. The best single-core running time is obtained on UhEM and the best multi-core running time on AGÜ HPC. The partitions and compute nodes used in this experiment are summarized on Table 8.

**Table 7.** Running times of multi-layer perceptron model of WEKA on various computing systems. Model is trained and tested on the same dataset. Combined model train and

prediction times are evaluated on single and multiple core CPUs.

System	MLP SC	MLP MC
TRUBA	2 min 41 sec	5 min 27 sec
UhEM	<b>2 min 9 sec</b>	6 min 19 sec
Feynman	2 min 46 sec	6 min 44 sec
AGÜ	2 min 53 sec	<b>2 min 54 sec</b>
Fujitsu	2 min 32 sec	6 min 6 sec
Supermicro	6 min 33 sec	-----

**Table 8.** Partitions and nodes used for WEKA on various computing systems.

System	Partition, Node
TRUBA	single, levrek4
UhEM	shortq, s052
Feynman	short, cn01
AGÜ	shorter, cn01

Table 9 includes the running times of the deep convolutional neural network model implemented by the Tensorflow library of Python on single-core CPU (SC), multi-core CPU (MC), and GPU. The multi-core CPU experiments are performed using 28 threads. Model training and prediction times are evaluated together and the running times are mostly dominated by model training since prediction takes much shorter than training. The best running times are obtained on Supermicro workstation for single-core and multi-core CPU and on AGÜ HPC for GPU. The GPU system of TRUBA gave segmentation fault error and that of Feynman Grid was on maintenance at the time these experiments were performed. The single core execution on Feynman Grid also gave error and could not be evaluated (the job was killed with no reason). The NVIDIA’s DGX-1 system performed three times faster than the NVIDIA’s Tesla K20c and K80 models available on the workstations. Table 10 contains the partitions and nodes used in Tensorflow experiments.

**Table 9.** Running time of deep convolutional neural network model of Tensorflow library of Python on various computing systems. The running times include model training and prediction on single-core, multiple core CPUs and GPU.

System	CNN SC	CNN MC	CNN GPU
TRUBA	4h 48 min 55 sec	1 h 13 min 36 sec	-----
UhEM	5 h 03 min 12 sec	1 h 11 min 05 sec	19 min 2 sec
Feynman	-----	3 h 27 min 05 sec	-----
AGÜ	5 h 35 min 29 sec	3 h 24 min 06 sec	<b>4 min 39 sec</b>
Fujitsu	2 h 47 min 18 sec	2 h 10 min 09 sec	13 min 57 sec
Supermicro	<b>1 h 34 min 33 sec</b>	<b>37 min 04 sec</b>	12 min 32 sec

**Table 10.** Partitions and nodes used for Tensorflow on various computing systems.

System	Partition, (CPU)	Node	Partition, (GPU)	Node, (GPU)
TRUBA	single, levrek110		akya-cuda, akya19	
UhEM	defq, s001		gpuq, f001	
Feynman	long, cn01		-----	
AGÜ	short, cn07		cuda, dgx01	

Table 11 shows the running times of support vector machine model implemented by libSVM, which only operates on single-core CPU. Model training and prediction steps are evaluated separately since these require separate lines of commands. The best running times are obtained by Supermicro workstation though other systems also gave similar performance. The SLURM partitions and compute nodes used in these experiments are summarized in Table 12.

**Table 11.** Running times of support vector machine model of libSVM on various computing systems. The running times for model training and prediction are obtained separately on single-core CPU.

System	SVM Train	SVM Predict
TRUBA	10 min 10 sec	2 min 27 sec
UhEM	9 min 31 sec	2 min 14 sec
Feynman	16 min 04 sec	3 min 03 sec
AGÜ	10 min 56 sec	2 min 23 sec
Fujitsu	10 min 29 sec	2 min 32 sec
Supermicro	<b>9 min 07 sec</b>	<b>2 min 05 sec</b>

**Table 12.** Partitions and nodes used for libSVM on various computing systems.

System	Partition, Node
TRUBA	single, levrek112
UhEM	defq, s076
Feynman	short, cn03
AGÜ	shorter, cn01

**Table 13.** Running times of support vector machine model of ThunderSVM on various computing systems. Model training and prediction times are evaluated on single core CPU, multi core CPU and GPU.

System	Tra in SC	Pre d SC	Tra in MC	Pre d MC	Tra in GPU	Pred GPU
TRUBA	393 sec	57 sec	64 sec	<b>8 sec</b>	<b>9 sec</b>	<b>5 sec</b>
UhEM	<b>58 sec</b>	<b>11 sec</b>	<b>55 sec</b>	11 sec	23 sec	8 sec
Feynman	104 sec	29 sec	159 sec	27 sec	-----	-----
AGÜ	778 sec	113 sec	170 sec	58 sec	13 sec	7 sec



Fujitsu	213 sec	13 sec	209 sec	66 sec	30 sec	10 sec
Supermicro	110 sec	16 sec	109 sec	15 sec	16 sec	6 sec

Table 13 presents the running times of the support vector machine model implemented by ThunderSVM on single-core CPU (SC), multi-core CPU (MC) and GPU. Model training and prediction times are evaluated separately. The best results for single-core model training, single-core prediction and multi-core CPU model training are obtained on UhEM and the best results for multi-core CPU model prediction as well as GPU based model training and prediction are obtained on TRUBA.

The GPU running time of DGX-1 is also obtained as close to TRUBA's recently established GPU system, which also had V100 processors and NVlink communication interface. Since the SVM job did not require significant amount of RAM the GPU servers performed comparably well. SLURM partitions and compute nodes used in these experiments are listed in Table 14.

**Table 14.** Partitions and nodes used for ThunderSVM on various computing systems.

System	Partition, Node (SC)	Partition, Node (MC)	Partition, Node (GPU)
TRUBA	single, levrek4	single, barbun	akya-cuda, akya9
UhEM	shortq, s025	shortq, s025	gpuq, f003
Feynman	short, cn01	short, cn01-02	-----
AGÜ	shorter, cn01	shorter, cn01	cuda, dgx01

Table 15 includes the running times of dynamic Bayesian network model implemented using GMTK software for secondary structure prediction on CB513 benchmark. Similarly, Tables 17, 19, and 21 include the running times of GMTK on EVAsset benchmark for secondary structure prediction, for solvent accessibility prediction, and for torsion angle class prediction, respectively. In all experiments, model training and prediction steps are executed separately on single-core CPU.

The best running times are typically obtained on the Supermicro workstation, except for torsion angle class prediction on EVAsset, which had the best running times on UhEM. The SLURM queues and compute nodes employed in these experiments are tabulated in Tables 16, 18, 20, and 22.

**Table 15.** Running times of dynamic Bayesian network model implemented on CB513 benchmark using GMTK for protein secondary structure prediction on various computing

systems. The running times for model training and prediction are obtained separately on single-core CPU.

System	DBN Train	DBN Predict
TRUBA	54 sec	14 min 41 sec
UhEM	32 sec	14 min 31 sec
Feynman	39 sec	17 min 07 sec
AGÜ	38 sec	15 min 54 sec
Fujitsu	30 sec	13 min 56 sec
Supermicro	<b>25 sec</b>	<b>12 min 15 sec</b>

**Table 16.** Partitions and nodes used for secondary structure prediction on CB513 benchmark using GMTK on various computing systems.

System	Partition, Node
TRUBA	single, levrek7
UhEM	shortq, s070
Feynman	short, cn03
AGÜ	shorter, cn01

**Table 17.** Running times of dynamic Bayesian network model implemented on EVAsset benchmark using GMTK for protein secondary structure prediction on various computing systems. The running times for model training and prediction are obtained separately on single-core CPU.

System	DBN Train	DBN Predict
TRUBA	28 min 05 sec	16 min 02 sec
UhEM	15 min 06 sec	14 min 04 sec
Feynman	18 min 36 sec	18 min 06 sec
AGÜ	16 min 29 sec	17 min 42 sec
Fujitsu	16 min 51 sec	14 min 43 sec
Supermicro	<b>14 min 10 sec</b>	<b>13 min 20 sec</b>

**Table 18.** Partitions and nodes used for secondary structure prediction on EVAsset benchmark using GMTK on various computing systems.

System	Partition, Node
TRUBA	single, levrek122
UhEM	shortq, f001
Feynman	short, cn01
AGÜ	shorter, cn01

**Table 19.** Running times of dynamic Bayesian network model implemented on EVAsset benchmark using GMTK for protein solvent accessibility prediction on various computing systems. The running times for model training and prediction are obtained separately on single-core CPU.

System	DBN Train	DBN Predict
TRUBA	23 min 46 sec	2 min 52 sec
UhEM	15 min 45 sec	2 min 48 sec
Feynman	19 min 51 sec	3 min 41 sec
AGÜ	18 min 19 sec	3 min 28 sec
Fujitsu	17 min 03 sec	2 min 52 sec
Supermicro	<b>14 min 53 sec</b>	<b>2 min 35 sec</b>

**Table 20.** Partitions and nodes used for solvent accessibility prediction on EVAset benchmark using GMTK on various computing systems.

System	Partition, Node
TRUBA	single, levrek122
UhEM	shortq, f005
Feynman	short, cn01
AGÜ	shorter, cn01

**Table 21.** Running times of dynamic Bayesian network model implemented using GMTK for protein torsion angle class prediction on various computing systems. The running times for model training and prediction are obtained separately on single-core CPU.

System	DBN Train	DBN Predict
TRUBA	17 min 40 sec	1 h 15 min 17 sec
UhEM	<b>9 min 12 sec</b>	1 h 15 min 25 sec
Feynman	13 min 08 sec	1 h 27 min 07 sec
AGÜ	12 min 01 sec	1 h 22 min 33 sec
Fujitsu	10 min 59 sec	1 h 12 min 32 sec
Supermicro	9 min 51 sec	<b>1 h 02 min 40 sec</b>

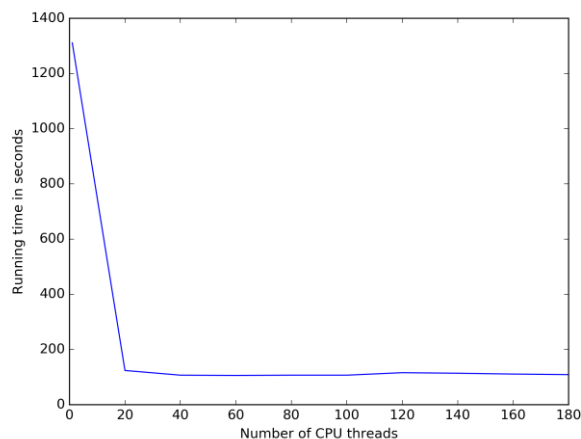
**Table 22.** Partitions and nodes used for torsion angle class prediction on EVAset benchmark using GMTK on various computing systems.

System	Partition, Node
TRUBA	single, levrek122
UhEM	defq, s047
Feynman	short, cn01
AGÜ	shorter, cn01

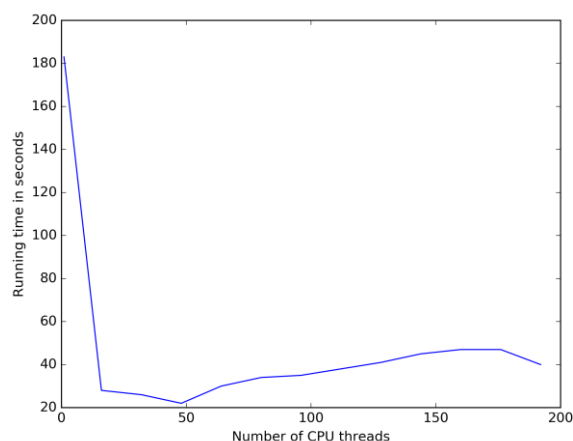
### 3.2 Optimizing the number of CPU threads

In this section, three methods are selected that have multi-core CPU implementation available: PSI-BLAST, HHblits and WEKA’s MLP method. The software running times are obtained with respect to the number of CPU threads including single core and multi-core CPU options (Figures 10-12). According to Figure 10, there is a considerable increase in performance of PSI-BLAST if the program is executed on multiple CPU cores in parallel as compared to single-core execution, which took 1311 seconds. The best running time is obtained as 106 seconds using 60 threads, a 12 fold improvement in performance as compared to single core execution. A similar behavior is obtained for the HHblits software for which the best running time is obtained as 22 seconds when the number of CPU threads is 48. This is an 8 fold increase in performance as compared to single core execution, which took 183 seconds (Figure 11). On the other hand, the multi layer perceptron model implemented by WEKA software did not benefit much from increasing the number of CPU cores (Figure 12). Almost all cases obtained a similar running time around 5 minutes and 30 seconds with the best running time obtained using 16 CPU threads. This experiment is also repeated using Tensorflow software (both in multi core CPU and GPU) and a similar behaviour is obtained and GPU performance was even worse than CPU

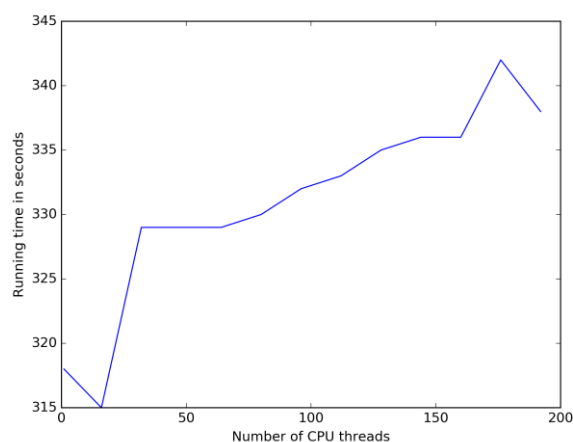
(results not shown). Based on these, it can be anticipated that the MLP model implementation in these software may not be quite suitable for parallelization across multiple CPU cores.



**Figure 10.** Running time of PSI-BLAST with respect to the number of CPU threads



**Figure 11.** Running time of HHblits with respect to the number of CPU threads



**Figure 12.** Running time of MLP model implemented using WEKA with respect to the number of CPU threads

#### 4. DISCUSSION

This work provides a comparative and comprehensive speed analysis of selected machine learning and bioinformatics software on various high performance computing systems. The following can be deduced from the analysis provided in this work:

- For single core jobs, workstations with sufficient CPU and RAM resources can perform comparably or better than HPC cluster systems, which are typically loaded with many jobs running simultaneously. This will also reduce the waiting times in the queue of a large system. Therefore to optimize the computational needs of a research lab, both having access to workstation computers and larger cluster systems will be the best choice.
- HPC clusters can be particularly more useful than workstations for programs that can run in multiple CPU or GPU cores or for programs that should be run repeatedly for different parameter settings.
- GPU versions of the programs typically perform better than CPU versions especially if the algorithm is suitable for parallelization across multiple cores. Examples include deep convolutional neural networks and support vector machines. An example exception to this behavior is the MLP neural network model for which the GPU performance is worse than CPU due to training algorithm being less suitable for parallelization.
- In certain cases, CPU nodes can still be preferred over GPU nodes. One example can be hyper-parameter optimization of machine learning models, which requires executing the same algorithm many times each with a different hyper-parameter setting. From a practical stand point, such an optimization can be parallelized across multiple CPU cores more easily (serial parallelization) as the number of GPU nodes in a system will typically be less than the number of CPU nodes and parallelizing across thousands of GPU cores will require more advanced programming skills such as re-implementing the hyper-parameter optimization scripts using more advanced software (e.g. CUDA programming).
- Using GPU systems specialized for the problem of interest can provide significant performance gains. For example, NVIDIA's DGX-1 developed for artificial intelligence and machine learning applications contains high number of GPU cores, high speed processors, high RAM capacity, and fast communication interface called NVlink enabling faster model training as compared to older GPU models such as Tesla K80.
- As the number of CPU threads are increased, the performance of an application can also increase but may saturate and start to decrease after some point. This could be due to the memory system's not being able to service data requests efficiently because the processes share the limited resources of cache capacity and memory bandwidth. Scaling can be harmed by memory loading/storing operations. Memory intensive programs

can therefore suffer from memory bandwidth saturation. Other factors can include increased I/O requests of increased number of processes and whether the algorithm is suitable for parallelization. For this reason, to get the most out of parallel processing, hardware and software conditions should be optimized together.

#### 5. CONCLUSION

This paper presents a comprehensive analysis for the running time performance of popular software on selected research problems and HPC systems. As a future work, a similar analysis can be performed using other software on different fields and problems such as finance, forecasting; on platforms such as cloud computing; and on larger datasets where RAM size also becomes a bottleneck. Efforts in system performance analysis will provide richer information and guidance to end users for optimizing the performance of their applications.

#### 6. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by 3501 TUBITAK National Young Researchers Career Award [grant number 113E550]. The numerical calculations reported in this paper were fully/partially performed at TUBITAK ULAKBIM, High Performance and Grid Computing Center (TRUBA resources), the National Center for High Performance Computing of Turkey (UHeM) under project no 5004062016, AGÜ HPC, and Feynman Grid. Special thanks to Mr. Aydın Şaşmaz, the manager of the CompecTA company, for making the Feynman Grid and its resources available. Mr. Kenan Pelit and Mr. Ekrem Seren from CompecTA provided great support as solution architects in installing some of the software tested in this work.

#### REFERENCES


- [1]. R. Bekkerman, M. Bilenko, and J. Langford, *Scaling Up Machine Learning: Parallel and Distributed Approaches*, Cambridge University Press, 2012.
- [2]. Supercomputer, <https://en.wikipedia.org/wiki/Supercomputer> (first published on 31 January 2002).
- [3]. Y. Kochura, S. Stirenko, O. Alienin, M. Novotarskiy, and Y. Gordienko, "Performance Analysis of Open Source Machine Learning Frameworks for Various Parameters in Single-Threaded and Multi-Threaded Modes", In: Shakhovska N., Stepashko V. (eds) *Advances in Intelligent Systems and Computing II*. CSIT 2017. *Advances in Intelligent Systems and Computing*, vol 689. Springer, 243-256, 2018. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-70581-1\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-319-70581-1_17).
- [4]. V. Kovalev, A. Kalinovsky, and S. Kovalev, "Deep Learning with Theano, Torch, Caffe, TensorFlow, and DeepLearning4J: Which One Is the Best in Speed and Accuracy?", *International Conference on Pattern*

- Recognition and Information Processing, (2016). <http://elib.bsu.by/handle/123456789/158561>.
- [5]. A. Shatnawi, G. Al-Bdour, R. Al-Qurran, and M. Al-Ayyoub, "A Comparative Study of Open Source Deep Learning Frameworks", IEEE 9<sup>th</sup> International Conference on Information and Communication Systems (ICICS), 72-77, (2018). DOI: 10.1109/IACS.2018.8355444.
- [6]. S. Bahrampur, N. Ramakrishnan, L. Schott, and M. Shah, "Comparative Study of Deep Learning Software Frameworks", arXiv:1511.06435, 2016.
- [7]. D.A. Bader, Y. Li, T. Li, and V. Sachdeva, "BioPerf: A Benchmark Suite to Evaluate High-Performance Computer Architecture on Bioinformatics Applications", The IEEE International Symposium on Workload Characterization (IISWC 2005), Austin, TX, October 6-8, 2005. DOI: 10.1109/IISWC.2005.1526013.
- [8]. M. Kurtz, F. J. Esteban, P. Hernandez, J. A. Caballero, A. Guevara, G. Dorado, and S. Galvez, "Bioinformatics Performance Comparison of Many-core Tile64 vs. Multi-core Intel Xeon", Clei Electronic Journal, vol. 17, no. 1, 1-9, 2014.
- [9]. NVIDIA DGX-1, <https://www.nvidia.com/en-us/data-center/dgx-1/> (published on 9 October 2017).
- [10]. M. Abadi et al., "Tensorflow: A system for large-scale machine learning", 12th USENIX Symposium on Operating Systems Design and Implementation (OSDI), USENIX Association, 265-283, (2016). Software available at <https://www.tensorflow.org>. (published on 5 March 2019).
- [11]. F. Pedregosa et al., "Scikit-learn: machine learning in python", Journal of Machine Learning Research, vol. 12, pp. 2825-2830, 2011. Software available at <https://scikit-learn.org/stable/> (published on 20 October 2011). Url: <http://www.jmlr.org/papers/volume12/pedregosa11a/pedregosa11a.pdf>.
- [12]. E. Frank, M. A. Hall, and I. Witten, "The WEKA Workbench. Online Appendix for "Data Mining: Practical Machine Learning Tools and Techniques", Morgan Kaufmann, Fourth Edition, 2016. Software available at <https://www.cs.waikato.ac.nz/ml/weka/> (published on 13 July 2008).
- [13]. J. Bilmes and G. Zweig, "The graphical models toolkit: An open source software system for speech and time-series processing", IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing, vol. 4, IV-3916-IV-3919, (2002). Software available at <https://melodi.ee.washington.edu/gmtk/> (published on 20 October 2014). DOI: 10.1109/ICASSP.2002.5745513.
- [14]. C.-C. Chang and C.-J. Lin, "LIBSVM: a library for support vector machines", ACM Transactions on Intelligent Systems and Technology, vol. 2, pp. 27:1--27:27, 2011. Software available at <https://www.csie.ntu.edu.tw/~cjlin/libsvm/> (published on 15 July 2018). DOI: 10.1145/1961189.1961199.
- [15]. Z. Wen, J. Shi, Q. Li, B. He, and J. Chen, "ThunderSVM: A Fast SVM Library on GPUs and CPUs", Journal of Machine Learning Research, vol. 19, pp. 1-5, 2018. Software available at <https://thundersvm.readthedocs.io/en/latest/> (published on 2 November 2017).
- [16]. S. F. Altschul, T. L. Madden, A. A. Schaffer, J. Zhang, Z. Zhang, W. Miller, and D. J. Lipman, "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs", Nucleic Acids Res. 25 (17), 3389-3402, (1997). Software available at <https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi> (published on 30 May 2019). DOI: 10.1093/nar/25.17.3389.
- [17]. M. Remmert, A. Biegert, A. Hauser, and J. Söding, "HHblits: Lightning-fast iterative protein sequence searching by HMM-HMM alignment", Nat. Methods, 9 (2), 173-175, (2011). Software available at <https://github.com/soedinglab/hh-suite> (published on 27 February 2019). DOI: 10.1038/nmeth.1818.
- [18]. NCBI, URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov> (first published on Nov. 4, 1988).
- [19]. Protein Data Bank (PDB), <https://www.rcsb.org> (published on 23 April 2019).
- [20]. D. T. Jones, "Protein secondary structure prediction based on position-specific scoring matrices", Journal of Molecular Biology, vol 292, no. 2, 195-202, 1999. Software available at <http://bioinf.cs.ucl.ac.uk/psipred/> (published on 26 June 2009). DOI: 10.1006/jmbi.1999.3091.
- [21]. DSSP, URL: [https://swift.cmbi.umcn.nl/gv/dssp/DSSP\\_1.html](https://swift.cmbi.umcn.nl/gv/dssp/DSSP_1.html), (first published in 1983).
- [22]. Python, <https://www.python.org> (published on 22 February 2014).
- [23]. F. Bulut, "Sınıflandırıcı Topluluklarının Dengesiz Veri Kümeleri Üzerindeki Performans Analizleri", Bilişim Teknolojileri Dergisi, 9(2), 153, 2016. DOI: 10.17671/btd.81137.
- [24]. Artnome, <https://www.artnome.com/news/2018/11/8/inventing-the-future-of-art-analytics> (published on 12 November 2018).
- [25]. F. Bulut, "Çok katmanlı algılayıcılar ile doğru meslek tercihi", Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik, 17(1), 97-109, 2016. DOI: 10.18038/btda.45787.
- [26]. Multi-layer perceptron, <https://www.oreilly.com/library/view/getting-started-with/9781786468574/ch04s04.html> (published on 4 August 2016).
- [27]. S. Fourati et al., "A crowdsourced analysis to identify ab initio molecular signatures predictive of susceptibility to viral infection", Nature Communications, vol. 9, no. 1, pp. 1-11, 2018. Challenge web site: <https://www.synapse.org/#!Synapse:syn5647810/wiki/399103> (first published on 17 May 2016). DOI: 10.1038/s41467-018-06735-8.
- [28]. C. M. Bishop, Neural Networks for Pattern Recognition, Oxford University Press, 1996.
- [29]. Convolutional neural network, [https://en.wikipedia.org/wiki/Convolutional\\_neural\\_network](https://en.wikipedia.org/wiki/Convolutional_neural_network) (first published on 31 August 2013).
- [30]. Optical character recognition, [https://en.wikipedia.org/wiki/Optical\\_character\\_recognition](https://en.wikipedia.org/wiki/Optical_character_recognition) (first published on 7 December 2005).
- [31]. A comprehensive guide to convolutional neural networks, <https://towardsdatascience.com/a-comprehensive->

- guide-to-convolutional-neural-networks-the-eli5-way-3bd2b1164a53 (published on 15 December 2018).
- [32]. notMNIST dataset, <http://yaroslavvb.blogspot.com/2011/09/notmnist-dataset.html> (published on 8 September 2011).
- [33]. MNIST dataset, [https://en.wikipedia.org/wiki/MNIST\\_database](https://en.wikipedia.org/wiki/MNIST_database) (first published on 17 August 2013).
- [34]. Using notMNIST dataset from Tensorflow, <http://enakai00.hatenablog.com/entry/2016/08/02/102917> (published on 2 August 2016).
- [35]. X. Glorot and Y. Bengio, "Understanding the difficulty of training deep feedforward neural networks", Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference on Artificial Intelligence and Statistics (AISTATS), 249-256, (2009). Available at <http://proceedings.mlr.press/v9/glorot10a/glorot10a.pdf>.
- [36]. Support vector machine, [https://en.wikipedia.org/wiki/Support-vector\\_machine](https://en.wikipedia.org/wiki/Support-vector_machine) (first published on 27 July 2002).
- [37]. W. Yu, T. Liu, R. Valdez, M. Gwinn, and M. J. Khoury, "Application of support vector machine modeling for prediction of common diseases: the case of diabetes and pre-diabetes", BMC Medical Informatics and Decision Making, vol. 10, no. 1, 2010. DOI: 10.1186/1472-6947-10-16.
- [38]. J. A. Cuff and G. J. Barton, "Evaluation and improvement of multiple sequence methods for protein secondary structure prediction", Proteins, 34(4), 508–519, 1999. Dataset is available at <http://www.compbio.dundee.ac.uk/jpred/legacy/data/> (first published in 1999).
- [39]. Dynamic Bayesian network, [https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic\\_Bayesian\\_network](https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_Bayesian_network) (first published on 4 December 2004).
- [40]. Hidden Markov model, [https://en.wikipedia.org/wiki/Hidden\\_Markov\\_model](https://en.wikipedia.org/wiki/Hidden_Markov_model) (first published on 3 October 2002).
- [41]. Protein structure prediction, [https://en.wikipedia.org/wiki/Protein\\_structure\\_prediction](https://en.wikipedia.org/wiki/Protein_structure_prediction) (published on 21 March 2007).
- [42]. I. Y. Y. Koh, V. A. Eylich, M. A. Marti-Renom, D. Przybylski, M. S. Madhusudhan, N. Eswar, O. Graña, F. Pazos, A. Valencia, A., and B. Rost, "EVA: Evaluation of protein structure prediction servers", Nucleic Acids Research, 31(13), 3311–3315, 2003. DOI: 10.1093/nar/gkg619.
- [43]. Z. Aydin, A. Singh, J. Bilmes and W. S. Noble, "Learning sparse models for a dynamic Bayesian network classifier of protein secondary structure," BMC Bioinformatics, 12:154, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1186/1471-2105-12-154>.
- [44]. Z. Aydin, N. Azgınoğlu, H. I. Bilgin, and M. Celik, "Developing Structural Profile Matrices for Protein Secondary Structure and Solvent Accessibility Prediction", accepted to Bioinformatics, 2019. DOI: 10.1093/bioinformatics/btz238.
- [45]. TRUBA, <https://www.truba.gov.tr/index.php/en/main-page/> (first published in 2003).
- [46]. TRUBA wiki page, [http://wiki.truba.gov.tr/index.php/Ana\\_sayfa](http://wiki.truba.gov.tr/index.php/Ana_sayfa) (first published on 1 December 2013).
- [47]. Uhem, <http://www.uhem.itu.edu.tr> (published in 2016).
- [48]. İTÜ Uhem wiki page, [http://wiki.uhem.itu.edu.tr/w/index.php/Sarıyer\\_sistemine\\_i\\_ş\\_vermek](http://wiki.uhem.itu.edu.tr/w/index.php/Sarıyer_sistemine_i_ş_vermek) (first published on 19 October 2016).
- [49]. CompecTA, <https://www.compecta.com.tr> (first published in 2007).
- [50]. Abdullah Gul University, <http://www.agu.edu.tr> (first published in 2015).

## Kitosan-Vermikülit Kompoziti Kullanılarak Sulu Çözümlerden Etkin Kurşun Giderimi: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar

<sup>1</sup>Zeynep Mine Şenol

<sup>1</sup>Cumhuriyet Üniversitesi, Zara Ahmet Çuhadaroğlu MYO, Gıda İşleme Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye,  
msenol@cumhuriyet.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 24.02.2019

Kabul Tarihi: 29.08.2019

### Öz

Bu çalışmada, sulu çözeltiden kurşun iyonlarının etkin giderimi için düşük maliyetli, doğal etkin bir adsorban, kitosan (Ch) – vermikülit (V) kompozit materyali sentezlenmiştir. Ch-V kompoziti FT-IR SEM-EDX ve PZC analizleri ile karakterize edilmiştir. Pb<sup>2+</sup> için Ch-V kompozitinin adsorban özellikleri adsorpsiyonun pH, derişim, kinetik (zaman), termodinamik (sıcaklık) ve geri kazanım açısından değerlendirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Langmiur, Freundlich ve Dubinin Radushkevich izoterm modellerine uygulanmış ilgili parametreler türetilmiştir. Langmiur eşitliğinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0.154 mol kg<sup>-1</sup> ve K<sub>L</sub> değeri ise 3441 L mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Freundlich modelinden adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X<sub>F</sub> 10.3 ve β yüzey heterojenliği ise 0.537 bulunmuştur. Sonuçlar deneysel verilerin Freundlich modeline daha iyi uyum sağladığını ortaya koymuştur. Dubinin Radushkevich modelinden adsorpsiyon enerjisi 9.7 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyon sürecinin kimyasal olduğunu ifade etmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece modele uyum sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyonun termodinamik değerlendirilmesinden ΔH<sup>0</sup> değeri 5.09 kJ mol<sup>-1</sup> bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyonun endotermik olduğunu işaret eder. ΔS<sup>0</sup> ise 69.7 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyon sürecinde biyosorbent/çözelti arayüzündeki rastgelelikte bir artma olduğunu gösterir. 298.15 °C için Gibbs serbest enerji değişimi, -15.7 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur ve bu durum adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Geri kazanım çalışmalarını Ch-V kompozitinin iyi bir adsorpsiyon/desorpsiyon performansına sahip olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kitosan, vermikülit, kompozit, adsorpsiyon, kurşun

## Efficient Lead Removal from Aqueous Solution Using Chitosan-Vermiculite Composite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies

Zeynep Mine Şenol

<sup>1</sup>Cumhuriyet Üniversitesi, Zara Ahmet Çuhadaroğlu MYO, Gıda İşleme Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye,  
msenol@cumhuriyet.edu.tr

### Abstract

In this study, a cost effective, naturally effective adsorbent, chitosan (Ch) - vermiculite (V) composite material for the efficient removal of lead ions from aqueous solution was synthesized. The Ch-V composite was characterized by FT-IR SEM-EDX and PZC analyzes. The adsorbent properties of Ch-V composite for Pb<sup>2+</sup> were evaluated in terms of pH, concentration, kinetic (time), thermodynamic (temperature) and recovery of adsorption. The experimental data obtained are derived from the relevant parameters applied to the Radushkevich isotherm models of Langmiur, Freundlich and Dubinin. The maximum adsorption capacity was found to be 0.154 mol kg<sup>-1</sup> and the K<sub>L</sub> value was 3441 L mol<sup>-1</sup>. Freundlich model is a measure of adsorption capacity X<sub>F</sub> 10.3 and β surface heterogeneity is 0.537. The results showed that the experimental data fit better with the Freundlich model. The adsorption energy of Dubin Radushkevich model was found to be 9.7 kJ mol<sup>-1</sup>, which indicates that the adsorption process is chemical. Adsorption kinetics were found to adapt to the pseudo-second model. The olduğun ΔH<sup>0</sup> value of adsorption was found to be 5.09 kJ mol<sup>-1</sup>, indicating that the adsorption is endothermic. ΔS<sup>0</sup> was found as 69.7 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> which indicates an increase in the randomness of the biosorbent/solution interface during the adsorption process. Gibbs free energy exchange for

\*Sorumlu yazar: Cumhuriyet Üniversitesi, Zara Ahmet Çuhadaroğlu MYO, Gıda İşleme Bölümü, 58140 Sivas, Türkiye,  
msenol@cumhuriyet.edu.tr

298.15 °C was found to be -15.7 kJ mol<sup>-1</sup>, indicating that adsorption was spontaneous. The recovery studies showed that the Ch-V composite had good adsorption/desorption performance.

**Keywords:** Chitosan, Vermiculite, Composite, Adsorption, Lead

## 1. GİRİŞ

Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderimi halk sağlığı ve çevre güvenliği açısından oldukça önemlidir. Çünkü ağır metal iyonları biyolojik olarak parçalanamazlar. Hem çevre kirliliğine neden olan hem de insan sağlığına zarar veren ağır metallerin giderimi ve aynı zamanda geri kazanımı oldukça önemlidir. Çevre kirliliğine neden olan ağır metallerden biri de kurşundur. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atık sularında bulunur. Bu atık sular çevreye verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Ağır metaller atık sulardan adsorpsiyon, ters ozmos, iyon değişimi, membran filtrasyon ve kimyasal çöktürme gibi işlemler yoluyla kimyasal ya da fiziksel olarak uzaklaştırılırlar. [1] Atık sulardan ağır metal iyonlarının gideriminde adsorpsiyon yöntemi, verimliliği ve uygulama kolaylığı açısından oldukça ilgi çekicidir. Bu durum düşük maliyetli ve doğal adsorbanların kullanımını yaygınlaştırmıştır. Atık sulardan ağır metal iyonlarının gideriminde bentonit [2], zeolit [3], diatomit [4], vermikülit [5], dolomit [6] gibi doğal mineraller ile kitosan [7], lignin [8] gibi doğal polimerler yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır. Vermikülit mika mineralleri ve kloritin alterasyonu sonucu oluşan 2:1 tabakalı fillosilikat mineralidir. Vermikülit Mg<sub>3</sub>(AlSi)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>x4H<sub>2</sub>O kimyasal formülüne sahiptir. Türkiye’de bol bulunan ve maliyeti düşük doğal minerallerden olan vermikülitin son yıllarda ağır metal adsorpsiyonunda kullanımını yaygınlaştırmıştır. Kitosan, kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilen, doğada selülozdan sonra en çok bulunan, suda çözünebilir bir aminopolisakkarittir. Doğaya ve insana zararı olmayan antibakteriyel, antifungal etkilere sahiptir. Kitosan tekstilde, kozmetikte, tıbbi malzemelerin yapımında ve tarım alanları gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra çevre kirliliğini önlemek amacıyla adsorban olarak da kullanılmaktadır [9].

Bu çalışmada; doğal bir mineral olan vermikülit ile doğal bir polimer olan kitosanın, Ch-V kompoziti sentezlenmiş ve sulu ortamdan kurşun iyonunun giderimi için adsorban özellikleri araştırılmıştır. Ch-V kompoziti FT-IR SEM-EDX ve PZC analizleri ile karakterize edilmiştir. Pb<sup>2+</sup> için Ch-V kompozitinin adsorban özellikleri adsorpsiyonun pH, derişim, kinetik (zaman), termodinamik (sıcaklık) ve geri kazanım açısından değerlendirilmiştir.

## 2. MATERYAL ve METOT

### 2.1. Kimyasallar ve Cihazlar

Pb<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyon araştırmasında Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve bu iyonun spektrofotometrik ölçümlerinde kompleksleştirici

madde olarak 4-(2-pridilazo) resorkinol, PAR ve diğer kimyasallar Merk’den (Germany) temin edilmiştir. Tüm deneylerde ultra saf su kullanılmıştır. Tüm deneyler daima çiftli çalışılmıştır. Vermikülit minerali Sivas-Yıldızeli bölgesinden temin edilmiştir. Ch-V ve bileşenleri FT-IR (Perkin Elmer 400) ve SEM-EDX (Leo 440 Computer Controlled Digital) analizleriyle karakterize edilmiştir. Kurşun derişimi UV-VIS spektrofotometre (UV-VIS spektrofotometre, SHIMADZU, 160 A model, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir. Bu spektrofotometre 190-1100 nm dalgaboyu aralığında ± 0.2 nm ve 2 nm dalga boyu hassaslığına sahiptir. pH değerlerini ölçmek için cam-kalomel elektrotlu bir pH metre (Selecta, İspanya) kullanılmıştır. Faz ayrımını hızlandırmak için santrifüj (Hettich Universal) kullanıldı. Sıcaklığı sabit tutmak için termostatlı bir su banyosu (NuveNT 120, Türkiye) kullanılmıştır.

### 2.2. Ch-V Kompozitinin Sentezi

Yaklaşık 4 g Ch-V kompoziti sentezlemek için 2 g kitosan ve 2 g vermikülit karışımı % 5 (v/v)’lik asetik asit çözeltisinde 2 saat boyunca homojen bir karışım elde edinceye dek karıştırıcıda karıştırılmış daha sonra Epiklorohidrin (ECH) çözeltisi eklenmiş ve karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışım daha sonra sodyumtripolifosfat (NaTPP) çözeltisine damla damla eklenerek kompozit boncuklar oluşturulmuştur. Elde edilen boncuklar yıkama suyunun iletkenliği yaklaşık saf su iletkenliğine ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır. 40 °C’de etüvde kurutulan örnekler tanecik boyutu 50 mesh olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

### 2.3. Kesikli (Batch) Adsorpsiyon Prosedürü

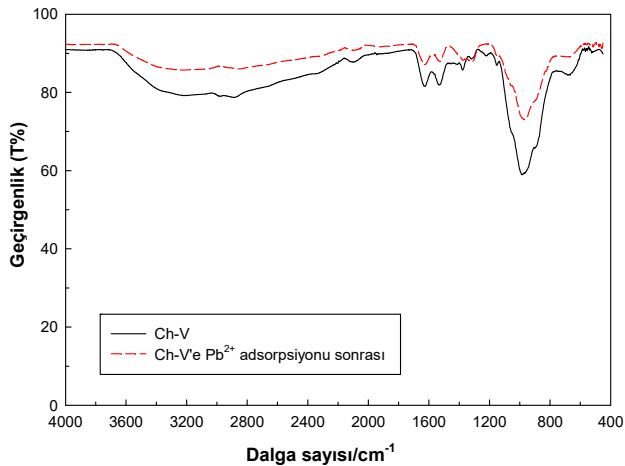
Sentezlenen Ch-V kompozitinin Pb<sup>2+</sup> iyonu için adsorpsiyon özellikleri; pH 1-5, başlangıç metal derişimi 25-800 ppm [(0.12 – 3.9)x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>], etkileşim süresi (kinetik) 2-1440 dk, sıcaklık (termodinamik) 5, 25 ve 40 °C ve desorpsiyon açısından değerlendirilmiştir. Deneyler 0.1 g adsorban ve 10 mL 500 mg L<sup>-1</sup> (2.4x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) sabit derişimde Pb<sup>2+</sup> içeren 10 mL’lik polipropilen tüplerde 140 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorban-çözelti sistemleri 24 saat boyunca 298 K’de bir termostatik su banyosu içinde dengelenmiş ve denge çözeltileri sulu fazı elde edilmiştir. Pb<sup>2+</sup> iyonu derişimi absorban ölçümü ile belirlenmiştir. Pb<sup>2+</sup> derişimleri bu iyonun PAR ile oluşturduğu kompleksin λ=518,5 nm’de spektrofotometrik yöntemle ölçülmesiyle saptanmıştır [10]. Elde edilen verilerden % Adsorpsiyon ve  $Q$  (mol kg<sup>-1</sup>), % Adsorpsiyon =  $\left[ \frac{C_i - C_f}{C_i} \right] \times 100$  ve  $Q = \left[ \frac{C_i - C_f}{m} \right] \times V$  eşitlikleri ile hesaplanmıştır. Burada C<sub>i</sub>;

biyosorplananın başlangıç derişimini ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  denge derişimini ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$ ; adsorban kütleini (g),  $V$  ise çözelti hacmini (L) tanımlamaktadır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 FT-IR Analiz Sonuçları

Ch-V kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları Şekil 1'de görülmektedir. Ch-V kompozitine ait spektrum incelendiğinde,  $456 \text{ cm}^{-1}$  de Si-O absorpsiyon bandı,  $673 \text{ cm}^{-1}$  deki Al-O piki,  $962 \text{ cm}^{-1}$  de ise Si-O ait absorpsiyon bandları görülmektedir ki bunlar vermikülüt için karakteristik piklerdir [11].  $3290\text{-}3350 \text{ cm}^{-1}$  arası OH bandları,  $1650$  ve  $1575 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O pikleri,  $1070 \text{ cm}^{-1}$ 'de N-H grupları ve  $2864 \text{ cm}^{-1}$ 'de NH gruplarına ait karakteristik Ch pikleri görülmektedir [12]. Ek olarak  $1640\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyları arasındaki geniş bandın ise HOH ve OH gruplarına ait piklerdir. Ch-V kompozitinde hem Ch'a hem de V'e ait piklerin görülmesi yani her iki bileşene ait karakteristik pikleri içermesi Ch-V kompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin kanıtıdır. Ch-V kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası spektrumları karşılaştırıldığında, piklerin yeri değişmemekle beraber pik şiddetlerinde azalma görülmektedir. Bu durum  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu ile Ch-V kompoziti yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar yukarıda belirtilen Ch-V kompozitinin fonksiyonel gruplarına  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonunu kanıtlamaktadır.

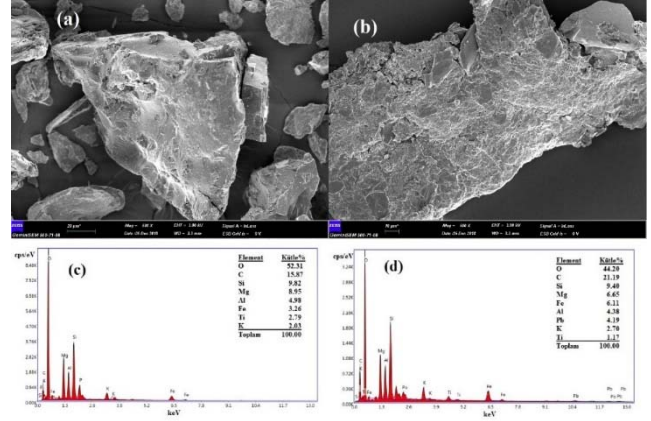


Şekil 1. Ch-V'e  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları

#### 3.2 SEM/EDX Analiz Sonuçları

Adsorbanın yüzey morfolojisindeki farklılıkları belirlemek için SEM analiz tekniği kullanılmıştır. Şekil 2 (a) ve (b) de Ch-V kompozit adsorbana  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonu öncesi ve sonrası SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil (a, b) incelendiğinde Ch-V kompozit adsorbannın yüzey morfolojisinde değişiklik olduğu açıkça görülmektedir. Ch-V kompozit adsorbannın yüzeyinde adsorpsiyon sonrası  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının toplandığı görülmektedir. Bu durum  $\text{Pb}^{2+}$

iyonları ve Ch-V kompozit adsorbannın yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimler ve yüzey kompleksleşmesinden kaynaklanmış olabilir. Şekil 2 (c) ve (d) de likene  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonu öncesi ve sonrası EDX sonuçları görülmektedir. Şekil 2 (c)'de sonuçlara göre, Ch-V C, O, Si, Mg, Al, Fe, Ti ve K elementlerinden oluşmaktadır. Diğer taraftan Şekil 2 (d)'de Ch-V kompozitine ait tüm elementlerin yanı sıra görülen Pb içeriği Ch-V'e  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonuna delildir.



Şekil 2  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) SEM fotoğrafları ve  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonu öncesi (c) ve sonrası (d) EDX sonuçları

#### 3.3 Adsorpsiyona pH Etkisi

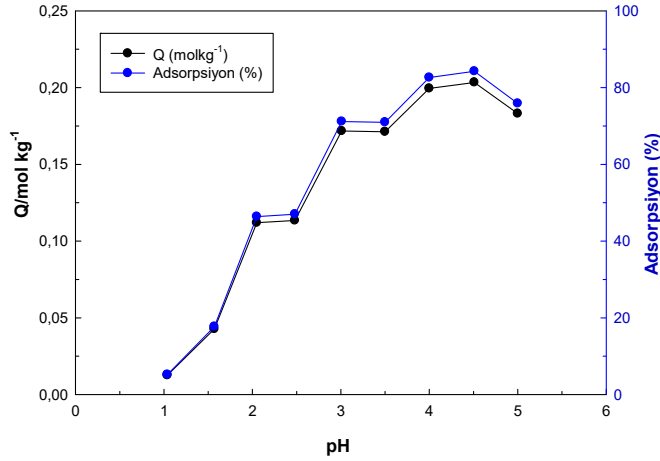
Adsorpsiyon mekanizması çözelti içindeki türlerin fizikokimyasal etkileşimleriyle ilgilidir. Sulu çözelti pH'sı adsorbana metal iyonları adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir. Çözelti pH'sı, adsorban yüzeyindeki aktif merkezlere metal iyonlarıyla hidrojen iyonlarının rekabet yetenekleriyle doğrudan ilişkilidir. Yüksek asidik pH'larda, metal katyonları ve hidrojen iyonları aktif bölgelere bağlanmak için yarışır ve bu da metalin daha az adsorpsiyonuna sebep olur. Yüksek bazik pH'larda ise, metal iyonlarının çözünebilir hidroksit kompleksleri oluşur ve bu da adsorpsiyonu azaltır.

Ch-V kompozitine  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları adsorpsiyonu üzerine pH etkisi ile ilgili sonuçlar Şekil 3'de sunulmuştur. Sonuçlar adsorpsiyonun artan pH ile arttığını göstermiştir. pH'nın 1'den 5'e çıkarılmasıyla adsorpsiyonun da %5'den % 84'e çıktığı görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon  $\text{pH}=4.5$ 'de % 84 olarak bulunmuştur.  $\text{pH} 4.5$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  çözeltisinin doğal pH'ı olup adsorpsiyonun en yüksek olduğu pH olarak bulunmuştur. Bu nedenle, tüm adsorpsiyon çalışmalarında  $\text{Pb}^{2+}$  iyonunun kendi pH'sında çalışılmıştır.  $\text{pH} 5$  ve üzerindeki çözelti pH'larında  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmesi nedeniyle çalışılmamıştır.

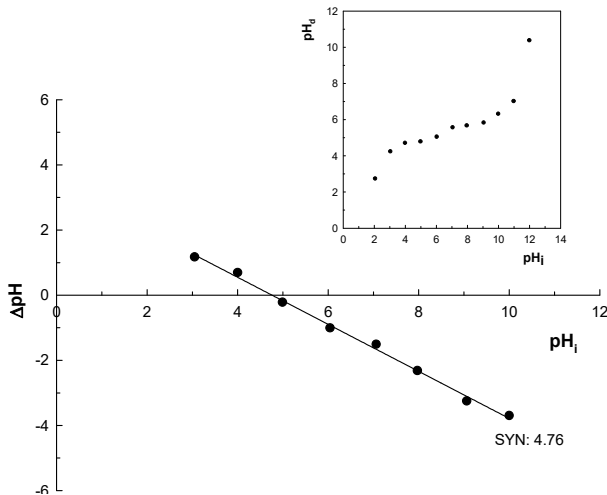
Adsorbannın yüzey yükünün sıfır olduğu çözelti pH değeri, Sıfır Yük Noktası (SYN) olarak tanımlanır. Ch-V'nin SYN değerlerini belirlemek için adsorban,  $\text{pH}=1\text{-}12$  aralığındaki çözeltilerde 24 sa bekletilmiş ve denge pH'ları ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir. Ch-V kompozit adsorbannın



yüzeyi pH 4.76 altında pozitif, pH 4.76 üstünde ise negatif bulunmuştur. Ch-V'nin yüzey yükü artan pH ile negatife gidecektir.



**Şekil 3.** Ch-V'ye Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunun pH ile değişimi { [Pb<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=500 ppm, Adsorban kütlesi =0.1 g, V=10 mL, etkileşim süresi: 24 sa }

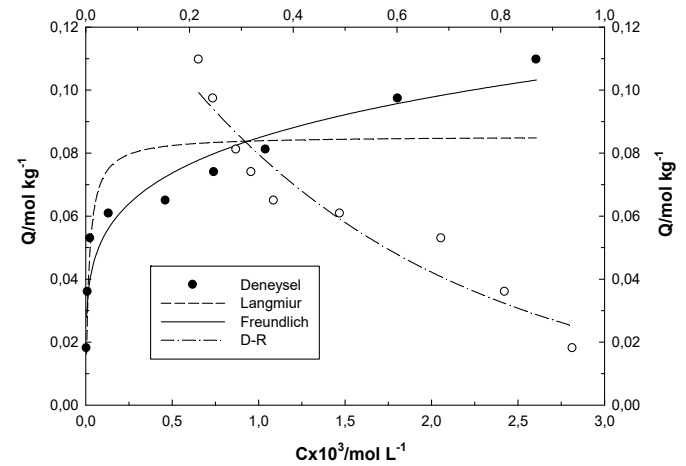


**Şekil 4.** Ch-V için SYN grafiği

### 3.4 Adsorpsiyon Sürecinin Modellenmesi

Adsorpsiyon sürecini modellemek için deneysel yolla elde edilen veriler, üç yaygın adsorpsiyon modeline; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulandı ve ilgili parametreler türetildi. Adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezlerin adsorban yüzeyinde homojen dağılımda olduğu varsayan Langmuir izoterm modeline göre elde edilen deneysel verilerin,  $Q = \frac{K_L X_m C_e}{1 + K_L C_e}$  eşitliğine uyumu araştırılır. Burada Q (mol kg<sup>-1</sup>) adsorplanan miktar, C<sub>e</sub> (mol L<sup>-1</sup>) denge derişimi, X<sub>m</sub> adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, K<sub>L</sub> dağılım katsayısını ifade eder. [13]. Freundlich izoterm modeli ise hiperbolik bir adsorpsiyon davranışını açıklamakla birlikte adsorban yüzeyinin heterojenliği ile ilgili bilgi verir ve deneysel verilerin, Q =

$K_f C_e^\beta$  eşitliğine uyumu araştırılır, burada K<sub>f</sub> adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü, β ise adsorban yüzey heterojenliğini ifade eder [14]. Dubinin-Radushkevich (D-R) modeli de adsorpsiyonun yüzey gözenekliliği ve gözenek hacmi ile ilgili olduğu varsayımını esas alan bir modeldir. Adsorpsiyonu enerjetik açıdan inceleyen ve  $Q = X_{DR} e^{-K_{DR} \epsilon^2}$  ile verilen D-R denkleminde, adsorplanan Q miktarı (mol kg<sup>-1</sup>), adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X<sub>DR</sub>, aktivite katsayısı K<sub>DR</sub> (mol<sup>2</sup> K J<sup>2</sup>) ve Polanyi potansiyeli (ε) ile ilgilidir. Polanyi potansiyeli ise  $\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$  kullanılır ve R, ideal gaz sabiti (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) ve T (K) ise mutlak sıcaklıktır. Adsorpsiyon enerjisi (E) ise;  $E = (2K_{DR})^{-0.5}$  eşitliği ile hesaplanır. E (kJmol<sup>-1</sup>) değeri, adsorpsiyon mekanizmasını fiziksel veya kimyasal olarak belirtir. Adsorpsiyon enerjisi, 8<E<16 kJmol<sup>-1</sup> ise adsorpsiyonun kimyasal kontrollü ve E<8 kJmol<sup>-1</sup> ise adsorpsiyonun fiziksel olarak ilerlediğini gösterir [15, 16].



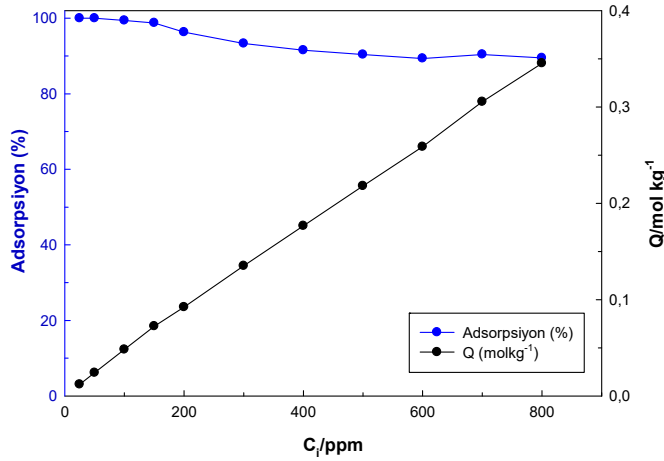
**Şekil 5.** Ch-V'ye Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunun Langmuir, Freundlich ve D-R modellerine uyumu { [Pb<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=25-800 ppm, Adsorban kütlesi =0.1 g, V=10 mL, etkileşim süresi:24 sa }

**Tablo 1.** Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinden türetilen parametreler

Langmuir		Freundlich		D-R	
X <sub>m</sub> /mol kg <sup>-1</sup>	0.154	K <sub>f</sub>	10.3	X <sub>DR</sub>	1.50
K <sub>L</sub> /L mol <sup>-1</sup>	3441	β	0.537	-K <sub>DR</sub> ×10 <sup>6</sup>	5.29
R <sup>2</sup>	0.880	R <sup>2</sup>	0.930	R <sup>2</sup>	0.930
				E/kJ mol <sup>-1</sup>	9.7

Şekil 5'de Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uyum, Tablo 1'de ise bu modellerden türetilen parametreler yer almaktadır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden türetilen R<sup>2</sup> değerleri kıyaslandığında, Ch-V'e Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunun Freundlich modeline daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Freundlich modelinden adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan K<sub>f</sub> 10.3 ve β yüzey heterojenliği ise 0.537 bulunmuştur. Langmuir modelinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0.154 mol kg<sup>-1</sup> ve K<sub>L</sub> değeri ise 3441 L mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Sonuçlar deneysel verilerin

Langmiur modeline iyi uyum sağlamadığını ortaya koymaktadır. D-R modelinden adsorpsiyon enerjisi  $9.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyon sürecinin kimyasal olduğu anlamına gelir.



Şekil 6. Adsorpsiyona derişim etkisi

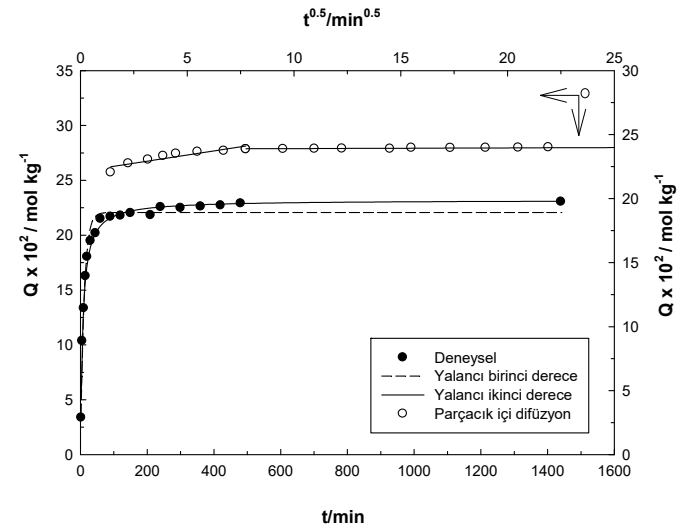
Şekil 6'da % Adsorpsiyon ve  $Q$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) değerlerinin başlangıç derişimi ile değişimi gösterilmiştir. % adsorpsiyon değerinin 25-800 ppm  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu derişiminde %99'dan %89'a düştüğü görülmektedir. Düşük  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu derişimlerinde daha yüksek adsorpsiyon olduğu, başlangıç  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu derişiminin artmasıyla da Ch-V adsorbant üzerindeki aktif adsorpsiyon alanları zamanla azaldığı ve doygunluğa ulaşmakta olduğu görülmektedir. Bu durum, başlangıç  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu derişimi ile adsorbant yüzeyi arasındaki kütle transferinin oldukça etkin bir parametre olmasındandır.

### 3.5 Adsorpsiyon Kinetięi

Kinetik parametrelerin belirlenmesi adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasına yardımcı olması açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla yaygın olarak üç tip kinetik model kullanılır; Lagergren yalancı birinci derece (pseudo-first order kinetic model) [17],  $Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$ , yalancı ikinci derece (pseudo-second order kinetic model) [18, 19],  $Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t}$  ve parçacık içi difüzyon modeli

(Weber-Morris)  $Q_t = k_i t^{0.5}$  denklemleriyle ifade edilen modeller kullanılır. Burada  $Q_t$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ )  $t$  anında tutunan iyon miktarı ve  $Q_e$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) denge anında tutunan iyon miktarıdır.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) ve  $k_2$  ( $\text{mol kg min}^{-1}$ ) birinci ve ikinci dereceden hız sabitlerini sırasıyla gösterir. Adsorpsiyonun yalancı birinci derece modeli için başlangıç hızı  $H_1 = k_1 Q_e$  yalancı ikinci derece modeli için başlangıç hızı  $H_2 = k_2 Q_e^2$  eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır [20]. Deneysel veriler Lagergren yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modelleri uygulanmış ve ilgili parametreler türetilmiştir. Deneysel verilerin bu modellere uyumu Şekil 7'de bu modellerden türetilen kinetik parametreler ise Tablo 2'de sunulmuştur. Deneysel verilerin modellere uyumunu gösteren  $R^2$  değerleri incelendiğinde, yalancı ikinci derece modele uyum görülmektedir. Ayrıca,

teorik olarak hesaplanan  $Q_t$  ve deneysel  $Q_e$  değerlerinin birbirlerine yakınlığı da yalancı ikinci derece modele uyumu işaret etmektedir. Parçacık içi difüzyon modeli grafiği orjinden geçen tek bir doğrusal yerine iki doğrusal bileşenli olması, adsorpsiyon sürecinin yüzey ve yüzey içi difüzyon aşamalarını içerdiğini ifade etmektedir. Bu durumda adsorpsiyonun tek bir kinetik modelle açıklanmasının mümkün olmadığını göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece kinetik model ve parçacık içi difüzyon modelleriyle açıklanabilir [21]. Adsorbantın yüzeyi ilk önce kimyasal etkileşimlerle hızlı bir şekilde dolar ve daha sonra parçacık içi difüzyon işlemi yavaş yavaş başlar.



Şekil 7. Ch-V'ye  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonunun yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Parçacık içi difüzyon modellerine uyumu  $\{[\text{Pb}^{2+}]_0=500 \text{ ppm}, \text{Adsorbant kütlesi}=0.3 \text{ g}, V=30 \text{ mL}, \text{etkileşim süresi}:24 \text{ sa}\}$

Tablo 2. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içine difüzyon hız modellerine uyumdan türetilen parametreler

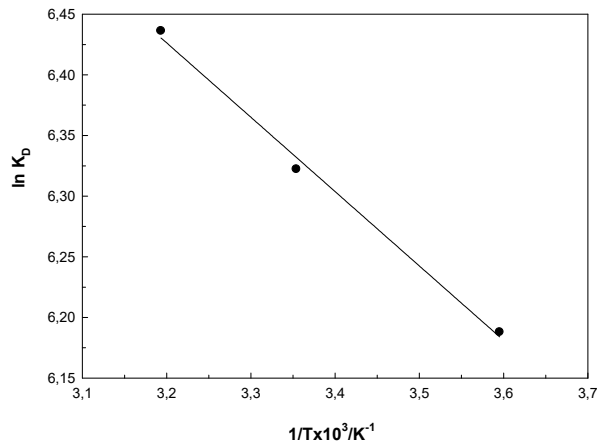
$\text{Pb}^{2+}$	$(k_1, k_2, k_i)$ $\times 10^3$	$R^2$	$Q_t$	$Q_e$	$H \times 10^3$
Yalancı birinci derece	92.7	0.974	0.231	0.221	20.5
Yalancı ikinci derece	633	0.987	0.231	0.232	34.1
Parçacık içi difüzyon	2.57	0.843	-	-	-

### 3.6 Adsorpsiyon Termodinamięi

Ch-V'e  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun termodinamik davranışlarını açıklamak için 5, 25 ve 40 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ), entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) ve serbest enerji değişimini ( $\Delta G^0$ ) içeren termodinamik parametreler hesaplanmıştır.  $\Delta G^0$  serbest enerji değişimi  $\Delta G = -RT \ln K_D$  eşitliğiyle hesaplanmıştır. Burada, R ideal gaz sabiti ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T (K) sıcaklık ve  $K_D = \frac{Q}{C_e}$  dağılım katsayısıdır [22, 23].

Entalpi ve entropi parametreleri,  $\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$  eşitliği

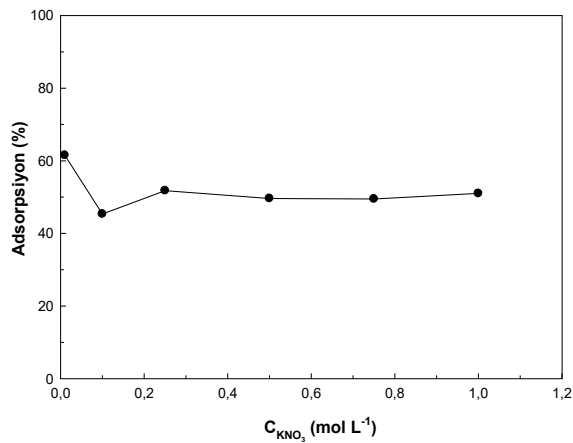
kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 8'in eğim ve kesimi kullanılarak  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  hesaplanmıştır.  $\Delta H^0$  değeri  $5.09 \text{ kJ mol}^{-1}$  bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyonun endotermik olduğunu işaret etmiştir.  $\Delta S^0$  ise  $69.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  olarak bulunmuştur ki bu durum adsorpsiyon sürecinde adsorban/çözelti arayüzündeki rastgelelikte bir artma olduğunu göstermiştir. Gibbs serbest enerji değişimi,  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi, sırasıyla 5, 25 ve  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $-14.3$ ,  $-15.7$  ve  $-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Negatif  $\Delta G^0$  değeri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve daha yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden olma eğilimin arttığını göstermektedir.



**Şekil 8.** Ch-V'ye  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi  $\{[\text{Pb}^{2+}]_0=500 \text{ ppm}$ , Adsorban kütlesi =0.1 g,  $V=10 \text{ mL}$ , etkileşim süresi:24 sa}

### 3.7 Adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi

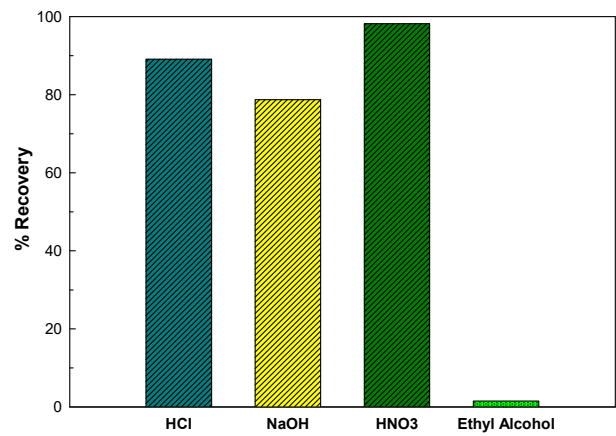
Ch-V'e  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu adsorpsiyona iyonik şiddet etkisi  $\text{KNO}_3$ 'ün farklı derişimlerinde araştırılmıştır. Şekil 9'da  $\text{KNO}_3$ 'ün eklenmesiyle % adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Bu durum Ch-V kompozitinin aktif alanlarına adsorpsiyon için  $\text{K}^+$  ile  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının yarışması ile açıklanabilir.



**Şekil 9.** Ch-V'ye  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi  $\{[\text{Pb}^{2+}]_0=500 \text{ ppm}$ , Adsorban kütlesi =0.1 g,  $V=10 \text{ mL}$ , etkileşim süresi:24 sa}

### 3.8 Geri Kazanım

Adsorplanmış metalin geri kazanımı/desorpsiyonu adsorpsiyon sürecinin en önemli aşamalarından biridir. Adsorplanmış  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının geri kazanım koşullarını değerlendirmek için HCl, NaOH,  $\text{HNO}_3$  ve Etil alkol ile bir dizi desorpsiyon deneyleri yapılmıştır ve Şekil 10'daki sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 10'dan görüldüğü gibi  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları için maksimum geri kazanım yüzdesi  $\text{HNO}_3$  (% 99.2), en düşük eğri kazanım ise Etil alkol (% 1.5) ile elde edilmiştir.



**Şekil 10.**  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının desorpsiyonu için çeşitli solventlerin geri kazanım yüzdeleri

## 4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Bu çalışmada, Ch-V kompozit adsorbanı kullanılarak sulu çözülden  $\text{Pb}^{2+}$  giderimi için kesikli (batch) adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyon için optimal çalışma parametreleri; çözeltinin pH'ı, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık, pH 4.5, 0.1 g, 24 sa ve  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak seçilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygulandı. Optimal koşullarda tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi  $0.154 \text{ mol kg}^{-1}$  bulundu. D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi  $E_{\text{DR}}$  ( $9.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) olarak hesaplanmıştır ki bu durum Ch-V'e  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonunun kimyasal iyon değişim mekanizması ile gerçekleştiğini ifade etmektedir. Negatif  $\Delta G^0$  değeri Ch-V'e  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonunun mümkün ve kendiliğinden olduğunu gösterdi. Pozitif  $\Delta H^0$  değeri adsorpsiyonun endotermik doğasını betimlemektedir.

Pozitif  $\Delta S^0$  değeri adsorpsiyon sürecinde adsorban/çözelti arayüzündeki rastgelelikte bir artma olduğunu göstermektedir. Deneysel verilerin kinetik modellere uygulanmasıyla Ch-V'e  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonunun yalancı ikinci

dereceden ve parçacık içi diffüzyon hız kinetiğini izlediği bulunmuştur. Geri kazanım çalışmaları Ch-V kompozitinin  $Pb^{2+}$  iyonu için iyi bir adsorpsiyon/desorpsiyon performansına sahip olduğunu göstermiştir.

## TEŞEKKÜR




Bu çalışma (Proje no: ZARA004), Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (CÜBAP) tarafından desteklenmiştir.


## KAYNAKÇA

- [1] L. Jin and R. Bai, "Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads," *Langmuir*, vol. 18, no. 25, pp. 9765–9770, 2002.
- [2] F. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, and O. Hayajneh, "Adsorption of phenol by bentonite," *Environmental Pollution*, vol. 107, no. 3, pp. 391–398, 2000.
- [3] V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva, and A. Rodrigues, "Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite," *Water Research*, vol. 35, no. 14, pp. 3357–3366, 2001.
- [4] A. Sarı, D. Çıtak, and M. Tuzen, "Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite," *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, no. 2, pp. 521–527, 2010.
- [5] T. Mathialagan and T. Viraraghavan, "Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions by Vermiculite," *Separation Science and Technology*, vol. 38, no. 1, pp. 57–76, 2003.
- [6] A. B. Albadarin, C. Mangwandi, A. A. H. Al-Muhtaseb, G. M. Walker, S. J. Allen, and M. N. Ahmad, "Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent," *Chemical Engineering Journal*, vol. 179, pp. 193–202, 2012.
- [7] R. Schmuhl, H. Krieg, and K. Keizer, "Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies," *Water SA*, vol. 27, no. 1, 2004.
- [8] X. Guo, S. Zhang, and X.-Q. Shan, "Adsorption of metal ions on lignin," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, no. 1, pp. 134–142, 2008.
- [9] M. Oktav Bulut and U. Elibüyük. "Yengeç kitininden kitosan üretimi," *Erzincan University Journal of Science and Technology*, vol. 10, no. 2, pp. 213-219, 2017.
- [10] S. Şimşek, Z. M. Şenol, and H. I. Ulusoy, "Synthesis and characterization of a composite polymeric material including chelating agent for adsorption of uranyl ions," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 338, pp. 437–446, 2017.
- [11] A. Pawlak and M. Mucha, "Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends," *Thermochimica Acta*, vol. 396, no. 1-2, pp. 153–166, 2003.
- [12] S. Gu, L. Wang, X. Mao, L. Yang, and C. Wang, "Selective Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution by Triethylenetetramine-Grafted Polyacrylamide/Vermiculite," *Materials*, vol. 11, no. 4, p. 514, 2018.
- [13] K. Foo and B. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010.
- [14] H.M.F. Freundlich. "Over the adsorption in solution." *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 57, no. 1, pp. 385–471, 1906.
- [15] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich. "Sorption and structure of active carbons I. Adsorption of organic vapors." *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 21, no. 1, pp. 1351–1362, 1947.
- [16] F. Helfferich. "Ion exchange." New York: McGraw Hill, 1962.
- [17] S. Lagergren. "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe." *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl*, vol. 24, no. 1, pp. 1–39, 1898.
- [18] Y. Ho and G. Mckay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999.
- [19] Y. Ho, "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat," *Water Research*, vol. 34, no. 3, pp. 735–742, 2000.
- [20] Y. Ho and A. Ofomaja, "Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 129, no. 1-3, pp. 137–142, 2006.
- [21] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 153, no. 1-3, pp. 1–8, 2009.
- [22] R. Aravindhan, J. R. Rao, and B. U. Nair, "Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 142, no. 1-2, pp. 68–76, 2007.
- [23] A. Sarı, M. Tuzen, and M. Soylak, "Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 144, no. 1-2, pp. 41–46, 2007.

## Demir Çelik Endüstrisinde Torpido Taşıma Sistemi Benzetimi

<sup>1</sup>Sena Azdemir, <sup>2</sup>M. Fatih Ballı, <sup>1</sup>Muhammet Erikli, \*<sup>1</sup>Çağrı Sel

<sup>1</sup>Karabük Üniversitesi, Mühendislik F., Endüstri Müh. Böl., Karabük, Türkiye,   

<sup>2</sup>KARDEMİR Karabük Demir Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş., Karabük, Türkiye, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 19.02.2019

Kabul Tarihi: 23.09.2019

### Öz

Demir-Çelik endüstrisinde sürekli üretim söz konusudur. Ham demir cevherini katı çelik formuna getiren birçok firma tam gün aralıksız çalışmaktadır. Bu tür firmaların üretim süreçleri oldukça maliyetli ve zahmetlidir. Sıvı ham demirin sürekli olarak döküm operasyonları arasında taşınması gerekmektedir. Taşımalarda yaşanan aksaklıklar üretici firmanın büyük mali kayıplara yaşamasına sebep olmaktadır. Bu çalışmada; bir demir-çelik firmasında üretilen sıvı ham demirin proses içerisinde taşınması için kullanılan torpidoların verimliliğinin artırılması amaçlanmıştır. Üretim sisteminin olay artırımı benzetimi yapılmıştır. Üretimde darboğaz yaratan torpidoların kullanılmaması önerilmiştir. Üretime yönlendirilecek torpidolara, çok kriterli karar verme yöntemlerinden biri olan Topsis metodu ile karar verilmiştir. Mevcut sistem ile önerilen yöntem benzetim ortamında kıyaslandığında zaman kaybı %66,35 oranında azalırken üretim miktarında %9,06 (ayda ortalama 13.215,33 ton sıvı ham demire karşılık gelen) bir artış sağlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Demir-Çelik Endüstrisi, Sürekli Üretim, Benzetim, Torpido Taşıma Sistemi, Topsis

## Torpedo Transportation System Simulation in Iron and Steel Industry

<sup>1</sup>Sena Azdemir, <sup>2</sup>M. Fatih Ballı, <sup>1</sup>Muhammet Erikli, \*<sup>1</sup>Çağrı Sel

<sup>1</sup>Karabük University, Engineering F., Industrial Eng. Dep., Karabük, TURKEY

<sup>2</sup>KARDEMİR Karabük Iron Steel Industry Trade & Co. Inc., Karabük, TURKEY

### Abstract

The Iron and Steel Industry is a process industry and subject to continuous production. In the iron and steel sector, many companies producing solid steel form using raw iron ore work for full-day shifts. Production process is costly and laborious. Liquid iron ore must be continuously transported between the casting operations. Transportation problems cause high financial losses. In this study, we aim to increase the efficiency of torpedoes transferring the liquid steel between the casting operations in an iron and steel company. We introduce an event-based simulation model and propose not using the torpedo causing bottleneck in production. The torpedo used in the production is decided by Topsis method which is a multi-criteria decision-making approach. Comparing to existing system and the proposed approach using the simulation model, it has been observed that production quantity increases by %9,06 (13.215.33 tons of liquid iron on average per month) while the waste of time decreases by %66,35.

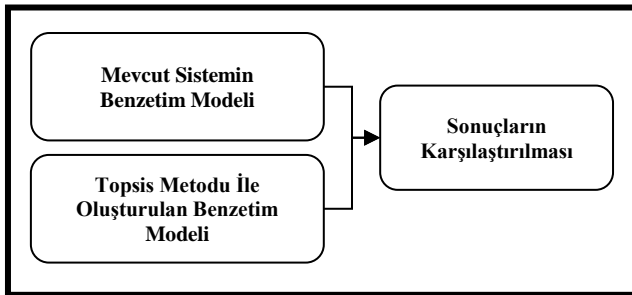
**Keywords:** The iron and steel industry, continuous production, simulation, torpedo transportation system, Topsis

## 1. GİRİŞ

Küreselleşen ekonomilerde demir çelik sektörünün de talepler her geçen gün artmaktadır. Demir çelik sektöründe artan ürün taleplerini yetiştirmek ve siparişleri zamanında teslim etmek firmaların temel amaçlarından. Firmaları, zamanında teslim edilemeyen siparişler, uygulanan yanlış üretim ve envanter politikaları olumsuz etkilemektedir.

Demir çelik endüstrisinde, firmalar üretim miktarını artırmak, üretim süresini kısaltmak ve ürünü zamanında teslim etmek için üretim süreçlerini iyileştirme çabası içerisinde. Çalışmada ele aldığımız firma, artan üretim hedeflerine paralel olarak teknolojik alanda da yenilikçi bir yol izlemiştir ve 2018 yılında sıcak maden taşıma sistemini değiştirmiştir. 2018 yılı öncesinde, firmada yüksek fırınlarda üretilen sıvı ham demirin taşıma işlemleri potlarla yapılmakta iken 2018 yılından sonra bu taşımalar tamamıyla torpidolarla gerçekleştirilmektedir.

Çalışmanın amacı bu taşıma sistemini verimli hale getirecek öneriler sunmaktır. Ortaya koyulan en temel öneriler; (i) darboğaz oluşturan, kullanım ömrünü tamamlamış veya yeterli kapasiteye sahip olmayan torpidoların sisteme kabul edilmemesidir, (ii) kullanılacak torpidoların seçilmesi için Topsis metodu ile çok kriterli karar verilmesidir. Şekil 1’de gösterildiği gibi mevcut durum ile önerilerin neticeleri üretim ve taşıma sisteminin olay artırımı benzetimi yapılarak kıyaslanmıştır.



Şekil 1. Araştırma Metodolojisi

Takip eden bölümlerde; Bölüm 2’de literatürde yer alan üretim benzetimi çalışmaları incelenmiştir. Bölüm 3’te üretim sürecinin ve karşılaşılan problemin detaylı tanımı gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4’te sistem benzetimi yaklaşımı açıklanmıştır ve benzetim modeli sunulmuştur. Bölüm 5’te Topsis yöntemi açıklanmıştır ve önerilen senaryo tarif edilmiştir. Son olarak, Bölüm 6’da ve Bölüm 7’de kıyaslamalı sonuçlar verilmiştir ve gelecek çalışmalar tartışılmıştır.

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

Günümüzde bilgisayar destekli benzetim uygulamaları üretim ve hizmet sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaya başlamıştır. Bu bölümde ele alınan probleme yönelik literatürde yer alan benzetim uygulamaları incelenmiştir.

Benzetim, bir sistemin davranışlarını modelleyerek inceleyebileceğimiz bir araçtır. Küçükönder ve Uçar [1] çalışmalarında benzetim modellemenin üretim tesislerinde uygulanması durumunda, üretim etkinliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sabır ve Batuk [2] çalışmalarında seçilmiş bir boya terbiye işletmesinin üretim maliyeti ve süresi değişken talebe dayalı olarak, orta ve kısa dönemli planlama için benzetim yöntemiyle modellenmişlerdir. Gerçek veriler kullanılarak boya terbiyede üretim maliyetleri ve üretim süresi hesaplanmıştır. Üretim için gerekli operatör ihtiyacı belirlenmiştir. Boya terbiye işletmelerindeki üretimin maliyet ve süreye dayalı olarak modellenilebileceği ve modelin çözülebileceği ortaya koyulmuştur.

Benzetim, sanal bir ortamda sistemin farklı durumdaki çıktılarını gözlemlememizi sağlar. Bir sistemin benzetimini yapıp farklı senaryolar oluşturularak en iyi senaryoyu görebiliriz. Koruca’nın [3] çalışmasında, kriz ortamında esnek benzetim vardiya planı geliştirmeyi amaçlanmıştır. Bu çalışmada Fabrika Organizasyonu Benzetim Yöntemi (Faborg-Sim) yazılımından faydalanılarak kalorifer kazanı imal eden bir işletmede vardiya planlama modülü geliştirilmiştir. İşletmenin mevcut veriler ve çalışma sürelerinden yola çıkarak olası kriz ortamlarına uygun dört farklı vardiya planı senaryosunu ele alınmıştır. Benzetim sonuçlarından kapasite kullanım oranları, dolaşım süreleri, süreçte bekleyen işlerin başarımları ve teslimat oranları elde edilmiştir. Mevcut durumda haftada 56 saat çalışılırken, 1. Senaryoda 45 saat, 2. Senaryoda 40 saat, 3. Senaryoda 35 saat ve 4. Senaryoda 25 saatlik vardiya planları değerlendirilmiştir.

Literatür araştırmamızda farklı senaryolar deneyerek en iyi senaryonun seçilmesinde çok kriterli karar verme yöntemlerini kullanan birkaç çalışma detaylıca incelenmiştir. Bu çalışmalardan biri olan Gül vd. [4], hastane acil departmanlarında ortalama hasta kalış süresini azaltan, hasta verimliliğini (birim zamanda hizmet gören hasta sayısını) artıran, kaynak kullanım oranlarını yükselten ve tüm bunlara bağlı olarak personel seviyesini belirleyen 10 farklı senaryo geliştirmiştir. Bu senaryolar çok kriterli karar verme teknikleri ile değerlendirilmiştir. En iyi senaryo performans ölçütü ağırlıkları Bulanık AHP (Analitik Hiyerarşi Süreci) kullanılarak belirlenmiştir. Senaryolar VIKOR (Vise Kriterijumska Optimizacija I Kompromisno Resenje) ve PROMETHEE (Preference Ranking Organization Method for Enrichment Evaluation) yöntemleri ile sıralanarak birbirleriyle kıyaslanmıştır.

Literatür taramamızda incelenen diğer bazı çalışmalarda hem farklı senaryolar denenmiş hem de istatistiksel yöntemler kullanılmıştır. Boyraz [5] çalışmasında, rafineriler, boru hattı, döküm depo, akaryakıtla ilgili birlikler ve tugaylardan oluşan kompleks akaryakıt ikmal sistemini ele almıştır. Lojistik yöneticilerine döküm depo ile tugay arasındaki bölümünde, dağıtım sisteminin kurulması esnasında yardımcı olacak karar destek aracı sunulmuştur. Bunun için Promodel benzetim programında 2 adet tedarik ağı tasarlanmıştır. 5 farklı senaryo, t testiyle %95 güven

aralığında istatistiksel olarak incelemiştir. Minimum taşıma maliyeti açısından değerlendirdiğinde 2. alternatifin daha iyi sonuç verdiğini ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, dağıtımın bir kısmının yükleniciler bir kısmının da birlik araçları vasıtasıyla yapılması ile ortaya çıkan karma bir sistem önerilmiştir. Benzer bir çalışmada, Kurşun [6] bir tekstil işletmesinin gömlek dikim hattını ele alarak darboğaz noktaları belirlemiştir. Bu noktalara tezgâh, işçi ekleme çıkarma kararlarıyla hattın dengelenmesi sağlanmıştır ve alınacak yatırım kararlarına destek olacak öneriler sunulmaya çalışılmıştır. Veri analizinde öncelikle iş-zaman etüdü yapılarak hesaplanan işlem sürelerinin bağımsızlığı kontrol etmiştir. İşlem sürelerinin bağımsızlığını kontrol etmek için serpilme diyagramı, otokorelasyon ve koşum testleri uygulanmıştır. Her bir operatörün yaptığı işlem sürelerinin bağımsızlığı kanıtlandıktan sonra, hangi dağılıma uygun olduğunun belirlenmesi için verilerin histogramları çizilmiştir. Stat:Fit programı yardımıyla çizilen histogramların hangi dağılımlara uyduğu tahmin edilmiştir ve Kolmogorov-Smirnov uygunluk testi aracılığıyla tahmin edilen dağılıma uyup uymadığı kontrol edilmiştir. Benzetim modeli Enterprise Dynamics programında kurmuştur. Benzetim sonucunda değerlendirme ölçütleri incelenerek sistemde darboğaz oluşan noktalar tespit etmiştir ve darboğaz oluşan tezgâh gruplarına ekleme yapılarak model üzerinde Seçenek 1, Seçenek 2 ve Seçenek 3 olmak üzere 3 farklı senaryo denenmiştir.

Bağ ve Aslan [7] bir tekstil fabrikasının üretim sisteminin mevcut durumunu analiz etmek için benzetim modeli kurulmuştur. Benzetim programı olarak ProModel 9.2 kullanılmıştır. Kurulan model sayesinde fabrikanın dikiş bölümünün bir gün içerisindeki üretimini bilgisayar ortamında görsel olarak takip etmek ve sayısal analizler gerçekleştirmek mümkün olmuştur. Bu analizler sonucunda hedeflenen üretim miktarının mesai saatleri içerisinde yetiştirilemediği ve bazı makinelerin kullanım oranlarının düşük olduğu tespit edilmiştir. Buna göre iki alternatif senaryo denenerak makine kullanım oranlarını yükseltilmiştir.

Uner vd. [8] çalışmalarında, hem farklı senaryolar denemiş hem de istatistiksel yöntemler kullanmıştır. Akış tipi bir üretim sisteminde yüksek seviyede iş gücü kullanarak, fazla miktarda ara-stokla taşıma yapan forkliftler yerine otomatik konveyör sistemleriyle tek yönlü, operatörsüz taşıma yapabilen bir sisteme geçiş incelenmiştir. Analizler ProModel benzetim paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alternatif tasarımlar, performans kriterlerine göre istatistiksel yöntemler vasıtasıyla mukayese edilmiştir.

Kuvvetli ve Erol [9] ele aldığımız çalışmaya benzer olarak bir malzeme taşıma sistemi incelemiştir. Çalışmada, ağaç ürünleri üretimi yapan bir işletmede üretim sahasındaki iş merkezleri arasındaki malzeme taşıma sistemi ele alınmıştır. Taşıma alternatifleri kesikli olay benzetimi yaklaşımıyla değerlendirilmiştir. Sonuçlara göre, konveyör sistemlerinin

kullanımının istatistiksel olarak anlamlı olduğunu tespit edilmiştir.

Oleghe ve Salonitis [10] çalışmalarında, yalın üretim sistemlerinde insan faktörleri ve süreç akış elemanları arasındaki etkileşimi göz önünde bulundurması gereken iyileştirme kararları almak için bir benzetim modeli oluşturmuştur. Bu çalışma benzetim modelleme sürecini basitleştirmiştir ve model daha esnek hale getirilerek çeşitli yalın üretim problem durumlarında kullanılması sağlanmıştır.

Çolak vd. [11] çalışmalarında, bir konteyner limanındaki darboğazları gidererek en uygun istif planını ortaya koyabilmek için mevcut durumu ve iki alternatif senaryoyu benzetim yoluyla karşılaştırmıştır. Gelen gemiler için boşaltma zamanının azaltılması, taşıyıcı vinçlerin altındaki bekleme sürelerinin kısaltılması ve tüm ekipmanların adil kullanımı için en uygun saha düzeninin belirlenmesi amaçlanmıştır. Böylece, enerji ve işgücü maliyetlerinin azaltılması planlanmıştır. Bu çalışmaları doğrultusunda ikinci senaryo uygulanırsa, toplam boşaltma süresinin mevcut duruma göre %31.65 iyileşebileceği gözlenmiştir ve ikinci senaryonun en iyi alternatif olduğu görülmüştür.

Fredman vd. [12], çelik üretim süreçlerinin iki boyutlu matematiksel bir model sunmuştur. Çalışmada, torpido içerisinde çeliğin bekleme süresi, malzeme seçimi ve refrakter tabaka kalınlıkları gibi bir dizi değişkenin, döküm sırasındaki çelik sıcaklık gelişimine etkileri bakımından incelenebileceği bir model oluşturulmuştur. Bu çalışma ile sıvı çeliğin sıcaklığının, torpido içerisindeki bekleme süresinin ve torpidoya döküm şeklinin torpido içerisinde bulunan refrakter tuğlaları hızla aşındırdığı ve torpidonun ömrünü azalttığı belirlenmiştir.

Guasch vd. [13], bir çelik fabrikasında sıcak çelik bobinlerin demiryolu akışını analiz etmek için renkli bir Petri net kavramsal modeli ve bir Arena benzetim modeli geliştirmiştir. Çalışmada potalar kullanılarak yapılan taşıma sistemi analiz edilmiştir. Taşıma işlemleri gerçekleştirilen demiryolu kaynaklarının miktarını en aza indirmek için demiryolu sistemi üzerine önerilerde bulunulmuştur.

Neumann [14], malzeme taşıma sisteminin başa çıkabileceği maksimum yükü tahmin etmek, yük sınırındaki sistemin performansını engelleyen darboğazları analiz etmek ve tasarımını veya öğelerini değiştirmeden sistem performansını iyileştirmek için bir benzetim modeli kullanmıştır.

Yao ve Zhu [15] çalışmalarında, sürekli döküm ile demir/çelik üretiminin ve bu üretime ilişkin lojistik sistemin benzetimini yapmıştır. Üretim çizelgeleme için görsel bir model önermek amacıyla, FlexSim benzetim yazılımını temel almıştır. FlexSim benzetim yazılımı uygulama metodlarının detaylı analizi yapılmıştır. Demir/çelik üretiminin benzetim modelinin oluşturulmasında, endüstriyel üretim özelliklerine dayalı benzetim sistemi mimarisi inşa edilmiştir. Daha sonra gerçek verilerle bir

demir/çelik ürünü olan SCC üretim sürecinin benzetim modeli oluşturulmuştur.

Coelho vd. [16] yaptıkları çalışmada, entegre bir çelik üretim tesisinde cevher stoklarını kontrol eden ekibin karar vermesine yardımcı olayı amaçlamaktadır. Operasyonel bir bakış açısı ile üretim süreci ile ilgili farklı hammaddelerin alınması, boşaltılması, stoklanması, taşınması ve tedarik edilmesi işlemlerini göz önünde bulundurarak ham madde kullanımına ilişkin bir simülasyon modelinin tasarımı ve uygulanmasını gerçekleştirmiştir.

Mukherjee vd. [17] entegre bir çelik tesisinin bir hammadde taşıma sisteminin kapasitesi belirlenmeye çalışmıştır. Kesikli olay benzetimi kullanarak, boşaltma ekipmanlarının kullanımını en üst düzeye çıkarmak, sistem genelinde tıkanıklığı ve darboğazları ele almak ve sorunsuz malzeme akışını sağlayacak şekilde rota düzenini iyileştirmek amaçlanmıştır. Benzetim modeli, demiryolu ağlarındaki tıkanıklığı yönetmeye imkân sunmuştur ve maliyetlerde önemli bir düşüş göstermiştir, dolayısıyla geleneksel yaklaşıma kıyasla daha yüksek yatırım getirisi elde edilebilmektedir. Bu literatür taraması Türkiye'deki Demir Çelik sektörüne yönelik benzetim araştırmalarının eksikliğini ortaya çıkarmıştır. Diğer sektörlerde olduğu gibi Demir Çelik sektöründe de malzeme taşıma sistemlerinin üretim verimliliğine etkisi benzetim modelleri üzerinden analiz edilmelidir. Çalışmamız, literatürdeki bu boşluğu doldurarak Demir Çelik endüstrisinde üretim ve taşıma süreçlerindeki aksaklıkları azaltması açısından bilime ve sanayiye katkı sağlamaktadır.

### 3. PROBLEMİN TANIMI

Demir-Çelik endüstrisinde ilk olarak sıvı ham demir üretim işlemi, yüksek fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Demir cevherinin eritilmesi akabinde ortaya çıkan sıvı ham demir, sıvı çelik formuna getirilmek için konverterlere aktarılmak üzere maden aktarma çukurlarına nakil edilmektedir. Yüksek fırınlar ve çelikhane arası sıvı ham demirin nakil işlemi torpido adı verilen araçlarla gerçekleştirilir. Torpido; gövde, motor kabini ve yürüme grubundan oluşan, iç kısmı yüksek sıcaklığa dayanıklı refrakter tuğla ile örülmüş araçlardır. Her torpidonun birbirinden farklı taşıma kapasiteleri mevcuttur. Torpidoların taşıma kapasitelerinin farklı olmasının nedeni kullanıma paralel olarak oluşan deformasyondur.

Taşıma sisteminde kullanılan torpidolar ve ortalama kapasiteleri Tablo 1'de verilmiştir. Torpidoların taşıma kapasitelerini büyükten küçüğe doğru sıralandığında en çok 155,16 ton ile 12. torpido taşımaktadır ve en az kapasiteli torpido ise 65,08 ton ile 18. torpidodur. Büyükten küçüğe doğru sıralama 12, 6, 16, 4, 10, 11, 8, 5, 13,14 ve 18 numaralı torpidolar şeklindedir. Bu torpidoların dışında 1, 2, 3, 7, 9, 15 ve 17 numaralı torpidolar üretimde kullanılmayacak seviyede bir hasara sahip oldukları için sisteme dahil edilmemektedir. Yüksek fırınlardan 2. fırın kullanım ömrünü tamamlaması sebebiyle üretimde kullanılmamaktadır.

**Tablo 1. Kullanılan Torpidoların Ortalama Kapasiteleri**

Sistemde Kullanılan Torpidolar	Torpido Kapasitesi (Ton)
4.torpido	144,67
5.torpido	102,56
6.torpido	149,49
8.torpido	107,47
10.torpido	141,08
11.torpido	140,24
12.torpido	155,16
13.torpido	101,94
14.torpido	74,13
16.torpido	144,83
18.torpido	65,08

Yüksek fırınlar, ön hazırlanmış (fiziksel ya da kimyasal) demirli hammaddelerin (sinter, pelet, cevher) kok fabrikalarında üretilmiş olan metalürjik kokun yakılması sonucunda oluşan CO (karbon monoksit) ile redüklenecek ve oluşan ısı ile eritilerek sıvı ham demir üretilmesini sağlamaktadır. Torpidolar, ilk olarak yüksek fırınlardan erimiş demir cevherini alır. Yüksek fırınlarda dolmuş işlemi yapılan torpidoların tam dolu olup olmadığı kontrol edilir.

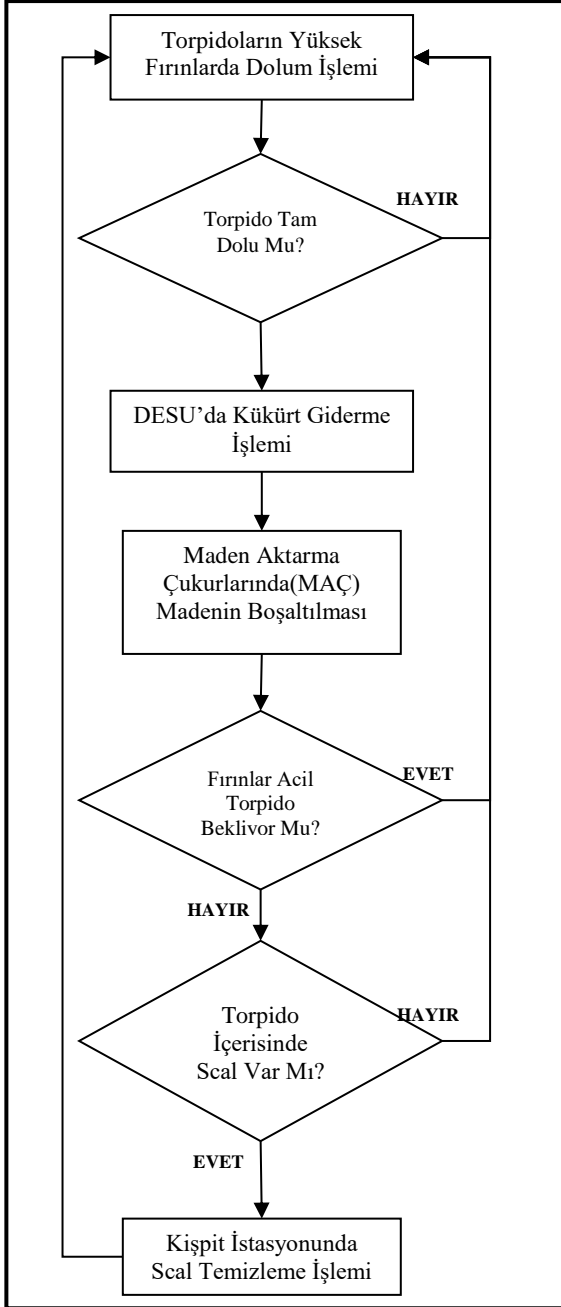
Doluluğu uygun görülen torpidolar bir sonraki işlem için devam ederlerken, doluluğu uygun olmayan torpidolar, yüksek fırınlarda bir sonraki döküm açılana kadar bekler. Dolu olan torpidolar yüksek fırından almış oldukları sıvı ham demir cevherini kükürt giderme tesisine nakleder. Kükürt giderme tesisi, yüksek fırınlardan gelen madenin içerisinde bulunan kükürdün, kireç, magnezyum ve florit kullanılarak istenilen seviyeye getirildiği yerdir. Burada sıvı ham demir istenilen kükürt kalitesine ulaşır. Torpidolar kükürt giderme işleminden sonra taşıdıkları sıvı ham demiri boşaltmak için maden aktarma çukurlarına gider. Maden aktarma çukurları, Çelikhane içerisinde bulunmakta ve Çelikhane içerisinde bulunan konverterlerin maden ihtiyacını karşılamaktadır.

Maden aktarma çukurlarında bulunan potalara torpidoların içerisindeki sıvı ham demir dökülür, daha sonra içi maden dolu hale gelen potalar vinç yardımıyla çukurlardan alınarak konverterlere boşaltılır. Torpidoların naklini gerçekleştirdiği sıvı ham demiri son işlem olarak maden aktarma çukurlarına boşaltıldıktan sonra verilmesi gereken iki karar söz konusudur. Birinci karar "fırınlarda acil torpido bekliyor mu?", ikinci karar ise "torpido içerisinde maden kalıntısı var mı?" şeklindedir. Birinci karar doğrultusunda, yüksek fırınların döküm açması sebebiyle torpido ihtiyacı oluşmaktadır. Bu sebeple acil beklenen torpidolar yüksek fırınlara gönderilir. Birinci karardan geçen torpidoların ise içerilerinde maden kalıntısı (skal) kalıp kalmadığı kontrol edilir.

Torpidoların içerisinde maden kalıntısı varsa, torpidoların içerisindeki refrakter tuğlaların aşınmasını engellemek ve kapasitesini olumsuz etkilememek amacıyla Kışpıt istasyonuna gönderilir. Kışpıt, torpidoların içerisinde kalmış olan maden kalıntılarının temizleme işleminin yapıldığı istasyondur. Kışpıt istasyonuna gitmesine gerek duyulmayan torpidolar ise tekrar fırınlara gönderilir. Kışpıt istasyonunda



torpidoların içerisindeki bulunan maden kalıntıları oksijen üflenerek kırıcılarla temizlenir ve üretime nakledilmek üzere hazır halde bekletilir.



Şekil 2. Sıvı Ham Demir Üretiminin Proses Şeması



Şekil 3. Sırasıyla Sıvı Ham Demir Nakledilen Tesisler

Bu işlem 24 saat aralıksız çalışan bir nakil işlemidir. Sistemin proses şeması Şekil 2'de gösterildiği gibidir. Sistemin genel işleyişi ise Şekil 3'de tesis (istasyon) sıralaması ile temsil edilmiştir. Her üretim tesisi elindeki

kaynakları en verimli şekilde kullanmayı amaçlar. Verimliliği yükseltebilmenin en önemli kriteri, sistemlerde oluşan zaman kayıplarını yok etmek veya minimuma indirmektir. Zaman kayıpları doğrudan gecikmelere yol açmakta ve büyük mali kayıplara neden olmaktadır. Bu çalışmanın amacı, zaman kayıplarını minimize ederek torpedo kullanım sayılarını artırıp daha fazla miktarda sıvı ham demirin nakil işlemini gerçekleştirebilmektir. Nakil süreci içerisinde, maden aktarma çukurlarında bir darboğaz söz konusudur. İçerisinde bulunan sıvı ham demiri boşaltmak için gelen torpidolar, maden aktarma çukurlarının önünde beklemektedirler. Torpidonun sıvı ham demiri yüksek fırınlardan aldıktan sonra maden aktarma çukurlarına ulaştırana kadarki süreçte oluşan zaman kayıpları hem torpidonun kullanım ömrünü azaltmakta hem de sistemi yavaşlatmaktadır. Çalışmada mevcut durumda oluşan zaman kayıplarını ve önerilen sistemin uygun olup olmadığını anlayabilmek amacıyla benzetim yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4'de görüldüğü gibi ilk adım olarak mevcut sistemin verileri elde edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda sistemin birebir benzetiminin yapılmış, oluşan darboğazı engellemek amacıyla sisteme uygun olan torpidoyu seçebilmek için çok kriterli karar verme yöntemlerinden olan Topsis metodu kullanılmıştır ve yeni bir senaryo oluşturulmuştur.



Şekil 4. Problemin Çözüm Aşamaları

#### 4. BENZETİM VE MODELLEME

Benzetim gerçek hayatın karmaşık sistemlerinin modellenmesi ve analizinin edilmesinde kullanılan yaygın bir yöntemdir [18]. Sistemin benzetimi için Arena benzetim

programından yararlanılmıştır. Mevcut sistemin benzetiminin sonucunda çıkan verilerde maden aktarma çukurlarında aşırı yığılma ve fırınlarda oluşan kuyruklar dikkat çekmektedir. Darboğaz oluşan Maden Aktarma çukurlarını rahatlatmak için darboğaz oluşturan torpidoların sisteme kabul edilmemesi sağlanmıştır. Sisteme kabul edilmesi uygun olan torpidoların seçimi için çok kriterli karar verme yöntemi olan Topsis metodundan yararlanılmıştır. Topsis yöntemi Hwang ve Yoon (1981) tarafından geliştirilmiştir, pozitif ideal çözümden en kısa mesafe ve negatif ideal çözümden en uzak mesafe alternatiflerinin seçilmesine dayanan çok kriterli karar verme yöntemlerinden birisidir [19]. Sisteme kabul edilecek torpidoların Topsis metodu ile seçiminden sonra her torpidonun kapasitesinin farklı olması sebebiyle işlemlerin operasyon zamanları sisteme kabul edilecek torpidolara göre güncellenmiştir. Daha sonra Yüksek Fırınlarda oluşan kuyrukları azaltmak için kuyruk formülleri eklenmiştir ve bu sayede torpidoların sistemde daha verimli şekilde kullanılması sağlanmıştır. Bu işlemlerin ardından yine Arena benzetim programı kullanılarak önerilen sistem modeli oluşturulmuştur.

#### 4.1 MEVCUT SİSTEMİN BENZETİM MODELİ

Üretim ve torpido taşıma sisteminin benzetimini oluşturabilmek için sayısal verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Operasyon sürelerinin ölçülmesi için üretim süreci yedi gün yirmi dört saat incelenmiştir. Bu sayede operasyon sürelerinin dağılımları ve torpido kullanım bilgileri elde edilmiştir. Toplamda 378 süreç verisi elde edilmiştir ve Yüksek Fırınlara, Kükürt Giderme, Maden Aktarma Çukurları, Kışpit İstasyonu olmak üzere 4 aşama ayrı ayrı etüt edilmiştir. Ardından, torpidoların gelişler arası süresi, operasyon süreleri ve torpido kullanımlarında alınan kararların oranları hesaplanmıştır. Sürelere ilişkin dağılımlar Arena benzetim programında "Input Analyze" modülü ile tespit edilmiştir. Elde edilen dağılımlar ve dağılım parametreleri Tablo 2'de verilmiştir. Yapılan etüt işleminden sonra "Input Analyze" ile elde edilen dağılımlardan yararlanılarak Arena Programında sistemin benzetimi yapılmıştır.

**Tablo 2.** İşlem Süreleri Dağılımları

	Dağılım
Torpido Gelişler Arası Süre	0,0
1.Fırın İşlem Süresi	15+168*BETA(1,11 2,38)
3.Fırın İşlem Süresi	19,5+84*BETA(2,28 1,7)
4.Fırın İşlem Süresi	NORM(76,8 22,5)
5.Fırın İşlem Süresi	9 + ERLA(14,9 2)
Kükürt Giderme İşlemi Süresi	1,5+LOGN(16,7 9,96)
Maden Aktarma İşlemi Süresi	6+GAMM(13 2,41)
Kışpit İşlem Süresi	3+LOGN(22,5 25,1)

Mevcut sistemin benzetiminde 5 ayrı karar noktası bulunmaktadır. Bu karardan I.Karar ile kullanıcı tarafından sisteme girecek torpidolar ve girmeyecek torpidoların belirlenmesi sağlanmıştır. Kullanılmaya elverişli torpidolar sisteme kabul edilirken, kullanılmayacak durumda olan torpidolar sisteme kabul edilmemektedir. Sisteme 11 torpido

kabul edilirken 7 torpido sisteme kabul edilmemiştir. Daha sonra torpidoların ortalama kapasite özellikleri benzetim sistemine tanımlanmıştır. Firma sisteme kabul edilen torpidoların hangi fırına gideceği sezgisel olarak karar verilmektedir. Bu sezgisel yöntemin yerine II. Karar da geçmiş verilere bakılarak fırın kullanım oranlarının kullanılmıştır. Tablo 3'de gösterildiği gibi 1. fırın %20,90, 3. fırın %16,93, 4.fırın %14,02 ve 5.fırın %48,15 oranında kullanım oranlarına sahiptir. Bu bilgiler ile fırın seçiminin yapılması sağlanmıştır. Her bir fırın ayrı ayrı ele alınarak hesaplanan işlem süresi dağılım bilgileri dakika baz alınarak girilmiştir ve 4 adet fırın prosesi oluşturulmuştur. Sıvı ham demirin soğumasına engel olmak için sistemdeki tüm operasyonlar ilk giren ilk giren ilk çıkar (FIFO) olarak tanımlanmıştır.

**Tablo 3.**Mevcut Sistemin Benzetim Modelinin Karar Yüzdeleri

Karar Adı	Yüzde (%)
II.Karar 1.Fırın	20,90
II.Karar 3.Fırın	16,93
II.Karar 4.Fırın	14,02
II. Karar 5.Fırın	48,15
III.Karar Torpido Dolu	99,9
III.Karar Torpido Tam Dolu Değil	0,01
IV.Karar Fırınlara Acil Torpido Bekliyor	9,26
IV.Karar Fırınlara Acil Torpido Beklemiyor	90,74
V.Karar Torpido Kışpit'e Gönderilecek	87,30
V.Karar Torpido Kışpit'e Gönderilmeyecek	12,70

III. Karar ile Kükürt giderme işlemine gidecek torpidolara karar verilmiştir. Bu karar "torpido dolumu, değil mi?" sorusuna yanıt alındığı kısımdır. Geçmiş verilerde torpidolar çok büyük oranda fırınlardan dolu olarak çıkmaktadır.

Fırınlardan çıkan torpidonun boş olma ihtimali göz ardı edilmeyerek bu boş olma durumu için %0,01'lik bir kısım ayrılmıştır. Daha sonra torpidolar kükürt giderme istasyonuna gönderilmiştir. Kükürt giderme istasyonunun operasyon süresi  $1.5 + \text{LOGN}(16,7 \ 9,96)$  olarak tespit edilmiştir. Kükürt giderme istasyonunun da işi biten torpidolar sonra demir cevherini boşaltmak için maden aktarma çukuruna gitmektedir. Torpidolar içerisindeki maden geçici depolama alanı olan maden aktarma çukurlarına boşaltılır. Bu boşaltma işlem süresi dağılım olarak  $6 + \text{GAMM}(13, 2,41)$  tespit edilmiştir.

Torpido maden aktarma çukurundan sonra IV. Karar ile karşılaşmaktadırlar. Bu karar "Fırınlara acil torpido bekliyor mu?" sorusunun yanıtıdır. Bu karar için geçmiş verilere bakılarak %90,74 oranla fırınlara acil torpido beklememekte iken %9,26 oranında fırınlara acil torpido beklemektedir. Torpidolar IV. Karardan sonra V. Karar ile karşılaşmaktadırlar. V. Karar ise "Torpido Kışpit'e gönderilecek mi?" sorusunun yanıtıdır. Bu karar için geçmiş verilere bakılmış ve Kışpit istasyonuna gitmeye uygun görülme oranı %87,30 iken Kışpit istasyonuna gönderilmeme oranı ise %12,70'dir. V. Karar için bu oranlar baz alınarak benzetim tamamlanmıştır ve 31 gün çalıştırılmıştır.

Torpedo taşıma sistemi benzetim şeması Şekil 5’de gösterilmiştir. Mevcut sistemde işlem gören torpedo sayıları Tablo 4’te verilmiştir. Çalıştırılan modelde en çok torpedo dolduran 572 adet torpedo ile fırın 5. fırındır. En az torpedo dolduran fırın ise 170 adet torpedo ile 4. fırın olarak çıkmıştır. Toplam işlem gören yanı maden aktarma çukurlarına madeni boşaltan torpedo sayısı ise 1209 adettir.

**Tablo 4.** Mevcut Sistemde İşlem Gören Torpedo Sayıları

Sayaç Adı	Değer
1.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	283
3.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	190
4.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	170
5.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	572
Kükürt Gidermede İşlem Gören Torpedo Sayısı	1.214
Maden Aktarmada İşlem Gören Torpedo Sayısı	1.209
Kişpit’te İşlem Gören Torpedo Sayısı	938

Tablo 5’te gösterildiği gibi mevcut sistemde en çok maden boşaltma sayısı 11. torpedo ile 113 adet iken en az maden boşaltma sayısı 13 torpedo ile 108 adettir. Torpidoların her birinin taşıyabileceği sıvı ham demir miktarı farklıdır. En çok maden taşıyan 12. torpedo iken en az maden taşıyan ise 18. torpedo olmuştur. 31 günlük çalışma sonucunda çukurlara boşaltılan toplam maden miktarı ise 145.791,05 ton olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 5.** Mevcut Sistem Benzetiminde Çıkan Döküm Sayıları Ve Kapasiteleri

Torpedo	Torpedo Kapasitesi (Ton)	Döküm Sayısı (Adet)	Toplam Dökülen Demir Miktarı (Ton)
4.torpedo	144,67	111	16.058,37
5.torpedo	102,56	112	11.486,72
6.torpedo	149,49	109	16.294,41
8.torpedo	107,47	109	11.714,23
10.torpedo	141,08	109	15.377,72
11.torpedo	140,24	113	15.847,12
12.torpedo	155,16	109	16.912,44
13.torpedo	101,94	108	11.009,52
14.torpedo	74,13	109	8.080,17
16.torpedo	144,83	109	15.786,47
18.torpedo	65,08	111	7.223,88
Toplam			145.791,05

**Tablo 6.** Mevcut Sistemde İşlem Gören Torpedo Sayıları

Sayaç Adı	Değer
1.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	283
3.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	190
4.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	170
5.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	572
Kükürt Gidermede İşlem Gören Torpedo Sayısı	1.214
Maden Aktarmada İşlem Gören Torpedo Sayısı	1.209
Kişpit’te İşlem Gören Torpedo Sayısı	938

modelde en çok torpedo dolduran 572 adet torpedo ile fırın 5. fırındır. En az torpedo dolduran fırın ise 170 adet torpedo ile 4. fırın olarak çıkmıştır. Toplam işlem gören yanı maden aktarma çukurlarına madeni boşaltan torpedo sayısı ise 1209 adettir.

Tablo 5’te gösterildiği gibi mevcut sistemde en çok maden boşaltma sayısı 11. torpedo ile 113 adet iken en az maden boşaltma sayısı 13 torpedo ile 108 adettir. Torpidoların her birinin taşıyabileceği sıvı ham demir miktarı farklıdır. En çok maden taşıyan 12. torpedo iken en az maden taşıyan ise 18. torpedo olmuştur. 31 günlük çalışma sonucunda çukurlara boşaltılan toplam maden miktarı ise 145.791,05 ton olarak hesaplanmıştır.

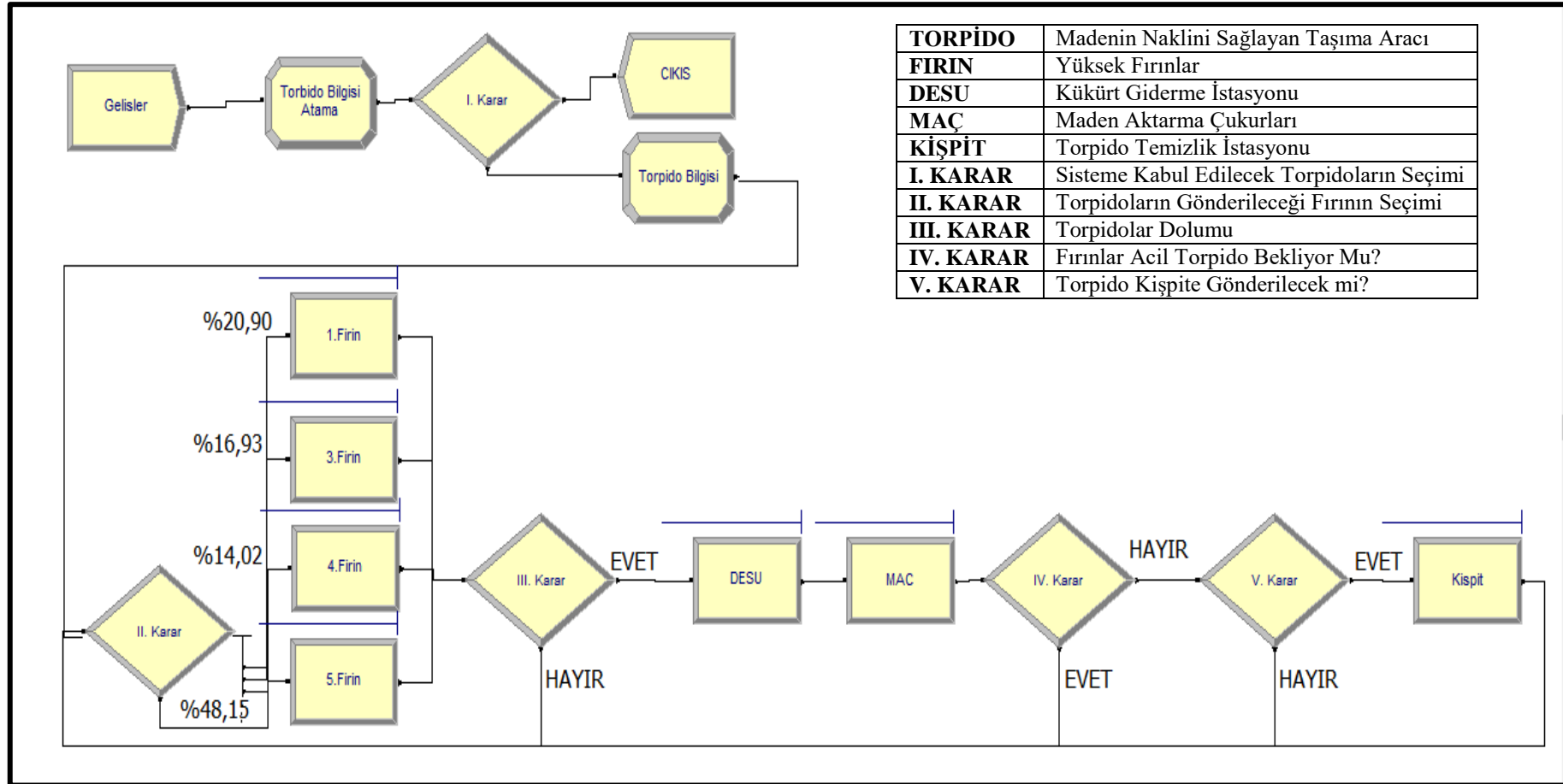
**Tablo 7.** Mevcut Sistem Benzetiminde Çıkan Döküm Sayıları Ve Kapasiteleri

Torpedo	Torpedo Kapasitesi (Ton)	Döküm Sayısı (Adet)	Toplam Dökülen Demir Miktarı (Ton)
4.torpedo	144,67	111	16.058,37
5.torpedo	102,56	112	11.486,72
6.torpedo	149,49	109	16.294,41
8.torpedo	107,47	109	11.714,23
10.torpedo	141,08	109	15.377,72
11.torpedo	140,24	113	15.847,12
12.torpedo	155,16	109	16.912,44
13.torpedo	101,94	108	11.009,52
14.torpedo	74,13	109	8.080,17
16.torpedo	144,83	109	15.786,47
18.torpedo	65,08	111	7.223,88
Toplam			145.791,05

**Tablo 8.** Mevcut Sistem Benzetiminde Kuyruk Bekleme Süreleri

Kuyruk Adı	Kuyrukta Bekleme Süresi (Dakika)
1.Fırının Kuyruğu	21,55
3.Fırının Kuyruğu	13,07
4.Fırının Kuyruğu	10,96
5.Fırının Kuyruğu	21,29
Kükürt Giderme İşlemi Kuyruğu	7,23
Maden Aktarma İşlemi Kuyruğu	235,50
Kişpit Kuyruğu	17,27
Toplam Bekleme Süresi	326,87

Tablo 6’ya göre en çok kuyrukta bekleme süresine sahip olan operasyon maden aktarma çukurlarında gerçekleşmektedir. Bu sebeple maden aktarma çukurlarında darboğaz oluşmaktadır. En fazla kuyrukta bekleme süresine sahip fırın ise 1. fırındır. Sonuçlara göre en az kuyruk bekleme süresine sahip operasyon kükürt giderme işlemidir.



Şekil 5. Torpedo Taşıma Sistemi Benzetim Şeması

## 5. TOPSİS METODU İLE ÇÖZÜM YAKLAŞIMI

Mevcut sistemin benzetimde en çok kuyrukta bekleme süresine sahip olarak dar boğaz oluşsan istasyonunun Maden Aktarma Çukurları olduğu görülmüştür. Bu bekleme sürelerini azaltarak dar boğaz oluşumunu engellemek için mevcut çukurların sayısı artırılması gerekmektedir. Gerçek sistemde çukur sayısını artırılması belirli kısıtlara ve yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Maden aktarma çukurlarının sayısına müdahale edilemediği için sisteme kabul edilecek torpidolar için öneri sunulmuştur.

Mevcut sistemde toplam 11 torpido çalışmaktadır. Bu 11 torpidonun taşıma kapasiteleri birbirlerinden farklıdır. En çok maden taşıma kapasitesine sahip torpido 155,16 ton ile 12. torpido iken en az maden taşıma kapasitesine sahip olan 65,08 ton ile 18. torpidodur. Kapasiteleri az olup sisteme giren torpidolar maden aktarma çukurlarında kuyruk oluşturmaktadır. Oluşan kuyruklar sebebi ile kapasitesi fazla olan torpidolar kullanım oranları azalmakta ve bu doğrultuda toplam boşaltılan sıvı ham demir miktarını da azalmaktadır. Fırından aldıkları sıvı ham demiri kükürt giderme işleminden sonra boşaltmak için maden aktarma çukurlarına giden torpidolar belirli sürelerde kuyrukta beklemektedirler. Bu bekleme süreleri doğrultusunda torpidolar içerisindeki madenin sıcaklığı düşmektedir. Sıcaklık düşüncü sıvı ham demir torpido içerisindeki refrakter tuğlaları aşındırmakta ve maden kalıntısı oluşumu gerçekleştirmektedir. Bu süreç torpidonun kullanım ömrünü azaltmaktadır. Bunun için sistemde dar boğaz oluşturan torpidoları sisteme dahil etmeyerek sistemi daha aktif hale getirmek amaçlanmıştır. Sisteme dahil edilmeyecek torpidoların seçimi için çok kriterli karar verme yöntemi seçilmiştir. Çok kriterli karar verme yöntemi problemlerinde karar vericiler, karar değişkeni ve alternatif kümesine göre karar vermektedirler. Karar vericiler için seçim yapılacak, sıralanacak veya sınıflandırılacak faktörler alternatifler olarak isimlendirilmektedir. Bu alternatiflerin değerlendirilecek nitelikleri ise karar değişkeni olarak adlandırılır [20].

Çalışmada çok kriterli karar verme yöntemi olarak Topsis yöntemi seçilmiştir. Topsis yönteminde karar verici öznelikten uzaklaşarak bilimsel bir sonuç elde etmektedir.

### 5.1 TOPSİS METODU

Çok kriterli karar verme yöntemlerinden biri olan Topsis yöntemi, nitel bir çevrim yapılmaksızın, doğrudan veri üzerinde uygulanabilmektedir. Topsis yöntemi (1981) Hwang ve Yoon referansı ile Chen ve Hwang tarafından oluşturulmuştur. Topsis yöntemi rasyonelliği, hesaplamadaki basitliği ve değerlendirme kriterlerinin ağırlıklandırılmasına olanak vermesi gibi avantajları nedeniyle literatürde oldukça fazla kullanılan çok kriterli karar verme yöntemlerinden biridir [21]. Topsis yöntemi 7 adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar ve çalışmada gerçekleştirilen uygulamaları şu şekildedir;

**1. Adım:** Karar Matrisinin Oluşturulması. Tablo 7'de karar matrisinin yapısı gösterilmektedir.

**Tablo 9. Örnek Bir Karar Matrisi**

ALTERNATİFLER	ÖZELLİKLER		
	$y_1$	$y_2$	$y_3$
$a_1$	$y_{11}$	$y_{12}$	$y_{1k}$
$a_2$	$y_{21}$	$y_{22}$	$y_{2k}$
...	...	...	...
$a_n$	$y_{n1}$	$y_{n2}$	$y_{nk}$

**2. Adım:** Normalize Karar Matrisinin Oluşturulması.

$$Z_{ij} = \frac{y_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_{ij}^2)}} \quad i = 1 \dots n; j = 1 \dots k \quad (1)$$

**3. Adım:** Ağırlıklandırılmış Normalize Karar Matrisinin Oluşturulması.

$$X_{ij} = W_i * Z_{ij} \quad i = 1 \dots n; j = 1 \dots k \quad (2)$$

( $W_i$  her bir  $j$  kriterinin ağırlığı)

**4. Adım:**  $m^*$  ve  $m^-$  İdeal Noktalarının Tanımlanması.

$$m^* = [x_1^*, x_2^*, \dots, x_k^*] \quad (\text{maksimum değerler}) \quad (3)$$

$$m^- = [x_1^-, x_2^-, \dots, x_k^-] \quad (\text{minimum değerler}) \quad (4)$$

**5. Adım:** Maksimum İdeal Noktaya Olan Uzaklığın Hesaplanması ( $S_i^*$ )

$$S_i^* = \sqrt{\sum_{j=1}^k (x_{ij} - x_j^*)^2} \quad i = 1 \dots n \quad (5)$$

**6. Adım:** Minimum Noktaya Olan Uzaklığın Hesaplanması ( $S_i^-$ )

$$S_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^k (x_{ij} - x_j^-)^2} \quad i = 1 \dots n \quad (6)$$

**7. Adım:** Her bir alternatifin Göreceli Sıralamasının Oluşturulması Ve Puanlarının Hesaplanması ( $C_i^*$ )

$$C_i^* = \frac{S_i^-}{S_i^- + S_i^*} \quad 0 \leq C_i^* \leq 1 \quad i = 1 \dots n \quad (7)$$

Sisteme kabul edilecek torpido seçimi için Topsis yönteminden yararlanılmıştır. Torpidoların kapasiteleri ve 1'den 10'a kadar verilen torpido kullanılabilirliği derecesi ile hesaplama yapılmıştır. Kullanılabilirlik derecesi torpidonun bundan sonraki kullanım ömrü ve kullanım kalitesine göre puanlanmıştır. Tablo 8'de gösterildiği gibi kullanılabilirliği yüksek olana 10 puan verilirken, kullanılamaz durumda olana ise 1 puan verilerek torpido kullanılabilirliği puanlama tablosu oluşturulmuştur.

**Tablo 10. Torpido Kullanılabilirliği Puanlama Tablosu**

Kullanılabilirliği	Derecesi
Oldukça Yüksek	10
Çok Yüksek	9
Yüksek	8
Kısmen Yüksek	7
Kısmen Orta	6
Orta	5
Kısmen Düşük	4
Düşük	3
Çok Düşük	2
Hemen Hemen Olanaksız	1

**Uygulama 1. Adım:** Karar matrisinin oluşturulması için karar matrisinin satırlarında üstünlükleri sıralanmak istenen karar noktaları, sütunlarında ise karar vermede kullanılacak değerlendirme faktörleri yer almaktadır. Karar matrisi karar verici tarafından oluşturulan başlangıç matrisidir. Karar matrisi aşağıda sunulan Tablo 9'da gösterilmiştir.

**Tablo 11.**Topsis Karar Matrisi

ALTERNATİFLER	ÖZELLİKLER	
	Torpedo Kapasitesi (Ton)	Kullanılabilirlik Derecesi
4.torpedo	144,67	9
5.torpedo	102,56	4
6.torpedo	149,49	10
8.torpedo	107,47	5
10.torpedo	141,08	9
11.torpedo	140,24	8
12.torpedo	155,16	10
13.torpedo	101,94	6
14.torpedo	74,13	3
16.torpedo	144,83	9
18.torpedo	65,08	4

**Uygulama 2. Adım:** Normalize karar matrisinin oluşturulması için Denklem (1) de görüldüğü gibi sütunlardaki her değer o sütünün değerlerin karelerinin toplamının kareköküne bölünür. Topsis Normalize Karar Matrisi Tablo 10'da gösterilmiştir.

**Tablo 12.**Topsis Normalize Karar Matrisi

Torpedo No	Torpedo Kapasitesi	Kullanılabilirlik Derecesi
4.torpedo	0,351	0,365
5.torpedo	0,249	0,162
6.torpedo	0,362	0,405
8.torpedo	0,261	0,203
10.torpedo	0,342	0,365
11.torpedo	0,340	0,324
12.torpedo	0,376	0,405
13.torpedo	0,247	0,243
14.torpedo	0,180	0,122
16.torpedo	0,351	0,365
18.torpedo	0,158	0,162

**Uygulama 3. Adım:** Ağırlıklandırılmış normalize karar matrisinin oluşturulması için normalize karar matrisindeki ilgili özellik ağırlığı ile çarpılır. Torpedo kapasitesinin ağırlığı 0,5 ve kullanılabilirlik derecesinin ağırlığı 0,5 olarak belirlenmiştir. Bunun sebebi iki kriterin, alternatiflerin seçiminde eşit derecede etkili olmasıdır. Denklem (2) kullanılarak her bir değer ağırlıkları ile çarpılarak Tablo 11'deki ağırlıklandırılmış normalize karar matrisi oluşturulmuştur.

**Uygulama 4. Adım:**  $m^*$  ve  $m^-$  değerleri Denklem (3-4) ağırlıklandırılmış normalize karar matrisinde her bir sütundaki maksimum ve minimum değerleridir. Tablo 12'de görüldüğü gibi torpedo Kapasitesi sütunundaki maksimum değer 0,188'dir. Kullanılabilirlik Derecesi sütunundaki

maksimum değer ise 0,203'dür. Torpedo Kapasitesi sütunundaki minimum değer 0,079'dur. Kullanılabilirlik Derecesi sütunundaki minimum değer ise 0,061'dir.

**Tablo 13.**Topsis Ağırlıklandırılmış Normalize Karar Matrisi

Torpedo No	Torpedo Kapasitesi	Kullanılabilirlik Derecesi
4.torpedo	0,175	0,182
5.torpedo	0,124	0,081
6.torpedo	0,181	0,203
8.torpedo	0,130	0,101
10.torpedo	0,171	0,182
11.torpedo	0,170	0,162
12.torpedo	0,188	0,203
13.torpedo	0,124	0,122
14.torpedo	0,090	0,061
16.torpedo	0,176	0,182
18.torpedo	0,079	0,081

**Tablo 14.**Topsis Maksimum Ve Minimum Değerler

	Torpedo Kapasitesi	Kullanılabilirlik Derecesi
$m^*$ Maksimum Değerler	0,188	0,203
$m^-$ Minimum Değerler	0,079	0,061

**Uygulama 5. ve 6. Adım:** Maksimum ideal noktaya olan uzaklık ( $S_i^*$ ) Denklem (5) ve minimum noktaya olan uzaklık ( $S_i^-$ ) Denklem (6) kullanılarak hesaplanmıştır ve Tablo 13'te verilmiştir.

**Tablo 15.**Topsis  $S_i^*$  ve  $S_i^-$  Değerleri

Torpedo No	$S_i^*$	$S_i^-$
4.torpedo	0,024	0,155
5.torpedo	0,137	0,050
6.torpedo	0,007	0,175
8.torpedo	0,117	0,065
10.torpedo	0,026	0,153
11.torpedo	0,044	0,136
12.torpedo	0,000	0,179
13.torpedo	0,104	0,075
14.torpedo	0,173	0,011
16.torpedo	0,024	0,155
18.torpedo	0,163	0,020

**Uygulama 7. Adım:** Hesaplanan ideal ve negatif ideal çözüm değerleri kullanılarak ideal çözüme göreli yakınlık değeri  $C_i^*$  Denklem (7) kullanılarak hesaplanmıştır.  $C_i^*$  değerleri büyükten küçüğe doğru sıralanmıştır ve çözüme en yakın değer en büyük değer anlamına gelmektedir. Tablo 14'te Topsis yönteminde elde edilen  $C_i^*$  değerleri büyükten küçüğe doğru sıralanarak verilmiştir.

Çıkan sonuçlar doğrultusunda  $C_i^*$  değeri 0,5'den küçük olanlar sisteme alınmayacak iken 0,5'den büyük olanlar sisteme kabul edilecektir. Bunun sebebi sisteme kabul edilecek torpedo sayılarını azaltılmasıdır. Matematiksel olarak bir sınır konulmuştur ve bu sınır 0,5 olarak temel alınmıştır. Bu doğrultuda 12, 6, 16, 4, 10 ve 11 numaralı torpidolar sisteme alınacak iken 13, 8, 5, 18 ve 14 numaralı torpidolara sisteme alınmayacaktır.

**Tablo 16.** Topsis  $C_i^*$  Değerleri

Torpedo No	Torpedo Kapasitesi (Ton)	Kullanılabilirlik Derecesi	$C_i^*$
12.torpedo	155,158	10	<b>1</b>
6.torpedo	149,486	10	<b>0,962</b>
16.torpedo	144,829	9	<b>0,867</b>
4.torpedo	144,667	9	<b>0,866</b>
10.torpedo	141,083	9	<b>0,852</b>
11.torpedo	140,237	8	<b>0,754</b>
13.torpedo	101,939	6	<b>0,421</b>
8.torpedo	107,474	5	<b>0,359</b>
5.torpedo	102,559	4	<b>0,266</b>
18.torpedo	65,081	4	<b>0,110</b>
14.torpedo	74,132	3	<b>0,060</b>

## 5.2 ÖNERİLEN SENARYO

Sisteme kabul edilecek torpidolar Topsis yöntemi ile seçildikten sonra senaryo analiz edilmiştir. 12, 6, 16, 4, 10 ve 11 numaralı torpidolar sisteme alınmıştır. 13, 8, 5, 18 ve 14 numaralı torpidolar sisteme alınmamıştır ve yeni durumda sistemin tartışılmıştır. Önerilen senaryonun benzetim şeması Şekil 6'daki gibidir. Yüksek fırınlarda oluşan kuyruk bekleme sürelerinin azaltılması için yeni bir karar eklenerek kuyruk uzunluğu ve işlem gören torpedo sayısı az olan fırını seçilecek şekilde karar formülleri yazılmıştır. 5. fırının kapasitesi diğerlerine göre daha fazla olduğu için ilk seçim kararı 5. fırına gönderilmiştir. Kararları sağlamayan durumlarda torpedo 1. fırına gönderilmektedir.

Mevcut sistemde fırınlarda döküm açıldıkça rastgele torpedo çağırılmaktadır. Torpidolar hangi fırınlara gönderileceği kararı yüzdelik varsayımlara göre yapılırken önerilen senaryoda sisteme kabul edilen torpidoların olduğu verilerdeki oran tekrar hesaplanarak acil istenen torpidolar %9,9 ile 1. Fırına, %27,23 ile 3. fırına, %17,82 ile 4. fırına geri kalan kısım ise 5. fırına gönderilmektedir. Bu şekilde sistem tekrar modellenmiştir ve benzetim modeli 31 gün çalıştırılmıştır. Önerilen senaryonun dağılımları Tablo 15'de ve karar yüzdeleri Tablo 16'da verilmiştir.

**Tablo 17.** Önerilen Senaryonun Dağılımları

Süreler	Dağılım
Torpedo GAS	0,0
1.Fırın İşlem Süresi	39+144*BETA(0,637 1,33)
3.Fırın İşlem Süresi	19.5+84*BETA(2,35 1,56)
4.Fırın İşlem Süresi	NORM(79,1 26,1)
5.Fırın İşlem Süresi	18+ERLA(14,8 2)
Kükürt Giderme İşlemi Süresi	5.5+ERLA(5,08 3)
Maden Aktarma İşlemi Süresi	7.5+ERLA(8,23 4)
Kişpit İşlem Süresi	3.5+LOGN(17,9 14,8)

**Tablo 18.** Önerilen Senaryonun Karar Yüzdeleri

Karar Adı	Yüzdeleri (%)
III. Karar Torpedo Dolu	99,9
III. Karar Torpedo Tam Dolu Değil	0,01
IV. Karar Fırınlara Acil Torpedo Bekliyor	11,88
IV. Karar Fırınlara Acil Torpedo Beklemiyor	88,12
V. Karar Torpedo Kişpite Gönderilecek	87,62
V. Karar Torpedo Kişpite Gönderilmeyecek	12,38
VI. Karar 1.Fırın	9,9

VI. Karar 3.Fırın	27,23
VI. Karar 4.Fırın	17,82
VI. Karar 5.Fırın	45,05

Tablo 17'de görüldüğü gibi oluşturulan yeni senaryoda 5. fırın 582 adet torpedo dolum işlemi gerçekleştirmiştir. En çok torpedo dolduran fırın mevcut durumdaki gibi 5.fırın olarak çıkmıştır. En az torpedo dolduran fırın ise 47 adet torpedo dolumu gerçekleştiren 1. fırındır. Kükürt gidermede işlem gören torpedo sayısı ise 1.092 adettir. Maden aktarma çukurlarında işlem gören torpedo sayısı 1.090 adet olarak çıkmıştır. Kişpit istasyonunda işlem gören torpedo sayısı ise 826 adettir. Toplam işlem gören yanı maden aktarma çukurlarına kadar gelip madeni boşaltan torpedo sayısı ise 1.090 adettir.

**Tablo 19.** Önerilen Senaryoda İşlem Gören Torpedo Sayıları

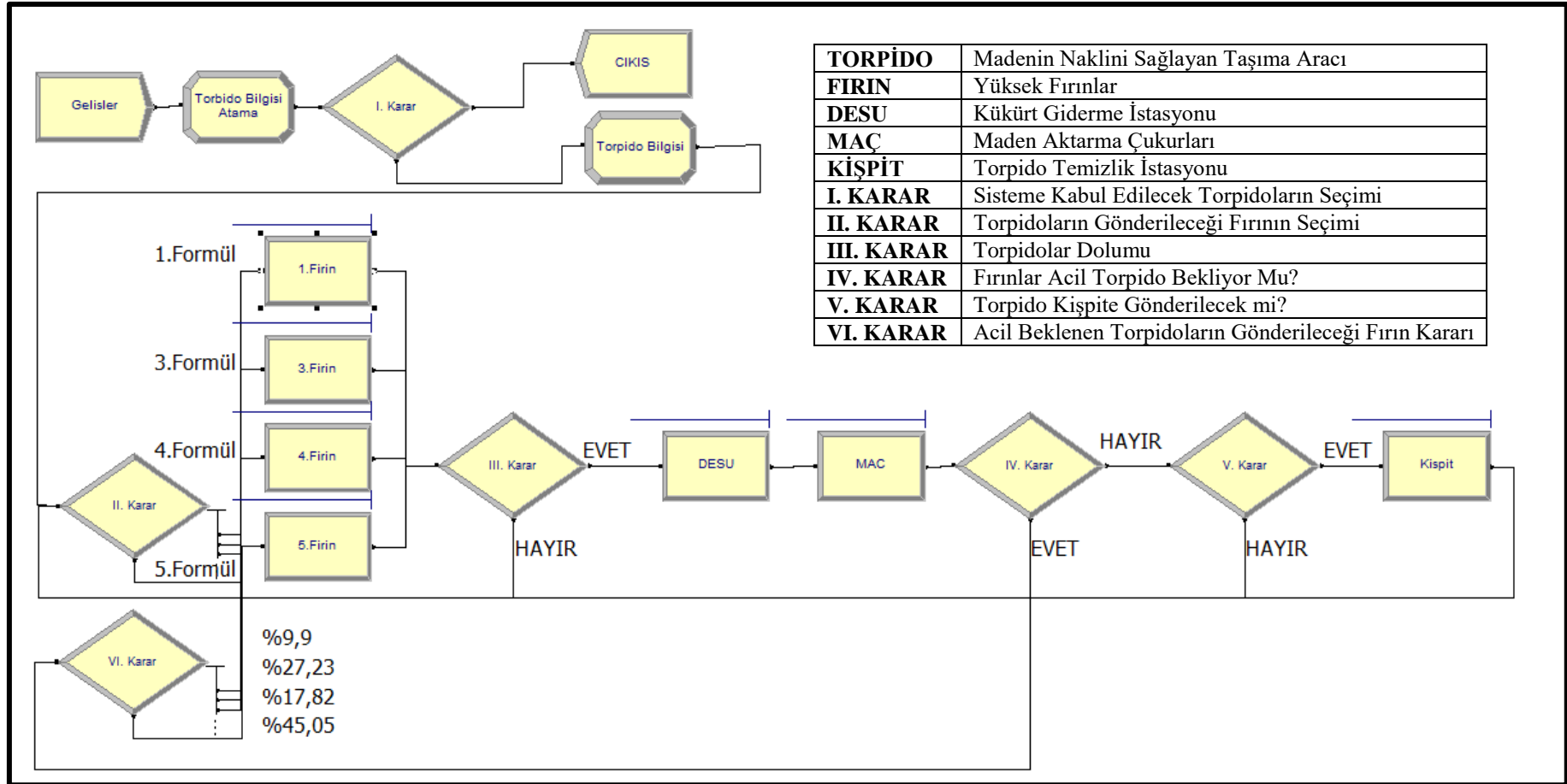
Sayaç Adı	Değer (Adet)
1.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	47
3.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	163
4.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	301
5.Fırında İşlem Gören Torpedo Sayısı	582
Kükürt Gidermede İşlem Gören Torpedo Sayısı	1092
Maden Aktarmada İşlem Gören Torpedo Sayısı	1090
Kişpit'te İşlem Gören Torpedo Sayısı	826

Tablo 18'de gösterildiği gibi yeni senaryoda torpidolar ayrı ayrı kaç kez maden boşalttığı sayılmıştır. En çok maden boşaltma sayısı 6. ve 10. torpedo 182 adet iken en az maden boşaltma sayısı 12. torpedo ile 178 adettir. Torpidoların her birinin taşıyabileceği sıvı ham demir miktarı farklıdır. En çok maden taşıyan 12. torpedo iken en az maden taşıyan ise 11. torpedo olmuştur. 31 günlük çalışma sonucunda toplam dökülen maden miktarı ise 159.006,38 ton olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 20.** Önerilen Senaryoda Döküm Sayısı

Torpedo	Kapasite (Ton)	Döküm Sayısı (Adet)	Toplam Dökülen Demir Miktarı (Ton)
<b>4.torpedo</b>	144,67	182	26.329,94
<b>6.torpedo</b>	149,49	184	27.506,16
<b>10.torpedo</b>	141,08	184	25.958,72
<b>11.torpedo</b>	140,24	182	25.523,68
<b>12.torpedo</b>	155,16	178	27.618,48
<b>16.torpedo</b>	144,83	180	26.069,4
<b>Toplam</b>			159.006,38

Önerilen senaryoda kuyruk bekleme süreleri Tablo 19'da gösterilmiştir. 1. fırındaki bekleme süresi tamamen azalarak sıfıra kadar düşmüştür. Diğer fırınlardaki bekleme sürelerinde de mevcut duruma kıyasla düşüşler gerçekleşmiştir. Yine mevcut durumdaki gibi en çok bekleme süresine sahip olan istasyon Maden Aktarma Çukurlarıdır. Fakat mevcut sistem ile kıyaslandığında büyük bir miktarda azalma görülmektedir. Toplam bekleme süresi ise 109,98 dakika olmuştur. Benzetim sonucunda, mevcut sistemde oluşan toplam kuyruk bekleme süresinin oldukça azaldığı görülmüştür.



Şekil 6. Önerilen Torpido Taşıma Sistemi Senaryosu Benzetim Modeli Şematik Gösterim



**Tablo 21.** Önerilen Senaryoda Kuyruk Bekleme Süreleri

Kuyruk Adı	Kuyrukta Bekleme Süresi (Dakika)
1.Fırının Kuyruğu	0,0
3.Fırının Kuyruğu	1,80
4.Fırının Kuyruğu	1,29
5.Fırının Kuyruğu	1,38
Kükürt Giderme İşlemi Kuyruğu	5,26
Maden Aktarma İşlemi Kuyruğu	98,02
Kişpit Kuyruğu	2,23
Toplam Bekleme Süresi	109,98

## 6. SONUÇLAR

Çalışma sonucunda mevcut durum ile önerilen senaryo birbiri ile kıyaslanmıştır. İlk benzetim mevcut durumun modellenmesi ile çalıştırılmıştır. İkinci önerilen benzetim ise darboğaz oluşturan torpidoların çıkartılarak ve fırınlar için uygun formüller yazılarak oluşturulan benzetimdir. İki uygulama sonucu çıkan kuyruk bekleme süreleri Tablo 20 ve Tablo 21’de verilmiştir.

Mevcut durumda kuyrukta bekleme süresi 1. fırında 21,55 dakika iken yeni senaryoda hiç bekleme olmamıştır. 3. fırındaki mevcut durumda bekleme süresi 13,07 dakika iken yeni senaryoda bekleme süresi 1,80 dakikaya kadar düşmüştür.

Mevcut durumda darboğaz sorununun olduğu maden aktarma çukurlarında 235,50 dakika bekleme süresi oluşurken yeni senaryoda maden aktarma çukurlarındaki bekleme süresi 98,02 dakikaya kadar düşmüştür.

Mevcut durumdaki torpido taşıma sisteminde toplamda oluşan bekleme süresi 326,87 iken oluşturulan yeni senaryoda 109,98 dakikaya kadar düşmüştür. Yeni senaryoda 216,89 dakika ile %66,35 oranında kayıp zaman geri kazandırılmıştır. Böylece sistem daha verimli hale getirilmiştir.

Mevcut durumda taşınan sıvı ham demir 145.791,05 ton iken yeni senaryoda taşınan sıvı ham demir %9,06 oranında artarak toplam maden aktarma çukurlarına 159.006,38 ton sıvı ham demir boşaltılmıştır. Önerilen senaryo ile 13.215,33 ton sıvı ham demir kazancı sağlanmıştır.

**Tablo 22.** Mevcut Durumda Kuyrukta Bekleme Süreleri

Kuyruk Adı	Kuyrukta Bekleme Süresi (Dakika)
1.Fırının Kuyruğu	21,55
3.Fırının Kuyruğu	13,07
4.Fırının Kuyruğu	10,96
5.Fırının Kuyruğu	21,29
Kükürt Giderme İşlemi Kuyruğu	7,23
Maden Aktarma İşlemi Kuyruğu	235,50
Kişpit Kuyruğu	17,27
Toplam Bekleme Süresi	326,87

**Tablo 23.** Önerilen Senaryoda Kuyrukta bekleme Süreleri

Kuyruk Adı	Önerilen Senaryoda Kuyrukta Bekleme Süresi (Dakika)
1.Fırının Kuyruğu	0
3.Fırının Kuyruğu	1,80
4.Fırının Kuyruğu	1,29
5.Fırının Kuyruğu	1,38
Kükürt Giderme İşlemi Kuyruğu	5,26
Maden Aktarma İşlemi Kuyruğu	98,02
Kişpit Kuyruğu	2,23
Toplam Bekleme Süresi	109,98

## 7. TARTIŞMA

Günümüz şartlarında demir-çelik sektörü başta olmak üzere tüm sektörlerde verimlilik her geçen gün artan bir öneme sahip olmaktadır. Kaynakların en verimli şekilde kullanılması, zaman kayıplarının minimuma indirilmesi, iç ve dış nakliye faaliyetlerinin en verimli hale getirilebilmesi hedeflenmektedir. Müşteri istek ve davranışları bu yönde ilerlemekte ve müşteriler kaliteli, esnek ve hızlı üretim yapabilen firmaları tercih etmektedirler.

Bu amaçla yola çıkılarak sistem içerisindeki zaman kayıplarını minimize edebilmeyi sağlayan bir çalışma üzerinde durulmuştur. Yapılan çalışmada, demir-çelik sektöründe sıvı ham demir nakil sürecinin gerçekleştirilmesi sırasında ortaya çıkan darboğazlar tespit edilmiştir ve bu darboğazların ortadan kaldırılmasına yönelik kararların çok kriterli olarak verilmesi önerilmiştir.

Sonuç olarak, mevcut durumda maden aktarma çukurlarında 235,50 dakika bekleme süresi oluşurken yeni durumda 98,02 dakikaya kadar düşmüştür. Yeni durum ile tüm süreçlerin toplamında 216,89 dakikalık zaman sisteme geri kazandırılmıştır. Böylece sistem %66,35 oranında kayıp zamanını geri kazanmıştır. Mevcut durumda taşınan sıvı ham demir ise 145.791,05 ton iken yeni modelde %9,06 oranında artarak toplamda maden aktarma çukurlarına 159.006,38 ton sıvı ham demir boşaltılmıştır. Önerilen yöntem ile 13.215,33 ton sıvı ham demir kazanç sağlanmıştır.

Çalışmamızda üretim ve taşıma sistemi değerlendirilirken gözlenen verilerin sistemin karakteristiklerini yansıtmasına özen gösterilmiştir. Torpidolar için ağırlık kriterleri belirlenirken uzman kişilerin öznel yargılarından yararlanılmıştır. Değerlendirmemiz bu sayede hem nesnel hem de öznel verileri yansıtmaktadır. Bu yönüyle çalışmamız sistem içerisindeki ürün taşıma sürecinin analiz edilmesi alanında yapılacak sonraki çalışmalara örnek teşkil edebilecektir.




Benzetim modellemede kullanılacak olan dağılımları belirlemek için verilerin yılın tamamında toplanması çalışmanın yaygın etkisini ortaya çıkaracaktır. Nakil süreci içerisinde oluşabilecek kaza ve duruşlar için yıllık verilerin kullanılması daha güvenilir dağılımlar elde etmeyi sağlayacaktır.

Gelecek çalışmalarda, fırın kapasiteleri, maden aktarma çukurlarının kapasiteleri, kullanılan refrakterin aşınmadaki etkisi (torpidoların ömrünü ve kapasitesini etkilemesi), gibi kriterler doğrultusunda darboğazlara yönelik yeni önerilerde bulunulabilir. Ayrıca çalışmaya maliyet kriterleri eklenerek sistemden elde edilen parasal kazanç hesabı yapılabileceği gibi sektörde kullanılan diğer taşıma süreçlerinde de bu çalışmaya paralel iyileştirmeler yapılması yeni bir araştırma konusu olabilir.

## KAYNAKÇA

- [1] M. Küçükönder, M. Uçar, “Üretim Etkinliğinde Simülasyon”, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi İktisadi Ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, Cilt 5, Sayı 1, ss. 117-126, (2015).
- [2] E. Sabır, E. Batuk, “Modeling Of Textile Dyeing-Finishing Mill Production Cost And Time Under Variable Demand Conditions With Simulation”, Tekstil Ve Konfeksiyon, Cilt 24, Sayı 4, ss. 371-379, (2014).
- [3] H. Kuruca, “Simülasyon Destekli Vardiya Planlama Modülü Geliştirilmesi”. Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 25, Sayı 3, ss. 469-482, (2013).
- [4] M. Gül, E. Çelik, A.F. Güneri A.F, A.T. Gümüş, “Simülasyon ile bütünlük çok kriterli karar verme: Bir hastane acil departmanı için senaryo seçimi uygulaması”. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 11, Sayı 22, ss. 1-18, (2012).
- [5] T. Boyraz “Döküm depodan tugaya akaryakıt dağıtım sisteminin simülasyonu ve analizi”. Afyon Kocatepe Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, Cilt 16, Sayı 2, ss. 105-117, (2014).
- [6] S. Kurşun, “Tekstil endüstrisinde benzetim tekniği ile üretim hattı modellemesi ve uygun iş akış stratejisinin belirlenmesi”. İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, (2007).
- [7] M. Bağ, E. Aslan, “Bir Tekstil Fabrikasında Simülasyon Uygulaması”. Journal of International Management Educational and Economics Perspectives, Cilt 4, Sayı 1, ss. 38-54, (2016).
- [8] Ö. Uner, C. Özkale, Z. Aladağ, B.Y. Yazgan, “Üretim Sistemi Tasarımında Konveyörlü Taşıma Alternatiflerinin Simülasyon Yöntemiyle Değerlendirilmesi”. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 4, Sayı 8, ss. 49-73, (2005).
- [9] Y. Kuvvetli, R. Erol, “Ağaç Ürünleri Üreten Bir İşletmede Malzeme Taşıma Sisteminin Simülasyon Yaklaşımıyla İyileştirilmesi”, Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 32, Sayı 1, ss. 215-222, (2017).
- [10] O. Oleghe, K. Salonitis, "Hybrid simulation modelling of the human-production process interface in lean manufacturing systems", International Journal of Lean Six Sigma, vol. 10 No. 2, pp. 665-690, (2019).
- [11] M. Çolak, G.A. Keskin, H. Esen, C. Bektaş. A Simulation Based Approach for Efficient Yard Planning in a Container Port. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Cilt 22, Sayı 3, ss. 1157-1164, (2018).
- [12] T. P. Fredman J. Torrkulla, H. Saxén, “Two-dimensional dynamic simulation of the thermalstate of ladles”, Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 30, Issue 2, pp 323–330, (1999).
- [13] A. Guasch, J.F. i Jove, P.F. i Casas, “Factory Railway System”, In Simulation-Based Case Studies in Logistics, In: Simulation-Based Case Studies in Logistics. Springer, pp 1-18, London, (2009).
- [14] G. Neumann, “Material Handling System”, In: Simulation-Based Case Studies in Logistics. Springer, pp 167-188, London, (2009).
- [15] L. Yao, W. Zhu, “Visual simulation framework of iron and steel production scheduling based on Flexsim”, In 2010 IEEE Fifth International Conference on Bio-Inspired Computing: Theories and Applications (BIC-TA), Changsha, China, (2010).
- [16] R. J. Coelho, P. F. Lana, A. C. Silva, T. F. Santos, A. Tubarão, M. M. Fioroni, ... & L.B. da Silva, “Operational simulation model of the raw material handling in an integrated steel making plant”, In Winter Simulation Conference, pp. 3055-3065, (2009).
- [17] A. Mukherjee, A. Som, A. Adak, P. Raj, S. Kirtania, “Augmenting an inbound raw material handling system of a steel plant by uncovering hidden logistics capacity”, Proceedings of the 2012 Winter Simulation Conference (WSC), Berlin, Germany, (2012).
- [18] C. Çörekçi, “Atölye Tipi Üretimde Simülasyon Teknikleri İle Dinamik Çizelgeleme Ve Atölye Simülasyonu.” Yüksek Lisans Tezi Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, (2014).
- [19] B., Dursun, “Topsis Ve Electre Yöntemi İle Tedarikçi Seçimi: Kozmetik Sektöründe Bir Uygulama” Yüksek Lisans Tezi, Bahçeşehir Üniversitesi, İstanbul, (2018).
- [20] T. Genç, M. Masca. “Topsis ve Promethee Yöntemleri ile Elde Edilen Üstünlük Sıralamalarının Bir Uygulama Üzerinden Karşılaştırılması”. Afyon Kocatepe Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, Cilt 15, Sayı 2, ss. 539-567, (2013).
- [21] İ. Ertuğrul, A. Özçil, “Çok Kriterli Karar Vermede TOPSIS ve VIKOR Yöntemleriyle Klima Seçimi” Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, Cilt 4, Sayı 1, ss. 267- 282, (2014.)

## Investigation of Structural and Morphological Properties of ZnO Nanoflowers on Biocompatible Polymeric Substrate

\*<sup>1</sup>Sinan Temel, <sup>2</sup>Fatma Özge Gökmen, <sup>3</sup>Elif Yaman<sup>1</sup>Bilecik Seyh Edebali University, Central Research Laboratory ,11230, Bilecik, Turkey, sinan.temel@bilecik.edu.tr, <sup>2</sup>Bilecik Seyh Edebali University, Central Research Laboratory ,11230, Bilecik, Turkey, fatmaozge.gokmen@bilecik.edu.tr, <sup>3</sup>Bilecik Seyh Edebali University, Central Research Laboratory ,11230, Bilecik, Turkey, elif.yaman@bilecik.edu.tr, 

Research Paper

Arrival Date: 19.02.2019

Accepted Date: 17.07.2019

### Abstract

In this study, acrylic acid (AA) biocompatible hydrogels were prepared and used as a polymeric substrate for zinc oxide (ZnO) nanoflower. Acrylic acid hydrogels were synthesized by free radical polymerization technique. ZnO nanoflowers on hydrogels (ZnO/PAA) were prepared for the first time in literature by Chemical Bath Deposition technique at a very short deposition time (30 minutes). Structural and morphological properties of ZnO nanoflowers on PAA hydrogels were examined by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Field Emission Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive of X-Ray (FESEM-EDX) respectively. Distribution of ZnO nanoflower on PAA hydrogels was determined by using elemental mapping. The XRD patterns showed that ZnO nanoflowers were fully formed on hydrogels. The FT-IR spectrum proved the characteristic absorption peaks of ZnO. FESEM images showed that the homogeneous morphology of ZnO nanoflowers. Nanoflowers were synthesized with an average size of 700 nm. XRD, FT-IR spectroscopy and FESEM-EDX analysis evidenced the successful synthesise of novel ZnO/PAA biocompatible nanocomposite hydrogels.

**Keywords:** Poly Acrylic acid, Hydrogel, Chemical Bath Deposition, ZnO nanoflower.

### 1. INTRODUCTION

Nanotechnology is the refer of working at the scale of individual molecules through science and technology around the world. According to the surge of a relevant number of publications, a great deal of interest on ZnO nanostructures is increasing recently. ZnO is mostly used in optoelectronic applications due to its wide band gap (Eg-3.3eV at 300 K) and large exciton binding energy (60 meV). Among different metal oxide nanoparticles, ZnO nanoparticles have great importance owing to their wide application areas such as chemical sensor, storage devices, bio-sensor, gas sensors, optoelectronic devices and window materials for solar cells. Various synthesis methods have been developed to grow a variety of ZnO nanostructures, including, nanoparticles, nanoflowers, nanowires, nanotubes, nanorods, nanobelts, etc [1-6].

A three dimensional (3D) networks of polymers made of both natural and synthetic materials dominating high number of flexibility is called hydrogels. In physical conditions, they are able to contain high amount of water and they can be characterized easily, it makes them an ideal material for variable applications. Hydrogels have characteristics properties like a desired functionality, reusability, reversibility, sterilizability and biocompatibility [7-10]. Due to these properties, hydrogels were selected as a substrate for nanoflower like ZnO particles.

There are only a few reports about deposition of ZnO nanoparticles on biocompatible hydrogels [11-13]. Due to its high specific surface area, excellent hydrophobicity and oxidizing ability, ZnO has been widely used to inhibit the growth of microorganisms. Reducing ZnO particles to nanoscale provides them ability to kill bacteria rapidly [14]. In this case, the use of ZnO nanoparticles together in biocompatible polymeric substrate should be improved to enhanced antibacterial property.

In these reports, ZnO nanoparticles deposition lasts about 24 hours. In the present work, ZnO/PAA biocompatible nanocomposite hydrogels were deposited via Chemical Bath Deposition (CBD) Technique. CBD is a cost effective and simply applicable technique. ZnO nanoparticle deposition by CBD can be carried out in a very short time compared to other methods. ZnO/PAA biocompatible nanocomposite hydrogels were successfully deposited at a very short deposition time like 30 minutes. Shorter deposition time provides energy efficiency and time saving.

### 2. EXPERIMENTAL SECTION

Synthesise of two types of hydrogels (PAA and ZnO/PAA) and characterization of obtained materials were described in this section.

## 2.1. Materials

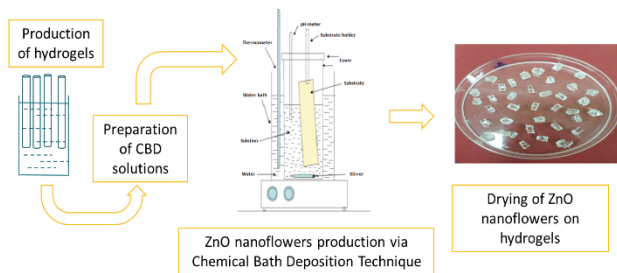
Acrylic Acid (AA) (Sigma), N,N'-methylenebisacrylamide (N,N'-MBAAm) (Sigma) and ammonium per sulphate (APS) (Sigma) were used for synthesized hydrogels. Zinc nitrate hexahydrate  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma), ammonia solution (%28 v/v) (Merck) and distilled water were used for preparation of ZnO nanoflower on PAA hydrogels.

## 2.2. Synthesize of PAA hydrogels

The poly acrylic acid hydrogel solution containing monomer (acrylic acid), initiator (APS), crosslinking agent (N,N'-MBAAm) and solvent (distilled water) were poured into PVC straws and heated in a temperature-controlled water bath (at 80 °C) for 2 h. Then, the PVC straws were removed from bath and cut into cylindrical discs (3-4 mm in length) with a knife in same shape, and the hydrogels were dried in air before kept in vacuum oven (35 °C) [15].

## 2.3 Synthesize of flower-like ZnO on PAA substrates

0.1M Zinc nitrate hexahydrate  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  solution was prepared in distilled water of 100 ml. Then, it was stirred with a magnetic stirrer. The pH of the solution was fixed to 10 while the solution was stirred, with adding ammonia solution (%28 v/v) drop by drop. After the bath was prepared, swollen cylindrical disc hydrogels substrates were thrown into the solution. The bath solution was stirred by temperature-controlled magnetic stirrer at 85°C in optimized minimum deposition time. The obtained samples were washed with distilled water and dried at room temperature [16-17]. Schematic diagram of general experimental procedure was seen in Fig.1.



**Figure 1.** Schematic diagram of ZnO nanoflowers on PAA hydrogels production.

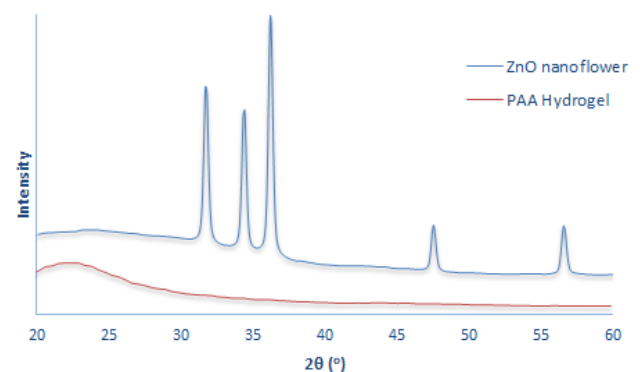
## 2.4 Characterization of ZnO Nanoflowers on Poly Acrylic Acid Hydrogels

The synthesized ZnO nanoflower on PAA hydrogels were primarily investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) for structural and morphological analysis. The crystal structure of the PAA hydrogel and ZnO nanoflower on PAA hydrogel

were investigated by Panalytical Empyrean X-ray diffractometer using  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) radiation in the  $2\theta$  range  $20^{\circ}$ -  $60^{\circ}$ . The presence and absence of the ZnO nanoflower vibrational modes were examined by FT-IR (Perkin Elmer, Spectra 100). The wave number range is  $400$ - $4000 \text{ cm}^{-1}$ . ATR mode was used and each spectrum was scanned 4 times and worked at a resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ . FESEM was used to confirm the size and shape of the ZnO nanoflowers on hydrogels. FESEM samples were prepared by coated with 2 nm of gold/palladium using a Qorum Sputter coater, and imaged using a Zeiss Supra 40 VP FESEM at a working distance of 9 mm and at 15 kV. Elemental amounts and distributions of ZnO nanoflowers were shown by EDX and mapping images respectively.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

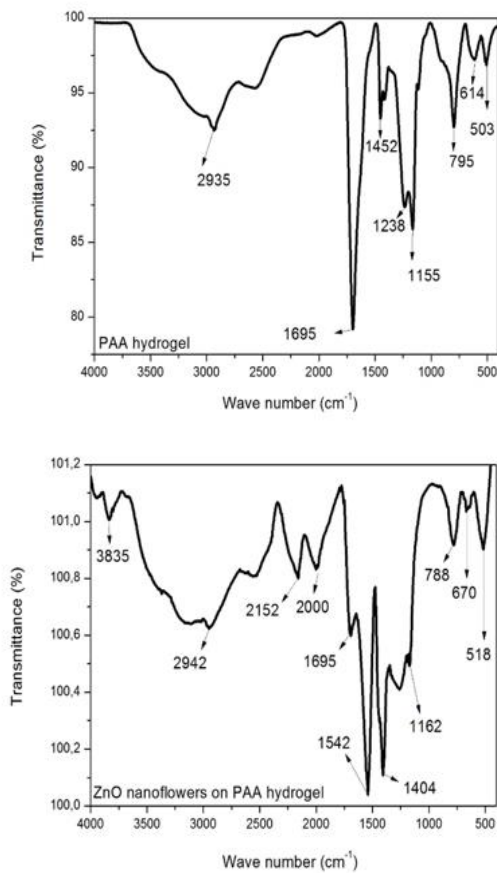
The X-ray measurements of the PAA hydrogel and ZnO nanoflower on PAA hydrogel were taken at the room temperature at 45 kV and 40 mA. In Fig. 2, XRD patterns of PAA hydrogel and ZnO nanoflower on PAA hydrogel have been given comparatively. According to XRD results, PAA hydrogel has amorphous structure. ZnO nanoflower on PAA hydrogel has polycrystalline nature. ZnO nanoflowers has matched completely with the hexagonal structured ZnO (ICDD: 98-003-1052). The XRD patterns showed that ZnO nanoflowers were fully formed on PAA hydrogels.



**Figure 2.** XRD patterns of PAA hydrogel and ZnO nanoflowers on PAA hydrogel.

FT-IR spectroscopy is performed in order to quickly establish the presence or absence of the various vibrational modes present in synthesized structures. FT-IR functional groups of PAA and ZnO/PAA hydrogels were given in Fig. 3 and Table 1.

The spectrum of interference pattern obtained in FT-IR images clearly shows that the characteristic absorption peaks of Zn-O  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2152 \text{ cm}^{-1}$  and  $3835 \text{ cm}^{-1}$  [18]. Swelling and water retention properties of PAA hydrogels exhibits by electrostatic interactions and H-bonding between the  $COO^-$  groups. FT-IR results demonstrated of chemical interactions between ZnO and polymer.



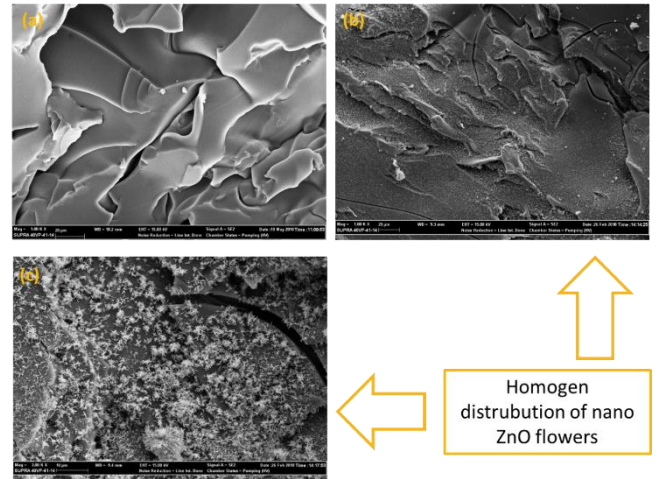
**Figure 3.** FT-IR spectra of PAA hydrogel and ZnO nanoflowers on PAA hydrogel.

**Table 1.** FT-IR functional groups of PAA and ZnO/PAA hydrogels.

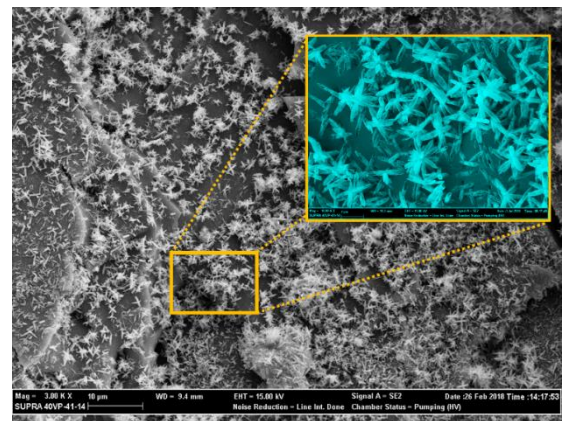
Functional Groups	Wave Number (cm <sup>-1</sup> )	
	PAA Hydrogel	ZnO/PAA Hydrogel
Zn-O groups	-	3835, 2152, 2000
C-H stretching	2935	2942
C=O stretching	1695	1695, 1542
C=C stretching	1452	1404
C-O stretching	1238, 1155	1162

The morphological structures of hydrogels were imaged by FESEM. It was defined the distribution of ZnO nanoflowers on polymer surface clearly. Fig. 4 showed that homogenous ZnO distribution on PAA hydrogel surface at 3kx magnification. Also, morphological differences were seen before and after deposition of ZnO nanoflowers at 1kx magnification.

The observed size and shaped of ZnO nanoflowers were seen in Fig. 5. ZnO nanoflowers were obtained on PAA hydrogels by using CBD technique at minimum deposition time without any breaks and splits. ZnO nanoflowers distributed on hydrogel's surface smoothly.



**Figure 4.** SEM images of (a) plain PAA hydrogel (1kx), (b) ZnO nanoflowers on PAA hydrogel (1kx) and (c) SEM image ZnO nano flowers on hydrogel (3kx).



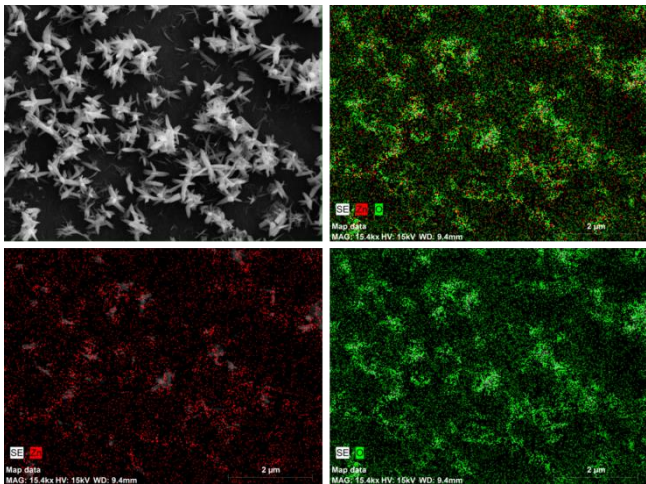
**Figure 5.** SEM image of ZnO nanoflowers on PAA hydrogel.

The elemental amount of C, O and Zn were determined by EDX analysis. Amount of elements on PAA and ZnO/PAA hydrogels were given in Table 2. According to the Table 2, the O and Zn amounts were increased of after deposition.

**Table 2.** Amount of elements on PAA and ZnO/PAA hydrogels

Elements	PAA Hydrogel	ZnO/PAA Hydrogel
C	57.96 %	39.36 %
O	42.04 %	45.45 %
Zn	-	15.19 %

Elemental mapping images of ZnO nanoflowers on hydrogel were given in Fig. 6. Zinc distribution was clearly seen in flower structures (in red color).



**Figure 6.** Elemental mapping images of ZnO nanoflower on PAA hydrogel.

#### 4. CONCLUSIONS

ZnO/PAA biocompatible nanocomposite hydrogels were synthesized via a cost effective and simple method by using CBD technique. The effect of ZnO nanoflowers on structural and morphological properties of PAA hydrogels was investigated. Chemical bath solution at pH 10 triggered the interactions between hydrogel and ZnO nanoparticles strongly in 30 minutes. The XRD patterns showed that ZnO nanoflowers were fully formed on PAA hydrogels. The FT-IR spectrum proved that the characteristic absorption peaks of Zn-O were at  $2000\text{ cm}^{-1}$ ,  $2152\text{ cm}^{-1}$  and  $3835\text{ cm}^{-1}$ . FESEM images showed that the homogeneous morphology of ZnO nanoflowers. Nanoflowers were synthesized with an average size of 700 nm. XRD, FT-IR spectroscopy and FESEM analysis evidenced the successful synthesis of ZnO/PAA biocompatible nanocomposite hydrogels. In comparison with studies in literature, ZnO nanoparticle deposition were carried out in a very short time via CBD. The further studies can be done on antibacterial property of ZnO/PAA hydrogels, due to its ability to kill bacteria rapidly.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the Bilecik Seyh Edebali University Central Research Laboratory for the measurements and the support from Bilecik Seyh Edebali University Research Foundation (Project no: 2017-01.BSEU.28-01) is gratefully acknowledged.

[13] H. Wang, X. Gong, X. Guo, C. Liu, Y.Y. Fan, J. Zhang, B. Niu, and W. Li, "Characterization, release, and antioxidant activity of curcumin-loaded sodium alginate/ZnO hydrogel beads" *Int J Biol Macromol.* 121, 1118, 2019.

[14] J. Liu, Y. Wang, J. Ma, Y. Peng and A. Wang, "A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO" *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 898, 2018

[15] F.Ö. Gökmen, and N. Pekel Bayramgil, "Synthesis and characterization of n-[3-(dimethyl-amino) propyl]

#### REFERENCES

- [1] S.S. Kumar, P. Venkateswarlu, V.R. Rao, and G.N. Rao, "Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles" *International Nano Letters*, 3(30), 1, 2013.
- [2] J.T. Illakkiya, "A Review On Optical Properties of Transition Metal Doped ZnO Nanostructures" *International Journal of ChemTech Resea CODEN (USA): IJCRGG*, 6(3), 2159, 2014.
- [3] Z. Hu, G. Oskam, and P.C. Searson, "Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles" *J. Colloid and Interface Science*, 263(2), 454, 2003.
- [4] P. Sharma, K. Sreenivas, and K.V. Rao, "Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering" *J. Appl. Phys.*, 93, 3963, 2003.
- [5] V.P. Kamat, R. Huehn, R.A. and Nicolasecu, "A sense and shoot approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in water" *J. Phys. Chem.B*, 106(4), 788, 2002.
- [6] T. Satyanarayana, K.S. Rao, and G. Nagarjuna, "Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles" *ISRN Nanotechnology*, 2012, 1, 2012.
- [7] F. Ullah, M.B.H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, and H. Md-Akil, "Classification, processing and application of hydrogels: A review" *Materials Science and Engineering C*, 57, 414 2015.
- [8] I. Janik, P. Ulanski, and J. M. Rosiak. "Pulse radiolysis of poly (vinyl methyl ether) in aqueous solution. Formation and structure of primary radicals." *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 151(1-4), 318, 1999.
- [9] E. A. El-Hafian, E.S. Elgannoudi, A. Mainal, and A.H. Yahaya, "Characterization of chitosan in acetic acid: Rheological and thermal studies" *Turk. J. Chem.*, 34, 47, 2010.
- [10] A. Khan, M.B.H. Othman, K.A. Razak, and H.M. Akil, "Synthesis and physicochemical investigation of chitosan-PMAA-based dual-responsive hydrogels" *J. Polym. Res.*, 20, 1, 2013.
- [11] F. Wahid, J.J. Yin, D.D. Xue, H. Xue, Y.S. Lu, C. Zhong, and L.Q. Chu, "Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethyl Chitosan/ZnO nanocomposite hydrogels" *Int J Biol Macromol.* 88, 273, 2016.
- [12] M. Yadollahi, I. Gholamali, H. Namazi, and M. Aghazadeh, "Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethyl cellulose/ZnO nanocomposite hydrogels" *Int J Biol Macromol.* 74, 136, 2015.
- methacrylamide / (nano-SiO<sub>2</sub>, amine-modified nano-SiO<sub>2</sub> and expanded perlite) nanocomposite hydrogels" *Eur. Chem. Bull.*, 6(11), 514, 2017.
- [16] S. Temel, F.O. Gokmen, and E. Yaman, "Effects of Deposition Time on Structural and Morphological Properties of Synthesized ZnO Nanoflowers Without Using Complexing Agent" *European Scientific Journal*, 13(27), 28, 2017.
- [17] S. Temel, F.Ö. Gökmen, and E. Yaman, "Short time synthesis of ZnO nanorods prepared by a hybrid deposition technique: effects of seed layer" *International Journal of*


Current Advanced Research, 6(7), 4646, 2017.


[18] N.S. Rao and M.V.B. Rao, "Structural and optical investigation of ZnO nano powders synthesized from zinc


chloride and zinc nitrate" American Journal of Materials Science, 5(3), 66, 2015.

## Tersine Lojistik Bakış Açısı ile Katı Atık Yönetiminin İstatistiksel Değerlendirmesi: Karabük Bölgesi Demir Çelik Sektör Analizi

\*<sup>1</sup>Tuğba Tunacan, <sup>2</sup>Tuğba Nizam, <sup>3</sup>Burcu Tezcan

<sup>1</sup>Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Türkiye, tugbatunacan@ibu.edu.tr, 

<sup>2</sup>Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Karabük Üniversitesi, Türkiye, tubanizam14@gmail.com, 

<sup>3</sup>Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Karabük Üniversitesi, Türkiye, buurcutezcan@gmail.com, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 05.02.2019

Kabul Tarihi: 11.10.2019

### Öz

Tersine lojistik, girdisi çoğunlukla çevre yönünden zararlı atıklar veya yeniden değerlendirilebilecek ıskartaya ayrılmış ürün, yarımamul ve hammadde olan bir yeniden dönüşüm sürecini içeren faaliyetler bütünüdür. Genellikle sadece kullanılmış ürünlerin belli bazı özelliklerinin süreçte yenilenecek şekilde yeniden kazandırılması şeklinde düşünülmesine rağmen tersine lojistik faaliyet alanı bakımından hem çevresel yönü açısından hem de işletme alanı tarafından önemli bir araştırma alanıdır. Tersine lojistik uygulamalarına dünya çapında yapılan yasal düzenlemeler ve destekler arttırıldığı bilinmektedir. Bunun en büyük nedeni bu uygulamalar ile enerji üretimi ile atıkların yeniden dönüşümü olduğu söylenebilir. Demir çelik sektörü de hem atık üretimi hem de katı atıkların kullanımında başta gelen sektörlerden biri olduğu için tersine lojistik için uygun bir çalışma alanıdır. Biz de çalışmamızda tersine lojistik kavramının odak noktası haline gelen atık ürünlerin değerlendirilmesi konusunda demir-çelik sektörünün ne kadarının bilinçli olduğunu araştırmayı amaçladık. Pilot bölge olarak Karabük ili çevresinde faaliyet gösteren 22 demir-çelik fabrikası seçilmiş olup 27 sorudan oluşan anket ile frekans analizi ve tek örneklem t-testi ile bu amacımız değerlendirilmeye çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Tersine Lojistik, Demir-Çelik Sektörü, Atık Yönetimi, Frekans Analizi, Tek Örneklem t-Testi

## Statistical Evaluation of Solid Waste Management from Reverse Logistic Perspective: the Iron and Steel Sector in Karabuk Province

### Abstract

The reverse logistic is a process of recycling, in which input is often environmentally harmful waste or recycled product, semi-finished and raw material. The scope of reverse logistic is an important research area both in terms of environmental aspect and business area in terms of reverse logistics area although it is thought that only certain attributes of used products are refunctioned by being renewed in production process. Also, it is known that Worldwide legal regulations and supports of reverse logistic applications are increased because of energy production and recycling of waste. The iron and steel sector is a recycling area for both waste production and use of scrap (metal waste). In our study, we aimed to assess how much of the iron and steel industry is aware of the waste products that have become the focus of the reverse logistics concept. 22 iron and steel factories operating in Karabük province were selected as the pilot region. Data was collected by using a survey consisting of 27 questions. The aim of our study was evaluated by frequency and one sample t-test analysis.

**Keywords:** Reverse Logistic, Iron and Steel Sector, Waste Management, Frequency Analysis, One Sample t-test

### 1. GİRİŞ

Tersine Lojistik, endüstriyel faaliyetlerin artması ile birlikte meydana gelen iklim değişiklikleri, hava, toprak ve su kaynaklarında meydana gelen kirlilik oranının artışı nedeniyle çevresel yönetimler ve işletmeler arasındaki etkileşim sebebiyle ortaya atılan bir araştırma alanıdır [1]. Bu

araştırma alanı tedarik zinciri yönetimi ve lojistik çalışma alanı ile birlikte çalışmalar yapılmış olsa da yapısı ve çalışma kavramları itibari ile farklı bir yapıya sahiptir. Tersine lojistik daha çok geri dönüşümü, yeniden üretimi veya yok edilecek ürünlerin veya parçaların tüketim noktasından ilk üreticisine sistematik olarak toplanması süreci olarak tanımlanmaktadır [2,3]. Tersine lojistik aynı zamanda bir

\*<sup>1</sup> Corresponding author: Faculty of Engineering and Architecture, Department of Industrial Engineering, Abant İzzet Baysal University, 14030, Bolu TURKEY. tugbatunacan@ibu.edu.tr, Phone: +903742534558/4901

Bu çalışma ISEM2018 sempozyumunda "141" başlıklı bildiri olarak sunulan çalışmadan geliştirilmiştir.



imalatçıdan, dağıtıcıdan veya kullanım noktasından kurtarma noktasına veya uygun kullanım noktasına hammaddenin, yarı mamulün, paketlenmiş veya bitmiş ürünlerin geriye doğru akışını planlama, uygulama ve kontrol etme süreci olarak da tanımlanabilir[4].

Lourenço ve Soto (2002) yayınladıkları bir çalışmada tersine lojistik kavramı ile ilgili yapılan tanımların unsurlarını bir tablo halinde toparlamış ve bu durum tablo 1 de sunulmaktadır [5]. Tablo 1. de görüldüğü gibi tersine lojistikte girdiler imalat anlamında baktığımızda önceden kullanılmış veya imalat sırasında hata nedeni ile hurdaya çıkan ürünleri kapsarken çevresel boyutta ise tehlikeli olan ya da olmayan atıklar, paketler ve ürünleri kapsamaktadır. İmha edilmesi gereken ürünler haricinde diğerleri yapılan yeniden düzenleme ve gerekli olan imalat işlemleri ile birlikte tekrar kullanım için tüketicilere yeni ürün olarak sunulmaktadır.

**Tablo 1.** Tersine Lojistik Tanımlarında yer alan Girdi-İşlem-Çıktı Kavramları [5]

Girdi	İşlemler	Çıktı
Hurda ürünler	Toplama	Geri
Kullanılmış ürünler	Nakliye	Kazanılmış
Tehlikeli olan ya da olmayan atıklar	Depolama	ürünler
Önceden gönderilmiş ürün ya da parçaları	Parçalara ayırma	İkinci Kalite ürünler
	Kabul	
	Yeniden İşleme	

Avrupa, ABD ve Japonya ülkelerinde atıklardan kaçınma, yeniden imal etme ve kullanım ile atıkların kurtarılması ya da elektronik ekipman ve piller, kimyasal ürünler, cam, kağıt, plastik ve ağır metalleri içeren malzemelerin geri dönüşümünü destekleyen kanuni düzenlemeler mevcuttur. Özellikle Avrupa, tedarik zinciri veya tersine lojistik ağındaki imalatçı ve dağıtıcıları ürün-yaşam çevriminin sonuna gelmiş olan ürünleri, elektronik ve ambalaj atıkları, çevresel olarak tehlikeli ürünleri geri dönüşüm ve yeniden kullanım için destekleme konusunda başı çeken bir kıtadır [6].

Diğer üretim sektörlerinde olduğu gibi demir çelik sektörü de yapısı gereği hammadde ve enerji kullanımı ile atık üretimi yoğun olan bir sektördür. Bu sektör de birkaç farklı atık ortaya çıkmaktadır. Bunlardan en önemlisi üretim sırasında veya kullanıldıktan sonra ıskartaya çıkan hurda malzemeler ve bacalarda oluşan tozlardır. Hurda malzemeler yeniden çelik üretiminde kullanılmakta, diğeri ise lisanslı geri kazanım firmaları ile içerisinde bulunan önemli mineraller geri kazanılmaktadır. [7]. Bu sebeple birçok ülke de çelik malzemelerin geri dönüşümü hurda toplama programları, demir hurda işleyicileri, haddehaneler ve imalatçılardan ve aynı zamanda dönüştürülmüş çeliğe ait çoklu pazarlar ile birlikte iyi bilinen bir tedarik zinciri ağı olarak tanımlanmaktadır [8]. Tersine lojistik uygulanarak çelik hurda malzemesinin elde edilmesi ve sonra yeniden üretilerek pazara sunulması demir cevherini kullanarak

üretim yapılmasından daha az maliyetli olduğu söylenebilir. ABD çelik geri dönüşüm kurumu (2006a) 2005 yılı için yayınladığı raporunda % 76 oranında bir çelik geri dönüşüm değerine sahip olduklarını raporladı. Bu orandaki çelik geri dönüşümünden % 74 oranında enerji kazancı elde edildiği, % 97 oranında madencilik atıklarında, % 88 hava emisyonunda, % 76 su tüketiminde azalma ile hem çevresel hem de ekonomi bakımından kazançlar elde edildiği bildirilmiştir. Buna ek olarak üçüncü dünya ülkeleri geliştikçe ve tüketim miktarı arttıkça demir cevheri, alüminyum, bakır ve petrol gibi hammaddeler de tedarik konusu sıkıntılı hale düşecektir [6]. Bunun için yeni ürün pazarları Spengler (1997), Almanya çelik endüstrisinde endüstriyel ürünlerin geri dönüşümü için model geliştirmiştir. Modelde negatif çevresel etkileri azaltmak ve atık maliyetlerinden kaçınmak amaç edinilmiştir [9]. Türkiye çelik üreticileri tarafından geri kazanım konusunda yeni teknolojilere adım atıldığı bildirilmektedir.

Biz de çalışmamızda tersine lojistik kavramının odak noktası haline gelen atık ürünlerin değerlendirilmesi konusunda demir-çelik sektörünün ne kadarının bilinçli olduğunu araştırmayı amaçladık. İkinci bölümde araştırma metodolojisinden ve sınırlılıklarından bahsedilecektir. 3. Bölümde ankete verilen cevapların istatistiksel olarak sonuçları ve son bölümde ise sonuçlar tartışılacaktır.

## 2. ARAŞTIRMA METODOLOJİSİ

Bu bölümde çalışmaya ait örneklem ve anket ile ilgili kısıtlar ve anket formunun hazırlanmasında dikkate alınan literatür çalışmalarına yer verilecektir. Çalışmaya dair en önemli kısıt anket yapılmış olan işletmelerin anket sorularına verdikleri cevapların doğru olduğunun varsayılması ile ilgilidir.

Çalışmamız pilot uygulama çalışması olup odak noktası Karabük ilinde faaliyet gösteren firmaları kapsamaktadır. İl kapsamında sektör olarak tekstil, turizm ve demir-çelik üretim sektörü arasından ağırlıklı olarak demir-çelik üretimine yer verilmesinden dolayı çalışma evreni olarak seçilmiştir. Toplam da faal anlamda 22 firma bulunmaktadır ve tamamına yüz yüze anket yolu ile veri elde edilmeye çalışılmıştır. Anketlerde değerlendiren kişiler tarafından eksik bırakılan soru grubu olmadığından ve aynı zamanda gürlü faktörü yaratacak herhangi bir anket olmadığından dolayı toplamda 22 farklı işletmeden görüş değerlendirilmeye çalışılmıştır.

Anket sorularına ait ölçek Asar (2017) tarafından yapılan çalışmadan faydalanılarak geliştirilmiştir. Asar tarafından yapılan çalışma da ölçek 48 sorudan ve iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm demografik özelliklerin tespiti için kullanılırken, ikinci bölüm tersine lojistik uygulandığında elde edilen faydaları ve uygulama da karşılaşılan zorlukları tespit etmek amacıyla sorulmuştur [10]. Bu ölçekten faydalanarak geliştirmiş olduğumuz anket ise toplamda 27 sorudan oluşmaktadır. Ölçeğimiz iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm tersine lojistik kavramları hakkında işletmelerin bilgisini ölçmek amacıyla

geliştirilmiştir. İkinci bölüm ise maliyet, kalite, çevre ve atıkların değerlendirileceğine dair kazanılan faydaları ve eksiklikleri tespit etmek amacıyla sorulmuş olup 5 li likert ölçeğine uygun olarak tasarlanmıştır.

### 3. ANALİZ SONUÇLARI

Anket cevapları öncelikli olarak güvenilirlik analizi ile değerlendirilmiştir. İlk bölüm olan işletmelerin tersine lojistik konu kapsamı ile ilgili fikirlerini öğrenmek amacıyla sorulduğu için bu bölüme gelen cevaplar frekans analizi ile analiz edilmiştir. İkinci bölüm ile ilgili sorular hakkında bilgi edinmek amacıyla t-testi ve frekans analizi yapılmıştır. Tüm

analiz sonuçları aşağıdaki bölümlerde sırasıyla açıklanmaya çalışılmıştır.

#### 3.1 Güvenirlilik Analizi

27 sorudan ilk 5 soru tersine lojistik konusunda firmaların tanımlamaları ve atık değerlendirme konusunda kullandıkları yöntemler sorulduğu için bu sorular güvenilirlik analizinden çıkarılmıştır. 6 – 27 numaraya kadar olan sorular 5 li likert ölçeğine uygun sorulmuş olup güvenilirlik analizi bu sorulara uygulanmıştır ve tüm ankete ait güvenilirlik değeri 0,819 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 2.** Sorulara Ait Güvenirlilik Testi Sonuçları

	Ortalama	Std. Hata	Silirse Ölçek Ortalaması	Silirse Ölçek Varyansı	Korelasyon	Silirse Cronbach-Alpha
Soru 6	4,09	0,426	80,18	87,680	0,103	0,820
Soru 7	4,09	0,610	80,18	85,965	0,207	0,818
Soru 8	2,50	1,012	81,77	83,613	0,219	0,820
Soru 9	4,05	1,133	80,23	81,327	0,297	0,817
Soru 10	4,14	0,640	80,14	85,647	0,222	0,818
Soru 11	2,91	1,192	81,36	77,766	0,452	0,808
Soru 12	3,27	1,420	81,00	76,667	0,402	0,812
Soru 13	3,73	1,202	80,55	84,926	0,104	0,828
Soru 14	4,14	0,468	80,14	85,171	0,382	0,814
Soru 15	4,27	0,883	80,00	77,524	0,668	0,798
Soru 16	3,55	1,184	80,73	73,922	0,656	0,795
Soru 17	4,32	0,568	79,95	84,522	0,368	0,813
Soru 18	4,14	0,889	80,14	88,695	-0,048	0,830
Soru 19	3,32	1,427	80,95	76,236	0,418	0,811
Soru 20	3,32	1,041	80,95	78,522	0,492	0,806
Soru 21	3,95	1,046	80,32	76,894	0,583	0,800
Soru 22	4,14	0,834	80,14	80,219	0,520	0,806
Soru 23	3,95	0,899	80,32	78,799	0,569	0,803
Soru 24	4,32	0,646	79,95	80,807	0,642	0,804
Soru 25	4,55	0,510	79,73	81,541	0,748	0,804
Soru 26	4,55	0,510	79,73	81,351	0,769	0,803
Soru 27	3,00	1,024	81,27	85,255	0,126	0,824

Güvenirlilik katsayısı analiz edilen veri grubundaki hata değerine göre farklılık göstermektedir. Hata durumuna göre 0 ile 1 değerleri arasında değer alır. En yaygın olarak kullanılan içsel güvenilirlik indeksi Cronbach Alpha değeridir [12]. Cronbach Alfa değeri ile ilgili değerlendirmeler aşağıdaki gibi verilebilir [13]

- $0,00 < \alpha < 0,40$  ise ölçek güvenilir değildir.

- $0,41 < \alpha < 0,60$  ise ölçek güvenilirliği düşüktür.
- $0,61 < \alpha < 0,80$  ise ölçek güvenilirliği kabul edilebilir seviyededir.
- $0,81 < \alpha < 1,00$  ise ölçek güvenilirliği yüksektir.

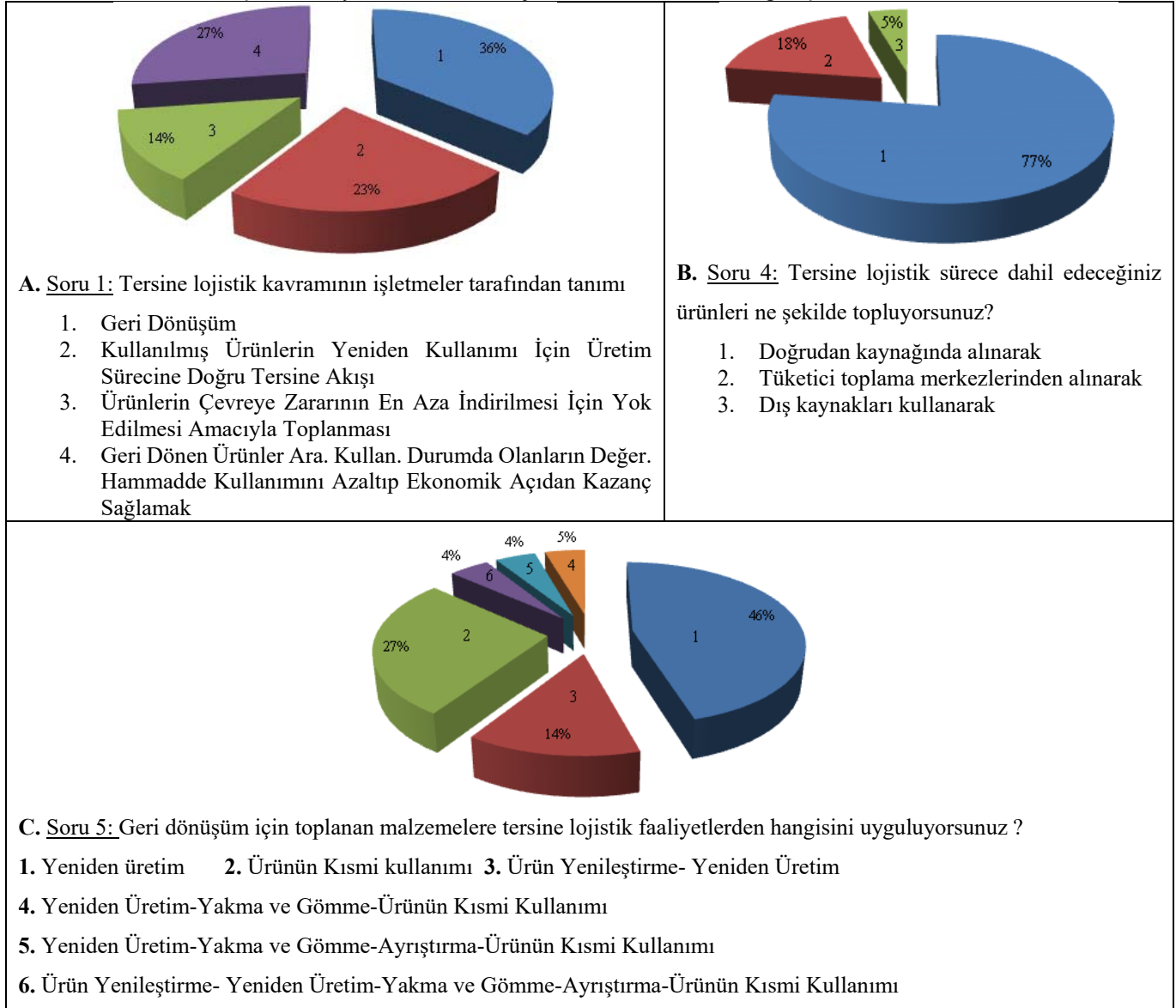
Bu durumda ölçeğimizin güvenilirlik puanına göre “güvenirliliği yüksek” kategorisinde olduğu söylenebilir. Her bir soruya ait güvenilirlik durumu tablo 2 de

sunulmaktadır. Tabloyu incelediğimizde aşağıda ifade edilen sorular değerlendirilmeden çıkarıldığında anket güvenilirlik değerinin artacağını söylemek mümkündür. Bunlar sırasıyla;

- Soru 13. Ters lojistik uygulamaları işletmelere ürün ya da materyal edinim maliyetlerinde azalma sağlar

- Soru 18. Ters lojistik uygulamalarında; kullanılmış ürün, yeni ürün düzeyinde kalite özelliklerine sahip olmasını sağlayacak işlemlerden geçirilir.
- Soru 27. Ters lojistik faaliyetleri garanti kapsamında geri dönen ürünlere uygulanır.

**Tablo 3.** İşletmelere yöneltilen tersine lojistik soruları hakkında ki görüşlere ait Frekans Analizi



Ayrıca aşağıdaki üç sorunun ise mutlaka değerlendirme olması gereken soru kapsamında yer aldığı söylemek mümkündür. Diğer geri kalan soruların eklenip çıkarılması anketin güvenilirliğinde çok fazla değişime neden olmayacağı tespit edilmiştir. Mutlaka değerlendirmede bulunması gereken sorular sırasıyla;

Soru 15. Ters lojistik uygulamaları çevre kirliliğini en aza indirme açısından faydalıdır.

- Soru 16. Ters lojistik uygulamaları şirket imajında artış sağlar.
- Soru 21. Ters lojistik uygulamaları işletmeleri çevresel açıdan daha etkin olmasını sağlar

### 3.2 Frekans Analizi Sonuçları

Tablo 3 “tersine lojistik” konusu temel kavramları ile ilgili sorulara işletmeler tarafından verilen cevaplara ait frekans analizi sonuçları sunulmaktadır. Bu temel kavramlar, tersine lojistik tanımı (A Alanı), ürünlerin toplanma şekli (B Alanı) ve toplanan ürünleri dönüştürmek için uygulanan yöntemleri (C Alanı) içermektedir.

“a” sütunu incelendiğinde işletmelerin % 36 sınıfın tersine lojistiği geri dönüşüm olarak algıladığı % 27 sınıfın ise tersine lojistik için yapılan tam tanımı bildiği görülmektedir. % 14 ü ise tersine lojistiğin çevre ile ilişkisini tanımlamıştır.

“b” sütununun incelediğimizde işletmelerin % 77 sınıfın hurda ürünleri doğrudan kaynağından alarak topladığı görülmektedir. “c” sütununu incelediğimizde işletmelerin % 46 sınıfın topladıkları ürünlere yeniden üretim yaparak yeni ürüne dönüştürme işlemi yaptığı görülmektedir. Bunu % 27 si ile ürünün kısmi kullanımı ve % 14 ile ürün yenileştirmeyeniden üretim fonksiyonları izlemektedir. Tüm % lik değerlere ait seçeneklere baktığımızda işletmelerin neredeyse tamamının “yeniden üretim” fonksiyonunu

seçtiğini sadece % 46 sınıfın sadece bu seçeneği seçtiğini söylemek mümkündür.

Tablo 4 işletmelerin hangi atıkları değerlendirmek için topladığına dair sorulmuş olan sorunun cevaplarını sunmaktadır. Bu soru da “Soru 5” de olduğu gibi aynı anda birden fazla seçeneğin seçildiği sorudur. İşletmelerin % 95.5 inin metal atıkları değerlendirmek için topladığı ancak % 59.1 inin sadece metal atığı toplayıp değerlendirdiği görülmektedir. Bunu % 18.2 ile metal atık ile birlikte plastik ambalaj ve akü veya pil atıklarına ait sonuçlar izlemektedir. Sadece 1 işletme demir çelik sektöründe olup kağıt ve tekstil ürünlerine ait atıkları topladığı belirlenmiştir.

### 3.3 t-Testi Sonuçları

Anketimizde demografik özellik bakımından farklılıkları ölçmek maksadı ile soru sorulmadığından dolayı tek örneklem t-testi yapılmıştır. Ayrıca değerlendirilen atık cinsi ve değerlendirme yöntemlerine ait sorulara verilen cevaplara ilişkin frekans analizi sonuçlarında farklılık değerlendirmesi için yeterli derece de değişken frekans değerlerine sahip olmadığı görülmektedir. Tek örneklem t-testi sonuçları tablo 5 de sunulmaktadır.

**Tablo 4.** Değerlendirilen Atıklara Ait Frekans Analizi

	Frekans	%	Kümülatif %
Metal	13	59,1	59,1
Metal/Kağıt/Aküpil	1	4,5	63,6
Plastik Ambalaj/ Metal/Aküpil	4	18,2	81,8
Plastik ambalaj/Metal/Kağıt/Aküpil	1	4,5	86,4
Cam Şişeler/Plastik Ambalaj/ Metal/Kağıt/Aküpil	1	4,5	90,9
Plastik/Metal/Elektronik atıklar/Aküpil	1	4,5	95,5
Kağıt/Tekstil	1	4,5	100,0

Tablo 5 incelendiğinde 5 li likerte “kararsız seçeneği - 3 puan” olarak kabul edilen değere göre analiz yapıldığında tüm sorular için p değerlerine bakıldığında genelinin ortalama puandan farklı olduğu gözlemlenmektedir. Tablo da ortalama sütununa bakıldığında “Dönüştürülmüş ürünlerin kullanımı kalitesi nedeniyle müşterisi az olan ürünlerdir (Soru 8)” sorusuna verilen cevapların test değeri “3” den daha az olduğu görülmektedir. Bunun nedeni soruların sorunun yönünün ters yönde olmasından kaynaklandığı da soru tipine bakıldığında anlaşılmaktadır.

Bu durumda atıklardan geri kazanılmış ürünlerin müşterisinin diğer yöntem ile elde edilmiş ürünlerin müşteri kadar olduğu yorumu yapılabilir. Ayrıca 11, 12, 19, 20 ve 27 no’ lu sorular için işletmelerin verdiği cevaplara ait ortalamaların 3 veya 3 e çok yakın bir değer olduğu görülmektedir. Bu sorular için işletmelerin bu sorulara tam kesin anlamda bir cevap oluşturamadığı bu yüzden kararsız kaldığı söylenebilir.

**Tablo 5.** Test Değeri= 3 olma durumuna göre Tek Örneklem t-Testi Sonuçları

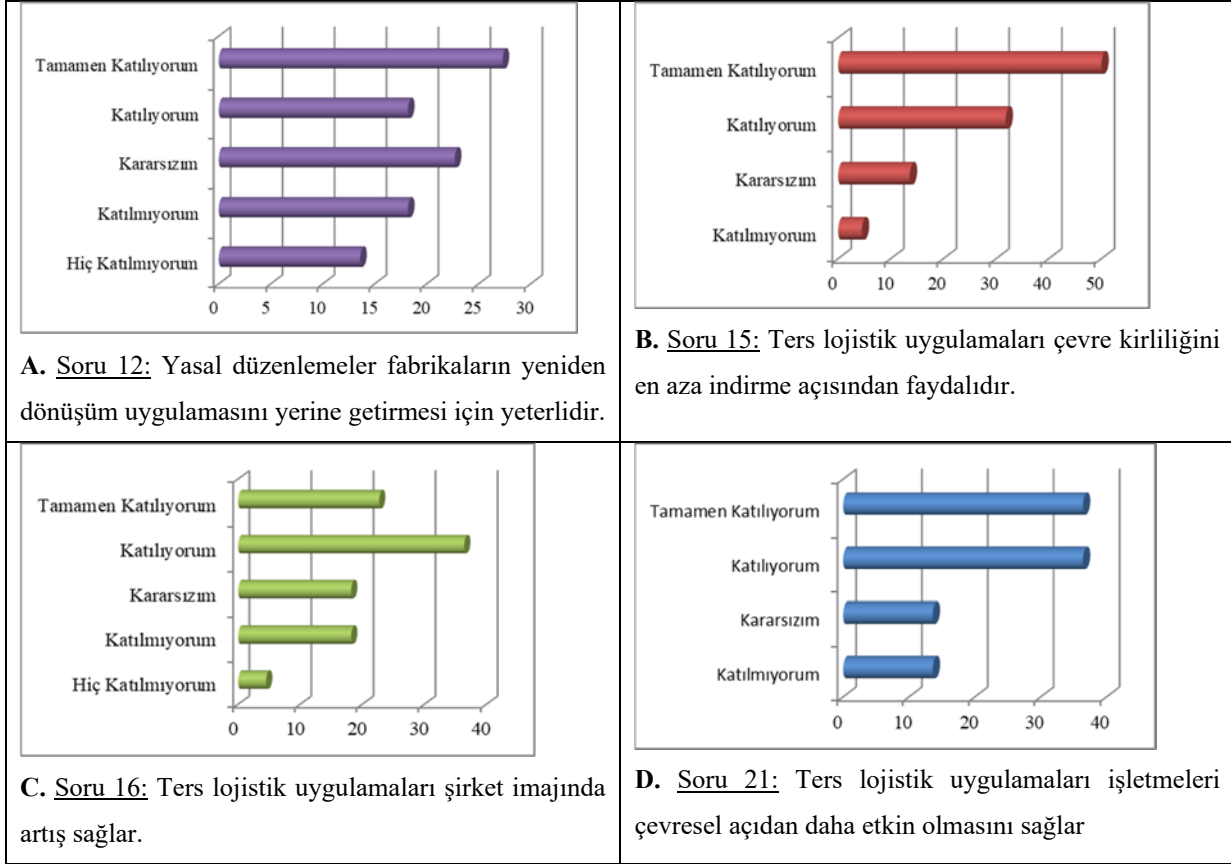
	t	p (2-yönlü)	Ortalama	% 95 Güvenirlilik Düzeyinde Aralık Farkı	
				Düşük	Yüksek
6. Tersine lojistik uygulamaları iade edilen ürünlerin yeniden değerlendirilmesini sağlar.	12,000	0,000	4,09	0,90	1,28
7. Ürünün atık konuma gelmesi sonucu geri dönmesi ile ters lojistik uygulamalarına başvurulur.	8,386	0,000	4,09	0,82	1,36
8. Dönüştürülmüş ürünlerin kullanımı kalitesi nedeniyle müşterisi az olan ürünlerdir.	-2,318	0,031	2,50	-0,95	-0,05
9. Tersine lojistik uygulamaları atıl malzeme ve ekipmanların elden çıkarılmasını sağlar.	4,328	0,000	4,05	0,54	1,55
10. Tersine lojistik faaliyetlerinde ürün iyileştirmeye yönelik teknolojik değişimler takip edilmelidir.	8,333	0,000	4,14	0,85	1,42
11. Kalite kısıtlar tersine lojistik faaliyetlerinin yapılmasını engeller.	-0,358	0,724	2,91	-0,62	0,44
12. Yasal düzenlemeler fabrikaların yeniden dönüşüm uygulamasını yerine getirmesi için yeterlidir.	0,901	0,378	3,27	-0,36	0,90
13. Ters lojistik uygulamaları işletmelere ürün ya da materyal edinim maliyetlerinde azalma sağlar	2,837	0,010	3,73	0,19	1,26
14. Ters lojistik uygulamaları iade edilen ya da hasarlı ürünlerin düzgün bir şekilde elden çıkarılmasını sağlar.	11,400	0,000	4,14	0,93	1,34
15. Ters lojistik uygulamaları çevre kirliliğini en aza indirme açısından faydalıdır.	6,763	0,000	4,27	0,88	1,66
16. Ters lojistik uygulamaları şirket imajında artış sağlar.	2,160	0,042	3,55	0,02	1,07
17. Ürünün ıskartaya atıldıktan sonra materyallerinin geri dönüştürülmesi için çalışmalar yapılmalıdır.	10,887	0,000	4,32	1,07	1,57
18. Ters lojistik uygulamalarında; kullanılan ürün, yeni ürün düzeyinde kalite özelliklerine sahip olmasını sağlayacak işlemlerden geçirilir.	5,997	0,000	4,14	0,74	1,53
19. Ters lojistik uygulamaları enerji tasarrufu sağlar	1,046	0,308	3,32	-0,31	0,95
20. Ters lojistik uygulamaları malzeme üretiminde işlem sayısını azaltır.	1,433	0,167	3,32	-0,14	0,78
21. Ters lojistik uygulamaları işletmeleri çevresel açıdan daha etkin olmasını sağlar	4,282	0,000	3,95	0,49	1,42
22. Ters lojistik uygulamaları işletme ekonomisi açısından önemlidir	6,394	0,000	4,14	0,77	1,51
23. Ters lojistik uygulamaları maliyetlerin azaltılmasına katkıda bulunur	4,983	0,000	3,95	0,56	1,35
24. İşletmelere çevreci imajı kazandırır.	9,566	0,000	4,32	1,03	1,60
25. Atıklar değerlendirilerek çevreye zarar vermesini önler	14,223	0,000	4,55	1,32	1,77
26. Yaşam evresini tamamlamış ürünleri tekrar kullanıma kazandırır.	14,223	0,000	4,55	1,32	1,77
27. Ters lojistik faaliyetleri garanti kapsamından geri dönen ürünlere uygulanır.	0,000	1,000	3,00	-0,45	0,45

Tablo 6 güvenilirlik analizi sonucunda değerlendirilmesi gereken sorular kapsamında bahsedilen soru 15 (B Sütunu) soru 16 (C Sütunu) ve soru 21 (D Sütunu) soruları için yapılmış frekans analizlerini göstermektedir. Ayrıca tablo soru 12 (A Sütunu) atıkların değerlendirilmesi konusunda yasal düzenlemelerin yeterliliği açısından değerlendirme sonuçlarını da içermektedir. A sütununu incelediğimizde yaklaşık olarak işletmelerin % 45 inin (hem katılıyorum hem

de tamamen katılıyorum % değerleri) yasal düzenlemelerin yeniden dönüşüm konusunda kendilerini desteklediğini belirttikleri görülmektedir. % 23 kararsız kalırken % 32 sinin ise yeterince desteklemediği yönünde görüşe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle kararsız-katılmıyorum-hiç katılmıyorum kapsamında değerlendirme yaparsak işletmelerin büyük bir çoğunluğunun yasal düzenlemelerin

yeniden dönüşüm konusunda kendilerini yeterince desteklemediğini söylemek mümkündür.

**Tablo 6.** Temel Seçilmiş Sorulara ait Frekans Analizi Sonuçları



B sütununu incelediğimizde işletmelerin % 82 sinin tersine lojistik uygulamalarının çevre kirliliğini en aza indirmesi açısından faydalı bir uygulama olarak değerlendirdiği gözlemlenmiştir. D sütunu ise Soru 15 gibi işletmelerin % 73 ünün tersine lojistik uygulamalarının kendilerine çevresel açıdan daha etkin olmasını sağladığını gösteren frekans analizi sonuçlarını içermektedir. Bu durumda tersine lojistik uygulamalarının C sütunu frekans analizi sonuçları (yaklaşık % 60 ı şirket imajını arttırdığı) soru 24 için t-testi sonuçlarına (ortalama: 4.32) da bakılarak işletmelere çevreci bir imaj kazandıracağı ve toplanan atıkların yeniden değerlendirilmesi ile özellikle “metal sektöründe” yaşanan hammadde kaynağı kısıtını da azaltacağı yönünde yorum yapılabilir.

#### 4. SONUÇLAR

Karabük Valiliği çevre ve şehircilik il müdürlüğü tarafından hazırlanan Karabük ili 2016 çevre durum raporuna göre birinci öncelikli çevre sorununun haddehanelerden ortaya çıkan atıklar nedeni ile hava kirliliği olduğu bildirilmektedir. Üçüncü derecede önemli sorunun ise il çevresinde düzenli bir katı atık toplama-depolama sisteminin yani bir tersine lojistik faaliyetinin olmadığı aynı zamanda tehlikeli atıkların bertaraf edilmesi için bir tesis bulunmadığı bildirilmiştir [13]. Mevcut sistemin yetersiz kalması nedeni ile hem hava






kalitesi hem de yeraltı sularının kalitesinin olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Bu sorunlar kapsamından bakıldığında tersine lojistik faaliyetlerinin faydaları, uygulanma sebepleri ve düzenli hale getirilmesi ile birlikte hem geri kazanım ile maliyetlerin azalmasına hem de çevresel atıkların değerlendirilmesi ile birlikte hava-su-enerji kaynaklarında kalite artışına neden olacağı bilinmektedir. Karabük ili için yayınlanan raporda 5 haziran Dünya Çevre günü Etkinlikleri kapsamında 2016 yılında ilk ve orta öğretim kurumlarına ziyaretler düzenlenerek çevre bilinci kazandırılmaya çalışıldığı belirtilmiştir. Ancak işletmelere yapılan anket kapsamında ve rapor da belirtilen atık toplama-depolama tesislerinin ve aynı zamanda yasal düzenlemeler hakkında bilgilendirmenin yetersiz olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca toplanan atık yapısına bakıldığında sadece metal atıkların yönetimi konusunda çalışmalar mevcut iken diğer katı atıkların toplanmasında yetersiz kaldığı bu sebeple atık yönetimi kapsamında çalışmaların yayılması gerektiği kanaatine varılmıştır. 2018 yılında Kardemir A.Ş. tarafından büyük bir çevre yatırımı yaparak özellikle hava kirliliği için bir çözüm oluşturmaya teşvik ettiği de bilinmektedir. Özellikle son bölümde yapılan frekans analizi sonuçlarına bakarak tersine lojistik uygulamalarının desteklenmesi işletmelerin çevreci politikasında artışlar ile birlikte sürdürülebilir kaynak ve enerji bakış açısını kazanacağı da söyleyebiliriz.

Gelecek çalışmalarda pilot bölge seçilen Karabük ili için yapılan çalışmanın kapsamı Türkiye Demir-Çelik sektörü genişletilerek tersine lojistik çalışma alanı ile birlikte atık yönetimi konusunda genel bir fikir ve yargıya varılabilir. Bu çalışmamızda bazı sorularımızın demir-çelik sektörü için uygun olmadığını belirledik. Bu sebeple anket ölçeği demir-çelik sektörüne uyarlanarak yeterli derecede bilgi çıkarımı yapılabilir. Geliştirilen yeni anket özellikle bu sektörde ağırlık kazanan Batı Karadeniz Bölgesinde Zonguldak, İsdemir ve Marmara Bölgesi nde faaliyet gösteren işletmelerde eklenerek yeniden değerlendirilebilir.

#### KAYNAKÇA

- [1] H. Pourmohammadi, M. Rahimi, M. Dessouky, "Sustainable reverse logistics for distribution of industrial waste/byproducts: A joint optimization of operation and environmental costs", Supply Chain Forum: An International Journal, Vol: 9, No:1, 2-17, 2008
- [2] S. Dowlatshahi, "Developing a theory of reverse logistics", Interfaces, Vol: 30, No:3, 143-155, 2000
- [3] J. R. Stock, "Reverse Logistics in The Supply Chain" Global Purchasing & Supply Chain Strategies, 44-48, 2001
- [4] M. P. De Brito, and R. Dekker, "A framework for reverse logistics", Berlin Heidelberg, Springer, 3-27, 2004
- [5] H. R., Lourenço and P. Soto, "Reverse logistics models and applications: A recoverable production planning model" Document de Treball, Working paper #3, Grup de Recerca en Logística Empresarial, 2002
- [6] S. Kumar, S., V. Putnam, "Cradle to cradle: Reverse logistics strategies and opportunities across three industry sectors" Int. J. Production Economics, 115, 305– 315, 2008
- [7] <http://celik.org.tr/bilecik-demir-celik-a-s/>, Erişim tarihi: 01.12.2016 (son erişim tarihi 03.05.2019 olarak bildirilmiştir.)
- [8] B. F. Giannetti, S. H. Bonilla, , C. Almeida, "An emergy-based evaluation of a reverse logistics network for steel recycling" Journal of Cleaner Production, 46, 48-5, 2013
- [9] T. Spengler, H. Puchert, T. Penkuhn, O. Rentz, "Environmental integrated production and recycling management" European Journal of Operational Research, 2, 308-326, 1997
- [10] S. Asar, "Tersine Lojistik Faaliyetleri: Erzincan Ve Erzurum İllerinde Bir Uygulama" Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2017
- [11] N. Bayram, "Sosyal Bilimlerde SPSS ile Veri Analizi" Bursa: Ezgi Kitapevi, S: 194, 2012
- [12] A. H. İslamoğlu, Ü. Alnıaçık, "Sosyal Bilimlerde Araştırma Yöntemleri" İstanbul: Beta Yayıncılık, S: 278, 2013
- [13] Karabük İli 2016 Yılı Çevre Durum Raporu, 2016, (<http://docplayer.biz.tr/5958892-T-c-karabuk-valiligi-il-cevre-ve-orman-mudurlugu-karabuk-il-cevre-durum-raporu.html>, (Kayıt Erişim Tarihi: Mayıs, 3, 2018)

## Etnobotanik Amaçlı Kullanılan *Origanum acutidens* Bitkisinin Toplam Fenolik-Flovonoid İçeriği, Fenolik Bileşikleri ve Element Analizi

<sup>1</sup>Mehmet Fidan, <sup>2\*</sup>İbrahim Teğin, <sup>3</sup>Mehmet Emre Erez, <sup>4</sup>Süleyman Mesut Pınar, <sup>5</sup>Hüseyin Eroğlu  
<sup>1</sup>Siirt Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü, 56100, Kezer-Siirt, Türkiye, mfidan7384@hotmail.com,   
<sup>2\*</sup> Siirt Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 56100, Kezer-Siirt, Türkiye, İbrahim.tegin@gmail.com,   
<sup>3</sup>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi Moleküler Biyoloji Bölümü, 65080, Tuşba-Van, Türkiye, emreerez@hotmail.com,   
<sup>4</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Sağlık Yüksekokulu, 65080, Tuşba-Van, Türkiye, mesutpinar@hotmail.com,   
<sup>5</sup>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, 65080, Tuşba-Van, Türkiye, huseyineroglu\_41@hotmail.com, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 09.01.2019

Kabul Tarihi: 16.09.2019

### Öz

Bu çalışmada, Türkiye için endemik bir bitki olan *Origanum acutidens* (Hand.-Mazz.) Ietsw. iki farklı çözücü (Su ve % 80 etanol) ile ekstrakte edildi. *O. acutidens* örnekleri Bingöl-Topalan'dan toplandı. (Toplayıcı kayıt numarası: MMH 1157). *O. acutidens*'in etanol ve su ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri, toplam fenolik flavonoid içeriklerinin yanı sıra element ve fenolik bileşik analizleri yapıldı. Tüm analiz sonuçları 1 mg/mL ekstrakt konsantrasyonuna göre hesaplandı. Analiz sonuçlarına göre DPPH aktivitesinde; su ekstraktının % 77,53'ü etanol ekstraktının ise % 90,69'u inhibisyon, FRAP aktivitesinde su için 0,34 mg/mL ve etanol için 0,96 mg/mL FeSO<sub>4</sub> eşdeğerinde aktivite gösterdiği tespit edildi. Toplam fenolik madde tayininde su ekstraktının 86,48 mg /mL etanol ekstraktının ise 142,78 mg /mL gallik asit eşdeğeri total fenolik madde bulundu. Total flavonoid madde analizinde ise su ekstraktı için 280,58 mg/mL etanol ekstraktı için ise 503,82 mg/mL rutin eşdeğeri flavonoid madde içeriği tespit edildi. Ayrıca *O. acutidens* bitkisinde 15 farklı fenolik bileşik ve 32 farklı element tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Antioksidan aktivite, element analizi, endemik, fenolik bileşik, *Origanum acutidens*.

## Total Phenolic-Flovonoid Content, Phenolic Compounds and Elemental Analysis of the *Origanum acutidens* Plant Used for Ethnobotanical Purpose

<sup>1</sup>Mehmet Fidan, <sup>2\*</sup>İbrahim Teğin, <sup>3</sup>Mehmet Emre Erez, <sup>4</sup>Süleyman Mesut Pınar, <sup>5</sup>Hüseyin Eroğlu  
<sup>1</sup>Siirt University Faculty of Science and Art Department of Biology, 56100, Kezer-Siirt, Turkey, mfidan7384@hotmail.com  
<sup>2\*</sup>Siirt University Faculty of Science and Art Department of Chemistry, 56100, Kezer-Siirt, Turkey, ibrahim.tegin@gmail.com  
<sup>3</sup>Van Yüzüncü Yıl University Faculty of Science Department of Molecular Biology, 65080, Tuşba-Van, Turkey, emreerez@hotmail.com  
<sup>4</sup> Van Yüzüncü Yıl University, Van School of Health, 65080, Tuşba-Van, Turkey, mesutpinar@hotmail.com  
<sup>5</sup>Van Yüzüncü Yıl University Faculty of Science Department of Biology, 65080, Tuşba-Van, Turkey, huseyineroglu\_41@hotmail.com

### Abstract

In this study, *Origanum acutidens* (Hand.-Mazz.) Ietsw. (zemu), an endemic plant for Turkey, were extracted with two different solvents (Water and 80 % ethanol). *O. acutidens* samples were collected from Bingöl-Topalan (Collector registration number: MMH 1157). In this study, antioxidant activities, total phenolic and flavonoid content, also identification of element and phenolic compounds of *O. acutidens* (ethanol and water extracts) were analyzed. All analysis results were calculated at concentration of 1 mg/ml extract. According to these results, for DPPH activity; It was found that the water extract showed activity of 77.53%



and ethanol extract 90.69% inhibition, at FRAP activity 0.34 mg / mL for water and 0.96 mg / mL FeSO<sub>4</sub> equivalent for ethanol extracts. Total phenolic content was calculated as 86.48 mg / mL in water extract and 142.78 mg / mL gallic acid equivalent total phenolic substance in ethanol extract. Total flavonoid analysis revealed 280.58 mg/mL for water extract and 503.82 mg / mL routine equivalent flavonoid content for ethanol extract. In addition, 15 different phenolic compounds and 32 different elements were detected in *O. acutidens*.

**Keywords:** Antioxidant activity, elemental analysis, endemic, phenolic compound, *Origanum acutidens*

## 1. GİRİŞ

Lamiaceae familyasından bir cins olan *Origanum* ilk olarak Linnaeus tarafından Genera Plantarum'un 5. baskısında, Tournefort'a atıfta bulunularak tarif edilmiştir [1]. Daha sonraki süreçlerde bu cinsle ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. *Origanum* cinsinin dünyada 43 tür ve 18 hibriti bulunmaktadır [2;3]. Türkiye Florası'nda toplam 30 taksonu tespit edilmiştir [4]. Cinsine ait türlerin yaklaşık %75'i Doğu Akdeniz alt bölgesinde yayılış göstermektedir [5-7]. Ülkemizde kekik adıyla da bilinen, *Origanum* cinsine ait taksonların çoğu, halk hekimliğinde yaygın olarak baş ağrısı, baş dönmesi, öksürük, grip, gastrointestinal hastalık, bronşit, yüksek kolesterol, diyabet, karın ağrısı hipertansiyon ve diş ağrısı gibi hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır [8]. *Origanum* türleri üzerine yapılan çalışmalar antimikrobiyal, antikanser, antidiyabetik, antioksidan, antibakteriyel, antifungal, antinosiseptif ve antilipaz gibi biyolojik aktiviteler göstermiştir [9-17]. Bu çalışmalarla beraber gıda veya ilaç olarak tüketilen bitkilerin içerdiği elementlerin analiz edilmesi de son derece önem arz etmektedir. Bunlarla ilgili yaygın çalışmalar olmasa da belli bazı analizlerin yapıldığı bazı çalışmalar da bulunmaktadır.

Suda yüksek oranda çözünebilir özellikte olan kadmiyum biyolojik fonksiyonlar açısından gerekli bir element değildir ve diğer ağır metallere göre 2-20 kat daha fazla toksik etkiye sahiptir. Bitki bünyesinde 1,0 ppm' den fazla kadmiyumun bulunması toksik etki yapmaktadır. Ayrıca 6,15 µg/g düzeyinde kadmiyumun birikmesi insan sağlığını olumsuz etkilediği belirlenmiştir [22,23].

Kurşunun vücuttaki absorpsiyon oranı %5'tir ve bu kalsiyum ve demir minerallerin vücut tarafından emilimini sınırlandırmaktadır. Yüksek miktarlarda kalsiyum alındığında kemik dokusuna yerleşip bağlanmış olan kurşun kalsiyumla yer değiştirebilmektedir. Böylece sistemde serbest kalan kurşun nefrotoksisite, nörotoksisite ve hipertansiyona neden olabilmektedir [24,25]. Doğal ürünler içerdikleri biyoaktif bileşikler nedeniyle antik çağlardan beri büyük ilgi görmüşler ve ilaç keşfi ve geliştirilmesi sürecinde önemli rol oynamışlardır [26-29].

*Origanum* türleri genellikle yemeklerde baharat olarak kullanılır. Bununla beraber kabızlık, gastrointestinal hastalıklar, diüretik, yatıştırıcı ve antiseptik tedavisinde kullanılmaktadır [30]. Halk tarafından farklı amaçlarla kullanılan *Origanum* cinsi ile ilgili birçok biyolojik çalışma bulunmaktadır [31-40].

Çalışma materyalimizi oluşturan *Origanum acutidens* endemik ve genellikle Doğu Anadolu'da doğal olarak yayılış gösteren çok yıllık tıbbi aromatik bir bitkidir. Bu çalışma kapsamında *O. acutidens*'in toprak üstü kısımlarından iki farklı çözücü ile hazırlanan ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri, toplam fenolik ve toplam flavonoid içerikleri ile element ve fenolik bileşik analizleri gerçekleştirilmiştir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Bitki Ekstraktlarının Hazırlanması

Bu çalışmada, Bingöl ili Topalan civarından toplanan *O. acutidens* örnekleri kullanılmıştır (Toplayıcı kayıt numarası: MMH 1157). Toplanan örnekler teşhis edildikten sonra herbaryum tekniklerine uygun bir şekilde preslenip herbaryum materyali haline getirilmiş ve bir örneği Siirt Üniversitesi Herbaryumunda muhafaza altına alınmıştır. Toplanan diğer bitki örnekleri gölgede kurutulmuş daha sonra blender ile öğütülerek toz haline getirilmiş ve cam kavanozlarda oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. 4 gr toz haline getirilmiş bitki örneği 40 mL çözücü (%80 etanol ve saf su) içerisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra filtre kâğıdından süzülüş ve ardından çözücü evaporatör ile uzaklaştırılmıştır. Suyu evaporatörde uzaklaştırmak için 70-80 °C'lik, alkolün uzaklaştırılması için ise 50-60 °C'lik sıcaklık ayarlanmıştır. Son konsantrasyon 10 mg/mL olacak şekilde stok çözeltiler hazırlanarak +4 °C'de çalışmalar gerçekleştirilene kadar muhafaza edilmiştir.

### 2.2. Antioksidan Aktivite Tayini

#### 2.2.1. DPPH Serbest Radikal Giderme Aktivitesi

Hazırlanan her bir konsantrasyon için ayrı tüplere 1'er mL bitki ekstraktları konularak üzerine 4 mL DPPH (0,001 M DPPH, saf metanolde çözünmüş) çözeltilisi eklendi daha sonra iyice karıştırılıp 30 dakika inkübe ettikten sonra Spektrofotometre ile 517 nm'de absorpsansları ölçüldü. Kontrol için 4 mL DPPH üzerine 1 mL çözgen konuldu.

$$\text{DPPH aktivitesi (\% inhibisyon)} = \left( \frac{A_k - A_1}{A_k} \right) \times 100$$

(AK: Kontrol Absorbansı, A1: Numune Absorbansı) [41].

#### 2.2.2. FRAP Analizi

Antioksidan aktivite tayini için Müller ve arkadaşlarının yaptığı protokol modifiye ederek FRAP yöntemi uygulandı

[42]. Buna göre taze hazırlanan FRAP çözeltisi için; Sodyum asetat (300 mM, pH 3,6), 40 mM HCl ile hazırlanmış 10 mM TPTZ (2,4,6- Tris (2-pyridyl)-s- triazin) ve 20 mM demir (III) klorür çözeltisi, 10:1:1 oranında karıştırıldı. Örnekten 100 µL alınıp 3 mL FRAP solüsyonu eklenerek birer dakika aralıklarla karıştırılarak 37 °C'de 4 dakika inkübasyona bırakıldı. Süre sonunda 593 nm dalga boyunda absorpsanları alındı. Standart olarak FeSO<sub>4</sub> kullanıldı.

### 2.3. Total Fenolik Madde İçeriği

Bitki ekstresindeki toplam çözünebilir fenolik madde miktarı Galik asit eşdeğeri olarak Folin-Ciocalteu yöntemine göre belirlendi [43]. Bitki örneğinin metanol ekstraktından 1 mL alınarak üzerine 1 mL FCR reaktifi ilave edildi. 3 dk'lık inkübasyondan sonra doymuş Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (%7) çözeltisinden 1 mL eklenerek, karışım oda sıcaklığında karanlıkta 90 dk süreyle inkübe edildi. Bu süre sonunda spektrofotometrede 760 nm'de absorpsanları ölçüldü. Aynı işlemler kontrol numunelerine ve gallik asit standart (0,05-1 mg/mL) çözeltilerine uygulanarak kalibrasyon eğrisi çizildi.

### 2.4. Toplam Flavonoid Madde İçeriği

1 mL ekstrakt üzerine 400 µL %80 metanol eklendi. Daha sonra 30 µL %5 NaNO<sub>2</sub> ilave edilip 6 dakika bekletildi. Süre sonunda 30 µL %10 AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O eklenip iyice çalkalanarak, 6 dakika daha bekletildi. Son olarak 400 µL NaOH (1M) eklendi ve 15 dakika inkübasyondan sonra 510 nm dalga boyunda absorpsan değerleri alınmıştır.

Kör: % 80 metanol + 30 µL % 5 NaNO<sub>2</sub>+30 µL % 10 AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O+ 400 µL NaOH(1 M)

Regresyon; rutin'in farklı konsantrasyonlarına (0,1-1 mg/mL) göre yapıldı [44].

### 2.6. Element Analizi

0,5 g bitki materyali mikrodalga çözündürme metoduyla HNO<sub>3</sub> (10 mL) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2,5 mL) varlığında Tablo.1.'de verilen mikrodalga ısıtma programıyla çözüldürülmüştür. Oda sıcaklığına soğutulan örnekler, süzgeç kâğıdıyla süzülüp 25 mL'lik falkon tüplerine aktarıldıktan sonra son hacim saf su ile belirli bir hacme tamamlanmıştır.

**Tablo 1.** Mikrodalga cihazının çalışma koşulları

	1	2	3	4
T (°C)	100	160	180	100
Ta (dk) <sup>a</sup>	10	10	10	10
t (dk) <sup>b</sup>	5	3	3	3

<sup>a</sup>İstenilen sıcaklıkta bekleme süresi

<sup>b</sup>İki ardışık sıcaklık arasındaki zaman

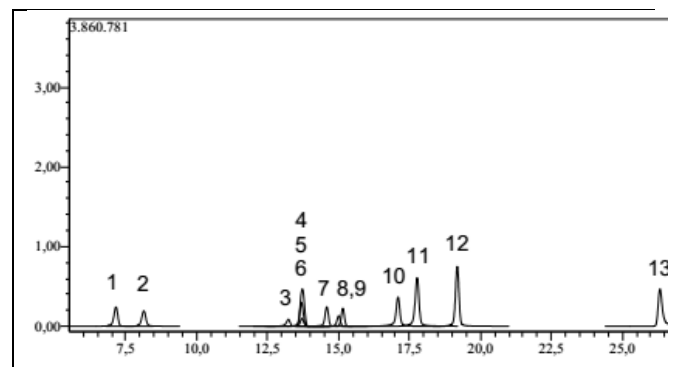
Element analizi için Thermo Scientific brand I CAP Q model ICP-MS cihazı kullanılmıştır. ICP-MS cihazının çalışma koşulları Tablo 2'de verilmiştir [45-47].

**Tablo 2.** ICP-MS cihazının çalışma koşulları

Lensler	Parametreler	Değer
Ayırma (extraction) Lens 2	Plazma gücü	1550
CCT Focus Lens	Yardımcı (Auxiliary) gaz akış hızı (L·dk <sup>-1</sup> )	0,8
CCT Bias	Soğutucu (Cool) gaz akış hızı (L·dk <sup>-1</sup> )	14
CCT Exit (çıkış) Lens	Torch yatay (horizontal) pozisyon	0,04
Focus Lens	Torch dikey (vertical) pozisyon	2,00
D1 Lens		
D2 Lens		
Quad Entry Lens		
Pole Bias		

### 2.7. LC-MS/MS İle Fenolik Bileşiklerin Analizi

*O. acutidens*'in fenolik bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinleri Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Shimadzu Neexera model UHPLC cihaz ve Shimadzu LCMS 8040 model triple quadrupole kütle spektrometresi ile yapılmıştır. Kullanılan sıvı kromatografi sistemi LC-30 AD model gradient pompa, DGU-20A3R model degazer, CTO-10ASvp model kolon fırını ve SIL-30AC model oto örnekleyiciden oluşmaktadır. Kromatografik ayırım, Inertsil ODS-4 model C18 (100 mm×2,1 mm, 2µm) kolonda gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında kolon fırını 35 °C'ye ayarlanmıştır. Elüsyon gradiyentinde hareketli faz A için ultra saf su ve hareketli faz B için asetonitril kullanılmıştır. Ayrıca, daha iyi bir kromatografik ayırım ve iyonlaştırmayı kolaylaştırmak için su fazına 10 mM amonyum format ve % 0,1 formik asit eklenmiştir. Analitlerin optimum ayırımının gerçekleşmesi için yapılan pek çok denemenin ardından en uygun UHPLC gradiyent profili 5-20% B (0-10 dk), 20% B (10-22 dk), 20-50% B (22-36 dk), 95% B (36-40), 5% B (40-50 dk) şeklinde optimize edilmiştir. Hareketli faz akış hızı 0,25 mL/dk ve enjeksiyon hacmi 4 µL olarak belirlenmiştir [48]. Fitokimyasal standartın LC-MS/MS kromatogramı şekil 1'de verilmiştir.



**Şekil.1.** Fitokimyasal standartın LC-MS/MS kromatogramı (1Hesperidin, 2 Protocatechic acid, 3 Chlorogenic acid, 4 Luteolin-7-glucoside, 5 Hyperoside, 6 Rutin, 7 Apigetrin, 8

Quercitrine, 9 Astragalin, 10 Quercetin, 11 Luteolin, 12 Apigenin, 13 Hyperforin, 14 Pseudohypericin, 15 Hypericin)

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada, birçok alanda kullanımı olan *Origanum* cinsinin bir üyesi olan *O. acutidens*'in element analizi, toplam fenolik ve flavonoid analizi, antioksidan aktivite tayini ve fenolik bileşik analizleri yapılmıştır.

*O. acutidens*'in su ve etanol ekstraktlarının %DPPH toplam fenolik madde miktarı, toplam flavonoid ve FRAP aktiviteleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

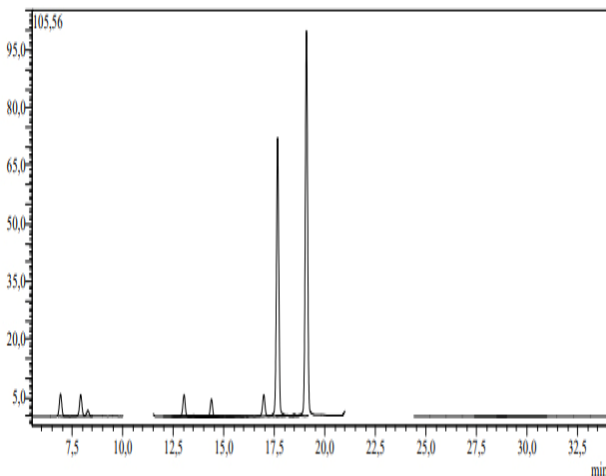
**Tablo 3.** *O. acutidens*'in su ve etanol ekstraktlarının farklı parametrelere ait analiz sonuçları

Ekstrakt	%DPPH	Toplam Fenolik (mg gallik asit/mL ekstrakt)	Toplam Flavonoid (mg rutin/mL ekstrakt <sup>-1</sup> )	FRAP aktivitesi (mg FeSO <sub>4</sub> /mL ekstrakt)
Su	77,53±4,32-	86,48±3,68-	280,58±6,63-	0,34 ± 0,06-
Etanol	90,69±10,47	142,78±3,47	503,82±7,57	0,96 ± 0,12

Tablo 3'te görüldüğü gibi, su ve etanol ile elde edilen ekstraktların, toplam fenolik ve flavonoid analizleri sonucunda sırasıyla 86,48±3,68-142,78±3,47 mg gallik asit/mL ekstrakt, ve 280,58±6,63-503,82±7,57 mg rutin/mL ekstrakt olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışmada yapılan antioksidan aktivite tayininde % DPPH ve FRAP yöntemleri kullanılmış ve sonuç olarak su ve etanol ekstraktları için %DPPH 77,53 ± 4,32-90,69 ± 10,47 ve FRAP aktivitesi 0,34 ± 0,06-0,96 ± 0,12 mg FeSO<sub>4</sub>/mL ekstrakt olarak belirlenmiştir (Tablo 3).

*O. acutidens* türünün element miktarlarının belirlenmesi için ICP-MS cihazı kullanılarak analizi yapılmış ve 32 farklı element tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir.



**Şekil 2.** LC-MS/MS analiz sonucuna ait kromatogram

**Tablo 4.** *O. acutidens*'in ICP-MS cihazı ile analiz edilmesi sonucu belirlenen elementler

Element	Değer (ppm)
Li	0,36±0,03
B	21,35±1,69
Na	77,40±8,02
Mg	1844,41±0,29
Al	384,93±0,06
P	1081,52±0,07
K	19809,98±3,10
Ca	4243,07±1,08
Cr	16,75±1,52
Mn	108,18±20,53
Fe	3732,56±694,12
Co	0,76±0,09
Ni	3,85±0,22
Cu	10,74±1,32
Zn	45,87±5,33
Ga	3,35±0,23
As	0,99±0,13
Se	90,12±8,53
Sr	29,29±7,82
Mo	6,25±0,38
Ag	0,52±0,03
Cd	1,63±0,04
La	5,24±0,71
Ce	6,88±0,49
Pb	2,07±0,24
Ba	11,14±2,52
Element	Değer (ppb)
In	91,13±0,06
Sn	251,10±0,04
Sb	711,29±0,11
Pt	13,32±0,01
Tl	27,80±0,01
Bi	9,50±0,00

Fenolik bileşiklerin tespiti için mevcut bulunan ve Tablo 5'te görülen 15 adet standart kullanılmıştır. Fenolik bileşik analizleri sonucu kullanılan 15 standart bileşikten 7 tanesi bitki örneğinde tespit edilmiştir (Tablo 5; Şekil 2).

**Tablo 5.** *O. acutidens*'in kalitatif ve kantitatif fenolik bileşik analiz sonuçları

Fenolik Bileşik	Değer (µg analit/g ekstrakt)
Hesperidin	n.d.
Protocatechic acid	15,23± 0,01
Chlorogenic acid	17,72±0,02
Luteolin-7-glucoside	33,86±0,46
Hyperoside	n.d.
Rutin	n.d.
Apigetrin	5,46±0,00
Quercitrine	n.d.
Astragalin	n.d.
Quercetin	4,56±0,26

Luteolin	32,57±0,01
Apigenin	45,08± 0.00
Hyperforin	n.d.
Pseudohypericin	n.d.
Hypericin	n.d.

n.d.:Tespit edilmedi.

#### 4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Günümüzde temel sağlık hizmeti olarak alternatif tıbbi kullanan insanların sayısı dünya nüfusunun yaklaşık % 80' nine denk gelmektedir. Bu nedenle alternatif tıpta kullanılan materyallerin farklı parametrelere bağlı yapılan analizleri her geçen gün biraz daha önem taşımaktadır. Yapılan analizlerde elde edilen sonuçlar bize bu bitkisel ürünlerin hangi bileşenlerinin hastalık etmenine etki ettiğini tespit etme fırsatı vermektedir. Bitkilerin hastalıklara karşı direnç gösteren bileşikler böylece belirlenmiş olup onlardan daha fazla faydalanma imkânı sağlanmış olmaktadır. Birçok bitkinin iyileştirici etkisi, içerdiği çok az miktarda eser elementten kaynaklanmaktadır [49]. Mikro besin elementi ya da ağır metallerin konsantrasyonlarının yüksek değerlerde olması ciddi sorunlara neden olmaktadır. Bu açıdan bitkilerin element içeriklerinin tespiti ile kullanım olanaklarının belirlenmesi konuları önem arz etmektedir [50].

Tablo 4'te görüldüğü gibi tespit edilen elementlerden toksik etkiye sahip Arsenik (As), kadmiyum (Cd) ve kurşun (Pb) elementlerinin oranlarının düşük olması ve diğer taraftan demir (Fe), kalsiyum (Ca), potasyum (K) ve magnezyum (Mg) gibi sağlıklı bir gelişim için gerekli olan elementlerinin oranlarının yüksek olması nedeniyle çalışma materyalini oluşturan *O. acutidens* bitkisinin çay, baharat veya besin maddesi olarak tüketilmesinin insan sağlığına olumlu etkisi olacağı düşünülmektedir.

Oke-Altuntas ve ark. 2018'de yaptıkları çalışmalarında 4 farklı çözücü (su, n-bütanol, etil asetat ve metanol/kloroform 1:1(v/v) ) ile fraksiyonlama yaparak *O. acutidens* bitkisinin toprak üstü kısımlarının ekstraktlarında bazı analizleri yapılmıştır. Çalışmanın analiz sonuçlarına göre toplam fenolik madde miktarı 21,34 ile 231,55 µg/mg aralığında tespit edilmiştir [51]. Bu değerler bu çalışmada elde edilen değerlerle doğru orantılıdır (Tablo 3). Bu durum çalışmanın güvenilirliğini arttırmaktadır. Çalışmamızda bu çalışmadan farklı olarak toplam flavonoid oranı ve bitkide bulunan elementler belirlenmiş ayrıca farklı bir çözücü olarak %80 etanol kullanılmıştır.

Oke-Altuntas ve ark. 2018'de antioksidan aktivite tayini için DPPH ve metal şelatlama yöntemlerini kullanmışlar ve sonuç olarak DPPH (IC<sub>50</sub> µg/mL) değerini 11,8->100 aralığında ve metal şelatlama değerini de (1 mg/mL) % 17,27-78,84 aralığında tespit etmişler. Çalışmamızda ise yapılan antioksidan aktivite tayininde %DPPH ve FRAP yöntemleri kullanılmış sonuçları (Tablo 3'te verilmiştir. Ayrıca çalışma sonucunda 7 farklı fenolik bileşik tespit

edilmiştir (Tablo 5). Bunlar arasında en fazla bulunan 33,86±0,46 µg analit/g ekstrakt Luteolin-7-glucoside ve en düşük bulunan 4,56±0,26 µg analit/g ekstrakt Quercetin'dir.

Rump ve ark., (1994) luteolin-7-glukozidin (LUT) fonksiyonel etkileri, sabit basınçta perfüze edilmiş Langendorff-tavşan kalplerinde araştırılmış sonuç olarak; sol ventrikül basıncını ve global ve göreceli koroner akışı (= global koroner akış / basınç oranı ürünü) önemli ölçüde arttırdığı, epikardiyal NADH-floresans alanını ve yoğunluğunu önemli ölçüde azalttığı ve kardiyoprotektif özelliklere sahip bir inodilatör olduğu belirtilmiştir. Bunlar, miyokardiyal perfüzyonun iyileştirilmesi ve / veya serbest radikal süpürücü özelliklerle ilgili olabileceğini açıklamışlar [52]. Bu sonuçlar *O. acutidens* bitkisinin kalp damar hastalıklarının engellenmesinde önemli bir etki yaratabileceğini göstermektedir.

Bitkilerden elde edilen, özellikle fenolik yapıdaki kimyasal maddeler, antioksidan özellikleri sayesinde reaktif oksijen türlerini inaktive ederek oksidatif hasarın önlenmesinde ve giderilmesinde önemli rol oynamaktadırlar [53]. Çalışmamızda gerçekleştirilen analiz sonuçlarına göre elde edilen fenolik bileşikler, bu bileşiklerin toplam oranları, antioksidan aktivite sonuçları ve belirlenen elementlerin oranları göz önünde bulundurulduğunda *O. acutidens*'in çay, baharat veya gıda olarak tüketilmesinin sağlığa olumlu etkileri olabileceği belirlenmiştir.

Bitkisel materyaller gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde ilaç endüstrisi için reçetesiz satılan ilaç ürünleri ve hammaddeler olarak kullanılmaktadır ve küresel ilaç pazarının önemli bir bölümünü temsil etmektedir. Bu nedenle, kalitelerini değerlendirmek için uluslararası kabul görmüş kılavuzların oluşturulması şarttır [54]. Çalışmamız ve benzer çalışma sonuçları bu kılavuzların oluşturulmasında kolaylık sağlayacaktır. Bitkisel formülasyonlarda kullanılan şifalı bitki türlerinin mineral içerikleri, yaşamsal organların düzgün işleyişinde önemli rol oynamanın yanı sıra tahmini güvenli günlük alım miktarının üzerinde toksik olabilmektedir. Bu açıdan mineral içeriklerinin tespiti ile ilgili bu tarz çalışmalar sıklıkla yapılmalıdır.

#### REFERANSLAR

- [1]. Linnaeus C. 1754. Genera Plantarum, facsimile edition 1960: 256 Engelmann (Cramer), Weinheim, Wheldon & Wesley, Codicote.
- [2]. Duman H., Aytaç Z., Ekici M., Karavelioğulları F. A., Dönmez A., Duran A. 1995. Three new species (Labiatae) from Turkey, Flora of Mediterranean, 5, 221-228.
- [3]. Ietswaart J.H. 1980. A Taxonomic Revision of the Genus *Origanum*, Leiden University Press, London.
- [4]. Güner A.; Aslan S.; Ekim T.; Vural M.; Babaç M. 2012. Türkiye bitkileri listesi (Damarlı bitkiler), Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmalar Derneği Yayını: İstanbul.

- [5]. Davis, P.H. (Ed.) 1982. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, vol. 7, pp. 297-313, Edinburgh University Press, Edinburgh.
- [6]. <http://apps.kew.org/wcsp/qsearch.do?jsessionid=E3EF5FAE37BD73CE5ECFA0B0C4690342>
- [7]. Doğu S., Dinç M. 2011. Endemik *Origanum saccatum* P.H. Davis (Lamiaceae) Üzerine Anatomik Bir Çalışma, Ot Sistemik Botanik Dergisi, 18, 2, 45-55.
- [8]. Tepe B., Cakir A., & Sihoglu Tepe A. 2016. Medicinal uses, phytochemistry, and pharmacology of *Origanum onites* (L.): A Review. Chemistry & Biodiversity, 13(5), 504-520.
- [9]. Walker J. F., Santos P. d. S., Schmidt C. A., Bittencourt T. C. C. d., & Guimarães A. G. 2016. Antimicrobial Activity of Marjoram (*Origanum majorana*) Essential Oil Against the Multidrug-Resistant Salmonella Enterica Serovar Schwarzengrund Inoculated in Vegetables from Organic Farming. Journal of Food Safety, 36(4), 489-496.
- [10]. Oke Altuntas F., & Demirtas I. 2017. Real-Time Cell Analysis of the Cytotoxicity of *Origanum acutidens* Essential Oil on HT-29 and HeLa Cell Lines. Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences, 14(1).
- [11]. Soliman A. M., Desouky S., Marzouk M., & Sayed A. A. 2016. *Origanum majorana* Attenuates Nephrotoxicity of Cisplatin Anticancer Drug through Ameliorating Oxidative Stress. Nutrients, 8(5), 264.
- [12]. Yılmaz H., Çarıkçı S., Kılıç T., Dirmenci T., Arabacı T., & Gören A. C. 2017. Screening of Chemical Composition, Antioxidant and Anticholinesterase Activity of Section Brevifilamentum of *Origanum* (L.) Species. Department of Biology Educations, Balıkesir.
- [13]. Bower A. M., Hernandez L. M. R., Berhow M. A., & de Mejia E. G. 2014. Bioactive Compounds from Culinary Herbs Inhibit a Molecular Target for Type 2 Diabetes Management, Dipeptidyl Peptidase IV. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 62(26), 6147-6158.
- [14]. Karaman M., Bogavac M., Radovanović B., Sudji J., Tešanović K., & Janjušević L. 2017. *Origanum vulgare* essential oil affects pathogens causing vaginal infections. Journal of applied microbiology, 122(5), 1177-1185.
- [15]. Waller S. B., Cleff M. B., Serra E. F., Silva A. L., dos Reis Gomes A., de Mello J. R. B., Meireles M. C. A. 2017. Plants from Lamiaceae family as source of antifungal molecules in humane and veterinary medicine. Microbial Pathogenesis.
- [16]. Awaad A. S., El-Meligy R., Qenawy S., Atta A., & Soliman G. A. 2011. Anti-inflammatory, antinociceptive and antipyretic effects of some desert plants. Journal of Saudi Chemical Society, 15(4), 367-373.
- [17]. Quiroga P. R., Grosso N. R., Lante A., Lomolino G., Zygadlo J. A., & Nepote V. 2013. Chemical composition, antioxidant activity and anti-lipase activity of *Origanum vulgare* and *Lippia turbinata* essential oils. International Journal of Food Science and Technology, 48(3), 642-649.
- [18]. Özcan M. Mineral contents of some plants used as condiments in Turkey. Food Chem 2004;84: 437-40.
- [19]. Ergün N., Yolcu H., Karanlık S. ve Dikkaya E. 2010. Amanoslarda yetişen bazı bitki türlerinde ağır metal birikimi ve mineral içerik üzerine çalışma. BİBAD;3: 121-7.
- [20]. Leblebici S, Bahtiyar SD, Özyurt MS. 2010. Kütahya aktarlarında satılan bazı bitkilerin ağır metal içeriklerinin incelenmesi. DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2012;29: 1-6.
- [21]. Bedir N. Açık ve Paket Çaylarda Bulunan Ağır Metallerin ICP-OES ile Analizleri. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- [22]. Öktüren Asri F, Sönmez S, Çıtak S. 2007. Kadmiumun çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri. DERİM 24: 32-9.
- [23]. Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven, Timur S. 2011. Metallerin Çevresel Etkileri – I. [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136\\_4753.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf) [Erişim Tarihi 23.04.]
- [24]. Baş L, Demet Ö. Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller. Ekoloji 1992;5: 42-6.
- [25]. Topçuoğlu. B. Kentsel katı atık kompostu ve arıtma çamurunda ağır metallerin bitkiler ve çevre üzerinde potansiyel etkileri ve kirletici limitleri. DERİM 2002;19: 38-49.
- [26]. Cragg, G. M., Newman, D. J., & Snader, K. M. (1997). Natural products in drug discovery and development. Journal of Natural Products, 60(1), 52-60.
- [27]. Demirtas, I., Erenler, R., Elmastas, M., & Goktasoglu, A. (2013). Studies on the antioxidant potential of flavones of *Allium vineale* isolated from its water-soluble fraction. Food Chemistry, 136(1), 34-40.
- [28]. Erenler, R.; Sen, O.; Aksit, H.; Demirtas, I.; Yaglioglu, A.S.; Elmastas, M.; Telci, I. Isolation and identification of chemical constituents from *Origanum majorana* and investigation of antiproliferative and antioxidant activities. J. Sci. Food Agric., 2016, 96(3), 822-836.
- [29]. Topcu, G., Erenler, R., Cakmak, O., Johansson, C. B., Celik, C., Chai, H. B., & Pezzuto, J. M. (1999). Diterpenes from the berries of *Juniperus excelsa*. Phytochemistry, 50(7), 1195-1199.
- [30]. Baytop T. Türkiye’de Bitkiler İle Tedavi (Geçmişte ve Bugün). Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul. 1999.
- [31]. Esen, G., Azaz, A.D., Kurkcuoglu, M., Baser, K.H.C., Tinnaz, A. (2007). Essential oil and antimicrobial activity of wild and cultivated *Origanum vulgare* L. subsp. *hirtum* (Link) letsvaart from the Marmara region, Turkey. Flavour Fragr., J. 22: 371–376.
- [32]. Daouk, R.K., Dagher, S.M., Sattout, E.J. (1995). Antifungal activity of the essential oil of *Origanum syriacum* L. J. Food Protect. 58: 1147-1149.
- [33]. Bouchra, C., Achouri, M., Hassani, L.M.I., Hmamouchi, M. (2003). Chemical composition and antifungal activity of essential oils of seven Moroccan Labiatae against *Botrytis cinerea* Pers. Fr. J. Ethnopharmacol. 89: 165-169.
- [34]. Baydar, H., Sagdic, O., Ozkan, G., Karadogan, T. (2004). Antimicrobial activity and composition of essential oils from *Origanum*, *Thymbra* and *Satureja* species with commercial importance in Turkey. Food Control. 15: 169-172.
- [35]. Yildirim, E., Kesdek, M., Aslan, I., Calmasur, O., Sahin, F. (2005). The effects of essential oils from eight

plant species on two pests of stored product insects. Fresen Environ. Bull. 14: 23-27.

[36]. Pichersky, E., Noel, J.P., Dudareva, N. (2006). Biosynthesis of plant volatiles: nature's diversity and ingenuity. Science. 311: 808-811.

[37]. Soylu, S., Yigitbas, H., Soylu, E.M., Kurt, S. (2007). Antifungal effects of essential oils from oregano and fennel on *Sclerotinia sclerotiorum*. J Appl Microbiol. 103: 1021-1030.

[38]. Baser, K.H.C., Tumen, G., Duman, H. (1997). Essential oil of *Origanum acutidens* (Hund. Murr.) lestwaart. Oil Res. 9: 91-92. 38.

[39]. Kucukgul Gulec A., Erecevit P., Yuce E., Arslan A., Bagci E.& Kirbag S. 2014. Antimicrobial Activity of the Methanol Extracts and Essential Oil with the Composition of Endemic *Origanum acutidens* (Lamiaceae). Journal of Essential Oil Bearing Plants, 17:2, 353-358

[40]. Erenler, R.; Meral, B.; Sen, O.; Elmastas, M.; Aydin, A.; Eminagaoglu, O.; Topcu, G. Bioassay-guided isolation, identification of compounds from *Origanum rotundifolium* and investigation of their antiproliferative and antioxidant activities. Pharm. Biol., 2017, 55(1), 1646-1653.

[41]. Blois, M. S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. Nature(26), 1199-1200.

[42]. Müller, S. Gnoyke, A.M. Popken, V. Böhm., 2010. Antioxidant capacity and related parameters of different fruit formulations. LWT Food Sci. Technol., 43 (6) : 992–999.

[43]. Su, L., Yin, J. J., Charles, D., Zhou, K., Moore, J., Yu, L. L., 2007. Total phenolic contents, chelating capacities, and radical-scavenging properties of black peppercorn, nutmeg, rosehip, cinnamon and oregano leaf. Food Chemistry, (100): 990-997.

[44]. Park Y-S, Jung S-T, Kang S-G, Heo BK, Arancibia-Avila P, Toledo F, Drzewiecki J, Namiesnik J, Gorinstein S., 2008. Antioxidants and proteins in ethylene-treated kiwifruits. Food Chem. 193-206.

[45]. Teğın İ., Fidan M., Erez M. E. 2018 Siirt-Eruh'ta Doğal Yetişen *Tecrium polium* L. subsp *polium*'un Antioksidan Kapasitesi, Toplam Fenolik, Flavonoid İçeriği Ve Element Analizi. Ahtamara 25-26 Ağustos Gevař Van.

[46]. Teğın İ., Fidan M., Erez M. E. 2018 Siirt-Eruh'ta Doğal Yetişen *Tecrium polium* L. subsp *polium*'un Antioksidan Kapasitesi, Toplam Fenolik, Flavonoid İçeriği Ve Element Analizi. Ahtamara 25-26 Ağustos Gevař Van.

[47]. Fidan, M., 2018. Assessment of biological activity and element analysis of *Psylliostachys spicata* (Willd.) Nevski. The Journal of Animal and Plant Sciences. 28(6): 1635-1640.

[48]. Yılmaz M. A. 2015. Bazı Achillea L. Türlerinin LC-MS-IT/TOF ve LC MS/MS İle Metabolik Profillerinin Çıkarılması Ve Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, Diyarbakır.

[49]. Nema K.N., Maity N., Sarkar K.B., Mukherjee K.P., 2014. Determination of trace and heavy metals in some commonly used medicinal herbs in Ayurveda. Toxicology and Industrial Health, Vol. 30(10) 964–968.

[50]. Yıldız G., Şekeroğlu N. 2013. Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Bazı Ağır Metallere Tepkisi Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi 6 (1): 80-84.

[51]. Oke-Altuntas F., Mehmet Ali Demirci M.A., Demirtas I.,\*, Ayse Sahin Yaglioglu A. and Behcet L. 2018. Phytochemical Screening, Antiproliferative and Antioxidant Properties of Various Extracts from Endemic *Origanum acutidens* Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening, 21, 281-291.

[52]. Rump AF, Schussler M, Acar D, Cordes A, Theisohn M, Rosen R, Klaus W, Fricke U. 1994. Functional and antiischemic effects of luteolin-7-glucoside in isolated rabbit hearts. Gen Pharmacol 25:1137-42.

[53]. Çeker S., Orhan F., Medine Güllüce M. ve Ağar G. 2017. *Mentha longifolia* L. Hudson ssp. *longifolia*'dan Elde Edilen Apigenin-7-O- glukozit ve Apigenin-7-O-rutinozit'in Genotoksik Potansiyelleri. MSU Fen Bil. Dergi., Cilt 5, Sayı 1, 413-418.

[54]. WHO Quality control methods for medicinal plant materials. WHO Geneva Switzerland. 1998, available at <http://whqlibdoc.who.int/publications/1998/9241545100.pdf>.

## Uçucu Kül ve Mermer Tozu Katkılarının Zeminin Stabilizasyonuna ve Donma-Çözülmesine Etkisinin Araştırılması

<sup>1</sup>Fatih Yılmaz

<sup>1</sup>Bayburt Üniversitesi, Müh. Fak., İnşaat Müh. Böl, fyilmaz@bayburt.edu.tr 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 27.11.2018

Kabul Tarihi: 16.09.2019

### Öz

Zemin stabilizasyonunda farklı katkı maddelerinin davranışı, uzun yıllardan beri geoteknik mühendisliğinde araştırılan bir çalışma alanıdır. Bu çalışmada uçucu kül ve mermer tozu atıkları, katı atık yönetimi kapsamında zemin stabilizasyonu için kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, düşük plastisiteli killi bir zemine %25 uçucu kül ve sırasıyla %0, %5, %10, %15, %20 oranlarında mermer tozu ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımların indeks ve dayanım gibi geoteknik özellikleri irdelenmiştir. Ayrıca, katkı maddelerinin zeminin donma-çözülme çevrimi sonucundaki dayanım değerlerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda, uçucu kül+mermer tozu karışımlarının sadece uçucu kül içeren karışımlara göre daha yüksek dayanım sağladığı sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Zemin stabilizasyonu, Uçucu kül, Mermer tozu, Tek eksenli basınç deneyi, Donma-çözülme deneyi

## Investigation of the Effect of Fly Ash and Marble Powder Additives on Stabilization and Freezing-Thawing of Soil

<sup>1</sup>Fatih Yılmaz

<sup>1</sup>Bayburt Üniversitesi, Müh. Fak., İnşaat Müh. Böl, fyilmaz@bayburt.edu.tr

### Abstract

The behavior of different additives in soil stabilization has been investigated for many years in geotechnical engineering. In this study, fly ash and marble dust waste were used for soil stabilization within the scope of solid waste management. In this study, 25% fly ash and 0%, 5%, 10%, 15%, 20% marble dust were added to a low plasticity clayey soil. The geotechnical properties of the prepared mixtures such as index and strength were investigated. In addition, the effect of the additives on the strength values of the freeze-thaw cycle of the soil was investigated. As a result of this study, it was concluded that fly ash+marble dust mixes provided higher strength than mixtures containing only fly ash.

**Keywords:** Soil stabilization, Fly ash, Marble dust, Uniaxial pressure test, Freezing-thawing test

### 1. GİRİŞ

Puzolanlar, tek başına bağlayıcılık özelliği bulunmayan veya bağlayıcılığı oldukça az olan malzemelerdir. Suyun varlığında kalsiyum hidroksitle ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ile birleşince hidrolik bağlayıcılık özelliği gösterirler [1]. Termik santrallerde yakılan pulverize edilmiş kömürden üç tip atık malzeme meydana gelir. Bunlar; taban külü, kazanın dibinde biriken cüruf malzeme ve atık malzemelerin %75-80 kadarını oluşturan uçucu küldür [2]. Uçucu kül, termik enerji santrallerin endüstriyel atığıdır.

Yapılan çalışmalara göre Avrupa ülkelerinde üretilen uçucu külün %95'inden fazla miktarı diğer alanlarda

kullanılabilmektedir [3]. Uçucu külün zemin stabilizasyonunda kullanımı her geçen gün artan bir biçimde devam etmektedir. Farklı tip zeminlerin uçucu kül ile stabilizasyonu çalışmalarında, en etkin stabilizasyonun düşük plastisiteli killerde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır [4].

Uçucu kül taşıma gücü düşük ve içinde organik madde ihtiva eden bir zeminde kullanılmış ve taşıma gücü değerlerini arttırdığı [5], yüksek plastisiteli killerin stabilizasyonunda kullanılmış ve zeminin şişme potansiyelini azalttığı [6] tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda ayrıca uçucu kül katkısı ile birlikte zeminin geçirimsizlik değerlerinin azaldığı [7], CBR

ve elastisite modülü değerlerinin arttığı [8], lineer büzülme değerlerinin azaldığı [9], durabilitenin arttığı [10], görünür kohezyon değerlerinin artış eğilimi gösterdiği ve içsel sürtünme açısı değerlerinin azaldığı [11], serbest şişme yüzdesi değerlerinin azaldığı [12] belirlenmiştir. Uçucu külün zemin stabilizasyonu çalışmalarında katkı maddesi olarak tek başına kullanılmasının yanı sıra; fosfojips [13], kireç [14,15], çimento [16] gibi katkılarla beraber kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur.

Sezer vd., İzmir'den temin edilen yüksek plastisiteli killi bir zeminin %0, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında kireç oranı yüksek olan uçucu kül ile stabilizasyonunu incelemişlerdir ve optimum uçucu kül oranını %15 olarak tespit etmişlerdir [17].

Bin-Shafique vd., düşük ve yüksek plastisiteli iki farklı zeminin uçucu kül ile stabilize edilmesi sonucunda ıslanma-kuruma periyodlarının uçucu kül ile stabilize edilmiş zemin numunelerinde önemli derecede zararlı etkiler meydana getirmediğini tespit etmişlerdir [18].

C ve F tipi olmak üzere iki farklı sınıfı olan uçucu külde, C sınıfı uçucu kül CaO içeriği bakımından daha zengindir ve birincil bağlayıcı olarak kullanılabilir [19].

Aldaood vd., jips ve kireçle yapılan stabilizasyon çalışmasında 7, 14, 28, 90 ve 180 günlük küreler sonunda serbest basınç değerlerinde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Çalışma sonucunda jips, kireç ve artan kür sürelerinin dayanım değerlerini doğal zemine göre arttırdığı sonucuna varılmıştır [20].

Keskin vd., kireç tozu, pomza ve mermer tozu ile ince daneli zemin stabilizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Dayanım değerleri açısından en yüksek veriler büyükten küçüğe kireç tozu, pomza tozu ve mermer tozundan elde edilmiştir [21].

Türedi, çelikhane cürufu ile stabilizasyon çalışması gerçekleştirmiş ve CBR değerlerinde meydana gelen değişimleri irdelemiştir. Çelikhane cürufunun katkı maddesi olarak kullanılmasıyla birlikte CBR değerlerinde %35 oranında iyileşmelerin meydana geldiği tespit edilmiştir [22].

Yorulmaz, mermer tozunu farklı kür aralıklarında katkı maddesi olarak zemin stabilizasyonu çalışmalarında kullanmıştır. Hazırlanan karışımların mikro yapısal özelliklerinin irdelendiği çalışma neticesinde, kaolin ve dolomit mermer tozu atıklarının CBR değerleri üzerinde pozitif yönde etkili olduğu sonucuna varılmıştır [23].

Yılmaz tarafından yapılan zemin stabilizasyonunda uçucu külün kullanılabilirliğini inceleyen bir çalışmada optimum

uçucu kül oranı %25 olarak tespit edilmiştir [24].

Bu çalışma kapsamında %25 uçucu kül ile zemin karışımına %0, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında mermer tozu ilave edilerek zeminin dayanım ve indeks özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

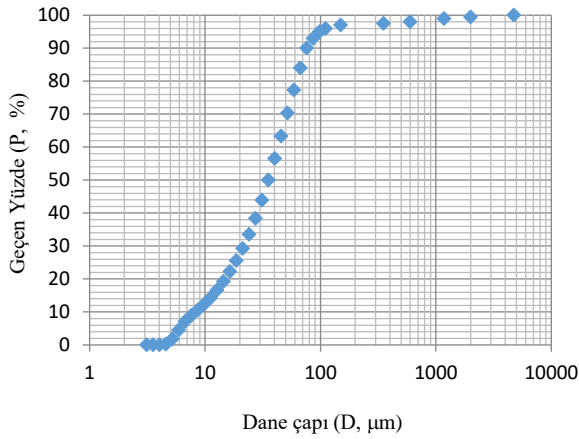
Çalışma kapsamında kullanılan malzemeler; doğal malzeme, uçucu kül ve mermer tozudur. Doğal malzeme, Bayburt ili Demirözü ilçesinden temin edilmiştir. Deneyler için, literatür çalışmaları incelenerek uçucu külün %25 oranında ilave edilmesi uygun görülmüştür. Doğal malzemeye %25 oranında uçucu kül ve %5, %10, %15, %20 oranlarında mermer tozu ilave edilerek çalışmaya esas olan karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlar hazırlanırken doğal malzemeye önce ağırlıkça doğal malzemenin %25'i oranında uçucu kül katılmış, ardından sırasıyla bu karışımın ağırlığının %5, %10, %15, %20'i oranlarında mermer tozu eklenmiştir. Deney numuneleriyle ilgili adlandırılmalar Tablo 1'de verilmiştir. Zemin sınıfı, ASTM D 2487 (2011) standardına göre düşük plastisiteli kil (CL) olarak tespit edilmiştir. Bu zeminin granülometri eğrisini tespit edebilmek için zemine elek analizi ve lazer kırınım testleri uygulanmıştır.

**Tablo 1.** Deney numuneleriyle ilgili notasyonlar

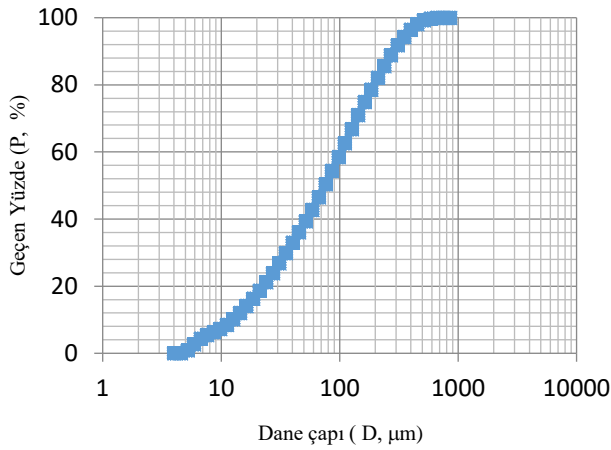
Deney numunelerinin karışım oranları	Notasyon
Doğal zemin	S
Zemin ve uçucu kül	SFA
Zemin, uçucu kül ve mermer tozu	SFAMP
Zemin, uçucu kül ve %5 mermer tozu	SFAMP/5
Zemin, uçucu kül ve %10 mermer tozu	SFAMP/10
Zemin, uçucu kül ve %15 mermer tozu	SFAMP/15
Zemin, uçucu kül ve %20 mermer tozu	SFAMP/20

Lazer kırınım yönteminin hidrometre yöntemine göre daha etkin bir yöntem olduğu tespit edilmiştir [25]. Lazer kırınım yöntemi kısa sürede uygulanır. Deney için gerekli örnek miktarı çok azdır. Deneyde tanelerin özgül ağırlığından etkilenme gibi bir durum söz konusu değildir. Ayrıca deney verileri bilgisayarda kayıt altında tutulabilir. Bu gibi nedenler lazer kırınım testini, hidrometre deneyine nazaran daha üstün kılan unsurlardır. Bu nedenle, elek analizi çalışmalarında 200 nolu elek altı zemin malzemesinin dane boyutunun belirlenmesinde hidrometre yöntemi yerine lazer kırınım yöntemi kullanılmıştır. Doğal zemin, uçucu kül ve mermer tozuna ait dane boyutu dağılım eğrileri sırasıyla Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'te sunulmuştur. Doğal malzemenin mühendislik özellikleri Tablo 2'de verilmektedir.

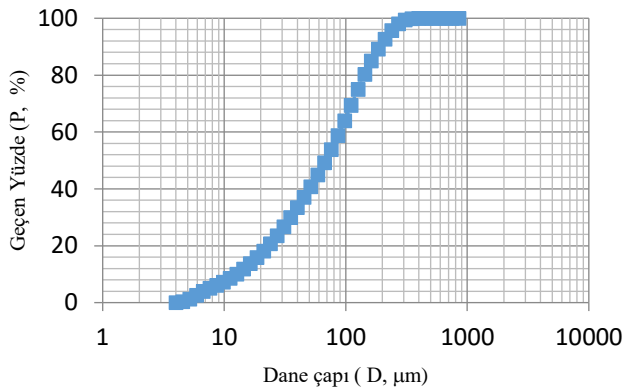




Şekil 1. Doğal malzemenin dane boyutu dağılım eğrisi



Şekil 2. Uçucu küle ait dane boyutu dağılım eğrisi



Şekil 3. Mermer tozuna ait dane boyutu dağılım eğrisi

Tablo 2. Doğal zeminin özellikleri

USCS sınıflandırma	CL
Likit limit, LL (%)	48,8
Plastik limit, PL (%)	26,5
Plastisite indisi, PI (%)	22,3
Özgül ağırlık, $G_s$	2,60
Optimum su içeriği, $w_{opt}$ (%)	23,0
Maksimum kuru yoğunluk, $\rho_{kmax}$ ( $Mg/m^3$ )	1,63
Renk	Sarımtırak

### 3. BULGULAR

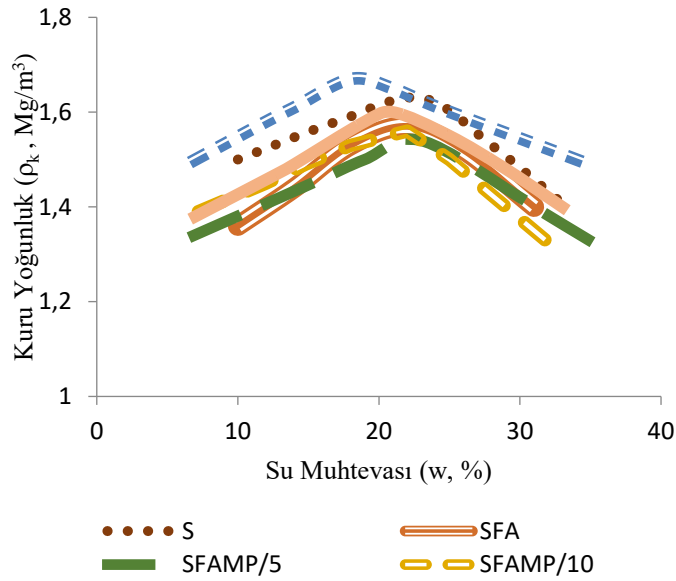
Notasyonları Tablo 1 vasıtasıyla sunulmuş karışımların ASTM D 4318 (2010) standardına uygun olarak yapılan kıvam limitlerinin sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Karışımlara ait kompaksiyon parametreleri değerleri Tablo 4'te sunulmuştur.

Tablo 3. Deneideki numunelere ait kıvam limitleri

Denei Numuneleri	Likit Limit (%)	Plastik Limit (%)	Plastisite İndisi (%)
S	48,8	26,5	22,3
SFA	42,7	33,0	9,7
SFAMP/5	42,3	32,0	10,3
SFAMP/10	42,5	31,0	11,5
SFAMP/15	42,7	32,0	10,7
SFAMP/20	43,2	34,0	9,3

Tablo 4. Karışımlara ait kompaksiyon parametreleri

Numune	Maksimum Yoğunluk, $Mg/m^3$	Kuru Optimum Su İçeriği, %
S	1,63	23,0
SFA	1,57	22,0
SFAMP/5	1,54	23,0
SFAMP/10	1,56	22,0
SFAMP/15	1,60	21,0
SFAMP/20	1,67	18,0



**Şekil 4.** Karışımlara ait maksimum kuru yoğunluk-optimum su muhtevası grafiği

Tek eksenli basınç deneyi için, deney numuneleri 50 mm çapında ve 100 mm yüksekliğinde silindirik numuneler olarak hazırlanmıştır. Kür süreleri 7, 28 ve 84 gün olarak belirlenmiştir ve bu kür süreleri sonunda karışımları tek eksenli basınç dayanımları belirlenmiştir.

Tablo 5'te karışımlara ait tek eksenli basınç dayanımı değerleri sunulmuştur.

**Tablo 5.** Karışımlara ait tek eksenli basınç dayanımı sonuçları

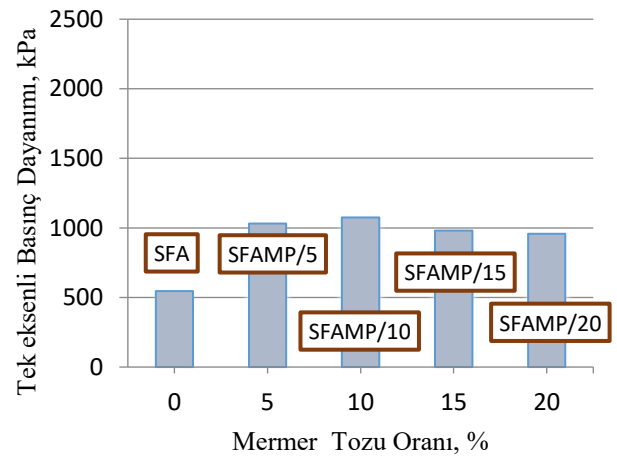
Numune	Tek Eksenli Basınç Dayanımı (kPa)		
	Kür Süresi		
	7. gün	28. gün	84.gün
S	159,42	170,71	189,91
SFA	545,46	847,55	1210,89
SFAMP/5	1031,60	1564,00	1956,00
SFAMP/10	1075,51	1821,80	2170,00
SFAMP/15	980,25	1512,39	1870,35
SFAMP/20	958,77	1102,93	1353,05

Karışımlara 28 günlük kür sürelerinin ardından ASTM D 560 (1996) standardına göre 12 donma-çözülme çevrimi uygulanmıştır. Çalışma kapsamında hazırlanan tüm numuneler donma-çözülme çevrimine tabi tutulmuşlardır. Donma-çözülme çevriminin tamamlanmasının ardından bu karışımların tek eksenli basınç deneyleri yapılmıştır. Tablo 6'da karışımlara ait donma çözülme çevrimi sonrası tek eksenli basınç dayanımı verileri verilmiştir.

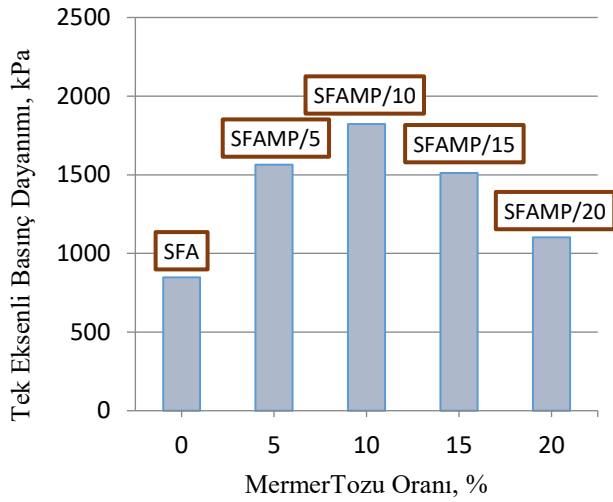
**Tablo 6.** Karışımlara ait donma-çözülme çevrimi sonrası tek eksenli basınç dayanımı sonuçları

Numune	Donma-çözülme çevrimi sonrası tek eksenli basınç dayanımları (kPa)
S	78,5
SFA	794,6
SFAMP/5	1102,04
SFAMP/10	1153,06
SFAMP/15	1090,13
SFAMP/20	581,63

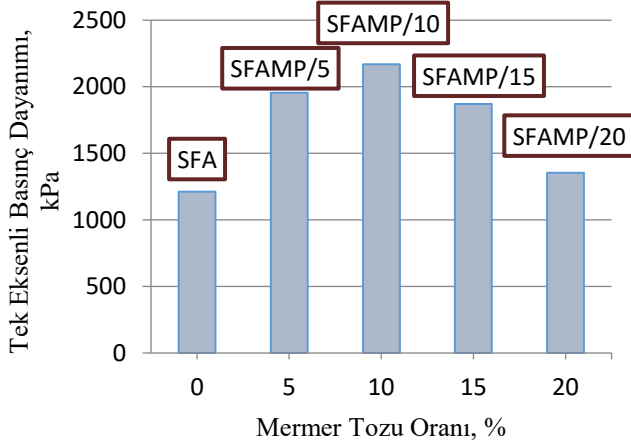
Kompaksiyon deneyleri incelendiğinde optimum su muhtevası değerlerinin artan mermer tozu oranıyla azaldığı tespit edilmiştir. Düşük plastisiteli kile uçucu kül katkısının eklenmesi tek eksenli basınç dayanımı değerlerini arttırmıştır. Tablo 5 incelendiğinde, kür sürelerindeki artışların dayanım artışlarını meydana getirdiği açıkça görülmektedir. 7 günlük kür süresinin ardından en yüksek dayanım değeri SFAMP/10 numunesinden elde edilmiştir. 28 günlük kür süresinin ardından dayanım değerlerinde benzer davranışlar tespit edilmiştir. Zemin numunelerinin kırılma davranışları incelendiğinde, kırılma şekillerinin gevrek bir şekilde olduğu tespit edilmiştir. 84 günlük kür sonuçlarına göre, SFAMP numunelerinde maksimum dayanım 2170,00 kPa ile SFAMP/10 karışımlarından elde edilmiştir. Deneydeki karışımlara ait tek eksenli basınç dayanımları 7, 28 ve 84 günlük kür sonrasındaki grafikleri sırasıyla Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmiştir. Donma-çözülme çevriminin sonrasında bu numunelere yapılan tek eksenli basınç deneyi dayanımları ile 28. gün sonrasında tek eksenli basınç dayanımı karşılaştırıldığı grafik Şekil 8'de verilmektedir.



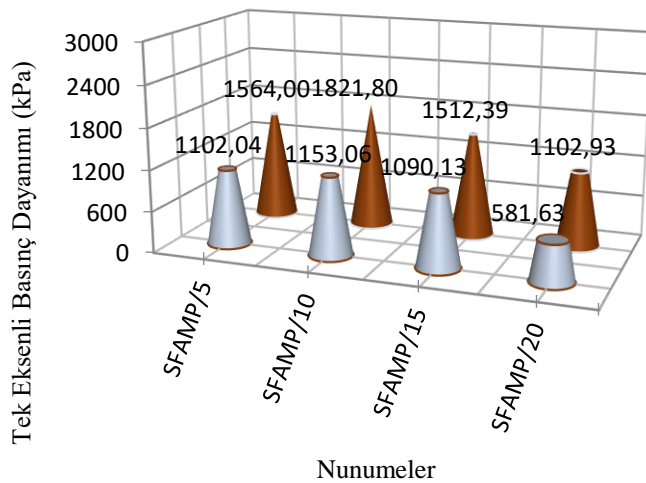
**Şekil 5.** SFA ve SFAMP karışımlarının 7 günlük kürden sonraki tek eksenli basınç dayanımları



Şekil 6. SFA ve SFAMP karışımlarının 28 günlük külden sonraki tek eksenli basınç dayanımları



Şekil 7. SFA ve SFAMP karışımlarının 84 günlük külden sonraki tek eksenli basınç dayanımları



Şekil 8. SFAMP karışımlarının donma çözülme çevrimi sonrası tek eksenli basınç dayanımı ile 28 gün sonraki tek eksenli basınç dayanımı

#### 4. SONUÇLAR

Uçucu külün zemine eklenmesi likit limit ve plastisite indisi değerlerinde az miktarda düşüşler, plastik limit değerinde ise artış meydana getirmiştir. SFA karışımına artan oranlarda mermer tozu ilavesi optimum su içeriği değerlerinde düşüşler meydana getirmiştir. 84 günlük kür süresi sonrası dayanım değerleri incelendiğinde, en başarılı sonuç %25 uçucu kül ve %10 oranındaki mermer tozu kullanılarak hazırlanan SFAMP/10 karışımlarındaki numunelerde meydana gelmiştir.

Donma-çözülme çevrimi sonrasındaki tek eksenli basınç dayanımı 28 gün sonrasındaki tek eksenli basınç dayanımı değerlerine göre azalmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçların ve Yılmaz [24] tarafından tespit edilen değerlerin karşılaştırılmasının sonucunda, uçucu kül ve mermer tozunun zemin stabilizasyonunda beraber kullanılmasının yalnız uçucu kül kullanımına göre daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin atık maddeler olması, katı atık yönetimi kapsamında bu atıkların bertaraf edilmesi ve yeniden değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir.


#### REFERANSLAR

- [1] Ü. Bulut, and L. Tanaçan, "Perlitin puzolanik aktivitesi", İtü Dergisi A, vol. 8, no 1, pp. 81-89, 2009.
- [2] Aksoy, İ. H., "Uçucu küllerin geoteknikte kullanımı", Zemin Mekaniği ve Temel Mühendisliği Dördüncü Ulusal Kongresi, Ekim 1992, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 248-259, (1992).
- [3] Bhattacharjee, U. and Kandpal, T., C., Potential fly ash utilisation in India, Energy, 27, 2, 151-166, 2002.
- [4] Prakabar, J., Dendorkar, N. and Morchhale, R., K., "Influence of fly ash on strength behavior of typical soils", Construction and Building Materials, vol. 18, pp. 263-267, 2004.
- [5] Şenol, A. and Edil, T., B., "Uçucu kül ile stabilize edilen yumuşak zeminlerin CBR sonuçlarının değerlendirilmesi", Zemin Mekaniği ve Temel Mühendisliği Onuncu Ulusal Kongresi, Eylül 2004, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 275-280, (2004).
- [6] Nalbantoğlu, Z., "Effectiveness of class C fly ash as an expansive soil stabilizer", Construction and Building Materials, vol. 18, pp. 377-381, 2004.
- [7] Kumar, B., R., P. and Sharma, R., S., "Effect of fly ash on engineering properties of expansive soils", Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 130, no 7, pp. 764-767, 2004.
- [8] Edil, T., B., Acosta, H., A. and Benson, C., H., "Stabilizing soft fine grained soils with fly ash", Journal of Materials in Civil Engineering, vol. 18, no 2, pp. 283-294, 2006.
- [9] Buhler, R., L. and Cerato, A., B., "Stabilization of Oklahoma expansive soils using lime and class C fly ash", GeoDenver Congress: New Peaks in Geotechnics, pp. 1-10, (2007).

- [10] Yarbaşı, N., Kalkan, E. and Akbulut, S., "Modification of the geotechnical properties, as influenced by freeze-thaw, of granular soils with waste additives", *Cold Regions Science and Technology*, vol. 48, pp. 44-54, 2007.
- [11] Lin, D., F., Lin, K., L. and Luo, H., L., "A comparison between sludge ash and fly ash on the improvement in soft soil", *Journal of the Air-Waste Management Association*, vol. 57, pp. 59-64, 2007.
- [12] Seco, A., Ramírez, F., Miqueleiz, L. and García, B., "Stabilization of expansive soils for use in construction", *Applied Clay Science*, vol. 51, pp. 348-352, 2011.
- [13] Degirmenci, N., Okucu, A. and Turabi, A., "Application of phosphogypsum in soil stabilization", *Building and Environment*, vol. 42, pp. 3393-3398, 2007.
- [14] Ghosh, A. and Subbarao, C., "Strength characteristics of class F fly ash modified with lime and gypsum", *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, vol. 133, no. 7, pp. 757-766, 2007.
- [15] Zha, F., Liu, S., Du, Y. and Cui, K., "Behavior of expansive soils stabilized with fly ash", *Natural Hazards*, vol. 47, no. 3, pp. 509-523, 2008.
- [16] Silitonga, E., Levacher, D. and Mezazigh, S., "Effect of the use of fly ash as a binder on the mechanical behaviour of treated dredged sediments", *Environmental Technology*, vol. 30, no 8, pp. 799-807, 2009.
- [17] Sezer, A., İnan, G., Yılmaz, H. R. and Ramyar, K., "Utilization of a very high lime fly ash for improvement of İzmir clay", *Building and Environment*, vol. 41, pp. 150-155, 2006.
- [18] Bin-Shafique, S., Rahman, K., Yaykiran, M. and Azfar, I., "The long-term performance of two fly ash stabilized fine-grained soil subbases", *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54, pp. 666-672, 2010.
- [19] F. Yılmaz, H. A. Kamiloğlu and E. Şadoğlu, "Soil stabilization with using waste materials against freezing thawing effect", *Acta Physica Polonica A*, vol. 182, pp. 392-394, 2015.
- [20] Aldaood, A., Bouasker, M. and Al-Mukhtar., "Effect of long term soaking and leaching on the behaviour of lime-stabilised gypseous soil", *International Journal of Pavement Engineering*, vol. 16, no 1, pp. 11-26, 2015.
- [21] Keskin S. N., Sungur A., Akan R. and Uzundurukan S., "İnce daneli zeminlerde katkı maddelerinin ve donma-çözülme çevriminin serbest basınç dayanımına etkisi", *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, vol. 5, no 3, pp. 473-478, 2017.
- [22] Türedi Y., Örnek M., Bal B. B. and Işık A. O., "Çelikhane cürufu katkısının CBR sonuçlarına etkisinin araştırılması", *7. Geoteknik Sempozyumu*, Kasım 2017, İstanbul, *Bildiriler Kitabı*, (2017).
- [23] Yorulmaz A, "Mermer tozu ile stabilize edilmiş kil zemin mukavemetinin donma-çözülme etkisi ve zamana bağlı olarak değişiminin CBR deneyleri ile değerlendirilmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2018.
- [24] F. Yılmaz, *Zemin stabilizasyonunda uçucu kül kullanımı*, *International Symposium on Environment and Morality*, Kasım 2016, Alanya, *Bildiriler Kitabı*, 1175-1181, (2016).
- [25] M. Özer and M. Orhan, "Zeminlerin tane büyüklüğü dağılımının lazer kırınım yöntemiyle belirlenmesi", *Politeknik Dergisi*, vol. 10, no 3, pp. 331-337, 2007.

## Tokat Çevresinde Yayılış Gösteren Bazı Tıbbi ve Yenilebilir Bitkilerin Etnobotanik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma

\*<sup>1</sup>Sibel Ulcay, <sup>2</sup>Gülcan Şenel

<sup>1</sup>Ahi Evran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Anabilim Dalı, Kırşehir, Türkiye, sibelulcay@gmail.com 

<sup>2</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Samsun, Türkiye, gsenel@omu.edu.tr 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 19.11.2018

Kabul Tarihi: 09.04.2019

### Öz

Bu çalışma, Tokat çevresinde yayılış gösteren ve ekonomik bakımdan önem arz eden bazı bitkilerin, etnobotanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür. Bu amaçla *Erodium cicutarium* L. LÂ'HERIT. (Geraniaceae), *Fumaria officinalis* L. (Papaveraceae), *Scandix pecten-veneris* L. (Apiaceae), *Stellaria media* L. VILL. subsp. *media* L. VILL (Caryophyllaceae), *Plantago lanceolata* L. (Plantaginaceae), *Rumex acetosella* L. (Polygonaceae), *Tragopogon pratensis* subsp. *pratensis* L. (Asteraceae) olmak üzere toplam 7 takson incelenmiştir. Türler çiçekli dönemlerinde toplanmış, herbaryum örneği haline getirilmiştir. Yapılandırılmış ve yarı yapılandırılmış görüşme yöntemi kullanılarak yöre halkından bilgiler edinilmiştir. Bu amaçla 297 yöre insanı ile görüşülmüş ve katılımcıların özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, bitkilerin kullanım değerleri (UV) de hesaplanmıştır. Bitkilerin tümü, pişirilerek besin olarak tüketilmektedir. Geleneksel tedavide en fazla kullanılan *Stellaria media* subsp. *media*'dır. Bu bitkilerin hemoroid ve mide kanamalarında faydalı olduğu yöre halkı tarafından ifade edilmiştir. Ayrıca *Scandix pecten veneris* ve *Plantago lanceolata*'nın ağrı kesici, *Rumex acetosella*'nın kan şekerini düzenleyici, *Erodium cicutarium* sindirim sistemi organlarındaki yaraları iyileştirici, *Tragopogon pratensis* subsp. *pratensis*'in sindirim sistemini düzenleyici, *Fumaria officinalis*'in idrar söktürücü olarak geleneksel tedavide kullanıldığı ifade edilmektedir. Ayrıca bahsedilen türlerden çiçeklendikten sonra, hayvan yemi olarak da faydalanılmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Tıbbi Bitkiler, Yenilebilir Bitki, Etnobotanik, Tokat

## An Ethnobotanical Study on Some Medicinal and Edible Plants Distributed Around Tokat in Turkey

\*<sup>1</sup>Sibel Ulcay, <sup>2</sup>Gülcan Şenel

<sup>1</sup>Ahi Evran University, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops, Kırşehir, Turkey

<sup>2</sup>Ondokuz Mayıs University, Faculty of Science and Letters, Biology, Samsun, Turkey

### Abstract

In this study, it is aimed to determine the local characteristics of some economically valuable plants distributed around Tokat. *Erodium cicutarium* (L.) LÂ'HERIT. (Geraniaceae), *Fumaria officinalis* L. (Papaveraceae), *Scandix pecten-veneris* L. (Apiaceae), *Stellaria media* (L.) VILL. subsp. *media* (L.) VILL (Caryophyllaceae), *Plantago lanceolata* L. (Plantaginaceae), *Rumex acetosella* L. (Polygonaceae), *Tragopogon pratensis* subsp. *pratensis* L. (Asteraceae) were examined 7 taxa. Species were collected in flowering periods and transformed into herbarium specimens. Information was obtained from local people by using structured and semi-structured interview method. In addition, for this purpose, interviews were conducted with 297 local people between them and their demographic characteristics were determined. Usage values of plants (UV) were also calculated. All plants are consumed as food by cooking. Among the plants forming the research topic, the most commonly used *Stellaria media* subsp. *media* in traditional therapy. It is indicated by the local people that it is useful in hemorrhoids and stomach bleeding. It is stated that *Scandix pecten veneris* and *Plantago lanceolata* used as an analgesic, *Rumex acetosella* used as a blood glucose regulator, *Erodium cicutarium* used in ulcer treatment, *Tragopogon pratensis* subsp. *pratensis* used as a digestive system regulator and *Fumaria officinalis* used as a diuretic in traditional therapy. All species are used as animal feed after flowering.

**Keywords:** Medicinal plants, Edible Plant, Ethnobotany, Tokat

\*Sorumlu Yazar: Ahi Evran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Anabilim Dalı, Kırşehir, Türkiye, sibelulcay@gmail.com

Doi: 10.21541/apjes.485388



**Tablo 1.** Taksonlar hakkında genel bilgiler ve herbarium örneklerinin toplandığı yerler

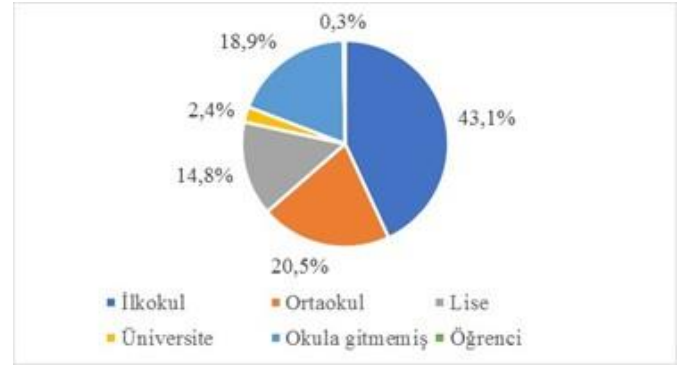
Takson	Ömür	Çiçeklenme (ay)	Yükseklik (m)	Lokalite	Element	Herbarium No
<i>E. cicutarium</i>	Tek yıllık	3-5	558 m	Tatar Köyü (Pazar), Tokat Merkezi	Akdeniz	150S
<i>F. officinalis</i>	Tek yıllık	4-5	554 m	Menteşe Köyü (Pazar), Tokat-Geyras (Merkez)	Avrupa-Sibirya	178S
<i>P. lanceolata</i>	Çok yıllık	4-10	488 m	Tokat-Merkez, Taşlıçiftlik Mevkii	Avrupa-Sibirya	229S
<i>R. acetosella</i>	Çok yıllık	5-8	544	Çiftlik Köyü (Pazar-Tokat)	Kozmopolit	275S
<i>S. pecten veneris</i>	Tek yıllık	3-6	488 m	Tokat-Merkez, Taşlıçiftlik Mevkii	Avrupa-Sibirya	125S
<i>S. media subsp. media</i>	Tek yıllık	4-6	574 m	Pazar (Merkez), Tokat-Merkez	Avrupa-Sibirya	200S
<i>T. pratensis subsp. pratensis</i>	Tek, iki, çok yıllık	5-7	544m	Çiftlik Köyü (Pazar-Tokat)	Avrupa-Sibirya	225S

veriler ise frekans (yüzde) şeklinde sunulmuştur. Anlamlılık düzeyi  $p < 0.05$  olarak alınmıştır. Morfolojik ve anatomik ölçümlerde standart sapma, ortalama, minimum ve maksimum değerler IBM SPSS V23 programı ile hesaplanmıştır [35].

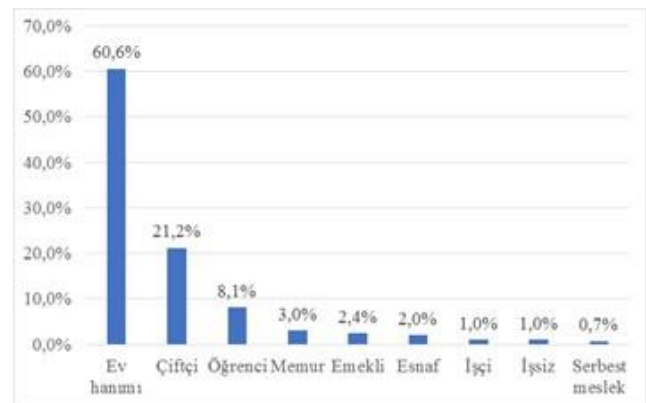
Bitkilerin kullanım sıklık (Informant consensus factor – ICF veya FIC ) değerleri [33] hesaplanmıştır.  $FIC = \frac{Nur - Nt}{Nur - 1}$  ile formüle edilmektedir. (Nur: Her bir tür için atıfta bulunma sayısı, Nt: Belirlenen toplam bitki sayısıdır. Bu metot bilgilerin homojenitesini kontrol etmektedir. FIC değeri yüksek çıkarsa (1'e yakın) topluluk için kriterler iyi seçilmiş veya bilgilendiriciler gerekli bilgiyi almış anlamına gelmektedir [36,37,38,39]. Belirli bir hastalığın tedavisinde etkili olduğu düşünülen tıbbi bitkiler daha yüksek FIC değerine sahiptir [22, 40]. Literatürde FIC veya ICF olarak katılmış olan Bilgi Veren Kişiler Arasında Fikir Birliği Faktörü Trotter and Logan tarafından UV olarak kısaltılmıştır. UV değeri de bölgede iyi bilinen türler arasındaki bağıntıyı göstermektedir.  $UV = \frac{U}{N}$  ile formüle edilmektedir. UV: Başvurulan türlerin kullanım değeri, U: Tür başına düşen atıf sayısı, N: Bilgilendirici sayısı [33].

### 3. BULGULAR

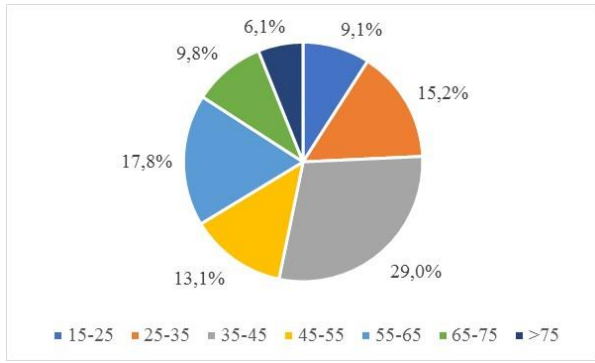
Çalışmamız 297 kişi ile gerçekleştirilmiştir. Katılımcıların demografik özellikleri tespit edilmiştir. Buna araştırmaya katılan bireylerde erkeklerin oranı %26.3 iken kadınların oranı %73.7'dir. Katılımcıların %82.4'ü evli ve %43.1'i ilkökul mezunudur (Şekil 2).

**Şekil 2.** Katılımcıların eğitim durumları

Köyde yaşayanların oranı %63.9 iken şehirde yaşayanların oranı %33.7'dir (Şekil 3). Ev hanımı olanların oranı %60,6 iken katılımcıların %21.2'si çiftçidir (Şekil 3).

**Şekil 3.** Katılımcıların meslekleri

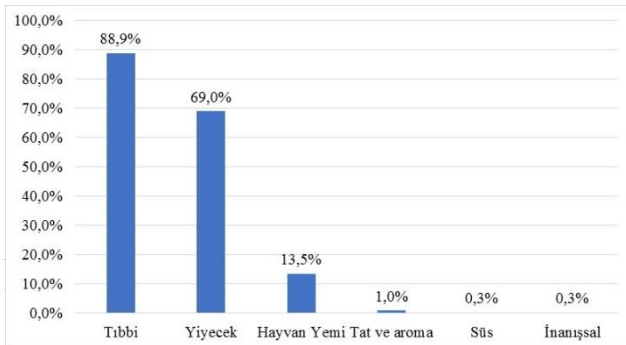
Katılımcıların yaşları ise daha çok 35-45'tir (Şekil 4).



Şekil 4. Katılımcıların yaş aralıkları

“Bitkileri kullanıyor musunuz?” sorusuna evet diyenlerin oranı %65.2 iken kısmen diyenlerin oranı %31.1 ve hayır diyenlerin oranı da %3.7’dir. Bitkileri temin etme yolu olarak doğadan kendisi toplayanların oranı %53.5 iken doğadan ve sadece satın alma yolu ile temin edenlerin oranı %34 ve satın alıyorum diyenlerin oranı da %12.5’tir. Bitkileri çarşıdan (pazar, aktar vb.) satın alanların oranı %34.4 marketten satın alanların oranı %5.3 market ve çarşıdan satın alanların oranı %29 yetiştiriciden satın alanların oranı %22.1 ve yetiştirici ile marketten satın alanların oranı da %9.2’dir

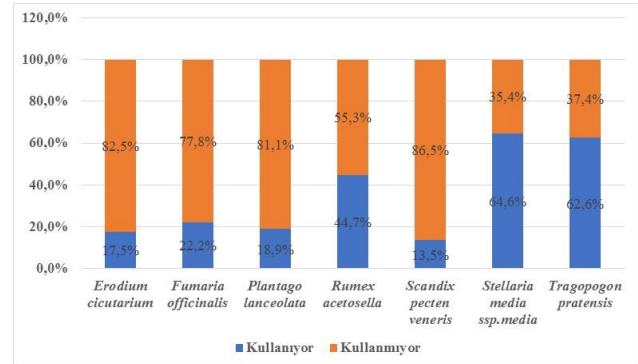
Katılımcıların %88.9’u söz konusu bitkilerden tıbbi amaçlı faydalandıklarını belirtirken, %69’u yiyecek, %13.5’i hayvan yemi, %1’i tat ve aroma, %0.3’ü süs ve %0.3’ü de inanişsal olarak yararlandıklarını belirtmişlerdir (Şekil 5). Bilgi kaynağı olarak yaşlı insanlardan bilgi aldığını belirtenlerin oranı %89.1 iken kitle iletişim araçlarından faydalananların oranı %45.6 ve arkadaşlarından bilgi alanların oranı da %3.7’dir. (Birden fazla cevap alındığı için toplam %100’den fazladır).



Şekil 5. Katılımcıların bitkileri kullanım amaçları

Söz konusu bitkilerinden *Erodium cicutarium*’un yöre halkı tarafından kullanım oranı %17.5 iken, *Fumaria officinalis* kullanım oranı %22.2, *Plantago lanceolata* kullanım oranı %18.9, *Rumex acetosella* %44.7, *Scandix pecten-veneris* %13.5, *Stellaria media* subsp. *media* %64.6 ve *Tragopogon pratensis* subsp. *pratensis* kullanım oranı da %62.6 olarak elde edilmiştir (Şekil 6). *Erodium cicutarium*, *Fumaria officinalis*, *Plantago lanceolata* ve *Scandix pecten-veneris* kullanım oranları arasında fark yoktur ve en düşük kullanım oranı bu bitkilerde tespit edilmiştir. *Rumex acetosella* kullanım oranı da diğer tüm

bitkileri kullanım oranlarından farklıdır ve orta düzey bir kullanıma sahiptir. En yüksek kullanım oranı ise *Stellaria media* subsp. *media* ve *Tragopogon pratensis* subsp. *pratensis*’e aittir.



Şekil 6. Yöre halkının bitkileri kullanma oranları

Bitkileri kullanım oranların cinsiyetlere göre incelendiğinde *Erodium cicutarium* kullanım oranı erkeklerde %7.7 iken kadınlarda %21 olarak elde edilmiştir ve bu oranlar cinsiyete göre farklılık göstermektedir (p=0.008 p: istatistiksel anlamlılığı ifade eden hata miktarını gösterir.). *Fumaria officinalis* kullanım oranı cinsiyete bağlı değildir (p=0.459). Erkeklerde kullanım oranı %19.2 iken kadınlarda %23.3 olarak elde edilmiştir. *Plantago lanceolata* kullanım oranı cinsiyete bağlı değildir (p=0.565). Erkeklerde kullanım oranı %16.7 iken kadınlarda %19.6 olarak elde edilmiştir. *Rumex acetosella* kullanım oranı cinsiyete bağlı değildir (p=0.133). Erkeklerde kullanım oranı %37.2 iken kadınlarda %47 olarak elde edilmiştir. *Scandix pecten-veneris* kullanım oranı cinsiyete bağlı değildir (p=0.335). Erkeklerde kullanım oranı %16.7 iken kadınlarda %12.3 olarak elde edilmiştir. *Stellaria media* subsp. *media* kullanım oranı cinsiyete bağlı değildir (p=0.135). Erkeklerde kullanım oranı %57.7 iken kadınlarda %67.1 olarak elde edilmiştir. *Tragopogon. pratensis* subsp. *pratensis* kullanım oranı cinsiyete bağlı değildir (p=0.062). Erkeklerde kullanım oranı %53.8 iken kadınlarda %65.8 olarak elde edilmiştir. Bitki adedi 7 olarak dikkate alındığında erkeklerin bu bitkilerden ortanca olarak üçünü kadınların ise dördünü kullandığı tespit edilmiştir. Erkek ve kadınların kullandıkları bitkilerin sayıları arasında fark yoktur (p=0.107). Eğitim seviyeleri ile bitkilerin kullanım oranları arasında bir ilişki bulunmamıştır (p>0.05).

*Erodium cicutarium* yöre halkı tarafından “tikencik, dikencik” olarak bilinmektedir. Mayıs ayından önce çiçeklenmeden yaprak ve dallar toplanır. “Pancar kavurması” adı verilen birden fazla bitkinin konulduğu yemekte kullanılır. Ayrıca yaprakları zeytinyağı ile pişirilip haftada bir iki kez yenilirse sindirim sistemini düzenlediği, mideyi rahatlattığı ifade edilmektedir. Bununla birlikte çiçekleri taze veya kurutulmuş olarak kullanılmaktadır. Bir çay kaşığı çiçek bir bardak kaynamış suda beş dakika demlenir, gargara yapılır. Günde üç kez



**Tablo 2.** Çalışılan bitkilerin etnobotanik özellikleri

Takson adı	Yöresel Adı	Kullanılan Kısım	Yöre Halkının Uygulama Biçimi	Yöresel Alanı	Kullanım	UV	Diğer etnobotanik özellikleri
<i>E. cicutarium</i>	Tikencik	Dal ve yaprak	Piştirilerek tüketilir.	Yiyecek		0,039	Yiyecek, hayvan yemi
		Çiçek	Bir çay kaşığı çiçek bir bardak kaynamış suda demlenerek gargara yapılır.	Tıbbi			
<i>F. officinalis</i>	Gelin tırnağı, gelin eli	Dal ve yaprak	Piştirilerek tüketilir.	Tıbbi		0,050	Yiyecek, hayvan yemi
			Kurutulmuş dallar ve yapraklar kaynatılarak içilir.	Tıbbi			
<i>P. lanceolata</i>	Bağa otu, sinir otu, sivilli ot	Yaprak	Çiğ olarak, ağrıyan bölgeye sarılır.	Tıbbi		0,042	Yiyecek, hayvan yemi
			Çiğ olarak açık yaraya üzerine konulur.	Tıbbi			
			Bir tatlı kaşığı kuru yaprak demlenerek içilir. Ayrıca mantar hastalığında haricen sürülür.	Tıbbi			
		Dal, yaprak	Bir tutam kuru yaprak ve dal karışımı, bir tutam mısır püskülü, kiraz sapı birlikte kaynatılarak içilir.	Tıbbi			
<i>R. acetosella-</i>	Kuzukulağı, ekşimcek	Dal ve yaprak	Çiğ olarak tüketilir.	Tıbbi		0,102	Tat ve aroma verici, yiyecek
			Bir bardak sıcak suda bir tutam kuru yaprak demlenerek, içilir.	Tıbbi			
<i>S. pecten veneris</i>	Tarak otu	Dal ve yaprak	Piştirilerek tüketilir.	Yiyecek		0,019	Tat ve aroma verici, hayvan yemi
			Suda haşlanarak ağrı olan bölgeye konulur.	Tıbbi			
<i>S. media</i> subsp. <i>media</i>	Cüce otu, serçe otu, kuşkuş, kuşdili	Çiçek ve yaprak	İki tatlı kaşığı çiçek ve yaprak karışımı, kaynamış sıcak suda demlenerek, içilir.	Tıbbi		0,148	Yiyecek, hayvan yemi (hayvanın sütünü artırır.)
<i>T. pratensis</i> subsp. <i>pratensis</i>	Tekel otu, yemlik	Dal, yaprak	Piştirilerek tüketilir.	Yiyecek		0,143	Hayvan yemi

Tablodaki ifadelerin tümü yöre halkı tarafından söylenmiştir. Modern tıbbın tavsiyeleri değildir.

kullanıldığında ağız yaralarını iyileştirdiği yöre halkı tarafından bildirilmektedir. Bitki bütün olarak hayvan yemi olarak da kullanılmaktadır. Hayvanlarda süt arttırdığı düşünülmektedir. *Erodium cicutarium* taksonunun UV değeri 0.039'dur (Tablo 2). *Fumaria officinalis* taksonu yöre halkı tarafından "gelin tırnağı, gelin eli" gibi isimlerle bilinmektedir. Yine çiçeklenmeden önceki dönemde türün dal ve yaprakları zeytinyağı ve bulgurla pişirilerek yenilir. Bu şekilde tüketildiğinde hazmı kolaylaştırdığı, idrar söktürdüğü ifade edilmektedir. Haftada iki üç defa tekrarlanmalıdır. İlk çıktığı zamanlarda yapraklar toplanır ve kurutulur. Bir tatlı kaşığı kadar kuru yaprak bir su bardağı kadar suda haşlanır ve suyu içilir. Çiçeklendikten sonra ise hayvan yemi olarak kullanılır. *Fumaria officinalis* taksonunun UV değeri 0.050'dir (Tablo 2).

Tokat ve çevresinde *Plantago lanceolata* "bağa otu, sinir otu, sivilli ot" olarak bilinmektedir. Türün ilk çıkan yaprakları "pancar kavurması" isimli yemeğe katılmaktadır. Burkulan veya vücutta ağrı olan herhangi bölgeye üç dört yaprak çiğ olarak sarılır. Bu şekilde ağrı kesici olarak etki gösterdiği, açık yaralarda da yine aynı yöntemle iyileştirme etkisi olduğu yöre halkı tarafından söylenmiştir. Yedi sekiz yaprak açık yara üzerine konularak yöresel olarak tedavi yapılır. Kurutulmuş olan yaprak bir tatlı kaşığı kadar kaynamış olan suda demlenir ve içilir. Sabah akşam içildiğinde tansiyonu ve kan şekerini düzenlediği, idrar söktürdüğü, bağırsak iltihaplarını giderdiği, bu şekilde elde edilen suyunun, mantar hastalığının iyileştirilmesinde kullanıldığı ifade edilmektedir. Kurutulmuş dal ve yaprak karışımı mısır puskülü ile kaynatılıp bir su bardağı kadar sabah akşam içildiğinde damar tıkanıklığını açtığını yöre halkı belirtmektedir. *Plantago lanceolata* taksonunun UV değeri 0.042 (Tablo 2).

*Rumex acetosella* taksonu yörede "kuzukulağı, ekşimcek" olarak adlandırılmaktadır. Genellikle çiğ olarak tüketilir. Özellikle nezle olan kişilerin günde üç kez *Rumex acetosella* yapraklarını tüketmesi gerektiği halk tarafından söylenmektedir. Yine yapraklar sabah ve akşam yenildiğinde prostat büyümesini tedavi ettiği, tansiyonu ve kan şekerini düzenlediği düşünülmektedir. Dallar ve yapraklar kurutulup bir tatlı kaşığı kadar kaynatılmış suda demlenip, sabah akşam içildiğinde böbrek taşı düşürdüğü söylenmektedir. Bu bitki yörede özellikle salatalarda tüketilmekte ya da tat ve aroma verici olarak değerlendirilmektedir. *Rumex acetosella* türünün UV değeri ise 0.102'dir (Tablo 2).

*Scandix pecten-veneris* yörede "tarak otu" olarak bilinmektedir. Kullanılan kısımları çiçeklenmeden önce ilk çıkan yapraklar ve dallardır. Dallar ve yapraklar yağda kavrulup yendiğinde karın ağrısını geçirdiği, hazımsızlığa iyi geldiği ifade edilmektedir. Yine dallar ve yapraklar az bir suda hafifçe haşlanır. Vücudun herhangi bir yerinde ağrı olduğu zaman ağrıyan bölgeye ılık konulup bekletildiğinde ağrı kesici özellik gösterdiği belirtilmektedir. İlk çıkan yaprakları salatalara tat ve aroma verici olarak da kullanılmaktadır. Türün UV değeri 0.019'dur (Tablo 2).

*Stellaria media* subsp. *media* taksonu yörede ise "Cüce otu, serçe otu, kuşkuş, kuşdili" gibi isimlerle bilinmektedir. İlk çıkan yapraklar ve dallar toplanıp "pancar kavurması" adı verilen yemeğin içine katılır. Bulgurla zeytinyağı ile kavrulup yenilir. Çiçeklendikten sonra kurutulmuş olarak veya taze çiçekleri kullanılmaktadır. İki tatlı kaşığı çiçek yaprak karışımı kaynamış sıcak suda demlenir ve içilir. Günde üç dört kez kullanıldığında hemoroidi iyileştirdiği. Ve aynı şekilde kullanıldığında mide kanamalarına da iyi geldiği yöre halkı tarafından bildirilmektedir. Ayrıca hayvanlarda süt arttırmak amacıyla yem olarak da kullanılmaktadır. *Stellaria media* subsp. *media* taksonunun UV değeri 0.148'dir (Tablo 2).

*Tragopogon pratensis* subsp. *pratensis* yörede "tekel otu, yemlik" olarak bilinen bitki "pancar kavurması" denilen yemeğe katılır. Yine diğer türlerde olduğu gibi çiçeklenmeden önceki dönemde ilk çıkan yapraklar ve dallar zeytinyağı ile pişirilir. Haftada bir iki kez yenildiğinde sindirim sistemi düzenlediği ve mideyi rahatlattığı yöre halkı tarafından ifade edilmektedir. Yine diğer türlerde olduğu gibi çiçeklenmeye doğru hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. *Tragopogon pratensis* subsp. *pratensis* taksonunun UV 0.143'tür (Tablo 2).

#### 4. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Etnobotanik açıdan Tokat ve çevresindeki, araştırma konumuzu oluşturan bitkiler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Yüz yüze veya anketler aracılığıyla 297 kişi ile görüşülmüştür. Bu kişilerin %73'ü kadın, % 82'si evli, %43'ü ilköğretim mezunu, %63'ü köyde ikamet etmekte ve %60'ı ev hanımıdır. Yörede bitkilerden %89 oranında tıbbi, %69 oranında ise yiyecek amaçlı yararlanıldığı tespit edilmiştir. Katılımcıların %17.5'i *Erodium cicutarium*'u, %18.9'u *Fumaria officinalis*'i, %44.7'si *Plantago lanceolata*, %13.5'i *Scandix pecten veneris*'i, %64.6'sı *Stellaria media* subsp. *media*'yı, %62'si ise *Tragopogon pratensis* subsp. *pratensis*'i kullanmaktadır.

Araştırma konusu olan bu bitkilerin bazıları ülkemizin farklı bölgelerinde de kullanılmaktadır. Örneğin; *Scandix pecten-veneris* Alaçehir'de (Manisa) solunum yolları rahatsızlıklarında kullanılmaktadır [41]. *Plantago lanceolata* Uşak ve çevresinde sinirli ot olarak bilinmekte, ağız ve üst solunum yolları enfeksiyonlarında gargara şeklinde göz iltihaplarında damla yaralarının iyileştirilmesinde ise lapa şeklinde kullanılmaktadır [7]. Benzer uygulama Pakistan'da da yapılmaktadır. Yağda yapılan macun eklemlemlere uygulandığında ağrıyı kestiği ifade edilmektedir [42]. *Plantago lanceolata*'nın çiğ şekilde ağrı kesici olarak kullanılması bizim çalışmamızda ileri sürülmüştür. Yine mantar hastalığında kullanılması ile ilgili de literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Pakistan'da hardal yağında pişirilerek eklem ağrısı tedavisi için kullanılmaktadır [42]. *Rumex acetosella* ise Uşak ve çevresinde "Eşki kulak" olarak bilinmektedir. İştah açıcı ve kan temizleyici olduğu düşünülmekte tüketilmektedir [7]. Deniz ve ark. [7] Baytop [9] Şimşek ve ark. [43] "ekşimcek,

ekşikulak, ekimenek, tırşak” adları ile *R. acetosella*’nın bulunduğunu, bitkinin ekşi yapraklarının salatalarda kullanıldığını belirtmişlerdir. Köklerinin ise idrar arttırıcı, safra söktürücü ve ateş düşürücü etkilerinin olduğu düşünülmektedir [9]. Bu kullanım Tokat yöresinde kullanımı ile paralellik göstermektedir. *R. acetosella* Ergan Dağı ve çevresinde (Erzincan) kuzukulağı olarak bilinmektedir. Tokat’taki kullanımına benzer şekilde, yaprakları çiğ olarak yenilmekte veya salatalarda kullanılmaktadır. Bağırsak çalıştırma özelliği de bulunmaktadır [44]. *R. acetosella* kurtulmuş yapraklarının demlenip içildiğinde böbrek taşı düşürdüğü ilk defa çalışmamızla ifade edilmiştir. *Tragopogon buphtalmoides* var. *buphtalmoides* türü de Ergan Dağı ve çevresinde, (Erzincan) tıpkı *T. pratensis* subsp *pratensis* gibi yemlik olarak adlandırılmakta ve gıda olarak tüketilmektedir [44] *Erodium cicutarium*’un ağız yaralarını iyileştirdiği çalışmamızda ifade edilmiş, daha önce bu konu ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Lis-Bİchin [45] *Erodium cicutarium*’un çiçeklenmeden önceki dönemde toplanan yapraklarının uçucu yağ bakımından zengin olduğunu ortaya koymuştur. Radulovic ve ark. [46] *Erodium cicutarium*’un yaprak ve gövdesinde bulunan uçucu yağları araştırmışlar ve bitkinin yüksek oranda yağ asidi içerdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca Radic ve ark [47] bulunan bu uçucu yağların yüksek antibakteriyel etki gösterdiklerini belirtmişlerdir. *Erodium cicutarium* subsp. *cicutarium*’un kabızlık için kullanıldığı Çakılcıoğlu ve Türkoğlu [48] tarafından belirtilmiştir. Demirici ve Özhatay tarafından [49] Kahramanmaraş’ta *Fumaria officinalis*’in şahtere olarak bilindiği, pişirilerek yenildiğinde kan şekerini düşürdüğü bildirilmektedir. Özenç [50] taksonun fenolik ve flavonoid maddelerce zengin olduğunu, doğal bir antioksidan özellik gösterdiğini ve elde edilen sonuçların “tıp, farmasötik ve gıda sanayinde potansiyel antioksidan olarak kullanılabilirliği” olduğunu söylemektedir. Tirtash ve ark. [51] *Fumaria* türlerinin halk arasında sindirim sistemi düzenleyici, cilt rahatsızlıklarını giderici etkisi olduğunu ifade etmektedir Çalışmamızda kullanım değerlerine (UV) baktığımız zaman yöre halkı tarafından en çok başvurulan türün *Stellaria media* subsp. *media* (0.148) olduğu görülmektedir. Sargin ve ark. [41] yaptıkları bir çalışmada *Stellaria media* UV değerini 0.11 olarak belirlemişlerdir. İkinci sırada ise *Tragopogon pratensis* (0.143) yer almaktadır. *Tragopogon pratensis* subsp *pratensis* ile ilgili etnobotanik bulgular ve UV değeri ilk defa çalışmamızda ortaya konulmuştur. En düşük kullanım oranı ise *Scandix pecten-veneris* (0.019) aittir. Çalışma konumuzu oluşturan türlerin yaprak, dal, çiçek, otsu gövde gibi kısımlarından faydalanılmaktadır. Daha çok demleme şeklinde metot kullanıldığı görülmüştür. Çakılcıoğlu ve Türkoğlu[52] Sivrice (Elazığ)’de yaptıkları bir çalışmada demlemenin metodunun çok kullanıldığını ortaya koymuşlardır.

Türlerin ekonomik ve tıbbi bakımdan değer taşıması nedeni ile çalışmamızın sonuçları, hem bilimsel, hem de uygulamaya dönük olarak önemli bulgular ortaya koymaktadır. Araştırmamıza konu olan bu taksonların Tokat’ta kullanımı oldukça yaygındır. Bu bağlamda geleneksel tedavide yöre halkı tarafından kullanılan türlerin

toplumsal sağlığın korunmasında önemli olacağını düşünmekteyiz. Bu çalışma, bu alanda bir başlangıç olup; söz konusu bitkilerin tıbbi ve farmakolojik özellikleri üzerinde daha detaylı çalışmalar yapılması gerektirmektedir.

## KAYNAKÇA

- [1]. H. Birand, “Türkiye Bitkileri”, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları Um.58, Botanik. 1, Ankara, 1952.
- [2]. M. Avcı, “Türkiye’nin Flora Bölgeleri ve Anadolu Diyagonaline Coğrafi Bir Yaklaşım”, Türk Coğrafya Dergisi 28. 225-248, 1993.
- [3]. A. Güner, S. Aslan, T. Ekim, M. Vural ve M. T. Babaç, “Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler)”, Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, 2012.
- [4]. G. Eken ve M. Ataul, “Türkiye’nin Biyocoğrafyası. Türkiye’nin Önemli Doğa Alanları”, Cilt 1 sayfa 24-28. Türkiye’nin Önemli Doğa Alanları Derneği Ankara. Baskı: Mas Matbaacılık, İstanbul, 2006.
- [5]. G. Kendir ve A. Güvenç, “Etnobotanik ve Türkiye’de Yapılmış Etnobotanik Çalışmalara Genel Bir Bakış”, Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, Cilt 30, Sayı 1 ss. 49-80, 2010.
- [6]. E. Tuzlacı and E. Tolon “Turkish folk medicinal plants, Part III: Şile (İstanbul)”, Fitoterapia; 71: 673-685, 2000.
- [7]. L. Deniz, A. Serteser ve M. Kargıoğlu, “Uşak Üniversitesi ve Yakın Çevresindeki Bazı Bitkilerin Mahalli Adları ve Etnobotanik Özellikleri”, AKÜ Fen Bilimleri Dergisi, 1 57–72, 2010.
- [8]. S. Diksha and B. Amla, “Ethnobotany and ethnopharmacology-past, present and future”, International Journal of Pharmaceutical Innovations, 1,86-92, 2011
- [9]. T. Baytop, Therapy with Medicinal Plants in Turkey (Past and Present). Istanbul University Publications, İstanbul, 1999.
- [10]. T. Tütenocaklı, “Ayvacık (B1, Çanakkale) ve Çevresinin Etnobotaniği”, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale, 2002.
- [11]. M. Heinrich, J. Barnes, S. Gibbons and E.M. Williamson, “Fundamentals of Pharmacognosy and Phytotherapy”, Churchill Livingstone, Edinburgh, 2004.
- [12]. Ş. Yıldırım, “Etnobotanik ve Türk Etnobotaniği” Kebikeç. İnsan Bilimleri İçin Kaynak Araştırmaları Dergisi, Yıl: 9 Sayı: 17. Sayfa 175-194, 2004.
- [13]. E. Sezik, M. Tabata, E. Yeşilada, G. Honda, K. Goto and Y. Ikeshiro, “Traditional medicine in Turkey I Folk medicine in North-East Anatolia”, Journal of Ethnopharmacology, 35, 191–196, 1991.
- [14]. E. Sezik, E. Yeşilada, M. Tabata, G. Honda, Y. Takaishi, F. Tetsuro, T. Tanaka and Y. Takeda, “Traditional Folk Medicine in Turkey”, VIII. Folk Medicine in East Anatolia; Erzurum, Erzincan, Ağrı, Kars, Iğdır Provinces, Economic Botany, 51: 195-211, 1997.
- [15]. F. Ertuğ, “An ethnobotanical study in Central Anatolia (Turkey)”, Economic Botany, 54: 155-182, 2000.

- [16]. E. Tuzlacı and E. P. Aymaz, "Turkish folk medicinal plants, Part IV: Gönen (Balıkesir)", *Fitoterapia*; 72: 323-343, 2001.
- [17]. F. Özgökçe and H. Özçelik, "Ethnobotanical Aspects of Some Taxa in East Anatolia (Turkey)", *Economic Botany*, 58 (4): 697-704, 2004.
- [18]. F. Güneş and N. Özhatay, "An ethnobotanical study from Kars (Eastern) Turkey", *Biological Diversity and Conservation*, 4: 30-41, 2011.
- [19]. R. Polat and F. Satıl, "An ethnobotanical survey of medicinal plants in Edremit Gulf (Balıkesir-Turkey)", *Journal of Ethnopharmacology*, 139: 626-641, 2012.
- [20]. M. Korkmaz, "Kelkit (Gümüşhane) Aktarlarında Satılan Tıbbi Bitkilerin Etnobotanik Özellikleri", *Cilt 18, Sayı 3*, 2014.
- [21]. Y. Z. Kocabaş, N. Çömlekçioğlu ve A. İlçim, "Bazı Odunsu Bitki Türlerinin Kahramanmaraş İl Merkezi Ölçeğinde Etnobotanik Yönleri", *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi Sayı: 12, Sayfa: 60-69*, 2016.
- [22]. E. B. Yeşilyurt, I. Şimşek, G. Akaydın and E. Yeşilada, "An ethnobotanical survey in selected districts of the Black Sea region (Turkey)", *Turk J Bot* 41: 47-62, 2017.
- [23]. G. Bulut, Z. Haznedaroğlu, A. Doğan, H. Koyu and E. Tuzlacı, "An ethnobotanical study of medicinal plants in Acipayam (Denizli-Turkey)", *Journal of Herbal Medicine*, Volume 10, Pages 64-81, 2017.
- [24]. P.H. Davis, "Flora of Turkey and the East Aegean Islands", *Edinburgh University Press. vol I, sayfa 15,88-246*, 1965.
- [25]. P.H. Davis, "Flora of Turkey and the East Aegean Islands", *Edinburgh University Press. vol II, sayfa 15,88-246*, 1966.
- [26]. P.H. Davis, *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, *Edinburgh University Press. vol. VII-page 15-216-265-450- 513*, 1967.
- [27]. P.H. Davis, "Distribution Patterns in Anatolia with Particular Reference to Endemism" *Plant Life of South - West Asia* (Ed. P.H. Davis, P.C. Harper, I.C. Hedge) *Published by The Botanical Society of Edinburgh p.p 15-28*, 1971.
- [28]. P.H. Davis, "Flora of Turkey and the East Aegean Islands", *Edinburgh University Press. vol. IV-page 1*. 1972.
- [29]. P.H. Davis, "Flora of Turkey and the East Aegean Islands", *Edinburgh University Press. vol. V-page 15-216-265-450- 513*, 1975.
- [30]. P.H. Davis, *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, *Edinburgh University Press. vol. VII-page 505-513*, 1982.
- [31]. P.H. Davis, R.R. Mill and K. Tan, (Eds.) "Flora of Turkey and the East Aegean Islands", *Vol. 10. Edinburgh University Press, Edinburgh*, 1988.
- [32]. K.N. Denzin, "The Research Act: A Theoretical Introduction to Sociological Methods (3rd edit.)", *New Jersey: Prentice-Hall, Inc.* 1989.
- [33]. R. Trotter and M. Logan, "Informant consensus: a new approach for identifying potentially effective medicinal plants, In *plants in indigenous Medicine and Diet: Biobehavioural Approaches*, ed. Nina L. Etkin", *Redgrave publishers, Bedford Hills, NY. pp.91-112*, 1986.
- [34]. Ş. Büyüköztürk, "Sosyal Bilimler İçin Veri Analizi El Kitabı", *Pegem Akademi Yayınları, Ankara*, 2016.
- [35]. J. Pallant, "SPSS Survival Manual, A Step by Steps Guide to Data Analysis", *Open University Press, Berkshire, England*, 2007.
- [36]. S. Akerreta, R.Y. Cavero and M.I. Calvo, "First comprehensive contribution to medical ethnobotany of Western Pyrenees", *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, 3, 26, 2007.
- [37]. F.U. Afifi, and B. Abu-Irmaileh, "Herbal medicine in Jordan with emphasis on less commonly used medicinal herbs", *Journal of Ethnopharmacology*, 72, 101-110, 2000.
- [38]. G. Kloutosos, D.G. Balatsouras, A.C. Kaberos, D. Kandiloros, E. Ferekidis and C. "Economou, Upper airway edema resulting from use of *Ecballium elaterium*", *The Laryngoscope* 111, 1652-1655, 2001.
- [39]. B.E. Abu-Irmaileh and F.U. Afifi, "Herbal medicine in Jordan with special emphasis on commonly used herbs", *Journal of Ethnopharmacology*, 89, 193-197, 2003.
- [40]. T. Teklehaymanot and M. Giday, "Ethnobotanical study of medicinal plants used by people in Zegie Peninsula, northwestern Ethiopia", *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine* 3, 12, 2007.
- [41]. S.A. Sargın, E. Akçicek and S. Selvi, "An ethnobotanical study of medicinal plants used by the local people of Alaşehir (Manisa) in Turkey. *Journal of Ethnopharmacology* 150. 860-874, 2013.
- [42]. M. Ajaib, S.K. Haider, A. Zikrea and M.F. Siddiqui, "Ethnobotanical Studies of Herbs of Agra Valley, Parachinar, Upper Kurram Agency, Pakistan, *Int. J. Biol. Biotech*, 11 (1): 71-83, 2014.
- [43]. I. Şimşek, F. AYTEKİN, E. Yeşilada, and S. Yıldırım, "An ethnobotanical survey of the Beypazarı, Ayaş, and Güdül District towns of Ankara Province (Turkey)", *Econ Bot* 58: 705-720, 2004.
- [44]. M. Korkmaz ve Z. Alpaslan, "Ergan Dağı'nın (Erzincan-Türkiye) etnobotanik özellikleri", *Bağbahçe Bilim Dergisi*, 1 (3) : 1-31, 2014.
- [45]. M. Lis-Balchin, "The Essential Oils of *Pelargonium grossularioides* and *Erodium cicutarium* (Geraniaceae)", *J. Essent. Oil Res*, 5, 317-318, 1993.
- [46]. N. Radulovic, M. Dekić, Z.S. Radić and R. Palić, "Volatile constituents of *Erodium cicutarium* (L.) L' Hérit. (Geraniaceae) Cent. Eur", *J. Biol.* 4(3), 404-410, 2009.
- [47]. Z.S. Radić, L. Čomić, N. Radulović, M. Dekić, V. Randelović and O. Stefanović, "Chemical composition and antimicrobial activity of *Erodium* species: *E. cicutarium* L. *E. cicutarium* L. and *E. absinthoides* Willd. (Geraniaceae)", *Chemical Papers- Slovak Academy of Sciences* 64(3):368-377, 2010.
- [48]. U. Çakılcıoğlu, S. Khatun, İ. Türkoğlu ve Ş. Hayta, "Ethnopharmacological survey of medicinal plants in Maden (Elazığ-Turkey)", *Journal of Ethnopharmacology*, 137: 469-486, 2011.
- [49]. S. Demirci and N. Özhatay, "An ethnobotanical study in Kahramanmaraş (Turkey; Wild plants used for medical purpose in Andırın, Kahramanmaraş)", *Turk J. Pharm. Sci.* 9 (81), 75-92, 2012.

- [50]. B. Özenç, “*Fumaria officinalis*’in Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi”, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2011.
- [51]. F.H.M. Tirtash, M. Keshavarzi and F. Fazeli, “Antioxidant Components of *Fumaria* Species (Papaveraceae)”, International Journal of Biological,

- Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering Vol:5, No:2, 2011.
- [52]. U. Çakılcıoğlu and İ. Türkoğlu, “An ethnobotanical survey of medicinal plants in Sivrice (Elazığ)”, Journal of Ethnopharmacology 132, 165-175, 2010.

## Kırmızı Çamurdan Değerli Elementlerin Geri Kazanımına Yönelik Yapılan Araştırmaların Derlenmesi

\*<sup>1</sup> Said Eray

<sup>1</sup>Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Patnos Meslek Yüksekokulu, seray@agri.edu.tr, 

Derleme Makalesi

Geliş Tarihi: 03.11.2018

Kabul Tarihi: 04.04.2019

### Öz

Kırmızı çamur, boksit cevherlerinden Bayer prosesi ile alümina üretimi esnasında açığa çıkan bir atıktır. Genellikle, kırmızı çamur fabrikadan pompalanarak bir atık barajında toplanır. Ancak depolama işlemi büyük arazi kaybına yol açmakla birlikte, kırmızı çamurun yüksek bazik özelliğinden dolayı, su kaynakları ve çevre kirliliğini de beraberinde getirmektedir.

Kırmızı çamuru değerlendirmek amacıyla inşaat malzemesi, cam ve seramik malzemesi, su arıtma, renklendirici ve katalizör gibi kullanımlar önerilmiştir. Fakat söz konusu kullanımlar, ekonomik olarak büyük kazanç sağlamadıkları için veya üretilen ürüne milyonlarca ton kırmızı çamuru tüketecek kadar piyasada talep olmadığı için ticari şirketler ve yatırımcılar tarafından ilgi görmemiştir. Diğer alternatif kullanım ise kırmızı çamurdan değerli elementlerin geri kazanımıdır. Kırmızı çamur kayda değer oranlarda Fe, Al ve Ti gibi endüstriyel metaller ve Sc, Ce, ve La gibi nadir toprak elementler içermektedir. Bu konuda literatürde çok sayıda araştırma yapılmıştır ve hala da yapılmaktadır. Dünyada birçok ülkede yapılan araştırmalar ile paralel olarak Türkiye’de de Seydişehir kırmızı çamurunun değerlendirmesine yönelik araştırmalar yapılmıştır.

Bu makalede Dünyada ve Türkiye’de geçmişten günümüze kadar kırmızı çamurdan değerli metalleri kazanmaya yönelik yapılan araştırmalar derlenmiş ve gruplandırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** değerli elementler, geri kazanım, kırmızı çamur

## Recovery of valuable elements from Red Mud – a review

\*<sup>1</sup>Said Eray

<sup>1</sup>Ağrı İbrahim Çeçen University, Patnos Vocational School, seray@agri.edu.tr

### Abstract

Red mud is a waste material of the Bayer process for alumina production from bauxite ore. Red mud is generally pumped to disposal in an artificial pond. In addition to the vast area of the land occupied, red mud pollutes water resources and leads to environmental issues because of its high alkalinity.

Application of red mud in construction materials, ceramic and glass industry, water purification and as coloring or catalytic agent has been proposed in the literature. However, these applications are not noticed by the companies and investors because the relatively low economic value of the products or because of their limited market which cannot respond to the huge amounts of red mud disposal.

An alternative application is the recovery of valuable elements from red mud. Red mud contains appreciable amounts of industrial metals such as Fe, Al and Ti and rare earth elements like Sc, Ce and La. Extensive researches have been carried out into the topic worldwide. Parallel with the other countries worldwide, researches have also been carried out in Turkey on the utilization of Seydişehir red mud.

This paper reviews and classifies the researches into the extraction of valuable elements from the red mud carried out in Turkey and worldwide.

**Keywords:** recovery, red mud, valuable elements

\*<sup>1</sup> Sorumlu Yazar: Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Patnos Meslek Yüksekokulu, seray@agri.edu.tr

Doi: 10.21541/apjes.478205

## 1. GİRİŞ

Boksit cevherlerinden Bayer prosesi ile alümina üretimi, kırmızı çamur olarak anılan bir atık oluşturmaktadır. Cevher türü ve işletme koşullarına bağlı olarak, her bir ton alümina üretimi için yaklaşık 0,8 ila 1,5 ton kırmızı çamur açığa çıkmaktadır. Tahminlere göre dünyada yıllık 70 milyon ton kırmızı çamur atığı üretilmektedir [1]. Genellikle, kırmızı çamur fabrikadan pompalanarak bir atık barajında toplanır [2, 3] ve buda büyük arazi kaybı anlamına gelmektedir. Ayrıca, depolanan çamurun yüksek bazik özelliğe (pH 10-13) sahip olması ve Al, As ve V gibi zehirli metaller içermesi, su kaynakları ve çevre kirliliği riskini de beraberinde getirmektedir [4]. Bu sebeplerden dolayı, kırmızı çamur atığı büyük ekonomik kayıplara yol açarak alüminyum sektörünün ciddi sıkıntılarından birisi haline gelmiştir. Kırmızı çamurun değerlendirilmesine yönelik çok sayıda araştırma yapılmış ve farklı kullanımlar önerilmiştir. En kolay değerlendirme yönteminde, kırmızı çamur dolgu malzemesi olarak taşocağı, maden [5], arazi dolumu ve yol yapımında [6] kullanılmıştır. Ancak, dolgu malzemesi olarak kullanılabilmesi için çamurun nötrleştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca, bu kullanımda fazla bir ekonomik yarar söz konusu değildir.

Kırmızı çamurun depolandığı alanı yeniden yeşillendirmek için de araştırmalar yapılmıştır [7, 8, 9]. Ancak, kırmızı çamur yüksek pH'a sahip olup yüksek oranda sodyum iyonları içermektedir ve yeniden yeşillendirilebilmesi için bu sorunların çözülmesi gerekmektedir [10]. Kırmızı çamur kullanılmadan önce nötrleştirme işlemine tabi tutulabilir [11] fakat nötrleştirilmiş çamur dahi çok ince tane boyutuna sahip olduğundan dolayı toprağın havalanmasını engellediği ve yeşillendirme için uygun olmadığı görülmüştür. Ancak, kırmızı çamur modifiye edildikten sonra yeşillendirme için uygun hale getirilebilir [12]. Bu durumda da elde edilen toprağın ekonomik değeri düşük olduğundan dolayı yeniden yeşillendirmeye ticari bir çözüm olarak bakılmamaktadır. Bir araştırmada [12] ağır metallerin kırmızı çamurda yetiştirilen bitkilere geçtiği bildirilmiştir. Bu durum dikkate alındığında, kırmızı çamurda bulunan ağır metaller ve radyoaktif elementlerin bitkiler ve yetiştirilen ürünlere geçebilme riskinin göz ardı edilemez bir durum olduğu anlaşılabilir.

Kırmızı çamur atık su arıtmasında [13, 14, 15], katalizör [16] renklendirici madde [17, 18] olarak da kullanılabilir. Ancak, bu alanlarda kullanılan çamur, piyasanın talebiyle orantılı olarak, çok az miktarlarda olup, milyonlarca ton çamur atığının değerlendirilmesi için bir çözüm sunmamaktadır [19].

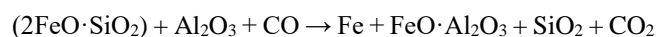
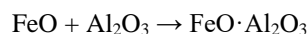
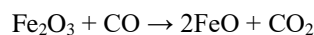
Kırmızı çamurun çimento [20, 21, 22], cam seramik [23, 24, 25] ve tuğla [26, 27, 28, 29] gibi inşaat malzemeleri üretiminde kullanımı da çok sayıda araştırmada ele alınmıştır. Buna karşın, kırmızı çamurun içerdiği radyoaktif elementler ve bu elementlerin yaydığı radyasyonlardan dolayı inşaat malzemelerinde kullanımı sağlık sorunlarına yol açabileceği literatürde vurgulanmıştır [30]. Yeni standartlar gereği, inşaat malzemelerinin düşük sodyum

içermesi gerekliliği de kırmızı çamurun bu alanda kullanımını sınırlayabilir [1]. Ayrıca, atık malzemelerden üretilen inşaat ürünleri müşteri tarafından birinci derecede tercih edilmediğinden bu kullanımın ekonomik getirisi de normalden daha düşüktür.

Kırmızı çamurun değerlendirilmesi için diğer bir alternatif ise, çamurda bulunan değerli metallerin geri kazanımıdır [31, 32, 33]. Kırmızı çamur kayda değer oranlarda  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  ve  $TiO_2$  içerir. Bu bileşiklerin yanı sıra konsantrasyonu düşük ancak ekonomik değeri yüksek olan nadir toprak elementler oksitleri de kırmızı çamurda bulunmaktadır. Avrupa ve dünyanın yeni metalürjik sorunlarından birisi olan nadir toprak elementlerinin mevcut kaynaklardan geri kazanımı için büyük ölçekte araştırmalar başlatılmış [34] ve çeşitli konferanslar [35, 36, 37] düzenlenmiştir. Avrupa'da kırmızı çamura nadir toprak elementlerinin potansiyel bir kaynağı olarak bakılmaktadır [38]. Literatürde değerli elementlerin geri kazanımı için çok sayıda araştırmanın yapıldığı görülmektedir. Bu araştırmaların gruplandırılması gerekirse, birinci grupta [39, 40, 41, 42, 43, 44] sadece  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  gibi yüksek konsantrasyona sahip bileşenlerin geri kazanımı ele alınırken, ikinci gruptaki araştırmalarda [45, 46, 47, 48, 49] nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Benzer gruplandırma 2015 ve 2018 yıllarında birinci ve ikincisi düzenlenen kırmızı çamurun geri kazanımıyla ilgili konferanslarda [50] da yapılmıştır. Makalenin devamında kırmızı çamurdaki değerli elementlerin geri kazanımına yönelik yapılan araştırmalar incelenmiştir.

## 2. KIRMIZI ÇAMURDAN $Fe_2O_3$ , $Al_2O_3$ , $TiO_2$ ve $Na_2O$ OKSİTLERİN GERİ KAZANIMI

Kırmızı çamurdan demir ve alüminyum geri kazanmak için en yaygın kullanılan yöntem kırmızı çamura sodyum karbonat ve karbonlu bir indirgeyici ekledikten sonra yüksek sıcaklıkta sinterlemektir. Demir ve diğer oksitleri kademeli olarak geri kazanmak için yapılan bir araştırmada [40], ilk olarak kırmızı çamur sodyum karbonat ve kömür ile karıştırılarak  $1050^{\circ}C$ 'da indirgenmiştir. İndirgeme sonucu demir oksit metalik demire dönüştürülmüştür. İndirgeme sırasında gerçekleşen olası tepkimeler ve sodyum karbonatın etkisi aşağıda verilmiştir.



Metalik demir %95 verim ile manyetik ayırıştırıcı kullanarak elde edilmiştir. Manyetik olmayan numune ise,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  ve  $TiO_2$  oksitlerin geri kazanımı için, %20'lik asit sülfürik ile liç edilmiştir. Sodyum karbonatın eklenmesi

demirin daha yüksek oranlarda indirgenmesini ve verimin %74'ten %90'a çıkmasını sağlamıştır. Sodyum karbonatın eklenmesi ile, liç aşamasında Al, Fe ve Si oksitlerin çözülme oranları sırasıyla %29'dan %99'a, %52'den %95'e ve %21'den %96'a yükselmiştir. Çözelti  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün geri kazanımı için kullanılmıştır. Ayrıca %40 oranında  $\text{TiO}_2$ 'den zenginleştirilmiş liç atığı elde edilmiştir. Xiao-bin LI ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [39] benzer yöntem kullanılarak kırmızı çamur %5-20 karbon ve sodyum karbonat ile karıştırılmış ve 800-1050°C'da sinterlenmiştir. İndirgenen demir manyetik ayrıştırıcı ile ayrıldıktan sonra geri kalan malzemeden alümina çözülmüştür. Sinterleme esnasında oluşan  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  alüminanın kolay çözülmesini sağladığı bildirilmiştir. Optimum şartlar altında demirin %62'si ayrılmıştır ve alüminanın %90'ı çözülmüştür. Çalışmada numunenin hangi şartlarda liç edildiğine dair herhangi bir bilgi paylaşılmamıştır. Aynı yöntem Brajendra MISHRA ve arkadaşları [51] tarafından da kullanılmıştır. Bu çalışmada alüminayı çözmek için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Araştırmanın sonuçlarına göre indirgeme sıcaklığının 850°C'tan 1050°C'a kadar artırılması, demir ve alüminanın geri kazanımını olumlu yönde etkilemiştir. En iyi şartlarda demirin %90'ı ve alüminanın %85'i geri kazanılmıştır. Önceki araştırmanın sonuçları ile karşılaştırıldığında, alümina için benzer sonuçlara ulaşılmıştır ancak demir için ikinci çalışmada (indirgeyici oranına bağlı olarak) daha yüksek verimin elde edildiği ifade edilmektedir. Frank KAUSSEN ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [52] ise yine de benzer bir yöntem (sodyum karbonat ilavesi ve sinterleme işlemi) kullanılarak alümina %90 oranda geri kazanılmıştır. Fakat bu çalışmada, diğerlerinden farklı olarak, liç işlemi için sadece su kullanılmıştır. Ayrıca, alüminyum ile birlikte galyumun da %90 oranında suda çözüldüğü bildirilmiştir.

Demiri ayırmak için, indirgeme ve ardından yaş manyetik ayırma yöntemi diğer araştırmacılar [53, 54, 55] tarafından da yaygın olarak kullanılmıştır. Fakat alternatif bir yöntem olarak, kırmızı çamurun yüksek sıcaklıkta ergitilmesi suretiyle de demir geri kazanılabilir. Bir çalışmada [56] kırmızı çamura kömür ilave edilip 1400°C'da ergitilerek demirin %98,6'sı geri kazanılmıştır. Elde edilen alaşım %3 karbon ve az miktarlarda Si ve Mn gibi elementler de içermiştir. Diğer bir çalışmada [57] ise kırmızı çamur laboratuvar ölçekli bir elektrik ark fırınında 1600-1700°C'da ergitilerek demir geri kazanılmış, geriye kalan alüminaca zengin cüruflar 170-250°C'da otoklavda NaOH kullanılarak liç edilmiştir. Buna karşın, ergitme aşamasında elde edilen verimden ve elde edilen demir alaşımının kimyasal kompozisyonundan hiç bahsedilmemiştir. Yüksek sıcaklık (250°C) ve %50 NaOH konsantrasyonu kullanıldığında alüminanın %98'ini çözmek mümkün olmuştur. Fakat söz konusu şartlarda demir ve silika gibi diğer elementler de çözeltiye geçtiği bildirilmiştir. Diğer bir çalışmada [58] demir ile birlikte titanyumu da indirgeyerek Fe-Ti alaşımı üretilmiştir. İndirgeyici olarak kömür ve alüminyum tozu karışımı kullanılmıştır ancak verim ve alaşımın kimyasal analizinden bahsedilmemiştir.

Rinat ABDULVALIEV ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [59] kırmızı çamur otoklav'da 240°C'da liç edilmiştir. İşlem sonucu alüminanın %70'i ve sodyumun %98'i çözülmüştür. Ayrıca galyum ve vanadyumun da çözüldüğü bildirilmiştir (yüzde bilgileri verilmemiştir). Demirden zengin liç atığı eritilerek demir elde edilmiştir ve geriye titanyum içeren cüruflar bırakılmıştır.

Bazı çalışmalarda ısı işlem kullanmaksızın sadece liç yöntemi kullanılarak Fe, Al ve Ti geri kazanılmaya çalışılmıştır. Örneğin bir çalışmada [41] bu elementlerin sülfürik asitteki liç davranışları incelenmiştir. En iyi şartlarda (asit konsantrasyonu: 6N, sıcaklık: 70°C, katı/sıvı oranı: %2) Ti, Al ve Fe'nin sırasıyla %90, %70 ve %50'sinin liç edildiği bildirilmiştir. Titanyum için liç verimi yüksek olsa da Al ve Fe için bu şartlarda aynı şeyi söylemek mümkün değildir. Benzer bir çalışmada [60] ve benzer deney şartları altında (sülfürik asit konsantrasyonu: 6N, sıcaklık: 60°C, katı/sıvı oranı: %5) bu metallerin daha az liç edildiği (Ti'un %65'i, Fe'in %46'sı ve Al'un %37'si) sonucu paylaşılmıştır. Diğer bir çalışmada ise [61] HCl ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  asitleri birlikte kullanıldığında daha etkili olabilecekleri, Al ve Fe'nin sırasıyla %91 ve %99 oranlarında liç edildikleri ifade edilmiştir.

### 3. KIRMIZI ÇAMURDAN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİN GERİ KAZANIMI

Kırmızı çamur yukarıda bahsedilen metaller dışında konsantrasyonu düşük ama ekonomik değeri büyük olan nadir toprak elementleri de içermektedir. Öyle ki birçok çalışma sadece bu elementlerin geri kazanımına odaklanmıştır. Düşük konsantrasyonlarından dolayı, nadir toprak elementlerin geri kazanımı için hidrometalürji yöntemi kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada [46] farklı konsantrasyonlarda çeşitli asitler (nitrik, hidroklorik, sülfürik, sitrik, asetik) kullanılarak bu elementlerin liç davranışları incelenmiştir. Asit konsantrasyonu düşük (0,1-1 N) olan deneylerde, nitrik ve hidroklorik asit kullanıldığında en yüksek verim elde edilmiştir. En yüksek verim %70 oranıyla itriyuma, en düşük verimin ise %35 oranıyla seryuma ait olduğu gözlemlenmiştir. Asit türünden bağımsız olarak, çözülebilirlik sırası  $Y > Dy > Nd > Sc > La > Ce$  şeklinde rapor edilmiştir. Nadir elementler ile birlikte kalsiyum ve sodyumun %90'ı, demirin %70'i ve, Si, Al ve Ti'un %30-40'ı çözülmüştür. Yüksek konsantrasyonlu (6N) hidroklorik asit kullanıldığında nadir elementler için çözülebilirlik sırası biraz değişse de verim %75-90'a kadar arttırılmıştır.

Diğer bir çalışmada [48] da nitrik asidin (0,5 M) hidroklorik ve sülfürik asitlere göre daha etkili olduğu bildirilmiştir. En yüksek verim Y için (%90) elde edilirken, Dy, Er ve Yb gibi ağır nadir elementler için %70, Nd, Sm, Eu ve Gd gibi orta ağırlıklı nadir elementler için %50 ve, La, Ce ve Pr gibi hafif nadir elementler için %30 verim elde edilmiştir.

Yayınlanan bir patentin [49] sonuçlarına göre nadir toprak elementleri HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  vs. asitleri



kullanarak liç etmek mümkündür. Önerilen metotta ilk çözeltilinin pH değerini 2,6-3,2'e ayarlayarak  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oksitleri ile birlikte Ca içeren minerallerin de bir kısmı çözülmüştür. Liç atığı ikinci aşamada pH değeri 1,8-2,5 olan bir çözeltili ile tekrar liç edilmiştir. İkinci aşamada nadir toprak elementler ve,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oksitlerin geri kalanı ve Ca içeren minerallerin de bir kısmı çözülmüştür. Elde edilen çözeltiden nadir toprak elementler çözenli özütleme (solvent ekstraksiyon) yöntemi ile ayrılmıştır. Organik çözücü olarak DEHPA, EHEHPA, CYANEX 272 ve CYANEX 301 kullanılmıştır. Liç çözeltilisinin pH değeri 1,5-2'e ayarlanmıştır ve ardından 0,05-,01 mol/l organik çözücü içeren çözeltili ile ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada atom ağırlıkları 65-71 arasında olan elementler, Y ve, Gd, Nd ve Ca'un bir kısmı organik çözeltiliye alınmıştır (yüklenmiştir). Organik ve liç çözeltileri ayrıldıktan sonra, tekrar liç çözeltilisinin pH değeri 2-2,5'a yükseltilmiştir. Bu çözeltiden, 0,1-0,2 mol/l organik çözücü içeren bir çözeltili kullanarak, atomik ağırlığı 57-63 olan elementler, Al ve Ca alınmıştır. Nadir elementlerden arınan çözeltilinin pH değeri 2,4-3,2' ayarlanarak  $\text{SiO}_2$  ve ardından 3,2-4'e ayarlanarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  çöktürülmüştür. Patentte sunulan örnek uygulamaların sonuçlarına göre, liç aşamasında Y %80 oranında çözülmüştür. İtiryum ile birlikte kayda değer miktarlarda Na, Al, Ca, Si ve Fe de çözülmüştür. Diğer nadir toprak elementlerin liç oranları hakkında bilgi verilmemiştir. Fakat en yüksek liç oranı (%80) itiryuma ait olduğundan diğer elementlerin daha düşük oranlarda liç edildikleri anlaşılabilir. Çözenli özütleme aşamasında ise, Y %98, La ve Ce %45-50 verim (sırasıyla en yüksek ve en düşük verim) ile geri kazanılmışlardır. Sadece skandiyumu kazanmak için yapılan bir araştırmada [62], kırmızı çamur HCl,  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  asitleri ile liç edilmiştir. Skandiyum için en yüksek liç oranı (%47)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanıldığında elde edilmiştir. Liç çözeltilisinden Sc'u ayırmak için çeşitli organik çözücüler kullanılmıştır ancak en iyi sonuç (%99,5 verim) D2EHPA kullanıldığında elde edilmiştir. Organik çözeltili seyreltilmiş sülfürik asit ile demir gibi safsızlıklardan arıldıktan sonra 2M NaOH ile  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  çöktürülerek elde edilmiştir.

Nadir toprak elementleri geri kazanmak için hidrometalürji yöntemi kullanıldığında, demir, alüminyum ve titanyum gibi yüksek oranda bulunan elementlerin de çözülmesi kaçınılmaz bir durumdur. Bu durum özellikle arıtma aşamasında sorun teşkil etmektedir. Bu elementlerin çözülmesini önlemek için bir araştırmada [63] kırmızı çamur ilk fosfatlayıcı kavurma işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra su ile liç edilmiştir. Fosfatlama işlemi için kırmızı çamura su (%40) ve sülfürik asit (1:1) eklenmiş, elde edilen harç bir gün  $120^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş ve ardından  $700^\circ\text{C}$ 'da kavurulmuştur. Daha sonra, kavurulmuş ürün distile suda liç edilmiştir. Sonuçlara göre 7 gün suda liç edildikten sonra skandiyumun %60'ı ve diğer nadir toprak elementlerin %80'li liç edilmiştir. Aynı anda demir ve titanyum <%1 ve alüminyum <%20 oranında liç edilmiştir. Ayrıca, sodyum tamamen ve kalsiyum sıvının doyma sınırına ulaşana kadar çözülmüştür. Demirin çözülmesini engellemek amacıyla Panagiotis DAVRIS ve arkadaşları [64] liç için iyonik çözeltiler ( $\text{EmimHSO}_4$  ve  $\text{HbetTf2N}$ ) kullanmışlardır. İyonik çözeltilerin kullanılması

demirin çözülmesini (%2-5) sınırlamıştır ancak nadir toprak elementleri için de verim (%20-50) yüksek olmamıştır.

#### 4. SEYDİŞEHİR KIRMIZI ÇAMURU ÜZERİNDE YAPILAN ARAŞTIRMALAR

Türkiye'de boksit cevherinden alüminyum elde eden tek entegre fabrika Konya da bulunan Eti Alüminyum A. Ş. tesisleridir. Bu tesiste her 2,12 ton boksitten 1 ton alümina üretilir ve 0,996 ton kırmızı çamur atılır. Kırmızı çamur bir baraja pompalanarak stoklanır. Fabrikadan elde edilen bilgilere göre, 1974 yılından günümüze kadar toplam atılan kırmızı çamur miktarı (kuru baz) 7,200,000 tonu aşmaktadır. Barajın orijinal kapasitesi 9.000.000  $\text{m}^3$ 'tür. Fakat barajda çamur halinde stoklandığından, barajın sıvı fazı da dikkate alındığında baraj doluluğu %90'ın üzerindedir. Baraj kapasitesinin %90 oranda dolu olması durumun ciddiyetini ve yakın gelecekte karşılaşılabilecek sorunları net bir şekilde ortaya koymaktadır. Seydişehir kırmızı çamurunu değerlendirilmeye yönelik yapılan araştırmalar aşağıda gruplandırılmıştır.

##### 4.1. Kırmızı Çamurun Karakterizasyonu

Seydişehir kırmızı çamurunun karakterizasyonu üzerine yapılan bir araştırmada [65], İrlanda ve Türk kırmızı çamurlarının kimyasal analiz, mineraloji ve termal davranışları karşılaştırılmıştır. İki çamurun morfolojileri hariç, diğer özelliklerinin büyük farklılık gösterdiği belirtilmiştir. İki çamurun alümina içerikleri benzer olsa da, İrlanda kırmızı çamurunun daha düşük oranlarda demir, silisyum ve sodyum oksitleri ve daha yüksek oranlarda titanyum ve kalsiyum oksitleri içerdiği belirtilmiştir. Ayrıca, iki çamur örneğinin değişik mineralojiye sahip olduğu ve değişik termal davranış sergilediği rapor edilmiştir.

Sedat ARSLAN ve arkadaşların yaptığı araştırmada [66] Seydişehir kırmızı çamuru XRF, XRD, TG/DTA, IR, SEM/EDX, BET ve PSD analizlerine tabi tutularak fiziksel ve kimyasal özellikleri karakterize edilmiştir ve kayda değer oranlarda demir, alüminyum, titanyum ve skandiyum içerdiği bildirilmiştir. Araştırmanın asıl amacı, kırmızı çamurdan suyu daha etkin bir şekilde uzaklaştırarak, mevcut barajın ömrünü arttırmak olmuştur. Bu araştırmada, filtreleme yöntemi sonucu kırmızı çamurun su oranı %70'den %30'a indirilmiştir. Kuru depolama işlemi dünyada farklı tesislerde uygulanmaktadır. Kırmızı çamurun susuzlaştırılması barajın ömrünü arttırmak ve alkali metaller içeren suyu işletmeye geri dönüştürmek gibi avantajlar sağlamaktadır.

##### 4.2. İnşaat Malzemesi Üretiminde Kullanımı

İnşaat malzemesi üretimi üzerine yapılan bir araştırmada [67] serpantin ve tuğla hammaddesine kırmızı çamur katılarak (%50-%50) yüksek dayanımlı ve kaliteli yapı malzemeleri üretilmiştir. Kırmızı çamur kiremit üretiminde de kullanılmıştır. Bir araştırmanın [68] sonuçlarına göre kırmızı çamurun %6 oranında eklenmesi kiremit'in su emme kabiliyetini ve pişirme esnasında küçülme oranını azaltmış

ve aynı anda basma mukavemetini arttırmıştır. Kırmızı çamurun değerlendirilmesine yönelik diğer bir öneri ise [69], çamurun beton ürünlerinde renklendirici katkı olarak kullanımınıdır. Söz konusu araştırmada kırmızı çamur bordür, parke taşı ve şehir mobilyası üretiminde kullanılmış ve Çevreye Uyumluluk Testleri yapılmıştır. Bu testlerde arsenik, kurşun, florür, sülfat, nikel, cıva vs. içeren bileşenlerin miktarı analiz edilerek üretilen ürünlerin standartlara uygun oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca ürünlerin kırmızı renk özelliklerini, kış ve yaz koşullarından fazla etkilenmeyerek, daha uzun süre korudukları belirlenmiştir. Aynı yazarlar diğer bir makalede [70] kırmızı çamurun renklendirici olarak şehir mobilyaları üretiminde kullanılabilirliğini ve %4 civarında eklendiğinde en uygun ve kalıcı renk özelliğini gösterdiğini bildirmişlerdir. Kırmızı çamur, renklendirici olarak, yer ve duvar karosu sırlarında da kullanılmıştır [71]. Araştırma kapsamında atık kırmızı çamurun geleneksel seramik ürün sırlarının renklendirilmesinde rahatlıkla kullanılabileceği görülmüştür.

### 4.3. Değerli Metallerin Geri Kazanımı

Seydişehir kırmızı çamurundan değerli metallerin geri kazanımı için de araştırmalar yapılmıştır. Bir çalışmada [72], Donnan Diyaliz (DD) metodu ile kırmızı çamurdan Ti(IV), Fe(III) ve Al(III) iyonları çözülmüştür. Ancak yüksek verim elde edilememiştir (Fe, Ti ve Al için sırasıyla %38, %29 ve %25). Donnan diyaliz metodu ayrı bir çalışmada da araştırılmıştır [43, 73]. Söz konusu araştırmada Ti(IV), Fe(III) ve Al(III) iyonlarına ilaveten Na(I) da geri kazanılmaya çalışılmıştır ancak yine yüksek verimler elde edilememiştir. En yüksek verim %30 civarında ve Na(I)'a ait olduğu bildirilmiştir. Ti(IV), Fe(III) ve Al(III) iyonlar için ise bu değer %15 civarında olduğu tespit edilmiştir.

Nihat TINKILIÇ ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [74] kurutulmuş kırmızı çamur üzerine sülfürik asit ilave edilerek demir çözülmüştür. Bu çözeltiye demir talaşı eklenerek çözeltide bulunan Fe<sup>3+</sup> iyonlar Fe<sup>2+</sup>'a indirgenmiştir ve ardından çözelti soğutulurak FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O kristallerinin oluşması sağlanmıştır. Sülfürik asit diğer bir araştırmada [75] da TiO<sub>2</sub> liç etmek için kullanılmış ve sonuçlara modelleme yapılmıştır. Sıcaklık 90°C, asit konsantrasyonu 4N, katı/sıvı oranı 0,04 mgL<sup>-1</sup> ve karıştırma süresinin 4 saat olduğu deneyde TiO<sub>2</sub>'nin %96'sı çözülmüştür. Liç sonuçları %92,5 güven düzeyi ile modellenmiştir.

A. Atasoy yaptığı bir çalışmada alüminotermik metotla demir alaşımı üretmiştir [76]. Anılan çalışmada kırmızı çamur alüminyum ve kömür ile karıştırıldıktan sonra karbon monoksit gazı altında 1000°C'a ısıtılmıştır. Demir ve silisyum oksitleri indirgenerek küçük taneler şeklinde Fe-Si-C alaşımı elde edilmiştir. Bu alaşım manyetik ayrıştırıcı ile gang malzemenin ayrıştırılması.

Erol ERÇAĞ ve arkadaşları pirometalürji ve hidrometalürji yöntemlerinden birlikte faydalanarak değerli elementler geri kazanmaya çalışmışlardır [77]. Bu araştırmada ilk olarak

kırmızı çamur ergitilerek demir elde edilmiştir. Ardından geriye kalan cüruf sülfürik asitte çözülerek TiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geri kazanılmaya çalışılmıştır. Elde edilen pik demir %95,7 Fe, %2,11 C, %1,1 Ti ve az miktarlarda diğer elementler içerdiği bildirilmiştir. Geriye kalan cüruf ise %0,28 Fe ve %1,25 Ti içermiştir. Cüruf asitte çözüldükten sonra çözenli özütleme yöntemi ile Ti ve Al asitten ayrılmıştır. Organik çözücü Fe ve diğer safsızlıklardan arıtıldıktan sonra %10 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile sıyırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra Ti(OH)<sub>4</sub> %85 verim ile elde edilmiştir. Alüminyumun da, %85 verim ile, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> olarak elde edilebileceği belirtilmiştir. Nadir elementler hakkında sadece çözeltide çok az miktarlarda bulunduğu ifade edilerek, Seydişehir kırmızı çamurunun nadir elementlerin geri kazanımı için uygun olmadığı bildirilmiştir.

### 4.4. Diğer Kullanımlar

Seydişehir kırmızı çamuru üzerine yapılan diğer araştırmalar ise genellikle su arıtma üzerine yoğunlaşmıştır. Atık sudan fosforu arıtmak için yapılan bir araştırmada [78] HCl çözeltileri ile aktiflendirilmiş ve kurutulmuş kırmızı çamur kullanılmıştır. Uygun aktifleştirme ve pH şartları altında fosforun %85 oranında elimine edildiği gözlemlenmiştir. Çok benzer bir yöntem florürü arıtmak için de kullanılmış ve florürün %82 oranında arıtıldığı bildirilmiştir [79]. Diğer bir araştırmada, özel bakteriler ile aktiflendirilmiş kırmızı çamur, endüstriyel atıklarla kirlenen dere suyundan kadmiyum arıtmak için kullanılmıştır [80]. Bu araştırmada verimden bahsedilmese de kırmızı çamurun kadmiyum arıtması için büyük potansiyele sahip olduğu ifade edilmiştir. Kırmızı çamur arsenik arıtması için de kullanılmıştır [81]. Ancak, bu kez kırmızı çamurun kendisi değil, kırmızı çamurdan üretilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tozu ile gerçekleştirilmiştir. Kırmızı çamurun tamamı mikrodalga parçalama yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Çözeltiye NaOH ekleyerek demir çöktürülmüştür. Çöktürülen demir HCl ile çözüldükten sonra, FeCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O eklenerek Fe<sup>3+</sup> Fe<sup>2+</sup>'a indirgenmiştir. Çözelti 80°C ve N<sub>2</sub> gazı altında 1 saat karıştırıldıktan sonra NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O eklenmiş ve tekrar 1 saat karıştırılmıştır. Çözelti soğutulduktan sonra, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> taneleri dibe çökmüştür. Elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sudan arseniği arıtmak için kullanılmıştır. Seydişehir çamurunun kullanımı için değişik bir öneri ise, kırmızı çamurun kil astarı üretiminde kullanılabilirliğidir [82]. Astarların hammaddesini oluşturan kil ve çimento karışımına %20 kırmızı çamur eklendiğinde basma mukavemetinin büyük oranda arttığı, hidrolik iletkenliğin ve kabarmanın azaldığı gözlemlenmiştir.

### 5. DEĞERLENDİRİLME

Metalürjik bir atık olan kırmızı çamuru değerlendirmeye yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır. Önerilen kullanımlar metalürjik ve metalürjik olmayan iki genel gruba ayrılabilir.

Metalürjik olmayan sınıflandırmaya bakıldığında, inşaat malzemesi, cam ve seramik malzemesi, su arıtma, renklendirici ve katalizör gibi kullanımlar önerilmiştir. Fakat

söz konusu kullanımlar, ekonomik olarak büyük kazanç sağlamadıkları için veya üretilen ürüne piyasada milyonlarca ton kırmızı çamuru tüketecek kadar talep olmadığı için ticari şirketler ve yatırımcılar tarafından ilgi görmemektedir.

Metalürjik kullanımlar ise kırmızı çamur içerisinde bulunan ve büyük bir ekonomik potansiyele sahip olan değerli elementlerin geri kazanımı olmuştur. Ancak, kırmızı çamurdan değerli elementlerin geri kazanımına yönelik yapılan çok sayıda araştırmaya karşın, günümüzde ticari ölçekte tanınan ve uygulanan bir metot ortaya çıkmamıştır. Yapılan çalışmalara bakıldığında, sadece bir veya birkaç elementin geri kazanımına yönelik oldukları anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, kırmızı çamurun tüm ekonomik potansiyeli kullanılmamış olup önerilen metodun sonunda bir veya birden fazla yeni atık ve ilgili sorunlarla karşı karşıya kalınmıştır.

Yukarıda bahsi geçen iki genel kullanım alanlarını karşılaştırdığımızda, metalürjik kullanımlar (değerli elementlerin geri kazanımı) daha büyük bir ekonomik kazanç potansiyeli taşımaktadır. Fakat metalürjik değerlendirmede de, başarılı sonuçların elde edilmesi ve endüstriyel boyuta taşınması, ancak tüm değerli elementlerin geri kazanımı ve atığın sifira indirilmesi veya olabildiğince azaltılmasıyla mümkün olacaktır.

## KAYNAKÇA

- [1] W. Liu, J. Yang and B. Xiao, "Review on treatment and utilization of bauxite residues in China," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 93, no. 3-4, pp. 220-231, 2009.
- [2] R. K. Paramguru, P. C. Rath and V. N. Misra, "Trends in red mud utilization - a review," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, vol. 26, pp. 1-29, 2005.
- [3] S. Samal, A. K. Ray and A. Bandopadhyay, "Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 118, pp. 43-55, 2013.
- [4] W. Mayes and I. Burke, "Risks, remediation and recovery: lessons for bauxite residue management from Ajka," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [5] R. A. Galarraga, R. R. Carneiro, R. E. Keane and G. Nguyen, "CVG-bauxilum red mud neutralization," in *TMS Annual Meeting & Exhibition: Light Metals*, Seattle, Washington, 2002.
- [6] S. O. Brawn and D. B. Kirkpatrick, "Red mud product development," in *Light Metals*, San Diego, California, 1999.
- [7] J. Wong and G. Ho, "Use Of Waste Gypsum In The Revegetation On Red Mud Deposits: A Greenhouse Study," *Waste Management & Research*, vol. 11, no. 3, pp. 249-256, 1993.
- [8] X. Xenidis, A. D. Harokopou, E. Mylona and G. Brofas, "Modifying alumina red mud to support a revegetation cover," *JOM*, vol. 57, no. 2, pp. 42-46, 2005.
- [9] J. W. Wong and G. Ho, "Sewage sludge as organic ameliorant for revegetation of fine bauxite refining residue," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 11, no. 1-4, pp. 297-309, 1994.
- [10] R. Courtney, "Neutralisation, revegetation and beyond: an overview of a decade of bauxite residue research," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [11] D. Higgins, R. Courtney, T. Curtin and L. Clune, "Use of constructed wetlands for treating BRDA leachate and run-off," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [12] G. Dobra, L. Filipescu, N. Anghelovici, V. Alistarh and S. Iliev, "Bauxite residue safety disposal and friendly environmental processing permanent care at Vimetco Alum Sa Tulcea," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [13] V. K. Gupta, M. Gupta and S. Sharma, "Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud, an aluminium industry waste," *Wat. Res.*, vol. 35, no. 5, pp. 1125-1134, 2001.
- [14] W. Huang, S. Wang, Z. Zhu, L. Li, X. Yao, V. Rudolph and F. Haghseresht, "Phosphate removal from wastewater using red mud," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 158, pp. 35-42, 2008.
- [15] S. Wang, H. Ang and M. Tade, "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes," *Chemosphere*, vol. 720, pp. 1621-1635, 2008.
- [16] S. Sushil and V. S. Batra, "Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 81, pp. 64-77, 2008.
- [17] J. Pera, R. Boumaza and J. Ambroise, "Development of a pozzolanic pigment from red mud," *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no. 10, pp. 1513-1522, 1997.
- [18] M. P. Kolesnikova, S. S. Saigofarov, E. A. Nikonenko, I. I. Kalinichenko, T. P. Kochneva and N. A. Surkova, "The use of the red mud for brick coloring," *Glass and Ceramics*, vol. 55, no. 3-4, pp. 70-71, 1998.
- [19] S. Kumar, R. Kumar and A. Bandopadhyay, "Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 48, pp. 301-314, 2006.
- [20] I. Vangelatos, G. Angelopoulos and D. Boufounos, "Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, pp. 473-478, 2008.
- [21] P. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou and P. Oustadakis, "Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker," *Journal of Hazardous Material*, vol. B116, pp. 103-110, 2004.
- [22] M. Singh, S. Upadhyay and P. Prasad, "Preparation of special cements from red mud," *Waste Management*, vol. 16, no. 8, pp. 665-670, 1996.
- [23] Z. Liang, "The research on black glass decorative materials made from red mud," *Environ. Protect. Chem. Ind.*, vol. 18, pp. 50-51, 1998.
- [24] J. Yang, D. Zhang, J. Hou, B. He and B. Xiao, "Preparation of glass-ceramics from red mud in the

- aluminium industries," *Ceramics International*, vol. 34, no. 1, pp. 125-130, 2008.
- [25] V. M. Sglavo, S. Maurina, A. Conci, A. Salviati, G. Carturan and G. Cocco, "Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, no. 3, pp. 245-252, 2000.
- [26] S. Pilurzu, L. Cucca, G. Tore and F. Ullu, "New research proposals for utilization and disposal of bauxite red mud from Bayer process," in *Global symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, 1999.
- [27] S. S. Amrithphale and M. Patel, "Utilization of red mud, fly ash for manufacturing bricks with pyrophyllite," *Silicate Industries*, vol. 52, no. 3-4, pp. 31-35, 1987.
- [28] M. Kara and F. Emrullahoglu, "BCR - From Byproduct To Brick: Using Red Mud Waste as a Construction Material," *Ceramic Industry*, vol. 7, pp. 13-19, 2000.
- [29] M. Bhaskar, S. Akhtar and G. Batham, "Development of the Bricks from Red Mud by industrial waste (red mud)," *International Journal of Emerging Science and Engineering*, vol. 2, no. 4, pp. 7-12, 2014.
- [30] J. Somlai, V. Jobbágy, J. Kovács, S. Tarján and T. Kovács, "Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, no. 3, pp. 541-545, 2008.
- [31] Y. Liu and R. Naidu, "Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals," *Waste Management*, vol. 34, no. 12, pp. 2662-2673, 2014.
- [32] L. Piga, F. Pochetti and L. Stoppa, "Recovering metals from red mud generated during alumina production," *JOM*, vol. 45, no. 11, pp. 54-59, 1993.
- [33] Z. Liu and H. Li, "Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud - A review," *Hydrometallurgy*, vol. 155, pp. 29-43, 2015.
- [34] "EREAN (European Rare Earth (Magnet) Recycling Network)," 1 09 2013. [Online]. Available: <http://erean.eu/project.php>. [Accessed 25 10 2018].
- [35] "Conference on European Rare Earth Resources," 28-30 5 2017. [Online]. Available: <http://eres2017.eresconference.eu/>. [Accessed 25 10 2018].
- [36] "15th International Rare Earths Conference," 7-9 11 2018. [Online]. Available: <https://metalevents.com/events/15th-international-rare-earths-conference>. [Accessed 25 10 2018].
- [37] "Argus Americas Rare Earths Summit," 12-14 6 2017. [Online]. Available: <http://view.argusmedia.com/Rare-Earths-Download-Brochure-2017.html>. [Accessed 25 10 2018].
- [38] E. Deady, E. Mouchos, K. Goodenough, B. Williamson and F. Wall, "Rare earth elements in Karst-bauxites a novel untapped european resource?," in *ERES2014: 1 European Rare Earth Resources Conference*, Milos, 2014.
- [39] X.-b. Li, W. Xiao, W. Liu, G.-h. Liu, Z.-h. Peng, T.-g. Qi and Q.-s. Zhou, "Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, pp. 1342-1347, 2009.
- [40] G. Li, M. Liu, M. Rao, T. Jiang, J. Zhuang and Y. Zhang, "Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 280, pp. 774-780, 2014.
- [41] K.-h. Lim and B.-h. Shon, "Metal Components (Fe, Al, and Ti) Recovery from Red Mud by Sulfuric Acid Leaching Assisted with Ultrasonic Waves," *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, vol. 5, no. 2, pp. 25-32, 2015.
- [42] R. Kumar, J. Srivastava and Premchand, "Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications," *Environmental and Waste Management*, pp. 108-119, 1998.
- [43] Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz, T. Buyukerkek and S. Gezgin, "Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 223, pp. 95-101, 2003.
- [44] R. Zhang, S. Zheng, S. Ma and Y. Zhang, "Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 189, pp. 827-835, 2011.
- [45] Abhilash, S. Sinha, M. K. Sinha and B. D. Pandey, "Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 127, pp. 70-73, 2014.
- [46] C. R. Borra, Y. Pontikes, K. Binnemans and T. V. Gerven, "Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)," *Minerals Engineering*, vol. 76, no. May, pp. 20-27, 2015.
- [47] L. V. Tsakanika, M. T. Ochsenkühn-Petropoulou and L. N. Mendrinou, "Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 379, no. 5-6, pp. 796-802, 2004.
- [48] M. Ochsenkühn-Petropulu, T. Lyberopulu, K. Ochsenkühn and G. Parissakis, "Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching," *Analytica Chimica Acta*, vol. 319, no. 1-2, pp. 249-254, 1996.
- [49] G. D. Fulford, G. Lever and T. Sato, "Recovery of rare earth elements from Bayer process red mud". US Patent 5,030,424, 9 Jul. 1991.
- [50] "Bauxite Residue Valorisation and Best Practices," Leuven, 5-7 10 2015. [Online]. Available: <http://conference2015.redmud.org/>. [Accessed 26 10 2018].
- [51] B. Mishra and S. Gostu, "Opportunities for high volume commercial products conversion from bauxite residue," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [52] F. Kaussen and B. Friendrich, "Soda sintering process for the mobilisation of aluminium and gallium in red mud," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [53] M. Samouhos, M. Taxiarchou, P. E. Tsakiridis and K. Potiriadis, "Greek red mud residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process," *Journal of Hazardous Materials*, Vols. 254-255, pp. 193-205, 2013.


- [54] D.-q. Zhu, T.-j. Chun, J. Pan and Z. He, "Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt," *Journal of iron and steel research international*, vol. 19, no. 8, pp. 1-5, 2012.
- [55] W. Liu, J. Yang and B. Xiao, "Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, pp. 474-478, 2009.
- [56] Y.-h. Guo, J.-j. Gao, H.-j. Xu, K. Zhao and X.-f. Shi, "Nuggets Production by Direct Reduction of High Iron Red Mud," *Journal of iron and steel research international*, vol. 20, no. 5, pp. 24-27, 2013.
- [57] F. Kaussen, I. A. Sofras and B. Friedrich, "Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [58] A. Pyasi, "Value added metal extraction from red mud," National Institute of Technology Rourkela, Thesis for the degree of Master of Technology, May 2014.
- [59] R. Abdulvaliev, E. Tastanov, S. Gladishev, K. Beisembekova and N. Akhmediyeva, "Wasteless processing of red mud by hydrogarnet technology," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [60] S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, P. Tsakiridis and C. Markopoulos, "Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 157, pp. 579-586, 2008.
- [61] R. Lu, Y. Zhang, F. Zhou and X. Wang, "Research of Leaching Alumina and Iron Oxide from Bayer Red Mud," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 151, pp. 355-359, 2012.
- [62] W. Wang, Y. Pranolo and C. Y. Cheng, "Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA," *Separation and Purification Technology*, vol. 108, pp. 96-102, 2013.
- [63] C. R. Borra, J. Mermans, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans and T. Van Gerven, "Selective leaching of rare earths from bauxite residue after sulphation roasting," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [64] P. Darvis, E. Balomenos, D. Panias and İ. Paspaliaris, "The use of ionic liquids for rare earth element extraction from bauxite residue," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [65] A. Atasoy, "The comparison of the Bayer process wastes on the base of chemical and physical properties," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 90, no. 1, pp. 153-158, 2007.
- [66] S. Arslan, H. Ucbeyiay, B. Celikel, M. Baygul, S. Avcu and G. K. Demir, "ETI aluminium red mud characteristics and evaluation of dewatering performance," in *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, Leuven, 2015.
- [67] M. Kara, A. Ekerim and Ö. F. Emrulloğlu, "Kil ilaveli kırmızı çamurun inşaat sanayisinde kullanılabilirliğinin araştırılması," in *Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanımı*, Ankara, 29-30 Kasım, 1995.
- [68] S. Pişkin, A. Kantürk Figen, E. Özkan and Ü. Özçay, "Effect of Red Mud Addition on Mechanical and Physical Properties of Roof Tile," *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS)*, vol. 1, no. 5, pp. 732-736, 2013.
- [69] Y. Kılıç, E. Günay and M. Marşoğlu, "Atık kırmızı çamur kullanılarak üretilen renkli beton ürünlerin çevreye uyumluluk performansının incelenmesi," *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, vol. Sigma 31, pp. 409-419, 2013.
- [70] E. Günay, E. G. Arslan, Y. Kılıç, N. Yılmaz, M. Kara and M. Marşoğlu, "The Utilization of Waste Red Mud for Colouring of City Furnitures," *International Journal of Advances in Engineering Science and Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 29-34, 2013.
- [71] B. Karasu, M. Çakı and E. Akgün, "Seydişehir alüminyum tesisi atığı kırmızı çamurdan üretilen pigmentlerin yer ve duvar karesi sınırlarında değerlendirilmesi," in *The 2nd International Terra Cotta Symposium*, Eskişehir, Turkey, September 2002.
- [72] T. Sardohan Köseoğlu, E. Kır, S. Perçin Özkorucuklu, T. Atan, Ö. Şengül, G. Akşit and Z. Çakır, "Kompozit Membranlar Kullanılarak Kırmızı Çamurdan Metallerin Geri Kazanılması," *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 16, no. 2, pp. 184-190, 2012.
- [73] Y. Çengelöğlu, E. Kir and M. Ersöz, "Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 244, pp. 342-346, 2001.
- [74] N. Tinkılıç and E. Erdem, "Kırmızı çamurdan demir(II) sülfat (FeSO<sub>4</sub> .7H<sub>2</sub>O) üretimi," *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 2, no. 2, pp. 135-137, 1996.
- [75] E. Şayan and M. Bayramoğlu, "Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO<sub>2</sub> from red mud," *Hydrometallurgy*, vol. 57, pp. 181-186, 2000.
- [76] A. Atasoy, "Reduction of Ferric Oxides In The Red Mud by The Aluminothermic Process," in *6th International Advanced Technologies Symposium*, Elazığ, Turkey, 16-18 May 2011.
- [77] E. Erçağ and R. Apak, "Furnace Smelting and Extractive Metallurgy of Red Mud: Recovery of TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pig Iron," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 70, no. 3, pp. 241-246, 1997.
- [78] S. Dursun, D. Guclu and M. Bas, "Phosphate removal by using activated red mud from Seydisehir Aluminium Factory in Turkey," *J. Int. Environmental Application & Science*, vol. 1, no. 3&4, pp. 98-106, 2006.
- [79] Y. Çengelöğlu, E. Kır and M. Ersöz, "Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud," *Separation and Purification Technology*, vol. 28, pp. 81-86, 2002.
- [80] E. Kalkan, H. Nadaroglu, N. Dikbaş, E. Taşgın and N. Çelebi, "Bacteria-modified red mud for adsorption of cadmium ions from aqueous solutions," *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 22, no. 2, pp. 417-429, 2013.
- [81] İ. Akın, G. Arslan, A. Tor, M. Ersoz and Y. Cengelöglu, "Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud,"


Journal of Hazardous Materials, Vols. 235-236, pp. 62-68, 2012.  
[82] E. Kalkan, "Utilization of red mud as a stabilization

material for the preparation of clay liners," Engineering Geology, vol. 87, p. 220– 229, 2006.

## 4.5G Uygulamaları İçin C Şekli ve S Şekli Kıvrımlı Şeritleri ile Kompakt Tek Bantlı Monopole Anten

\*<sup>1</sup>Cihat Seker, <sup>2</sup>Muhammet Tahir Guneser

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Department of Medical Engineering Karabuk University, Turkey, [cihatseker@karabuk.edu.tr](mailto:cihatseker@karabuk.edu.tr) 

<sup>2</sup>Faculty of Engineering, Department of Electrical and Electronics Engineering, Karabuk University, Turkey, [mtguneser@karabuk.edu.tr](mailto:mtguneser@karabuk.edu.tr) 

Research Paper

Arrival Date: 20.10.2018

Accepted Date: 04.10.2019

### Öz

Bu çalışmada, 4.5G uygulamalarında kullanılmak üzere tek kutuplu kompakt mikroşerit bir anten önerilmiştir. Anten, 1,6 mm kalınlığında FR4'ten oluşmaktadır ve S şeklindeki kıvrımlı bir şeridi C şeklindeki şeridin içine basit ve kompakt bir yapı olarak yerleştirilmesi ile düzlemsel beslemeli tek bantlı olarak tasarlanmıştır. Bu yüzden, önerilen anten Ansys HFSS modülünde simüle edilmiştir ve tek frekans aralığında ışıma performansı ve anten kazancı elde edilmiştir. Geri dönüş kaybında -10 dB değeri referans alınarak bant genişliği 54.5 MHz olarak ölçülmüştür ki bu değer 4.5G standardının gereken bant genişliğini kapsamaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Kompakt mikroşerit anten, 4.5G, c şeklinde anten, s şeklinde anten.

## Compact Single-Band Monopole Antenna With C-Shaped And S-Shaped Meander Strips For 4.5G Applications

\*<sup>1</sup>Cihat Seker, <sup>2</sup>Muhammet Tahir Guneser

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Department of Medical Engineering Karabuk University, Turkey, [cihatseker@karabuk.edu.tr](mailto:cihatseker@karabuk.edu.tr)

<sup>2</sup>Faculty of Engineering, Department of Electrical and Electronics Engineering, Karabuk University, Turkey, [mtguneser@karabuk.edu.tr](mailto:mtguneser@karabuk.edu.tr)

### Abstract

In this study, we proposed a compact microstrip monopole antenna, capable for 4.5G application. It is consisted of FR4 with thickness of 1.6mm and it was designed as planar-fed single-band by embedding an S-shaped meander strip into a C-shaped strip as a simple and compact structure. Thus, the proposed antenna was simulated in the Ansys HFSS module and various antenna parameters such as radiation performance and antenna gain were obtained in a single frequency range. The return-loss bandwidth was measured as 54.5 MHz centering at 2.59 GHz, covering the required bandwidth of 4.5G standard, as a reference of -10 dB.

**Keywords:** compact microstrip antenna, 4.5G, c-shaped antenna, s-shaped antenna.

## 1. INTRODUCTION

In last decades, wireless communication technologies have effected a rapidly rapid rise. And designing various antenna models has played an effective and important role on wireless applications. Microstrip antennas can be designed for use in many wireless communication techniques such as Wi-Max, Wi-Fi and WLAN. Microstrip antenna was offered in the beginning 1970's and this development led a breakthrough in the area of antenna design. Owing to easy to manufacture and being cheap, Microstrip Patch Antenna (MPA) is widely used and implemented.

Although MPAs are known by antenna designers as low profile antennas, they perform well on planar and non-planar surfaces. For to be used in popular wireless communication techniques (nowadays especially LTE and LTE-Advanced) above 100 MHz frequencies range, MPAs can be designed [1]. In fact these kinds of antennas are produced on a dielectric substrate. Interoperability into various telecommunication systems is one of the advantages of this structure. However, the most important part here is a reasonable selection range. Decreased performance and reduced structure can lead to a coupling problem. Occasionally, the increase of space leads to indefinite convexity [2-8].

In this paper, we designed an S-shaped embedding meander strip into a C-shaped strip MPA that produces single band resonating at 2.59 GHz with great return loss. The antenna we have designed works at the central frequency of 2.59 GHz, which is 4.5G LTE-Advanced in the literature [9-15].

## 2. DESIGN OF THE ANTENNA

In general, because of it has only one resonance, microstrip antenna bandwidth is not very wide. Therefore, to design a wideband antenna, minimum two resonant parts are needed as each one operating at its own resonance. So, wideband or multiband performance can be obtained by overlapping of these resonances. To obtain wide bandwidth with a single resonance band so, this design was chosen. Additionally, in this design as in the traditional UWB monopole antenna was deployed a solid ground plane, on the other side as shown in Fig. 1. Achieving wideband together with good impedance matching over the whole operating band, the above design abilities are offered. The C-shaped patch with lengths  $L_3$ ,  $L_5$  and widths  $W_1$ ,  $W_8$  is the basis of monopole radiation, which is within the rectangular patch with the S-shaped patch.  $L_1$  and  $L_2$ , contain vertical and horizontal stripes, respectively, which constitute the outermost patch. The ground plane of the antenna is a solid rectangular plane as in general microstrip-fed monopole antennas. This simple geometry also facilitates the production of the proposed antenna. Entire size of the antenna has been expressed in mm, and dimensions of ground plane 27 mm and 44 mm, length and width respectively. The width of the microstrip feedline was chosen 1 mm to minimize the return loss by providing 50  $\Omega$  characteristic impedance.

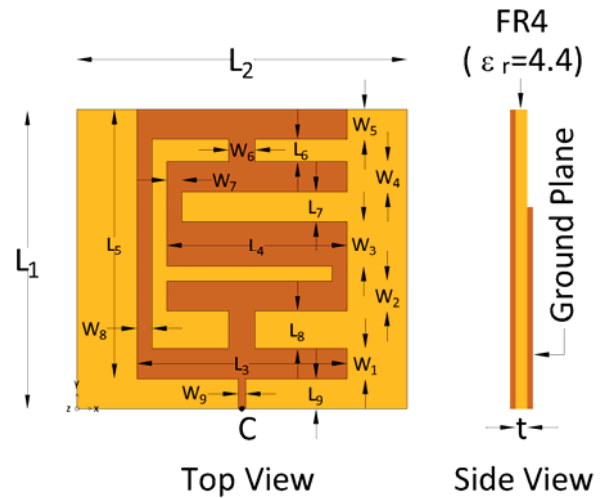


Figure 1. Dimensions of the antenna.

Table I. Antenna Parameters

Parameter	mm	Parameter	mm
$L_1$	40	$L_7$	4
$L_2$	44	$L_8$	5
$L_3$	28	$L_9$	4
$L_4$	24	$W_1$	4
$L_5$	36	$W_2$	4
$L_6$	3	$W_3$	6
$W_4$	4	$W_8$	2
$W_5$	4	$W_9$	1
$W_6$	3.5	t	1.6
$W_7$	2		

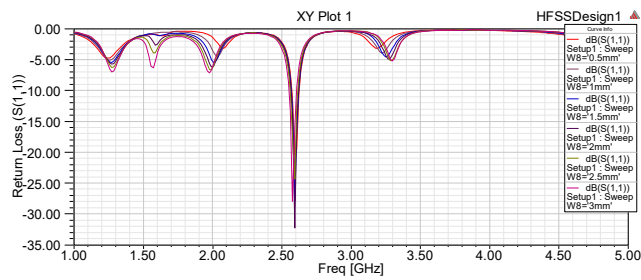
To reduce the antenna area, the radiating plane is placed so that the upper surface of the substrate is centered. FR4 substrate with a thickness of 1.6 mm was used to avoid any coupling between the radiating plane and the ground plane. In Table I all dimensions of the recommended broadband antenna are sorted. The antenna could not be produced due to lack of laboratory facilities. This wideband antenna was designed on an FR-4 substrate with 1.6-mm-thick, a loss tangent of 0.024, permittivity of 4.4.

To research and optimize the presented antenna configuration numerically, finite element analysis based on Ansoft HFSS is used. Optimized parameters of designed antenna are seen on Table I. The return loss of proposed antenna seen in Fig. 7. The simulation result clearly shows that the proposed antenna has a resonance at 2.59 GHz and has a 54.5 MHz bandwidth in the same band. Obviously, with reference to -10 dB, the bandwidth covers the entire spectrum from 2.56 to 2.61 GHz. The effects of the C-shape patch, S-shape patch and the addition of an S-shaped patch into the C-shaped patch on the traditional rectangular patch without any changes in the ground plane were examined and



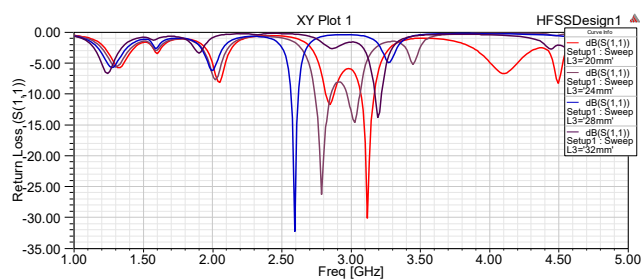
analyzed in Fig. 7. In these cases, remember that all non-mentioned dimensions are the same as those listed in Table I. In the case of the C-shaped patch, the resonances are seen at 1.43 and 2.06 GHz, respectively, but the return loss values are quite weak as reference -10 dB. In the case of the S-shaped patch, the resonance frequency of the MPA is quite different from the desired resonance frequency. Nevertheless, in this situation the proposed antenna has resonance at 2.02 GHz. Eventually, it is observed that in the case of embedding an S-shaped meander strip into a C-shaped will remarkable improve return loss value at 2.59 GHz and also proposed design has one resonance frequency.

**2.1. Change in C-Shape Strip Parameters**



**Figure 2.** The simulation result of the return loss against the frequency for the various  $W_8$  values in the proposed antenna, other parameters were kept constant.

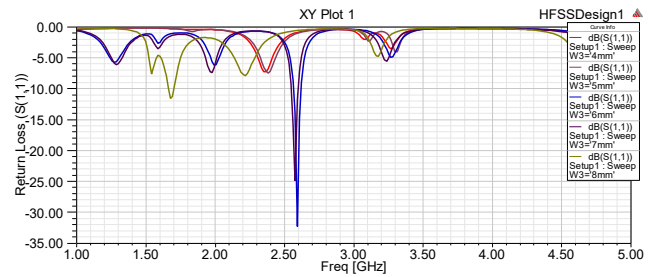
The  $W_8$  width of the C-shaped strip of the proposed antenna is simulated between 0.5 and 3 mm and the results are given in Fig. 2. In cases where the selected width value is not 2 mm, a small amount of shifts in the desired resonance frequency was observed. Also, there was slight variations in bandwidth. There were great variations in the return loss parameter than the resonance frequency and bandwidth. Considering all parameters, the width of the c-shaped strip,  $W_8$  was decided to be 2 mm.



**Figure 3.** The simulation result of the return loss against the frequency for the various  $L_3$  values in the proposed antenna, other parameters were kept constant.

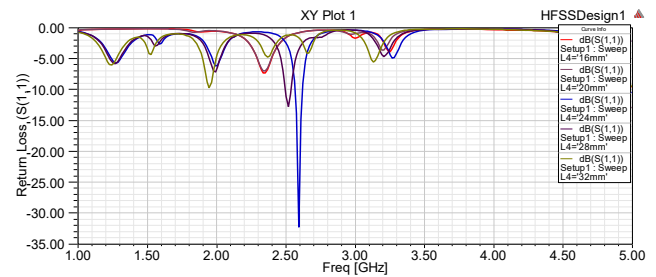
The  $L_3$  length of the C-shaped strip of the proposed antenna is simulated between 20 and 32 mm and the results are given in Fig. 3. In case of the length is 20 and 24 mm, two resonance frequencies are observed but these frequencies are not desired frequencies. Also the return loss values are relatively low. Similarly, if the length is 32 mm, a resonance frequency is observed, but this frequency is not the desired frequency. 28 mm was preferred because of the resonance at the desired frequency and good return loss value.

**2.2. Change in S-Shape Strip Parameters**



**Figure 4.** The simulation result of the return loss against the frequency for the various  $W_3$  values in the proposed antenna, other parameters were kept constant.

The  $W_3$  width of the S-shaped strip of the proposed antenna is simulated between 4 and 8 mm and the results are given in Fig. 4. In case of the width is 4, 5 and 8 mm, it is seen that the proposed antenna does not resonate at the desired frequency. In addition, the input impedance matching in these values is quite poor. It is better than the other cases where the width is 7 mm, but the resonance at the desired frequency wasn't achieved. If the simulation result is carefully examined, it will be seen that the best performance will be obtained if the width of S-shape strip is 6 mm.



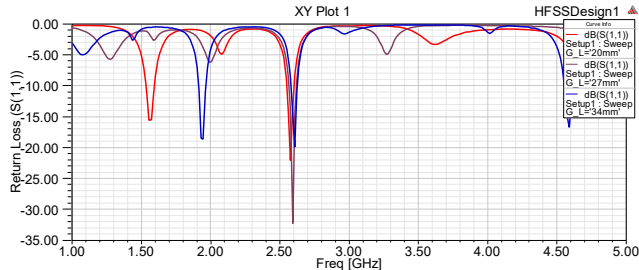
**Figure 5.** The simulation result of the return loss against the frequency for the various  $L_4$  values in the proposed antenna, other parameters were kept constant.

The  $L_4$  length of the S-shaped strip of the proposed antenna is simulated between 16 and 32 mm and the results are given in Fig 5. In the case where the length of the S-shaped patch is 16, 20 and 32 mm, the value of -10 dB cannot be exceeded, pretty poor impedance matching was observed. In the case of 28 mm, the resonance frequency of the proposed antenna is close to the desired resonance frequency, but the problem of impedance matching has still not been solved. As can be seen from Fig. 5, the length of the S-shaped patch was selected as 24 mm to provide the desired resonance frequency to eliminate the problem of impedance mismatch.

**2.3. Change of Size in Ground Plane**

The presented antenna is simulated by changing the ground plane length from 20 to 34 mm and Fig. 6 is shown. When the ground plane length is different from 27 mm, it is seen that the bandwidth decreases and the return loss value decreases at the resonance frequency. A decrease in the return loss value means that there is a mismatch in the input

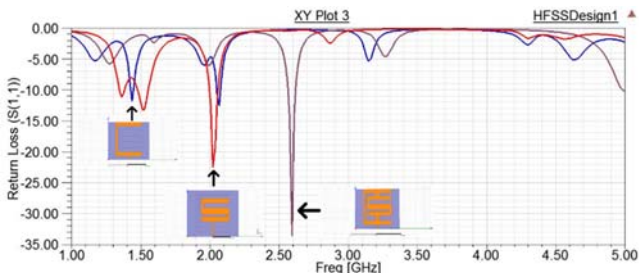
impedance of the antenna. In addition, a small amount of shifts in the resonance frequency were observed. Clearly, the optimum ground plane length is 27 mm due to the best possible bandwidth and input impedance matching.



**Figure 6.** The simulation result of the return loss against the frequency for the various ground plane length in the proposed antenna, other parameters were kept constant.

**3. RESULTS AND DISCUSSIONS**

The performance of the patch antenna obtained by inserting the S-shaped patch into the C-shaped patch is tested by means of the HFSS software. Various antenna parameters, such as Return loss, VSWR, Gain and Radiation pattern, were analyzed in the frequency range of 1 to 5 GHz. The patch antenna was shown to resonate at a single frequency with reference to -10 dB. Analysis results are shown in the figures.

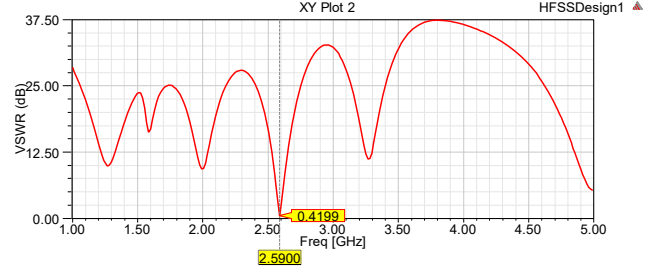


**Figure 7.** Simulation result of the proposed antenna, the C-shaped strip, the S-shaped strip and the final shape.

**Table II.** Proposed antenna's return loss and bandwidth.

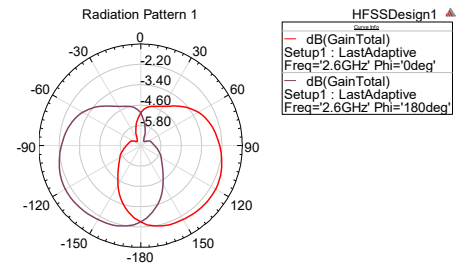
Resonant Frequency (GHz)	Band covered	Return loss (dB)	Bandwidth (MHz)
2.59	S	-32.33	54.5

The proposed antenna has one resonance frequency in the frequency range 1 to 5 GHz when analyzed according to the return loss parameter. At the desired center frequency of 2.59 GHz, the return loss value is observed to be -32.33 dB. Between two points with return loss values -10 dB around the center frequency, the bandwidth is found 54.5 MHz. The proposed antenna resonates in the frequency range of 2.5 to 2.65 GHz, which corresponds to the LTE-Advance communication. The above-mentioned parameters, such as the resonance frequency and to it corresponding band, return loss and bandwidth, are shown in Table II.

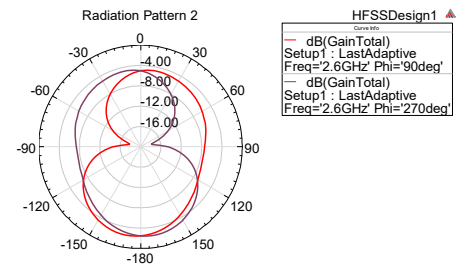


**Figure 8.** Proposed antenna's voltage standing wave ratio.

Back reflections arising from the empadans difference between the transmission line and the load are called VSWR. VSWR also represents RF power transmission efficiency from power source to load, via a transmission line. The proposed antenna design's VSWR parameter is shown in Fig. 8. Obviously the VSWR value at the desired frequency is about 0.41 dB, which proves to be a excellent matching.



**Figure 9.** Proposed antenna's directivity at 2.59 GHz in E-plane.

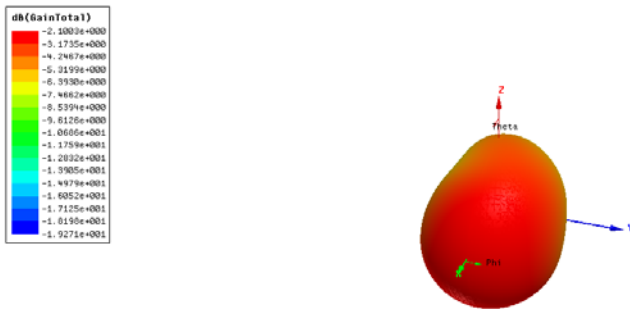


**Figure 10.** Proposed antenna's directivity at 2.59 GHz in H-plane.

**Table III.** Proposed antenna's directivity in E and H plane at resonance frequency

Resonant Frequency (GHz)	Directivity in E plane (dB)	Directivity in H plane (dB)
2.59	2.70	2.04

Directivity is a term that expresses how strong the antenna radiation is in certain selected directions. The presented antenna directivity at 2.59 GHz in E and H plane as shown in Fig. 9 and Fig. 10 respectively. The figure shows  $\phi = 0$  and  $\phi = 90$  degrees states of the radiation pattern. The directivity values at 2.59 GHz for the offered antenna are given in Table III.



**Figure 11.** Proposed antenna's gain.

The ratio of the power density of a directional antenna at one point to the power density at the same point of the non-directional antenna fed by the same power is defined as the gain of the directional antenna at that point. Due to MPAs advantageous properties, are used in a wide variety of applications, but they have two major disadvantages, such as narrow bandwidth and low gain. The proposed antenna gain within the range of 1 to 5 GHz is shown in Fig. 11. Obviously, the gain at central frequency 2.59 GHz is low.

#### 4. CONCLUSION

In this study, a microstrip antenna is designed to operate in a single band in which an electrically small S-shaped patch is inserted into a C-shaped patch. This antenna can be used in modern communication systems, especially in wireless communication. Satisfactory gain was acquired in this antenna on resonant frequency. Also resonance frequency is within the S band frequency range. Additionally, the gain and directivity are pretty affecting. The size of the proposed MPA is compact and small in order to get the desired resonance frequency. The presented antenna has 1.6 mm thick, although utilizing the FR4 substrate. We suggest that our prototype antenna will work very well in LTE-Advanced communication. Designing an MPA by placing a S-shaped patch into a C-shaped patch is very different from the other LTE-Advanced antennas in the literature.


#### REFERENCES

- [1] C. A. Balanis, "Fundamental Parameters of Antennas," *Antenna Theory Anal. Des.*, pp. 27–114, 2005.
- [2] V. Mathur et al., "Design of microstrip antennas fed four-microstrip-port waveguide transition with slot radiators," *IEEE Transactions of Antennas Propagation*, vol. 55, no. 10,

pp. 2769–2773, 2015.

- [3] C. C. Yu and X. C. Lin, "A dual-band CPW-fed inductive slot-monopole hybrid antenna," *IEEE Transactions of Antennas Propagation*, vol. 56, no. 1, pp. 282–285, 2008.
- [4] K. Fertas et al., "Design and optimization a CPW-fed tri-band patch antenna using genetic algorithms," *Application Computer Electromagn. Soc. J.*, vol. 30, no. 7, pp. 754–759, 2015.
- [5] H.-S. Y. H.-S. Yoon, R. A. Bhatti, "Design of a novel multiband internal antenna for personal communication handsets," *TENCON 2007 - 2007 IEEE Reg. 10 Conf.*, pp. 1991–1994, 2007.
- [6] M. T. Islam, M. M. Islam "Dual-band operation of a microstrip patch antenna on a Duroid 5870 substrate for Ku- and K-bands," *Sci. World J.*, vol. 2013.
- [7] A. T. Mobashsher, R. Azim, "UWB antenna with notched band at 5.5 GHz," *Electron. Lett.*, vol. 49, no. 15, pp. 922–924, 2013.
- [8] K. Sarabandi and N. Behdad, "Dual-band reconfigurable antenna with a very wide tunability range," *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 54, no. 2, pp. 409–416, 2006.
- [9] S. Parkvall et al., "LTE-Advanced - Evolving LTE towards IMT-Advanced," in *IEEE Veh. Technol. Conf.*, 2008.
- [10] F. Boccardi et al., "Multiple-antenna techniques in LTE-advanced," *IEEE Commun. Mag.*, vol. 50, no. 3, pp. 114–121, 2012.
- [11] N. Mohankumar, "Performance Evaluation of Multi Antenna Techniques in LTE," *Int. J. Mob. Netw. Commun. Telemat.*, vol. 2, no. 4, pp. 97–105, 2012.
- [12] T. Urbanec and M. Pokorný, "LTE tunable antenna design," *2013 7th Eur. Conf. Antennas Propag.*, pp. 847–850, 2013.
- [13] W. Wang, L. Liu, "Design and performance investigation of a 2.6 GHz dual-element MIMO antenna system for LTE terminal," in *Proceedings - 2012 6th Asia-Pacific Conference on Environmental Electromagnetics, CEEM 2012*, 2012, pp. 226–229.
- [14] Y. S. Wang and J. H. Lu, "Internal uniplanar antenna for LTE/GSM/UMTS operation in a tablet computer," *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 61, no. 5, pp. 2841–2846, 2013.
- [15] Y. Feng, R. Li and F. Ahmed, "Development of a compact planar multiband MIMO antenna for 4G/LTE/WLAN mobile phone standards," in *Antennas & Propagation (ISAP), 2013 Proceedings of the International Symposium on*, 2013, vol. 1, pp. 539–542.

## Sb Katkılı CuO Filmlerinin Yapısal ve Optik Özellikleri

\*<sup>1</sup>Şilan Baturay\*<sup>1</sup>Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Diyarbakır/Türkiye,  
silan@dicle.edu.tr 

Research Paper

Arrival Date: 16.08.2019

Accepted Date: 18.12.2019

### Öz

(111) tercihli yönelimli Sb katkılı CuO ince film, çeşitli ağırlık oranlarında (ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 3 Sb), soda kireç cam alttaşı (SLG) üzerine dönel kaplama tekniği kullanılarak büyütüldü. Farklı Sb katkısının CuO filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerindeki etkisi, X-ışını difraksiyon (XRD) ünitesi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-vis spektrofotometresi kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Filmlerin X ışını kırınım spektroskopisi çalışmaları, ince filmlerin tercihli yönelim boyunca polikristal doğaya sahip olduklarını göstermektedir. Tüm CuO ince film morfolojisi yüzeyde kusur olmaksızın homojen doğaya sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen CuO filmlerin geçirgenliği, Sb içeriğindeki artışla değişmiştir. Ultraviyole görünür bölge spektrofotometre ölçümleri, elde edilen filmlerin enerji bant aralığında 1.70'den 2.37 eV'ye kadar radikal bir şekilde artış olduğunu göstermektedir. Sb katkılı CuO ince film optik özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği söylenebilir.

**Anahtar Kelimeler:** İnce film, Geçirgenlik, Enerji bant aralığı, XRD

## Structural and Optical Properties of Sb Doped CuO Films

\*Şilan Baturay

\*<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Dicle University, Diyarbakir/Turkey, silan@dicle.edu.tr

### Abstract

Preferentially (111) oriented Sb-doped CuO thin film with various weight fractions (0, 1, 2 and 3 wt% of Sb) have been grown on soda-lime glass substrate (SLG) by spin coating technique. The effect of Sb doping in different amounts on the structural, morphological and optical properties of CuO films was comprehensively investigated via X-ray diffraction (XRD) unit, scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis spectrophotometer. X-ray diffraction spectroscopy studies of the films indicate that thin films are polycrystalline nature along the preferential direction. The morphology of all CuO thin film is uniform with no cracking in the surface. The transmittance of the CuO films changed with an increase in Sb content. Ultraviolet-visible spectrophotometer measurements indicate that a radical increase in the energy band gap of the films with an increase in Sb content from 1.70 to 2.37 eV. It can be said that the optical properties of the Sb doped CuO thin film were significantly changed.

**Keywords:** Thin film, Transmittance, Energy band gap, XRD

### 1. INTRODUCTION

Technological advancements and nanoscience have played an important role both in encouraging the invention of a new phenomenon, industrial revolutions and in the development of economy for the 21st century [1, 2]. In recent years, transition metal oxides have attracted the researchers' interest owing to their unique properties for technological point of view. Among all the transition metal oxides such as iron oxide and zinc oxide nanostructures, copper oxide

(CuO) films have attracted a wide interest because of their immense potential applications in various field of science and technology including optics, optoelectronics, biosensor, solar cell technology, gas sensing, catalysis, transducers and capacitors [2-12]. Transition metal oxides have novel electronic, magnetic and optical properties that are different from their conventional bulk counterparts [11].

Copper oxide thin films are important monoclinic p-type transition metal oxide semiconductor, having a narrow band

gap of 1.21 – 2.1 eV [13-15]. CuO has an important advantage in device applications since it has several attractive features such as favorable capacitive, easily produced in different shapes, low cost, non-toxicity and available resources [16].

CuO thin films also play an important role in catalysis and solar energy conversion applications because of their several advantages such as high activity and selectivity in reactions [17]. A broad variety of physical and chemical techniques have been used for the fabrication of CuO films, such as molecular beam epitaxy [18], hydrothermal process [19], thermal evaporation [20], thermal decomposition [21], magnetron sputtering [22], pulsed laser deposition [23]. In this study, the spin coating method is employed to get high-quality films to control crystalline growth and amorphous surfaces.

This technique has been proved to be a very efficient method in producing thin films such as relatively homogenous deposition in air condition, easy control of film thickness at different concentrations and fine composition [24, 25]. Besides, a number of metal atoms can be used as doping elements of nanostructured films to improve the physical and chemical properties of materials to meet the specific demand and device applications. Generally, doping elements make radical variation in optical, electrical, structural and magnetic properties of CuO films by changing electronic properties. Cu has hole doping and electron doping mechanisms owing to its different oxidation states such as  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{3+}$  [26, 27].

In recent years, a number of studies have been carried out on doping elements of CuO thin films however it maintains a difficulty to get high quality of thin films with excellent physical and chemical behavior. Among p-type nanostructured metal oxides, CuO doped with transition elements has attracted considerable attention for its excellent device application in gas sensor applications, catalysts and spintronic devices owing to high activity and selectivity in reactions and Curie temperature [28]. Many authors have shown that the changes in the material's physical and chemical properties are associated with CuO doping with various dopants [29-33]. Yun et al. have prepared Sb doped p-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  films by electro deposition method [34]. They showed that the addition of Sb dopants in the  $\text{Cu}_2\text{O}$  significantly improved the characteristic properties of the film.

In this study, Sb doped CuO films were grown by using spin coating technique. Then, all films were annealed at 450 °C to develop their properties. The optical, structural and morphological properties of Sb doped CuO thin films have not been comprehensively investigated and the knowledge in the literature about this study is very limited. Therefore, the concentration effect on CuO film was comprehensively investigated in this study.

## 2. EXPERIMENTAL

Pure and Sb doped CuO thin films with different weight fractions (0, 1, 2 and 3 wt% of Sb) were grown by spin coating technique using a solution containing 0.1 M copper (II) acetate ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 0.01 M antimony (III) chloride fabricated under optimized condition. To obtain a clear and homogenous blue solution, copper (II) acetate and antimony (III) chloride solutions with a high purity of about 98% were prepared. 0.1 M copper (II) acetate and 0.01 M antimony (III) chloride solution was separately stirred in ethanol for 24 h. Then, an adequate amount of antimony (III) chloride was slowly mixed into the copper (II) acetate solution to obtain various doping concentrations (i.e. 0, 1, 2 and 3 %) and then the solutions were stirred for 8 h until a clear and homogeneous blue solution was attained. In this study, it has been reported that various Sb doping concentrations have effects on CuO thin film.

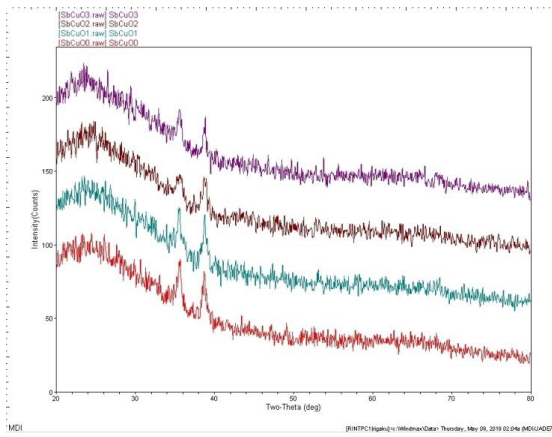
Prior to deposition process, the used SLG substrates were firstly boiled in the solution of 5:1:1  $\text{H}_2\text{O}$  (water),  $\text{NH}_3$  (ammonia) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (hydrogen peroxide) for 15 min at 90 °C and then in the solution of 5:1:1  $\text{H}_2\text{O}$  (water),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (hydrogen peroxide) and HCl (hydrogen chloride) for 15 min at 90 °C to obtain a clear surface. Then, these SLG substrates were stirred in acetone for 5 min to obtain a clear surface. Finally, these substrates were cleaned by double distilled water and then dried.

After drying the substrates and preparing the solutions, the thin films were fabricated using spin coating technique at a spin rate of 2000 rpm for 63 s for 10 layers of deposition and then, each layer of the thin films was preheated at 220 °C for 12 min on a hot plate. The Sb-doped CuO thin films were annealed at 450 °C for 1 h in a furnace. The effect of Sb doping in different amounts on the optical, morphological and structural properties of CuO thin film was studied in this work. The crystalline properties and phase purity of the acquired Sb-doped CuO thin film were investigated by an X-Ray Diffractometer (XRD) unit. The surface morphology of all thin films was obtained by scanning electron microscopy (SEM). The optical measurements such as transmittance and energy band gap of all thin films were analyzed using a UV-Vis spectrophotometer in the 300-1100 nm wavelength range.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Structural analysis

For structural and phase purity analysis, pure and Sb doped CuO films were deposited on soda-lime glass substrate using spin coating technique, XRD spectrum of all the films was investigated by an X-ray diffractometer and the results are shown in Fig.1. The XRD patterns were investigated at a scan rate of 0.02° and an operating voltage (V) with current (I) of 40 keV and 30 mA, respectively.



**Figure 1:** XRD patterns of the films

method grown Cu<sub>2</sub>O thin films fabricated at a substrate temperature of 300°C [36]. Yoon et al. reported a dominant phase of CuO prepared using ion beam sputtering method at a different baking temperature ranging from 25 to 400 °C [37]. Luzeau et al. also reported that a mixture of Cu, CuO and Cu<sub>2</sub>O phases fabricated via an oxygen plasma source at a different baking temperature from 450 to 600°C [38]. Increasing the Sb doping caused a decrease in the intensity of all diffraction peaks at first as the intensity of (002) and (-111) observed to gradually decrease. However, the peak (111) is still seen even for the highest Sb doping. It is important to note here that the intensities of XRD peaks declined as Sb was doped in CuO and increasing Sb doping in CuO thin films caused degenerate the crystalline quality of films. For the Sb (0, 1, 2 and 3%) doped CuO thin film, crystallite size (*D*) was calculated by measuring the peak full width at half maximum (FWHM) using the Scherrer's equation [10].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{1}$$

**Table1:** Structural parameters derived from XRD measurements of pure and Sb doped CuO thin film films.

Sample	2 theta (Degree)	FWHM (degree)	Grain Size (Å)	d-Spacing (Å)	Dislocation Density (δ)x10 <sup>14</sup> (m <sup>-2</sup> )	Strain (10 <sup>-4</sup> )	Orientation
Pure CuO	35.56	0.546	160.2	2.5225	38.97	22.62	002
	35.68	0.543	160.3	2.5143	38.92	22.61	- 111
	38.70	0.468	187.3	2.3248	28.51	19.34	111
1% Sb:CuO	35.62	0.543	161.9	2.5185	38.15	22.61	-111
	38.82	0.541	163.5	2.3180	37.41	22.16	111
2% Sb:CuO	38.68	0.682	129.1	2.3259	60.00	28.07	111
	39.00	0.610	145.0	2.3076	47.56	25.10	200
3% Sb:CuO	38.88	0.468	148.4	2.3144	45.41	19.33	111

It can be seen in Fig.1 that all films have polycrystalline nature, giving the formation of monoclinic structure. The peak positions of the XRD pattern were located at around  $2\theta = 35.5, 35.6, 38.7$  and  $39.00^\circ$  corresponding to (002), (-111), (111) and (200) planes for Sb (0, 1, 2 and 3%) doped CuO film, respectively. Furthermore, we can see from the XRD data that there are clear changes in the peak positions in the spectra, which may be attributed to the substitution of Cu atoms by Sb atoms affecting the monoclinic structure of the parent CuO thin films. Sekhar indicated that CuO thin film has (002) and (111) planes when thin films were deposited at 400–500°C temperature [35]. Maruyama reported that both Cu<sub>2</sub>O and CuO phases using chemical vapor deposition

where  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray beam (1.5418Å),  $\theta$  is the Bragg diffraction angle and  $\beta$  is the angular width of the peak at half-width maximum (FWHM) and *D* is the calculated crystalline size of the CuO films, as indicated in Table 1.

It can be seen in Table 1 that the crystallite size of Sb doped CuO films was found to be in the range of 12.9–18.7 nm. This shows that the crystallite size changes with the increase of Sb doping in CuO film, which may be owing to high radius (121.76 Å) of Sb ions in solution. Balamurugan and Mehta indicated that as the oxygen flow rate increases, the crystallite size of the film decreases [13]. Gülen et al reported that the crystallite size of 0.02% Mn-doped CuO film

decreases while the crystallite size of 0.06 and 0.10 Mn-doped CuO film increases [39].

The dislocation density value  $\delta$  (the number of defects in CuO films) is calculated using the following equation:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

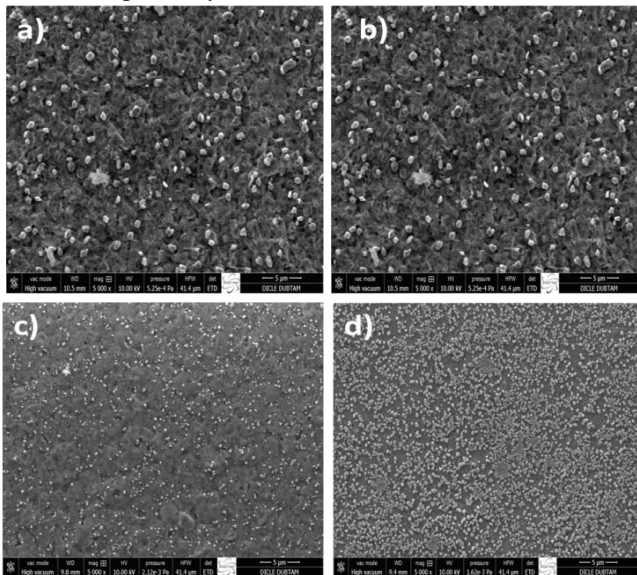
where  $D$  is the crystallite size. Strain ( $\epsilon$ ) of the pure and Sb-doped CuO films is calculated from the following equation:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \quad (3)$$

Both strain and dislocation density in our work changed with increasing of Sb concentration in the solution. The changing of the dislocation density shows deterioration of the crystallinity with an increase in Sb doping effect. We can see in Table 1 that the main cause of change in crystallite size for all orientation is associated with a change in strain. These changes indicate the proof of the strain in the pure and Sb-doped CuO films.

### 3.2. Surface morphology studies

The SEM images of pure and 1, 2, 3% Sb-doped CuO thin film with various Sb concentrations are shown in Fig 2 (a, b, c and d), respectively.



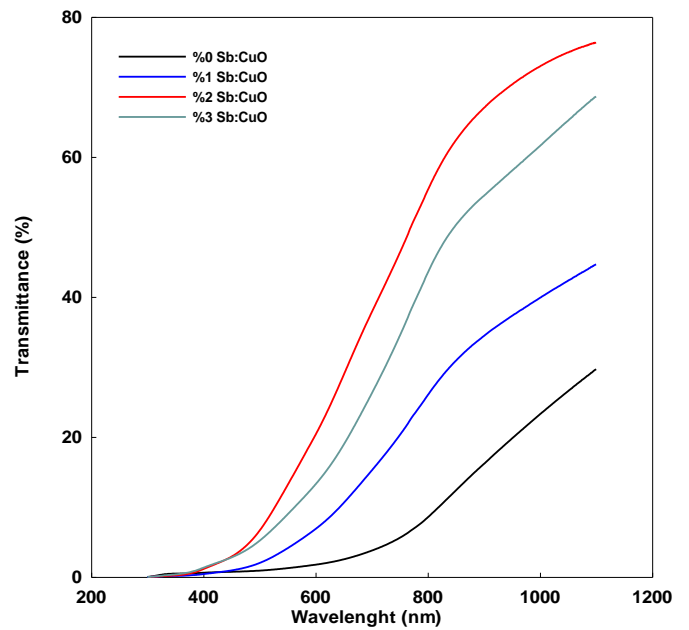
**Figure 2:** SEM image of a) pure CuO film, b) 1% Sb-doped CuO film, c) 2% Sb-doped CuO film, d) 3% Sb-doped CuO film

As seen in Fig. 2, the surface topology of the thin films has uniform surfaces without any cracks or pinholes for all CuO films. The surface topology of the films has comparatively smooth surfaces and grains are spherical. It can be said that all thin film surface is also composed of densely packed nanoparticles and the coverage rate of the nanoparticles comparatively increased with Sb. A similar change in the SEM images was reported in our previous work [40].

Additionally, it can be said that the doping concentration of Sb affected the appearance of the Sb-doped CuO film’s surface topology.

### 3.3. Optical studies

The optical properties of CuO films fabricated onto soda-lime glass substrates were analyzed to observe the effect of doping on the energy band gap  $E_g(\lambda)$  and the transmittance  $T(\lambda)$  by using a UV–visible spectrophotometer in the wavelength range from 300 to 1100 nm. There was not seen any other peak in the UV-vis area because all thin films have a good quality (clear and homogenous). Fig. 3 indicates the optical transmission spectra of CuO films for various concentrations.

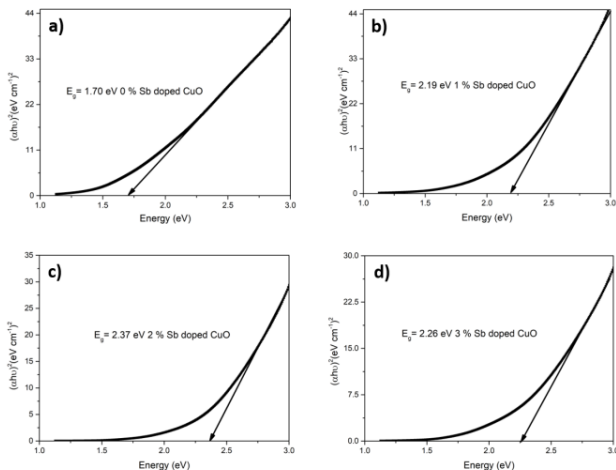


**Figure 3:** Transmittance of pure and Sb doped CuO thin films

Pure CuO thin film has a minimum transmittance value compared to the other thin films. Gülen et al. indicated that pure CuO transmits the higher wavelengths at small percentages using SILAR method and they showed that Mn-doped CuO film exhibited transparency around 80% [39]. Also, Joseph et al. indicated an enhancement in the transmittance for the spray fabricated 10% Fe-doped CuO films [41]. As seen in Fig. 3, the transmission of Sb doping in the solution increases with increasing of incorporation concentrations and the highest transmittance value for films was obtained at 2% as compared to the others. It can be said that the transmittance value of Sb-doped CuO thin film changed with Sb doping level owing to the differences in the microstructure. The energy band gap of pure and Sb-doped CuO thin films in the wavelength range of 300–1100 nm was investigated and illustrated in Fig. 4. For such materials, optical absorption theory shows that the absorption coefficient ( $\alpha$ ) and incident photon energy ( $h\nu$ ) are correlated as follows:

$$\alpha hv = K(hv - E_g)^n$$

where  $K$  is an energy-independent constant related to the material,  $hv$  is the photon energy and  $E_g$  is the energy band gap. A curve of  $(\alpha hv)^2$  vs. photon energy ( $hv$ ) for the 0, 1, 2, 3% Sb-doped CuO thin film as shown in Fig. 4 (a, b, c and d) indicates the effect of different concentration fractions on the energy band gap ( $E_g$ ).



**Figure 4:** Energy band gap of **a)** pure CuO film, **b)** 1% Sb-doped CuO film, **c)** 2% Sb-doped CuO film, **d)** 3% Sb-doped CuO film

The calculated energy band gap of the films found from this curve was 1.70, 2.19, 2.37 and 2.26 eV for 0, 1, 2, 3% Sb doped CuO films, respectively. Sb doping has changed the energy band gap owing to the band tailing effect [31], which indicates that Sb could be used to regulate the optical band gap of CuO films. Joseph et al. reported that the values of  $E_g$  for the CuO thin films on doping with Fe increased [41]. Gülen et al indicated that energy band gap of Mn-doped CuO films increased from 1.98 to 2.20 related to increasing of Mn doping fractions [39]. Yıldız et al. showed that energy band gap of In doped CuO thin films using sol gel dip coating method increases from 1.24 to 1.46 eV with the increasing doping fractions [42].

#### 4. CONCLUSION

In summary, we have investigated the structural, morphological and optical properties of pure and Sb doped CuO thin film via spin coating technique. The X-ray diffraction pattern study indicates that all thin films have polycrystalline nature and the crystallite size of CuO films has changed with increasing of Sb doping.

The SEM images of all thin films demonstrate that the morphological properties of all thin films are dependent on Sb doping fractions. One can easily see that the energy band gap of 1, 2 and 3% Sb doped CuO film increased compared to pure CuO film. The transmittance value changed depending on Sb doping fractions and the highest

transmittance value was found to be for 2% Sb-doped CuO film in the visible range.

#### 5. REFERENCES

- [1]. M. Sahoo, S. Sabbaghi and R. Saboori, "Synthesis and characterization of mono sized CuO nanoparticles", *Materials Letters*, vol. 81, no 15, pp. 169-172, August 2012.
- [2]. P. Ball and L. Garwin, "Science at the atomic scale. Nature", vol. 355, no. 6363, pp. 761-766, February 1992.
- [3]. LC. Chen, "Review of preparation and optoelectronic characteristics of Cu<sub>2</sub>O-based solar cells with nanostructure", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, no.5, pp. 1172-1185, October 2013.
- [4]. X. Zhang, D. Zhang, X. Ni and H. Zheng "Optical and electrochemical properties of nanosized CuO via thermal decomposition of copper oxalate", *Solid-State Electronics*, vol. 52, no. 2, p p. 245-248, February 2008.
- [5]. Gou, X., G. Wang, J. Yang, J. Parka and D. Wexlera "Chemical synthesis, characterisation and gas sensing performance of copper oxide nanoribbons", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 9, pp. 965-969, 2008.
- [6]. J. Tamaki, K. Shimano, Y. Yamada, Y. Yamamoto, N. Miura and N. Yamazoe "Dilute hydrogen sulfide sensing properties of CuO-SnO<sub>2</sub> thin film prepared by low-pressure evaporation method", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 49, no. 1, pp. 121-125, June 1998.
- [7]. SD. Seo, YH. Jin, SH. Lee, HW. Shim and DW. Kim "Low-temperature synthesis of CuO-interlaced nanodiscs for lithium ion battery electrodes", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6: pp. 2-7, May 2011.
- [8]. N. Topnani, S. Kushwaha and T. Athar, "Wet synthesis of copper oxide nanopowder", *International Journal of Green Nanotechnology: Materials Science & Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 67-73, November 2010.
- [9]. K. Mageshwari, SS. Mali, R Sathyamoorthy and PS.: Patil "Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications", *Powder technology*, vol. 249, pp. 456-462, November 2013.
- [10]. DP. Dubal, GS. Gund, CD. Lokhande and R. Holze "CuO cauliflower for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition", *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 2, pp. 923-928, February 2013.
- [11]. NM. Basith, JJ. Vijaya, LJ. Kennedy and M. Bououdina "Structural, morphological, optical, and magnetic properties of Ni-doped CuO nanostructures prepared by a rapid microwave combustion method", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 17, p p. 110-118, September 2014.
- [12]. İY. Erdoğan and Ö. Güllü, "Optical and structural properties of CuO nanofilm: its diode application", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, no. 1, pp. 378-383, March 2010.
- [13]. B. Balamurugan and B. Mehta, "Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation", *Thin Solid Films*, vol. 396, no.1, pp. 90-96, September 2001.




- [14]. F. Marabelli, G. Parravicini and F. Salghetti Drioli, "Optical gap of CuO", *Physical Review B*, vol. 52, no. 3, pp. 1433, July 1995.
- [15]. J. Ghijsen, LH. Tjeng, JV. Elp, H. Eskes, J. Westerink, GA. Sawatzky and MT. Czyzyk "Electronic structure of Cu<sub>2</sub>O and CuO", *Physical Review B*, vol. 38, no. 16, pp. 11322, December 1988. *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 9, pp. 11322, December 1988.
- [16]. A. Oral, E. Menşur, MH. Aslan and E. Başaran "The preparation of copper (II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 83, no. 1, pp. 140-144, September 2004.
- [17]. T. Itoh and K. Maki "Preferentially oriented thin-film growth of CuO (111) Cu<sub>2</sub>O (001) on MgO (001) substrate by reactive dc-magnetron sputtering", *Vacuum*, vol. 81, no. 7, pp. 904-910, February 2007.
- [18]. K. Kawaguchi, R. Kita, M. Nishiyama and T. Morishita "Molecular beam epitaxy growth of CuO and Cu<sub>2</sub>O films with controlling the oxygen content by the flux ratio of Cu/O+", *Journal of Crystal Growth*, vol. 143, no. 3-4, pp. 221-226, October 1994.
- [19]. M. Faisal, SB. Khan, MM. Rahman, A. Jamal and A. Umar "Ethanol chemi-sensor: Evaluation of structural, optical and sensing properties of CuO nanosheets", *Materials Letters*, vol. 65, no. 9, pp. 1400-1403, May 2011.
- [20]. M. Petrantonì, C. Rossi, V. Conedera, D. Bourrier, P. Alphonse and C. Tenailleau "Synthesis process of nanowired Al/CuO thermite", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, no. 2, pp. 80-83, February 2010.
- [21]. L. Zhang, R. Liu and H. Yang "Preparation and sonocatalytic activity of monodisperse porous bread-like CuO via thermal decomposition of copper oxalate precursors", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 44, no. 7, pp. 1592-1597, April 2012.
- [22]. M. Petrantonì, C. Rossi, L. Salvagnac, V. Conedera, A. Esteve, C. Tenailleau, P. Alphonse and J. Chabal "Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: Nano versus micro", *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 8, pp. 084323, October 2010.
- [23]. A. Chen, H. Long, X. Li, Y. Li, G. Yang and P. Lu "Controlled growth and characteristics of single-phase Cu<sub>2</sub>O and CuO films by pulsed laser deposition", *Vacuum*, vol. 83, no. 6, pp. 927-930, February 2009.
- [24]. HY. Bae and GM. Choi, "Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO-CuO thin films fabricated by spin coating method", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 55, no. 1, pp. 47-54, April 1999.
- [25]. T. Tsuchiya, T. Emoto and T. Sei, "Preparation and properties of transparent conductive thin films by the sol-gel process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 178, pp. 327-332, November 1994.
- [26]. SG. Bahoosh, AT. Apostolov, IN. Apostolova and JM. wesselinowa "Theory of phonon properties in doped and undoped CuO nanoparticles", *Physics Letters A*, vol. 376, no. 33, pp. 2252-2255, July 2012.
- [27]. DP. Joseph, C. Venkateswaran, S. Sambasivam and BC. Choi "Effect of Fe alloying on the structural, optical, electrical and magnetic properties of spray-deposited CuO thin films", *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 61, no. 3, pp. 449-454, August 2012.
- [28]. T. Itoh and K. Maki "Preferentially oriented thin-film growth of CuO(111) and Cu<sub>2</sub>O(001) on MgO(001) substrate by reactive dc-magnetron sputtering", *Vacuum*, vol. 8, no. 7, pp. 904-910, February 2007.
- [29]. A. Rydosz and A. Szkudlarek "Gas-sensing performance of M-doped CuO-based thin films working at different temperatures upon exposure to propane", *Sensors*, vol. 15, no. 8, pp. 20069-20085, August 2015.
- [30]. H. Zhu, F. Zhao, L. Pan, Y. Zhang, C. Fan, and Y. Zhang "Structural and magnetic properties of Mn-doped CuO thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 101, pp. 9H111, December 2007.
- [31]. P. Chand, A Gaur, A. Kumar and UK. Gaur "Structural and optical study of Li doped CuO thin films on Si (100) substrate deposited by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science*, vol. 307, pp. 280-286, July 2014.
- [32]. JS. Shaikh, RC. Pawar, RS. Devan, YR. Ma, PP. Salvi, SS. Kolekar and PS. Patil "Synthesis and characterization of Ru doped CuO thin films for supercapacitor based on Bronsted acidic ionic liquid", *Electrochimica Acta*, vol. 56, no.5, pp. 2127-2134, February 2011.
- [33]. J. Oh, H. Ryu and W J. Lee, "Effects of Fe doping on the photoelectrochemical properties of CuO photoelectrodes", *Composites Part B: Engineering*, vol. 163, pp. 59-66, April 2019.
- [34]. YD. Yun, SK. Baek, JS. Kim, YB. Kim, SH. Jung, Y. Kim and HK. Cho "Optimal synthesis of antimony-doped cuprous oxides for photoelectrochemical applications", *Thin Solid Films*, vol. 671, pp. 120-126, February 2019.
- [35]. SC. Ray "Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties", *Solar energy materials and solar cells*, vol. 68, pp. 307-312, June 2001.
- [36]. T. Maruyama "Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate", *Solar energy materials and solar cells*, vol. 56, pp. 85-92, September 1998.
- [37]. KH. Yoon, WJ. Choi and DH. Kang "Photoelectrochemical properties of copper oxide thin films coated on an n-Si substrate", *Thin Solid Films*, vol. 372, pp. 250-256, September 2000.
- [38]. P. Luzeau, XZ. Xu and M. Laguës "Copper oxide thin-film growth using an oxygen plasma source", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 8, pp. 3938-3940, July 1990.
- [39]. Y. Gülen, F. Bayansal, B. Şahin, HA. Çetinkara and HS. Güder "Fabrication and characterization of Mn-doped CuO thin films by the SILAR method", *Ceramics International*, vol. 39, pp. 6475-6480, August 2013.
- [40]. Ş. Baturay, A. Tombak, D. Kaya, YS. Ocak, M. Tokus, M. Aydemir and T. Kilicoglu "Modification of electrical and optical properties of CuO thin films by Ni doping", *Journal of Sol-Gel science and Technology*, vol. 78, no. 2, pp. 422-429, May 2016.
- [41]. DP. Joseph, C. Venkateswaran, S. Sambasivam and BB. Choi "Effect of Fe alloying on the structural, optical, electrical and magnetic properties of spray-deposited CuO

thin films”, Journal of the Korean Physical Society, vol. 61, no.3, pp. 449-454, August 2012.  
[42]. A. Yildiz, Ş. Horzum, N. Serin and T. Serin “Hopping

conduction in In-doped CuO thin films”, Applied Surface Science, vol. 318, pp. 105-107, November 2014.

## Bira Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı ve Hibrit Elektrot Bağlantısının Etkisi

<sup>1</sup>Murat Eyvaz

<sup>1</sup> Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 41400, Gebze-Kocaeli, Türkiye,  
meyvaz@gtu.edu.tr 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 05.08.2019

Kabul Tarihi: 02.12.2019

### Öz

Bu çalışmada bir bira fabrikasına ait atıksuyun arıtımında anot ve katodu farklı metallere oluşturulmuş elektrokoagülasyon (EC) yöntemi kullanılarak prosesin arıtma performansı ve işletme maliyeti analiz edilmiştir. Kesikli işletilen bir EC tankı içerisine demir (Fe) ve alüminyum (Al) elektrotlar sekiz farklı anot-katod-anot-katod (A-C-A-C) kombinasyonunda (Al-Al-Al-Al, Fe-Fe-Fe-Fe, Al-Fe-Fe-Fe, Al-Fe-Fe-Al, Al-Fe-Al-Fe, Fe-Al-Al-Al, Fe-Al-Al-Fe, Fe-Al-Fe-Al) dizilerek, prosesin atıksudan KOİ ve bulanıklık giderme verimleri ile işletme maliyetleri üzerine pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin etkileri incelenmiştir. Çalışma sonunda optimum olarak bulunan EC şartlarında (pH 7, akım yoğunluğu: 60 A/m<sup>2</sup> ve elektroliz süresi: 30 dak.) KOİ ve bulanıklık giderme verimleri demir elektrotlar (Fe-Fe-Fe-Fe) kullanıldığında sırasıyla %80 ve %92 olurken, demir-alüminyum hibrit bağlantılı (Fe-Al-Fe-Al) EC reaktöründe ise %91 ve %97 olarak gerçekleşmiştir. Bir metreküp bira endüstrisi atıksuyunun seçilen optimum şartlar altında EC ile arıtımının işletme maliyeti ~35 TL olarak bulunurken, bir kg KOİ gideriminin maliyeti ise ~12 TL olarak hesaplanmıştır. Çıkış suyu karakteristikleri dikkate alındığında, gelecekteki çalışmalarda hibrit elektrot bağlantılı EC sisteminin benzer nitelikteki endüstriyel atıksular için bir ön arıtma yöntemi olarak kullanılabilirliği ve yüksek KOİ konsantrasyonlarını bertaraf edebilecek bir anaerobik proses ile desteklenebileceği veya bir oksidasyon prosesini takiben, çıkış suyunu iyileştirme amacıyla son arıtma olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokoagülasyon, Bira endüstrisi atıksuları, elektrot materyali, hibrit bağlantı şekli, kimyasal oksijen ihtiyacı, bulanıklık, işletme maliyeti

## Treatment of Brewing Wastewater by Electrocoagulation and Effect of Hybrid Electrode Connection

<sup>1</sup>Murat Eyvaz

<sup>1</sup> Gebze Technical University, Department of Environmental Engineering, 41400, Gebze-Kocaeli, Turkey,  
meyvaz@gtu.edu.tr

### Abstract

In this study, an EC process composed of the different anode and cathode materials was used for the treatment of brewery wastewater and the treatment performance and operating cost were analyzed. Iron (Fe) and aluminum (Al) electrodes are arranged in eight different anode-cathode-anode-cathode (A-C-A-C) combinations (Al-Al-Al-Al, Fe-Fe-Fe-Fe, Al-Fe-Fe-Fe, Al-Fe-Fe-Al, Al-Fe-Al-Fe, Fe-Al-Al-Al, Fe-Al-Al-Fe, Fe-Al-Fe-Al) and the effects of pH, current density and electrolysis time on COD and turbidity removal efficiencies and operating costs were investigated. At the end of the study, at the optimum EC conditions (pH 7, current density: 60 A/m<sup>2</sup> and electrolysis time: 30 min) COD and turbidity removal efficiencies were 80% and 92%, respectively, for iron electrodes (Fe-Fe-Fe-Fe) and 91% and 97% for EC reactor with iron-aluminum hybrid (Fe-Al-Fe-Al) electrodes. The operating cost of one cubic meter of beer industry wastewater treatment with EC under the optimum conditions was calculated as ~ 35 TL and the cost of one kg COD removal was calculated as ~ 12 TL. Considering the effluent characteristics, in future studies it can be concluded that the hybrid electrode-EC system can be used as a pre-treatment method for similar industrial wastewaters and can be integrated with an anaerobic process that can reduce high COD concentrations or can be considered as the final treatment for the treatment of effluent following an oxidation process.

**Keywords:** Electrocoagulation, brewery wastewaters, electrode material, hybrid connection type, chemical oxygen demand, turbidity, operating cost

## 1. GİRİŞ

Bira endüstrisi büyük miktarlarda su tüketen endüstrilerden biridir [1] ve tipik olarak litre bira üretimi başına 3–10 litre atık su üretir [2]. Atık su, büyük miktarda protein, yağ, lif, karbonhidrat, maya, şerbet artığı, [3] etanol, uçucu yağ asitleri ve toplam askıda katı madde (TAKM) içerir [4]. Bira üretiminin ana kaynakları, şişe dolumu, temizleme ve tank boşaltma gibi proses adımlarından kaynaklanmaktadır [5]. Arıtma işlemi görmemiş bira atıksuyunun tipik özellikleri; KOİ: 2000–6000 mg/L, BOİ: 1200–3600 mg/L, TAKM: 200–1000 mg/L, TN: 25–80, TP: 10–50 mg/L, sıcaklık: 18–40 °C ve pH: 3–12 şeklindedir [6]. Bira fabrikalarının atıksularındaki organik bileşenler genellikle toksik olmayıp şeker, nişasta ve proteinden oluşmaktadır. Ancak yüksek organik madde içeriği yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gerektirmektedir [7]. Arıtılmamış ya da yetersiz arıtılmış bira üretim atıksularının deşarjı, hem yüzey hem de yeraltı sularında oksijen tüketimine neden olmakta, çevre ve canlılar için tehdit oluşturmaktadır [2 ve 6]. Bu nedenle, yüksek organik içerikli atık sular arıtılmadan kanalizasyona ve yüzeysel su kütlelerine deşarj edilmemelidir [8, 9]. Ayrıca, mayalanma işleminin gerektirdiği yüksek su ihtiyacı nedeniyle, arıtılmış bira atıksuyunun yeniden kullanılması da çok önemlidir ve arıtılan atık su, temizlik, sulama işlemleri ve diğer çeşitli genel amaçlarla alternatif olarak değerlendirilebilir [10]. Bu amaçla literatürde birçok yöntem bulunmakta ve bunların bazıları arıtma işlemleri olarak kullanılırken diğerleri geri kazanım/yeniden kullanım süreçleri olarak tercih edilmektedir. Bütün bu yöntemler arıtma çıkış suyunun kullanım amacına veya su kalitesine bağlı olarak seçilmektedir [2].

Bira endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan koagülasyon ve çöktürme proseslerinin KOİ gideriminde yetersiz kaldığı rapor edilmektedir [2]. Membran biyoreaktör sistemleri ise arıtmada daha etkili iken, yüksek yatırım maliyeti ve membran kirlenmesi bu metodun dezavantajları arasında yer almaktadır [11]. Havalandırmalı biyolojik sistemler ise yüksek enerji tüketimi ve çamur uzaklaştırma maliyetleri sebebiyle tek başına bir arıtım yöntemi olarak bira endüstrisi atıksularının arıtımında artık kullanılmamaktadır [12]. Bahsedilen dezavantajları ortadan kaldırmak için bazı yeni yöntemler tek başına veya mevcut yöntemler ardışık olarak kullanılmaktadır. Şu anda, bira atıksularının arıtılmasında bireysel veya ardışık olarak kullanılan yöntemlere örnek olarak, koagülasyon-flokülasyon [13], MBR [11]; yukarı akışlı anaerobik çamur battanyesi (UASB) [14–16], nanofiltrasyon ve ters osmoz [4, 17] gösterilebilir. Bu yöntemler dışında, atık su arıtımında EC yaygın olarak tercih edilmektedir, çünkü basit, güvenilir ve ekonomik bir prosesdir [18]. Ayrıca, EC ek kimyasallar gerektirmez ve dolayısıyla ikincil kirliliğe ve yüksek çamur hacimlerine neden olmaz [19]. EC, atık suya daldırılmış çözünebilir metal elektrotlar arasında doğru akım (DC) kullanarak metal hidroksitler oluşturur ve bu metal hidroksitler inorganik ve organik kirleticiler ile patojenlerin uzaklaştırılması için koagülan ve/veya adsorban görevi görür [20]. Ayrıca, önceden oluşturulmuş hidroksitler yerine,

arıtma sırasında oluşturulmuş (in situ) hidroksitler ile daha fazla adsorpsiyon kapasitesi sağlandığı bildirilmektedir [19]. EC prosesi bütün bu avantajları sebebiyle farklı karakteristiklerde pek çok evsel ve endüstriyel atıksuyun arıtımında başarıyla uygulanmıştır [21–24]. Ayrıca, bu çalışmanın kapsamı olan bira endüstrisi atıksularına benzer tarım ve gıda endüstrilerinin atık sularının arıtılması için de EC prosesi tercih edilmiştir [25–30]. Ancak, bira/mayalama prosesi atıksularının arıtılması konusunda EC ile ilgili nispeten az sayıda çalışma bulunmaktadır. Ayrıca, iki farklı elektrot materyalinin aynı EC reaktörü içerisinde farklı anot-katot dizilimlerinde kullanıldığı az sayıda bazı çalışmalar da yürütülmüş, anodun farklı katotun farklı metalden oluşturulduğu EC prosesinin, arıtma verimlerini artırdığı rapor edilmiştir [31–33]. Yine bu çalışmaların çoğunda ekonomik analiz de yapılmamıştır. Bu nedenle, bu çalışmanın amacı, model elektrolitik çözelti olarak seçilen bira fabrikası atıksularının EC yöntemi ile arıtımının teknik ve ekonomik fizibilitesini belirlemek ve EC reaktörü içerisinde kullanılan dört adet elektrotun farklı dizilimlerinin ve anot/katot materyallerinin proses performansına etkisini değerlendirmektir.

### 1.1. Elektrokoagülasyon Hakkında Özet Bilgiler

EC, konvansiyonel koagülasyona benzer bir fiziko-kimyasal işlem olup, metal hidroksitler oluşturmak için elektrik akımı kullanır. Bir reaktör içerisindeki elektrolitik çözeltiye (atıksu) batırılmış elektrotların (genellikle demir ve alüminyum gibi çözünen metaller) aktif yüzeyleri arasında iyon transferinin meydana geldiği bir elektrik alanı üretmek için genellikle DC güç kaynağı çalıştırılır. EC'nin arıtma işlemi üç aşamaya ayrılabilir: Birincisi, çözünen elektrotlar, elektrolitik oksidasyon ile koagülanları oluşturur; ikincisi, koagülanlar kirlenici maddeleri destabilize eder ve üçüncü olarak da destabilize olmuş kirlenici maddeler, partiküler süspansiyonlar ve emülsiyonların kırılması ile bir kaç adımdan oluşan reaksiyonlarla floklarını oluşturur: (i) Yüklü türler etrafındaki dağılık çift tabakanın, anodun oksidasyonu ile oluşan iyonların etkileşimleri ile sıkıştırılması, (ii) Atıksuda bulunan iyonik türlerin, anodun elektrokimyasal çözünmesiyle üretilen zıt yüklü iyonlar tarafından nötrleştirilmesi. Bu zıt yüklü iyonlar, elektrostatik parçacıklar arasındaki itme kuvvetlerini van der Waals çekiminin baskın olduğu ölçüde azaltır ve böylece birbirine yaklaşan parçacıklar koagüle olurlar. (iii) Koagülasyon sonucu oluşan çamur battanyesi de sulu ortamda (atıksuda) kalan diğer koloidal parçacıkları tutarak ve aralarında köprüler oluşturarak floklarını meydana getirir [20].

EC prosenin arıtma performansını etkileyen parametreler; çözeltinin pH'ı, akım yoğunluğu, güç kaynağının tipi, elektroliz süresi, çözeltinin iletkenliği, elektrotların bağlantı şekli (seri/paralel), elektrotlar arası mesafe, elektrotun fiziksel şekli, giderilmek istenen kirlenicinin başlangıç konsantrasyonu, elektrolit çözeltinin (gerektiğinde) iletkenliğini sağlamak için katılan tuzun cinsi, karıştırma (yapılıyorsa) hızı ve elektrot materyali şeklinde sınıflandırılabilir [26]. Demir veya alüminyum elektrotlar

kullanıldığında, genel olarak anotların ve katotların tamamı ya demir ya da alüminyum materyali olarak seçilmektedir. Son yıllarda elektrot materyali üzerine yürütülen araştırmalarda alaşım elektrotlar ve anot ile katotun farklı malzemelerden dizayn edildiği EC reaktörleri üzerine de çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu çalışma kapsamında da demir ve alüminyumların aynı anda reaktör içerisinde yer aldığı bir EC reaktörünün bir endüstriyel atıksu arıtımındaki performansı araştırılmıştır.

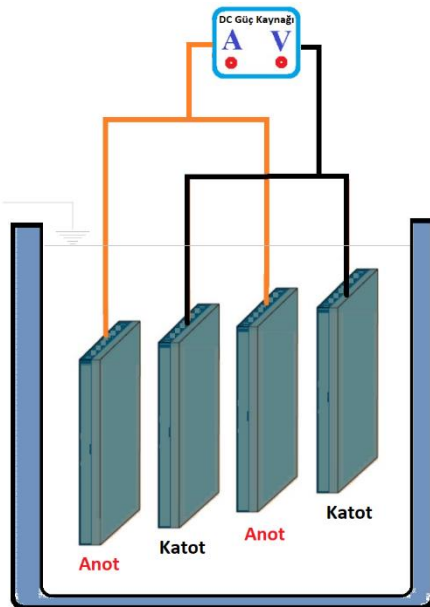
## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Bira Endüstrisi Atıksuyunun Karakteristiği

Bu çalışmada kullanılan atık su, günde yaklaşık 3000 m<sup>3</sup> atıksu üreten bir bira fabrikasından alınmıştır. Atıksuyun özellikleri pH: 7.0±0,3, KOİ: 3620 ± 90 mg/L, BOİ5: 2140 ± 55 mg/L, TAKM: 1213 ± 46 mg/L, TN: 79±6 mg/L, TP: 25±4 mg/L, Renk: 4902 ± 170 Pt-Co, Bulanıklık: 1554 ± 88 NTU ve İletkenlik: 3301 ± 141 µS/cm olarak ölçülmüştür.

### 2.2. EC Reaktörünün Özellikleri

EC reaktörü olarak 13 × 13 × 12 cm boyutlarında bir pleksiglas tank kullanılmıştır. Toplam 143 cm<sup>2</sup> aktif elektron transferi alanına sahip dört adet demir ve/veya alüminyum elektrot atıksu içerisine tamamen daldırılmış ve aralarında 20'şer mm mesafe ayarlanmıştır. Elektrotlar, monopolar paralel (MP-P) modda bir dijital DC güç kaynağına (Maksimel, Ankara, Türkiye) bağlanmıştır. Seri bağlantılı elektrotlar ile mukayese edildiğinde aynı sabit akımda daha düşük bir hücre potansiyeli gerektirmesi sebebiyle MP-P bağlantı şekli tercih edilmiştir. Voltajın düşük olması da işletme maliyetini azaltacaktır. MP-P EC reaktörü, Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan EC reaktörünün şematik gösterimi

### 2.3. Deney Prosedürü

Her çalışmada, reaktöre 1,5 L atıksu konulup, homojen bir elektrolitik çözelti elde etmek, iyon transferini iyileştirmek ve koagülasyona yardımcı olmak amacıyla atıksu manyetik bir karıştırıcı (250 rpm, Velp Are) ile her deney süresince karıştırılmıştır. Çalışma kapsamındaki akım yoğunluklarına ulaşmak için gereken sabit akım, atık suyun kendi iletkenliği yardımıyla elde edilebildiğinden, ayrıca atıksuya herhangi bir tuz ilave edilmemiştir. Atıksu iletkenliği ve pH'ı multimetre ile ölçülmüştür (Hach Lange HQ40d-Düsseldorf, Almanya). pH deneylerinde, atıksu başlangıç pH'ını ayarlamak için NaOH (Merck-Darmstadt, Almanya) ya da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck-Darmstadt, Almanya) kullanılmıştır. İstenen akım yoğunluğuna karşılık gelen akım, her deneyin başında gerekli değere sabitlenmiştir. EC, kesikli modda işletilerek, her deneyden sonra elektrot yüzeylerindeki katı kalıntıları gidermek için elektrotlar, 100 ml HCl (% 36,5) ile 200 ml heksametilentetramin sulu çözeltisinin (% 2,80) [34] karışımından hazırlanan bir çözelti içinde 1-2 dak., bekletilmiş ve sonrasında demineralize su ile yıkanıp kurutulduktan sonra elektrot tüketiminin hesaplanması için tartılmıştır. Her deney sonunda atıksu filtre kağıdından (Whatman 40 ashless-NJ, ABD) süzülmesi ve süzüntü analiz edilmiştir. Her özel çalışma koşuluna ait çamur miktarları, filtre kağıdında kurutulmuş katı maddelerin tartılmasıyla hesaplanmıştır. Her deney üç defa tekrarlanmış ve ortalama ile standart sapmalar hesaplanarak grafiklerde verilmiştir. Toplam işletme maliyetlerinin değerlendirilmesinde kullanılan ekonomik veriler, Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. İşletme maliyetinin hesaplanmasında kullanılan ekonomik parametreler (2019 yılının ikinci çeyreği itibarıyla Türkiye için).

Öge	Birim Fiyat
Demir elektrot (TL/kg)	3,13
Alüminyum elektrot (TL/kg)	23,0
Kimyasallar (asit, baz, vb) (TL/m <sup>3</sup> )	0,3
Elektrik (TL/kWh)	0,42
Bakım, onarım ve amortisman (TL/m <sup>3</sup> )*	0,1
İşçilik/personel (TL/m <sup>3</sup> **)	1,2
Çamur bertarafı (TL/kg)**	0,12

\*500 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli ve 10 yıl kullanım ömrüne sahip endüstriyel ölçekte bir EC tesisi için verilmiştir.

\*\*Tesisde günlük 120 TL yevmiye ile beş işçinin çalıştığı kabul edilmiştir.

\*\*\*10 ton çamur taşıma kapasiteli kamyonun 20 km mesafe için 1000 TL günlük kiralama bedeli dikkate alınmıştır.

Bütün analitik ölçümler standart metotlara [35] göre gerçekleştirilmiş ve kirletici giderme verimleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\text{Kirlenici Giderme Verimi (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada C, KOİ, bulanıklık, renk, TAKM, TP ve TN parametrelerinin EC çıkış suyu konsantrasyonu (mg/L veya NTU) olup,  $C_0$  ise atıksudaki başlangıç konsantrasyonunu (mg/L veya NTU) temsil etmektedir. İşletme maliyetinin ana unsurları olan elektrot ve enerji tüketimleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla bulunmuştur:

$$C_{\text{elektrot}} (\text{kg/m}^3) = \frac{M_w \times i \times t}{F \times z \times v} \quad (2)$$

$$C_{\text{enerji}} (\text{kWh/m}^3) = \frac{V \times i \times t}{v} \quad (3)$$

Burada V: ortalama hücre voltajı (volt), i: uygulanan akım (amper), t: elektroliz süresi (saat), v: atıksu hacmi ( $\text{m}^3$ ),  $M_w$ : molekül ağırlığı (Fe ve Al elektrotları için sırasıyla 55,86 ve 26,98 g/mol), F: Faraday sabiti (96485 C/mol) ve z: işlemde yer alan elektronların sayısıdır (Fe için 2 ve Al için 3).

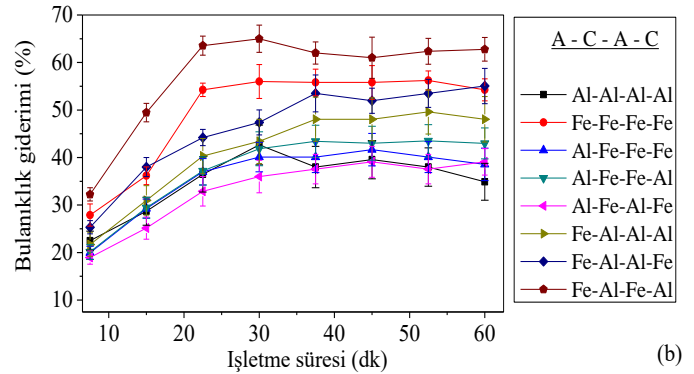
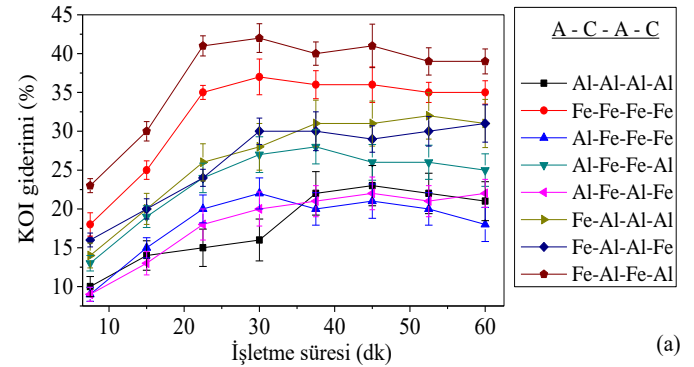
### 3. TARTIŞMA VE SONUÇ

EC sürecinin performansını etkileyen birçok işletme parametresi olup, her bir parametrenin proses performansı üzerindeki belirli etkileri literatürdeki çalışmalarda bulunabilir. Bu çalışmada, bira fabrikası atıksuyunun pH değeri, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve özellikle güç kaynağı tipi (DC veya ACP) gibi ana parametreler incelenmiştir.

#### 3.1. Anot-Katot Materyali ve Bağlantı Türünün Etkisi

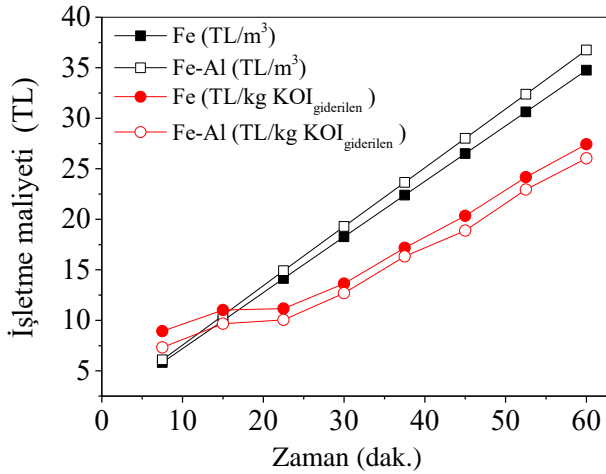
EC reaktöründe metal hidroksit türlerini oluşturabilmek için, elektrotlarda çözünme sonucu açığa çıkan yeterli miktarda metal iyonlarının sulu çözeltiye geçmesi gerekmektedir. Elektrotlara gereken akımı uygulamak için makul bir elektroliz süresi sağlanmalıdır. Farklı anot katot çiftlerinin EC verimlerinin ölçülmesi için pH (7) ve akım yoğunluğu ( $60 \text{ A/m}^2$ ) parametreleri sabit tutularak, elektroliz süresi değiştirilmiştir. Anot ve katot materyallerinin değiştirilerek sekiz farklı elektrot bağlantısı gerçekleştirilerek 7,5 ile 60 dakika aralığında sekiz işletme süresi denenmiştir. Farklı işletme sürelerinde anot-katot türünün KOİ ve bulanıklık giderme verimine etkisi Şekil 2'de gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, 22,5 dakikalık elektroliz süresine kadar bütün bağlantı türlerinde hem KOİ hem de bulanıklık giderme verimleri hızlı bir biçimde artmış, daha yüksek elektroliz sürelerinde hemen hemen değişkenlik göstermemiştir. Bu durum, belli bir elektroliz süresinde atıksudaki kirlenicilerin giderilmesi için reaktörde yeterli sayıda flok oluşumuna ulaşılmış olduğu sonucu ile açıklanabilir [36]. Ayrıca, elektroliz süresinin artmasıyla

hem anodik pasifizasyon hem de katodik polarizasyona bağlı olarak kirlenici gideriminin zamanla artmadığı da düşünülebilir [37, 38].



Şekil 2. Anot-katod materyali ve elektrot diziliminin (a) KOİ ve (b) bulanıklık giderimlerine etkisinin zamanla değişimi (pH: 7, A.Y.:  $60 \text{ A/m}^2$ )

KOİ ve bulanıklık gideriminde en yüksek verimlerin, anotların demir, katotların ise alüminyum materyali olarak uygulandığı reaktörde gerçekleştiği görülmüştür. Bu bağlantı tipinde maksimum KOİ ve bulanıklık giderimleri (30 dakikalık elektroliz süresinde) sırasıyla % 42 ve % 65 olurken, sekiz bağlantı tipi arasında en yüksek ikinci giderme verimlerini sağlayan ve hem anot hem de katot olarak demir metalinin kullanıldığı reaktörde ise % 37 ve % 56 olmuştur. Sadece alüminyum elektrotlar kullanıldığında ise aynı işletme süresinde giderme verimleri % 16 ve % 43 olarak elde edilmiştir. Bu deneylerden maksimum kirlenici giderme verimlerinin elde edildiği 30 dakikalık elektroliz süresi ve en yüksek giderme verimlerinin elde edildiği Fe-Al-Fe-Al ile Fe-Fe-Fe-Fe bağlantı şekilleri seçilmiş ve takip eden pH ve akım yoğunluğu deneyleri bu elektrot dizilimleri ile gerçekleştirilmiştir. Seçilen iki bağlantı şeklinin işletme maliyetleri de Şekil 3'de grafiğe geçirilmiş böylece hibrit bağlantının etkisi daha net mukayese edilebilmiştir. Arıtılan bir metreküp bira fabrikası atıksuyunun işletme maliyetleri demir elektrotlar ve hibrit bağlantılı elektrotlar ile oldukça yakın elde edilmiş ve sırasıyla 18,27 ve 19,28 TL olarak hesaplanmıştır.



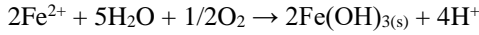
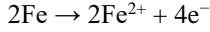
**Şekil 3.** Anot-katot materyali ve elektrot dizilimin işletme maliyetlerine etkisinin zamanla değişimi (pH: 7, A.Y.: 60 A/m<sup>2</sup>)

### 3.2. pH etkisi

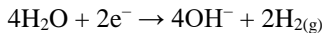
Çözeltilerin başlangıçtaki pH değeri, EC sürecinin performansını büyük ölçüde etkilemektedir [19]. Demir elektrot bir EC reaktöründe anot olarak kullanıldığında, demir hidroksit, Fe (OH) n üretir, burada n = 2 veya 3'tür [39]. Demir hidroksit iki mekanizma ile üretilmektedir [40]:

#### 1. Mekanizma

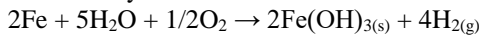
Anot:



Katot:

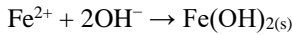
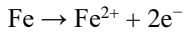


Tam reaksiyon:

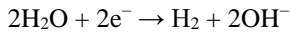


#### 2. Mekanizma

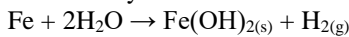
Anot:



Katot:



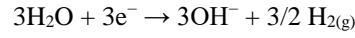
Tam reaksiyon:



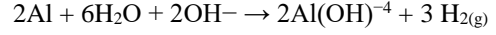
Demir elektrotlar kullanıldığında optimum flok oluşumu için en iyi pH aralığı 6-8 olarak bildirilmektedir [41]. pH deneylerinde alüminyum elektrotlar sadece katot olarak kullanılacağından aşağıdaki katot reaksiyonları gerçekleşecektir [42, 43]. Katot materyalinin anottaki gibi yüksek miktarda çözünmeyeceği dikkate alınır, kirletici

gideriminde rol oynayan hidroksit bileşiklerinin başlıca demir hidroksit olduğu söylenebilir.

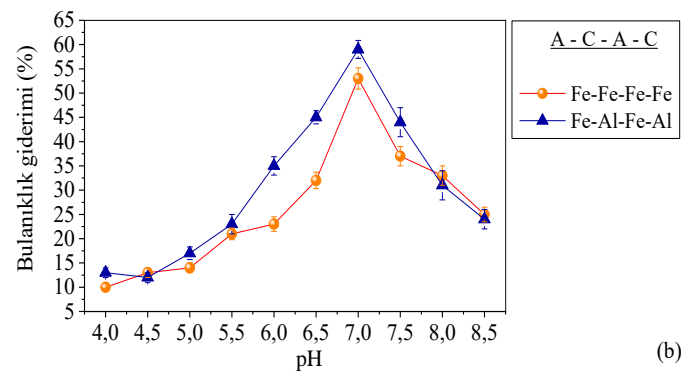
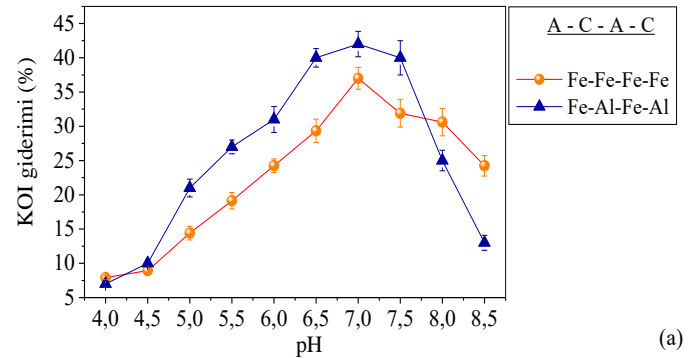
Katot:



Tam reaksiyon:



Her iki elektrot bağlantı şekli için maksimum kirletici giderme veriminin ve minimum işletme maliyetinin elde edildiği optimum pH değerini araştırmak için on bir pH değeri (4 - 4,5 - 5 - 5,5 - 6 - 6,5 - 7 - 7,5 - 8 ve 8,5) seçilmiştir. Akım yoğunluğu ve elektroliz süresi parametreleri sabit tutularak sırasıyla 60 A/m<sup>2</sup> ve 30 dakika olarak ayarlanmıştır. Başlangıç pH'nın KOİ ve bulanıklık giderme verimleri üzerindeki etkileri Şekil 4'te gösterilmiştir. Kirletici giderme verimleri atıksuyun (elektrolitik çözelti) başlangıç pH'ına güçlü bir şekilde bağlıdır, çünkü metal hidroksitlerin meydana geldiği optimum pH'ta, askıda kalan parçacıkların destabilizasyonu ve agregasyonu meydana gelmektedir.

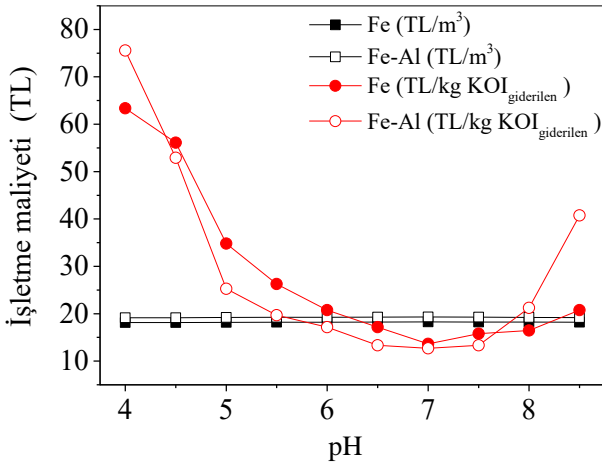


**Şekil 4.** pH'nın (a) KOİ ve (b) bulanıklık giderimlerine etkisi (elektroliz süresi 30 dak., A.Y.: 60 A/m<sup>2</sup>)

Şekil 4'te görüldüğü gibi, her iki elektrot bağlantı şeklinin malzemesinin hem KOİ hem de bulanıklık giderme eğilimleri benzerlik göstermektedir. Maksimum giderme verimlerine her iki grafikte de pH 7 değerinde ulaşıldığı görülmektedir. Her iki bağlantı türünde de anot materyali olarak demir elektrotlar kullanıldığından, anodik

çözünmenin esas olarak kolloidal parçacıkları destabilize eden metal iyonlarını bu pH değerinde ürettiği sonucuna varılabilir. Metal iyonlarının ayrıca hidroksit formunda çöktüğü bu pH değerinde organik kirleticilerle tepkimeye girerek adsorpsiyonla birlikte çöktürme ile de kirleticileri uzaklaştırdığı söylenebilir [44]. Hibrit bağlantı şekli ile KOİ gideriminde %42 ve sadece demir elektrotların kullanıldığı bağlantı şeklinde ise %37 giderme verimi elde edilmiştir.

Başlangıç pH değerinin işletme maliyetlerine etkisi de Şekil 5'de sunulmuştur. Arıtılan birim atıksu hacmi başına gerçekleşen işletme maliyetinin başlangıç pH'sından etkilenmediği söylenebilir. Çünkü işletme maliyetinin en büyük kısmını oluşturan elektrot tüketimi ve enerji maliyetleri doğrudan işletme süresi ve uygulanan elektrik akımı ile ilişkilidir. Her bir farklı pH deneyinde akım yoğunluğu ve elektroliz süresi sabit tutulduğundan arıtılan m<sup>3</sup> atıksu hacmi başına işletme maliyeti değişiklik göstermemiştir. Ancak giderilen birim KOİ için elde edilen işletme maliyetleri her pH değerinde değişiklik göstermiş ve beklendiği gibi maksimum giderme veriminin elde edildiği pH 7 değerinde minimum olmuştur (Fe elektrotlar için 13,64 TL ve Fe-Al hibrit bağlantı için 12,69 TL). Aşağıdaki akım yoğunluğunun etkisinin belirlendiği deneylerde optimum olarak bulunan pH 7 seçilmiştir. Ayrıca atıksuyun kendi pH değerinin de ~7 olması, EC prosesi için yeniden bir pH ayarlaması gerektirmeyecek ve kimyasal maliyetlerini azaltacaktır.

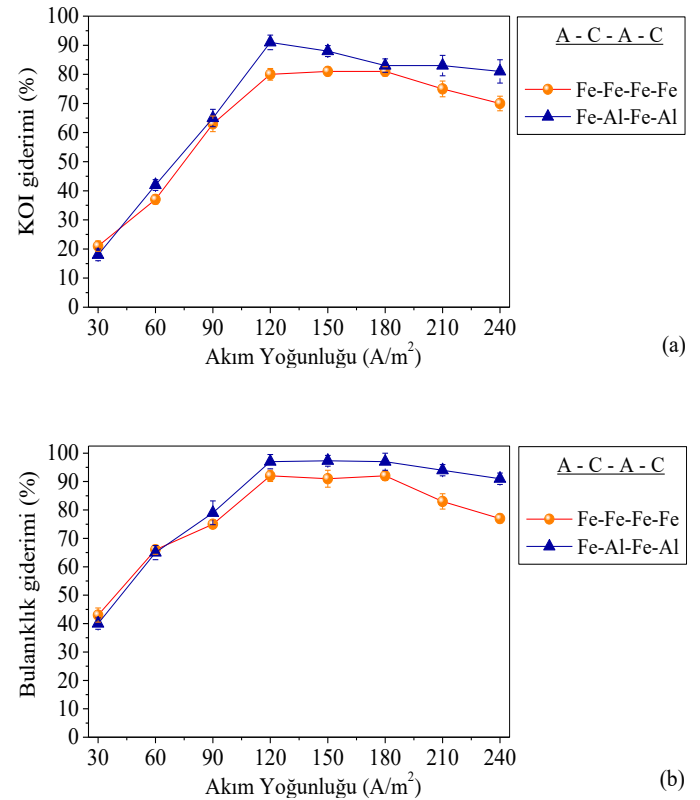


Şekil 5. pH'nın işletme maliyetlerine etkisi (elektroliz süresi 30 dak., A.Y.: 60 A/m<sup>2</sup>)

### 3.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Uygulanan akımın dolayısıyla akım yoğunluğunun büyüklüğü elektrotlardan salınan metal iyonlarının miktarını ve metal hidroksit oluşum oranını belirlemektedir [45]. Akım yoğunluğu aynı zamanda flotasyona yardımcı olabilecek kabarcık üretiminin oranını, büyüklüğünü ve flokların büyümesini de doğrudan etkiler [19, 45]. Bununla beraber, akım yoğunluğu arttıkça, enerji ve elektrot maliyeti de artacağı gibi, yüksek akım yoğunluklarında katot materyalinde meydana gelen pasivizasyon sebebiyle kirletici gideriminde de verim düşüşü gözlemlenmektedir [25].

Ayrıca katot pasivizasyonu EC hücresinin potansiyelini yükselterek enerji ihtiyacını da artırmaktadır [26]. Bu nedenle, akım yoğunluğu optimize edilmelidir. Bütün akım yoğunluğu deneylerinde, pH deneylerinden seçilen pH 7 değeri ve zaman deneylerinden seçilen 30 dakikalık elektroliz süresi uygulanarak pH ve işletme süresi sabit tutulmuştur. Akım yoğunluğu ise 30 ve 240 A/m<sup>2</sup> aralığında sekiz farklı değerde uygulanmıştır. Akım yoğunluğunun KOİ ve bulanıklık giderme verimleri üzerine etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir. Her iki elektrot uygulama biçiminde de giderme verimleri 120 A/m<sup>2</sup> değerine kadar hızlı bir şekilde artmakta, daha yüksek akım yoğunluklarında ise sabit kalma ya da azalma eğilimindedir. Bu akım yoğunluğunda KOİ ve bulanıklık giderme verimleri demir elektrotlar kullanıldığında sırasıyla %80 ve %92 olurken, demir-alüminyum hibrit bağlantılı EC reaktöründe ise %91 ve %97 olarak gerçekleşmiştir.

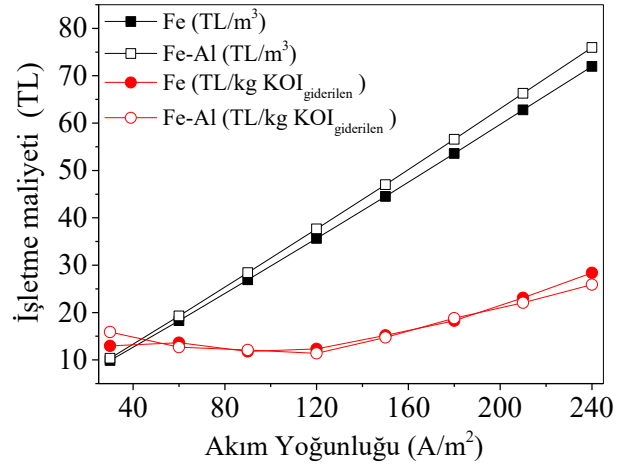


Şekil 6. Akım yoğunluğunun (a) KOİ ve (b) bulanıklık giderimlerine etkisi (pH: 7., elektroliz süresi: 30 dak.)

Enerji ve elektrot tüketimi, çamur oluşumu ve işletme maliyeti, akım yoğunluğuna büyük ölçüde bağlıdır. Akım yoğunluğunun EC prosesinin işletme maliyetine etkisi Şekil 7'de grafiğe geçirilmiştir. KOİ ve bulanıklık giderme verimlerinin maksimum olduğu 120 A/m<sup>2</sup> değerinde 1 m<sup>3</sup> bira endüstrisi atıksuyunun seçilen deneysel şartlar altında EC ile arıtımının işletme maliyeti ~35 TL olarak bulunurken, 1 kg KOİ gideriminin maliyeti ise ~12 TL olarak hesaplanmıştır. Optimum deney şartlarında Fe-Fe-Fe-Fe ve Fe-Al-Fe-Al bağlantı şekillerinin kirletici giderme verimleri



ve işletme maliyetleri açısından detaylı karşılaştırılması Tablo 2’de ve literatürdeki bazı benzer çalışmaların sonuçları da Tablo 3’de sunulmuştur.



Şekil 7. Akım yoğunluğunun işletme maliyetlerine etkisi (pH: 7., elektroliz süresi: 30 dak.)

Tablo 2. Optimum EC şartlarında hibrit ve hibrit olmayan bağlantı şekillerine ait deney sonuçlarının karşılaştırılması

Parameter	Elektrot Materyali ve Dizilim Şekli (A-C-A-C)	
	Fe-Fe-Fe-Fe	Fe-Al-Fe-Al
Elektroliz (İşletme) Süresi (dak.) (optimum)	30	30
Atıksuyun Başlangıç pH'ı (optimum)	7	7
Akım Yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> ) (optimum)	120	120
KOİ giderimi (%)	80	91
Bulanıklık giderimi (%)	92	97
Toplam azot giderimi (%)	97,7	99,9
Toplam fosfor giderimi (%)	98,3	99,9
Renk giderimi (%)	94	99
AKM giderimi (%)	98	99
Elektrot tüketimi (kg/m <sup>3</sup> )	9,93	9,94
Enerji tüketimi (kWh/m <sup>3</sup> )	3,32	3,30
Çamur oluşumu (kg/m <sup>3</sup> )	12,83	13,05
Toplam İşletme Maliyeti (TL/kg KOİ <sub>giderilen</sub> )	12,31	11,40
Toplam İşletme Maliyeti (TL/m <sup>3</sup> )	35,65	37,66

Tablo 3. Literatürdeki bazı çeşitli içki (damıtım) fabrikası atıksularının elektrokimyasal yöntemlerle arıtım sonuçları

Atıksu tipi	Proses tipi	Elektrot materyali	Akım yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> )	İşletme süresi (dak.)	Giriş KOİ (mg/L)	KOİ giderimi (%)	İşletme maliyeti (TL/m <sup>3</sup> )	Ref.
Alkol damıtım atıksuyu	EC	Al	30 V	150	128000	86	-	[46]

Biyo- özümleme çıkış suyu	EC	Fe	45	120	15600	50	-	[47]
Alkol damıtım atıksuyu	EC	Fe	300	60	44340 (ort.)	72	-	[48]
Biyolojik arıtma çıkış suyu	EC	Fe	39	12	4600 (TOK olarak)	73	-	[49]
Alkol damıtım atıksuyu	EC	Eloksallı Grafıt	600	0-4 saat	13500 (ort.) (10 kat seyreltilmiş değer)	85	-	[50]
Alkol damıtım atıksuyu	EC	Fe	1200	120	98400	79 (renk giderimi olarak)	-	[51]
Alkol damıtım atıksuyu	EC+AOP*	Fe	30	240	8500	94	10	[52]
Alkol damıtım atıksuyu	EC+Adsorbsiyon	Al-SS veya Fe- SS	182	60	~18900	80,1	-	[53]
Alkol damıtım atıksuyu	EC (son arıtma olarak)	SS	~150	130	9310	61,6	-	[54]
Alkol damıtım atıksuyu	EC+ozon	Fe	300	240	2500	83	-	[55]
Bira fabrikası atıksuyu	EC	Fe-Al- Fe-Al	60	30	3620	91	37,66	[Bu çalışma]

\* AOP: İleri oksidasyon prosesi

#### 4. SONUÇLAR

EC prosesi, enerji verimliliği, otomasyona uygunluğu ve ekonomik bir metot olması gibi avantajlarıyla endüstriyel atıksu arıtma uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Bu çalışmada da tarım-gıda endüstrileri arasında önemli kirletici kaynaklardan biri olan bira fabrikası atıksularının arıtılması için geleneksel EC performansını arttırmak amacıyla literatürde son yıllarda araştırılan hibrit elektrot bağlantıları kullanılmıştır. Atıksuyun yer aldığı elektroliz hücresinde dört adet elektrot, monopolar paralel bağlantı ile

işletilerek, anot ve katotların demir ve alüminyum materyalinden oluşturulduğu sekiz farklı bağlantı biçiminin EC performansı incelenmiştir. Anot-Katot-Anot-Katot elektrot diziliminde, en yüksek giderme verimini sağlayan Fe-Al-Fe-Al hibrit bağlantı şekli ile Fe-Fe-Fe-Fe elektrot dizilimi mukayese edilmiş; KOİ ve bulanıklık giderimleri ile işletme maliyetleri üzerinden değerlendirme yapılmıştır. Elektroliz süresinin 30 dakika, pH'nın 7 ve akım yoğunluğunun 120 A/m<sup>2</sup> olduğu işletme şartlarında Fe-Fe-Fe-Fe elektrot bağlantı şekli ile KOİ ve bulanıklık giderimi sırasıyla %80 ve %92 olurken, hibrit bağlantı ile işletilen

reaktörde giderme verimleri artmış ve %91 ile %97 olarak elde edilmiştir. Her iki farklı bağlantılı işletme şeklinde arıtılan metreküp atıksu başına işletme maliyeti ~35 TL olarak hesaplanmış ve giderilen kg KOİ başına da ~12 TL olarak elde edilmiştir.

Deney sonuçlarına göre, bulanıklık, askıda katı madde, renk, toplam azot ve toplam fosfor tamamen uzaklaştırılmış, nispeten düşük şiddette kirletici karakterizasyonuna sahip bira fabrikası atıksuyundan Fe-Al-Fe-Al elektrot bağlantılı EC sistemi ile % 91 oranında KOİ giderimi elde edilmiş ve EC çıkış suyunda KOİ 315 mg/L'ye kadar düşürülebilmektedir. Ancak, yüksek şiddette olan bira endüstrisi atıksuları için (100000 mg/L KOİ gibi) bu çalışmada kullanılan hibrit bağlantı sistemi, yerel deşarj limitlerine yaklaşmakta yetersiz kalabilir. Bu çalışmanın sonuçlarına dayanarak, gelecekteki çalışmalarda hibrit elektrot bağlantılı EC sistemi benzer karakteristikte atıksular için bir ön arıtma yöntemi olarak kullanılabilir ve yüksek KOİ konsantrasyonlarını bertaraf edebilecek bir anaerobik proses ile desteklenebilir veya bir oksidasyon prosesini takiben, çıkış suyunu iyileştirme amacıyla son arıtma olarak da değerlendirilebilir.

#### KAYNAKÇA

- [1] A.A. Olajire, "The brewing industry and environmental challenges", *J. Clean. Production*, pp. 1-21, 2012.
- [2] G. Simate, J. Cluett, S. Iyuke, E. Musapatika, S. Ndlovu, L. Walubita, A. Alvarez, "The treatment of brewery wastewater for reuse: state of the art", *Desalination*, vol. 273 no 2-3, 235-247, 2011.
- [3] P. Pal, K. Khairnar, W.N. Paunikar, "Causes and remedies for filamentous foaming in activated sludge treatment plant", *Global NEST*, vol. 16 no. pp. 762-772, 2014.
- [4] L. Braeken, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, "Regeneration of brewery waste water using nanofiltration", *Wat. Res.*, vol. 38, no. 13, pp. 3075-3082, 2004.
- [5] K. Kanagachandran, R. Jayaratne, "Utilization potential of brewery waste water sludge as an organic fertilizer", *J. Inst. Brew.*, vol. 112, pp. 92-96, 2006.
- [6] A.G., Brito, J. Peixoto, J.M. Oliveira, J.O., Oliveira, C. Costa, R. Nogueira, A. Rodrigues, Brewery and winery wastewater treatment: Some focal points of design and operation. In: Oreopoulou V., Russ W., editors. *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*. New York, NY, USA: Springer Science + Business Media Llc.; pp. 109-131, 2007.
- [7] Y. Feng., X. Wang, B.E. Logan, H. Lee, "Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 78, pp. 873-880, 2008.
- [8] L.C. Huei, "Biodegradation of Brewery Effluent Using Packed-Bed Upflow Anaerobic Reactor (PBUAR) and Membrane Bioreactor (MBR)" Bachelor Thesis, Universiti Teknologi Malaysia: Faculty of Civil Engineering, Malaysia, 2005.
- [9] W.S. Al-Rekabi, Q. He, W.W. Qiang, "Improvements in wastewater treatment technologies", *Pak J. Nutr.*, vol. 6, no. 2, pp. 104-110, 2007.
- [10] T. Janhom, P. Pavasant, S. Wattanachira, "Profiling and monitoring of DOM in brewery wastewater and treated wastewater", *Environ. Monit. Assess.*, vol. 176, pp. 403-418, 2011.
- [11] H. Dai, X. Yang, T. Dong, Y. Ke, T. Wang, "Engineering application of MBR process to the treatment of beer brewing wastewater", *Modern App. Sci.*, vol. 4, no. 9, pp. 103-109, 2010.
- [12] L. Li, Q. Wang, X. Li, S. Yang, "Sludge reduction during brewery wastewater treatment by hydrolyzation-food chain reactor system", *Front. Environ. Sci. Eng. China*, vol. 2, no. 1, pp. 32-35, 2008.
- [13] M.C., Menkiti, O.D. Onukwuli, "Coag-flocculation studies of Moringa oleifera coagulant (MOC) in brewery effluent: Nephelometric approach", *J. Am. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 788-806, 2010.
- [14] W. Parawira, I. Kudita, M.G. Nyandoroh, R. Zvauya, "A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge", *Process. Biochem.*, vol. 40, no. 2, pp. 593-599, 2005.
- [15] A.G. Rao, T.S.K. Reddy, S.S. Prakash, J. Vanajakshi, J. Joseph, P.N. Sarma, "pH regulation of alkaline wastewater with carbon dioxide: a case study of treatment of brewery wastewater in UASB reactor coupled with absorber", *Bioresour. Technol.*, vol. 98, pp. 2131-2136, 2007.
- [16] C. Cronin, K.V. Lo, "Anaerobic treatment of brewery wastewater using UASB reactors seeded with activated sludge", *Bioresour. Technol.*, vol. 64, pp. 33-38, 1998.
- [17] S.S. Madaeni, Y. Mansourpanah, "Screening membranes for COD removal from dilute wastewater", *Desalination*, vol. 197, no. 1-3, pp. 23-32, 2006.
- [18] M. Bayramoglu, M. Eyvaz, M. Kobya., "Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economic evaluation", *Chem. Eng. J.*, vol. 128, pp. 155-161, 2007.
- [19] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation" *J. Hazard. Mater.*, vol. 114, pp. 199-210, 2004.
- [20] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, "Electrocoagulation EC-science and applications" *J. Hazard. Mater.*, vol. 84, pp. 29-41, 2001.
- [21] S. Elabbas, N. Ouazzani, L. Mandi, F. Berrekhis, M. Perdicakis, S. Pontvianne, M-N. Pons, F. Lapique, J-P Leclerc, "Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode" *J. Hazard. Mater.*, vol. 319, pp. 69-77, 2016.
- [22] T. Yang, B. Qiao, G-C Li, Q-Y. Yang, "Improving performance of dynamic membrane assisted by electrocoagulation for treatment of oily wastewater: Effect of electrolytic conditions", *Desalination*, vol. 363, pp. 134-143, 2015.
- [23] M. Al-Shannag, Z. Al-Qodah, K. Bani-Melhem, M.R. Qtaishat, M. Alkasrawi, "Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance", *Chem. Eng. J.* vol. 260, pp. 749-756, 2015.

- [24] F. Ulu, S. Barışçı, M. Kobya, H. Särkkä, M. Sillanpää, "Removal of humic substances by electrocoagulation (EC) process and characterization of floc size growth mechanism under optimum conditions", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 133, pp. 246-253, 2014.
- [25] S. Kara, E. Gurbulak, M. Eyvaz, E. Yüksel, "Treatment of Winery Wastewater by Electrocoagulation Process", *Desal. Wat. Treat.* vol. 51, no. 28-30, pp. 5421-5429, 2013.
- [26] M. Eyvaz, E. Gürbulak, S. Kara, E. Yüksel. Preventing of Cathode Passivation/Deposition in Electrochemical Treatment Methods – A Case Study on Winery Wastewater with Electrocoagulation. In: *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*, Chapter 8, pp. 201-238, Dr. M. Aliofkhaezai (Ed.), London: Intechopen, 2014.
- [27] M. Bayramoglu, M. Kobya, M. Eyvaz, E. Senturk, "Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater", *Sep. Purif. Technol.*, vol 51, pp. 404–408, 2006.
- [28] F. Ozyonar, B. Karagozoglu, "Investigation of technical and economic analysis of electrocoagulation process for the treatment of great and small cattle slaughterhouse wastewater", *Desal. Wat. Treat.*, vol. 52, pp. 74-87, 2014.
- [29] K. Thirugnanasambandham, V. Sivakumar, J.P., Maran, "Response surface modelling and optimization of treatment of meat industry wastewater using electrochemical treatment method", *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* vol. 46, pp. 160-1677, 2015.
- [30] G.F.S. Valente, R.C.S. Mendonça, J.A.M. Pereira, L.B. Felix, "Artificial neural network prediction of chemical oxygen demand in dairy industry effluent treated by electrocoagulation", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 132, pp. 627-633, 2014.
- [31] M. Kobya, A. Akyol, E. Demirbas, M.S. Oncel, "Removal of Arsenic from Drinking Water by Batch and Continuous Electrocoagulation Processes Using Hybrid Al-Fe Plate Electrodes", *Environ. Progress Sustain. Energy*, vol. 33, no.1, pp. 131-140, 2014.
- [32] F. Ozyonar, "Treatment of Train Industry Oily Wastewater by Electrocoagulation with Hybrid Electrode Pairs and Different Electrode Connection Modes", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, pp. 1456 – 1471, 2016.
- [33] S. Barisci, O. Turkay, "Domestic greywater treatment by electrocoagulation using hybrid electrode combinations", *J. Wat. Process Eng.*, vol. 10, pp. 56-66, 2016.
- [34] M. Kobya, M. Bayramoglu, M. Eyvaz, "Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections" *J. Hazard. Mater.* vol. 148, no. 1-2, pp. 311-318, 2007.
- [35] American Public Health Association (APHA), *Standard method for examination of water and wastewater*, 21st edn. Washington: APHA, AWWA, WPCF, 2005.
- [36] V. Khandegar, A.K. Saroha, "Electrochemical Treatment of Distillery Spent Wash Using Aluminum and Iron Electrodes", *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 20, no. 3, pp. 439-443, 2013.
- [37] M. Eyvaz, M. Kirlaroglu, T.S. Aktas, E. Yuksel, "The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions" *Chem. Eng. J.* vol. 153, no. 1–3, pp. 16-22, 2009.
- [38] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review", *App. Catalysis B: Environ.*, vol. 87, pp. 105–145, 2009.
- [39] Z. Zaroual, M. Azzi, N. Saib, E. Chainet, "Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent" *J. Hazard. Mater.*, vol. 131, pp. 73-78, 2006.
- [40] J.G. Ibanez, M.M. Singh, Z. Szafran, "Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment Part 4 Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation–electroflotation", *J. Chem. Education*, vol 75, pp. 1040–1041, 1998.
- [41] M. Kobya, H. Hiz, E. Senturk, C. Aydinler, E. Demirbas, "Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation", *Desalination*, vol. 190, pp. 201–211, 2006.
- [42] M. Kobya, F. Ulu, U. Gebologlu, E. Demirbas, M.S. Oncel, "Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe-Al electrodes", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 77, pp. 283–293, 2011.
- [43] M. Kobya, U. Gebologlu, F. Ulu, M.S. Oncel, E. Demirbas, "Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 5060–5070, 2011.
- [44] M.F. Pouet, A. Grasmick, "Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation", *Wat. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 275–283, 1995.
- [45] G. Chen, "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 38, no.1, pp. 11-41, 2004.
- [46] M. P. Wagh, P.D. Nemade, "Treatment of Distillery Spent Wash by Using Coagulation and Electrocoagulation [EC]", *American J. Environ. Protection*, vol. 3, no. 5, pp. 159-162, 2015.
- [47] M. Kumar, F. I. A. Ponselvan, J. R. Malviya, V. C. Srivastava, I. D. Mall, "Treatment of bio-digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, pp. 345–352, 2009.
- [48] B. M. Krishna, U. N. Murthy, B. Manoj Kumar, and K. S. Lokesh, "Electrochemical pretreatment of distillery wastewater using aluminum electrode," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 40, no. 3, pp. 663–673, 2010.
- [49] M. Damaraju, D. Bhattacharyya, T Panda, K.K. Kurilla, "Application of a Continuous Bipolar Mode Electrocoagulation (CBME) system for polishing distillery wastewater" *E3S Web of Conferences* 93, 02005 (2019).
- [50] P. Manisankar, C. Rani, S. Viswanathan, "Effect of halides in the electrochemical treatment of distillery effluent", *Chemosphere*, vol. 57, pp. 961–966, 2004.
- [51] S. Basu, S. Mukherjee, A. Kaushik, V.S. Batra, M. Balakrishnan, "Integrated treatment of molasses distillery wastewater using microfiltration (MF)", *J. Environ. Manag.*, vol. 158, pp. 55-60, 2015.
- [52] A.R.A. Aziz, P. Asaithambi, W.M.A.B.D. Daud, "Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial

effluent”, *Process Safety Environ. Protec.*, vol. 99, pp. 227-235, 2016.

[53] N. Kannan, G. Karthikeyan, N. Tamilselvan, “Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 3, 1803-1809, 2006.

[54] C. Thakur, V.C. Srivastava, I.D. Mall, “Electrochemical treatment of a distillery wastewater: Parametric and residue disposal study”, *Chem. Eng. J.*, vol. 148, no. 3, pp. 496-505, 2009.


[55] P. Asaithambi, M. Susree, R. Saravanathamizhan, M. Matheswaran, “Ozone assisted electrocoagulation for the treatment of distillery effluent”, *Desal.*, vol. 297, pp. 1-7, 2012.

## Numerical Investigation for Moment-Curvature Relationship of CFRP Jacketed RC Columns

<sup>1</sup>M Nadir Olabi, <sup>\*2</sup>Naci Caglar and <sup>3</sup>Nurdan G. Koroglu

<sup>1</sup>Institute for Natural Science, Civil Eng., Sakarya University, Sakarya, Turkey, mandhro@gmail.com, 

<sup>2</sup>Dep. of Civil Eng., Engineering Faculty, Sakarya University, Sakarya, Turkey, caglar@sakarya.edu.tr, 

<sup>3</sup>Institute for Natural Science, Civil Eng., Sakarya University, Sakarya, Turkey, nurdangukoroglu@gmail.com, 

Research Paper

Arrival Date: 28.06.2019

Accepted Date: 27.11.2019

### Abstract

External jacketing of columns with Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP) sheets is one of the most commonly used techniques to strengthen the existing reinforced concrete (RC) columns subjected to earthquake loads. In this paper, a parametric study is performed to examine the effects of CFRP jacketing, axial load levels and concrete quality on the total response of the CFRP jacketed RC columns. The newly computer code was developed to determine moment-curvature relationships of CFRP jacketed RC columns. Moment curvature analysis is carried out using three column sections with a fixed reinforcement ratio and three different concrete qualities, and also three different thicknesses of the CFRP wraps. The performance of jacketed RC columns in terms of ductility, strength, stiffness and energy dissipation is investigated. The results of the parametric study showed that strengthening RC columns with CFRP wraps has a significant effect on the total response of jacketed columns due to the confinement of concrete. However, the degree of enhancement in total response is also related to axial load levels.

**Keywords:** Moment curvature; carbon fiber reinforced polymer; rectangular RC column; fiber model; GNU Octave

### 1. INTRODUCTION

The necessity of strengthening most of the reinforced concrete (RC) buildings have arisen in the last decades because recent major earthquakes caused significant casualties and severe damages to many buildings that were designed according to older codes [1-3]. Jacketing of RC columns is the major solution and frequently used method to strengthen older RC buildings. Various jacketing methods such as Fiber Reinforced Polymers (FRP) [2-8], steel jacket [9-10], concrete jacket [11] and ferrocement jacket [12-13] have been applied to strengthen RC columns subjected to earthquake loads. Fiber Reinforced Polymer (FRP) is referring to a range of newly developed fabrics that showed their ability to be one of the most important and practical jacketing materials used for strengthening RC structural elements. One of the frequently used FRP fabrics is Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP). Several experimental and analytical researches have been carried out to study RC columns strengthened with CFRP [2-8]. By using high strength epoxy adhesives, it is easy and fast to strengthen RC columns by CFRP jackets to enhance their ductile and strength properties.

Wang et al. [2] studied 8 columns jacketed using CFRP to investigate the effect of high-strength concrete on the enhanced element, and the results were conducted at high and low axial forces. Castillo et al. [3] used anchors to fix FRP sheets and tested their capacity under cyclic lateral

loads. Sarıbiyik [4] evaluated the effect of fiber types, layer numbers, and the use of hybrid fibers on concrete behavior. Juntanalikit et al. [5] performed an experimental and analytical study on non-ductile RC columns strengthened with CFRP to enhance the shear capacity and confinement. They showed that the shear strength and displacement capability of RC columns strengthened with CFRP under quasi-static cyclic loading is significantly higher than un-strengthened columns. Hosseini et. al. [6] carried out an experimental and analytical study on high-strength RC columns retrofitted with CFRP and moment-curvature relation was calculated numerically. Iacobucci et al. [7] investigated the seismic behavior of square RC columns wrapped with different layer numbers of CFRP. In both studies, they indicated that the performance of retrofitted columns with CFRP is noticeably improved as compared to RC columns with sufficient confinement due to lateral reinforcement, and also the behavior improvement is related to increasing wrap layers. Moreover, Hosseini et. al. numerical calculations were conservative compared to experimental data because of the conservative values of the concrete model used for stress-strain relationship. Many researchers [14-15] have studied to develop stress-strain models for concrete confined with CFRP to fully understand the behavior of CFRP jacketed RC columns. Youssef et. al. [14] and Teng et al. [15], separately, compared their proposed models to experimental results and showed good predictions of the behavior of FRP-confined concrete.

The main goal of this study is to examine the effects of CFRP jacketing, axial load levels and concrete quality on the total response of the CFRP jacketed RC columns. For this purpose, moment-curvature analysis is performed based on newly developed computer code to investigate the behavior of CFRP jacketed RC columns subjected to higher and lower axial loads than the balanced point. A parametric study is carried out using three column sections with a fixed reinforcement ratio and three different concrete qualities, and also three different thicknesses of the CFRP wraps. The performance of jacketed RC columns in terms of ductility, strength, stiffness and energy dissipation is investigated.

### 2. OVERVIEW OF MOMENT - CURVATURE RELATIONSHIP

Curvature could be defined as a unit rotation angle and a geometrical parameter represents deformation and derived from the tangent with respect to arc length (Fig. 1).

$$\varphi = \frac{d\theta}{dx} = \frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{\rho} = \frac{\varepsilon_c}{c} \tag{1}$$

$$\varphi = \frac{1}{\rho} = \frac{M}{EI} \tag{2}$$

where  $\varphi$  is curvature and  $EI$  is flexural stiffness.

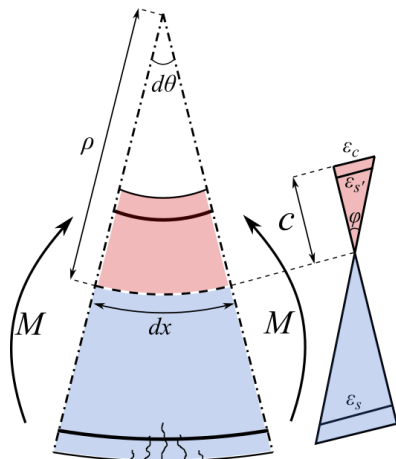


Fig. 1 Moment-Curvature Relationship

Moment-curvature relationship of a reinforced concrete (RC) section could exhibit the behavior of a RC member under pure bending or bending with axial load. This relationship could be obtained in either analytical or experimental methods. And by examining the moment-curvature relationship of a cross-section the capacity, rigidity and ductility characteristics of this section could be anticipated [16].

Analytical investigations are very essential to generate moment-curvature relationships for the in-test members since it is not convenient to make experiments whenever needed. By using computer coding based on equilibrium and compatibility equations and realistic material models, generating accurate moment-curvature relationships for RC sections is possible and achievable [17].

### 3. FRP-CONFINED CONCRETE MODEL

It is arisen to simulate material models accurately for determining a realistic relationship between curvature and moment of CFRP jacketed RC columns sections (Fig. 2). Many researchers had been studying to develop FRP-confined concrete material models for FRP jacketed RC columns [14-15]. FRP-confined concrete model proposed by Youssef et al. [14] was selected in this study.

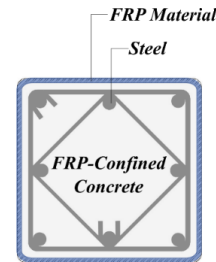


Fig. 2 Cross-section of CFRP jacketed RC column

In the FRP-confined concrete model proposed by Youssef et al. [14], the main parameters that describe the confinement model for rectangular columns (Fig. 3) are:

$$\frac{f_t}{f'_c} = 1.0 + 1.1350 \left( \frac{\rho_j E_j \varepsilon_{jt}}{f'_c} \right)^{\frac{5}{4}} \tag{3}$$

$$\varepsilon_t = 0.002 + 0.0775 \left( \frac{\rho_j E_j \varepsilon_{jt}}{f'_c} \right)^{\frac{6}{7}} \left( \frac{f'_{lu}}{E_j} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

$$\frac{f'_{cu}}{f'_c} = 0.5 + 1.225 \left( \frac{f'_{lu}}{f'_c} \right)^{\frac{3}{5}} \tag{5}$$

$$\varepsilon_{cu} = 0.004325 + 0.2625 \left( \frac{f'_{lu}}{f'_c} \right) \left( \frac{f'_{lu}}{E_j} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

Where  $f_t$  and  $\varepsilon_t$  are axial stress at the boundary point where the FRP jacket is beginning to get fully activated and corresponding axial strain, respectively.  $f'_{cu}$  and  $\varepsilon_{cu}$  are the ultimate strength of FRP-confined concrete and corresponding ultimate strain, respectively, and  $f'_c$  is the compressive strength of unconfined concrete [14].

And for calculating  $f'_{lu}$  the effective lateral confining stress at the ultimate condition of FRP jacket, Eq. 7 is used,

$$f'_{lu} = k_e \cdot \frac{\rho_j F_{ju}}{2} \tag{7}$$

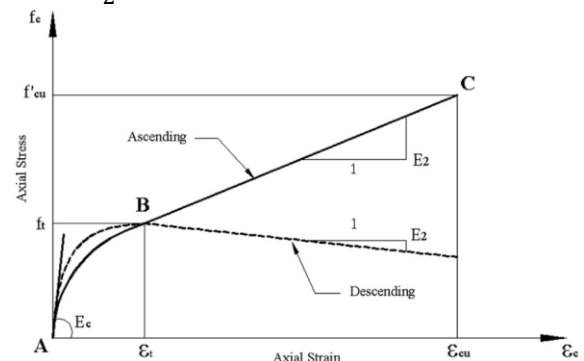


Fig. 3 Proposed model for FRP-confined concrete [14]

Where  $\rho_j$  is a volumetric ratio of FRP jacket and could be calculated as  $\rho_j = 4t_j/D$ , and  $k_e$  is the confinement effectiveness coefficient and calculated as,

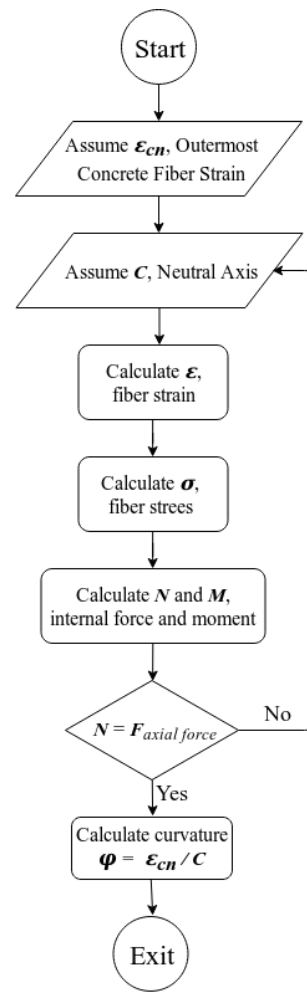
$$k_e = \frac{1 - \left[ \frac{(b - 2r_c)^2 + (h - 2r_c)^2}{3hb} \right] - \rho_l}{1 - \rho_l} \quad (8)$$

And for the other parameters,  $b$  and  $h$  are rectangular section measurements,  $r_c$  is corner radius of rectangular section,  $\rho_l$ , a ratio of longitudinal reinforcement,  $D$ , a diameter of equivalent circular column and  $t_j$ ,  $F_{ju}$  and  $E_j$  are thickness, tensile strength, and modulus of elasticity of FRP jacket, respectively.

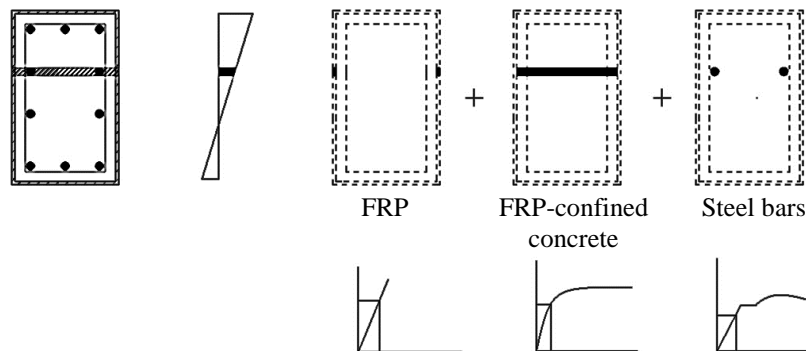
**4. GNU Octave Based Code for Material Model**

In this study, a new code based on GNU Octave program [18] was developed to determine the moment-curvature relationship of square CFRP jacketed RC columns (Fig. 4). The material properties of FRP-confined concrete, FRP and reinforcing steel were used to model the cross-section of CFRP jacketed RC columns. The proposed Yousef et al. material model [14] is selected to model FRP-confined concrete material. A number of assumptions are made in the analysis of CFRP jacketed RC column sections. These assumptions are a) strain distribution is linear, b) concrete and reinforcement steel are fully adhered, c) there is no buckling in longitudinal bars and d) FRP jacket is fully adhered to the surface of the core column.

The “fiber model” technic is used to perform moment-curvature analysis in the developed code. In this technic, sections are divided into multiple fibers, and stresses were calculated based on the uniaxial stress-strain relations for the materials in these fibers (Fig. 5). Equilibrium under axial force and moment was reached by a repeated modification to the strain distribution



**Fig. 4** Flow chart of the developed code



**Fig. 5** Fiber model technic to calculate the moment-curvature relationship

The selected material model was compared to the experimental study of You-Yi Wei et al. [19] test results

(Fig. 6). The figure shows that the material model exhibits a very good approach to realistic material behavior.



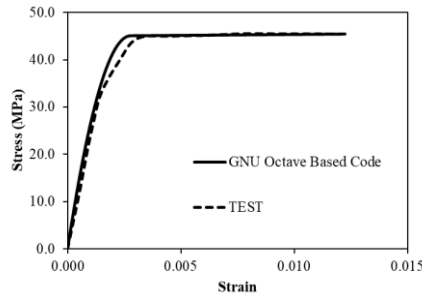


Fig. 6 Material model verification for numerical model with test result [19]

Developed GNU Octave based code was compared with the experimental study of Iacobucci et al. [7] to test the suitability of the developed code to model the behavior of CFRP jacketed RC columns in terms of moment-curvature analyses (Fig. 7). Iacobucci et al. [7] investigated the strengthening of various samples of square columns with CFRP jackets representing RC columns with light transverse reinforcement. Five specimens were chosen for this study, each sample consists of a 305x305 mm column wrapped with a different number of CFRP layers, details of the specimen's properties are presented in Table 1.

Table 1 Specimens properties from Iacobucci et al. [7]

Specimen Name	Concrete Strength (MPa)	Dim. Of Columns (mm)	FRP Thickness (mm)	Axial Load ( $P/f'_c A_g$ )
ASC-2NS	36.5	305x305	1	0.38
ASC-3NS	36.9	305x305	2	0.65
ASC-4NS	36.9	305x305	1	0.65
ASC-5NS	37.0	305x305	3	0.65
ASC-6NS	37.0	305x305	2	0.38

As seen in Fig. 7, developed code and experimental results from Iacobucci et al. [7] show almost the same behavior. Therefore, and for the purpose of this study, the developed GNU Octave based code can fairly simulate the moment-curvature relationship of CFRP jacketed RC columns and could be used easily to predict the response of this type of elements.

5. PARAMETRIC STUDY

A parametric study is performed to examine the moment-curvature relationship of CFRP jacketed RC columns using the developed code. Nonlinear numerical analyses of square RC column with 400x400mm, 500x500mm, and 600x600m section dimensions are carried out (Fig. 8). In the analysis, the reinforcement ratio and reinforcing steel strength were kept fixed around 1.5% and 420MPa, respectively.

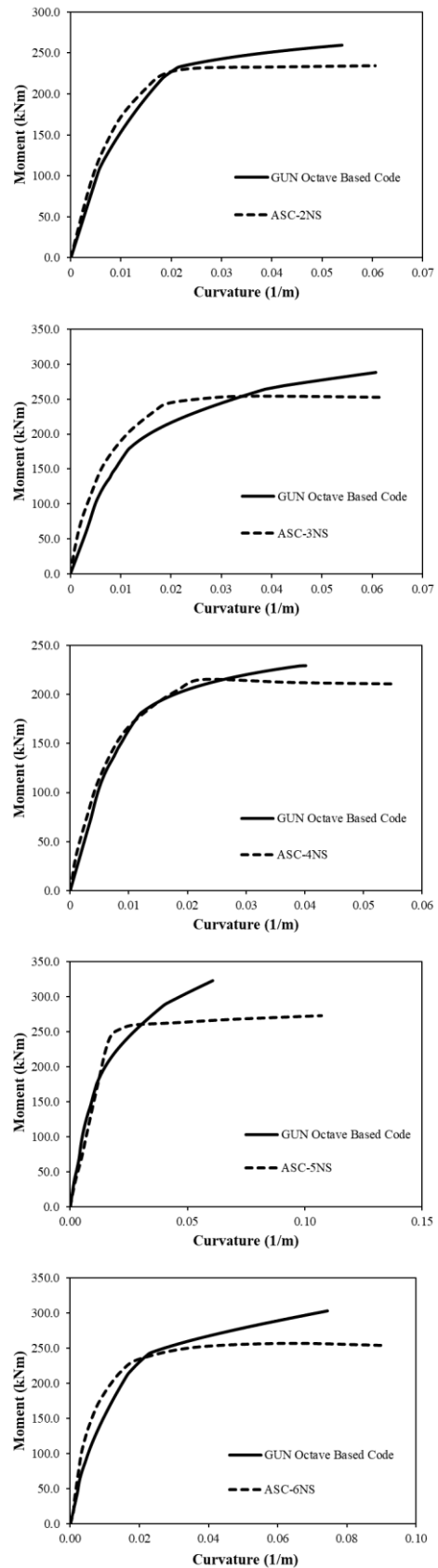


Fig. 7 Verification of numerical models with test results [6]

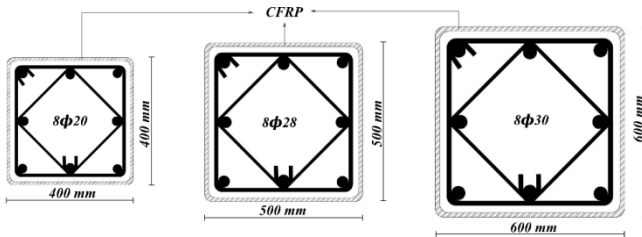


Fig. 8 Details of selected column sections

In addition, three different types of concrete strength, 18, 20 and 30MPa, were used to examine the effect of concrete quality on the behavior of CFRP jacketed RC columns. On the other hand, three different thicknesses, 1, 2 and 3mm, were used in the parametric study to investigate the effect of CFRP thickness on the total response of CFRP jacketed RC columns. CFRP properties were taken as 240GPa for elasticity modulus and 260MPa for tensile strength.

Moreover, two levels of axial loads were selected to determine moment-curvature relationships for having a better understanding of the response of CFRP jacketed RC columns. Axial load levels are selected as higher ( $N_1 = 0.50N_{max} > N_b$ ) and lower ( $N_2 = 0.10N_{max} < N_b$ ) than balanced point in the axial load-moment interaction diagram. Mander et al. [20] confined concrete model was selected for the non-strength columns which are used for comparison purposes. Where the stress ( $f_c$ ) and strains ( $\epsilon_c$ ) of the

confined and unconfined concrete are calculated using Equation (9).

$$f_c = \frac{f'_{cc} \frac{\epsilon_c}{\epsilon_{cc}} r}{r - 1 + \left(\frac{\epsilon_c}{\epsilon_{cc}}\right)^r} \tag{9}$$

where  $r = E_c / (E_c - E_{sec})$ , with  $E_c = 4700\sqrt{f'_{co}}$  (in MPa) and  $E_{sec} = f'_{cc} / \epsilon_{cc} \cdot f'_{cc}$  and  $\epsilon_{cc}$  are maximum strength and corresponding strain of confined concrete.

As observed from figures 8-10 the stiffness, strength, and ductility of the RC column sections strengthened by CFRP are significantly improved after reinforcement yielding point while CFRP retrofit has a limited effect on the total response of the strengthened column sections before yielding of reinforcement. Furthermore, CFRP jacketed RC columns show a notable ductile behavior compared to the brittle behavior of the non-strengthened column while applying the higher axial load. For example, the ductility is increased 7.4 times for the 400x400mm (Fig. 9a) and 5.4 times for the 600x600mm sections (Fig. 11a) when concrete strength is 18MPa and CFRP thickness is  $t=3mm$ . Also, the increase in ductility was approximately 5.0 times for the 400x400mm (Fig. 9e) and 3.7 times for the 600x600mm sections (Fig. 11e) when concrete strength is 30MPa and CFRP thickness is  $t=3mm$ .

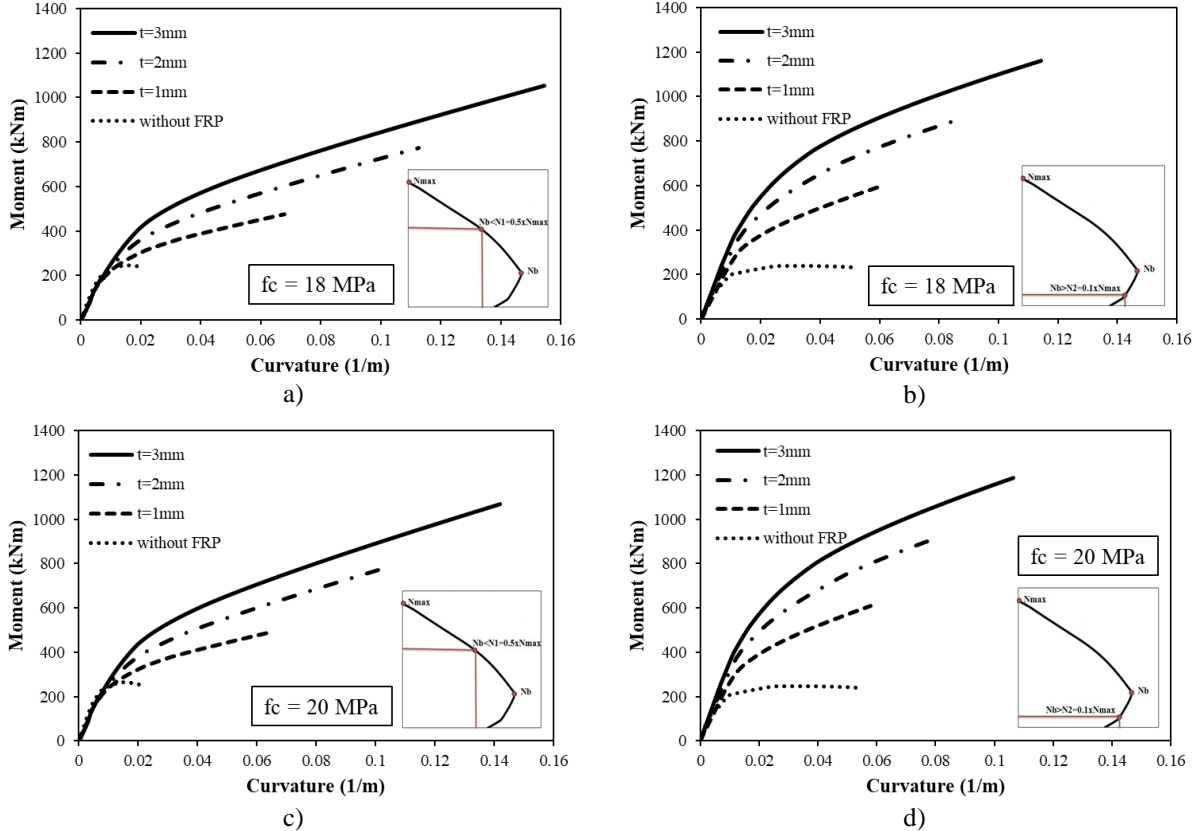


Fig. 9 Moment-Curvature Relationship of CFRP Jacketed RC Columns for 400x400mm sections

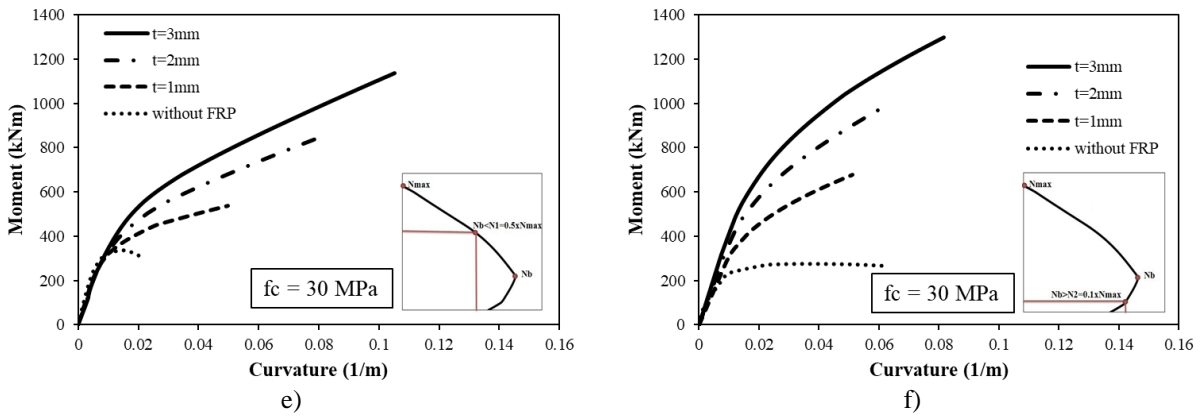


Fig. 9 (con.) Moment-Curvature Relationship of CFRP Jacketed RC Columns for 400x400mm sections

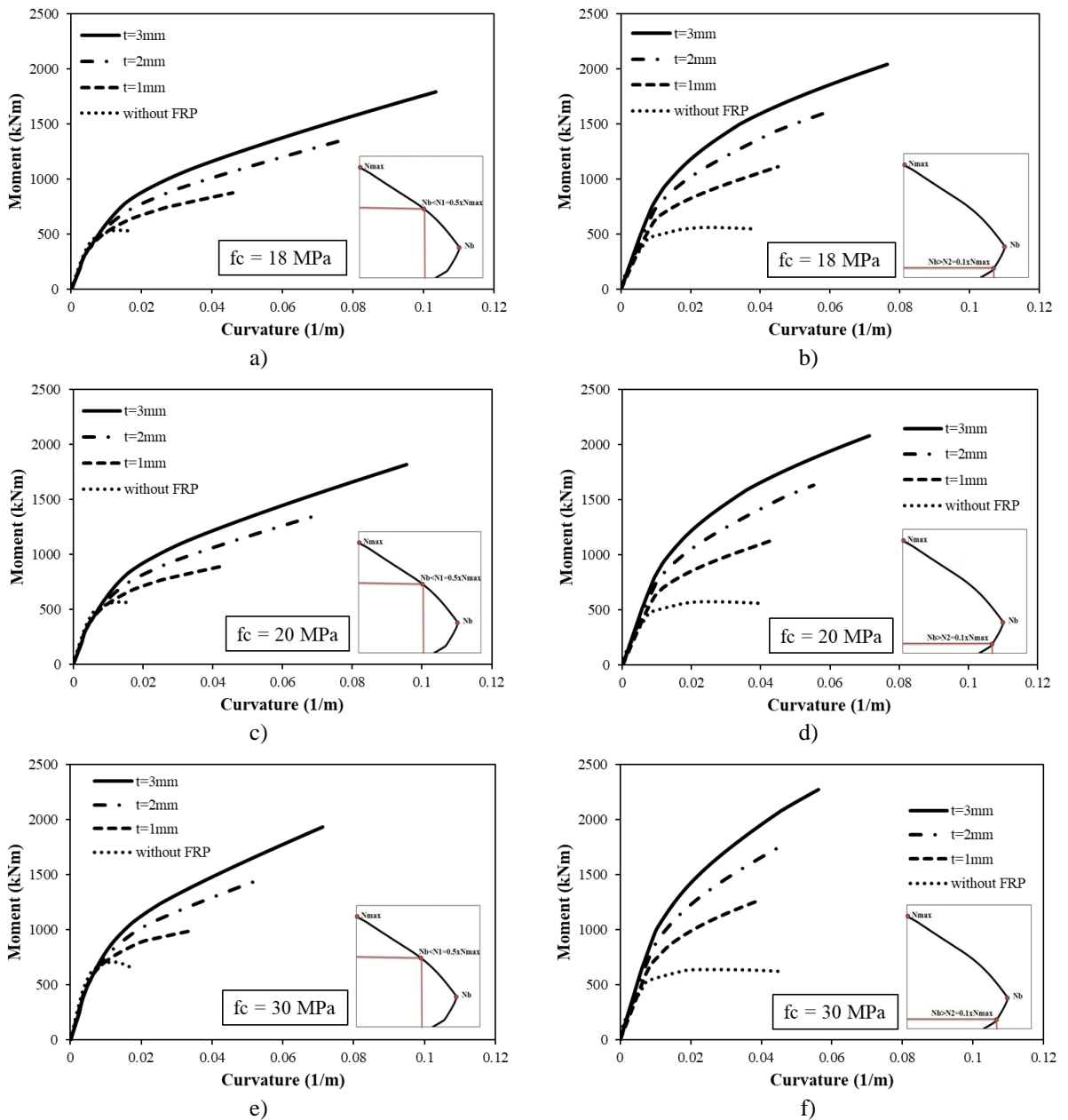


Fig. 10 Moment-Curvature Relationship of CFRP Jacketed RC Columns for 500x500mm sections

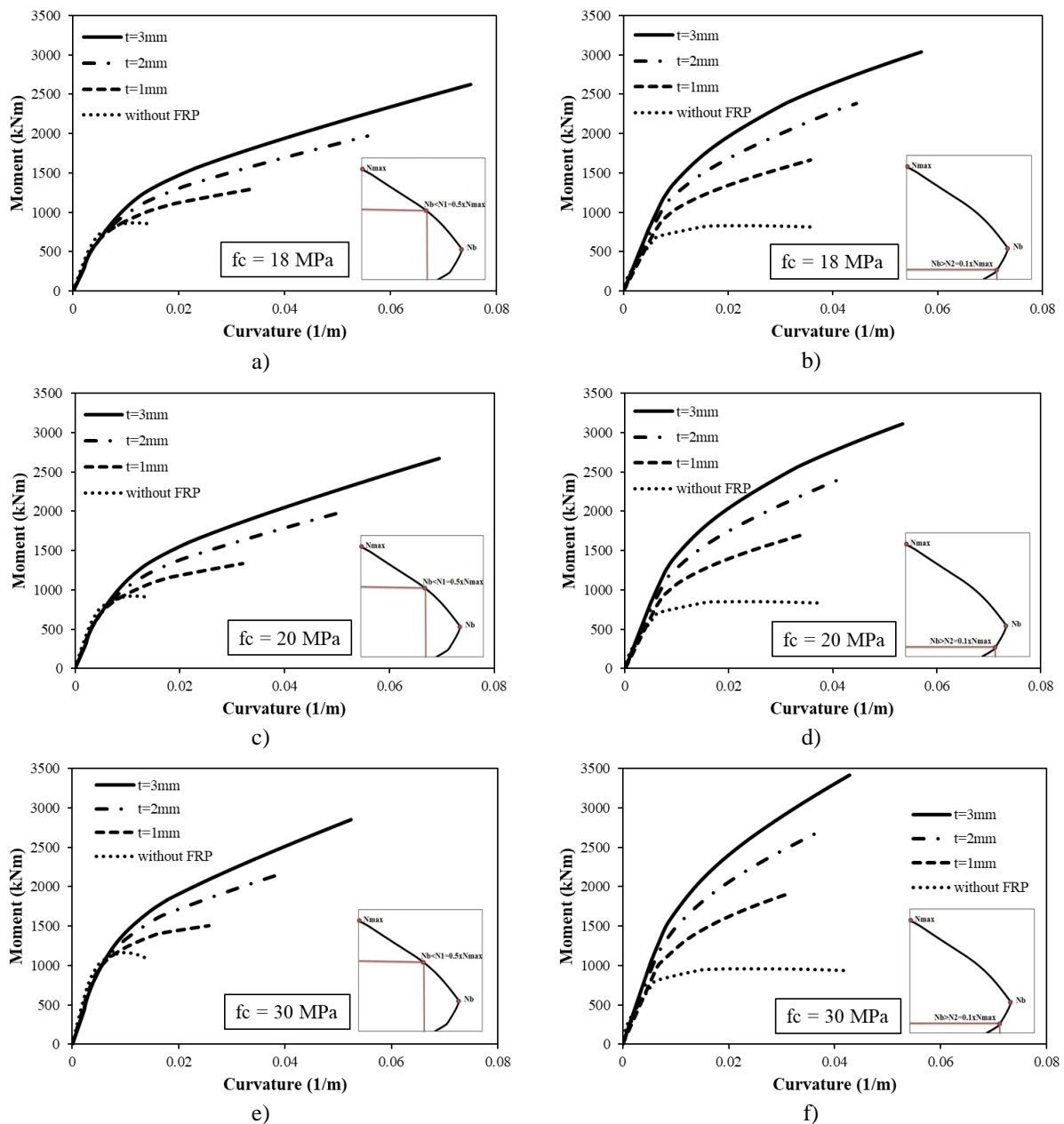


Fig. 11 Moment-Curvature Relationship of CFRP Jacketed RC Columns for 600x600mm sections

As seen from Figures 8-10, non-strengthened RC columns show ductile behavior under lower axial loads below the balanced point. This is why strengthened RC columns show a slight improvement in ductility compared to the non-strengthened column. For example, the ductility is increased 2.20 times for the 400x400mm (Fig. 9b) and 1.60 times for the 600x600mm sections (Fig. 11b) when concrete strength is 18MPa and CFRP thickness is  $t=3$ mm. Also, the increase in ductility was approximately 1.30 times for the 400x400mm (Fig. 9f) and was around the same value for the 600x600mm sections (Fig. 11f) when concrete strength is 30MPa and GFRP thickness is  $t=3$ mm.

The strength capacity of the CFRP jacketed RC columns shows an increase according to the non-strengthened column, also this increase has almost the same levels for both

columns with lower and higher axial loads. As seen from figures, lateral load strength capacity increased around 5.00 times for the 400x400mm (Fig. 9a-9b) and around 3.70 times for the 600x600mm (Fig. 11a-11b) when concrete strength is 18MP and GFRP thickness is  $t=3$ mm. Also, the increase in strength capacity was approximately 4.90 and 3.70 times for 400x400mm (Fig. 9e-9f) and for the 600x600mm (Fig. 11e-11f), respectively, when concrete strength is 30MPa and CFRP thickness is  $t=3$ mm.

Energy dissipation capacities were determined by calculating the areas under moment-curvature curves. The energy dissipation ratio was used to exhibit the improvement of CFRP jacketed RC columns' capabilities to dissipate energy. Energy dissipation capacities of strengthened and non-strengthened RC columns were proportioned to

determine the energy dissipation ratio. As can be seen clearly from Figures 11-13, CFRP jacketed RC columns with higher axial load levels have greater energy dissipation ratios than columns with lower axial load levels. The reason for that is because non-strengthened RC columns with higher axial load levels have brittle behavior and when these columns wrapped with CFRP, strength capacity and ductility are significantly improved due to confined concrete with CFRP which in turn lead to a higher increase in energy dissipation (Figures 8-10). For example, when concrete strength is considered as 18MPa the energy dissipation ratios are 5.60 and 26.70 for the 400x400mm (Fig. 12a) and, 3.40 and 14.00 for the 600x600mm sections (Fig. 14a) with CFRP thickness are  $t=1\text{mm}$  and  $t=3\text{mm}$ , respectively. Also, when concrete strength is considered as 30MPa the energy dissipation ratios are 3.50 and 13.90 for the 400x400mm (Fig. 12a) and, 2.30 and 7.80 for the 600x600mm sections (Fig. 14a) with CFRP thickness are  $t=1\text{mm}$  and  $t=3\text{mm}$ , respectively. Whereas concrete strength increases the brittle behavior, as expected, become more obvious which affects reduced energy

dissipation ratios.

On the other hand, columns with lower axial load levels show a small improvement in energy dissipation capabilities compared to columns with higher axial load levels. The reason for this is the ductile behavior of RC columns subjected to axial loads below the balanced point, and thus the level of improvement in ductility of wrapped CFRP columns is very slight. The main reason for energy dissipation capacity increments is related to the notable improved strength capacity of CFRP jacketed RC columns. For example, when concrete strength is considered as 18MPa the energy dissipation ratios are 2.20 and 8.50 for the 400x400mm (Fig. 12b) and, 1.600 and 4.50 for the 600x600mm sections (Fig. 14a) with CFRP thickness are  $t=1\text{mm}$  and  $t=3\text{mm}$ , respectively. Also, when concrete strength is considered as 30MPa the energy dissipation ratios are 1.50 and 4.60 for the 400x400mm (Fig. 12a) and, 1.60 and 2.30 for the 600x600mm sections (Fig. 14a) with CFRP thickness are  $t=1\text{mm}$  and  $t=3\text{mm}$ , respectively.

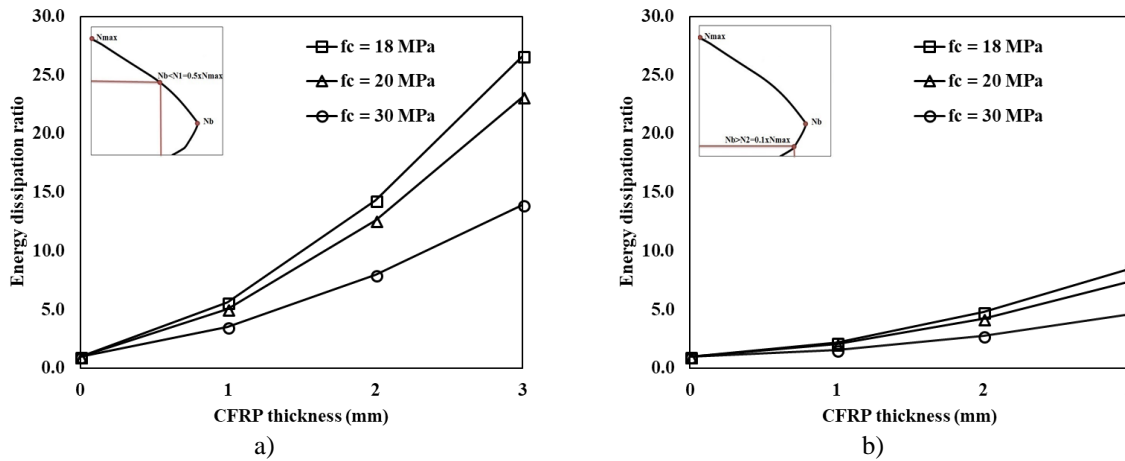


Fig. 12 Energy dissipation ratios correspond to CFRP thickness of strengthened RC Columns for 400x400mm

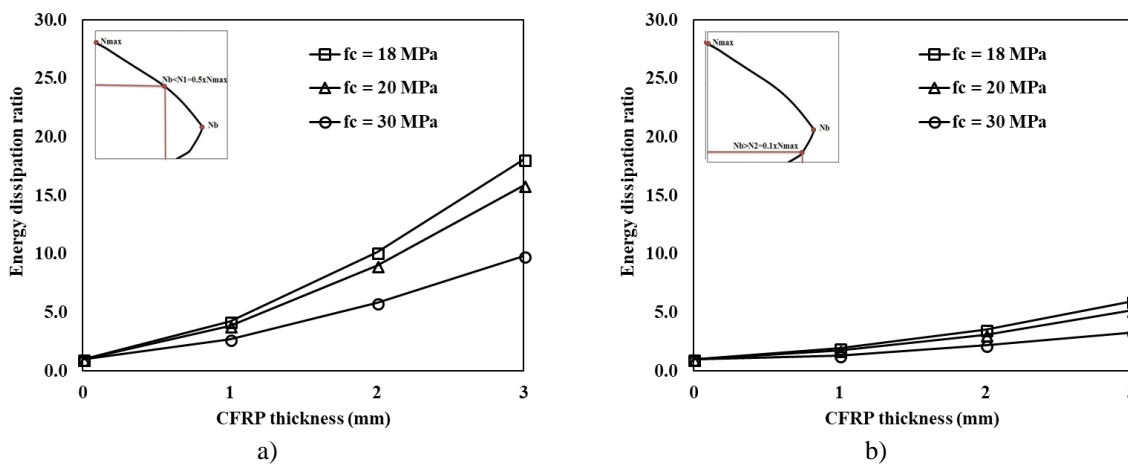


Fig. 13 Energy dissipation ratios correspond to CFRP thickness of strengthened RC Columns for 500x500mm

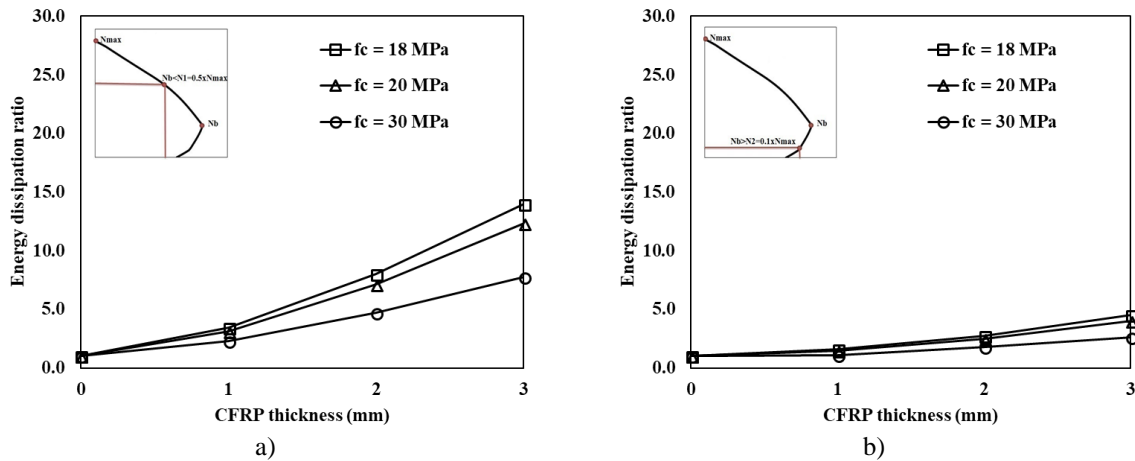


Fig. 14 Energy dissipation ratios correspond to CFRP thickness of strengthened RC Columns for 600x600mm

## 6. SUMMARY and CONCLUSIONS

A parametric study was carried out to examine the effects of CFRP jacketing, axial load levels and concrete quality on responses of strengthened RC columns. The newly computer code was developed to determine moment-curvature relationships of CFRP jacketed RC columns that could describe the capacities of sections in terms of ductility, strength, stiffness and energy dissipation. According to the results of the numerical simulations of CFRP jacketed RC columns and comparison with experimental responses the selected model shows a good agreement between analytical and test results. The parametric study, using different sections, concrete quality, and CFRP thickness, shows that strengthening RC columns with CFRP wraps has a significant effect on the total response of jacketed columns due to the confinement of concrete by the CFRP. The results of the parametric study showed that ductility, stiffness and strength capacity were remarkably increased. While increasing CFRP thickness, the stiffness and strength of CFRP jacketed columns significantly improve for both lower and higher axial load levels. However, the ductility was significantly increased for strengthened columns with higher axial loads above balanced point ( $N > N_b$ ) where these increments are less notable for lower axial loads ( $N < N_b$ ). Furthermore, axial load levels also have a great effect on the degree of response enhancement of CFRP jacketed RC columns. This could be clearly noticed from energy dissipation ratios. While columns subjected to axial loads higher than the balanced point have an important energy dissipation capability, the improvement in energy dissipation for columns subjected to axial loads lower than the balanced point is less significant.

## REFERENCES

[1] E. Celebi, M. Aktas, N. Caglar, A. Ozocak, M. Kutanis, N. Mert and Z. Ozcan, "October 23, 2011, Turkey/Van-Ercis earthquake: structural damages in the residential buildings", *Natural Hazards*, vol. 65, no. 3, pp. 2287-2310, 2013.

[2] J.Z. Wang, J.L. Yang, L. Cheng, "Experimental study of seismic behavior of high-strength RC columns strengthened with CFRP subjected to cyclic loading", *Journal of Structural Engineering*, vol. 145, 2019.

[3] E.D. Castillo, M. Griffith, J. Ingham, "Seismic behavior of RC columns flexurally strengthened with FRP sheets and FRP anchors", *Composite Structure*, vol. 203, pp. 382–395, 2018.

[4] A. Sarıbiyık, "Effect of Using FRP Composites as Hybrid in the Strengthening of Concretes", *Sakarya University Journal of Science* vol. 22, no. 2, pp. 383-391, 2018.

[5] P. Juntanalikit, T. Jirawattanasomkul, and A. Pimanmas, "Experimental and numerical study of strengthening non-ductile RC columns with and without lap splice by Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP) jacketing", *Engineering Structures*, vol. 125, pp. 400–418, 2016.

[6] A. Hosseini, A. R. Khaloo, and S. Fadaee, "Seismic performance of high-strength concrete square columns confined with carbon fiber reinforced polymers (CFRPs)", *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 32, pp. 569–578, 2005.

[7] R. D. Iacobucci, S. A. Sheikh, and O. Bayrak, "Retrofit of Square Concrete Columns with Carbon Fiber-Reinforced Polymer for Seismic Resistance", *ACI Structural Journal*, vol. 100, no. 6, pp. 785–794, 2003.

[8] P. Faustino, P. Frade, and C. Chastre, "Lateral cyclic behavior of RC columns confined with carbon fibres", *Structures*, vol. 5, pp. 196-206, 2016.

[9] H. Nakahara and H. Yin, "Self-centering capacity of a structural Frame composed of steel-jacketed concrete columns and steel beams", *Structures*, vol. 14, pp. 409-415, 2018.

[10] Y. H. Chai, M. J. N. Priestley and F. Seible, "Flexural retrofit of circular reinforced concrete bridge columns by steel jacketing - experimental studies", Report No. SSRP-91/06, San Diego, University of California, 1991.

[11] G. E. Thermou, V. K. Papanikolaou and A. J. Kappos, "Flexural behavior of reinforced concrete jacketed columns under reversed cyclic loading", *Engineering Structures*, vol. 76, pp. 270–282, 2014.

[12] M. Soman and J. Mohan, "Rehabilitation of RC

columns using ferrocement jacketing”, *Construction and Building Materials*, vol. 181, pp. 156-162, 2018.

[13] A. Kaish, M. R. Alam, M. Jamil, M. F. M. Zain and M. A. Wahed, “Improved ferrocement jacketing for restrengthening of square RC short column”, *Construction and Building Materials*, vol. 36, pp. 228-237, 2012.

[14] M. N. Youssef, M. Q. Feng, and A. S. Mosallam, “Stress-strain model for concrete confined by FRP composites”, *Composites: Part B*, vol. 38, pp. 614–628, 2007.

[15] L. Lam and J. G. Teng, “Stress-strain model for FRP-confined concrete under cyclic axial compression”, *Engineering Structures*, vol. 31, no. 2, pp. 308–321, 2009.

[16] U. Ersoy and G. Ozcebe, *Reinforced Concrete*, Department of Civil Engineering, Middle East Technical

University, METU Press, Ankara, 2008.

[17] U. Ersoy and G. Ozcebe, “Moment-curvature relationship of confined concrete sections”, *Technical Journal of Turkish Chamber of Civil Engineers*, vol. 9, no. DEC., pp. 549–553, 1998.

[18] J. W. Eaton, D. Bateman, S. Hauberg, and R. Wehbring, *GNU Octave version 4.2.1 manual: a high-level interactive language for numerical computations*, <http://www.gnu.org/software/octave/doc/interpreter/>, 2017.

[19] Y. Y. Wei and Y. F. Wu, “Unified stress-strain model of concrete for FRP-confined columns”, *Construction and Building Materials*, vol. 26, no. 1, pp. 381–392, 2012.


[20] J. B. Mander, M. J. N. Priestley, and R. Park, “Theoretical Stress-Strain Model for Confined Concrete”, *Journal of Structural Engineering*, vol. 114, no. 8, pp. 1804–1826, Sep. 1988.

## Toz Metalurjisi Yöntemiyle Mg-Sn Alaşımı Üretimi ve Karakterizasyonu

\*<sup>1,2</sup>Azım Gökçe

<sup>1</sup>Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Sakarya, Türkiye

<sup>2</sup>Materials Innovation Guild, Mechanical Engineering Department, University of Louisville, Louisville, Kentucky, USA

azimg@subu.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 24.06.2019

Kabul Tarihi: 24.11.2019

### Öz

Magnezyum alaşımları özellikle düşük yoğunlukları ve yüksek spesifik dayanımları nedeniyle günden güne daha geniş alanlarda kullanım imkanı bulmaktadır. Bu alaşımların endüstriyel uygulamalarda daha yüksek oranda kullanımının önündeki en büyük engel hegzagonal sıkı paket olan kristal kafes yapısından dolayı geleneksel yöntemlerle plastik deformasyon işlemlerinin zor olmasıdır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için kullanılabilir yöntemlerden biri toz metalurjisi (TM) ile üretimdir. Bu çalışmada ticari olmayan bir tozmetal magnezyum alaşımı toz metalurjisi yöntemiyle geliştirilmiş ve geliştirilen alaşımın mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda magnezyuma yapılan Sn ilavesi ile tane boyutunda ve dolayısıyla sertlik değerlerinde yükselme tespit edilmiştir. Ayrıca magnezyuma yapılan Sn ilavesi ile Mg<sub>2</sub>Sn fazının oluştuğu görülmüştür. Kalay ilavesi ile daha düşük sıcaklıklarda yapılan sinterleme işlemlerinde yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılabildiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Magnezyum, Toz metalurjisi, Sinterleme

## Development and Characterization of Mg-Sn Powder Metallurgy Alloy

\*<sup>1,2</sup>Azım Gökçe

<sup>1</sup>Metallurgical and Materials Engineering Department, Sakarya University of Applied Sciences, Sakarya, Turkey

<sup>2</sup>Materials Innovation Guild, Mechanical Engineering Dept., University of Louisville, Louisville, Kentucky, USA

azimg@subu.edu.tr

### Abstract

Magnesium alloys have received increasing attention due to their low density and high specific strength. Magnesium has hexagonal closed packet crystal structure at all temperatures and therefore it is very difficult to give shape to the magnesium by using conventional plastic deformation methods. One of the methods that can be used to overcome this poor deformability problem is using powder metallurgy. In this study, a non-commercial powder metal magnesium alloy was developed and the properties of the alloy were investigated. It has been observed that the addition of Sn to magnesium decreased the grain size and hence increased the hardness values. Also formation of the Mg<sub>2</sub>Sn phase contributed to the achievement of the higher hardness values. It was determined that the addition of tin makes it possible to reach the higher density values even by sintering conducted at the lower temperatures.

**Keywords:** Magnesium, Powder metallurgy, Sintering

### 1. GİRİŞ

Magnezyum, yapısal uygulamalar için kullanılabilir metalik malzemeler arasında en düşük yoğunluğa (1,738 g/cm<sup>3</sup>) sahip olan malzemedir. Magnezyumun yoğunluğu, en çok kullanılan metalik malzeme olan çeliğin yaklaşık 1/4'ü ve en çok kullanılan hafif alaşım olan alüminyumun 2/3'ü kadardır. Ayrıca iyi dökülebilirlik, yüksek basınçlı döküm işlemleri için uygun özellikte olma, kontrollü atmosferde iyi

kaynaklanabilirlik, geri dönüşebilirlik gibi özelliklerinden dolayı kullanım alanları her geçen gün artmaktadır [1]. Magnezyum kullanımı 1950'den günümüze 10 kat kadar artarak yıllık olarak yaklaşık 1 milyon tona ulaşmıştır. Ancak üretilen magnezyumun büyük bir kısmı (~ % 33) alüminyum için alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [2]. Üretimi için gerekli enerjinin alüminyuma göre yaklaşık % 50 daha fazla olması nedeniyle üretim maliyeti nispeten yüksektir [3]. Ayrıca oksijene karşı yüksek afinitesi nedeniyle geri



dönüşümü için gerekli basamak sayısı alüminyum için gerekli basamak sayısından fazladır dolayısıyla, geri dönüşüm maliyeti daha yüksektir [4]. Ayrıca magnezyumun kıvılcımla tutuşabilir olması ve oksijenle tepkimeye girmesi nedeniyle döküm işlemlerinin kontrollü atmosfer altında yapılması gereklidir [5], [6]. Ancak magnezyumun endüstriyel anlamda geniş kullanım alanı bulmasının önündeki en büyük iki engel olarak düşük dayanım özellikleri ve düşük şekillendirilebilirliği sayılabilir. Düşük dayanım sorununu ortadan kaldırmak için çeşitli alaşım elementleri eklenerek nispeten yüksek dayanımlı alaşımlar üretilmekteyse de yapısal uygulamalar için gerekli dayanıma henüz ulaşamamıştır. Karmaşık şekilli parça üretimi içinse yüksek basınçlı döküm kullanılmaktadır ve bu yöntemle gravite döküme göre daha düşük tane boyutlarına ulaşabilmektedir [7], [8].

Karmaşık şekilli parça üretiminde kullanılabilecek bir diğer yöntem toz metalurjisi (TM) yöntemidir. Bu yöntemin avantajları olarak düşük enerji ile hammaddenin nerdeyse % 99'unun ürüne dönüşmesi, her tür malzemeye uygun olması, alaşımlama imkanlarının sınırsız olması, döküm için uygun olmayan W gibi yüksek ergime noktasına sahip malzemelerle üretime uygun olması, kontrol edilebilir gözenekli üretime imkan sağlaması, üretim sonrası işlemlere gerek duyulmaması gösterilebilir[9]. Yöntem otomasyona uygun olması ve yüksek boyut hassasiyeti nedeniyle de diğer imal usullerine göre avantajlıdır[10].

Magnezyum alaşımlarının kristal kafes yapısı nedeniyle haddeleme ve ekstrüzyon gibi yöntemlerle şekillendirilebilirliğinin kısıtlı olması bu alaşımların alternatif yöntemlerle şekillendirilmesi konusunda çalışmalar yapılmasını gerekli hale getirmiştir [11], [12]. Toz metalurjisi yöntemi, özellikle günümüzde öne çıkan hızlı prototipleme ve 3 boyutlu yazıcılarla sınırsız dizayn imkanları sunulması nedeniyle diğer yöntemlere göre öne çıkmaktadır. Bu çalışmada bir ikili Mg alaşımının (Mg-Sn) toz metalurjisi yöntemiyle üretilebilirliği ve üretim parametrelerinin ürün özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla elementel tozlar belirtilen kompozisyonlarda alaşımlandırılmış ve sonuçlar metalürjik karakterizasyon teknikleriyle analiz edilmiştir.

## 2. MALZEME ve METOD

### 2.1. Malzeme

Alaşım üretimi için elementel tozlar tercih edilmiştir. Hammadde hakkında gerekli bilgiler Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Hammadde olarak kullanılan tozların özellikleri.

Toz	Safiyet (%)	Tane boyut değeri ( $\mu\text{m}$ )		
		D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
Mg	99,99	24,12	52,23	91,47
Sn	99,80	8,60	23,81	42,58

Magnezyum tozları Magnezyum Metal Tozları Endüstri A.Ş.'den kalay tozları ise Alfa Aesar'dan temin edilmiştir. Toz boyut dağılımı ölçümleri Microtrac S3500 lazer partikül boyut analizi cihazı kullanılarak, toz morfolojisi incelemeleri JEOL JSM 6060LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Tozlar istenilen bileşimde olacak şekilde 0,0001 hassasiyetli terazide tartılarak yüksek yoğunluklu polietilen kavanoza yerleştirilmiştir. Üretilen alaşımda ağırlıkça % 6 kalay, % 94 magnezyum bulunmaktadır. Polietilen kavanozlar hacimce 1/3 toz, 1/3 Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilye (7 mm çapında), 1/3 boşluk olacak şekilde doldurularak kavanoz Turbula T2F karıştırıcıya yerleştirilmiş ve 30 dakika boyunca tozların homojen bir karışım haline gelmesi sağlanmıştır. Karışım işlemi sonrasında seramik bilyeler karışımdan elek kullanılarak ayrılmıştır.

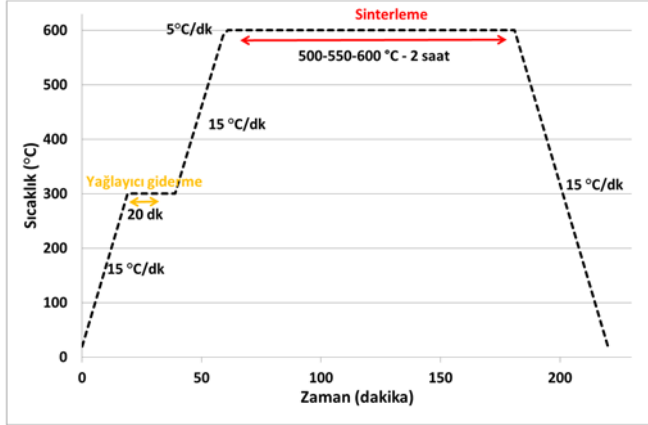
### 2.2. Toz Şekillendirme

Toz şekillendirme işlemleri için tek eksenli yükler altında çalışan bir kalıp kullanılmıştır. Kalıp boşluğu 10 mm. çapındadır ve üretilen numunelerin yüksekliği ~5 mm. olacak şekilde kalıba toz yüklemesi yapılmıştır. Kalıp boşluğu her işlemten önce kalıp aşınmasını engellemek ve kalıbın sıkıştırma sonrası kolay çıkmasını sağlamak amacıyla Zn stearat-alkol karışımı sprey ile kaplanmış ve sonrasında alkol uçurulmuş ve kalıp yüzeyinde yağlayıcı olarak Zn stearatın kalması sağlanmıştır.

Alaşımın şekillendirilebilme davranışının incelenmesi amacıyla 100-600 MPa arasında 6 ayrı sıkıştırma basıncı kullanılmıştır. Toz şekillendirme işlemleri 25 metrik ton kapasiteli MSE marka ve LP-M2S20 model manuel kontrollü preste yapılmıştır.

### 2.3. Sinterleme

Sinterleme işlemleri Honeywell DC 2500 kontrolör ile sıcaklık kontrolü yapılan 316L paslanmaz çelik tüp fırında yüksek safiyette azot atmosferi altında yapılmıştır. Numuneler ile paslanmaz çelik tüp arasında oluşabilecek muhtemel difüzyonu engellemek amacıyla numuneler alümina altlıklar üzerine yerleştirilmiştir. Sinterleme başlamadan önce fırını oksijenden arındırabilmek için fırın 3 defa vakumlanmış ve vakumlanan fırına azot verilmiştir. Ayrıca azot içindeki olası oksijen kontaminasyonunu engellemek için gaz tüpü ile fırın arasına silika jel ile doldurulmuş gaz yıkama şişesi yerleştirilmiştir. Kullanılan temsili sıcaklık-zaman grafiği Şekil 1'de verilmiştir. Sinterlemenin son aşamasında soğuma eğrisi her ne kadar 15 °C/dk olarak verilmişse de, kullanılan fırının soğutma sistemi olmadığı için soğuma hızı verilen değerden daha düşüktür. Konuyla ilgili detaylı bilgi daha önceki çalışmalarımızda verilmiştir [13], [14]. Sinterleme çalışmalarında 500, 550 ve 600 C olmak üzere 3 ayrı sinter sıcaklığı kullanılmıştır.



Şekil 1. Sinterleme çalışmalarında kullanılan zaman-sıcaklık grafiği.

#### 2.4. Karakterizasyon

Sinterleme öncesi kompaktlardaki gözenekler açık gözenek şeklindedir ve sıvıyla temas etmeleri halinde toz partiküllerinin oksijenle reaksiyona girmesi durumunda yüzey oksidi kalınlığı artacaktır. Bu durumdan kaçınmak için şekillendirme sonrası kompaktların ham yoğunluğu, arşimet metodu yerine hacimlerinin kütlelerine bölünmesi ile tespit edilmiştir. Hacim tespiti sırasında 0,001 mm hassasiyetli kumpas ve kütle tespitinde 0,0001 g hassasiyetli terazi kullanılmıştır. Alaşımların teorik yoğunluğunun hesaplanmasında Denklem 1 kullanılmıştır [15]. Denklem m, alaşıma eklenen elementlerin kütlelerini, d ise yoğunluklarını göstermektedir.

$$TY = \frac{m_a + m_b}{\frac{m_a}{d_a} + \frac{m_b}{d_b}} \quad (1)$$

Üretilen alaşımların yoğunlukları teorik yoğunluk (TY) değerlerine bölünerek % TY değerleri hesaplanmıştır. Sinterleme sonrası yoğunluklar Arşimed metodu kullanılarak tespit edilmiştir.

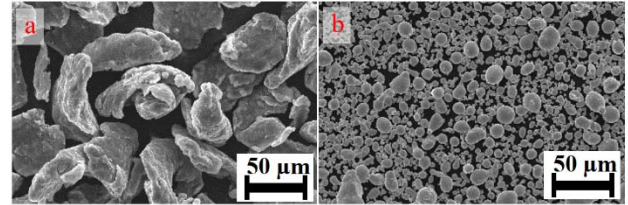
Mikroyapısal analiz için standart metalografi işlemleri kullanılmış olup son parlatma işlemi koloidal silika ile yapılmıştır. Dağlayıcı olarak % 3 Nital kullanılmıştır. Optik mikroyapı görüntüleri Nikon Eclipse L50 metal mikroskobu ile kaydedilmiş SEM analizinde toz morfolojisi analizi için kullanılan SEM cihazı kullanılmıştır. XRD analizi Rigaku D/Max 2200 X-Işınımı Kırınım cihazı ile yapılmıştır.

Sertlik değerleri ilgili standarda göre 31,25 kg yükün 30 sn bir süreyle uygulanması sonucu Brinell sertlik skalası cinsinden tespit edilmiştir. Her bir parametre için 5 ölçüm yapılmış ver ortalama değer ilgili parametre için sertlik değeri olarak kabul edilmiştir.

### 3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Toz metalurjisi ile üretim süreçlerinde toz morfolojisinin nihai ürün üzerinde önemli etkileri olduğu bilinmektedir [16]. Deneysel çalışmalarda kullanılan magnezyum tozları

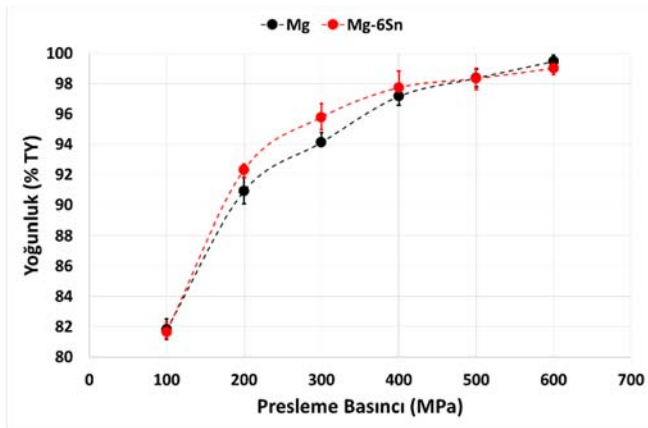
magnezyum kütlede kazıyarak üretimin gereği olarak yarı-pulsu morfolojiye sahiptir (Şekil 2-a). Kalay tozları ise atomizasyonla üretilmiş olmalarından dolayı yarı küresel veya yuvarlatılmış morfolojidedir (Şekil 2-b). Tablo 1'de belirtildiği üzere kalay tozlarının tane boyutu magnezyuma göre çok düşüktür. Şekil 2'de verilen görüntüler aynı büyütme değerinde (500X) alınmasına rağmen tozlar arasındaki boyut farkı rahatlıkla fark edilebilir niteliktedir. Toz boyutu düştükçe, tozlar arasındaki sürtünme kuvvetleri artacağı için, toz akış özelliğinin düşmesi beklenmektedir [10]. Ancak çalışmalar sırasında her iki toz grubunun da gerek alaşım haline getirilmek üzere karıştırılmadan önce gerekse istenilen bileşimde karıştırıldıktan sonra iyi akış özelliği sergilediği görülmüştür. Toz metalurjisi işlemlerinde en büyük gider kalemlerinden birini kalıp maliyetleri oluşturmaktadır [17]. Nispeten daha yüksek sertliğe sahip önalaşımli tozlar yerine daha düşük sertlikteki elementel metal tozlarının kullanımıyla kalıp aşınmasının ve dolayısıyla kalıp ömrünün daha uzun olması beklenmektedir. Önalaşımli toz yerine elementel toz kullanmanın en büyük handikapı ise karıştırma işlemlerinin iyi yapılmadığı durumlarda homojen olmayan mikroyapı ile karşılaşılmasıdır [18]. Çalışmada kullanılan karıştırıcı için daha önce yapılmış optimizasyon çalışmasında belirlenmiş olan süreden daha uzun süreli bir karıştırma işlemi yapılması ile toz partiküllerinin birbiri içinde homojen dağılması sağlanmıştır.



Şekil 2. Deneysel çalışmalarda kullanılan a) Mg b) Sn tozları

Tozların şekillendirilebilirlikleri, çeşitli şekillendirme basınçları altında şekillendirilerek ölçülmüştür (Şekil 3). Magnezyuma kalay ilavesinin düşük (100 MPa) ve yüksek (> 400 MPa) şekillendirme basınçlarında etkisi olmadığı, orta dereceli basınçlarda ise az miktarda (< % 2 TY) etkili olduğu görülmüştür. Bu durum tozlar arasındaki tane boyut farklılığına bağlanmaktadır. İnce taneli kalay partiküllerinin nispeten kaba taneli magnezyum partikülleri arasına girerek paketlenme yoğunluğunu artırması nedeniyle düşük basınçlarda daha yüksek yoğunluk elde edilirken özellikle yüksek basınçlarda oluşan plastik deformasyon nedeniyle toz morfolojisinin önemini kaybettiği görülmektedir. Kalay ilavesi ile birlikte düşük basınçlarda bile yüksek % TY elde edilmesinin bir diğer sebebi kalayın sertlik değerlerinin daha düşük olması nedeniyle kalay partiküllerinin daha düşük basınç altında deforme olmasıdır. Ancak her iki malzemenin de düşük sertliğe sahip malzemeler olması nedeniyle partiküller nispeten düşük soğuk şekillendirme basınçlarında bile yüksek % TY değerlerine ulaşmışlardır. Elde edilen ham yoğunluklar önalaşımli AZ31 alaşımı kullanılarak yapılan bir çalışmada [19] elde edilenlerden daha yüksektir ve bu sonuç elementel tozların önalaşımli tozlardan daha düşük sertlikte olmasına bağlanmıştır. 500 ve 600 MPa basınç

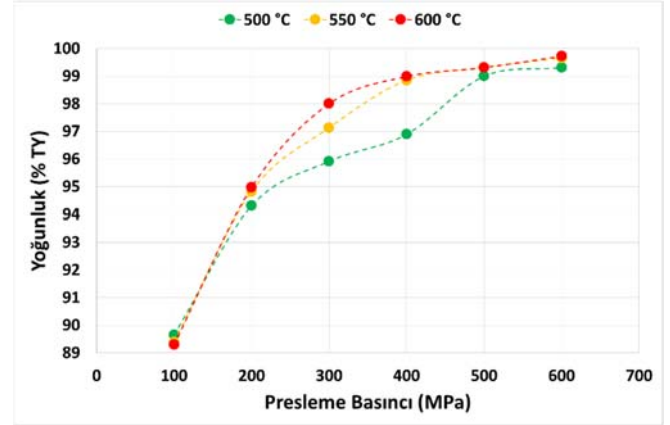
altında yapılan şekillendirme ile kompakt gözenekliliğinde çok düşük miktarda düşme görülse bile gerek yüksek basınçlarda yapılan şekillendirmede kalıp aşınmasının artması ve kalıp ömrünün düşmesi [20], [21] gerekçesiyle 400 MPa üzerindeki şekillendirme basınçlarının endüstriyel üretim aşamasında kullanılabilmesi öngörülmektedir. Ham yoğunluk artışının 400 MPa üzerinde çok düşük olması belirtilen bu basıncın, elementel tozlar kullanılarak üretilen magnezyum alaşımlarının TM işlemlerinde kullanılabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Presleme sonucunda tüm kompaktların elle tutulabilir ve bir sonraki aşama olan sinterleme aşamasında kullanılacak basamaklar için gerekli ham dayanım değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. Presleme basıncının ham yoğunluk üzerine etkisi.

Sinterleme sıcaklığının magnezyum kompaktların yoğunluğu üzerindeki etkisi Şekil 4'de verilmiştir. Magnezyumun ergime sıcaklığı 650 °C'dir. Sinterleme Magnezyum tozlarına herhangi bir alaşım elementi veya sinterleme yardımcısı eklenmediği için yapılacak sinterleme türü katı faz sinterleme olarak değerlendirilmektedir[22]. Katı faz sinterlemede partiküllerin temas noktalarında oluşacak boyunlar vasıtasıyla atom difüzyonu gerçekleşmekte ve boyunların genişlemesiyle gözenekler kapanarak rijit parçalar oluşması sağlanmaktadır. Dolayısıyla partiküller arası temas noktalarının artması, difüzyon için gerekli olan temas alanlarının artması anlamına gelmektedir. Bu yüzden yüksek şekillendirme basınçlarının kullanılması ile patiküller daha fazla deformasyona uğramaktadır ve partiküller arasında difüzyon imkanı artmaktadır. Daha önce yapılan bir çalışmada [23] 400 MPa basınçla şekillendirilen alüminyum, bakır ve magnezyum tozlarının şekillendirme sonrası kırılmış yüzeyi incelendiğinde başlangıç morfolojilerinden tamamen farklı şekilde birbirlerinin içine geçerek difüzyon yüzeyleri oluşturdukları görülmüştür. Magnezyum tozlarının belirtilen çalışmada kullanılanlardan daha yumuşak karakterde olması sebebiyle çalışmada kullanılan tozların tamamen deforme olarak kendi aralarında geniş temas yüzeyi oluşturdukları söylenebilir. Katı faz sinterleme dikkate alınması gereken bir diğer etken sinterleme sıcaklığıdır. Fick kanununa göre sıcaklık arttıkça difüze eden atom sayısı artacaktır[24]. Dolayısıyla yüksek basınçla şekillendirilen ve dolayısıyla

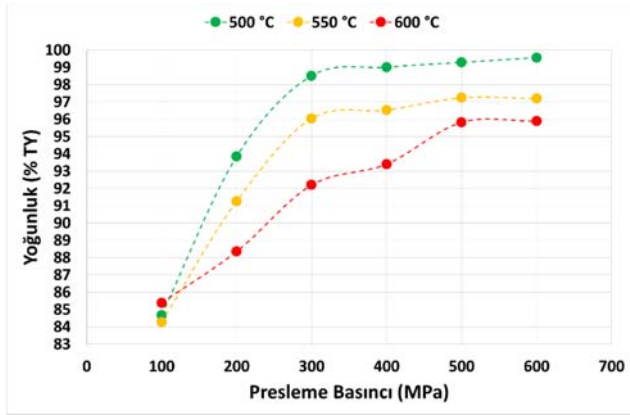
yüksek deformasyona uğramış parçaların yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile parçadaki gözenekliliğin düşmesi beklenmektedir ve sonuçlar (Şekil 4) bu beklentiyle uyumludur.



Şekil 4. Sinterleme sıcaklığının magnezyum kompaktların yoğunluk değerlerine etkisi.

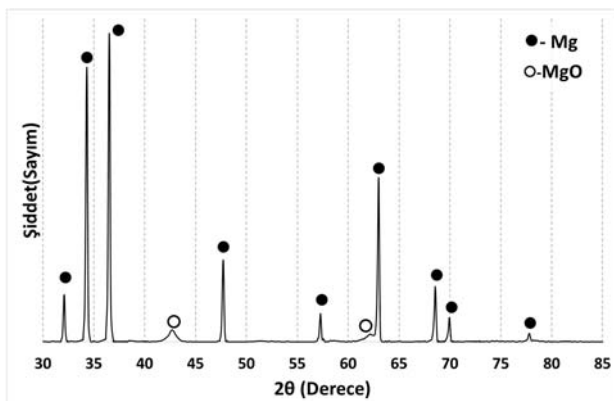
Sıcaklıktaki artış kalay ile alaşımlanmış magnezyum için saf magnezyuma yaptığının tersine yoğunluk değerlerinde düşmeye neden olmuştur (Şekil 5). Kalayın ergime sıcaklığı 231 °C'dir. Dolayısıyla elementel kalay tozları kullanılarak bu sıcaklık üzerinde yapılacak tüm sinterleme işlemleri sıvı faz sinterlemedir. Ayrıca kalayın magnezyum içine difüze etmesi ile birlikte Mg-Sn ikili diyagramı incelendiğinde kalayca ve magnezyumca zengin 2 ötektik faz bulunmaktadır. Bunlardan kalayca zengin olanın (% 97,87 Sn) ergime sıcaklığı 203 °C, magnezyumca zengin olanın (% 63,9 Mg) ergime sıcaklığı ise 561 °C'dir. Dolayısıyla sinterleme sırasında birden fazla sayıda geçici sıvı faz oluşmaktadır. Genellikle sıvı faz sinterlemede, oluşan sıvı fazın kapiler basınç ile kompakt içindeki gözenekleri doldurması sebebiyle daha düşük gözeneklilik görülmektedir[25], [26]. Deneysel çalışmalarda kullanılan sinterleme sıcaklıklarından iki tanesi sadece bakırın ve bakırca zengin ötektik fazın ergime sıcaklığının üzerindeyken bir tanesi (600 °C) ikili denge diyagramında görülen diğer sıvı fazların da oluşunu sağlayacak kadar yüksektir. Her ne kadar sıvı faz sinterlemede yoğunluğun daha yüksek olması beklense de sıvı faz miktarının belli miktarın üzerinde olması kompaktların şeklini koruyamamasına dolayısıyla boyut hassasiyetinin kaybolmasına yol açmaktadır[13]. Sıvı fazın belli bir miktarın altında olması durumundaysa özellikle alaşımların sinterlenmesinde yüksek miktarda gözeneklilik görülmektedir. Sinterleme sırasında kompakt boyutlarının artarak gözeneklilik oluşmasının başka bir sebebi alaşımı oluşturan elementlerin birbiri içindeki çözünürlükleri arasında yüksek fark olmasıdır[27]. Özellikle yüksek miktarda sıvı fazın oluşması kompaktların gözeneklilik değerlerinde artışa sebep olmuştur. Bununla birlikte sıvı fazın düşük olması durumunda düşük sıkıştırma basınçlarında bile düşük gözeneklilik değerlerine

ulaşmıştır. Yoğunluk değerleri daha önce yapılmış bir çalışma ile uyumludur [28].



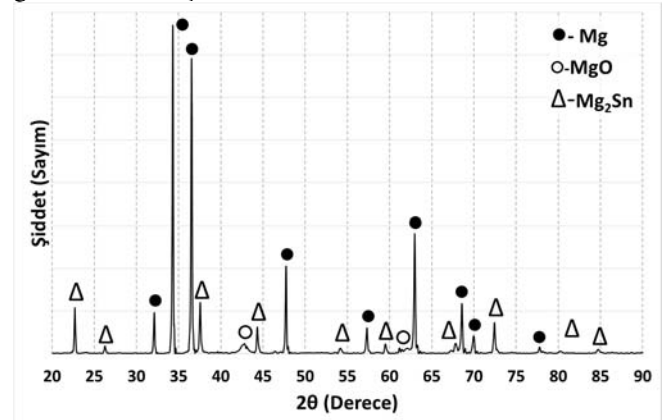
**Şekil 5.** Sinterleme sıcaklığının Mg-6Sn alaşımı kompaktların yoğunluğu üzerine etkisi.

Ortalamayı temsil ettiğinden dolayı ortalama presleme basıncında (400 MPa) preslenmiş ve 550 °C'de sinterlenmiş magnezyum kompaktın XRD analizi yapılmıştır (Şekil 6). Analizde  $\alpha$ -Magnezyum ile birlikte MgO pikleri tespit edilmiştir. Magnezyumun oksijene olan yüksek afinitesinden dolayı partikül yüzeylerinde oluşan oksit tabakası sinterleme sonrasında XRD analizinde MgO tespit edilmesine sebep olmuştur. Magnezyum partikülleri yüzeyindeki oksit tabakası çok incedir (5-6 nm. [29]) ancak partikül boyutunun küçük olması ve morfolojisinin pulsu olması sebebiyle oksijen miktarı önemli değerlere ulaşmaktadır. Magnezyumun genişleme katsayısının oksidinden daha fazla olması nedeniyle sinterlemenin kontrollü atmosferde yapılması halinde genişleyen magnezyum, magnezyum oksit tabakasını çatlatarak partiküller arasında difüzyon köprüleri oluşumunu sağlayacaktır. Özellikle düzensiz şekilli partiküllerde bu tip genişleme sonucu oluşacak yüzey oksidi çatlaklarının daha çok oluşacağı rapor edilmiştir [30]. Yüzey oksidini indirmek için kullanılacak bir diğer yöntem, oksijene afinitesi magnezyumdan daha yüksek olan bir sinterleme yardımcısı ilave edilmesidir [31], ancak bu çalışmada oksit indirgeme yöntemleri kullanılmamıştır.



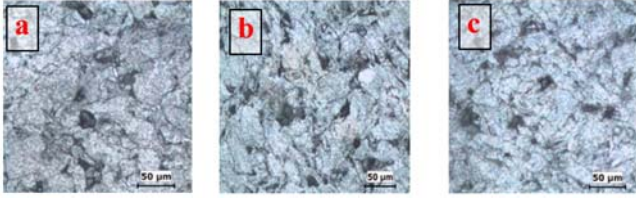
**Şekil 6.** 550 °C'de sinterlenmiş magnezyum kompaktın XRD analizi.

550 °C'de sinterlenmiş Mg6Sn alaşımının XRD analizi (Şekil 7), kalay ilavesi ile birlikte Mg<sub>2</sub>Sn fazının oluştuğunu göstermektedir. XRD analizinde kalay pikinin bulunmaması kalayın tamamının veya büyük kısmının magnezyum içine difüzyonu sonucu Mg<sub>2</sub>Sn fazı oluşturmasına bağlanmıştır. XRD analizi Mg-Sn ikili denge diyagramına bağlantılı olarak incelendiğinde alaşım matrisinin  $\alpha$ -Mg+Mg<sub>2</sub>Sn'den oluştuğu sonucuna varılmıştır. Mg-Sn ikili denge diyagramına göre Mg<sub>6</sub>Sn tozları karışımının sinterlenmesi sırasında ilk olarak kalayın ergime sıcaklığına ulaşıldığında kalayın ergimesi beklenmektedir. Ancak bu sıcaklığın daha altında kalayca zengin bir ötektik fazın ergimesi söz konusudur. Mg<sub>2</sub>Sn+Sn katı çözeltisi ağırlıkça % 97,87 kalay bileşimine ulaştığında 203 °C'de bir ötektik ergime gerçekleşmektedir. Ancak ergiyen ötektik fazın katı magnezyum partikülleri içine difüzyonu ile birlikte artan sıcaklıkla birlikte Mg<sub>2</sub>Sn+Mg katı çözeltisi 561 °C'de ikinci bir ötektik reaksiyon meydana gelmektedir. Her iki ötektik fazda da bulunan Mg<sub>2</sub>Sn fazı XRD analizlerinde de tespit edilmiştir. Kalay ilavesinin MgO üzerinde herhangi bir etki yapması beklenmemektedir ve analizde de herhangi bir etkisi gözlemlenmemiştir.

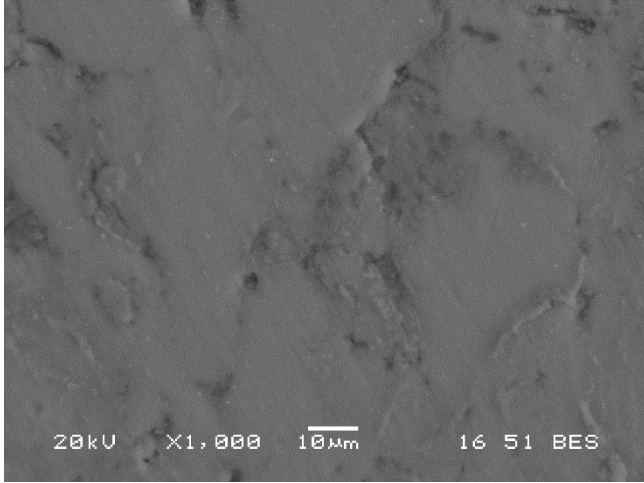


**Şekil 7.** 550 °C'de sinterlenmiş Mg<sub>6</sub>Sn kompaktın XRD analizi.

Ortalamayı temsil eden 400 MPa ile şekillendirilmiş kompaktın optik mikroyapı görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi bu kompaktlarda gerçekleşen sinterleme katı faz sinterlemedir ve mikroyapıda ikincil fazlar olmadığı için kontrast oluşturmak oldukça zordur. Ancak mikroyapı görüntüleri yoğunluk ölçümlerini doğrular niteliktedir ve gözeneklerin belli noktalarda toplanmadığı matris içinde homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Sinterleme sırasında oluşan bileşenleri daha iyi analiz edebilmek için Geri Saçınım Elektron (BSI) modunda SEM görüntüsü alınmış ve Şekil 9'da verilmiştir. SEM görüntüsü katı faz sinterlemenin karakteristik özelliklerini taşımaktadır [32]. Tane sınırları oldukça incedir ve takibi zordur. Ayrıca tane sınırlarını yanı sıra bazı partikül temas sınırları tespit edilmiştir ve belirtilen bölgeler tane sınırlarına göre daha belirgindir.



**Şekil 8.** Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş Mg kompaktın optik mikroyapı görüntüsü. a)500 °C b)550 °C c)600 °C

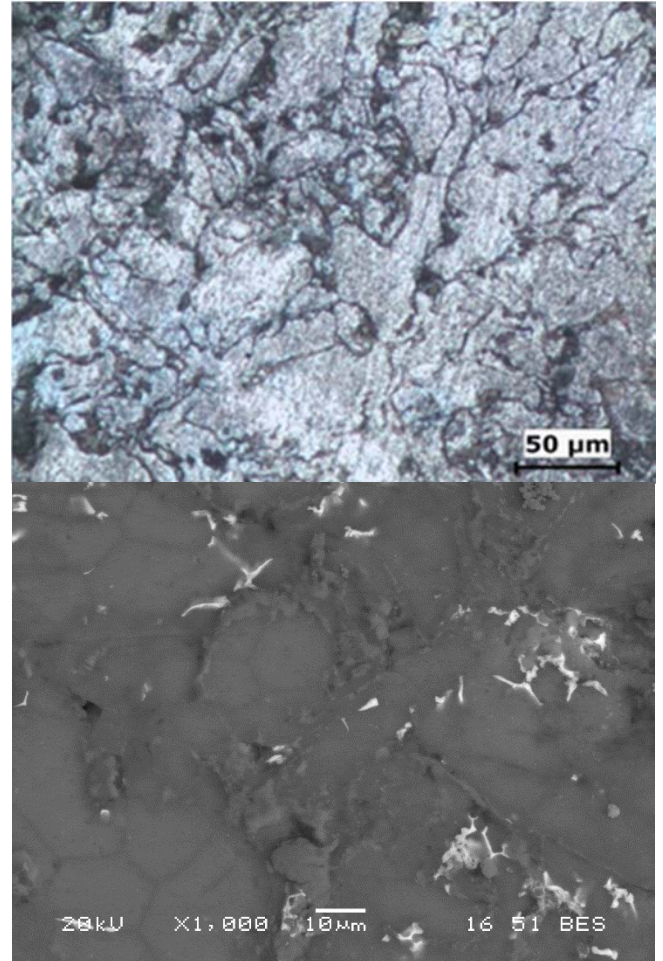


**Şekil 9.** 550 °C'de sinterlenmiş Mg kompaktın SEM görüntüsü.

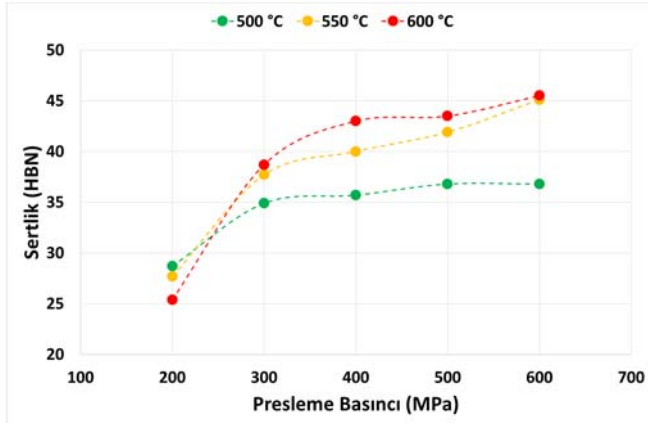
Saf magnezyuma kalay ilavesi ile birlikte mikroyapıda farklılıklar tespit edilmiştir. (Şekil 10). Kalay ilavesi ile birlikte tane sınırları daha belirgin bir hale gelmiştir. Sıvı faz sinterleme işleminde, oluşan sıvı fazın öncelikle partiküller arasındaki boşluğu doldurması ve sonrasında tanelere difüze etmesi dolayısıyla tane sınırı fazlarının, katı faz sinterlemeye göre çok daha fazla olması beklenen bir gelişmedir[33]. Mg6Sn alaşımında sıvı faza geçen ötektik magnezyumla birlikte Mg<sub>2</sub>Sn intermetaliklerini içermesi nedeniyle tane sınırı fazı Mg<sub>2</sub>Sn'ce zengindir dolayısıyla tane sınırlarındaki kalay miktarı matristekinden daha fazladır. Ayrıca partikül yüzeylerindeki oksijenden dolayı partikül sınırlarındaki oksijen miktarı matristen fazladır. Mikroyapı görüntüleri oluşan tanelerin eşeksiz yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte sinterleme esnasında oluşan yüksek miktardaki sıvı fazın bazı bölgelerde yeterince matrise difüze etmemesi nedeniyle ötektik faza yakın bileşimde adacıkların olduğu açıkça görülmüştür.

100 MPa ile şekillendirilen kompaktların sertlik değerleri 2 sebeple ölçülemez. Bu sebeplerden birincisi numunelerin sertlik değerlerinin Brinell skalasıyla ölçülemeyecek kadar düşük olması diğeri ise yüksek gözeneklilik nedeniyle kompaktların sertlik ölçümü sırasında kırılmasıdır. Saf magnezyum kompaktların sertlik değeri artan sıcaklık ve presleme basıncına paralel olarak

artmıştır (Şekil 11). Saf magnezyum numunelerin katı faz sinterleme ile artan sinter sıcaklıklarında daha yüksek sertlik değerlerinin elde edilmesi artan sıcaklıkla birlikte artan atom difüzyonu miktarına ve dolayısıyla düşen gözenekliliğe (Şekil 4) bağlanmaktadır. 600 MPa ile şekillendirilen kompaktın sertliği 200 MPa ile şekillendirilen kompaktan % 66 daha fazladır. Bununla birlikte 600 MPa ile şekillendirilmiş ve 600 °C sıcaklıkta sinterlenmiş kompaktın sertliği aynı basınçla şekillendirilmiş ve 500 °C'de sinterlenmiş numunenin sertliğinden % 23 daha fazladır. Sertlik değerlerindeki değişim trendinin(Şekil 11) sinterleme sonrası yoğunluk değerlerinde meydana gelen değişim trendlerine (Şekil 4) çok benzer olması sebebiyle sertlik değerlerindeki değişimi etkileyen başlıca faktörün gözeneklilik olduğunu ortaya koymaktadır. Döküm yöntemiyle üretilmiş saf magnezyumun sertliği bir çalışmada 37 HBN olarak ölçülmüştür [34]. Bu sonuca göre 400 MPa ve üzerindeki basınçlarda şekillendirilen ve 500 °C üzeri sıcaklıklarda sinterlenen kompaktların sertlik değeri döküm yöntemiyle üretilene göre daha yüksektir.

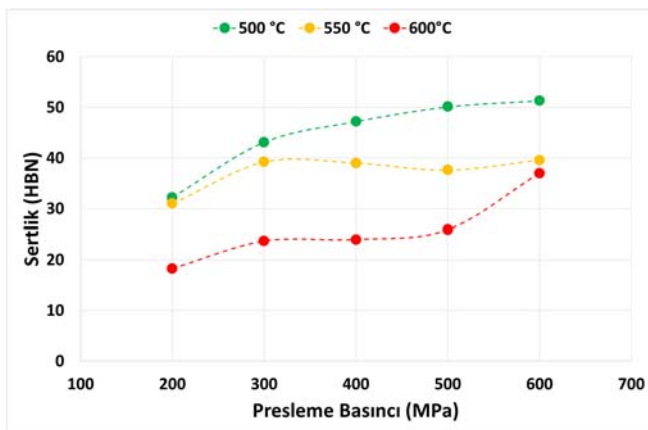


**Şekil 10.** 400 MPa ile preslenmiş 550 °C'de sinterlenmiş Mg6Sn alaşımına ait a) optik mikroskop ve b)SEM görüntüsü.



Şekil 11. Magnezyum TM kompaktların sertliğinin presleme basıncı ve sıcaklığına bağlı değişimi

Mg<sub>6</sub>Sn alaşımında da sertlik değişimi (Şekil 12) ile yoğunluk değişimi (Şekil 5) trendi birbirine benzerdir. Ancak sertlik değerleri saf Mg alaşımından daha yüksektir. Sertlik artışının başlıca sebebinin Sn ilavesi ile birlikte oluşan Mg<sub>2</sub>Sn intermetalik fazının matris içinde dağılarak dislokasyon hareketlerini engelleyici etki göstermesi olduğu düşünülmektedir [34]. Bununla birlikte yüksek basınçla sıkıştırılan numunelerde oluşan geniş atom difüzyonu duvarlarından dolayı atom difüzyonunun daha kolay olması beklenen bir durumdur [26]. Dolayısıyla yüksek basınçla sıkıştırılan numunelerde daha fazla intermetalik faz oluşumu meydana gelmiş ve bu numunelerde daha fazla sıvı faz oluşmuştur. Ancak fazla miktarda oluşan sıvı faz numunelerde genleşmeye yol açarak veya gözeneklerde numune dışına çıkarak daha düşük yoğunluk değerlerine ve daha düşük sertlik değerlerine sebep olmuştur. Ancak özellikle düşük sıcaklıkta (500 °C) sinterlenen numunelerin sertlik değerleri döküm alaşımlarına [5] benzer seviyededir.



Şekil 12. Mg<sub>6</sub>Sn TM alaşımının sinterleme sıcaklığı ve presleme basıncına bağlı sertlik değişimi.

#### 4. DEĞERLENDİRME ve SONUÇ

Bu çalışmada saf magnezyum ve seçilmiş bir magnezyum alaşımının (Mg- % 6 Sn) elementel tozlar kullanılarak geleneksel TM süreçleriyle üretilebilirliği araştırılmıştır. Sonuçlar alaşımın üretilmesi için şekillendirme basıncı olarak 400 MPa'nın optimum değer olduğunu ve bu basınç üzerinde yoğunluk ve sertlikteki artışın önemsenmeyecek düzeyde olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca alaşım üretimi sırasında artan sıcaklıkla birlikte artan sıvı faz miktarının özelliklerde olumsuz etki yaptığı tespit edilmiştir. Kalay ilavesi ile birlikte yüksek yoğunluğa çıkmak için gerekli olan sıcaklık düşmüştür. Üretilen alaşımların optimize edilmiş koşullarda sertlik değerleri döküm yöntemi ile üretilenlere benzerdir. Sonuç olarak magnezyumun yüzey oksidini indirgeyici element (Yb, Ca vs. ) kullanılması durumunda daha yüksek mekanik özellikler elde edilebileceği düşünülmektedir.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Komisyonu Başkanlığı tarafından 2017-09-08-014 kodlu proje kapsamındaki desteklenmiştir. Ayrıca yazar 1059B191800747 kodlu projeye 2219-Yurtdışı Doktora Sonrası Araştırma Burs Programı kapsamındaki desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel Araştırmalar Kurumu'na teşekkür eder.


#### KAYNAKÇA


- [1] B. L. Mordike and T. Ebert, "Magnesium Properties - applications - potential," Mater. Sci. Eng. A, vol. 302, no. 1, pp. 37–45, 2001.
- [2] I. Polmear, D. StJohn, J.-F. Nie, and M. Qian, "The Light Metals," in Light Alloys, 5th ed., Boston: Elsevier, 2017, pp. 1–29.
- [3] K. S. Yoshiki-Gravelsins, J. M. Toguri, and R. T. C. Choo, "Metals production, energy, and the environment, part I: Energy consumption," JOM, vol. 45, no. 5, pp. 15–20, May 1993.
- [4] C. I. Mendis and A. Singh, "Magnesium Recycling: To the Grave and Beyond," JOM, vol. 65, no. 10, pp. 1283–1284, Oct. 2013.
- [5] G. Yarkadaş, L. C. Kumruoğlu, and H. Şevik, "The effect of Cerium addition on microstructure and mechanical properties of high pressure die cast Mg-5Sn alloy," Mater. Charact., vol. 136, no. November 2017, pp. 152–156, Dec. 2018.
- [6] G. Germen, G. Yarkadaş, and H. Şevik, "Influence of strontium addition on the wear behavior of Mg-3Al-3Sn alloys produced by gravity casting," Mater. Test., vol. 57, no. 11–12, pp. 997–1000, Nov. 2015.
- [7] I. P. Moreno, T. K. Nandy, J. W. Jones, J. E. Allison, and T. M. Pollock, "Microstructural characterization of a die-cast magnesium-rare earth alloy," Scr. Mater., vol. 45, no. 12, pp. 1423–1429, 2001.
- [8] S. Özarslan, H. Şevik, and İ. Sorar, "Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel Mg-Sn-Ce alloys produced by high pressure die casting," Mater. Sci. Eng. C, vol. 105, p. 110064, Dec. 2019.


- [9] A. Gökçe, F. Findik, and A. O. Kurt, "Alüminyum ve Alaşımlarının Toz Metalurjisi İşlemleri - Powder Metallurgy Processing of Aluminum Alloys," *Engineer&Machinery*, vol. 58, no. 686, pp. 21–47, 2017.
- [10] R. M. German, *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*, no. October. California: Elsevier, 2014.
- [11] R. Tandon and D. Madan, "Emerging Applications Using Magnesium Alloy Powders: A Feasibility Study," in *Magnesium Technology 2014*, M. Alderman, M. V Manuel, N. Hort, and N. R. Neelameggham, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2014, pp. 21–25.
- [12] P. Burke, Y. G. Kipouros, W. D. Judge, and G. J. Kipouros, "Surprises and Pitfalls in the Development of Magnesium Powder Metallurgy Alloys," in *Magnesium and Its Alloys*, 1st ed., L. Dobrzanski, M. Bamberger, and G. Totten, Eds. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019, pp. 337–373.
- [13] A. Gökçe, F. Findik, and A. O. Kurt, "Effects of Sintering Temperature and Time on the Properties of Al-Cu PM Alloy," *Pract. Metallogr.*, vol. 54, no. 8, pp. 533–551, 2017.
- [14] A. Gökçe, F. Findik, and A. O. Kurt, "Sintering and aging behaviours of Al<sub>4</sub>CuXMg PM alloy," *Can. Metall. Q.*, vol. 55, no. 4, pp. 391–401, 2016.
- [15] R. M. German, *A - Z of Powder Metallurgy*. Michigan: Elsevier, 2005.
- [16] S. K.R, M. S, M. S. K. Kara, and A. L, "Influence of Powder Composition & Morphology on Green Density for Powder Metallurgy Processes," *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, vol. 04, no. 01, pp. 18629–18634, Jan. 2015.
- [17] J. K. Thompson, W. Li, S. J. Park, A. Antonyraj, R. M. German, and F. Findik, "Utilisation of silicon rubber to characterise tool surface quality during die compaction," *Powder Metall.*, vol. 52, no. 3, pp. 238–243, Sep. 2009.
- [18] R. M. German, *Particulate Composites*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [19] P. Burke and G. J. Kipouros, "Development of magnesium powder metallurgy AZ31 alloy using commercially available powders," *High Temp. Mater. Process.*, vol. 30, no. 1–2, pp. 51–61, 2011.
- [20] D. W. Heard, I. W. Donaldson, and D. P. Bishop, "Metallurgical assessment of a hypereutectic aluminum-silicon P/M alloy," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 18–19, pp. 5902–5911, 2009.
- [21] A. Ibrahim, D. P. Bishop, and G. J. Kipouros, "Sinterability and characterization of commercial aluminum powder metallurgy alloy Alumix 321," *Powder Technol.*, vol. 279, pp. 106–112, 2015.
- [22] G. S. Upadhyaya, "Sintered metallic and ceramic materials — preparation, properties and applications," *Mater. Des.*, vol. 22, no. 4, Jun. 2001.
- [23] A. Gökçe, F. Findik, and A. O. Kurt, "Effects of Mg content on aging behavior of Al<sub>4</sub>CuXMg PM alloy," *Mater. Des.*, vol. 46, pp. 524–531, 2013.
- [24] G. E. Dieter and D. J. Bacon, *Mechanical metallurgy*, vol. 3. McGraw-Hill New York, 1986.
- [25] R. M. German, *Liquid Phase Sintering*. Boston, MA: Springer US, 1985.
- [26] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Review: Liquid phase sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [27] R. M. German and J. W. Dunlap, "Processing of iron-titanium powder mixtures by transient liquid phase sintering," *Metall. Trans. A*, vol. 17, no. 2, pp. 205–213, Feb. 1986.
- [28] M. Wolff, C. Blawert, M. Dahms, and T. Ebel, "Properties of Sintered Mg Alloys for Biomedical Applications," *Mater. Sci. Forum*, vol. 690, pp. 491–494, 2011.
- [29] H. . Yao, Y. Li, and A. T. . Wee, "An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 158, no. 1–2, pp. 112–119, May 2000.
- [30] Z. Y. Liu, T. B. Sercombe, and G. B. Schaffer, "The effect of particle shape on the sintering of aluminum," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 1351–1357, 2007.
- [31] P. Burke, G. J. Kipouros, D. Fancelli, and V. Laverdiere, "Sintering Fundamentals of Magnesium Powders," *Can. Metall. Q.*, vol. 48, no. 2, pp. 123–132, 2014.
- [32] M. S. Syaza Nabilla, C. D. Zuraidawani, and M. N. Derman, "Fab8+

## Yol Gözlemleyicisi Kullanarak Parametrik Belirsizlik İçeren MR Damperli Süspansiyon Sisteminin Yarı Aktif Doğrusal Olmayan Uyarlamalı Kontrolü

<sup>1</sup>Mahmut Paksoy, <sup>2</sup>Gökhan Kararsız, <sup>\*3</sup>Muzaffer Metin

<sup>1</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Müh. Bölümü, İstanbul, Türkiye, mpaksoy@yildiz.edu.tr, 

<sup>2</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Müh. Bölümü, İstanbul, Türkiye, kararsiz@yildiz.edu.tr, 

<sup>\*3</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Müh. Bölümü, İstanbul, Türkiye, mmetin@yildiz.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 24.06.2019

Kabul Tarihi: 23.08.2019

### Öz

Taşıt titreşimlerini bastırmak amacıyla yapılan kontrolör tasarımlarında yol girişinin ölçülmesi zor ve ek sensörler gerektirdiği için maliyetlidir. Bu yüzden, manyetoreolojik damper ile donatılmış süspansiyon sistemine sahip çeyrek taşıt modeline ait düşük titreşimleri bastırmak için yol bozucusunun önceden bilinmesine veya ölçülmesine ihtiyaç duymayan bir lineer olmayan uyarlamalı kontrolör tasarımı bu çalışma ile yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, yolun farklı frekans, farklı genlik ve farklı faz değerlerine sahip bilinmeyen ve birbirinden farklı sinüzoidallerin toplamından oluştuğu varsayımı yapılarak Lyapunov esasına dayalı bir yol gözlemleyicisi tasarlanmıştır. Ele alınan kontrolör, model içerisinde yer alabilecek parametrik belirsizliklere karşı da en iyi cevabı garanti edecek şekilde tasarlanmıştır. Önerilen yöntemin etkinliği pasif cevaplar ile zaman ve frekans alanında karşılaştırılarak incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Taşıt titreşimi, manyetoreolojik damper, uyarlamalı kontrol, parametre belirsizliği, yol gözlemleyicisi

## Semi-Active Nonlinear Adaptive Control of MR Damper Suspension System which Contains Parametric Uncertainty using Road Observer

<sup>1</sup>Mahmut Paksoy, <sup>2</sup>Gökhan Kararsız, <sup>\*3</sup>Muzaffer Metin

<sup>1</sup>Yıldız Technical University, Mechanical Eng. Dept., Istanbul, Turkey, mpaksoy@yildiz.edu.tr

<sup>2</sup>Yıldız Technical University, Mechanical Eng. Dept., Istanbul, Turkey, kararsiz@yildiz.edu.tr

<sup>\*3</sup>Yıldız Technical University, Mechanical Eng. Dept., Istanbul, Turkey, mmetin@yildiz.edu.tr

### Abstract

In designed controllers in order to suppress the vehicle vibrations, the road input measurement process is difficult and costly as additional sensors are required. Therefore, a nonlinear adaptive semi-active controller is designed without road disturbance measurement for quarter vehicle model with suspension system equipped with magnetorheological damper in this study. For this aim, a road observer based on the Lyapunov approach is designed by assuming that the road consists of a sum of different frequency, different amplitude, and different phases. The controller is designed to guarantee the best response to the parametric uncertainties that may be present in the model. Effectiveness of the suggested method is investigated in time and frequency domain with using numeric simulations and some graphics.

**Keywords:** Vehicle vibrations, magnetorheological damper, adaptive control, parametric uncertainties, road observer

### 1. GİRİŞ

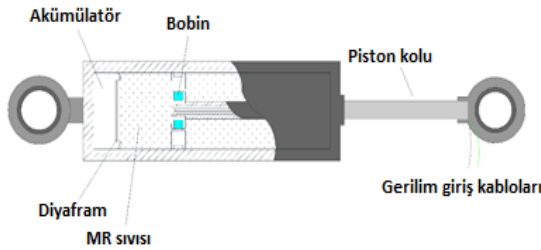
Taşıtlarda süspansiyon sisteminin görevi yoldan kaynaklanan titreşimleri bastırmak ve iyi bir yol tutuşu sağlamaktır. Bunun için pasif, aktif ve yarı aktif olmak üzere üç tip süspansiyon sistemi kullanılır. Bunlardan aktif

süspansiyon sistemi yüksek enerjiye ihtiyaç duyar ve pahalı bileşenlere sahiptir. Pasif süspansiyon sistemi maliyeti düşük olması sebebiyle en çok tercih edilen süspansiyon sistemidir, fakat titreşim sönümlenme performansı limitlidir. Bu yüzden araştırmacılar son yıllarda az enerjiye ihtiyaç duyan ve aktif sistemlere göre daha ucuz maliyete sahip ve pasif sisteme



göre daha iyi titreşim sönümleme performansı sunan yarı aktif süspansiyon sistemlerine yönelmişlerdir. Bunlardan en çok tercih edileni ise manyetoreolojik (MR) damperdir. MR damperin titreşim sönümleme performansı ile ilgili son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar, sadece nümerik simulasyonlar [1], laboratuvar ortamında oluşturulan deneysel sistemler [2], gerçek taşıtlar [3] ya da simülasyon çevriminde donanım yönteminin kullanıldığı hibrit yöntemlerle yapılmıştır [4].

MR damperin en önemli özelliği uygulanan manyetik alan şiddetine bağlı olarak viskozitesinin değişebilmesidir. MR damper genel olarak piston, MR sıvısı, akümülatör ve manyetik sargıdan oluşur. MR sönümleyicinin fiziksel modeli Şekil 1’de verilmiştir. MR damper içerisindeki MR sıvısı taşıyıcı sıvı içerisine mikron seviyede manyetik parçacıklar eklenerek elde edilir. Taşıyıcı sıvı olarak genelde su, silikon bazlı yağ veya petrol bazlı yağ kullanılır. Pistonun ucundaki boşlukta aynı zamanda elektromıknatıslar bulunmaktadır. Bu elektromıknatıslar manyetik alan oluşturmazsa MR sıvısı normal akışkan özelliği gösterir. Fakat, elektromıknatıslar manyetik alan oluşturduğunda MR sıvısını boşluktan geçerken içinde bulunan manyetik parçacıklar sıralı bir şekilde dizilerek sıvının viskozitesini değiştirir ve olduğundan daha viskoz bir sıvıymış gibi davranmasını sağlar. Bu da MR sönümleyicinin manyetik alan şiddetini ayarlayarak kontrol edilmesini ve böylece MR sönümleyicinin oluşturduğu sönüm kuvvetinin değişmesini sağlar. Bunun için gerekli güç miktarı oldukça düşük olup bir akü ile bile sağlanabilir. Ayrıca herhangi bir sebepten dolayı güç kesilirse MR sönümleyicinin pasif sönümleyici özelliği göstermesi, emniyet açısından önemlidir.



Şekil 1. MR damperin genel yapısı [5].

Bu çalışmada çeyrek taşıt modeli kullanılarak, MR damper kullanılan bir süspansiyon sistemine sahip binek aracın yol kaynaklı titreşimleri, doğrusal olmayan uyarlamalı bir kontrolörle bastırılmıştır. Kontrolör tasarımında yol düzensizliğinin ölçümüne ihtiyaç duyulmadan gözlemleyici tasarımı ile tahmin edilmesi ve modele ait bazı parametrelerin belirsiz kabul edilmesi çalışmanın orijinal yönlerini ortaya koymaktadır. Önerilen kontrolörün başarısı ISO C sınıfı bir yol girişine karşılık elde edilen simülasyon sonuçları ile ortaya konmuştur.

## 2. MR DAMPER MATEMATİKSEL MODELİ

MR damper lineer olmayan histerezis karaktere sahiptir. Dolayısıyla, matematiksel olarak modellenmesi zordur.

Fakat, literatürde MR damperin dinamiğini gerçeğe yakın şekilde yansıtabilecek parametrik ve parametrik olmayan modeller bulunmaktadır. Bunlardan parametrik olmayan modellere Chebyshev polinomları [6], yapay sinir ağları [7], yapay sinir ağları ve bulanık mantığın bir arada kullanıldığı ve “neuro-fuzzy” olarak isimlendirilen yöntem [8] örnek olarak gösterilebilir. Fakat parametrik olmayan modellerin dezavantajı, çok fazla deney ile veri toplama işlemi gerektirmesi, bunun da işlem ve data yükünü çok fazla arttırmasıdır. Parametrik modeller ise, sürtünme prensibine dayalı Dahl, Lugre, Bouc-Wen, Bingham ve Bouc-Wen modelinin biraz daha geliştirilmesi ile elde edilen Modifiye Bouc Wen modelleridir.

Bu çalışmada, MR damper matematiksel modeli kontrolör denklemlerinde kullanılacaktır. Çeyrek taşıt modelinde parametrik belirsizliklerin de olduğu düşünüldüğünde oldukça karmaşık denklemler ortaya çıkabilir. Örneğin Modifiye Bouc-Wen modeli gerçeğe çok yakın sonuçlar verebilmesine karşın, karmaşık yapısıyla kontrolör tasarımında işlemleri çok zorlaştıracaktır. Dolayısıyla, hem gerçeğe yakın hem de basit matematiksel yapıya sahip bir model bu çalışma için daha uygun olacaktır. Bu yüzden Lugre modeli bu çalışmada tercih edilmiştir. Lugre modeline ait denklemler denklem (1) ve denklem (2)’deki gibidir [9].

$$f_{mr} = \sigma_a z + \sigma_0 z v + \sigma_1 \dot{z} + \sigma_2 \dot{x} + \sigma_b \dot{x} v \quad (1)$$

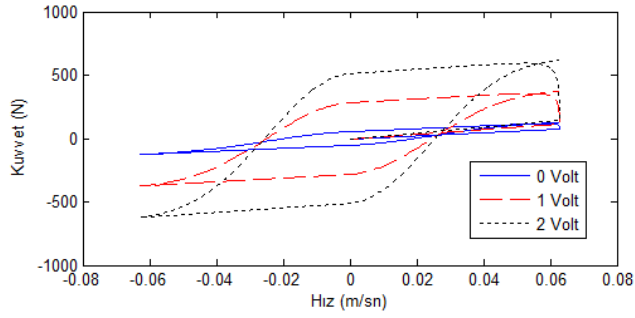
$$\dot{z} = \dot{x} - a_0 |\dot{x}| z \quad (2)$$

Burada;  $f_{mr}$  MR damper sönüm kuvveti,  $\dot{x}$  MR damperin rölatif hızı ve  $v$  ise MR dampere uygulanan gerilimdir.  $f_{mr}$  sönüm kuvveti uygulanan gerilime bağlı olarak değiştiği için  $v$ , aynı zamanda kontrol girişidir.  $z$  MR damperin iç dinamiğini tanımlamada kullanılan iç değişken,  $\sigma_0$ ,  $v$ 'ye bağlı olarak değişen  $z$ 'nin rijitliği,  $\sigma_1$ ,  $z$ 'nin sönüm katsayısı,  $\sigma_2$ , viskoz sönüm katsayısı,  $\sigma_a$ ,  $z$ 'nin rijitliği,  $\sigma_b$ ,  $v$ 'ye bağlı olarak değişen viskoz sönüm katsayısı ve  $a_0$  ise sabit bir katsayıdır. Lugre modeline ait parametreler Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Lugre model parametreleri [10]

Prm.	Değer	Prm.	Değer
$\sigma_a$	76000 (N/m)	$\sigma_2$	1153.3 (Ns/m)
$\sigma_0$	320000 (N/mV)	$\sigma_b$	315 (Ns/mV)
$\sigma_1$	3.21 (Ns/m)	$a_0$	1400 (1/m)

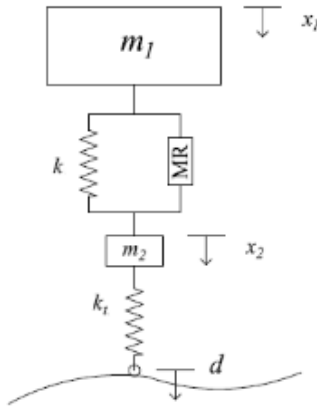
Lugre modeli MATLAB-Simulink programı yardımıyla oluşturulmuş ve 5 mm genlikli 2 Hz frekansına sahip bir rölatif yer değiştirme MR damperin ucuna uygulanarak 0,1 ve 2 volt gerilimler için kuvvet miktarının voltaja göre değişimi (histerisiz karakteri) Şekil 2’de incelenmiştir.



Şekil 2. MR damperin histerezis karakteri.

### 3. ÇEYREK TAŞIT MODELİ

Çeyrek taşıt modeli  $x_1$  ve  $x_2$  ile tanımlanan iki serbestlik derecesine sahiptir. Basit yapısı nedeniyle akademik çalışmalarda çokça tercih edilir. Modelde asılı olan ( $m_1$ ) ve asılı olmayan ( $m_2$ ) olmak üzere iki kütle vardır. Bu kütleler süspansiyon sistemi vasıtasıyla birbirine bağlanırlar. Süspansiyon yayı, katsayısı  $k$  olan lineer bir yay olarak modellenebilir. Burada, tekerleğin sönümü çok küçük olduğundan dolayı ihmal edilerek, yay katsayısı  $k_t$  olan lineer bir yay olarak modellenebilir.  $d$  ifadesi çeyrek taşıt modeline uygulanan yol girişini temsil etmektedir. Çeyrek taşıt fiziksel modeli Şekil 3'te görülmektedir. Modele ait hareket denklemleri ise denklem (3) ve denklem (4)'teki gibi elde edilebilir.



Şekil 3. Çeyrek taşıt modeli.

$$m_1 \ddot{x}_1 + k(x_1 - x_2) + f = 0 \quad (3)$$

$$m_2 \ddot{x}_2 - k(x_1 - x_2) + k_t(x_2 - d) - f = 0 \quad (4)$$

Denklemlerde  $f$  Lugre modeli yardımıyla hesaplanan MR damper sönüm kuvvetini ifade etmektedir. Çeyrek taşıt modeline ait parametre değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Çeyrek taşıt model parametreleri [11]

Parametre	Değer	Parametre	Değer
$m_1$	338.5 kg	$k$	15000 N/m
$m_2$	59 kg	$k_t$	190000 N/m

### 4. UYARLAMALI (ADAPTİF) KONTROLÖR TASARIMI

Lineer olmayan uyarlamalı kontrolcü tasarımı aşağıdaki kabuller yapılmıştır;

**Kabul 1:** Çeyrek taşıt modelinde  $m_2$  kütlesi tekerlek ve aks kütlesidir ve değerlerinin çok fazla değişmediği bilinmektedir. Bu yüzden  $m_2$  kütlelerinin değerlerinin bilindiği kabul edilmiştir. Çeyrek taşıta ait diğer parametrelerin bilinmediği ve  $x_1$ ,  $x_2$  yer değiştirme ve hızlarının ölçüldüğü kabul edilmiştir.

**Kabul 2:** Lugre matematiksel modeline ait  $a_0$  hariç diğer parametrelerin bilinmediği kabul edilmiştir.

**Kabul 3:**  $d$  yol girişlerinin ölçülemediği ve yol girişlerinin farklı frekans, genlik ve faz farkına sahip sinüzoidallerin toplamından oluştuğu kabul edilmiştir.

#### 4.1. Yol Gözlemleyici Tasarımı

Yol gözlemleyicisi tasarımı, yol girişinin Kabul 3'e göre sinüzoidal bir sinyal olduğu söylenebilir ve dolayısıyla denklem (5)'teki gibi ifade edilebilir;

$$\frac{k_t}{m_2} d(t) = \sum_{i=1}^q A_i \sin(\omega_i + \phi_i) \quad (5)$$

Burada  $q$  frekans sayısı,  $A_i$  genlik,  $\omega_i$  frekans  $\phi_i$  ise faz olarak tanımlanmıştır.  $q$  hariç diğer parametrelerin bilinmediği kabulü yapılmıştır. Burada  $q$  değeri maksimum baskın frekans miktarı olarak seçilmelidir [12]. Bu çalışmada çeyrek taşıt modelinin iki serbestlik dereceli olduğu ve iki adet doğal frekansa sahip olduğu göz önünde bulundurularak  $q=2$  olarak seçilmiştir. Bu durumda yol bozucu girişi aşağıdaki şekilde modellenebilir [13, 14];

$$\dot{P} = SP \quad (6)$$

$$\frac{k_t}{m_2} d(t) = h^t P \quad (7)$$

Burada;  $P \in \mathcal{R}^{2q}$ ,  $S$  ise yol bozucusunun frekansına bağlı matristir. Bu durumda yol bozucu girişi [14]'e göre parametrize edilebilir.  $G \in \mathcal{R}^{2q \times 2q}$  gözlemlenebilir,  $S$  ve  $G$ 'nin spektrumları ayrık olduğundan, Sylvester denkleminin bir çözümü ( $N \in \mathcal{R}^{2q \times 2q}$ ) olduğunu dikkate alarak denklem (8) yazılabilir [13];

$$NS - GN = lh^t \quad (8)$$

$Z_r = NP$  koordinat transformasyonu yapıldığında denklem (9) ve denklem (10) aşağıdaki formda yazılabilir.

$$\dot{z}_r = Gz_r + l \left( \frac{k_t}{m_2} d(t) \right) \quad (9)$$

$$\frac{k_t}{m_2} d(t) = z_r^T \theta \quad (10)$$

Burada  $\theta^T = h^T N^{-1} \in \mathfrak{R}^{2q \times 1}$  bilinmeyen katsayı matrisidir. Zamana bağlı bilinmeyen vektör olan  $Z_{r1}(t)$ 'i tahmin etmek için kavramsal bir gözlemleyici tasarlanmıştır. Bu durumda bilinmeyen yol girişi denklem (11)'deki gibi önerilmiştir [4, 12-14];

$$z_r^T \theta = \delta^T \theta + \zeta^T \theta + \varphi_1^T \beta_1 + \varphi_2^T \beta_2 \quad (11)$$

Burada,  $\zeta$ ,  $\varphi_1$  ve  $\varphi_2$  ifadeleri denklem (12)-(15)'teki gibi tanımlanmıştır.

$$\zeta = \varphi + l\dot{x}_2 \quad (12)$$

$$\dot{\varphi} = G(\varphi + l\dot{x}_2) - \frac{l}{m_2} f \quad (13)$$

$$\dot{\varphi}_1 = G\varphi_1 - l(x_1 - x_2) \quad (14)$$

$$\dot{\varphi}_2 = G\varphi_2 - lx_2 \quad (15)$$

Burada;  $\beta_1 = \theta \frac{k}{m_2}$ ,  $\beta_2 = \theta \frac{k_t}{m_2}$  dir.

#### 4.2. Uyarlamalı Kontrolör Tasarımı

Çeyrek taşıt modelinin hareket denklemleri, denklem (3) ve denklem (4)'te verilmiştir. Bu denklemler matris formunda aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$M\ddot{x}_s + K_s x_s + Hf + L \left( \frac{k_t}{m_2} d \right) = 0 \quad (16)$$

Denklem (2) ifadesi denklem (1)'in içine yazılırsa Lugre modeli denklem (17)'deki hali alacaktır;

$$f = \sigma_a z + \sigma_0 z v + \sigma_1 \dot{x} - \sigma_1 a_0 |x|z + \sigma_2 \dot{x} + \sigma_b \dot{x} v \quad (17)$$

Daha kompakt formda ise denklem (18)'deki gibi yazılabilir;

$$f = \rho_1 \theta_1 + \rho_2 \theta_2 \quad (18)$$

Burada  $\rho_2$  ifadesi bilinen (ölçülebilen),  $\rho_1$ ,  $\theta_1$  ve  $\theta_2$  ifadeleri ise bilinmediği varsayılan ifadelerdir ve dolayısıyla tahmin edilmeleri gerekmektedir. Bu yüzden tahmin ifadesi denklem (19)'daki gibi yazılabilir;

$$\hat{f} = \hat{\rho}_1 \hat{\theta}_1 + \rho_2 \hat{\theta}_2 \quad (19)$$

Bu çalışmada tahmin hatası gösterimi genel olarak  $\tilde{*} = * - \hat{*}$  şeklindedir. Burada “ $\tilde{*}$ ” gösterimi tahmin hatasını, “ $\hat{*}$ ”

gösterimi ise tahmin edilen değeri ifade etmek için kullanılmıştır.

Çeyrek taşıt modelinde titreşimleri bastırabilmek için istenen ideal durum asılı olan ve asılı olmayan kütlelerin yer değişim değerlerinin sıfır olmasıdır. Bu yüzden hata ifadesi denklem (20)'deki gibi tanımlanabilir;

$$e = x_s - x_d \quad (20)$$

Burada,  $x_d$  olması arzu edilen yer değiştirme değeridir. Yer değişimlerin değerlerinin sıfır olması istendiği için  $x_d = 0$  olmalıdır. Bu durumda  $e = x_s$  olacaktır. Burada,  $x_s = [x_1 \ x_2]^T$  şeklinde tanımlanmıştır. MR damper kuvveti hızla bağlı olarak değiştiği için hızları da hata ifadesine eklemek kontrolcünün başarısını arttırabilir. Bu amaçla hata dinamiği olarak  $r$  fonksiyonu denklem (21)'deki gibi tanımlanmıştır;

$$r = \lambda_a \dot{e} + \lambda_b e \quad (21)$$

Burada,  $\lambda_a$ ,  $\lambda_b$  katsayı matrisleridir. Hata dinamiği sağdan kütle matrisi ile çarpılıp denklem (16)'da verilen ifade yerine yazılırsa denklem (22) elde edilir;

$$\begin{aligned} M\dot{r} = & M\lambda_b \dot{x}_s - \lambda_a K_s x_s - \lambda_a L \delta^T \theta - \lambda_a L \zeta^T \theta \\ & - \lambda_a L \varphi_1^T \beta_1 - \lambda_a L \varphi_2^T \beta_2 \\ & - \lambda_a H f \end{aligned} \quad (22)$$

$$M\lambda_b \dot{x}_s - \lambda_a K_s x_s = Y\phi$$

Burada bilinen ve bilinmeyen parametreler bir arada matris biçiminde yazılır ve denkleme  $\lambda_a H \hat{f}$  ifadesi eklenip çıkarılırsa denklem (23) elde edilir;

$$\begin{aligned} M\dot{r} = & Y\phi - L_a \delta^T \theta - L_a \zeta^T \theta - L_a \varphi_1^T \beta_1 \\ & - L_a \varphi_2^T \beta_2 - \Xi f + \Xi \hat{f} - \Xi \hat{f} \end{aligned} \quad (23)$$

Burada,  $\Xi = \lambda_a H$  ve  $\lambda_a L = L_a$  olarak tanımlanmıştır.  $Y$  ve  $\phi$  matrisleri ise denklem (24) ve denklem (25)'teki gibidir;

$$Y = \begin{bmatrix} \lambda_{b1} \dot{x}_1 & 0 & (-\lambda_{a1} x_1 + \lambda_{a2} x_2) & 0 \\ 0 & \lambda_{b2} \dot{x}_2 & (\lambda_{a2} x_1 - \lambda_{a2} x_2) & -\lambda_{a2} x_2 \end{bmatrix} \quad (24)$$

$$\phi = [m_1 \ m_2 \ k \ k_t]^T \quad (25)$$

Kontrolcünün amacı titreşimleri bastırmak için uygun gerilim miktarını belirlemektir. Bu yüzden, denklem (23)'te gerilime bağlı olan ifadeleri bir araya toplamak için  $X$  ve  $u_x$  ifadeleri denklem (26) ve denklem (27)'deki gibi tanımlanabilir;

$$X = -\hat{\theta}_{11} \hat{z} + \hat{\theta}_{13} |\dot{x}| \hat{z} - \hat{\theta}_{21} \dot{x} \quad (26)$$

$$u_x = (\hat{\theta}_{12} \hat{z} + \hat{\theta}_{22} \dot{x}) v \quad (27)$$

$X$  ve  $u_x$  ifadeleri denklem (23)'te yerine koyulursa denklem (28) elde edilir;

$$\begin{aligned} M\dot{r} = & Y\phi - L_a\delta^T\theta - L_a\zeta^T\theta - L_a\varphi_1^T\beta_1 \\ & - L_a\varphi_2^T\beta_2 + \Xi X - \Xi u_x \\ & - \Xi\rho_2\tilde{\theta}_2 \\ & - \Xi[\theta_{11}z - \hat{\theta}_{11}\hat{z} + \theta_{12}vz \\ & - \hat{\theta}_{12}v\hat{z} - \theta_{13}|\dot{x}|z + \hat{\theta}_{13}|\dot{x}|\hat{z}] \end{aligned} \quad (28)$$

Denklem (28) incelendiğinde  $\Xi u_x$  ifadesi denklem (29)'daki gibi kontrol sinyali olarak seçilebilir;

$$\begin{aligned} \Xi u_x = & Kr + Y\hat{\phi} - L_a\zeta^T\hat{\theta} - L_a\varphi_1^T\hat{\beta}_1 - L_a\varphi_2^T\hat{\beta}_2 \\ & + \Xi X \\ & + \Xi(-\hat{\theta}_{11}\xi_1 - \hat{\theta}_{12}\xi_2v \\ & + \hat{\theta}_{13}|\dot{x}|\xi_3) \end{aligned} \quad (29)$$

Bu durumda, MR dampere uygulanması gereken gerilim denklem (30)'daki gibi elde edilebilir;

$$\Xi v = \frac{\left( Kr + Y\hat{\phi} - L_a\zeta^T\hat{\theta} - L_a\varphi_1^T\hat{\beta}_1 - L_a\varphi_2^T\hat{\beta}_2 + \Xi X + \Xi(-\hat{\theta}_{11}\xi_1 + \hat{\theta}_{13}|\dot{x}|\xi_3) \right)}{(\hat{\theta}_{12}\hat{z} + \hat{\theta}_{22}\dot{x} + \hat{\theta}_{12}\xi_2)} \quad (30)$$

Denklem (29)'da verilen kontrol sinyali ifadesi denklem (28)'de yerine yazılır ve elde edilen denkleme (31) eklenip çıkarılırsa kapalı çevrim sistemin denklemi (32)'deki gibi elde edilir.

$$\begin{aligned} \Xi[\pm\theta_{11}(\hat{z} + \xi_1) \pm \theta_{12}v(\hat{z} + \xi_2) + \hat{\theta}_{13}|\dot{x}|(\hat{z} + \xi_3)] \quad (31) \\ M\dot{r} = & Y\tilde{\phi} - Kr - \Xi\rho_2\tilde{\theta}_2 - L_a\delta^T\theta - L_a\zeta^T\tilde{\theta} \\ & - L_a\varphi_1^T\tilde{\beta}_1 - L_a\varphi_2^T\tilde{\beta}_2 \\ & + \Xi[-\tilde{\theta}_{11}(\hat{z} + \xi_1) \\ & - \theta_{11}(\hat{z} - \xi_1)] \\ & + \Xi[-\tilde{\theta}_{12}v(\hat{z} + \xi_2) \\ & - \theta_{12}v(\hat{z} - \xi_2)] \\ & + \Xi[\tilde{\theta}_{13}|\dot{x}|(\hat{z} + \xi_3) \\ & + \theta_{13}|\dot{x}|(\hat{z} - \xi_3)] \end{aligned} \quad (32)$$

$z$  ifadesi iç değişkendir ve fiziksel olarak ölçülmesi mümkün

değildir dolayısıyla gözlemleyici tasarlanması gereklidir.  $z$  için tasarlanan gözlemleyici denklem (33)'teki gibidir;

$$(\dot{\hat{z}}) = -a_0|\dot{x}|\hat{z} \quad (33)$$

### 4.3. Kararlılık Analizi

Kararlılık analizi için bir aday pozitif tanımlı Lyapunov fonksiyonu seçilmelidir. Bu çalışmada aday Lyapunov fonksiyonu "V" denklem (34)'teki gibi seçilmiştir;

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{2} \left[ r^T M r + \hat{z}^2 + \tilde{\phi}^T \Gamma_\phi^{-1} \tilde{\phi} + \tilde{\theta}^T \Gamma_\theta^{-1} \tilde{\theta} \right. \\ & + \tilde{\beta}_1^T \Gamma_{\beta_1}^{-1} \tilde{\beta}_1 + \tilde{\beta}_2^T \Gamma_{\beta_2}^{-1} \tilde{\beta}_2 \\ & + \varepsilon \delta^T P_\delta \delta + \tilde{\theta}_2^T \Gamma_2^{-1} \tilde{\theta}_2 \\ & + \frac{1}{\gamma_1} \tilde{\theta}_{11}^2 + \frac{1}{\gamma_2} \tilde{\theta}_{12}^2 + \frac{1}{\gamma_3} \tilde{\theta}_{13}^2 \\ & + \theta_{11}(\hat{z} - \xi_1)^2 \\ & \left. + \theta_{12}(\hat{z} - \xi_2)^2 + \theta_{13}(\hat{z} - \xi_3)^2 \right] \end{aligned} \quad (34)$$

Denklem (34)'ün zamana göre türevi alınırsa denklem (35) aşağıdaki gibi elde edilir;

$$\begin{aligned} \dot{V} = & r^T M \dot{r} + \hat{z}\dot{\hat{z}} + \tilde{\phi}^T \Gamma_\phi^{-1} \dot{\tilde{\phi}} + \tilde{\theta}^T \Gamma_\theta^{-1} \dot{\tilde{\theta}} \\ & + \tilde{\beta}_1^T \Gamma_{\beta_1}^{-1} \dot{\tilde{\beta}}_1 + \tilde{\beta}_2^T \Gamma_{\beta_2}^{-1} \dot{\tilde{\beta}}_2 \\ & - \varepsilon \delta^T \dot{\delta} + \tilde{\theta}_2^T \Gamma_2^{-1} \dot{\tilde{\theta}}_2 \\ & + \frac{1}{\gamma_1} \tilde{\theta}_{11} \dot{\tilde{\theta}}_{11} + \frac{1}{\gamma_2} \tilde{\theta}_{12} \dot{\tilde{\theta}}_{12} \\ & + \frac{1}{\gamma_3} \tilde{\theta}_{13} \dot{\tilde{\theta}}_{13} + \Theta \end{aligned} \quad (35)$$

Denklem (35)'te karmaşıklığı önlemek amacıyla  $\Theta$  ifadesi denklem (36)'daki gibi tanımlanmıştır;

$$\begin{aligned} \Theta = & \theta_{11}(\hat{z} - \xi_1)(\dot{\hat{z}} - \dot{\xi}_1) \\ & + \theta_{12}(\hat{z} - \xi_2)(\dot{\hat{z}} - \dot{\xi}_2) + \theta_{13}(\hat{z} \\ & - \xi_3)(\dot{\hat{z}} - \dot{\xi}_3) \end{aligned} \quad (36)$$

Denklem (32)'de tanımlanan kapalı çevrim sistem denklemleri denklem (35)'te yerine yazılırsa, denklem (37) aşağıdaki gibi elde edilir;

$$\begin{aligned}
\dot{V} = & r^T \{ Y\tilde{\phi} - Kr - \Xi\rho_2\tilde{\theta}_2 - L_a\delta^T\theta - L_a\zeta^T\tilde{\theta} \\
& - L_a\varphi_1^T\tilde{\beta}_1 - L_a\varphi_2^T\tilde{\beta}_2 \\
& + \Xi[-\tilde{\theta}_{11}(\hat{z} + \xi_1) \\
& - \theta_{11}(\hat{z} - \xi_1)] \\
& + \Xi[-\tilde{\theta}_{12}v(\hat{z} + \xi_2) \\
& - \theta_{12}v(\hat{z} - \xi_2)] \\
& + \Xi[\tilde{\theta}_{13}|\dot{x}|(\hat{z} + \xi_3) \\
& + \theta_{13}|\dot{x}|(\hat{z} - \xi_3)] \} \\
& + \hat{z}(-a_0|\dot{x}|\hat{z}) + \tilde{\phi}^T\Gamma_\phi^{-1}\dot{\tilde{\phi}} \\
& + \tilde{\theta}^T\Gamma_\theta^{-1}\dot{\tilde{\theta}} + \tilde{\beta}_1^T\Gamma_{\beta_1}^{-1}\dot{\tilde{\beta}}_1 \\
& + \tilde{\beta}_2^T\Gamma_{\beta_2}^{-1}\dot{\tilde{\beta}}_2 - \varepsilon\delta^T\delta \\
& + \tilde{\theta}_2^T\Gamma_2^{-1}\dot{\tilde{\theta}}_2 + \frac{1}{\gamma_1}\tilde{\theta}_{11}\dot{\tilde{\theta}}_{11} \\
& + \frac{1}{\gamma_2}\tilde{\theta}_{12}\dot{\tilde{\theta}}_{12} + \frac{1}{\gamma_3}\tilde{\theta}_{13}\dot{\tilde{\theta}}_{13} + \theta
\end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned}
\dot{\tilde{\phi}} = -\hat{\phi} = & -\Gamma_\phi Y^T r, \quad \dot{\tilde{\theta}} = -\hat{\theta} = \Gamma_\theta \zeta L_a^T r \\
\dot{\tilde{\theta}}_2 = -\hat{\theta}_2 = & \Gamma_2 \rho_2^T \Xi^T r \\
\dot{\tilde{\beta}}_1 = -\hat{\beta}_1 = & \Gamma_{\beta_1} \varphi_1 L_a^T r, \quad \dot{\tilde{\beta}}_2 = -\hat{\beta}_2 = \Gamma_{\beta_2} \varphi_2 L_a^T r \\
\dot{\tilde{\theta}}_{11} = -\hat{\theta}_{11} = & \gamma_1(\hat{z} + \xi_1)\Xi^T r \\
\dot{\tilde{\theta}}_{12} = -\hat{\theta}_{12} = & \gamma_2 v(\hat{z} + \xi_2)\Xi^T r \\
\dot{\tilde{\theta}}_{13} = -\hat{\theta}_{13} = & -\gamma_3 |\dot{x}|(\hat{z} + \xi_3)\Xi^T r \\
\dot{\xi}_1 = -a_0|\dot{x}|\xi_1 - & \Xi^T r, \quad \dot{\xi}_2 = -a_0|\dot{x}|\xi_2 - v\Xi^T r \\
\dot{\xi}_3 = -a_0|\dot{x}|\xi_3 - & |\dot{x}|\Xi^T r
\end{aligned} \quad (38)$$

Denklem (38)'de verilen güncelleme kuralları ve yardımcı filtre ifadeleri denklem (37)'de yerine yazılırsa ve  $r^T L_a \delta^T \theta$  ifadesi için Young's eşitsizliği uygulanırsa Lyapunov fonksiyonun zamana göre türevi denklem (39)'daki gibi elde edilir;

$$\begin{aligned}
\dot{V} = & -r^T K_I r - \Upsilon \delta^T \delta - a_0 |\dot{x}| \hat{z}^2 \\
& - \theta_{11} a_0 |\dot{x}| (\hat{z} - \xi_1)^2 \\
& - \theta_{12} a_0 |\dot{x}| (\hat{z} - \xi_2)^2 \\
& - \theta_{13} a_0 |\dot{x}| (\hat{z} - \xi_3)^2
\end{aligned} \quad (39)$$

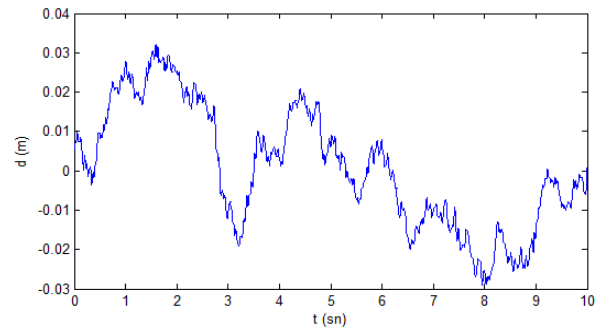
Yukarıdaki denklem incelendiğinde  $K_I$  ve  $\Upsilon$  pozitif seçilirse  $\dot{V}$  ifadesi her zaman negatif olacaktır. Dolayısıyla sistem

LaSalle-Yoshizawa teoremine göre kararlıdır.

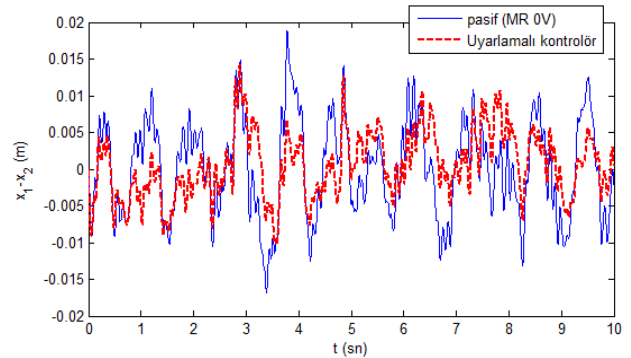
## 5. SİMÜLASYON BULGULARI

Önerilen yöntemin etkinliğini incelemek amacıyla MATLAB-Simulink programı ile bazı simülasyonlar yapılmıştır. Süspansiyon sisteminde stroğun aşılması gerekliliği ve yolcu konforundaki iyileşme beklentisi nedenleriyle, süspansiyon strok değerini veren  $(x_1 - x_2)$  ve yolcu konforunu etkileyen parametre olan araç gövde ivmesi  $(d^2 x_1 / dt^2)$  verileri incelenmiştir.

ISO (International Organization for Standardization) 8608'e göre yol kalitesi A ile H arasında sınıflanmıştır. A en kaliteli yolu H ise en kötü yolu ifade etmektedir. Bu çalışmada C sınıfı bir yol girişi modele uygulanmıştır (Şekil 4). Araç hızı ise 15 m/s olarak kabul edilmiştir.

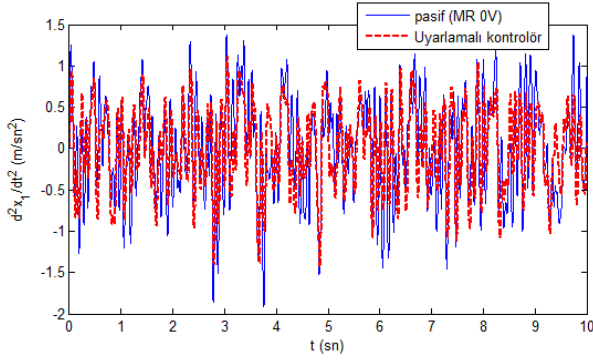


Şekil 4. ISO C sınıfı yol girişi.



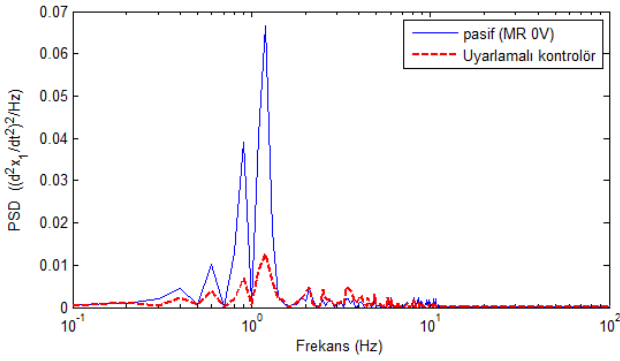
Şekil 5. Süspansiyon yer değiştirmesi.

Elde edilen grafiklerde düz çizgi MR dampere herhangi bir gerilim uygulanmadığı durumu (pasif), kesikli çizgi ise yol girişinin uyarlamalı kontrolör ile kontrol edilen durumunu ifade etmektedir. Şekil 5'te süspansiyon rölatif yer değiştirmesi sonucu verilmiştir. Klasik bir MR damperin strok değeri 74 mm (RD 8041-1) olarak bilinmektedir. Dolayısıyla Şekil 5 incelendiğinde, hem pasif duruma ait cevapların hem de uyarlamalı kontrol durumuna ait cevaplarının süspansiyon strok limitlerini aşmadığı görülmektedir.



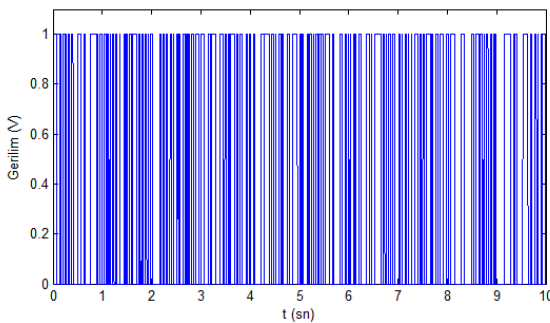
**Şekil 6.** Taşıt gövdesinin ivmesi.

Şekil 6’da taşıt gövdesine ait ivme cevapları verilmiştir. Konfor açısından en önemli veri ivme cevaplarıdır. Şekil 6’da uyarlamalı kontrolörün taşıt gövdesine ait ivmeleri pasif duruma göre bastırdığı açıkça görülmektedir.



**Şekil 7.** Taşıt gövdesinin ivmesinin PSD cevabı.

Şekil 7’de frekans alanında analiz yapmak için taşıt gövdesine ait ivme değerinin PSD (Power Spectral Density) cevapları gösterilmiştir. Şekil 7 incelendiğinde, önerilen kontrolörün taşıt gövdesinin doğal frekansında oluşan rezonans tepelerini önemli ölçüde bastırdığı görülmektedir.



**Şekil 8.** MR dampere uygulanan gerilim.

Şekil 8’de MR dampere kontrolör tarafından gönderilen gerilim miktarı verilmiştir. MR dampere uygulanan gerilim 1 Volt ile sınırlandırılmıştır. Böylece, kontrol işlemi için düşük enerji gereksinimi sağlanarak titreşimler bastırılmıştır.

Sonuçları sayısal olarak değerlendirmek için cevapların RMS (Root Mean Square) ortalamaları alınmıştır.

Grafiklerde karmaşıklığı önlemek amacıyla sadece yol girişinin ölçülmediği durum için tasarlanan kontrolör cevapları verilmiştir. RMS ortalamalarında ise hem yol girişinin ölçüldüğü hem de yol girişinin ölçülmediği durumlar karşılaştırılmıştır. Tablo 3 incelendiğinde, yol girişinin ölçüldüğü kabulüyle tasarlanan uyarlamalı kontrolör, pasif duruma göre taşıt gövdesinin yer değiştirmesinin RMS ortalaması açısından %14 iyileşme sağlamıştır. Önerilen, yol girişinin ölçülmediği durum için tasarlanan uyarlamalı kontrolör ise %13 oranında iyileşme sağlamıştır. Taşıt gövdesinin ivmesinin RMS ortalaması açısından bu çalışmada önerilen, yol girişinin ölçülmediği durum için tasarlanan uyarlamalı kontrolör %30 iyileşme sağlarken, yol girişinin ölçüldüğü uyarlamalı kontrolör ise %31 iyileşme sağlamıştır.

**Tablo 3.** RMS ortalamaları

Durum	$\dot{x}_1$	$\ddot{x}_1$
Pasif	0.0170	0.6013
Uyarlamalı (yol girişi ölçülüyor)	0.0148	0.4173
Uyarlamalı (yol girişi ölçülüyor)	0.0146	0.4149

## 6. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Bu çalışmada, çeyrek taşıt titreşimlerini bastırmak için yarı aktif bir eleman olan MR damper kullanılmıştır. Yol girişinin ölçülmesindeki güçlükler göz önüne alınarak, bu girişin ölçülmesine ihtiyaç duymayan lineer olmayan bir kontrolör önerilmiştir. Tasarlanan kontrolörün etkinliği MATLAB-Simulink programı ile yapılan simülasyon sonuçları ile zaman ve frekans açısından incelenmiştir. Grafiklerde karmaşıklığı önlemek için sadece önerilen yöntemin cevapları pasif cevaplarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca, önerilen yöntemin RMS değerleri, yol girişinin ölçüldüğü kabulüyle elde edilen RMS sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Yol girişinin ölçüldüğü durumda tasarlanan uyarlamalı kontrolör ile önerilen yöntemin sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür (%1). Dolayısıyla bu yöntem ile, yol girişinin ölçülmesine ihtiyaç duyulmadan taşıt titreşimlerinin bastırılabilmesi ve ölçüm maliyetlerinin ortadan kaldırılarak, daha ekonomik bir yapı ile benzer kontrol performansının elde edilebileceği gösterilmiştir.

## KAYNAKÇA


- [1] M. Paksoy, R. Guclu, and S. Cetin, “Semiactive Self-Tuning Fuzzy Logic Control of Full Vehicle Model with MR Damper,” *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 6, p. 816813, 2014.
- [2] X. Tang, H. Du, S. Sun, D. Ning, Z. Xing, and W. Li, “Takagi–Sugeno Fuzzy Control for Semi-Active Vehicle Suspension With a Magnetorheological Damper and Experimental Validation,” *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, vol. 22, no. 1, pp. 291–300, 2017.

- [3] M. Yu, X. Dong, S. Choi, and C. Liao, "Human simulated intelligent control of vehicle suspension system with MR dampers," *Journal of Sound and Vibration*, vol. 319, no. 3-5, pp. 753–767, 2009.
- [4] G. Kararsiz, M. Paksoy, M. Metin, and H. I. Basturk, "Hardware-In-the-Loop Simulation for Semi-Active Suspension System with Using Adaptive Backstepping Approach," 2018 6th International Conference on Control Engineering & Information Technology (CEIT), 2018.
- [5] S. Cetin, E. Zergeroglu, S. Sivrioglu, and I. Yuksek, "A new semiactive nonlinear adaptive controller for structures using MR damper: Design and experimental validation," *Nonlinear Dynamics*, vol. 66, no. 4, pp. 731–743, 2011.
- [6] H. Metered, P. Bonello, and S. Oyadiji, "Nonparametric Identification Modeling of Magnetorheological Damper Using Chebyshev Polynomials Fits," *SAE International Journal of Passenger Cars - Mechanical Systems*, vol. 2, no. 1, pp. 1125–1135, 2009.
- [7] D. H. Wang and W. H. Liao, "Modeling and control of magnetorheological fluid dampers using neural networks," *Smart Materials and Structures*, vol. 14, no. 1, pp. 111–126, Aug. 2004.
- [8] J. C. Tudón-Martínez and R. Morales-Menendez, "Nonparametric Modeling of an Automotive Damper Based on ANN: Effect in the Control of a Semi-active Suspension," *Studies in Computational Intelligence Computational Intelligence*, pp. 295–309, 2015.
- [9] C. Sakai, H. Ohmori, and A. Sano, "Modeling of MR damper with hysteresis for adaptive vibration control," 42nd IEEE International Conference on Decision and Control (IEEE Cat. No.03CH37475).
- [10] A. S. Yildiz, S. Sivrioglu, E. Zergeroglu, and S. Cetin, "Adaptive control of semiactive quarter car model with MR damper," 2013 9th Asian Control Conference (ASCC), 2013.
- [11] K. M. Mahala, P. Gadkari, and A. Deb, "Mathematical models for designing vehicles for ride comfort," 2009 2nd International Conference on Research into Design (ICORD 09), Bangalore, India 2009.
- [12] G. Kararsız and H. Baştürk, "Aktif süspansiyon sistemleri için bilinmeyen bozucu etkisi altında uyarlamalı kontrolcü tasarımı," *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 24, pp. 1403-1408, 2018.
- [13] H. I. Baştürk and M. Krstic, "Adaptive Cancellation of Matched Unknown Sinusoidal Disturbances for LTI Systems by State Derivative Feedback," *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, vol. 135, no. 1, 2012.
- [14] V. O. Nikiforov, "Observers of External Deterministic Disturbances. I. Objects with Known Parameters," *Automation and Remote Control*, vol. 65, no. 10, pp. 1531–1541, 2004.

## Bulanık AHP ve Bulanık WASPAS Yaklaşımı ile Kaizen Öneri Sistemi Değerlendirme Modeli

\*<sup>1</sup> Merve Cengiz Toklu, <sup>2</sup> İrem Bozkurt, <sup>3</sup> Burcu Sekmen

<sup>1</sup> Sakarya Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Turkey, [mervetoklu@sakarya.edu.tr](mailto:mervetoklu@sakarya.edu.tr), 

<sup>2</sup> Sakarya Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Turkey, [irem.bozkurt@ogr.sakarya.edu.tr](mailto:irem.bozkurt@ogr.sakarya.edu.tr), 

<sup>3</sup> Sakarya Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Turkey, [sekmenburcu@gmail.com](mailto:sekmenburcu@gmail.com), 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 18.06.2019

Kabul Tarihi: 26.11.2019

### Öz

Sürekli iyileştirme, rekabet avantajını elinde tutmak isteyen işletmelerin benimsediği bir yaklaşımdır. İşletmelerin, mevcut durumu kabul etmeyerek kendilerini sürekli iyileştirme çabası içinde olmasının birçok nedeni bulunmaktadır. Bu nedenlerden bazıları ergonomik sebepler, iş sağlığı ve güvenliği zorunlulukları, maliyet azaltma hedefleri, kaliteli ürün elde etme ve rekabet avantajı sağlama amaçları olarak sayılabilir. İşletmelerdeki küçük fakat sürekli yapılan iyileştirmeler olarak ifade edilen Kaizen öneri sisteminin kalite, iş güvenliği, maliyetler ve verimlilik üzerinde olumlu etkileri uygulamada kanıtlanmış ve pek çok işletme tarafından bu sistem benimsenmiştir. Kaizen yaklaşımı, her şeyin mükemmel olmadığı ve her zaman küçük iyileştirmelerin yapılabileceği üzerine geliştirilmiştir. Kaizen öneri sisteminde farklı bölümlerden ve/veya çalışanlardan aynı zaman diliminde pek çok iyileştirme önerisi gelebilmektedir. Bu durumda önerilerin önceliklendirilmesi ve öncelik sırasına göre uygulamaya geçilmesi gerekmektedir. Bu öncelikleri oluştururken birbirinden farklı pek çok kriter göz önünde bulundurulmalıdır. Bu çalışmada, Kaizen öneri sistemi kapsamında geliştirilen önerilerin değerlendirilmesi ve önceliklendirilmesi için bulanık mantık yaklaşımını içeren bir değerlendirme modeli önerilmiştir. Önerilen modelde, öncelikle değerlendirme kriterleri belirlenmiş olup bu kriterlerin önem dereceleri Bulanık AHP metodu ile hesaplanmıştır. Önerilerin değerlendirilmesi ve sıralanması ise Bulanık WASPAS metodu ile gerçekleştirilmiştir. Önerilen model bir otomotiv işletmesinde uygulanmıştır. Çalışmanın sonucunda, öncelik verilecek iyileştirme önerisi Tampon hazırlık sürecinde yaşanan verimsizliğin iyileştirilmesi olarak tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kalite, sürekli iyileştirme, Kaizen, AHP, WASPAS, bulanık mantık

## Kaizen Suggestion System Evaluation Model with Fuzzy AHP and Fuzzy WASPAS Approach

\*<sup>1</sup> Merve Cengiz Toklu, <sup>2</sup> İrem Bozkurt, <sup>3</sup> Burcu Sekmen

<sup>1</sup> Sakarya University, Department of Industrial Engineering, Sakarya, Turkey, [mervetoklu@sakarya.edu.tr](mailto:mervetoklu@sakarya.edu.tr)

<sup>2</sup> Sakarya University, Department of Industrial Engineering, Sakarya, Turkey, [irem.bozkurt@ogr.sakarya.edu.tr](mailto:irem.bozkurt@ogr.sakarya.edu.tr)

<sup>3</sup> Sakarya University, Department of Industrial Engineering, Sakarya, Turkey, [sekmenburcu@gmail.com](mailto:sekmenburcu@gmail.com)

### Abstract

Continuous improvement is an approach adopted by businesses that want to retain their competitive advantage. There are many reasons why businesses do not accept the current situation and constantly strive to improve themselves. Some of these reasons include ergonomic reasons, occupational health and safety obligations, cost reduction targets, quality products, and competitive advantage. The Kaizen suggestion system, which is referred to as small but continuous improvements in the companies, has proven positive effects on quality, safety, costs and productivity in practice and has been adopted by many companies. The Kaizen approach is based on the fact that not everything is perfect and that small improvements can always be made. In Kaizen suggestion system, many improvement suggestions can be received from different departments and / or employees in the same

\*Sorumlu Yazar: Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Sakarya, [mervetoklu@sakarya.edu.tr](mailto:mervetoklu@sakarya.edu.tr), +90 264 295 74 16

Doi: 10.21541/apjes.579084



time frame. In this case, the recommendations should be prioritized and implemented in order of priority. When setting these priorities, many different criteria should be considered. In this study, an evaluation model including fuzzy logic approach is proposed for the evaluation and prioritization of the proposals developed within the scope of Kaizen suggestion system. In the proposed model, firstly, evaluation criteria were determined and the importance of these criteria was calculated by Fuzzy AHP method. The evaluation and ranking of the suggestions were made by Fuzzy WASPAS method. The proposed model was applied in an automotive company. As a result of the study, the improvement proposal to be given priority was determined as improvement of the inefficiency during the buffer preparation process.

**Keywords:** Quality, continuous improvement, Kaizen, AHP, WASPAS, fuzzy logic

## 1. GİRİŞ

Kaizen maliyetleme sistemi, üretim maliyetlerini düşürmek için sürekli olarak uygulanan iyileştirme çalışmalarını içeren bir yaklaşımdır. Kaizen yaklaşımı, sadece imalat ya da hizmet sektöründeki iş süreçlerinde değil, yaşamın her alanında uygulanabilir bir felsefedir. Japocada Kaizen “daha iyisi için değişmek”, “gelişme” anlamına gelmektedir. Bu yaklaşımı ilk ortaya koyan kişi ise Masaaki IMAI'dir. Masaaki Imai tarafından, Kaizen: Japonya'nın Rekabetteki Başarısının Anahtarı adı ile yayınlanan eser 1993 yılında Türkçe'ye çevrilmiştir. Kaizen maliyetleme sistemi; tam zamanında üretim, çalışma takımları, toplam verimli bakım, kaizen öneri sistemi ve poka yoke gibi teknikleri içermektedir. Kaizen önerileri ile kalitede artış, maliyetlerde azalma, iş kazalarında azalma, ergonomik problemlerde azalma ve teslim sürelerinde düşüş gibi pek çok fayda beklenmektedir. Ancak Kaizen önerileri geliştirirken önemsenmesi gereken en önemli noktalardan birisi de işletmenin mevcut kaynaklarının (iş gücü, makine, bütçe, fiziksel alan vb.) değerlendirilmesi ve yüksek maliyetler oluşturmadan değişikliklerin uygulanmasıdır. Kaizen çalışmalarının başarılı olabilmesi için operasyonel seviyeden stratejik seviyeye kadar yönetimin her kademesinde benimsenmesi ve desteklenmesi gerekmektedir. Kaizen çalışmaları işletmelerde bir kez uygulanan ya da sadece belirli dönemleri kapsayan bir kalite hareketi değildir. Kaizen yaklaşımının sürekliliğin sağlanması için çalışanların bu kapsamda eğitilmesi ve teşvik edilmesi gerekmektedir.

Kaizen öneri sistemini uygulayan şirketlerde kaizen izleme ve değerlendirme süreci mevcuttur. Bu süreçte çalışma grupları (kalite çemberleri) kaizen önerilerini sunarlar. Kısım, bölüm ve grup içerisindeki en iyi çalışmalar seçilir. Daha sonra finale kalan kaizen önerileri üst yönetim tarafından değerlendirilir ve en iyi öneri seçilir. Kısım, bölüm ve grupta en iyi çalışmalar seçilirken karar vericiler tarafından kullanılan kısıtlı ve herhangi bir metodoloji içermeyen bir puanlandırma şablonu mevcuttur. Karar vericiler daha önceden belirlenen değerlendirme kriterleri kapsamında kaizenleri 1-5 arası puanlandırmaktadır.

Bu çalışmada, Kaizen öneri sistemi kapsamında sunulan Kaizen önerilerinin değerlendirilmesi ve önceliklendirilmesi için bulanık mantık yaklaşımını içeren bir model önerilmiştir. Önerilen modelde, değerlendirme kriterleri yeniden belirlenmiş olup bu kriterlerin önem dereceleri Bulanık AHP metodu ile hesaplanmıştır. Her bir değerlendirme kriteri ikili karşılaştırma matrisleri sayesinde

birbiri ile mukayese edilebilmektedir. Daha sonraki aşamada ise kaizen önerilerinin sıralanması için Bulanık WASPAS metodundan faydalanılmıştır. Böylece değerlendirme sürecinin daha şeffaf ve sistematik bir yaklaşımla gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Önerilen modelde kullanılan metodların bulanık mantık yaklaşımını içermesi sayesinde karar vericilerin dilsel ifadeleri sayısallaştırılabilmektedir. Önerilen model bir otomotiv işletmesinde uygulanmıştır.

Literatürde Kaizen maliyetleme sistemini içeren farklı çalışmalar mevcut olup, bu çalışmada önerilen benzer bir değerlendirme modeline rastlanılmamıştır. Brunet ve New [1] yaptıkları çalışmada öncelikle kaizen yaklaşımını ve metodolojisini açıklamıştır. Bununla birlikte, bir çelik firmasını otomotiv endüstrisindeki diğer firmalarla karşılaştıran bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Modarress, Ansari ve Lockwood [2] Boeing Ticari Uçak Şirketi'nde uygulanan kaizen maliyetleme ile ilgili bir vaka analizi gerçekleştirmişlerdir. Altınbay [3], Kaizen maliyetleme sistemini bütünüyle ele alarak, tam zamanında üretim, çalışma takımları, toplam verimli bakım, öneri sistemi ve poka yoke olmak üzere 5 temel prensibinden bahsetmiştir. Bozdemir ve Orhan [4] Kaizen maliyetleme yönteminin Türkiye'de otomotiv sektöründe uygulanma düzeyini ölçmeyi amaçlamıştır. García, Rivera ve Iniesta [5] yaptıkları çalışmada kaizen için kritik başarı faktörlerini belirlemeyi amaçlamışlardır. Operatörlerin eğitimi, iletişim süreci, proje sonuçlarının belgelendirilmesi ve değerlendirilmesi, insan kaynakları entegrasyonu, yönetimin katılımı ve müşteri odaklılık başarı faktörlerinin en önemlileri olarak belirlenmiştir. Hacıhasanoğlu [6] kaizen maliyetleme sistemini mobilya sektöründe uygulayarak üretim miktarında %29 oranında bir iyileştirme sağlamıştır. Carnerud, Jaca ve Bäckström [7] 1980-2017 yılları arasında kaizen ve sürekli iyileştirme konularında yapılan çalışmaları ve bu iki konunun arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır. Bellgran, Kurdve ve Hanna [8] yaptıkları çalışmada ilaç sektöründe yeşil kaizen yaklaşımını örneklemiştir.

Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP) yöntemi literatürde sıklıkla yer alan bir yöntem olup genellikle seçme, sıralama ve sınıflandırma amacıyla kullanılmaktadır. WASPAS yöntemi ise nispeten yeni geliştirilmiş bir çok kriterli karar verme yöntemi olmasına rağmen literatürde farklı problemlerin çözümünde kullanılmıştır. Staniunas vd. [9] sera gazı emisyonunu azaltmak için evlerin modernize edilmesinde COPRAS, WASPAS ve TOPSIS yöntemlerini birlikte

kullanmışlardır. Madic vd. [10] parça işleme yönteminin seçiminde WASPAS yönteminden faydalanmıştır. Bagočiusa, Zavadskas ve Turskis [11] derin su limanı seçiminde Entropi ve WASPAS yöntemlerinin birlikte kullanmışlardır. Ghorabae vd. [12] Aralık Tip-2 Bulanık WASPAS yöntemini yeşil tedarikçi seçimi probleminde kullanmıştır. Zavadskas, Kalibatas ve Kalibatiene [13] WASPAS yönteminden bina iç ortamında en uygun seçimi yapmak için faydalanmıştır. Aytaç Adalı ve Tuş Işık [14] tedarikçi seçimi probleminin çözümünde SWARA ve WASPAS yöntemlerini birlikte kullanmıştır. Ghorabae vd. [15] 3. parti lojistik sağlayıcısı seçiminde aralık Tip-2 bulanık WASPAS yöntemini kullanmışlardır. Çakır, Akel ve Doğaner [16] çalışmalarında SWARA ve WASPAS yöntemlerini birlikte kullanmış ve alışveriş sitelerini değerlendirmiştir. Bulanık AHP ve Bulanık WASPAS yöntemlerinin bir arada kullanılan çalışmalar kısıtlı sayıda olup, 2015 yılında Turskis vd. [17] alışveriş merkezi için inşaat alanı seçiminde Bulanık AHP ve Bulanık WASPAS yöntemlerini kullanmışlardır.

Çalışmanın bundan sonraki kısmı genel olarak şu bölümlerden oluşmaktadır: Bölüm 2'de Bulanık AHP ve Bulanık WASPAS yöntemleri ele alınmıştır. Bölüm 3'te ise önerilen model anlatılmıştır. Önerilen model bir otomotiv işletmesinde uygulanmış olup ilgili uygulama Bölüm 4'te verilmiştir. Sonuçlar Bölümünde uygulamanın sonuçları tartışılarak gelecek çalışmalardan bahsedilmiştir.

## 2. METODOLOJİ

### 2.1. Bulanık AHP Yöntemi

Analitik Hiyerarşi Prosesi metodu [18] alternatifleri ve/veya kriterleri seçmek, değerlendirmek ve önceliklendirmek için sıklıkla kullanılan bir çok kriterli karar verme yöntemidir. AHP yönteminde ağırlıklar (veya öncelikler) karar vericiler tarafından yapılan ikili karşılaştırmaların sonuçlarından elde edilir. AHP yönteminde karar vericiler tarafından ikili karşılaştırma matrisleri oluşturulurken dilsel ifadeler kullanılması dolaylı Bulanık AHP yöntemi geliştirilmiştir. Literatürde, Bulanık AHP konusunda karar matrislerinin değerlendirilmesinde farklı yöntemler geliştirilmiş olup bu çalışmada, Chang [19] tarafından 1996 yılında önerilen genişletilmiş Bulanık AHP yöntemi kullanılmıştır. Chang'ın genişletilmiş Bulanık AHP yönteminin adımları aşağıda verilmiştir:

$X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  nesnel kümesi, ve  $G = \{g_1, g_2, \dots, g_m\}$  amaç kümesi olsun.  $M$  tane genişletilmiş analiz değeri elde edilmiş olup şu şekilde gösterilir:

$$M_{g_i}^1, M_{g_i}^2, \dots, M_{g_i}^m, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

Burada tüm  $M_{g_i}^j$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ) değerleri üçgensel bulanık sayılardır.

$$S_i = \sum_j M_{g_i}^j \otimes \left[ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1} \quad (2)$$

$$\sum_j M_{g_i}^j = (\sum_{j=1}^m l_j, \sum_{j=1}^m m_j, \sum_{j=1}^m u_j) \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j = (\sum_{i=1}^n l_i, \sum_{i=1}^n m_i, \sum_{i=1}^n u_i) \quad (4)$$

$$\left[ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1} = \left( \frac{1}{\sum_{i=1}^n u_i}, \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i}, \frac{1}{\sum_{i=1}^n l_i} \right) \quad (5)$$

$M_2 = (l_2, m_2, u_2)$  ve  $M_1 = (l_1, m_1, u_1)$  iki üçgensel bulanık sayı olmak üzere  $M_2 > M_1$  eşitliğinin olabilirlik derecesi aşağıda gösterilmiştir:

$$\begin{aligned} V(M_2 \geq M_1) &= \sup \left[ \min \left( \mu_{M_1}(x), \mu_{M_2}(y) \right) \right] \\ V(M_2 \geq M_1) &= \text{hgt}(M_1 \cap M_2) = \mu_{M_2}(d) \\ &= \begin{cases} 1, & \text{if } m_2 \geq m_1, \\ 0, & \text{if } l_1 \geq u_2, \\ \frac{l_1 - u_2}{(m_2 - u_2) - (m_1 - l_1)}, & \text{otherwise,} \end{cases} \end{aligned} \quad (6)$$

Buradaki  $d$  değeri  $M_1$  ve  $M_2$  üçgensel bulanık sayılarının kesişim noktasının ordinatıdır.

$M_1$  ve  $M_2$ 'yi karşılaştırabilmek için hem  $V(M_1 \geq M_2)$  hem de  $V(M_2 \geq M_1)$  değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. Konveks bir bulanık sayının  $k$  adet bulanık sayıdan,  $M_i$  ( $i=1, 2, \dots, k$ ), daha büyük olma ihtimali şu şekilde tanımlanır:

$$\begin{aligned} V(M \geq M_1, M_2, \dots, M_k) &= V[(M \geq M_1) \text{ and } (M \\ &\geq M_2) \text{ and } \dots \text{ and } (M \geq M_k)] \\ &= \min V(M \geq M_i), \quad i = 1, 2, \dots, k. \end{aligned} \quad (7)$$

O halde  $S_j$ 'ler için şu varsayımlar yapılmıştır.

$$k = 1, 2, \dots, n; k \neq i \text{ için } d'(A_i) = \min V(S_i \geq S_k) \quad (8)$$

Daha sonra ağırlık vektörü  $A_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ )'nin  $n$  elemandan oluştuğu şu şekilde verilir:

$$W' = (d'(A_1), d'(A_2), \dots, d'(A_n))^T \quad (9)$$

Son olarak, normalizasyon işlemi ile normalize edilmiş vektör  $W$ 'nin bulanık bir sayı olmadığı aşağıdaki denklem ile gösterilir.

$$W = (d(A_1), d(A_2), \dots, d(A_n))^T \quad (10)$$

### 2.2. Bulanık WASPAS Yöntemi

Ağırlıklandırılmış Bütünleşik Toplam Çarpım Değerlendirmesi (WASPAS), çok kriterli karar verme yöntemlerinden birisi olarak 2012 yılında Zavadskas vd. [20] tarafından önerilmiştir. Daha sonra bu metod 2014 yılında Zavadskas vd. [21] tarafından aralık değerli sezgisel bulanık sayılar kullanılarak geliştirilmiştir. 2015 yılında ise Bulanık WASPAS yönteminin adımları Turskis vd. [17] tarafından aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır. Keshavarz Ghorabae vd.

[12] ise 2016 yılında WASPAS metodunu Aralık Tip-2 bulanık sayıları kullanarak genişletmişlerdir. WASPAS “Ağırlıklı Toplam Modeli (Weighted Sum Model-WSM)” ve “Ağırlıklı Çarpım Modeli (Weighted Product Model-WPM)” olmak üzere iki farklı modelin sonuçlarını birleştiren çok kriterli karar verme yaklaşımıdır. Bulanık WASPAS adımları şu şekildedir:

**Adım 1:** Bulanık karar matrisinin oluşturulması: Karar matrisinin girdileri, i. alternatifi j. kritere göre bulanık performans değeri ( $\tilde{x}_{ij}$ ) ve ağırlığıdır ( $\tilde{w}_j$ ). m adet alternatif ve n adet kriter vardır.

$$\tilde{X} = \begin{bmatrix} \tilde{x}_{11} & \dots & \tilde{x}_{1j} & \dots & \tilde{x}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{x}_{i1} & \dots & \tilde{x}_{ij} & \dots & \tilde{x}_{in} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{x}_{m1} & \dots & \tilde{x}_{mj} & \dots & \tilde{x}_{mn} \end{bmatrix}; i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n} \quad (11)$$

**Adım 2:** Normalize karar matrisinin oluşturulması:  $\tilde{x}_{ij}$  başlangıç değerlerinin hepsi için normalizasyon işlemleri yapılır.

$$\tilde{x}_{ij} = \begin{cases} \tilde{x}_{ij} = \frac{\tilde{x}_{ij}}{\max_i \tilde{x}_{ij}} & \text{eğer fayda kriteri ise} \\ \tilde{x}_{ij} = \frac{\min_i \tilde{x}_{ij}}{\tilde{x}_{ij}} & \text{eğer maliyet kriteri ise} \end{cases} \quad (12)$$

$$i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}$$

**Adım 3:** Ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisinin ( $\tilde{X}_q$ ) Ağırlıklı Toplam Modeli (WSM) için hesaplanması:

$$\tilde{X}_q = \begin{bmatrix} \tilde{x}_{11} & \dots & \tilde{x}_{1j} & \dots & \tilde{x}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{x}_{i1} & \dots & \tilde{x}_{ij} & \dots & \tilde{x}_{in} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{x}_{m1} & \dots & \tilde{x}_{mj} & \dots & \tilde{x}_{mn} \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$\tilde{x}_{ij} = \tilde{x}_{ij} \tilde{w}_j; i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}$$

Ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisinin ( $\tilde{X}_p$ ) Ağırlıklı Çarpım Modeli (WPM) için hesaplanması:

$$\tilde{X}_p = \begin{bmatrix} \tilde{x}_{11} & \dots & \tilde{x}_{1j} & \dots & \tilde{x}_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{x}_{i1} & \dots & \tilde{x}_{ij} & \dots & \tilde{x}_{in} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{x}_{m1} & \dots & \tilde{x}_{mj} & \dots & \tilde{x}_{mn} \end{bmatrix} \quad (14)$$

$$\tilde{x}_{ij} = \tilde{x}_{ij}^{\tilde{w}_j}; i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}$$

Turskis vd. [17] birden fazla karar vericiden ayrı ayrı elde edilen kriter ağırlıklarını bütünleştirmek için aşağıdaki yöntemi önermişlerdir. n kriter için bulanık grup ağırlıkları

$\tilde{W} = [\tilde{w}_1, \tilde{w}_n] = [\tilde{w}_j]$  aşağıdaki gibi elde edilir ( $\tilde{w}_j$  bulanık üçgensel sayıdır):

$$\tilde{x}_j = (x_{j\alpha}, x_{j\beta}, x_{j\gamma}) \quad (15)$$

j kriter ağırlığının mümkün olan minimum değeri:

$$w_{j\alpha} = \min_k y_{jk}, \quad y_{jk} \text{ k uzman tarafından belirlenen j kriter ağırlığıdır, } j = \overline{1, n}, k = \overline{1, p},$$

j kriter ağırlığının en olası değeri:

$$w_{j\beta} = (\prod_{k=1}^p y_{jk})^{1/p}, \quad j = \overline{1, n},$$

j kriter ağırlığının mümkün olan maksimum değeri:  $w_{j\gamma} = \max_k y_{jk}, \quad j = \overline{1, n}, k = \overline{1, p}$

**Adım 4:** Optimallik fonksiyon değerlerinin hesaplanması:

a) Her bir alternatif için Ağırlıklı Toplam Modeline göre aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\tilde{Q}_i = \sum_{j=1}^n \tilde{x}_{ij}; i = \overline{1, m} \quad (16)$$

b) Her bir alternatif için Ağırlıklı Çarpım Modeline göre aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\tilde{P}_i = \prod_{j=1}^n \tilde{x}_{ij}; i = \overline{1, m} \quad (17)$$

Her bir alternatif için bulanık performans ölçümünün sonucu olan  $\tilde{Q}_i$  ve  $\tilde{P}_i$  değerleri bulanık sayılardır. Bulanık sayıları durulaştırma işlemi aşağıdaki eşitliklerle yapılır.

$$Q_i = \frac{1}{3}(Q_{i\alpha} + Q_{i\beta} + Q_{i\gamma}) \quad (18)$$

$$P_i = \frac{1}{3}(P_{i\alpha} + P_{i\beta} + P_{i\gamma}) \quad (19)$$

**Adım 5:** Bulanık WASPAS yönteminin her bir alternatif için bütünleşik fayda fonksiyon değeri aşağıdaki gibi belirlenebilir.

$$K_i = \lambda \sum_{j=1}^m Q_i + (1 - \lambda) \sum_{j=1}^m P_i \quad (20)$$

$$\lambda = 0, \dots, 1, 0 \leq K_i \leq 1$$

$\lambda$  değeri belirlenirken, tüm alternatifler için Ağırlıklı Toplam Modelinin, Ağırlıklı Çarpım Modeli puanlarına eşit olması gerektiği varsayılmaktadır.

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^m P_i}{\sum_{i=1}^m Q_i + \sum_{i=1}^m P_i} \quad (21)$$

**Adım 6:** Son olarak, alternatifler  $K_i$  değerlerine göre sıralanır. En büyük  $K_i$  değerine sahip olan alternatif en uygun alternatiftir. Alternatifler için  $K_i$  değerlerine bakılarak uygunluk sırası oluşturulabilir.

### 3. ÖNERİLEN MODEL

İşletmeler gelişen teknolojiye uyum sağlamak ve aynı zamanda rekabet avantajı sağlamak için sürekli iyileştirme felsefesini benimsemektedirler. Kaizen öneri sistemi de sürekli iyileştirme felsefesi kapsamında işletmeler tarafından tercih edilen bir yöntemdir. Kaizenler işletme içerisinde küçük iyileştirmeler olarak görülse de uzun vadede etkisi oldukça yüksek olabilmektedir. Kaizen öneri sisteminin çalışanlar tarafından benimsenmesi amacıyla genellikle teşvik amaçlı ödül sistemi de uygulanmaktadır. Çalışanlar tarafından geliştirilen önerilerin bir metot ile değerlendirilmesi ve önceliklendirilmesi hem Kaizen öneri sisteminin verimliliğini arttıracak hem de ödül sisteminin adil olarak uygulanmasına destek olacaktır. Bu çalışmada Kaizen öneri sistemi kapsamında yapılan önerilerin sistematik olarak değerlendirilmesini sağlayan bir model önerilmiştir. Kaizen önerileri değerlendirilirken göz önünde bulundurulması gereken birçok kriter vardır. Şekil 1'de görüldüğü gibi Kaizen önerilerinin değerlendirilmesi için Kaizen Türü, Çalışan Türü, Risk, Kalite Maliyeti ve Tasarruf olmak üzere 5 ana kriter ve her bir ana kritere ait alt kriterler belirlenmiştir. Bu kriterler önerilen modelin uygulandığı işletmedeki uzmanların görüşü alınarak belirlenmiştir.

**Kaizen Türü:** çalışanlar tarafından pek çok farklı konuda iyileştirme önerileri gelebilmektedir. Bazı iyileştirmeler tamamen maliyet odaklı iken bazıları İş Sağlığı ve Güvenliği (İSG) açısından riskleri ortadan kaldırmaya yönelik önerilerdir. Dolayısıyla öncelikle önerilerin hangi amaca yönelik olduğunu belirlemek gerekmektedir. Bu kapsamda öneriler maliyet, bireysel gelişim, kalite, çevre ve İSG olmak üzere 5 ana başlık altında değerlendirilmektedir.

**Çalışan Türü:** Önerilerin gerçekleştirilmesi durumunda iyileştirmenin odağında olacak grubu ifade eder. Bu

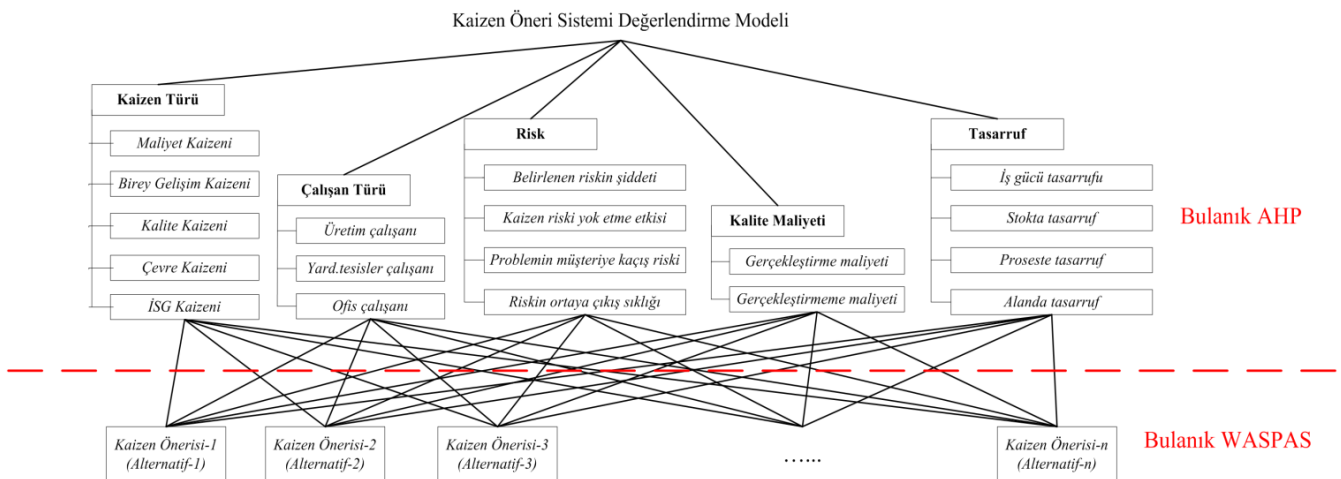
kapsamda ofis çalışanı, üretim çalışanı ve yardımcı tesisler çalışanı olmak üzere 3 ana grup mevcuttur.

**Risk:** Önerilen her bir kaizen olası bir riski önlemeyi de amaçlar. Bu risk bazen hatalı parçanın son kullanıcıya (müşteriye) ulaşması iken bazen yeniden işleme maliyeti bazen de iş kazası olarak ortaya çıkabilir. Önerilen kaizenler risk kriteri kapsamında, belirlenen riskin şiddeti, kazenin riski yok etme etkisi, problemin müşteriye kaçış riski ve riskin ortaya çıkış sıklığı olmak üzere 4 ana başlıkta incelenmektedir.

**Kalite Maliyeti:** Kaizen öneri sistemindeki felsefe küçük adımlarla fakat sürekli olarak iyileştirme yapılmasını içerir. Önerilen kaizenlerin gerçekleştirme maliyetlerinin kazanımları karşısında çok daha düşük olması hedeflenir. Bununla birlikte önerilen kaizenlerin gerçekleştirilmemesi durumunda ortaya çıkacak maliyetlerin de belirlenmesi önem arz eder. İlgili kaizen gerçekleştirilmeyecekse bundan dolayı oluşacak maliyetlere katlanılacaktır.

**Tasarruf:** Tam olarak önerinin işletmeye ne kazandıracığı ile ilgili bir kriterdir. İş gücü tasarrufu, stok miktarında tasarruf, sürelerde gerçekleşecek bir tasarruf ve fabrika alanından tasarruf olmak üzere 4 başlıkta değerlendirme yapılacaktır.

Kriterlerin ağırlıkları Bulanık AHP metodu ile hesaplanmaktadır. Çalışanlar tarafından önerilen Kaizenlerin her biri birer alternatif gibi değerlendirilerek Bulanık WAPSAS metodu ile sıralanmaktadır. Önerilen model sonucunda ortaya çıkan sıra kaizen önerilerini gerçekleştirme sırası olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 1. Kaizen öneri sistemi değerlendirme modeli

### 4. UYGULAMA

Bu çalışma kapsamında geliştirilen model bir otomotiv firmasında uygulanmıştır. Geliştirilen modelde Kaizen

önerilerinin değerlendirilmesi için ilk adım olan kriter ağırlıklarının belirlenmesi Bulanık AHP yöntemi ile gerçekleştirilirken alternatiflerin yani kaizen önerilerinin sırası ise Bulanık WAPSAS yöntemi ile hesaplanmıştır.

Geliştirilen modelin uygulandığı işletmede toplam 11 adet kaizen önerilmiş olup bu öneriler Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Çalışanlar tarafından sunulan Kaizen önerileri

Kaizen Num.	Kaizen Açıklaması
A <sub>1</sub>	Boyalı parçaların taşınmasında yaşanan problemlerin iyileştirilmesi
A <sub>2</sub>	Tampon hazırlık prosesinde yaşanan verimsizliğin iyileştirilmesi
A <sub>3</sub>	Test esnasında oluşan yüksek sesin iyileştirilmesi
A <sub>4</sub>	İzolasyon sac kırılmalarının iyileştirilmesi
A <sub>5</sub>	Mekanik ayak montaj zorluğunun iyileştirilmesi
A <sub>6</sub>	Alt boşaltım prosesinde oluşan ergonomik zorlukların iyileştirilmesi
A <sub>7</sub>	Çamurluk prosesinde yaşanan zaman kayıplarının iyileştirilmesi
A <sub>8</sub>	Model üretim planına göre senaryo hazırlanması
A <sub>9</sub>	Yapılan işlerde detay eksikliğinin iyileştirilmesi
A <sub>10</sub>	Montaj hattı girişinde boya rötüş işleminin yapılması
A <sub>11</sub>	Müşteri şikâyet modelinin iyileştirilmesi

Öncelikle işletme bünyesindeki bulunan yalın ofiste çalışan 3 adet üst düzey yetkili çalışan, karar verici (KV) olarak belirlenmiştir. Karar vericiler tarafından ilk olarak kriterler değerlendirilmiştir. Bulanık AHP yöntemi ile ana kriterlerin ve alt kriterlerin ağırlıkları belirlendikten sonra alt kriterlere ait global ağırlıklar belirlenmiştir. Karar vericiler, kriterleri karşılaştırırken önemli, daha önemli gibi dilsel ifadeler kullanmışlardır. Bu ifadeler Tablo 2 kullanılarak bulanık üçgensel sayılara dönüştürülmüştür. Kriterlerin ağırlıkları Eşitlik (1)-(10) kullanılarak hesaplanmıştır.

Bulanık WASPAS yönteminin ilk adımı olarak, karar vericiler başlangıç bulanık karar verme matrisini belirlemişlerdir. Bu matris belirlenirken kullanılan dilsel ifadeler Tablo 6 kullanılarak sayısallaştırılmıştır. Başlangıç bulanık karar verme matrisi Tablo 7'de verilmiştir. Bir sonraki adımda ise Eşitlik (12) kullanılarak başlangıç bulanık karar verme matrisi normalize edilmiştir (Tablo 8). Burada K11 ve K41 alt kriterleri maliyet kriteri olarak ele alınmış olup hesaplamalar bu durum dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Örneğin K11 kriteri için öncelikle Tablo 7'den alınan değerlerin en küçüğü belirlenir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta K11 kriteri bir maliyet kriteridir bu nedenle en küçüğü belirlenmiştir.

$\text{Min}(7,9,10,3,5,7,7,9,10,5,7,9,5,7,9,7,9,10,7,9,10,3,5,7,5,7,9,5,7,9,9,10,10)=3$

Daha sonra Tablo 7'de yer alan ve K11 kriteri için belirlenen her bir  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  değeri için aşağıdaki işlem yapılır.  
 $3/7=0.429$  ;  $3/9=0.333$  ;  $3/10=0.3$

K12 kriteri ise pozitif bir kriter olduğu için Tablo 7'den alınan değerlerin en büyüğü belirlenir.

**Tablo 2.** Kriterlere ait dilsel ifadeler ve bulanık üçgensel sayılar

Dilsel ifadeler	Bulanık üçgensel sayılar	Bulanık üçgensel sayıların tersi
Eşit önemli	(1, 1, 1)	(1, 1, 1)
Az önemli	(1, 3, 5)	(1/5, 1/3, 1)
Önemli	(3, 5, 7)	(1/7, 1/5, 1/3)
Daha önemli	(5, 7, 9)	(1/9, 1/7, 1/5)
Kesinlikle daha önemli	(7, 9, 9)	(1/9, 1/9, 1/7)

Tablo 3'te karar verici 1'e ait ana kriterlerin ikili karşılaştırma matrisi örnek olarak verilmiştir. Her bir karar verici önce ana kriterleri daha sonra alt kriterleri karşılaştırarak değerlendirmiştir. Tablo 4'te ise tüm karar vericilere ait alt kriterlerin global ağırlıkları listelenmiştir. Bulanık AHP ile belirlenen ve Tablo 4'te verilen her bir karar vericinin ayrı ayrı belirlediği ağırlıklar daha sonra WASPAS yönteminde kullanılmak üzere bütünlendirilmiştir (Tablo 5). Tablo 5'te yer alan  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  değerleri Eşitlik (15) kullanılarak hesaplanmıştır. Örneğin K11 kriteri için karar vericilerin görüşleri Bulanık AHP yöntemiyle değerlendirildikten sonra sırasıyla 0.0677, 0.0605 ve 0.0599 olarak belirlenmiştir.

K11 kriter ağırlığının mümkün olan minimum değeri:  
 $\text{min}(0.0677, 0.0605, 0.0599)=0.0599$

K11 kriter ağırlığının en olası değeri:  
 $(0.0677 \times 0.0605 \times 0.0599)^{1/3}=0.0626$

K11 kriter ağırlığının mümkün olan maksimum değeri:  
 $\text{maks}(0.0677, 0.0605, 0.0599)=0.0677$  olarak hesaplanmıştır.

Kriter ağırlıkları Bulanık AHP yöntemi ile belirlendikten sonra Kaizen önerileri Bulanık WASPAS yöntemi ile sıralanmıştır.

$\text{Maks}(9,10,10,9,10,10,5,7,9,9,10,10,5,7,9,7,9,10,3,5,7,5,7,9,7,9,10,9,10,10,3,5,7)=10$

Daha sonra Tablo 7'de yer alan ve K12 kriteri için belirlenen her bir  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  değeri için işlemler yapılır.  $9/10=0.9$  ;  $10/10=1$  ;  $10/10=1$

Eşitlik (13) ve Eşitlik (14) kullanılarak Ağırlıklı Toplam Modeli ve Ağırlıklı Çarpım Modeli için ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisi hesaplanmıştır. Daha sonra Eşitlik (16)- Eşitlik (19) kullanılarak Optimallik fonksiyon değerleri hesaplanmıştır. Tablo 9'da sadece alternatif 1'e ait Ağırlıklı Toplam Modeli ve Ağırlıklı Çarpım Modeli için ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisi örnek olarak gösterilmiştir. Son olarak, Eşitlik (20) ve Eşitlik (21) kullanılarak Bulanık WASPAS yönteminin her bir alternatif için bütünlük fayda fonksiyon değeri hesaplanmıştır. Kaizen önerileri (alternatifler) belirlenen  $K_i$  değerlerine göre büyükten küçüğe sıralanmış olup, bu değerler Tablo 10'da verilmiştir.

Örneğin Alternatif 1 için;

$\sum p_i=0.695+0.798+0.664+0.676+0.735+0.728+0.674+0.770+0.768+0.740+0.724=7.972$

$$\sum Q_i = 0.740 + 0.829 + 0.714 + 0.727 + 0.765 + 0.768 + 0.717 + 0.792 + 0.807 + 0.772 + 0.768 = 8.401$$

Alternatif 1 için bütünlük fayda fonksiyon değeri  $K_1$  aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\lambda = 7.972 / (7.972 + 8.401) = 0.487$$

$$(0.487 \times 0.740) + (1 - 0.487) \times 0.695 = 0.717$$

**Tablo 3.** Karar Verici 1'e ait ana kriterlerin ikili karşılaştırma matrisi

	Kaizen türü	Çalışan türü	Risk	Kalite maliyetleri	Tasarruf
Kaizen türü	(1;1;1)	(5;7;9)	(1;3;5)	(3;5;7)	(1;3;5)
Çalışan türü	(0.11;0.14;0.2)	(1;1;1)	(0.14;0.2;0.33)	(1;3;5)	(0.2;0.33;1)
Risk	(0.2;0.33;1)	(3;5;7)	(1;1;1)	(3;5;7)	(1;3;5)
Kalite maliyetleri	(0.14;0.2;0.33)	(0.2;0.33;1)	(0.14;0.2;0.33)	(1;1;1)	(1;3;5)
Tasarruf	(0.2;0.33;1)	(1;3;5)	(0.2;0.33;1)	(0.2;0.33;1)	(1;1;1)

**Tablo 4.** Tüm karar vericilere ait alt kriterlerin global ağırlıkları

Ana Kriter	Alt kriterler	Karar Vericiler		
		KV <sub>1</sub>	KV <sub>2</sub>	KV <sub>3</sub>
Kaizen türü	K11 Maliyet	0.0677	0.0605	0.0599
	K12 Birey Gelişimi	0.0186	0.0166	0.0164
	K13 Kalite	0.1059	0.0945	0.0937
	K14 Çevre	0.0554	0.0495	0.0490
	K15 İş Güvenliği	0.1017	0.0908	0.0900
Çalışan türü	K21 Üretim Çalışanı	0.0603	0.0722	0.0780
	K22 Yardımcı Tesisler	0.0054	0.0065	0.0070
	K23 Ofis Çalışanı	0.0395	0.0473	0.0511
Risk	K31 Belirlenen Riskin Şiddeti	0.0496	0.0473	0.0465
	K32 Kaizenin Riski Yok Etme Etkisi	0.0840	0.0801	0.0788
	K33 Problemin Müşteriye Kaçış Riski	0.1182	0.1127	0.1109
	K34 Riskin Ortaya Çıkış Sıklığı	0.0508	0.0484	0.0477
Kalite maliyetleri	K41 Gerçekleştirme Maliyeti	0.0542	0.0630	0.0624
	K42 Gerçekleştirmeme Maliyeti	0.0542	0.0630	0.0624
Tasarruf	K51 İş Gücü Tasarrufu	0.0507	0.0556	0.0550
	K52 Stokta Tasarruf	0.0447	0.0489	0.0485
	K53 Proseste Tasarruf	0.0302	0.0331	0.0328
	K54 Alanda Tasarruf	0.0091	0.0100	0.0099

**Tablo 5.** Bütünleştirilmiş kriter ağırlıkları

Kriterler	Karar Vericiler			W			Kriterler	Karar Vericiler			W		
	KV <sub>1</sub>	KV <sub>2</sub>	KV <sub>3</sub>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		KV <sub>1</sub>	KV <sub>2</sub>	KV <sub>3</sub>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
K11	0.0677	0.0605	0.0599	0.0599	0.0626	0.0677	K32	0.084	0.0801	0.0788	0.0788	0.081	0.084
K12	0.0186	0.0166	0.0164	0.0164	0.0172	0.0186	K33	0.1182	0.1127	0.1109	0.1109	0.1139	0.1182
K13	0.1059	0.0945	0.0937	0.0937	0.0979	0.1059	K34	0.0508	0.0484	0.0477	0.0477	0.0489	0.0508
K14	0.0554	0.0495	0.049	0.049	0.0512	0.0554	K41	0.0542	0.063	0.0624	0.0542	0.0597	0.063
K15	0.1017	0.0908	0.09	0.09	0.094	0.1017	K42	0.0542	0.063	0.0624	0.0542	0.0597	0.063
K21	0.0603	0.0722	0.078	0.0603	0.0698	0.078	K51	0.0507	0.0556	0.055	0.0507	0.0537	0.0556
K22	0.0054	0.0065	0.007	0.0054	0.0062	0.007	K52	0.0447	0.0489	0.0485	0.0447	0.0473	0.0489
K23	0.0395	0.0473	0.0511	0.0395	0.0457	0.0511	K53	0.0302	0.0331	0.0328	0.0302	0.032	0.0331
K31	0.0496	0.0473	0.0465	0.0465	0.0478	0.0496	K54	0.0091	0.01	0.0099	0.0091	0.0097	0.01

**Tablo 6.** Alternatiflere ait dilsel ifadeler ve bulanık üçgensel sayılar [22]

Dilsel İfadeler	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Önemsiz	0	1	1
Az Önemli	1	3	5
Orta Önemli	3	5	7
Önemli	5	7	9
Çok Önemli	7	9	10
Kesinlikle Çok Önemli	9	10	10

**Tablo 7.** Başlangıç bulanık karar verme matrisi

Alt Kriter	Çalışanlar tarafından yapılan Kaizen Önerileri (Alternatifler)																																
	A <sub>1</sub>			A <sub>2</sub>			A <sub>3</sub>			A <sub>4</sub>			A <sub>5</sub>			A <sub>6</sub>			A <sub>7</sub>			A <sub>8</sub>			A <sub>9</sub>			A <sub>10</sub>			A <sub>11</sub>		
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
K11	7	9	10	3	5	7	7	9	10	5	7	9	5	7	9	7	9	10	7	9	10	3	5	7	5	7	9	5	7	9	9	10	10
K12	9	10	10	9	10	10	5	7	9	9	10	10	5	7	9	7	9	10	3	5	7	5	7	9	7	9	10	9	10	10	3	5	7
K13	9	10	10	9	10	10	5	7	9	3	5	7	7	9	10	7	9	10	3	5	7	5	7	9	9	10	10	7	9	10	9	10	10
K14	3	5	7	3	5	7	9	10	10	3	5	7	5	7	9	7	9	10	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
K15	5	7	9	5	7	9	9	10	10	7	9	10	7	9	10	9	10	10	5	7	9	5	7	9	9	10	10	7	9	10	7	9	10
K21	9	10	10	9	10	10	9	10	10	9	10	10	9	10	10	9	10	10	9	10	10	7	9	10	9	10	10	7	9	10	7	9	10
K22	3	5	7	3	5	7	9	10	10	3	5	7	3	5	7	3	5	7	3	5	7	3	5	7	3	5	7	3	5	7	7	9	10
K23	7	9	10	5	7	9	7	9	10	5	7	9	5	7	9	7	9	10	5	7	9	9	10	10	7	9	10	9	10	10	9	10	10
K31	9	10	10	7	9	10	7	9	10	9	10	10	7	9	10	7	9	10	7	9	10	5	7	9	9	10	10	7	9	10	9	10	10
K32	7	9	10	9	10	10	9	10	10	9	10	10	7	9	10	7	9	10	9	10	10	9	10	10	7	9	10	9	10	10	7	9	10
K33	3	5	7	7	9	10	3	5	7	9	10	10	5	7	9	5	7	9	7	9	10	7	9	10	7	9	10	5	7	9	9	10	10
K34	9	10	10	9	10	10	9	10	10	7	9	10	9	10	10	9	10	10	9	10	10	7	9	10	9	10	10	9	10	10	5	7	9
K41	3	5	7	5	7	9	5	7	9	7	9	10	5	7	9	5	7	9	5	7	9	3	5	7	7	9	10	5	7	9	5	7	9
K42	5	7	9	7	9	10	3	5	7	3	5	7	5	7	9	3	5	7	3	5	7	7	9	10	5	7	9	5	7	9	5	7	9
K51	5	7	9	9	10	10	3	5	7	3	5	7	7	9	10	7	9	10	7	9	10	5	7	9	5	7	9	5	7	9	5	7	9
K52	3	5	7	7	9	10	3	5	7	3	5	7	3	5	7	3	5	7	3	5	7	5	7	9	3	5	7	3	5	7	3	5	7
K53	9	10	10	9	10	10	3	5	7	9	10	10	7	9	10	5	7	9	7	9	10	9	10	10	9	10	10	7	9	10	3	5	7
K54	3	5	7	7	9	10	3	5	7	7	9	10	7	9	10	5	7	9	5	7	9	7	9	10	9	10	10	5	7	9	3	5	7

**Tablo 8.** Normalize edilmiş bulanık karar verme matrisi

Alt Kriter	A <sub>1</sub>			A <sub>2</sub>			A <sub>3</sub>			A <sub>4</sub>		
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
K11	0.429	0.333	0.300	1.000	0.600	0.429	0.429	0.333	0.300	0.600	0.429	0.333
K12	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.500	0.700	0.900	0.900	1.000	1.000
K13	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.500	0.700	0.900	0.300	0.500	0.700
K14	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700	0.900	1.000	1.000	0.300	0.500	0.700
K15	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000
K21	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000
K22	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700	0.900	1.000	1.000	0.300	0.500	0.700
K23	0.700	0.900	1.000	0.500	0.700	0.900	0.900	0.700	0.900	1.000	0.500	0.700
K31	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000	0.700	0.900	1.000	0.900	1.000	1.000
K32	0.700	0.900	1.000	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000
K33	0.300	0.500	0.700	0.700	0.900	1.000	0.300	0.500	0.700	0.900	1.000	1.000
K34	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000
K41	1.000	0.600	0.429	0.600	0.429	0.333	0.600	0.429	0.333	0.429	0.333	0.300
K42	0.500	0.700	0.900	0.700	0.900	1.000	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700
K51	0.500	0.700	0.900	0.900	1.000	1.000	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700
K52	0.300	0.500	0.700	0.700	0.900	1.000	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700
K53	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.300	0.500	0.700	0.900	1.000	1.000
K54	0.300	0.500	0.700	0.700	0.900	1.000	0.300	0.500	0.700	0.700	0.900	1.000

**Tablo 8 (devam).** Normalize edilmiş bulanık karar verme matrisi

Alt Kriter	A <sub>5</sub>			A <sub>6</sub>			A <sub>7</sub>			A <sub>8</sub>		
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
K11	0.600	0.429	0.333	0.429	0.333	0.300	0.429	0.333	0.300	1.000	0.600	0.429
K12	0.500	0.700	0.900	0.700	0.900	1.000	0.300	0.500	0.700	0.500	0.700	0.900
K13	0.700	0.900	1.000	0.700	0.900	1.000	0.300	0.500	0.700	0.500	0.700	0.900
K14	0.500	0.700	0.900	0.700	0.900	1.000	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900
K15	0.700	0.900	1.000	0.900	1.000	1.000	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900
K21	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000
K22	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700
K23	0.500	0.700	0.900	0.700	0.900	1.000	0.500	0.700	0.900	0.900	1.000	1.000
K31	0.700	0.900	1.000	0.700	0.900	1.000	0.700	0.900	1.000	0.500	0.700	0.900

K32	0.700	0.900	1.000	0.700	0.900	1.000	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000
K33	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900	0.700	0.900	1.000	0.700	0.900	1.000
K34	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000
K41	0.600	0.429	0.333	0.600	0.429	0.333	0.600	0.429	0.333	1.000	0.600	0.429
K42	0.500	0.700	0.900	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700	0.700	0.900	1.000
K51	0.700	0.900	1.000	0.700	0.900	1.000	0.700	0.900	1.000	0.500	0.700	0.900
K52	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700	0.500	0.700	0.900
K53	0.700	0.900	1.000	0.500	0.700	0.900	0.700	0.900	1.000	0.900	1.000	1.000
K54	0.700	0.900	1.000	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900	0.700	0.900	1.000

**Tablo 8 (devam).** Normalize edilmiş bulanık karar verme matrisi

Alt Kriter	A <sub>9</sub>			A <sub>10</sub>			A <sub>11</sub>		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
K11	0.600	0.429	0.333	0.600	0.429	0.333	0.333	0.300	0.300
K12	0.700	0.900	1.000	0.900	1.000	1.000	0.300	0.500	0.700
K13	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000	0.900	1.000	1.000
K14	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900
K15	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000	0.700	0.900	1.000
K21	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000	0.700	0.900	1.000
K22	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700	0.700	0.900	1.000
K23	0.700	0.900	1.000	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000
K31	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000	0.900	1.000	1.000
K32	0.700	0.900	1.000	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000
K33	0.700	0.900	1.000	0.500	0.700	0.900	0.900	1.000	1.000
K34	0.900	1.000	1.000	0.900	1.000	1.000	0.500	0.700	0.900
K41	0.429	0.333	0.300	0.600	0.429	0.333	0.600	0.429	0.333
K42	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900
K51	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900	0.500	0.700	0.900
K52	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700	0.300	0.500	0.700
K53	0.900	1.000	1.000	0.700	0.900	1.000	0.300	0.500	0.700
K54	0.900	1.000	1.000	0.500	0.700	0.900	0.300	0.500	0.700

**Tablo 9.** Alternatif 1 için Ağırlıklı Toplam Modeli ve Ağırlıklı Çarpım Modeli için ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisi

Kriter	Ağırlıklı Toplam Modeli			Kriter	Ağırlıklı Çarpım Modeli		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
K11	0.026	0.021	0.020	K11	0.950	0.934	0.922
K12	0.015	0.017	0.019	K12	0.998	1.000	1.000
K13	0.084	0.098	0.106	K13	0.990	1.000	1.000
K14	0.015	0.026	0.039	K14	0.943	0.965	0.980
K15	0.045	0.066	0.092	K15	0.940	0.967	0.989
K21	0.054	0.070	0.078	K21	0.994	1.000	1.000
K22	0.002	0.003	0.005	K22	0.994	0.996	0.998
K23	0.028	0.041	0.051	K23	0.986	0.995	1.000
K31	0.042	0.048	0.050	K31	0.995	1.000	1.000
K32	0.055	0.073	0.084	K32	0.972	0.992	1.000
K33	0.033	0.057	0.083	K33	0.875	0.924	0.959
K34	0.043	0.049	0.051	K34	0.995	1.000	1.000
K41	0.054	0.036	0.027	K41	1.000	0.970	0.948
K42	0.027	0.042	0.057	K42	0.963	0.979	0.993
K51	0.025	0.038	0.050	K51	0.965	0.981	0.994
K52	0.013	0.024	0.034	K52	0.948	0.968	0.983
K53	0.027	0.032	0.033	K53	0.997	1.000	1.000
K54	0.003	0.005	0.007	K54	0.989	0.993	0.996
Q <sub>i</sub>	0.591	0.744	0.884	P <sub>i</sub>	0.593	0.708	0.784
Q <sub>İDURU</sub>	0.740			P <sub>İDURU</sub>	0.695		



**Tablo 10.** Her bir Kaizen önerisine ait bütünlük fayda fonksiyon değerleri

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>	A <sub>7</sub>	A <sub>8</sub>	A <sub>9</sub>	A <sub>10</sub>	A <sub>11</sub>
Q	0.740	0.829	0.714	0.727	0.765	0.768	0.717	0.792	0.807	0.772	0.768
P	0.695	0.798	0.664	0.676	0.735	0.728	0.674	0.770	0.768	0.740	0.724
$\lambda$	0.487										
K <sub>i</sub>	0.717	0.813	0.688	0.701	0.750	0.748	0.695	0.781	0.787	0.756	0.745
Sıra	8	1	11	9	5	6	10	3	2	4	7

## 5. SONUÇ

İşletmeler gerek çekirdek süreçlerinde gerekse yardımcı süreçlerinde sürekli iyileştirmeler sayesinde sistemlerinin güncelliğini koruyabilmektedir. Söz konusu iyileştirmelerin büyük maliyetler ile sonuçlanan ve kazanımı çok kısa dönemde hızla gözlemlenebilen faaliyetler olabileceği gibi, çok daha düşük maliyet ile daha dar kapsamlı fakat sürekli yapılan iyileştirme faaliyetleri de olabilmektedir. Bu çalışmada düşük maliyetli, küçük adımlı fakat sürekli olarak gerçekleştirilen iyileştirme felsefesini içeren kaizen öneri sistemi ele alınarak, bu sistem kapsamında işletme çalışanları tarafından sunulan kaizen önerilerini değerlendirmek üzere bir model geliştirilmiştir. Modelin amacı önerilen iyileştirmelerin belirli kriterlere göre sıralanması ve bu sıra dikkate alınarak uygulanmasıdır. Önerilen modelde, kaizen önerilerinin önceliklendirilmesinde Bulanık AHP ve Bulanık WASPAS yöntemleri birlikte kullanılmıştır. Çalışmada, ana kriter ve ilgili alt kriterlerin ağırlıklandırılmasında Bulanık AHP yöntemi kullanılırken, kaizen önerilerinin sıralamasında Bulanık WASPAS yöntemi kullanılmıştır. Kaizen önerilerinin önceliklendirilmesi sayesinde modeli uygulayan işletme tarafından kaizen önerilerinin uygulama süreci planlanarak kıt kaynaklar etkin bir şekilde ihtiyaçlara yönelik dağıtılabilir. Modelde, önerilen kaizenler; kaizen türü, çalışan türü, risk, kalite maliyetleri ve tasarruf olmak üzere 5 ana kriter ışığında değerlendirilmiştir. Her bir ana kriterin kendi içinde alt kriterleri de mevcuttur. Toplamda 18 alt kriter belirlenmiştir.

Önerilen model bir otomotiv işletmesinde uygulanmıştır. Bu işletmede çalışanlar tarafından önerilen 11 kaizen değerlendirilmiş ve önceliklendirilmiştir. Uygulama sonucunda elde edilen sıralama incelendiğinde, öncelikle 2 numaralı kaizen önerisinin (tampon hazırlık prosesinde yaşanan verimsizliğin iyileştirilmesi) uygulamaya alınması sonucuna varılmıştır. Bu durum 2 numaralı kaizenin diğer kaizenlere göre öncelikli olduğu anlamına gelmektedir. Bir sonraki iyileştirme ise 9 numaralı kaizen (yapılan işlerde detay eksikliğinin iyileştirilmesi) olarak tespit edilmiştir. İşletmede yeterli kaynak mevcut ise önceliklendirilen kaizenler mümkün olduğunca paralel olarak uygulamaya alınabilir. En son sıralarda yer alan kaizen önerileri ise daha sonra yapılmak üzere planlama listesine alınır.

Gelecek çalışmalarda farklı değerlendirme kriterleri eklenerek model genişletilebilir. Bununla birlikte mevcut

değerlendirme yöntemi olan Bulanık WASPAS yerine Aralık Tip-2 Bulanık WASPAS yöntemi kullanılarak sonuçlar karşılaştırılabilir.

## KAYNAKÇA

- [1] A. P. Brunet and S. New, "Kaizen in Japan: An empirical study," *Int. J. Oper. Prod. Manag.*, vol. 23, no. 12, pp. 1426–1446, 2003.
- [2] B. Modarress, A. Ansari, and D. L. Lockwood, "Kaizen costing for lean manufacturing: A case study," *Int. J. Prod. Res.*, vol. 43, no. 9, pp. 1751–1760, 2005.
- [3] A. Altınbay, "Kaizen Maliyetleme Sistemi: Dinamik Bir Maliyet Yöntemi Sistemi," *Afyon Kocatepe Üniversitesi İ.İ.B.F. Derg.*, vol. 8, no. 1, pp. 103–121, 2006.
- [4] E. Bozdemir and M. S. Orhan, "Üretim Maliyetlerinin Düşürülmesinde Kaizen Maliyetleme Yönteminin Rolü ve Uygulanabilirliğine Yönelik Bir Araştırma," *Atatürk Üniversitesi Sos. Bilim. Enstitüsü Derg.*, vol. 15, no. 2, pp. 463–480, 2011.
- [5] J. L. García, D. G. Rivera, and A. A. Iniesta, "Critical success factors for Kaizen implementation in manufacturing industries in Mexico," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 68, no. 1–4, pp. 537–545, 2013.
- [6] T. Hacıhasanoğlu, "Üretim maliyetlerinin düşürülmesinde kaizen maliyetleme yöntemi ve mobilya sektöründe bir uygulama," *Ekon. ve Sos. Araştırmalar Derg.*, vol. 10, no. 2, pp. 47–64, 2014.
- [7] D. Carnerud, C. Jaca, and I. Bäckström, "Kaizen and continuous improvement – trends and patterns over 30 years," *TQM J.*, vol. 30, no. 4, pp. 371–390, 2018.
- [8] M. Bellgran, M. Kurdve, and R. Hanna, "Cost driven green kaizen in pharmaceutical production – Creating positive engagement for environmental improvements," *Procedia CIRP*, vol. 81, pp. 1219–1224, 2019.
- [9] M. Staniūnas, M. Medineckienė, E. K. Zavadskas, and D. Kalibatas, "To modernize or not: Ecological-economical assessment of multi-dwelling houses modernization," *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 13, no. 1, pp. 88–98, 2013.
- [10] M. Madić, V. Gecevska, M. Radovanović, and D. Petković, "Multi-criteria economic analysis of machining processes using the WASPAS method," *J. Prod. Eng.*, vol. 17, no. 2, pp. 79–82, 2014.
- [11] V. Bagočius, K. E. Zavadskas, and Z. Turskis, "Multi-criteria selection of a deep-water port in Klaipėda," *Procedia Eng.*, vol. 57, pp. 144–148, 2013.
- [12] M. K. Ghorabae, E. K. Zavadskas, M. Amiri, and A. Esmacili, "Multi-criteria evaluation of green suppliers

using an extended WASPAS method with interval type-2 fuzzy sets,” *J. Clean. Prod.*, vol. 137, pp. 213–229, 2016.

[13] E. K. Zavadskas, D. Kalibatas, and D. Kalibatiene, “A multi-attribute assessment using WASPAS for choosing an optimal indoor environment,” *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 16, no. 1, pp. 76–85, 2016.

[14] E. Aytac Adalı and A. Tuş Işık, “Bir Tedarikçi Seçim Problemi İçin SWARA ve WASPAS Yöntemlerine Dayanan Karar Verme Yaklaşımı,” *Int. Rev. Econ. Manag.*, vol. 5, no. 4, pp. 56–77, 2017.

[15] M. K. Ghorabae, M. Amiri, E. K. Zavadskas, and J. Antuchevičienė, “Assessment of third-party logistics providers using a CRITIC–WASPAS approach with interval type-2 fuzzy sets,” *Transport*, vol. 32, no. 1, pp. 66–78, 2017.

[16] E. Çakır, G. Akel, and M. Doğaner, “Türkiye’de faaliyet gösteren özel alışveriş sitelerinin bütünlük SWARA-WASPAS yöntemi ile değerlendirilmesi,” *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Derg.*, no. 18. EYİ Özel Sayısı, pp. 599–616, 2018.

[17] Z. Turskis, E. K. Zavadskas, J. Antuchevičiene, and N. Kosareva, “A hybrid model based on fuzzy AHP and fuzzy WASPAS for construction site selection,” *Int. J.*

*Comput. Commun. Control*, vol. 10, no. 6, pp. 873–888, 2015.

[18] T. L. Saaty, *The analytic hierarchy process*. New York, USA: McGraw-Hill, 1980.

[19] D.-Y. Chang, “Applications of the extent analysis method on fuzzy AHP,” *Eur. J. Oper. Res.*, vol. 95, no. 3, pp. 649–655, 1996.


[20] E. K. Zavadskas, Z. Turskis, J. Antuchevičiene, and A. Zakarevicius, “Optimization of weighted aggregated sum product assessment,” *Elektron. ir Elektrotechnika*, vol. 122, no. 6, pp. 3–6, 2012.

[21] E. K. Zavadskas, J. Antuchevičiene, S. H. Razavi Hajiagha, and S. S. Hashemi, “Extension of weighted aggregated sum product assessment with interval-valued intuitionistic fuzzy numbers (WASPAS-IVIF),” *Appl. Soft Comput.*, vol. 24, pp. 1013–1021, 2014.

[22] Z. Turskis, N. Goranin, A. Nurusheva, and S. Boranbayev, “A fuzzy WASPAS-based approach to determine critical information infrastructures of EU sustainable development,” *Sustain.*, vol. 11, no. 2, p. 424, 2019.

## Atıksu Arıtma Tesislerinden Elde Edilen Hidroelektrik Üretiminin Türkiye Mesken Elektrik Talebini Karşılama Oranı

\*<sup>1</sup>Burhan Baran

<sup>1</sup>Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Malatya/Türkiye, burhanbaran@gmail.com, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 26.12.2018

Kabul Tarihi: 02.12.2019

### Öz

Bu çalışmada, Atıksu arıtma tesislerinde (AAT) farklı düşü yüksekliklerinde elde edilebilecek elektrik enerjisinin Türkiye'nin mesken elektrik ihtiyacını karşılama oranlarının belirlenmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu amaçla AAT hidroelektrik potansiyelini değerlendirmek için bir yöntem sunulmuştur. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)'nden alınan veriler doğrultusunda gelecek yıllar için Türkiye'deki AAT'lerden arıtılacak atıksuya ait debi tahminleri yapılmıştır. Elde edilen tahmini debi değerleri kullanılarak düşü yüksekliklerinin 15 metre ve 30 metre olması durumlarında gelecek yıllarda AAT'lerden üretilebilecek toplam mikro-hidroelektrik enerjisi üretim tahminleri yapılmıştır. Gelecek yıllara ait tahminler Matlab ortamında yazılan eğri uydurma programı aracılığıyla elde edilen denklemler kullanılarak elde edilmiştir. Yine geçmiş yıllara ait veriler kullanılarak Türkiye'nin gelecek yıllara ait mesken elektrik enerjisine ait tahmini talep değerleri elde edilmiştir. Bu tahmini değerler kullanılarak farklı düşü yüksekliklerinde AAT'lerden elde edilen mikro-hidroelektrik üretimin mesken elektrik enerjisi talebini karşılama oranları ve kaç meskenin elektrik ihtiyacının karşılanabileceği hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre 2018-2024 yılları arasında ortalama % 2,73 oranında nüfus artış hızı tahmin edilirken, aynı yıllarda AAT'ler tarafından arıtılan atıksu miktarındaki artış oranının ise % 13 civarında olacağı görülmüştür. Düşü yüksekliğinin 15 metre ve 30 metre olması durumunda 2018-2024 yıllarında üretilebilecek mikro-hidroelektrik güç üretimi % 44 civarında artmaktadır. Türkiye'de meskenlerde tüketilmesi tahmin edilen elektrik enerjisi oranlarının ortalama % 9,00 civarında artarak 2024 yılında 73.900 GWh/yıl olacağı tahmin edilmiştir. Düşü yüksekliğinin 15 metre olması durumunda 2024 yılında 84.554 adet meskenin, 30 metre olması durumunda ise 169.104 adet meskenin AAT'den kaynaklı mikro-hidroelektrik üretimi tarafından karşılanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Atıksu, Enerji geri dönüşümü, Mikro-hidroelektrik, Dağıtık üretim, Mesken elektrik tüketimi.

## Coverage Ratio of Residential Electricity Demand of Turkey with Wastewater Treatment Plant Hydroelectric Production

\*<sup>1</sup>Burhan Baran

<sup>1</sup>Directorate of Environment and Urbanization, Malatya/Turkey, burhanbaran@gmail.com

### Abstract

In this paper, coverage rate of Turkey's residential electricity needs at different heads from electric energy produced by the wastewater treatment plant (WWTP) are determined. For this purpose a method for assessing the hydroelectric potential of WWTP is presented. Data were taken from Turkey Statistical Institute (TUIK). Using these data in future years to estimate the amount of wastewater to be treated in WWTP in Turkey were made. In case the heads are 15 meters and 30 meters by using the estimated wastewater amount, total micro-hydroelectric energy production were estimated that produced from WWTPs in the coming years. Estimates for the future years were obtained by using the equations obtained through the curve fitting program written in Matlab environment. Using data from past years belonging to Turkey next year's demand forecast of the residential electric energy values were obtained. With using of these estimated values, the ratio of electrical energy generated by the WWTP at different heads to the residential electrical energy was determined. In addition, it was calculated how many residential could meet the electricity needs by WWTP's electrical energy. According to the obtained data, the average rate of increase in population between the years of 2018-2024 will be estimated at 2.73%. On the other hand, the rate of increase in the amount of wastewater treated by the wastewater treatment plants will be around 13%. The micro-hydroelectric power production, which can be produced in 2018-2024, increases by about 44% in the case of 15 meters and 30 meters. It is consumed in residences in Turkey

\*Sorumlu yazar: Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Malatya/Türkiye, burhanbaran@gmail.com

as the estimated average electricity rates will increase by around 9.00% in 2024 and 73 900 GWh / year is expected to reach. It was concluded that 84.554 residence in 2024 could be covered by micro-hydroelectric power generation from AAT in case the dream height is 15 meters. If the height of the fall is 30 meters, it is estimated that it will be 169.104 residence.

**Keywords:** Wastewater, Energy recycling, Micro-hydroelectricity, Distributed production, Residential electricity consumption.

## 1. GİRİŞ

Sanayileşme, ekonomik gelişme, kentleşme ve nüfus artışı gibi nedenlerden dolayı insanlığı her zamankinden daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır. İnsan nüfusu ve faaliyetleri giderek gelişmekte olduğu için, dünya genelinde enerji talebinin artması kaçınılmazdır ve bu eğilimin gelecekte de devam etmesi muhtemeldir. Nüfus arttıkça beklenen enerji talebini karşılamak ve ekonomik büyümeyi sürdürmek için, yenilenebilir enerji gibi alternatiflerin çoğaltılması gerekmektedir [1]. Son yirmi yılda, küresel elektrik üretimi iki katından fazla artmıştır ve ekonomik gelişme gelişmekte olan ülkelere yayıldıkça, dünya genelinde elektrik talebi hızla artmaktadır. Sadece elektrik talebi önemli ölçüde artmakla kalmamakta, aynı zamanda enerji kullanımı da hızla artış göstermektedir. Sürdürülebilir kalkınma için de yenilenebilir enerji kaynaklarına eğilimin artması gerekmektedir [2]. Sudan elde edilen hidro enerji en temiz yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Mikro hidro sistemler ise doğal hidrolojik döngüden kaynaklanan yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kabul edilebilir.

Hidroelektrik, tüm dünyada yaygın olarak kullanılan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Günümüzde, yenilenebilir enerjilerin ve özellikle küçük hidroelektrik santrallerin gelişimine ilgi artmaktadır [3]. Hidroelektrik enerji yenilenebilir bir kaynağa dayanır, kirliliği ve sera gazı emisyonunu azaltır ve popülasyonların yaşam kalitesi üzerinde olumlu etkilere sahiptir [4]. Elektrik üretmek için kaynakları kullanmazlar, diğer güç santralleri gibi havayı, toprağı veya suyu kirletmezler. Güneşin dünyaya suyunu veren hidrolojik döngüye güç vermesinden ötürü güneş enerjisinin bir formu olarak da görülebilir. Bu nedenlerden dolayı hidroelektrik enerjinin teknik, ekonomik ve çevresel faydaları, özellikle gelişmekte olan ülkelerde gelecekteki dünya enerjisine önemli katkıda bulunacaktır. Hidrolojik döngüde, atmosferik su dünya yüzeyine yağış olarak ulaşır. Bu suyun bir kısmı buharlaşır, ancak çoğu toprağı sızar ya da yüzeysel olarak akıp gider. Yağmurdan ve eriyen kardan gelen su, nihayetinde buharlaşmanın sürekli olduğu göletlere, göllere, denizlere veya okyanuslara ulaşır [5].

Akan suda iki tür enerji bulunur. Bunların biri kinetik enerji, diğeri ise potansiyel enerjidir. Baraj kapağından gelen su dönme hareketi yapabilen türbinin kanatlarının üzerine düşer. Türbinin şaftı elektriğin üretildiği elektrik jeneratörlerini döndürerek elektrik enerjisi üretilir. Üretilen elektrik enerjisi daha sonra ana şebekeye bağlanmak üzere trafolarla iletilir [6]. Büyük ölçekli santraller 100 MW'ın üzerinde, küçük ölçekliler 30 MW'ın altında üretim yapabilir. Mini-hidroelektrik santraller ise 100 kW'tan 1 MW enerjiye kadar üretim yapabilirler. Diğer taraftan mikro-hidroelektrik santraller 5 kW ile 100 kW arasında

elektrik üretme kabiliyetine sahiptirler. En küçük ölçekli hidroelektrik santraller ise maksimum 5 kW elektrik üretebilen piko-hidroelektrik santrallerdir [7].

Prawin Angel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Kerala eyaletinde kırsalda yaşayan 120 ailenin elektrik ihtiyacını karşılamak amacıyla 15 kW'lık bir mikro hidroelektrik santrali tasarımı çalışması yapılmıştır. Günlük toplam enerji tüketiminin 90.78 kWh olduğu dikkate alınmıştır. Mikro-hidroelektrik santralin gücü hesaplanırken düşü yüksekliği 80 metre olarak hesaplanmıştır. Çalışma sonunda, 15 kW'lık mikro hidroelektrik santralinin teknik ve ekonomik olarak uygun olduğu ve bölgedeki yaşayan 120 ailesinin elektrik enerji talebini karşılayabileceği sonucuna ulaşılmıştır [8].

Tamrakar v.d. mikro hidroelektrik santralinin evsel elektrik ihtiyacına uygulanabilirliği üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışma ile kanalizasyon suyunun direk deşarj edilmesi yerine küçük hidroelektrik santral kurulması durumunda ne tür avantajlar sunabileceği araştırılmıştır. Araştırma sonucunda böyle bir sistemin atıksu miktarı dikkate alındığında ihtiyaç duyulan gücü üretebileceği belirtilmiştir [9].

Anaza ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada türbin ve jeneratör gibi mikro-hidro sistemin temel bileşenleri ve içerdiği teknoloji tartışılmıştır. Üretililecek güç hakkında bir fikre sahip olmak için akış hızını ve düşü yüksekliği tahmin etmede kullanılacak yöntemler araştırılmıştır. Mikro-hidro üretimin uygun planlama ve uygulama ile mükemmel bir merkezi elektrik üretimi şebekesi veya ikincil bir enerji üretim birimi olarak, şebekeyi daha güvenilir hale getirebileceği sonucuna ulaşılmıştır [1].

Bilal Abdullah Nasır yaptığı çalışmada, düşü yüksekliği, su akış hızı, türbin tipi ve jeneratör gibi tasarım bileşenlerini dikkate alarak Matlab Simulink ortamında tasarlanan mikro-hidroelektrik santrallerin tasarımına ait bir rapor sunmuşlardır. Hesaplamalar bilgisayar programına girdi olarak verildikten sonra türbin tipi, türbin boyutu, türbin gücü, türbin hızı, türbin verimi ve jeneratör özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan türbin gücü ve hızının yükseklikle doğrudan orantılı olduğu, ancak su akışının değişmesi durumunda maksimum güç ve maksimum hız için spesifik değişikliklerin olduğu tespit edilmiştir [10].

Bu çalışmada Türkiye'deki AAT'lere kurulacak hidroelektrik santrallerden farklı düşü yüksekliklerinde elde dillecek elektrik enerjisinin Türkiye'nin mesken elektrik ihtiyacını karşılama oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla TÜİK'ten alınan ve Türkiye'deki geçmiş yıllara ait artılmış toplam atıksu miktarları dikkate alınarak Matlab ortamında

yazılan eğri uydurma programı ile gelecek yılların debi tahminleri yapılmıştır. Elde edilen bu debi değerlerine göre 15 metre ve 30 metre düşü yüksekliklerinde AAT'lerden üretililecek toplam mikro-hidroelektrik enerji değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, yine geçmiş yıllara ait veriler kullanılarak Türkiye'nin gelecek yıllara ait mesken elektrik enerjisi tüketimine ait tahmini talep değerleri elde edilmiştir. Bu tahmini değerler kullanılarak AAT'lerden elde edilen mikro-hidroelektrik üretimin mesken elektrik enerjisi talebini karşılama oranları ve kaç meskenin elektrik ihtiyacını karşılanabileceği hesaplanmıştır.

## 2. YÖNTEM

### 2.1. Hidroelektrik Üretimi

Hidroelektrik, su kütlelerinin hareketi tarafından üretilen güçtür. Su, belirli bir yükseklikten türbine akar. Böylece türbinin şaftının dönmesi sağlanır. Elektrik üretimi gerçekleştirilirken jeneratöre bağlı olarak dönen şaft ise bu dönme hareketini elektrik enerjisine dönüştürür. Temel olarak iki tür türbin vardır. İmpuls türbinleri ve reaksiyon türbinleri. İmpuls türbinlerinin ise birkaç çeşidi vardır: Bunlar Turgo, Pelton ve çapraz akış türbinleri olarak adlandırılmaktadır. Ancak uygulamada çoğunlukla reaksiyon türbinleri kullanılmakta olup, en sık kullanılan ise Kaplan türbinleridir [11].

Uygun elektrik jeneratörü seçiminde göz önünde bulundurulması gereken üç temel parametredir. Bunlar istenilen çıkış tipi, hidrolik türbin çalışma modu ve elektrik yükü türüdür. Ayrıca, ulusal şebekeyle bağlanabilmesi ve akülere depolama yapabilmesi de istenen özelliklerdendir [1]. Hidroelektrik üretim suyun akışıyla ilişkilidir ve suyun akışı bir hidroelektrik santralinin yakıtıdır. Bir türbin tarafından üretilen güç denklem 1'deki gibidir [10]:

$$P_t = \rho * g * H_n * Q * \eta_t \text{ (watt)} \quad (1)$$

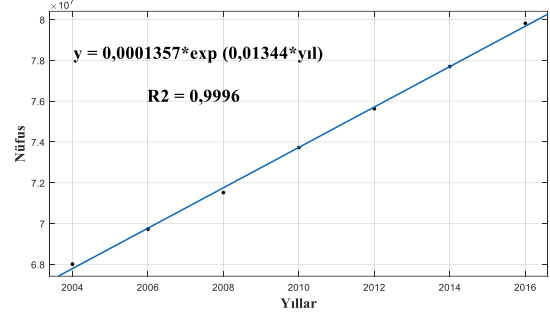
burada,  $P_t$ , türbin şaftında üretilen güç,  
 $\rho$ , su yoğunluğu (1000 kg/m<sup>3</sup>),  
 $H_n$ , net yükseklik (m),  
 $Q$ , su akış hızı (m<sup>3</sup>/s),  
 $g$ , yerçekimi ivme sabiti (9.8 m/s<sup>2</sup>)  
 $\eta_t$ , türbin verimliliği (% 80-90)

### 2.2. Eğri Uydurma Yöntemi

Deneyisel çalışmalarda oluşan veriler genelde noktasaldır. Sürekli bir fonksiyon elde edilememektedir. Bu durumda veriler  $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$  şeklinde nokta çiftleri olarak verilir. Bir fonksiyonun her nokta için verilen değerlerinde fonksiyona en yakın başka bir fonksiyonun belirlenmesi "eğri uydurma" problemi olarak tanımlanır [12]. İki değişken

arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde temsil edecek uygun bir eğri denkleminin bulunması amaçlanır.

Bu çalışmada Matlab ortamında yazılan eğri uydurma programı ile 2004-2016 yıllarında TÜİK [13]'ten alınan mevcut Türkiye nüfusu, arıtılmış atıksu miktarı ve elektrik tüketim değerleri kullanılarak exponansiyel denklemler elde edilmiştir. Bu denklemler aracılığıyla ise 2018-2024 yılları arasındaki tahminler yapılmıştır. Buna göre, nüfus için elde edilen eğri Şekil 1'deki gibi olmuştur. Eğri uydurma yöntemiyle elde edilen bu eğriye ait exponansiyel denklem ise  $y=0,0001357*exp(0,01344 *yıl)$  olup,  $R^2$  değeri 0,9996'dır.



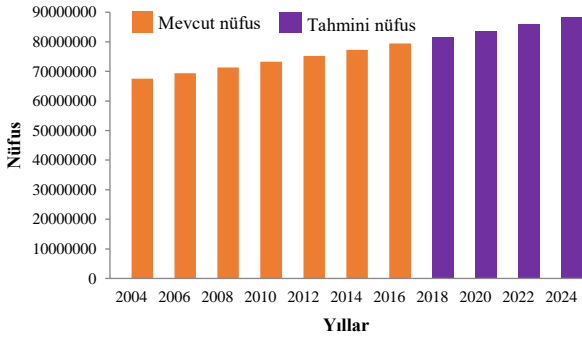
Şekil 1. Türkiye mevcut nüfus değerleri eğrisi

Bu denklem kullanılarak 2018-2024 yılları arasındaki nüfus tahminleri yapılmıştır. Buna göre Türkiye'nin 2004-2016 yılları arasındaki ikişer yıl aralığıyla mevcut nüfus değerleri ve 2018-2024 yılları arasındaki tahmini nüfus değerleri Tablo 1'deki gibi elde edilmiştir.

Tablo 1. Mevcut ve tahmini nüfus değerleri (Türkiye)[13]

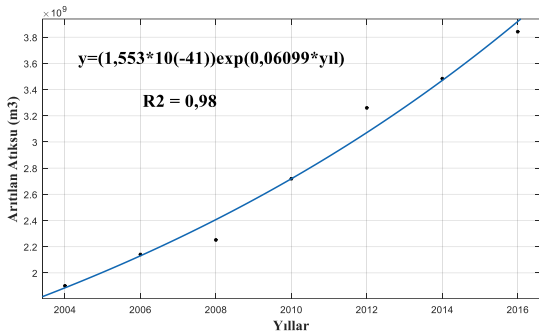
Yıllar	Nüfus	Tahmini Nüfus
2004	68.010.215	-
2006	69.729.967	-
2008	71.517.100	-
2010	73.722.988	-
2012	75.627.384	-
2014	77.695.904	-
2016	79.814.871	-
2018	-	81.560.531
2020	-	83.782.609
2022	-	86.065.226
2024	-	88.410.032

Tablo 1 incelendiğinde, nüfus artış hızının önceki yıla oranla 2018'de % 2,19, sonraki yıllarda ise % 2,73 oranında artacağı, toplam nüfusunu ise 2024 yılında 88.410.032 kişi olacağı tahmin edilmiştir. Bu verilere ait grafiksel gösterim ise Şekil 2'deki gibidir.



Şekil 2. Türkiye mevcut ve tahmini nüfus sayısı

Şekil 3 Matlab ortamında elde edilen Türkiye’de mevcut olarak arıtılmış atıksu miktarı değerlerini göstermektedir. Arıtılacak atıksu miktarının tahmini için kullanılan eğri uyurma yöntemi tarafından elde edilen eksponansiyel denklem  $y=(1,553*10^{(-41)})\exp(0,06099*yıl)$  olup,  $R^2$  değeri ise 0,98’dir. Bu denklem kullanılarak 2018-2024 yılları arasındaki arıtılacak atıksu miktarı tahminleri yapılarak Tablo 2 elde edilmiştir.



Şekil 3. Türkiye mevcut arıtılan atıksu miktarları eğrisi

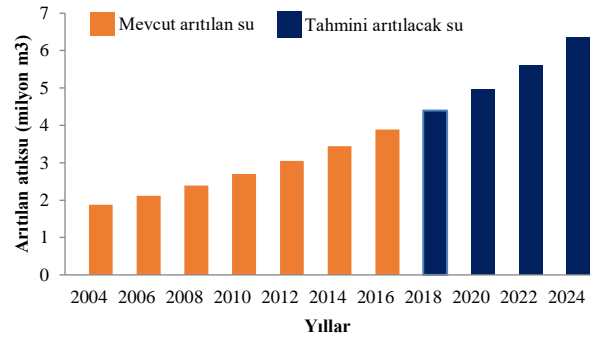
Tablo 2’de Türkiye’nin 2004-2016 yılları arasındaki ikişer yıl arayla AAT’lerde arıtılan toplam atıksu miktarları gösterilmektedir. Ayrıca, 2018-2024 yılları arasında ikişer yıl arayla yapılmış debi tahmin değerleri de yer almaktadır. Bu tablo incelendiğinde, arıtılan atıksu miktarındaki artış oranı bir önceki yıla oranla 2018’de % 13,11, 2020’de % 12,96, 2022’de % 12,88 ve 2024 yılında ise % 13,01 oranında artacağı, toplam arıtılan atıksu miktarının ise 2024 yılında 6.340 milyon m<sup>3</sup> olacağı tahmin edilmiştir.

Tablo 2. Türkiye için mevcut ve tahmini arıtılmış atıksu miktarları[13]

Yıllar	Mevcut debi (m <sup>3</sup> )	Arıtılacak atıksu tahmini (milyonm <sup>3</sup> )
2004	1.901.040.330	1.870
2006	2.140.493.891	2.120
2008	2.251.581.217	2.390
2010	2.719.151.190	2.700
2012	3.260.396.000	3.050

2014	3.483.846.000	3.450
2016	3.842.350.027	3.890
2018	-	4.400
2020	-	4.970
2022	-	5.610
2024	-	6.340

Tablo 2’de elde edilen verilerin grafiksel olarak gösterimi Şekil 4’teki gibidir.



Şekil 4. Türkiye mevcut ve tahmini arıtılan/arıtılacak atıksu miktarları

Tablo 1 ve 2 karşılaştırıldığında 2004 yılından 2016 yılına nüfus artış hızı % 17,36 olurken, AAT’ler tarafından arıtılan atıksu miktarındaki artış oranı % 102,12 olmuştur. Aynı şekilde 2018 yılından 2024 yılına nüfus artış hızı % 8,40 iken, AAT’ler tarafından arıtılan atıksu miktarı % 44,09 oranında artış göstermiştir. Tablo 2’de elde edilen yıllık debi miktarları kullanılarak, saniyede elde edilen debi miktarı hesaplanırsa Tablo 3 elde edilecektir. Saniyede elde edilen debi miktarı hesaplanırken, yıllık debi miktarı sırasıyla 365 güne, 24 saate, 60 dakikaya ve son olarak 60 saniyeye bölünerek elde edilmiştir.

Tablo 3. Arıtılacak tahmini atıksu miktarları (Türkiye)

Yıllar	Arıtılacak atıksu tahmini (milyon m <sup>3</sup> /yıl)	Arıtılacak atıksu tahmini (m <sup>3</sup> /sn)
2018	4.400	139,52
2020	4.970	157,60
2022	5.610	177,89
2024	6.340	201,04

### 3. DURUM ÇALIŞMALARI

#### 3.1. Düşü Yüksekliğinin 15 metre Olması Durumu

AAT’lere kurulacak hidroelektrik santrallerden geçecek arıtılmış atıksu miktarına göre üretilebilecek enerji miktarını hesaplamak için denklem 1 kullanılır. Burada verim

katsayısı olup, bu çalışmada 0,85 olarak kabul edilmiştir. Buna göre Tablo 3'teki debi değerleri kullanılarak 15 metre düşü yüksekliğinde 2018 yılı için elde edilen güç değerleri aşağıdaki gibi elde edilir.

$$P_f=17.450,81\text{kWh},$$

$$P_f=418.819,51 \text{ kW/gün},$$

$$P_f=152.869.120,13\text{kWh/yıl},$$

$$P_f=152,87 \text{ GWh/yıl},$$

Benzer şekilde diğer yılların tahmini elektrik üretim değerlerinin de hesaplanması durumunda Tablo 4'teki güç değerleri elde edilir. Tablo 4, Türkiye'deki 2018-2024 yılları arasındaki yıllar için AAT'lerden elde edilebilecek tahmini debi değerleri ile 1 saatte ve 1 yılda elde edilebilecek güç değerlerini göstermektedir.

**Tablo 4.** 15 metre düşü yüksekliğinde gelecek yıllara ait tahmini debi ve güç değerleri (Türkiye)

Yıllar	Arıtılacak atıksu tahmini (m <sup>3</sup> /sn)	1 saatte üretilebilecek güç(kWh)	1 yılda üretilebilecek (GWh)
2018	139,52	17.450,81	152,87
2020	157,60	19.712,21	172,68
2022	177,89	22.250,04	194,91
2024	201,04	25.145,58	220,28

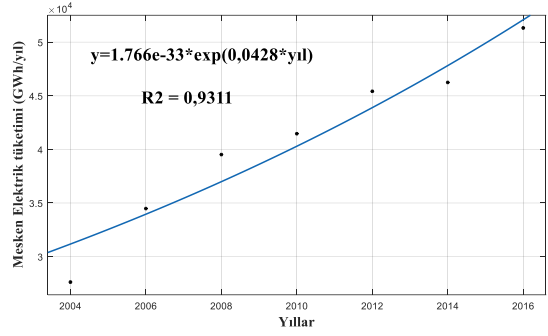
### 3.2. Düşü Yüksekliğinin 30 metre Olması Durumu

Yine aynı debi değerleri ile düşü yüksekliğinin 30 metre olması durumunda tahmin yılları için elde edilen güç değeri Tablo 5'teki gibidir.

**Tablo 5.** 30 metre düşü yüksekliğinde gelecek yıllara ait tahmini debi ve güç değerleri (Türkiye)

Yıllar	Arıtılacak atıksu tahmini (m <sup>3</sup> /sn)	1 saatte üretilebilecek güç(kWh)	1 yılda üretilebilecek (GWh)
2018	139,52	34.901,63	305,74
2020	157,60	39.424,43	345,36
2022	177,89	44.500,07	389,82
2024	201,04	50.291,16	440,55

Şekil 5'te Türkiye'nin 2004-2016 yılları arasındaki mesken elektrik tüketimi değerleri gösterilmektedir. Elde edilen eksponansiyel eğrinin denklemi  $y=1.766e-33*\exp(0,0428*yıl)$ , R<sup>2</sup> değeri ise 0,9311'dir. Bu denklem aracılığıyla 2018-2024 yılları arasındaki tahminler yapılmıştır. Tablo 6 Türkiye'nin hem 2004-2016 yılları arasındaki ikiye yıl aralığı mesken elektrik tüketim değerlerini hem de 2018-2024 yılları arasındaki tahmini mesken elektrik tüketim değerlerini göstermektedir.



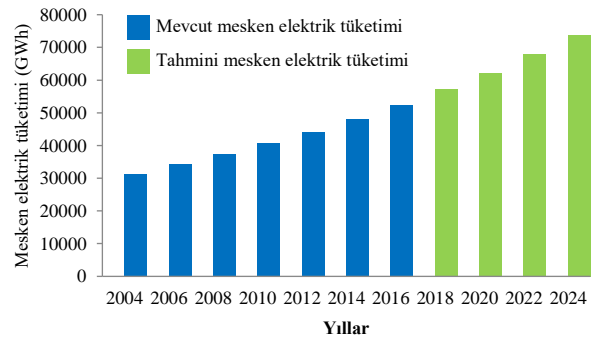
**Şekil 5.** Türkiye mevcut mesken elektrik tüketim değerleri eğrisi

Tablo incelendiğinde, mesken elektrik tüketimindeki artış oranı bir önceki yıla oranla 2018'de % 11,44, 2020'de % 8,92, 2022'de % 8,83 ve 2024 yılında ise % 9,00 oranında artacağı, toplam arıtılan atıksu miktarının ise 2024 yılında 73.900 GWh/yıl olacağı tahmin edilmiştir.

**Tablo 6.** Mevcut ve tahmini mesken elektrik tüketim miktarları (Türkiye) [13]

Yıllar	Mevcut mesken elektrik tüketimi (GWh/yıl)	Tahmin edilen elektrik tüketimi-Mesken (GWh/yıl)
2004	27.620,376	
2006	34.480,111	
2008	39.515,312	
2010	41.464,291	
2012	45.417,059	
2014	46.244,625	
2016	51.327,221	
2018	-	57.200
2020	-	62.300
2022	-	67.800
2024	-	73.900

Tablo 6'da mevcut ve elde edilen tahmini verilerin grafiksel olarak gösterimi Şekil 6'daki gibidir. Şekil 5'te Matlab ortamında elde edilen şekil ile aynı çizgiyi çizmektedir.



**Şekil 6.** Türkiye mevcut ve tahmini mesken elektrik tüketim miktarları grafiği

Bir evde elektrik tüketimi yapan cihazlar Tablo 7’de verilmiştir. Tablo belirtilen elektrik tüketim cihazlarının kullanım oranlarını ve ayrı ayrı yıllık toplam tüketim değerlerini göstermektedir. Standart bir eve ait değerler verilmiştir. Buna göre bir evin yıllık toplam elektrik tüketimi 2.605,2 MWh/yıl olarak belirlenmiştir [14].

**Tablo 7.** Bir evin günlük, haftalık ve aylık ortalama elektrik tüketim değerleri [14]

Ürün Adı	Yıllık Ortalama Güç Tüketimi (kWh/yıl)
Buzdolabı	327,6
Aydınlatma (3 ampül x 5 saat)	163,8
Elektrikli Fırın (1 saat x 3 gün)/hafta	171,6
Televizyon (4 saat x her gün)	145,6
Çamaşır Mak. (2 saat x 2 gün)/hafta	197,6
Bulaşık Mak. (1 saat x her gün)	309,4
Ütü (2 saat/hafta)	187,2
Elektrikli Süpürge (3 saat/hafta)	187,2
Saç Kurutma Mak. (2 saat/hafta)	124,8
Bilgisayar (2 saat/gün)	218,4
Şofben (3 saat/hafta)	468,0
Elektrikli Mutfak Gereçleri	109,2
<b>Toplam</b>	<b>2.605,2</b>

Buna göre, düşü yüksekliğinin 15 metre olması durumunda üretilebilecek güç miktarları ile toplam mesken elektrik tüketiminin karşılanması durumunda elde edilecek yüzdeler Tablo 8’deki gibi olmaktadır. Karşılama oranı en düşük % 0,267 iken, en yüksek % 0,298 olmuştur. Yıllar ilerledikçe karşılama oranının arttığı görülmektedir.

**Tablo 8.** Net yüksekliğin 15 metre olması durumunda mikro-hidroelektrik üretimin toplam mesken tüketimini karşılaması

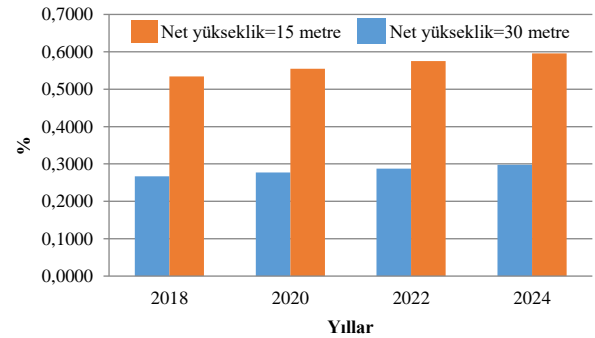
Yıllar	Tahmini Mesken Elektrik Tüketimi (GWh/yıl)	Tahmini Üretililecek Güç, h=15 m (GWh/yıl)	AAT Mikro-hidroelektrik üretiminin Toplam mesken elektrik tüketimini karşılama oranı (%)
2018	57.200	152,87	0,267
2020	62.300	172,68	0,277
2022	67.800	194,91	0,288
2024	73.900	220,28	0,298

Düşü yüksekliğinin 30 m olması durumunda üretilebilecek güç miktarları ile toplam mesken elektrik tüketiminin karşılanması durumunda elde edilecek yüzdeler ise Tablo 9’daki gibi elde edilmiştir. Karşılama oranı % 0,535’ten % 0,596’ya doğru artış göstermiştir.

**Tablo 9.** Net yüksekliğin 30 metre olması durumunda mikro-hidroelektrik üretimin toplam mesken tüketimini karşılaması

Yıllar	Tahmini Mesken Elektrik Tüketimi (GWh/yıl)	Tahmini Üretililecek Güç, h=15 m (GWh/yıl)	AAT Mikro-hidroelektrik üretiminin Toplam mesken elektrik tüketimini karşılama oranı (%)
2018	57.200	305,74	0,535
2020	62.300	345,36	0,554
2022	67.800	389,82	0,575
2024	73.900	440,55	0,596

Tablo 8 ve Tablo 9 karşılaştırıldığında düşü yüksekliğinin iki katına çıkması mesken elektrik karşılama oranını da iki katına çıkarmıştır. Bu durum denklem 1’deki düşü yüksekliği parametresinin güç üretimi ile doğru orantılı olmasından kaynaklanmaktadır. Düşü yüksekliğinin hidroelektrik üretimindeki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu durumun grafiksel gösterimi ise Şekil 7’deki gibidir.



**Şekil 7.** Net yüksekliğin 15 m ve 30 m olması durumunda mikro-hidroelektrik üretimin toplam mesken tüketimini karşılama oranı

Tablo 7’de “Bir evin günlük, haftalık ve aylık ortalama elektrik tüketim değerleri”ne göre, bir evin yıllık elektrik enerjisi ihtiyacı 2.605,2 kWh/yıl olarak hesaplanmıştır. Buna göre düşü yüksekliğinin değişimine bağlı olarak AAT mikro-hidroelektrik üretiminin kaç meskenin elektrikliğini besleyebileceği incelenecek olursa Tablo 10 ve Tablo 11 elde edilir.

**Tablo 10.** Net yüksekliğin m durumunda AAT tarafından beslenebilecek mesken sayısı

Yıllar	Tahmini Üretililecek Güç (GWh/yıl)	AAT Mikro-hidroelektrik üretiminin kaç meskenin elektrikliğini besleyebileceği sayısı
2018	152,87	58.679
2020	172,68	66.283
2022	194,91	74.816
2024	220,28	84.554



Her iki tablo incelendiğinde yıllar ilerledikçe AAT tarafından beslenebilecek mesken sayısının arttığı görülmektedir. Düşü yüksekliğinin iki katına çıkmasının da beslenen mesken sayısını iki katına çıkaracağı sonucuna ulaşılmaktadır.

**Tablo 11.** Net yüksekliği 30 m durumunda AAT tarafından beslenebilecek mesken sayısı

Yıllar	Tahmini Üretililecek Güç (GWh/yıl)	AAT Mikro-hidroelektrik üretiminin kaç meskenin elektriğini besleyebileceği sayısı
2018	305,74	117.358
2020	345,36	132.566
2022	389,82	149.632
2024	440,55	169.104

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada 2018-2024 yılları için AAT'den kaynaklı mikro-hidroelektrik üretiminde düşü yüksekliğinin 15 metre ve 30 metre olması durumlarında toplam hidroelektrik üretiminin mesken elektrik ihtiyacını karşılaması oranının ve karşılanacak mesken sayısının tahmini üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu amaçla yapılan nüfus ve debi tahminlerinde 2018-2024 yılları arasında ortalama % 2,73 oranında nüfus artış hızı tahmin edilirken, aynı yıllarda AAT'ler tarafından arıtılan atıksu miktarındaki artış oranının ise % 13 civarında olacağı görülmektedir.

Arıtılan atıksu miktarının nüfusa göre daha da artacağı tahmin edilmektedir. Düşü yüksekliğinin 15 metre ve 30 metre olması durumunda 2018-2024 yıllarında üretililecek mikro-hidroelektrik güç üretimi % 44 civarında artmaktadır. Ayrıca düşü yüksekliğinin 2 katına çıkmasının üretililecek gücü de iki katına çıkardığı görülmektedir. Elde edilen exponansiyel denkleme göre gelecek yıllarda Türkiye'de meskenlerde tüketilmesi tahmin edilen elektrik enerjisi oranlarının ortalama % 9,00 civarında artarak 2024 yılında 73.900 GWh/yıl olacağı tahmin edilmiştir. Bir evin yıllık toplam elektrik tüketimi 2.605,2 MWh/yıl olarak ele alındığında tüm meskenlerin enerji talebinin karşılanma oranı yüksekliğinin 15 metre olması durumunda en düşük % 0,267 iken, en yüksek % 0,298 olmuştur. Bu durum 30 metre olması durumunda en düşük % 0,535 en yüksek % 0,596 olarak elde edilmiştir. Düşü yüksekliğinin 15 metre olması durumunda 2024 yılında 84.554 adet meskenin, 30 metre olması durumunda ise 169.104 adet meskenin AAT'den kaynaklı mikro-hidroelektrik üretimi tarafından karşılanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle düşü yüksekliğinin artırılması durumunda toplam hidroelektrik üretiminin önemli oranda artacağı, buna bağlı olarak daha fazla meskenin elektrik ihtiyacının karşılanabileceği düşünülmektedir.


#### KAYNAKÇA


- [1]. S.O. Anaza, M.S. Abdulazeez, Y.A. Yisah, Y.O. Yusuf, B.U. Salawu and S.U. Momoh, "Micro Hydro-Electric Energy Generation- An Overview", AJER, p-ISSN : 2320-0936, vol. 6, issue. 2, pp. 05-12, 2017.
- [2]. I. Yuksel, H. Arman and I. H. Demirel, "The role of energy systems on hydropower in Turkey", International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE17), E3S Web Conf, vol 22, pp. 1-8, 2017.
- [3]. M. Aka, E.Kentel, S. Kucukali, "A fuzzy logic tool to evaluate low-head hydropower technologies at the outlet of wastewater treatment plants", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 68, Part 1, pp. 727-737, 2017.
- [4]. F. Martins and M. Smitková, "Mathematical modelling of Portuguese hydroelectric energy system", Energy Procedia, vol. 136, pp. 213-218, 2017.
- [5]. URL: <https://www.usbr.gov/power/edu/pamphlet.pdf>, (Erişim zamanı; Kasım, 20, 2018).
- [6]. URL: <https://www.brightengineering.com/fluid-mechanics-hydraulics/7066-principle-of-hydropower-generation/>(Erişim zamanı; Kasım, 22, 2018).
- [7]. N.F. Yah, A.N. Oumer and M.S. Idris, "Small scale hydro-power as a source of renewable energy in Malaysia: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol 72, pp. 228-239, 2017.
- [8]. P.A. Michael and C.P. Javahar, "Design of 15 kW Micro Hydro Power Plant for Rural Electrification at Valara", 1st International Conference on Power Engineering, Computing and Control, PECCON-2017, Energy Procedia vol. 117, pp. 163-171, 2017.
- [9]. A. Tamrakar, S.K. Pandey and S.C. Dubey, "Hydro Power Opportunity in the Sewage Waste Water", American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics, pp. 179-183, 2015.
- [10]. B. A. Nasir, "Design Considerations Of Micro-Hydro-Electric Power Plant", The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES14, Energy Procedia, pp. 1-9, 2014.
- [11]. F. Manzano-Agugliaro, M. Taher, A. Zapata-Sierra, A. Juaidia and F. G. Montoya, "An overview of research and energy evolution for small hydropower in Europe", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 75, pp. 476-489, 2017.
- [12]. Eğri Uydurma Yöntemi, URL: [www.yildiz.edu.tr/~nguzel/Egri\\_Uydurma\\_ve\\_En\\_Kucuk\\_Kareler\\_Yontemi.docx](http://www.yildiz.edu.tr/~nguzel/Egri_Uydurma_ve_En_Kucuk_Kareler_Yontemi.docx), Nuran Güzel, Ders Notları, (Erişim zamanı; Aralık, 15, 2018).
- [13]. TÜİK, Türkiye İstatistik Kurumu, URL: [www.tuik.gov.tr](http://www.tuik.gov.tr), Türkiye nüfusu, arıtılan atıksu miktarları, mesken elektrik tüketim değerleri, (Erişim zamanı; Kasım, 25, 2018).
- [14]. C. Karaca, "Güneş Ve Rüzgar Enerjisinden Elektrik Enerjisi Üretimi Sistemi Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi," T.C. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.


## Bulanık Mantık Yaklaşımıyla Uzun Dönemli Stajyerlerin Firma Yerlerinin Belirlenmesi: Uygulamalı Eğitim Modelinde Uygulanması

\*<sup>1</sup>Hanife Palabıyık, <sup>1</sup>İbrahim Çil, <sup>1</sup>Merve Cengiz Toklu

<sup>1</sup>Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Sakarya,

hanife.palabiyik@gmail.com, 

icil@sakarya.edu.tr, 

mervetoklu@sakarya.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 13.02.2019

Kabul Tarihi: 25.10.2019

### Öz

Birden fazla değişkenin olduğu iş gücü talep eşleştirmesi problemlerinde en uygun eşleştirmenin yapılması oldukça uzun ve zorlu bir süreçtir. İş gücü ve talebin dengeli dağılımı sadece iş hayatında değil eğitim hayatında da önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada Sakarya Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde uygulanan Uygulamalı Mühendislik Deneyimi Eğitimi (UMDE) programındaki öğrencilerin en uygun işleme atanması hedeflenmiştir. Bu amaçla hem öğrenci bilgi ve deneyimi hem de firma talepleri dikkate alınmıştır. Problemin çok değişkenli bir problem olması ve bu değişkenlerin kesin değerleri olmamasından dolayı Bulanık Mantık yaklaşımı kullanılmıştır. MATLAB yazılımı ile yapılan değerlendirmeler MS Excel programında işlenerek atama işlemi tamamlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Uygulamalı Eğitim, UMDE, Atama Problemi, Bulanık Mantık

## Determination of Companies for Long-Term Internships with Fuzzy Logic Approach: An Implementation of Cooperative Education Model

\*<sup>1</sup>Hanife Palabıyık, <sup>1</sup>İbrahim Çil, <sup>1</sup>Merve Cengiz Toklu

Sakarya University, Faculty of Engineering, Department of Industrial Engineering, Sakarya

hanife.palabiyik@gmail.com, icil@sakarya.edu.tr, mervetoklu@sakarya.edu.tr

### Abstract

It is a very long and difficult process to make the most suitable matching in the work force demand matching problems with more than one variable. The balanced distribution of labor supply and labor demand has an important position not only in business life but also in education life. In this study, it is aimed to assign the students in the Applied Engineering Experience Education (UMDE) program applied in Sakarya University Industrial Engineering Department to the most suitable enterprise. For this purpose, both student knowledge and experience and company demands were taken into consideration. The Fuzzy Logic approach is used because the problem is a multivariate problem and these variables do not have crisp values. Evaluations made with MATLAB software were processed in MS Excel program and assignment process was completed.

**Keywords:** Cooperative Education, UMDE, Assignment Problem, Fuzzy Logic

## 1. GİRİŞ

Firma kriterlerine göre, iş gücü ihtiyacının tespit edilmesi ve talebin iş gücü ile uygun olarak eşleştirilmesi işveren açısından önemli bir süreçtir. Bu yüzden iş gücü planlaması yapılırken en önemli kaynak olan iş gücünün işlere uygun olarak atanması hem işverenin hem de çalışan memnuniyetinin yüksek düzeyde olmasını sağlayacaktır [1]. Çok sayıda iş ve çok sayıda personel olduğu durumlarda iş gücü yönetimi gittikçe karmaşık bir hal almaktadır. Bunun devamında iş için en uygun personelin bulunamaması firma ve personel açısından uzun vadede olumsuz sonuçlara neden olmaktadır. Bilgi ve tecrübe düzeyi yeterli olmayan personelin zorlu bir işe, bilgi ve tecrübe düzeyi iyi düzeyde olan personelin ise kapasitesinin altında olan işlere atanması maddi ve manevi problemlere yol açacaktır [2]. İş hayatında yaşanan bu problemin çok benzeri eğitim hayatında da yaşanmaktadır. Her öğrencinin diğer öğrencilerden farklı olarak kendisine göre bir bilgi, beceri, tecrübe ve kapasitesi mevcuttur. Öğrenciler bir işletmeye uzun veya kısa dönemli staj başvurusu yaptıklarında işletmeler öncelikle söz konusu iş için kendi beklentilerini tespit eder ve başvuru sahibi öğrenci bu beklentileri karşılıyorsa işe veya staja kabul etmektedir.

Bu çalışmada, eğitimde karşılan arz ve talebin eşleştirilmesine yönelik bir problemin çözümlenmesi hedeflenerek, Sakarya Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde uygulanmakta olan Uygulamalı Mühendislik Deneyimi Eğitimi (UMDE) programı kapsamında gerçekleştirilen öğrenci-firma atamaları için bir model önerilmiştir. UMDE programı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde okuyan son sınıf öğrencilerinin (7. veya 8. dönem) üniversitede edindikleri teorik bilgileri pratikte uygulama fırsatı buldukları aynı zamanda henüz çalışma hayatına başlamadan deneyim kazandıkları ve Mühendislik Fakültesinin de nitelikli mühendis yetiştirme adına uyguladığı bir programdır.

Mevcut durumda UMDE programına katılan öğrencilerin işletmelere atanma süreci belirli bir matematiksel model kullanılarak gerçekleştirilmemektedir. UMDE komisyonu tarafından firma talepleri, akademisyen talepleri ve öğrencilerin talepleri ile birlikte yeterlilik düzeyleri belirlenerek en uygun eşleştirme sezgisel olarak yapılmaktadır. Bu süreç öğrenci talebinin çok fazla olduğu durumda hem zaman kaybına neden olmakta hem de en uygun eşleştirmenin yapılması zorlaşmaktadır. Bu çalışmanın amacı ilgili atama problemi için bir matematiksel model önererek öğrenci-işletme atamalarının en uygun biçimde gerçekleştirilmesini sağlamak ve bu işlemin bir sistem haline getirilmesinde yardımcı olacak bir karar destek sistemi oluşturmaktır. Önerilen model uygulanırken, öncelikle öğrencilerin bilgisini ölçmek adına UMDE programa katılmak isteyen her öğrenciye bir anket uygulanmaktadır. Bu anketin amacı her öğrencinin sahip olduğu bilgi düzeyinin tespit edilmesi ve buna göre bir firmaya atanmasıdır. Örneğin öğrencinin İngilizce bilgisini çok iyi düzeyde isteyen, fakat bunun yanında orta düzeyde

yazılım bilgisi isteyen bir firma ile İngilizce seviyesi çok iyi ve orta düzeyde yazılım bilgisi olan bir öğrenci eşleştirilerek hem firma hem de öğrenci memnuniyetinin en üst seviyede olması amaçlanmıştır.

Her firmanın talep ettiği kriterlerin seviyeleri sayısal olarak kesin bir değer ile ifade edilemediğinden dolayı bu noktada Bulanık Mantık yaklaşımından faydalanılmıştır. Öğrencilerden istenen kriterler (İngilizce bilgisi, ERP yazılımı bilgisi, yazılım dilleri bilgisi, ofis araçları bilgisi, makro programlama bilgisi, genel not ortalaması ve Autocad, SPSS, Minitab programı gibi diğer paket programları bilgisi ) Çok İyi, İyi, Orta, Az ve Çok Az gibi bulanık ifadelerle belirlenmiştir. Öncelikli olarak firmalar talep ettikleri kriterler açısından 5 sınıfa ayrılmışlardır. Bu sınıflandırma yapılırken aynı zellikte kriterler talep eden firmalar karar vericiler tarafından gruptandırılmıştır. Böylelikle bir öğrencinin atanabileceği 26 firma varken bulanık mantık yaklaşımı sayesinde firma sayısı 5 veya 6'ya indirgenerek karar verme yapısının basitleştirilmesi hedeflenmiştir. Öğrencilerin hangi firma sınıfına ait oldukları belirlendikten sonra programa katılacak öğrencilerden toplanan veriler MS Excel programına aktarılmıştır. MS Excel programında her firma sınıfındaki en yüksek puanlı öğrencinin ilgili sınıftaki en iyi firmaya atanması hedeflenmiştir.

Literatürde, bu ve benzeri konularda çok fazla çalışma yer almamakla birlikte incelenen bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir. Gharote ve ark. [3] kursiyerlerin yazılım proje gereksinimlerine göre belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada, öğrencinin ilgi alanı, teknolojik becerisi, konumu ve proje gereksinim türü dikkate alınarak lineer programlama modeli önermiştir. Bir başka çalışmada ise Otero ve ark. [4] 6 Yazılım mühendisinin 6 farklı program hakkındaki bilgi seviyelerine göre derecelendirilmesi ve atanması için bir model önermiştir. Naveh ve ark. [2] IBM Global hizmetler için müşteri projelerine ekipler atanmasında çok sayıda servis ve danışmanlık çalışanın göz önüne alındığı bir model önermiştir. Saaty ve ark. [5] Analitik Hiyerarşi Prosesi ve Doğrusal Programlama kullanarak işe en iyi elemanın atanması için bir model geliştirmiştir. Lian ve ark.[6] yaptıkları çalışmada işçilerin becerileri ve yeterlilikleri göz önünde bulundurularak işçilerin gruplanması ve görevlere atanması konusunda bir model önermişlerdir.

Bulanık mantık yaklaşımı, kesin olmayan bulanık verileri sınıflandırmak için sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Bu çalışmada yer alan öğrenci verileri bulanık olarak sisteme girildikten sonra öğrencinin mevcut seviyesi ile firma sınıfının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bir başka deyişle öğrenciler firma bazında sınıflandırılmıştır.

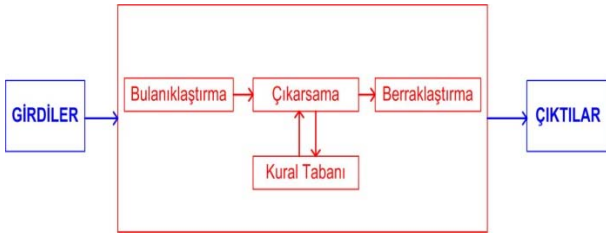
## 2. BULANIK MANTIK

Mantık, klasik mantık ve bulanık mantık olarak ikiye ayrılmaktadır. Klasik mantıkta her sorunun kesin bir cevabı vardır. Örneğin bir kalem ya siyah ya da beyazdır veya bir

kalem ya uzundur ya da kısadır. Bulanık mantıkta ise kesin cevaplar yoktur. Kalem için siyah ile beyazın arasında birde gri renk vardır. Kalem uzunluğu veya kısalığı çok uzun, uzun, kısa veya çok kısa gibi sınıflandırılabilir. Bulanık Mantık yaklaşımı ilk olarak 1965 yılında Prof. Lotfi A. Zadeh [7] tarafından geliştirilmiştir.

Şekil 1'de de ifade edildiği gibi bulanık mantık sistemini oluşturan 3 temel adım vardır. Bunlar:

1. Bulanıklaştırma
2. Kural Tabanı Oluşturma-Çıkarım
3. Berraklaştırma(Durulaştırma)

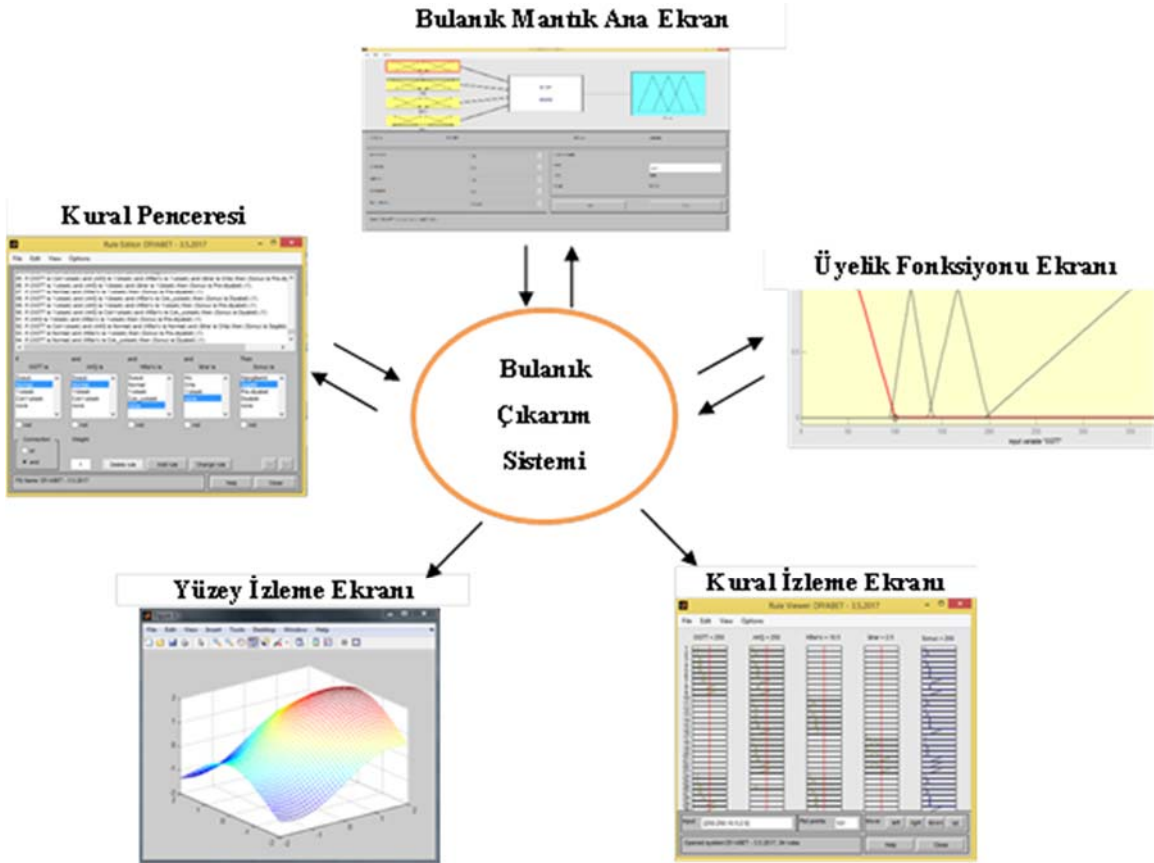


Şekil 1: Bulanık mantık sistemi yapısı

MATLAB programında yer alan bulanık çıkarım sistemi yapısı Şekil 2'de gösterilmiştir. Buna göre bulanık çıkarım sistemi 5 temel ara yüzden oluşmaktadır:

1. Bulanık çıkarım sistemi veya FIS editörü (Fuzzy Inference System)
2. Üyelik fonksiyon Editörü
3. Kural Editörü
4. Kurak görüntüleyici
5. Yüzey Görüntüleyici

Bu ara yüzler birbirlerine dinamik olarak bağlıdır. Herhangi birinde yapılan değişiklik diğerlerine de otomatik olarak yansır. Fis editörü sistemin girdi,çıkı değişkenlerini ve üyelik fonksiyonlarını yönetir. Üyelik fonksiyon editörü sisteme kaydedilen girdi ve çıktı değişkenlerinin üyelik fonksiyonlarının sisteme girilip düzenlenmesini sağlar. Kural editörü ise girdi ve çıktı arasındaki bağlantıyı oluşturan If-Then kurallarının sisteme girilip düzenlenmesini sağlar. Kural görüntüleyici ve Yüzey görüntüleyici ise girilen kuralların ve yapılan analizler sonucunda ortaya çıkan yüzeylerin MATLAB ortamında grafiksel olarak görüntülenmesine yardımcı olmaktadır [8].



Şekil 2. Bulanık çıkarım sistemi yapısı ( [8] numaralı referanstan uyarlanmıştır.)

### 3. ÖNERİLEN MODEL

Bu kısımda öncelikle uygulamanın aşamaları belirtilmiş ve bu aşamaların metodolojisi oluşturulmuştur. Ardından

uygulama detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Uygulama aşamaları aşağıdaki gibidir:

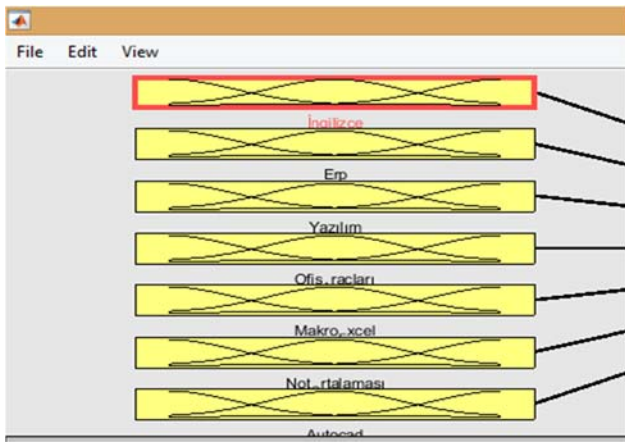
**1. Aşama:** UMDE programında yer alan firmaların taleplerinin kriter olarak belirlenmesi. Bu çalışmada

kullanılan kriterler Tablo 1'de gösterilmiştir.

**Tablo 1:** Değerlendirme Kriterleri

Kriterler	Açıklama
Kriter 1	İngilizce bilgisi
Kriter 2	ERP bilgisi
Kriter 3	Yazılım bilgisi
Kriter 4	Ofis araçları bilgisi
Kriter 5	Macro Excel bilgisi
Kriter 6	Autocad vb. paket prog. bilgisi
Kriter 7	Genel not ortalaması

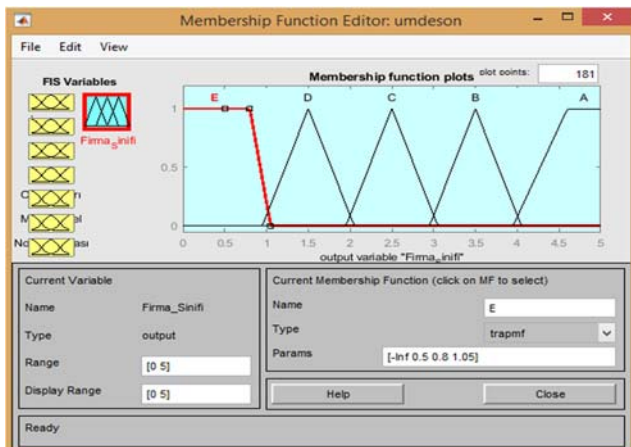
**2. Aşama:** Belirlenen kriterlerin MATLAB programında Bulanık Mantık modülüne girdi olarak işlenmesi (Şekil 3)



**Şekil 2:** Girdilerin MATLAB Ekran Görüntüsü

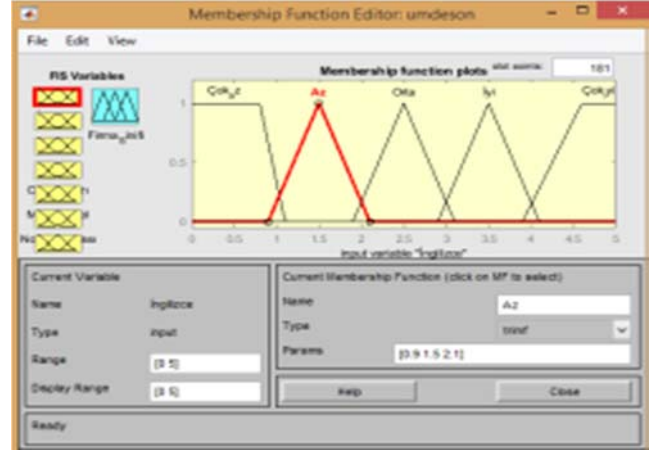
**3. Aşama:** Kriterlerin bulanıklaştırılması

**4. Aşama:** Firmaların talep ettikleri kriterlere bakılarak gruplandırılması ve MATLAB programında Bulanık Mantık modülüne çıktı olarak işlenmesi (Şekil 4)



**Şekil 4:** Firma Sınıflarının Bulanık Mantık Çıktısı

**5. Aşama:** Üyelik fonksiyonlarının oluşturulması (Şekil 5)



**Şekil 5:** Kriterlerin Üyelik Fonksiyonu

**6. Aşama:** Bulanıklaştırılan verilerin Tablo 2'de gösterildiği gibi birbirleriyle karşılaştırılması

**Tablo 2:** Kriterlerin Karşılaştırma Matrisi

Dil bilgisi	Erp	Yazılım Dili Bilgisi	Ofis Araçları Bilgisi	Makro Excel	Not Ort	Autocad	Sınıf
Çok İyi	Çok İyi	Orta	Çok İyi	İyi	Çok İyi	İyi	A
Çok İyi	İyi	İyi	Çok İyi	İyi	İyi	Orta	A
Çok İyi	Orta	İyi	İyi	İyi	Çok İyi	Az	A
Çok İyi	Orta	İyi	İyi	İyi	Çok İyi	Çok Az	A
İyi	İyi	İyi	Orta	Orta	İyi	İyi	A
İyi	Orta	İyi	İyi	Orta	İyi	İyi	A
Çok İyi	Az	İyi	İyi	Orta	Orta	Çok Az	B
Çok İyi	Az	Orta	İyi	İyi	İyi	Az	B
Çok İyi	Çok az	Orta	İyi	Az	İyi	Orta	B
Orta	Çok İyi	Az	İyi	Az	Orta	İyi	B
Çok İyi	Orta	Orta	İyi	Orta	İyi	Orta	C
İyi	Orta	Orta	İyi	Orta	İyi	İyi	C

**7. Aşama:** Karar vericiler tarafından kural tabanının oluşturulması

**8. Aşama:** Öğrencilerin kriterlere ait bilgi düzeyini tespit etmek için öğrencilere anket gönderilmesi ve bilgilerin toplanması (Şekil 6)

Ad-Soyad :  
Okul No :

Umde atamalarından memnun kalabilmeniz için aşağıdaki anketi dikkatlice doldurunuz.

1. İngilizce bilginiz ne düzeydedir ?  
 Çok İyi  İyi  Orta  Az  Çok Az

2. ERP bilginiz ne düzeydedir ?  
 Çok İyi  İyi  Orta  Az  Çok Az

3. Yazılım (VBA, C++ vb.) bilginiz ne düzeydedir ?  
 Çok İyi  İyi  Orta  Az  Çok Az

4. Ofis araçları bilginiz ne düzeydedir ?  
 Çok İyi  İyi  Orta  Az  Çok Az

5. Makro Excel bilginiz ne düzeydedir ?  
 Çok İyi  İyi  Orta  Az  Çok Az

6. Autocad bilginiz ne düzeydedir ?  
 Çok İyi  İyi  Orta  Az  Çok Az

7. Not ortalamamız hangi aralıktadır ?  
 3-4  2-3  1-2  0-1

**Şekil 6:** Bilgi Toplama Anketi

**9. Aşama:** Verilerin Bulanık Mantık modülüne entegrasyonu ile her öğrencinin ait olduğu firma sınıfının belirlenmesi

**10. Aşama:** Firma sınıfı belirlenen öğrenci bilgilerinin MS Excel'e aktarılması

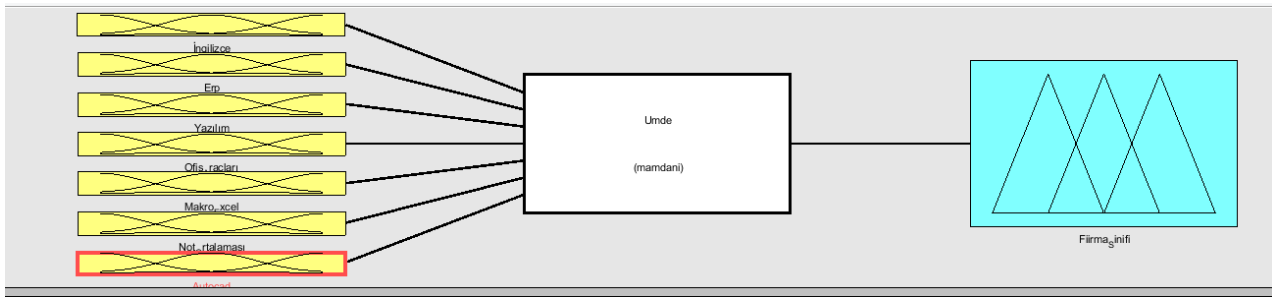
**11. Aşama:** MS Excel'e aktarılan öğrenci verilerinin sınıf puanına göre sıralanması ve ait oldukları firma sınıfına atanması

### 3.1. Uygulama

Önerilen model Sakarya Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Bölümü UMDE programı kapsamında toplanan verilerle uygulanmıştır. Firmaların istedikleri kriterler belirlendikten sonra kriterler Tablo 3'e göre bulanıklaştırılmıştır.

**Tablo 3:**Kriterlerin Bulanıklaştırılması

Çok İyi	İyi	Orta	Az	Çok Az
5	4	3	2	1

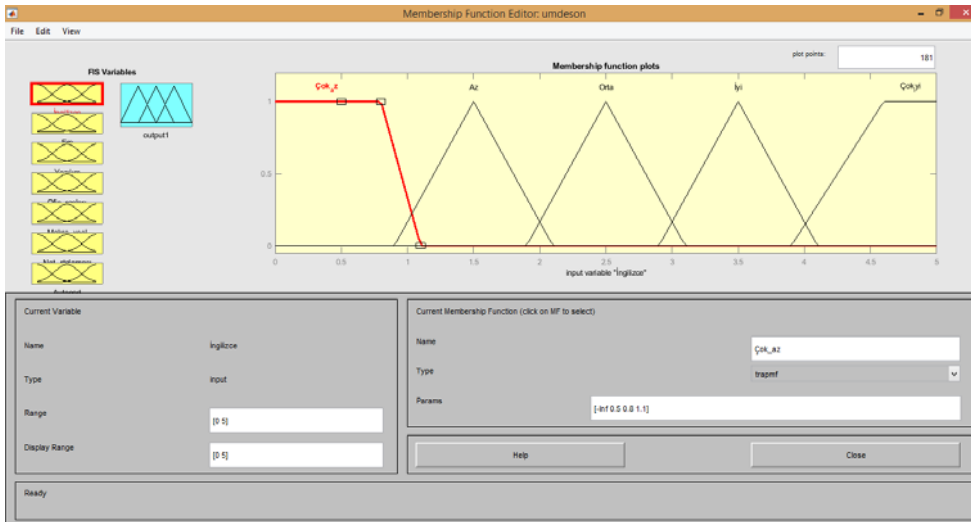


**Şekil 7:**Önerilen Model Ekranı

### 3.2. Girdi Üyelik Fonksiyonları

UMDE programına başvuran öğrencilerden talep edilen 7 kriter için (İngilizce bilgisi, ERP bilgisi, yazılım bilgisi, ofis

araçları bilgisi, makro bilgisi, genel not ortalaması, Autocad vb.paket programlar bilgisi) Şekil 8'de gösterildiği gibi üyelik fonksiyonları oluşturulmuştur.



**Şekil 8:** İngilizce için Üyelik Fonksiyonu

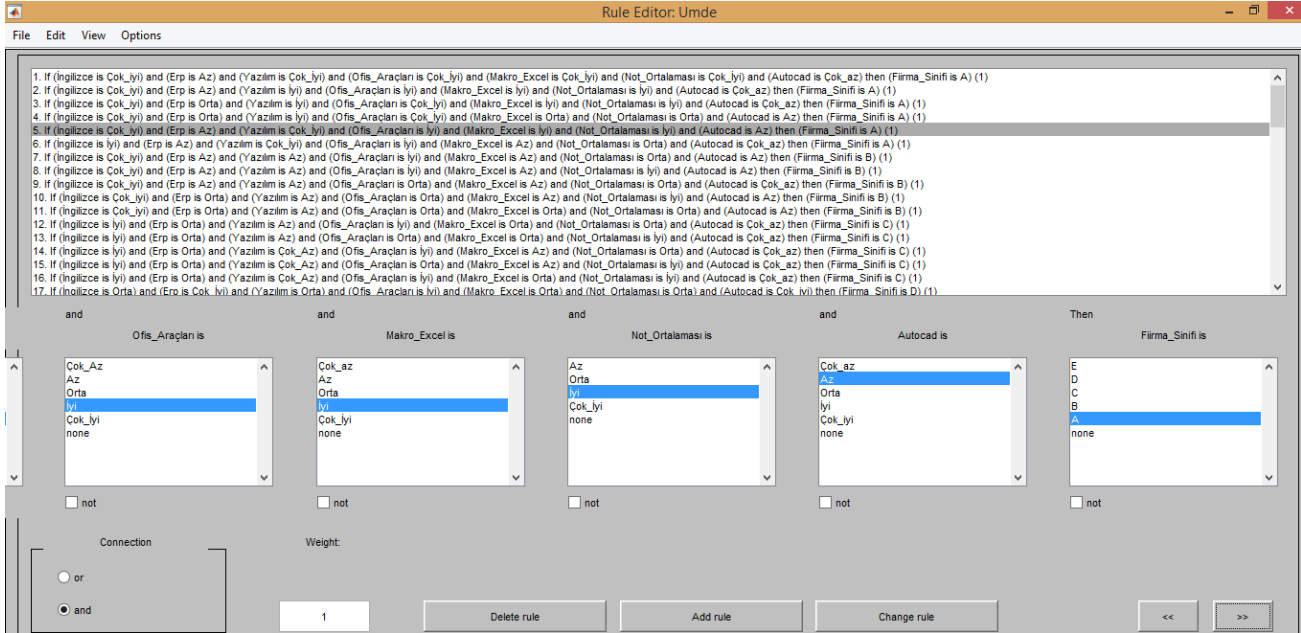
### 3.3. Kural Tabanı

Karar vericiler tarafından oluşturulan firma talepleri göz önünde bulundurularak kriterlere ait karşılaştırma matrisleri oluşturulmuş ve bu matrisler kural tabanına aktarılmıştır. 26 firma için ayrı ayrı talep ettikleri kriter düzeyleri karar vericiler tarafından belirlenmiştir. Firmalar sınıflara ayrılırken 26 firmanın da kriter düzeyleri incelenmiş ve ortak

istekleri olan firmalar gruplandırılmıştır. Tablo 4'te firmaların taleplerine örnekler verilmiştir. Firma taleplerine göre ortak isteklerde bulunan 5 farklı sınıf tespit edilmiş ve bu sınıflar A, B, C, D ve E sınıfı olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra oluşturulan firma sınıflarının taleplerine göre kural tabanı oluşturulmuştur (Şekil 9). Böylece bir öğrenciye ait kriter düzeyleri sisteme girildiğinde ilgili öğrencinin firma sınıfı tespit edilecektir.

**Tablo 4:**Bazı Firmalara Ait Firma Talepler

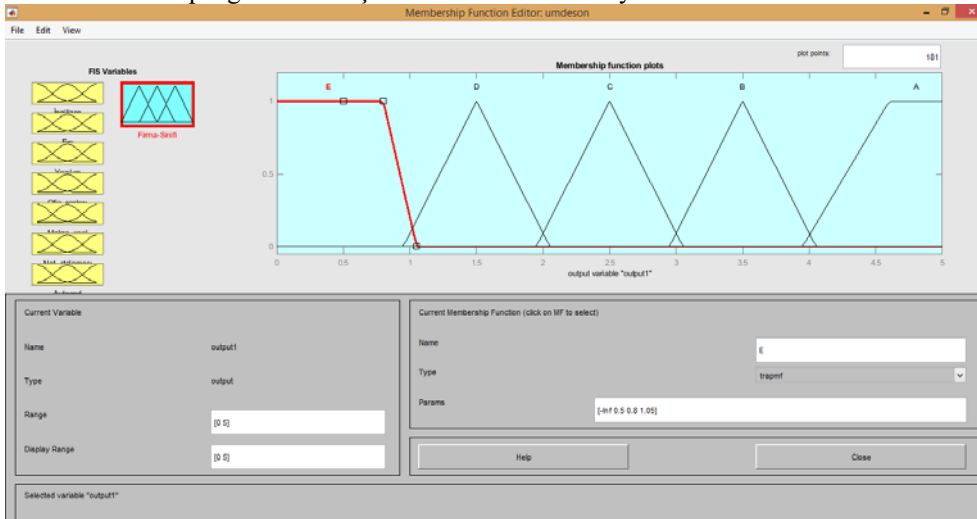
Firmalar	İngilizce Bilgisi	ERP Bilgisi	Yazılım Bilgisi	Ofis Araçları Bilgisi	Makro Bilgisi	Not Ortalaması	Paket Prg. Bilgisi
T*****	Çok İyi	Orta	İyi	Çok İyi	İyi	İyi	Çok Az
T*****	Çok İyi	Az	Az	İyi	Az	Orta	Az
A*****	İyi	Orta	Orta	Orta	Az	Orta	Çok Az
O*****	İyi	Çok İyi	Orta	Orta	Az	İyi	Çok İyi
T*****	Az	Orta	Çok Az	Orta	Çok Az	Orta	Az

**Şekil 9:**Önerilen Modelin Kural Tabanı

### 3.4. Çıktı Üyelik Fonksiyonu

Çıktı üyelik fonksiyonu firma taleplerine bakılarak 5 sınıfa ayrılan firma sınıflarını vermektedir. Her firma sınıfının içerisinde bu sınıflara atanan ilgili firmalar bulunmaktadır. Gruplandırma işlemi ile her bir öğrencinin atanabileceği 26 firma varken, öğrencinin bilgi düzeyine göre bir firma sınıfının belirlenip ilgili sınıfın içinde bulunan bir firmaya

atanması hedeflenmiştir. Sınıflara ayrılan firmaların üçgensel üyelik fonksiyonları oluşturulmuştur ve bu fonksiyonlar önerilen modelin çıktısını oluşturmaktadır (Şekil 10). Böylece kriterlere ait bilgi seviyeleri modele girildiğinde model çıktısı sayesinde öğrencinin hangi firma sınıfına ait olduğu belirlenmiş olacaktır.

**Şekil 3:**Önerilen Modelin Çıktı Üyelik Fonksiyonu

Tablo 5'te ortak kriterlerine göre sınıflandırılan firmalar ve

**Tablo 5:**Firmaların Sınıflandırılması

Firma Adı	Firma Sınıfı	Firma Adı	Firma Sınıfı
To***	A	Y***	C
To***B*	A	Is***	D
To***T*	A	Ka***	D
Ba***	A	Ot***	D
Da**	A	Y1***	D
Amc***	B	B***	D
Go***	B	Al***	E
Go***I*	B	Baş***	E
Tü***	B	Fi***	E
Ak***	C	Ha***	E
Akp***	C	Şe***	E
As***	C	T1***	E
Ta***	C	Tüv***	E

### 3.5. Kullanıcı Ara Yüzü

Her öğrenciden alınan anket verileri sırasıyla MATLAB programında bulunan bulanık mantık sistemine işlenerek her öğrencinin ait olduğu sınıf belirlenmiştir. Böylece atama sürecinde öğrencinin atanması gereken firma sayısı azaltılarak daha doğru ve kısa sürede karar vermesi hedeflenmiştir. Uygulamanın esnek bir şekilde ve MATLAB programına ihtiyaç olmadan kullanılabilmesi için MATLAB GUI aracı yardımı ile bir kullanıcı ara yüzü oluşturulmuştur (Şekil 11). Ara yüze öğrencilerin her bir alandaki bilgi seviyeleri girildiğinde öğrencinin hangi sınıfa ait olduğunu gösterir bir çıktı vermektedir. Ara yüzde yer alan kaydet tuşu ile öğrenciye ait bazı bilgiler otomatik olarak MS Excel programına aktarılarak rapor oluşturulmaktadır.

**Şekil 4:**MATLAB GUI 'de Bir Öğrencinin Ait Olduğu Firma Sınıfının Belirlenmesi

bu firmaların dahil oldukları sınıflar görülmektedir.

MS Excel programına aktarılan bilgiler, ad-soyad bilgisi, firma sınıfı bilgisi ve firma sınıfı belirlendikten sonra bilgi düzeyine göre o firma sınıfındaki hangi firmaya tanacağına kararını vermek için öğrenci puanı bilgisini içermektedir. Toplam puan öğrencinin kriter ağırlıklarının toplamını vermektedir. Örneğin Şekil 16'daki öğrenci için toplam puan 24 olarak hesaplanmıştır ( $3+5+2+4+3+3+4=24$ ). Toplam puan sayesinde aynı firma sınıfına düşen öğrencileri sıralanarak puanı en yüksek öğrencinin ilgili sınıfın en iyi firmasına atanmaktadır. Bu şekilde firma – öğrenci atama işlemi en uygun şekilde gerçekleştirilmektedir.

### 3.6. MS Excel Programına Atama

Öncelikle firmalar için, ait oldukları sınıflar ve bununla birlikte UMDE programı için talep ettikleri öğrenci sayısının işleneceği bir MS Excel tablosu oluşturulur. Bu firmalar yazılırken her sınıf için en iyi firmadan başlanarak yazılır böylece puanı en iyiden kötüye doğru sıralanan öğrencilerin en iyi firmadan başlayıp her seferinde bir alt firmaya geçerek iyi öğrencilerin iyi firmalara atanması hedeflenmiştir. Örneğin G\*\*\*\*\* firması 3 öğrenci aldığı için G\*\*\*\*\* ismi alt alta 3 kere yazılmıştır. Yazılan bazı firmalara ait liste Tablo 6'da gösterilmektedir.

MATLAB Gui Ara yüzünde her öğrencinin firma sınıfı bulunduktan sonra kaydet tuşuna basılmasıyla öğrenci adı, firma sınıfı ve öğrenci puanının MS Excel programına aktarımı sağlanır. MS Excel'e aktarılan sonuç sayfasına içerisine makro atanmış bir buton eklenmiştir .Bu buton öncelikle öğrencileri firma sınıfına göre gruplamaktadır.Yani A grubu öğrenciler alt alta aynı şekilde B grubu öğrenciler alt alta gelecek şekilde bütün firmaların gruplanması sağlanmıştır. Bu buton gruplama işleminden sonra her firma içerisindeki öğrencileri en yüksek puandan en düşük puana doğru sıralamaktadır. Böylece A sınıfına ait puanı en yüksek öğrenci A sınıfındaki ilk firmaya, o öğrencinin bir altındaki en iyi puana sahip öğrenci ilk öğrencinin atandığı firmanın bir altındaki firmaya atanacak ve öğrencilerin hepsi atanana kadar bu işlem devam edecektir.

Tablo 7'de MATLAB Gui ile firma sınıfları ve puanları belli olan bazı öğrencilere ait MS Excel'de firmalara atanmış örnek bir listeyi gösterilmiştir. MS Excel programına aktarılan öğrenci bilgileri öncelikle aynı firma sınıfları arka araya gelecek şekilde sıralanmış ve aynı firma sınıfına ait öğrenciler yüksek puandan düşük puana göre sıralanmıştır. Böylece her firma sınıfında en iyi öğrenci en iyi firmayla eşleşecek şekilde MS Excel programında atamaları tamamlanmıştır.



**Tablo 6:**Firma Listesi

Firma Sınıfı	Firmalar	Firma Sınıfı	Firmalar
A	T*****	C	Y*****
A	T***** B*****	C	Y*****
A	T***** T*****	C	Y*****
A	B***** E*****	D	I*****
A	D*****	D	I*****
A	D*****	D	K*****
B	A****	D	O*****
B	G*****	D	Y*****
B	G*****	E	A*****
B	G*****	E	A*****
B	G*****	E	A*****

**Tablo 7:**Ataması Yapılan Bazı Öğrencilere Ait Excel Çıktısı

Ad-Soyad	Firma Sınıfı	Öğrenci Puanı	Ad-Soyad	Firma Sınıfı	Öğrenci Puanı	Firma
	A Sınıfı	30		A Sınıfı	30	T*****
	E Sınıfı	23		A Sınıfı	30	T***** B*****
	A Sınıfı	25		A Sınıfı	25	T***** T*****
	D Sınıfı	19		A Sınıfı	23	B***** E*****
	A Sınıfı	20		A Sınıfı	20	D*****
	C Sınıfı	24		A Sınıfı	18	D*****
	B Sınıfı	32		B Sınıfı	32	A****
	E Sınıfı	16		B Sınıfı	30	G*****
	C Sınıfı	22		B Sınıfı	27	G*****
	B Sınıfı	26		B Sınıfı	26	G*****
	D Sınıfı	18		B Sınıfı	21	G*****

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışma ile uzman kişi ihtiyacının ortadan kaldırılarak hem zamandan hem de iş gücünden tasarruf ederek bir atama işlemi yapılması hedeflenmiştir. Yapılan ara yüz sayesinde öğrencilerin bilgi düzeyleri sisteme girilerek çok kolay bir şekilde ve uzman kişiye ihtiyaç duymadan öğrencinin ait olduğu firma sınıfı tespit edilmiştir. Bu şekilde herhangi bir kişi bile öğrencilerden toplanan bilgi düzeyi anketlerini ara yüze işleyerek öğrencilerin firma sınıflarını belirleyebilir, ara yüzde bulunan kaydet tuşuna basarak öğrenci bilgilerini MS Excel programına aktarabilir ve tüm öğrencileri aktardıktan sonra bu öğrencileri puana göre sıralayarak atama işlemini gerçekleştirebilir. Önerilen modelin devamı

olarak öğrencilerin firma tercihleri ve istedikleri firma sektörleri de kriter olarak eklenebilir ve böylece çok daha gerçekçi, doğru ve sistematik sonuçlar elde edilebilir.

#### KAYNAKÇA

- [1] P. Shahnazari-Shahrezaei, R. Tavakkoli-Moghaddam, and H. Kazemipoor, "Solving a multi-objective multi-skilled manpower scheduling model by a fuzzy goal programming approach," *Appl. Math. Model.*, vol. 37, no. 7, pp. 5424–5443, Apr. 2013.
- [2] Y. Naveh, Y. Richter, Y. Altshuler, D. L. Gresh, and D. P. Connors, "Workforce optimization: Identification and assignment of professional workers using constraint

programming,” IBM J. Res. Dev., vol. 51, no. 3.4, pp. 263–279, May 2007.

[3] M. Gharote, R. Patil, S. Lodha, and R. Raman, “Assignment of trainees to software project requirements: A stable matching based approach,” *Comput. Ind. Eng.*, vol. 87, pp. 228–237, Sep. 2015.

[4] L. D. Otero, G. Centeno, A. J. Ruiz-Torres, and C. E. Otero, “A systematic approach for resource allocation in software projects,” *Comput. Ind. Eng.*, vol. 56, no. 4, pp. 1333–1339, May 2009.

[5] T. L. Saaty, K. Peniwati, and J. S. Shang, “The

analytic hierarchy process and human resource allocation: Half the story,” *Math. Comput. Model.*, vol. 46, no. 7–8, pp. 1041–1053, Oct. 2007.


[6] J. Lian, C. Liu, W. Li, and Y. Yin, “A multi-skilled worker assignment problem in seru production systems considering the worker heterogeneity,” *Comput. Ind. Eng.*, vol. 118, pp. 366–382, Apr. 2018.


[7] L. A. Zadeh, “Fuzzy sets,” *Inf. Control*, vol. 8, no. 3, pp. 338–353, 1965.

[8] C. Kubat, *Matlab Yapay Zeka ve Mühendislik Uygulamaları*, 1st ed. Beşiz Yayınları, 2012.

## Bitkilerde Tuz Toleransının Fizyolojik ve Biyokimyasal Bileşenleri

\*<sup>1</sup>Ali Doğru, <sup>2</sup>Serkan Canavar

<sup>1</sup>Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Esentepe Sakarya, adogru@sakarya.edu.tr, 

<sup>2</sup>Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Esentepe Sakarya, serkancanavar200@gmail.com, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 18.03.2019

Kabul Tarihi: 21.08.2019

### Öz

Tuz stresi dünyada tarımsal verimliliği kısıtlayan en önemli abiyotik stres faktörlerinden biridir. Toprak tuzluluğu bitkilerde fotosentetik pigment miktarını ve fotosentetik aktiviteyi, sonuçta da büyüme hızını azaltabilmektedir. Ancak bazı bitki türleri tuza toleranslıdır ve yüksek tuz konsantrasyonlarında yaşam döngülerini tamamlayabilir. Tuza toleranslı bitkiler çözünür karbohidratlar, çözünür proteinler, bazı amino asitler, kuaterner amonyum bileşikleri ve polioller gibi bazı organik bileşikler dokularında biriktirebilir. Bu organik bileşikler tuza toleranslı bitkilerde su kaybını minimum seviyeye indirmekten, hücresel ozmoregülasyonun sağlanmasından ve aktif oksijen türlerinin detoksifikasyonundan sorumludur. Tuz stresi aynı zamanda bitkilerde aktif oksijen türlerinin oluşum hızını artırarak oksidatif strese neden olabilir. Bu durumda tuza toleranslı bitkilerin etkili bir antioksidant sisteme sahip olması gerekir. Bu derlemede, tuz stresi altındaki bitkilerde meydana gelen bazı fizyolojik ve biyokimyasal değişimlerle tuz toleransı arasındaki ilişki tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Antioksidant sistem, bitki büyümesi, tuz stresi, tuz toleransı

## Physiological and Biochemical Components of Salt Tolerance in Plants

\*<sup>1</sup>Ali Doğru, <sup>2</sup>Serkan Canavar

<sup>1</sup>Sakarya University Faculty of Arts and Science Department of Biology Esentepe Sakarya, adogru@sakarya.edu.tr

<sup>2</sup>Sakarya University Faculty of Arts and Science Department of Biology Esentepe Sakarya, serkancanavar200@gmail.com

### Abstract

Salt stress is one of the abiotic stress factors that restricting agricultural productivity throughout the world. Soil salinity may lead to a decrease in the amount of photosynthetic pigments and photosynthetic activity, and eventually to slow down the growth rate in plants. However, some plant species are salt-tolerant and have the ability to complete their life cycle under high salt concentrations. Salt-tolerant plants may accumulate certain organic substances in their tissues, such as soluble carbohydrates, soluble proteins, some aminoacids, quaternary ammonium compounds and polyols. These organic substances are responsible for minimizing water loss, providing cellular osmoregulation and detoxification of active oxygen species (AOS) in salt-tolerant plants. Salt stress could also result in oxidative stress by accelerating AOS formation in plants. Therefore, salt-tolerant plants must have an effective antioxidant activity. In this review, the relationship between salt tolerance and some physiological and biochemical changes in plants under salt stress is discussed.

**Keywords:** Antioxidant system, plant growth, salt stress, salt tolerance

### 1. GİRİŞ

Tuz stresi bitkilerde büyüme ve gelişmeyi olumsuz yönde etkileyen en önemli abiyotik stres faktörlerinden biridir [1]. Tuzlu topraklarla ilgili ilk kayıtlar MÖ 2400' lü yıllarda Dicle-Fırat alüvyon ovasındaki topraklara aittir [2]. Tuzluluktan etkilenen topraklara nemli tropik bölgelerden

kutuplara kadar çok çeşitli iklim rejimlerinde rastlanabilir. Aynı zamanda tuzlanma deniz seviyesinin altındaki (Ölüdeniz) ve binlerce metre üzerindeki (Tibet Platosu) topraklarda da görülmektedir. Sonuç olarak toprak tuzluluğu sadece kurak ve yarı kurak bölgelerle sınırlı bir kavram değildir [3]. Yeryüzündeki tüm topraklar, kalitesi ve kaynağı ne olursa olsun tüm su kaynakları mutlaka belli oranda tuz

\*Sorumlu Yazar: Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Esentepe Sakarya, adogru@sakarya.edu.tr, Tel: +90 02642956202

içermektedir. Rhoades (1988), Avustralya, Çin, Mısır, Hindistan, Irak, Meksika, Pakistan, Rusya ve Suriye ile birlikte ülkemiz topraklarının da ciddi anlamda tuz stresi tehlikesi ile karşı karşıya olduğunu bildirmiştir [4]. Yurdumuz topraklarının yaklaşık 1.5 milyon hektarlık kısmı tuzluluk sorunuyla karşı karşıyadır. Yeryüzünde ise 800 milyon hektardan fazla alan tuzluluktan etkilenmektedir ve bu alan dünyanın tüm karasal alanlarının %6' sından fazladır. Kuru tarım yapılan 150 milyon hektarlık alanın 32 milyon hektarı çeşitli oranlarda tuzluluk tehdidi altındadır. Sulama yapılan 230 milyon hektar alanın 45 milyon hektarı tuzdan etkilenmektedir. Ekilebilir alanlarda gözlenen bu boyuttaki tuz birikiminin, özellikle ürün verimi ve kalitesindeki azalmaya bağlı olarak büyük ekonomik kayıplara neden olacağı ön görülmektedir [5].

Farklı bitki türlerinin yanı sıra aynı türe ait farklı genotiplerin de tuza tolerans dereceleri farklı olabilmektedir. Günümüzde bitkilerin tuza tolerans derecelerinin ortaya çıkarılmasında büyüme ve fotosentez hızı [6, 7, 8, 9], dokulardaki su [10], çözünür karbohidrat [11], çözünür protein [12], aminoasit [13], kuaterner amonyum bileşikleri [14], poliol [15], lipid [16] iyon [17] ve hormon miktarları [17, 18, 19, 20, 21, 22] [22, 13] ile antioksidant enzim aktivitelerindeki [23] değişimler gibi fizyolojik ve biyokimyasal parametreler kriter olarak kullanılmaktadır.

Bu derlemede, toprakların tuzlanma nedenleri ve tuzluluk tiplerinin yanı sıra tuz stresi altındaki bitkilerde meydana gelen bazı fizyolojik ve biyokimyasal değişimlerle tuz toleransı arasındaki ilişki hakkında bilgi verilmiştir.

## 2. TOPRAK TUZLULUĞUNUN TİPLERİ VE SEBEPLERİ

Bir toprağın tuzlu olarak tanımlanabilmesi için o topraktaki çözünür tuz konsantrasyonunun bitki büyümesini olumsuz yönde etkileyecek kadar artış göstermesi gerekir. Topraklardaki tuz konsantrasyonu toprak çözeltisinin elektriksel iletkenlik değeri ile ölçülmektedir. Günümüzde eğer bir toprağın elektriksel iletkenlik değeri 4 dS m<sup>-1</sup> veya daha fazla ise o toprak tuzlanmış olarak kabul edilmektedir. Bu iletkenlik değeri yaklaşık olarak 40 mM' lık bir tuz konsantrasyonuna karşılık gelmektedir [24].

Tuz bileşiklerinin hem toprakta hem de yeraltı sularında uzun bir süre boyunca birikim göstermesi sonucu oluşan tuzluluğa "primer tuzluluk" denir (Şekil 1). Primer tuzluluğun iki tane doğal sebebi vardır. Bunlardan birincisi, çözünür tuz bileşiklerini içeren ana kaya materyalinin aşınmasıdır. Bu aşınma sonucunda kayaların bileşimindeki klorür, sülfat ve karbonat formundaki tuz bileşikleri toprağın

yapısına katılmaktadır. Bu tuz bileşikleri arasında çözünürlük derecesi en fazla olanı sodyum klorürdür (NaCl) [25]. İkinci sebep ise deniz ve okyanus suyunun yapısındaki tuz bileşiklerinin yağmur ve rüzgar vasıtasıyla karalara taşınarak toprağın yapısına katılmasıdır. Genellikle iç kesimlere rüzgarla taşınan bu tip tuzlara "siklik tuzlar" adı verilir ve bunlar çoğunlukla sodyum klorür formundadır. Yağmur suyu da 6-50 ppm civarında tuz içerir. Ancak yağmur suyundaki tuz miktarı kıydan uzaklaştıkça azalır. 10 ppm civarında tuz içeren yağmur suyu vasıtasıyla karalara yılda yaklaşık 10 kg ha<sup>-1</sup> tuz ilavesinin gerçekleştiği tahmin edilmektedir. "Sekonder tuzlanma" ise insan aktiviteleri sonucunda, yağış miktarı ile bitkilerin kullandığı su miktarı arasındaki dengenin, yani topraktaki hidrolojik dengenin değişmesi sonucu ortaya çıkar (Şekil 1). Bunun en yaygın sebepleri arasında arazilerdeki çok yıllık bitkiler yerine tek yıllık bitki yoğunluğunun artırılması, yetersiz drenaj ve sulama sularının yapısındaki tuz bileşikleri sayılabilir. İnsan etkisinin olmadığı durumlarda kurak ve yarı kurak bölgelerde yağış miktarı ile bitkiler tarafından kullanılan su miktarı arasında bir denge vardır [25]. Daha derin kök sistemine sahip olan çok yıllık bitkiler, topraktaki taban suyunun yüzeyin daha altında bulunmasını sağlar. Bitki örtüsünün değiştirilmesi ve sulama olayı ile denge bozulur ve topraktaki su miktarı bitkilerin kullanabileceği seviyenin üzerine çıkar. Sonuçta taban suyunun yükselmesiyle toprağın daha alt tabakalarında bulunan tuz bileşikleri kök bölgesine taşınır. Bitkiler suyu kökleriyle aldıkça toprak daha tuzlu bir hale dönüşür. Taban suyu yükselmeye devam ettikçe tuz bileşikleri de yükselir ve toprak yüzeyinden suyun buharlaşmasıyla tuzlar toprak yüzeyinde bir tabaka oluşturmaya başlar. Tuzlar aynı zamanda toprağın derinliklerine doğru inerek yeraltı sularının yapısına da girebilir [25]. Tuzlu topraklarda Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup> kanyonlarının yanı sıra, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (sülfat), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (bikarbonat), CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> (karbonat) ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (nitrat) anyonları bulunmaktadır [26].

Sulamanın yapıldığı birçok bölgede, hem aşırı sulamadan hem de zayıf drenajdan dolayı taban suyu yükselir. Sulama suyunun kalitesi ne kadar yüksek olursa olsun toprağın yapısına 200-500 ppm civarında tuzun katılmasına neden olur. Örneğin 500 ppm civarında tuz içeren sulama suyu, her 1,000 m<sup>3</sup> suyla birlikte toprağa yılda 0.5 ton tuz ilavesine yol açar. Tarımsal bitkilerin her yıl hektar başına yaklaşık 6,000-10,000 m<sup>3</sup> suya gereksinim duyduğu düşünülürse, bir hektarlık alana yılda yaklaşık 3-5 ton tuz girişi olur. Tarımsal bitkiler aracılığı ile topraktan uzaklaştırılan tuz miktarı ihmal edilecek kadar az olduğundan, kök bölgesinde sürekli bir tuz birikimi meydana gelir ve bu tuzun uzaklaştırılabilmesi için bitkilerin gereksinim duyduğundan çok daha fazla suyun toprağa verilmesi gerekir. Eğer böyle bir ortamda drenaj da zayıf ise su fazlalığı tuzların kök bölgesine taşınmasına sebep olur. Bitkilerin, uygulanan suyun tamamını kullanamaması durumunda da su baskınları gözlenir [25].

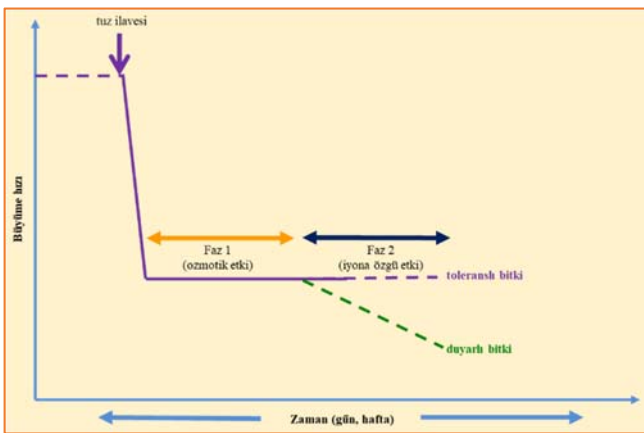


Şekil 1. Toprak tuzluluğunun nedenleri ve tipleri.

### 3. BİTKİLERDE TUZ TOLERANSI

Parida ve Das (2005) tuz toleransını, bir bitkinin yüksek tuz konsantrasyonları altında büyüebilme ve yaşam döngüsünü tamamlayabilme yeteneği olarak tanımlamıştır [6]. Tuzluluğun bitkiler üzerindeki zararlı etkileri arasında toprak çözeltilisinin ozmotik potansiyelini düşürerek fizyolojik kuraklığa neden olması, mineral madde beslenmesi konusunda dengesizliğe neden olması ve tuz iyonlarının spesifik toksik etkisi sayılabilir [27]. Bunların hepsi bitki büyümesi ve gelişmesi üzerinde fizyolojik, biyokimyasal ve moleküler seviyede çok yönlü olumsuz etkilere yol açmaktadır [28]. Birçok bitki türü tuz stresine oldukça duyarlıdır ve bu grupta yer alan bitkilere genel olarak “glükofit” adı verilir. Glükofit bitkiler genellikle 100-200 mM’lık tuz konsantrasyonlarında bile canlılıklarını sürdürmez. Ancak “halofitler” 300-400 mM gibi oldukça yüksek tuz konsantrasyonuna sahip olan topraklarda büyüeyebilen ve yaşam döngülerini tamamlayabilen bitki türlerini içermektedir. Halofit bitkiler filogenetik adaptasyon süreçleri boyunca tuz toleransı geliştirdikleri için aşırı tuzlu topraklarda büyüeyebilmektedir.

Tuz stresine duyarlı ve toleranslı olan bitkilerde, yapraklardaki tuz konsantrasyonunun toksik seviyeye ulaşması, tuz stresinin şiddetine ve bitki türüne bağlı olarak haftalar hatta aylar almaktadır. Bu konuda tuz stresinin ozmotik ve iyon etkisinden kaynaklanan “iki fazlı etki modeli” şekil 2’de gösterilmiştir [29].



Şekil 2. Tuz stresindeki bitkilerde iki fazlı etki modeli [29].

Buna göre birinci fazda (ozmotik faz) tuz stresine hem duyarlı hem de toleranslı olan bitkilerde büyüme hızı, tuzun neden olduğu ozmotik etkiden dolayı yavaşlamaktadır. Ozmotik faz, kök çevresindeki tuz konsantrasyonunun bitkinin topraktan su almasını zorlaştıracak eşik değere ulaşmasından hemen sonra başlamakta ve sonuçta gövdenin büyüme hızı önemli oranda azalmaktadır. Bu şartlar altında bitkinin verdiği ilk cevap stomaların kapatılmasıdır. Ancak hem atmosferle yaprak hücreleri arasındaki su potansiyeli farkına hem de karbon fiksasyonunun devam etmesine duyulan gereksinim yüzünden bu uzun vadeli bir tolerans cevabı olarak kabul edilmemektedir [30]. Gövde büyümesinin kök büyümesine göre tuzun neden olduğu ozmotik strese daha duyarlı olmasının nedeni, muhtemelen yaprak alanındaki azalmanın bitkinin su kullanım oranını azaltmasıdır [30]. Tuz stresine duyarlı olan bitkilerde yaprak büyümesindeki inhibisyonunun sebeplerinden birinin, kalsiyum iyonlarının kök ksilemine yüklenmesinin engellenmesi olabileceği ileri sürülmüştür [31]. İkinci evrede (iyon etkisi evresi) ise transpirasyon akımı ile taşınan sodyum iyonlarının yapraklarda birikim göstermesi söz konusudur [32]. Sodyum birikimi artık büyümesi durmuş ve hücre öz suyundaki tuz konsantrasyonunu seyreltme yeteneğini kaybetmiş olan yaşlı yapraklarda toksik etkiler yapılabilmektedir. Tuz stresi altındaki bir bitkide eğer yaşlı yaprakların ölme oranı yeni yaprakların oluşma oranından yüksekse, fotosentetik aktivite genç yaprakların karbohidrat gereksinimini karşılayamamakta ve sonuç olarak büyüme hızı azalmaktadır [30]. Fotosentetik dokulardaki sodyum birikiminin, karbon fiksasyon reaksiyonları ile klorofil ve karotenoid sentezi ile ilgili enzimlerin aktivitesini azalttığı rapor edilmiştir [33]. Tuza duyarlı bitkilerde ayrıca fotosentetik aktivitenin azalması, bazı aktif oksijen türlerinin (AOT) oluşum hızını artırmakta ve AOT’ler de hücre hasarlarına yol açmaktadır [34].

Aşağıda tuz stresinin bitkilerdeki bazı büyüme parametreleri ve metabolik olaylar üzerindeki etkileri ve bunların tuz toleransı ile etkileşimleri verilmiştir.

#### 3.1. Bitki Büyümesi

Tuz stresinin gözlemlenen ilk etkilerinden biri bitkilerde büyüme hızının azalmasıdır. Munns (2002), tuz uygulamasından çok kısa bir süre sonra bitki hücrelerinin su kaybederek hacimlerinin azaldığını bildirmiştir [32]. Daha sonra hücreler orjinal boyutlarını tekrar kazanmakla birlikte, kök ve yaprakların büyüme hızının kontrol bitkilerine göre düşük olduğunu rapor etmiştir [32]. Tuz stresine maruz kalma süresi arttıkça meristematik hücrelerdeki mitoz bölünme hızı azalmakta, vejetatif ve generatif gelişmede farklılıklar ortaya çıkmaktadır [32]. Tek yıllık bitkilerde bu değişimlerin meydana gelmesi için türe ve tuz stresinin şiddetine bağlı olarak günlerle veya haftalarla ifade edilecek bir süre gerekirken, çok yıllık bitkilerde bu süre çok daha uzundur. Bitkilerin tuz stresine erken fide döneminde çok daha duyarlı oldukları bilinmektedir. Örneğin Hasanuzzaman ve arkadaşları (2009) yaptıkları bir çalışmada, tuz stresinin pirinç bitkilerinde erken fide

döneminde toplam bitki boyunu ve yaprak alanını önemli derecede azalttığını belirlemişlerdir [7]. Papp ve arkadaşları (1983), şeker pancarı bitkisinde mitoz bölünme hızının yaprakların ilk oluşum evresinde tuz stresinden etkilenmediğini, ancak yaprak genişlemesi evresinde belli oranda inhibe edildiğini rapor etmiştir [35]. Doğru (2014) tuz stresinin bazı mısır genotiplerinde kök, bazılarında ise gövde büyümesini inhibe ettiğini ve bunun tuz alınımı ve taşınımı konusunda genotipe bağlı farklılıklardan kaynaklanmış olabileceğini ileri sürmüştür [8]. *Amaranthus tricolor*' da yapılan bir çalışmada, uygulanan tuz konsantrasyonunun artışına bağlı olarak yaprak genişleme hızının azaldığı belirlenmiştir [36]. Zaimoğlu ve Doğru (2016) ise tuz stresinin bazı mısır genotiplerinde gövde büyümesini köklere göre daha belirgin şekilde inhibe ettiğini ve gövde büyümesinin tuza daha duyarlı olduğunu ortaya çıkarmıştır [9].

Tuz stresi bitkilerde çeşitli organların taze ve kuru ağırlıkları üzerinde de etkili olmaktadır [37]. Örneğin *Raphanus sativus*' da tuz stresi uygulamaları sonucu toplam bitki kuru ağırlığının azaldığı belirlenmiştir [38]. Kurban ve arkadaşları (1999) ise düşük tuz konsantrasyonlarının (50 mM) *Alhagi pseudoalhagi* bitkisinde toplam bitki ağırlığını artırdığını, ancak 200 ve 300 mM' lık tuz uygulamalarının azalttığını bildirmiştir [39]. Yapılan diğer bir çalışmada domates bitkilerinde artan tuz konsantrasyonlarına paralel olarak kök ve gövde büyümesi, gövde ağırlığı, bitki başına yaprak sayısı ve kök yüzey alanı gibi parametrelerde kontrole göre önemli derecede azalmanın meydana geldiği rapor edilmiştir [40]. Meloni ve arkadaşları (2001), tuz stresi altındaki pamuk bitkilerinde kök, gövde ve yaprak ağırlıklarının azaldığını gözlemlemiştir [41]. Zaimoğlu ve Doğru (2016), 300 ve 500 mM' lık tuz uygulamalarının iki mısır genotipinde kök ve gövdenin taze ve kuru ağırlıkları ile köklerdeki dehidrojenaz aktivitesini kontrole göre önemli oranda azalttığını belirlemiştir [9]. Tuz stresi altındaki bitkilerde biyokütle birikiminde gözlenen azalma çoğunlukla iyon dengesizliğine bağlanmaktadır. Tuz stresi bitkilerde generatif gelişme evresinde de etkili olmaktadır. Örneğin Khatun ve Flowers (1995) 10 mM' lık tuz uygulamasının pirinç bitkilerinde steril çiçek oluşumunu artırdığını, tohum oluşumunu ise %38 oranında azalttığını bildirmiştir [42].

### 3.2. Fotosentetik Aktivite

Biyokütle üretimi sonucunda meydana gelen büyüme, net fotosentezin bir ölçüsüdür ve büyümeyi etkileyen çevresel stres faktörleri fotosentezi de etkilemektedir. Bu nedenle stres altındaki bitkilerde fotosentetik aktivitede meydana gelen değişimler, bir anlamda bitkilerin genel sağlık durumu hakkında bilgi vermektedir. Fotosentetik aktivitede meydana gelen değişimler bitkilerde, alglerde ve siyanobakterlerde bir stres sensörü olarak kabul edilmektedir.

Bitkilerde, toprak tuzluluğu da dahil tüm stres faktörleri fotosentetik pigment miktarında, bu pigmentlerin ışık enerjisini absorblaması ile başlayan primer fotokimyasal olaylarda, tilakoid membranların ve üzerindeki birimlerin

yapısal organizasyonunda, elektron taşınım ve CO<sub>2</sub> fiksasyon reaksiyonlarının hızlarında değişimlere yol açmaktadır [43].

Elektron mikroskobu ile yapılan çalışmalar, tuz stresinin kloroplast yapısında bazı değişimlere neden olarak fotosentetik aktiviteyi azalttığını göstermiştir. Örneğin tuz stresi uygulanan patates bitkisinin mezofil hücrelerinde kloroplastlardaki tilakoid membranların şiştiği, yüksek tuz konsantrasyonlarının ise tilakoidlerin tamamen parçalanmasına neden olduğu rapor edilmiştir [44]. Bruns ve Hecht-Buchholz (1990), tuz stresi altındaki patates bitkilerinde grana sayısının azaldığını, tilakoidlerin şiştiğini ve stromada daha büyük nişasta tanelerinin birikim gösterdiğini belirlemiştir [45]. Tuz stresi domates bitkisinde kloroplastların agregasyona uğramasına, hücrel membranların yapısal olarak bozulmasına, grana ve tilakoidlerin yok olmasına neden olmuştur [46].

Tuz stresi altındaki bitkilerde fotosentetik pigment miktarı genellikle azalmaktadır. Agastian ve arkadaşları (2000), tuz uygulamalarının yaşlı yapraklarda daha erken bir dönemde klorosise neden olduğunu ve stres süresinin uzaması durumunda bu yaprakların absisyona uğradığını rapor etmiştir [47]. Ancak Wang ve Nil (2000), tuz stresi uygulanan *Amaranthus* bitkilerinin yapraklarında klorofil miktarının arttığını bildirmiştir [36]. Yapılan diğer bazı çalışmalarda da *Greviela arenaria*' da toplam klorofil ve protoklorofillit, domateste toplam klorofil ve klorofil a, *Bruguiera parviflora*' da klorofil a ve klorofil b, pirinçte ise toplam klorofil miktarının kontrol bitkilerine göre azaldığı belirlenmiştir [48, 46, 49]. Chutipaijit ve arkadaşları (2011), tuz stresi altındaki bitkilerde klorofil miktarında meydana gelen değişimlerin, hücrel metabolizma olayları için duyarlı bir indiktor olarak kullanılabileceğini ileri sürmüştür [50]. Maxwell ve Johnson (2000) ise, tuz stresinin bitkiler üzerindeki en bariz etkilerinden birisinin fotosentetik pigment biyosentezindeki değişimler olduğunu ifade etmiştir [51].

Tuz stresi bitkileri kısa ve uzun bir süreçte farklı mekanizmalarla etkilemektedir. Kısa süreli etkiler, tuz uygulamasından sonra birkaç saat veya birkaç gün içinde ortaya çıkmaya başlamaktadır. Bu süreç stomaların kapanması sonucunda karbon asimilasyonunun yavaşlaması nedeniyle oldukça önemlidir. Tuzluluğun karbon asimilasyon hızını uzun vadede azaltmasının sebebi, tuz iyonlarının yapraklarda birikim göstermesi ile ortaya çıkan sodyum ve klor toksisitesidir [52]. Tuz stresi altında bitkilerdeki karbon asimilasyon hızında görülen değişimler farklılık gösterebilmektedir. Örneğin *Alhagi pseudoalhagi*' de karbon asimilasyon hızı 50 mM' lık tuz uygulaması sonucu artmış, 100 mM' lık tuz uygulaması sonucunda değişmemiş, 200 mM' lık tuz uygulaması sonucunda ise kontrole göre %60 oranında azalmıştır [39]. Benzer şekilde tuz stresi uygulanan bitkilerde stomaların iletkenlik derecesi ve yaprak dokularındaki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun kontrol bitkilerine göre düşük olduğu belirlenmiştir [39]. Dut bitkisinde ise tuz stresi koşullarında net CO<sub>2</sub> asimilasyon

hızı, stoma iletkenlik derecesi ve transpirasyon hızının azaldığı tespit edilmiştir [47]. Parida ve arkadaşları (2004) ise tuz stresinin *B. parviflora* bitkisinde düşük konsantrasyonlarda net CO<sub>2</sub> asimilasyon hızını artırırken, yüksek konsantrasyonlarda azalttığını belirlemiştir [6]. Tuz stresi bitkilerde CO<sub>2</sub> fiksasyon reaksiyonlarında rol oynayan enzimlerin aktiviteleri üzerinde de farklı etkilere sahiptir. Örneğin, *Atriplex lentiformis* bitkisinde tuz stresi ribuloz-1,5-bisfosfat karboksilaz/oksijenaz (Rubisco) enziminin aktivitesini etkilemezken, fosfoenolpirivat karboksilaz (PEPC) aktivitesini artırmıştır [53]. *Salicornia brachiata* da da tuz stresinin Rubisco, ribuloz-5-fosfat kinaz, ribuloz-5-fosfat izomeraz ve NADP-gliseraldehit-3-fosfat dehidrogenaz aktivitelerini inhibe ettiği belirlenmiştir [54].

### 3.3. Bitki-ortam-su İlişkisi

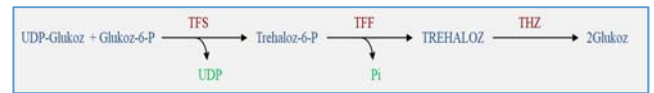
Bitki dokularındaki su miktarını düzenleyen mekanizma suyun alınımı ve kaybedilmesi ile ilgilidir. Tuz stresi altındaki bitkilerin dokularındaki su miktarı türe ve aynı türün genotiplerine bağlı olarak değişebilmektedir. Tuzlu koşullarda dokularındaki su miktarı daha fazla olan bitkiler tuza daha toleranslı olarak kabul edilmektedir. Günümüzde yaprakların sahip olduğu su miktarının, bitkilerin genel su durumunun belirlenmesinde en güvenilir indikatör olduğu değerlendirilmektedir. Bitkilerde uygulanan tuz konsantrasyonu arttıkça su potansiyeli ve ozmotik potansiyelin daha negatif değerlere sahip olduğu, turgor basıncının ise arttığı belirlenmiştir [55, 41, 17, 56, 57]. Bazı araştırmacılar tuza duyarlı olan bitki türlerinin ve genotiplerinin yapraklarında daha yüksek turgor basıncının bulunduğunu ileri sürmüştür [58, 10]. Aziz ve Khan (2001) artan tuz konsantrasyonlarına bağlı olarak *Rhizophora mucronata* da yaprakların su ve ozmotik potansiyeli ile ksilem geriliminin arttığını rapor etmiştir [17]. Benzer şekilde *Chrysanthemum* a uygulanan yüksek tuz konsantrasyonları yaprakların ozmotik potansiyelini azaltmıştır [59]. Hint keneviri bitkisinde de kısa süreli tuz stresi uygulamaları oransal su miktarı, transpirasyon hızı, yaprak su potansiyeli, su alınımı ve suyun kullanım etkinliğini azaltmıştır [60]. Halofit bir bitki olan *Urochondra setulosa* da yüksek tuz konsantrasyonlarında su potansiyeli, ozmotik potansiyel ve stoma iletkenlik derecesi daha negative değerlere ulaşırken; basınç potansiyeli azalmıştır [61]. Yine halofit bir bitki olan *Suaeda salsa* da ise tuz stresi yaprakların su potansiyelini ve evaporasyon hızını azaltırken, yaprakların oransal su miktarında değişime neden olmamıştır [62]. Doğru (2014) ise tuz stresi altındaki iki mısır genotipinin yapraklarında oransal su miktarının azaldığını, su eksiklik indeksinin ise arttığını bildirmiştir [8].

### 3.4. Çözünür Karbohidratlar

Yapılan araştırmalar, diğer organik bileşiklerle karşılaştırıldığında, şekerlerin tuz stresi altındaki glikofitlerde ozmotik potansiyelin düzenlenmesi konusunda yaklaşık %50' lik bir paya sahip olduğunu göstermiştir [63]. Bitkilerde net CO<sub>2</sub> asimilasyonundaki azalmaya rağmen, tuz

ve kuraklık stresi sonucu çözünür karbohidratların birikim gösterdiği belirlenmiştir [11]. Yapılan bazı çalışmalarda da tuz toleransı ile çözünür karbohidrat birikiminin boyutu arasındaki ilişki ortaya konulmuştur. Ashraf ve Tufail (1995) tuz toleransı bakımından farklılık gösteren 5 ayçiçeği genotipinde çözünür şeker miktarını araştırmışlar, tüm genotiplerde çözünür şeker miktarının arttığını ancak tuza toleranslı olan genotipde bu birikimin daha belirgin olduğunu belirlemiştir [64]. Aspirde ise tuz stresi uygulamaları sonucunda tuz toleransının çözünür şeker birikimi ile korelasyon göstermediği ortaya çıkarılmıştır [65].

Bir disakkarit olan trehaloz adlı karbohidratın birçok organizmada çeşitli stres faktörlerinin etkisiyle sentezlendiği belirlenmiştir [66] (Şekil 3). Trehalozun su kaybına yol açan stres faktörlerine maruz kalan bitki hücrelerinde membran ve proteinlerin korunmasını sağladığı [67] ve denatüre olmuş proteinlerin agregasyonunu azalttığı bilinmektedir [68]. Yamada ve arkadaşları (2003) trehalozun apoptotik hücre ölümünü baskıladığını bildirmiştir [69]. Trehalozun önemli tarımsal bitkileri de içeren birçok vasküler bitki dokusunda eser miktarda bulunduğu bilinmektedir. Tuz stresi altındaki yulaf kök ve nodüllerinde trehaloz birikiminin çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşmesi, bu şekerin ozmoregülasyondaki rolünün küçük olduğunu göstermektedir [70]. *Escherichia coli*' nin trehaloz biyosentetik genlerinin (*otsA* and *otsB*) pirinç bitkisinde önemli oranda ekspreslendiği de ortaya çıkarılmıştır [71]. Benzer şekilde transgenik tiplerde tuz, kuraklık ve düşük sıcaklık stresi koşullarında büyümenin devam ettiği, fotooksidatif hasarın daha az olduğu ve mineral dengesinin daha sağlıklı bir şekilde sağlandığı gözlenmiştir. Transgenik pirinç bitkilerindeki trehaloz birikimi, transgenik olmayanlara göre 3-10 kat daha fazladır. *E. coli*' nin trehaloz-6-fosfat sentaz ve trehaloz-6-fosfat fosfataz genlerine sahip olan pirinç bitkilerinde de trehaloz birikiminin ve bazı abiyotik stres faktörlerine tolerans derecesinin arttığı görülmüştür [72]. Trehalozun tuz toleransındaki fonksiyonunun anlaşılabilmesi için daha fazla sayıda bitki türünde araştırmaların yapılması gerekmektedir.



**Şekil 3.** Bitki hücrelerinde trehaloz metabolizması (TFS: Trehaloz fosfat sentetaz; TFF: Trehaloz fosfat fosfataz; THZ: Trehalaz; UDP: Uridin difosfat; Pi: İnorganik fosfat) [66].

Tuz stresine cevap olarak çözünür şekerlerin birikiminde görülen önemli varyasyonlar, tuza tolerant olan birçok tür ve genotipte gözlenmiştir. Sonuç olarak şekerlerin bitkilerde tuz toleransının sağlanması ile ilgili rolleri belli oranda tartışmalıdır. Ancak çözünür şekerlerin tuz toleransı konusunda potansiyel birer indikatör oldukları olasılığı göz ardı edilmemelidir.

### 3.5. Çözünür Proteinler

Bitkilerde tuz stresi ile indüklenen birçok protein tanımlanmıştır [73]. Bitkilerde tuz stresi altında sentezlenen proteinler, stres koşulları ortadan kalktıktan sonra kullanılmak üzere azotun depolanmasını sağladığı gibi ozmotik regülasyona da katkıda bulunur [74]. Bu tip proteinler tuz stresinin başlamasından sonra *de novo* olarak sentezlenebileceği gibi, dokularda düşük konsantrasyonlarda bulunurken stresle birlikte miktarları artabilir [75]. Tuz stresi ile indüklenen proteinlere örnek olarak tütünde tanımlanan 26 kDa'lık ozmotin verilebilir [74]. Tuz stresine maruz bırakılan *Mesembryanthemum crystallinum*'da da ozmotin benzeri bir protein belirlenmiştir [76]. Arpada ise immünolojik olarak ozmotinle ilgili olmayan ve germin adı verilen iki tane 26 kDa'lık proteinin tuz stresine cevap olarak sentezlendiği gözlenmiştir [77]. LEA (late embryogenesis abundant) proteinlerinden iki tanesini (PMA80 ve PMA1959) içeren transgenik pirinç bitkilerinde, ikinci generasyona ait bireylerin dokularında kuraklık ve tuz stresi uygulamaları sonucunda hem bu iki protein miktarının hem de iki stres faktörüne toleransın arttığı gözlenmiştir [78]. *Bruguiera sexangula*'da tuz toleransının artmasına neden olan spesifik bir protein (allen oksid siklaz) tanımlanmış ve bu proteinin ekspreslendiği *Saccharomyces cerevisiae* ve tütünde tuz toleransının arttığı anlaşılmıştır [79].

Tuz stresine toleranslı olan arpa [80], ayçiçeği [64], darı [81] ve pirinç [75] bitkilerinde de toleranslı olmayanlara göre çözünür protein miktarının daha yüksek olduğu ortaya çıkarılmıştır. Buğdayda yapılan bir çalışmada ise tuz stresi altında duyarlı olan genotiplerin dokularındaki çözünür protein birikiminin daha belirgin olduğu gösterilmiştir [82]. Tuz stresi uygulanan iki buğday genotipinin dokularındaki polipeptid profilinde meydana gelen değişimlerin sadece kantitatif olduğu, 29 ve 48 kDa'lık iki proteinin dokulardaki miktarının azaldığı belirlenmiştir. Ancak protein profilinde meydana gelen kantitatif değişimler tuz stresi koşullarında bazı metabolik mekanizmaların düzenlenmesinden sorumlu olabilir [83].

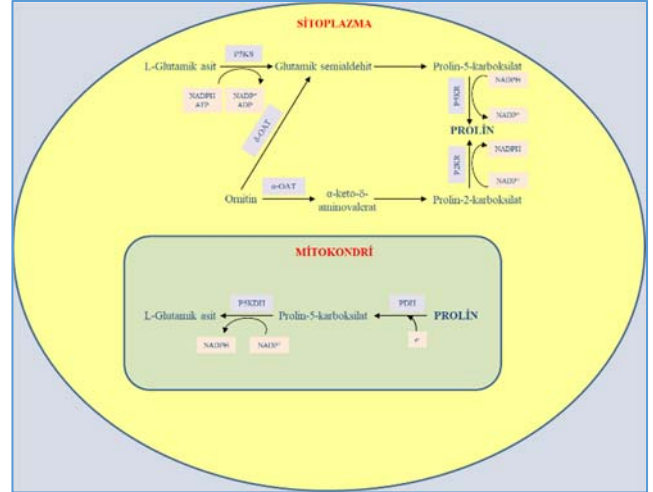
Su mercimeğinde ise tuz stresinin tuz toleransından bağımsız olarak yapraklardaki çözünür protein miktarını azalttığı gözlenmiştir [84]. Benzer şekilde aspir [65] ve *Eruca sativa*'da [85] yapraklardaki çözünür protein miktarı, tuza toleranslı olan ve olmayan genotiplerde farklılık göstermemiştir. Pareek ve arkadaşları (1997) stres proteinlerinin tuz toleransının geliştirilmesi konusunda önemli moleküler indikatörler olduğunu ileri sürmüşlerdir [75]. Ancak yukarıda bahsedilen araştırma sonuçları, bunun bitki türüne ve genotipine bağlı olarak değişebileceğini göstermektedir.

### 3.6. Aminoasitler

Alanin, arjinin, glisin, prolin, serin, lösin, valin, glutamin ve asparagin gibi proteinik aminoasitlerin yanı sıra; sitrüllin ve ornitin gibi proteinik olmayan aminoasitlerin tuz stresi altındaki bitki dokularında belli oranda birikim gösterdiği

bilinmektedir [13, 86, 87]. Ayçiçeği [64], aspir [65], *Eruca sativa* [85], ve *Lens culinaris*'in [77] tuza toleranslı olan genotiplerinin yapraklarındaki toplam serbest amino asit miktarı, duyarlı olanlara göre daha fazla bulunmuştur.

Tuz stresi altındaki gelişmiş bitkilerde prolin birikimi, diğer amino asitlerle karşılaştırıldığında daha fazladır [88] (Şekil 4).



**Şekil 4.** Gelişmiş bitkilerde prolin metabolizması (P5KS: Prolin-5-karboksilat sentetaz; P5KR: Prolin-5-karboksilat redüktaz; P2KR: Prolin-2-karboksilat redüktaz; α-OAT: Ornitin-α-aminotransferaz; δ-OAT: Ornitin-δ-aminotransferaz; PDH: Prolin dehidrogenaz; P5KDH: Prolin-5-karboksilat dehidrogenaz) [88].

Tuz stresi altındaki birçok monokotil bitki türünde prolin birikimi yaygın olarak görülen bir olaydır [89]. Ancak yapılan bir çalışmada tuz stresinin arpada prolin birikimine neden olmadığı anlaşılmıştır [90]. Bitki dokularındaki prolin birikimi kuraklık stresi sonucu da görülebilir. Bu durumda prolin sentezi düşük su potansiyeline verilen ancak spesifik olmayan bir cevap olarak değerlendirilebilir [85]. Prolin ozmotik olarak aktif bir bileşiktir ve bitki hücrelerinde kullanılabilir azot birikiminin regülasyonundan sorumludur [85]. Ayrıca tuz stresinin hücre membranları üzerindeki olumsuz etkisini azaltarak membran stabilitesinin sağlanmasında da etkilidir [91]. Prolinin diğer önemli bir özelliği de yüksek konsantrasyonlarda bile enzim aktivitesi üzerinde inhibisyon etkisine sahip olmamasıdır [87]. Bazı araştırmacılar da prolinin adaptasyon sürecinin bir bileşeni olduğunu ve çoklu cevapların aktivasyonu için gerekli düzenleyici mekanizmalarda rol oynayabileceğini ileri sürmüştür [92]. Ancak prolinin ozmoregülasyon ve tuz toleransı konusundaki fonksiyonu kısmen tartışmalıdır. Lutts ve arkadaşları (1996) tuz stresi altındaki pirinç bitkilerinde prolinin ozmotik regülasyonda rol oynamadığı ve prolin birikiminin tuz toleransı için bir indikatör olmaktan çok bir hasar semptomu olduğunu belirlemişlerdir [92]. Yapılan bir çalışmada da prolin birikiminin tuz stresine maruz kalan buğdayda önemli bir fonksiyona sahip olmadığı ortaya çıkarılmıştır [93]. Tuzlu koşullarda kültüre alınmış arpa embriyolarında ise dışarıdan yapılan prolin uygulamaları





*in vitro* koşullarda reaktif oksijen türlerini detoksifiye ettiği [115] ve kuraklık stresi altındaki bitkilerde proteinleri oksidatif hasara karşı koruduğu belirlenmiştir [116]. Smirnov and Cumbes (1989) de mannitol, sorbitol, gliserol, ononitol and pinitolün etkili birer radikal temizleyicisi olduklarını rapor etmiştir [117].



**Şekil 6.** Gelişmiş bitkilerde (A) mannitol, (B) sorbitol ve (C) myoinositol biyosentez reaksiyonları (HFI: Heksoz fosfat izomeraz; M1FDH: Mannitol-1-fosfat dehidrogenaz; M1FF: Mannitol-1-fosfat fosfataz; S6FDH: Sorbitol-6-fosfat dehidrogenaz; S6FF: Sorbitol-6-fosfat fosfataz; M1FS: Myoinositol-1-fosfat sentetaz; İMF: İnositol monofosfataz; İMT: İnositol metiltransferaz; OE: Ornitin epimeraz [113].

Birçok bitki türünde kuraklık ve tuz stresine cevap olarak poliollerin birikim gösterdiği belirtilmiştir [15]. Mannitolün bitkilerde yüksek tuz konsantrasyonlarını tolere etme yeteneğini artırdığı gösterilmiştir. Örneğin normal koşullarda mannitol sentezlemeyen ve biriktirmeyen tütün bitkisine bakteriyel mannitol-1-fosfat dehidrogenaz (*mtlD*) geni verilmiş ve oluşturulan transgenik tütün bitkisi yaprak ve köklerinde mannitol birikimi yaparak tuza tolerans kazanmıştır [118]. Benzer şekilde aynı bakteriyel gen verilerek oluşturulan transgenik buğday bitkileri de yapraklarında mannitol biriktirerek hem kuraklık hem de tuz stresi altında yüksek büyüme hızı sergilemiştir [15]. Bu sonuçlar bitki dokularındaki mannitol birikimi ile tuz toleransı arasında pozitif bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Pinitol ve diğer bazı o-metil inositollerin birçok baklagil türünde bulunduğu ve D-pinitolün serbest radikallerin detoksifikasyonu dışında vakuol ve sitoplazma arasındaki ozmotik regülasyon konusunda önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir [119]. Pinitolün aynı zamanda tuz stresine maruz bırakılan *Honkenya peploides* ve *Sesbania aculeata* bitkilerinde de birikim gösterdiği rapor edilmiştir [120, 121]. Yonca bitkilerinde gözlenen pinitol ve ononitol birikimi, bu bileşiklerin tuz toleransının kazanılmasında etkili olabileceğini göstermektedir [70]. Poliollerin tuz stresi altındaki bitkilerdeki fizyolojik fonksiyonları hakkındaki bilgiler oldukça sınırlıdır. Ancak son yıllarda poliollerin birikiminin biyokimyasal ve genetik esasları ile ilgili önemli gelişmeler kaydedilmiştir.

Halofit bir bitki olan *Mesembryanthemum crystallinum*' da tuz stresi etkisiyle miyoinositol-o-metil transferaz enzimini kodlayan genin ekspresyonunun arttığı gözlenmiştir [122]. Bunun yanı sıra, aynı türde tuz stresinin floemdeki miyoinositolün, Na<sup>+</sup> ile inositolün yapraklara karşılıklı taşınımını artırdığı; Na<sup>+</sup> alınımı ile miyoinositolün bitki

içindeki dağılımındaki değişimler arasında bir etkileşimin bulunduğu belirlenmiştir [114]. Bu sonuç aynı zamanda miyoinositolün ozmotik etkinliğe sahip olan bileşiklerin sentezi için substrat olarak görev yapmasının yanı sıra, Na<sup>+</sup> alınımını sağlayan ve yapraklardan köklere gönderilen bir sinyal olarak da önemli olduğunu göstermiştir. Sheveleva ve arkadaşları (1997) ise miyoinositol-o-metil transferaz enzimi bakımından oluşturdukları transgenik tütün bitkilerinin kuraklık veya tuz stresine maruz kaldıklarında yüksek miktarda D-ononitol biriktirdiğini belirtmişlerdir [123]. Bu sonuçlar genetik olarak değiştirilmiş bitki türlerinde gerçekleşen poliollerin birikiminin belli oranda tuz toleransı sağladığını göstermektedir. Poliollerin birikimi ile tuz toleransı arasındaki korelasyonun net şekilde ortaya çıkarılması, bu bileşiklerin ıslah programlarında indikatör olarak kullanılmasını da sağlayacaktır.

### 3.9. Lipidler

Lipidler bitki hücrelerindeki önemli enerji kaynakları olmalarının yanı sıra hücrel membran sistemleri için vazgeçilmez yapısal birimlerdir [124]. Lipidler aynı zamanda birçok çevresel stres faktörüne karşı tolerans geliştirilmesi konusunda da önemli rol oynamaktadır. Örneğin aşırı kuraklığa karşı toleransın oluşabilmesi, stres koşulları altında iki katlı fosfolipid tabakasının karbohidratlarla, özellikle de trehaloz ile stabilizasyonuna bağlıdır. Yağ asitlerinin doymamış hale geçmesi tuz ve kuraklık stresi altındaki bitkilerde koruma sağlamaktadır. Olefinik bağlara yakın konumda bulunan hidrojen atomları oksidatif saldırılara oldukça duyarlıdır. Lipidler, yapılarında bu bağlardan bol miktarda bulundurduğu için, oksidatif reaksiyonlar için primer hedef konumunda olan moleküllerdir. Eğer ilgili enzimler oksidatif reaksiyonları kontrol altında tutamazsa, lipidlerin oksidasyonu bazı ürünlerin oluşmasına yol açmakta ve bu ürünler de protein ve DNA moleküllerinde yapısal hasarlara neden olmaktadır [124]. *Arachis hypogea* bitkisinde 45 mM' a kadar olan tuz uygulamalarının lipid miktarını artırdığı, daha yüksek tuz konsantrasyonlarının ise azalttığı belirlenmiştir [125]. Wu ve arkadaşları (1998), tuz stresi altındaki *Spartina patens* bitkisinin kök hücre membranlarındaki lipid kompozisyonundaki değişimleri araştırmış; artan tuz konsantrasyonları sonucunda sterol ve fosfolipid miktarının azaldığını, sterol/fosfolipid oranının ise değişmediğini gözlemlemişlerdir [126]. Bunun yanı sıra aynı çalışmada, tuz stresinin glikolipid miktarını artırdığı, fosfatidilkolin ve fosfatidiletanolamin miktarını azalttığı belirlenmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada ise, 100 mM' lık tuz stresine toleranslı olan domates bitkisinin kalluslarından izole edilen membran vesiküllerinin yapısındaki fosfolipid ve sterol miktarının kontrole göre artış gösterdiği, fosfolipid/serbest sterol oranının ve fosfolipidlerin yapısına giren yağ asitlerindeki çift bağ indeksinin azaldığı rapor edilmiştir [16]. Bu sonuçlar tuz stresinin, hücrel membranların lipid kompozisyonunu ve dolayısıyla seçici geçirgenlik özelliğini belirli oranda değiştirdiğini göstermektedir.

### qq3.10. Mineral Madde Beslenmesi

Toprağın yapısında bulunan yüksek konsantrasyondaki tuz, özellikle  $K^+$  gibi mineral maddelerle rekabete girerek, bunun bitki kök hücrelerine alınımını inhibe edebilir. Sonuçta bitkide  $K^+$  eksikliği ortaya çıkar. Yüksek tuz konsantrasyonları birçok bitki türünde dokulardaki  $Na^+$  ve  $Cl^-$  miktarını artırırken;  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  miktarını azaltmaktadır [17]. *Vicia faba* ile yapılan bir çalışmada tuz stresinin  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Cl^-$  miktarını artırdığı;  $K^+/Na^+$  oranını ise azalttığı belirlenmiştir [91]. *A. pseudoalhagi*' de 200 mM' lık tuz uygulamalarının yapraklardaki  $Na^+$  miktarını kontrole göre 45 kat artırdığı, ancak bitkilerin bu kadar yüksek  $Na^+$  konsantrasyonunda bile büyümeye devam ettikleri rapor edilmiştir [39]. Tropikal bir bitki olan guavada tuz uygulamaları köklerle karşılaştırıldığında özellikle yapraklarda çok daha belirgin şekilde  $Na^+$  ve  $Cl^-$  birikimine neden olmuştur. Aynı çalışmada köklerdeki  $Ca^{+2}$  miktarının değişmediği ancak yapraklarda  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  ve  $K^+$  birikiminin azaldığı tespit edilmiştir [127]. Parida ve arkadaşları (2004) *Bruguiera parviflora*' da tuz stresinin yapraklardaki  $Na^+$  ve  $Cl^-$  miktarını artırdığını,  $K^+$  ve  $Fe^{+2}$  miktarını etkilemediğini,  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  miktarını ise azalttığını bildirmişlerdir [6]. Tuz stresinin mineral madde beslenmesi üzerindeki bu tip etkileri, büyümenin yavaşlamasının olası nedenleri arasında sayılmaktadır.

### 3.11. Fitohormonlar

Bitki hormonları bitkilerdeki stres cevaplarının indüksiyonu ile ilgili olan sinyal bileşiklerinin aktif üyeleridir [128]. Abiyotik stres faktörleri bitkilerde büyümenin yavaşlamasının yanı sıra dokulardaki fitohormon miktarlarında da değişikliklere neden olur [129].

İndol-3-asetik asit (IAA) bitki büyümesinin kontrolü üzerinde önemli bir role sahiptir. IAA özellikle hücre büyümesi, vasküler dokunun gelişimi ve apikal dominansi gibi olaylar üzerinde etkilidir [130]. Tuz stresi altındaki tarımsal bitkilerde IAA' nın bir cevap mekanizmasına sahip olduğu anlaşılmıştır. Ancak bitkilerde tuz stresi ile oksin miktarı arasındaki ilişkiye dair bilgiler sınırlıdır. Bu nedenle eksojen hormon uygulamaları sonucu ortaya çıkan stres cevaplarının incelenmesi gereklidir. Prakash ve Prathapasanen (1990), tuz stresinin pirinç yapraklarındaki IAA konsantrasyonunu önemli oranda azalttığını,  $GA_3$ ' ün dışarıdan uygulanması ile tuz stresinin sebep olduğu IAA miktarındaki azalmanın kısmen engellendiğini bildirmişlerdir [131]. Bu sonuçlar da tuz stresinin bitkilerde hormonal dengeyi ve bitki büyümesini etkilediğini göstermektedir.

Giberellik asit (GA) biyotik [132] veya abiyotik [133] stres faktörlerine maruz kalan bitki dokularında birikim gösterebilir. Bitkilerde tuz stresinin olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla birçok farklı fitohormon kullanılmaktadır. Giberellinler bu konuda birçok araştırmacının özellikle üzerinde yoğunlaştığı bir fitohormondur. Örneğin GA' nın tuz stresi altındaki buğday

ve pirinç bitkilerinde büyümeyi sağladığı rapor edilmiştir [131]. Tuz stresi koşullarında buğday tohumlarının çimlenme oranı, bitkilerin büyüme hızı ve tane veriminde meydana gelen azalmanın,  $GA_3$  uygulamaları ile arttığı gözlenmiştir. [134]. Diğer bir çalışmada da 20 ppm' lik  $GA_3$  ile muamele edilen buğday tohumlarının çimlenme oranının yükseldiği belirlenmiştir [135]. Bunun dışında GA' nın serbest radikallerin neden olduğu lipid peroksidasyonunu engellediği ortaya çıkarılmıştır [136]. Bu sonuçlar  $GA_3$  uygulamalarının tarımsal bitkilerde tuz toleransını artırabileceğini göstermektedir.

Sitokininlerin (SK) hücre bölünmesi, apikal dominansi, besin mobilizasyonu, kloroplast gelişimi, senesens ve çiçeklenme gibi birçok olay üzerinde düzenleyici rol oynadığı bilinmektedir [13]. SK' ler, hücre membranlarının mono ve divalent iyonlara karşı geçirgenliğini ve metabolik havuzları etkileyerek senesens olayını geciktirmektedir [137]. SK' ler özellikle tohum çimlenmesi, stoma hareketleri ve kotiledon genişlemesi gibi olaylar üzerinde ABA ile tam ters etkilere neden olduklarından ABA antagonistleri olarak bilinir [138]. Uygun olmayan çevresel koşullar altında bitki dokularındaki SK miktarı genellikle azalma eğilimindedir. Bu durumda stres boyunca kökten sağlanan SK miktarındaki azalmanın, gövdedeki gen ekspresyonunu değiştirdiği ve sonuçta stresin olumsuz etkilerini düzeltecek uygun cevapları oluşturduğu düşünülmektedir [13].

SK grubundan bir hormon olan kinetinin domates, arpa ve pamuk tohumlarında stres etkisiyle oluşan dormansiye kırdığı belirlenmiştir [139]. Stres koşulları altında endojen SK miktarında meydana gelen azalmanın sınırlayıcı bir faktör olduğu ve dışarıdan uygulanan kinetinin büyümeyi artırıcı bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir [140]. Dışarıdan uygulanan kinetin buğday fidelerinde tuz stresinin neden olduğu olumsuz etkileri ortadan kaldırmış [141], patates fidelerine tuz stresi uygulamasından hemen önce verilen kinetin benzer şekilde tuz stresinin büyümeyi inhibe edici etkisini azaltmıştır [142]. Fasülye bitkilerinde ise tuz stresi boyunca gerçekleştirilen kinetin uygulamaları tuz stresinin olumsuz etkilerini daha da artırmıştır [143]. Benzil adenin uygulaması tuza duyarlı olan arpa genotipinde büyümeyi inhibe ederken, toleranslı genotipte ise büyüme hızını ve internal SK miktarını artırmıştır [144]. Ayrıca kinetinin doğrudan doğruya bir serbest radikal temizleyicisi olduğu ve pürin parçalanmasını engelleme konusunda antioksidant savunma mekanizmasının bir bileşeni olduğu da belirlenmiştir [20].

Tuz stresinin bitkilerdeki absisik asit (ABA) sentezi üzerindeki etkileri ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Tuz stresi altındaki *Brassica* [145], *Phaseolus* [146] ve *Zea mays* [21] bitkilerinin yaprak dokularındaki endojen ABA konsantrasyonu ile büyüme inhibisyonu arasında bir korelasyonun varlığı ortaya çıkarılmıştır. Bunun dışında ABA miktarının, büyümeye devam etmelerine rağmen, köklerde de artış gösterdiği [145] ve bunun da kök dokularının endojen veya eksojen ABA konsantrasyonlarına duyarlılığının farklı olmasından kaynaklanabileceği

bildirilmiştir [147]. Bu sonuçlar kök ve gövde dokularının strese verdikleri cevabın, artan hormon konsantrasyonu ve hormonların ksilem öz suyu ile hareket ederek kök ve gövde arasında sağladığı iletişim ile koordine edildiğini göstermektedir [148].

Jeschke ve arkadaşları (1997), ksilemdeki artan ABA konsantrasyonu ile yaprak büyümesinin inhibisyonu arasında bir ilişki olduğunu ve tuz stresinin olgun *Ricinus* yapraklarındaki ABA miktarını artırdığını belirlemiştir [149]. Tuz stresi sonucunda köklerdeki ABA sentez hızının ve ABA'nın ksilemle taşınım hızının artması ile stoma cevapları arasında da bir korelasyon vardır. Bunun dışında köklerin doğrudan tuz stresine maruz kalması sonucu ABA'nın vakuollerdeki iyon birikimini stimüle ettiği ve bunun da tuz stresine adaptasyonu kolaylaştırdığı bilinmektedir [149]. Jae-Ung ve Youngsook (2001) ise stomaların kapanmasında rol oynayan ABA'nın kortikal aktin filamentlerinin hızla depolimerize olmasına ve yeni tip aktin filamentlerinin oluşmasına neden olduğunu, aktin organizasyonundaki bu değişimlerin de stoma kapanmasında etkili olan sinyal mekanizmasını aktive ettiğini bildirmiştir [150]. Montero ve arkadaşları (1997) tuz stresi etkisiyle sentezlenen ABA'nın yaprak büyümesinin inhibisyonunu regüle ettiğini ve yapraklardaki sodyum ve klor birikimini azalttığını ortaya çıkarmışlardır [151]. Sorgum bitkisinde ise ABA'nın tuz stresinin olumsuz etkilerini azalttığı ve iyonik strese toleransı artırdığı gözlenmiştir [152].

Jasmonatlar (JA) hem konakçı savunmasında hem de birçok fizyolojik olayda rol oynayan sinyal mekanizmalarının önemli bir bileşenidir [153]. Biyotik [132] veya abiyotik [133] stres faktörleri bitki dokularında JA birikimine neden olmaktadır. JA ve türevleri aynı zamanda tuz stresine verilen cevaplar konusunda da fonksiyoneldir [132]. Örneğin 200 mM'lık tuz uygulamaları pirinç köklerindeki jasmonik asit metil esterleri (JAME) miktarını önemli derecede artırmıştır [154]. Aynı zamanda arpa bitkilerine tuz stresinden önce uygulanan JA'nın büyüme ve fotosentetik aktiviteyi olumlu etkilediği belirlenmiştir [155]. JA miktarının toleranslı olan domates genotiplerinde tuz stresine cevap olarak artış gösterdiği, duyarlı genotiplerde ise azaldığı belirlenmiştir [128]. Sorbitol ve mannitolün kullanılmasıyla oluşturulan ozmotik stres durumunda arpa gövde segmentlerindeki JA miktarının arttığı ancak yüksek tuz konsantrasyonlarının herhangi bir artışa yol açmadığı belirlenmiştir [156]. Ancak tuz stresinin doğal bitki popülasyonlarında endojen JA miktarını nasıl etkilediği bilinmemektedir.

Poliaminler iki veya daha fazla sayıda amino grubuna sahip olan polivalent bileşiklerdir. Gelişmiş bitkilerde en yaygın olarak bulunan poliaminler putresin, spermidin, spermin ve kadaverindir [13]. Bu bileşikler biyolojik rolleri esas alınarak iki grup altında incelenir [157]. Birinci grupta etkileri oksin ve gibberellinlere benzerlik gösteren (hücre uzaması ve köklenme) putresin ve kadaverin bulunur [158]. İkinci grupta ise sitokininler gibi hücre bölünmesi, organogenesis ve senesens üzerinde etkili olan spermidin ve spermin bulunur [159]. Nötr pH değerlerinde poliaminler

polikasyonlar gibi davranır ve hücrelerdeki DNA, RNA ve fosfolipidler gibi polianiyonlara bağlanarak bu makromoleküllerin stabilizasyonunu sağlar. Bunun yanı sıra protoplastların stabilizasyonu, embriyogenesis boyunca hücre bölünmesinin aktivasyonu ve birçok bitki türünde senesensin geciktirilmesi gibi olaylarda etkilidir [106]. Diğer azotlu bileşiklerle karşılaştırıldığında poliaminlerin ozmotik regülasyon konusunda daha küçük bir fonksiyona sahip oldukları belirlenmiştir [160]. Ancak bezelye fidelerinde poliaminlerin tuz stresinin olumsuz etkilerini azalttığı rapor edilmiştir [161].

Tuz stresi etkisiyle poliaminlerin dokulardaki birikimi konusunda bitki türlerine bağlı olarak farklılık görülmektedir. Poliaminlerin ve bunlarla ilgili önemli metabolik enzimlerin aktiviteleri stres altındaki *Brassica campestris* bitkisinde araştırılmıştır [162]. Buna göre kısa süreli stresin poliamin miktarı ile arjinin ve ornitin dekarboksilaz ve poliamin oksidaz aktivitesinde önemli değişimlere neden olduğu belirlenmiştir. Bazı araştırmalarda da poliaminlerin tuza toleranslı ve duyarlı olan bitki türlerindeki birikim oranları karşılaştırılmıştır. Örneğin tuz stresine duyarlı olan pirinç [163] ve domates [164] bitkilerinde poliamin birikiminin daha belirgin olduğu ortaya çıkarılmıştır. Daha farklı stres tiplerinin de bitkilerde poliamin miktarında değişimlere neden olması, poliamin birikiminin sadece tuz stresine spesifik olmadığını göstermektedir [13, 160].

### 3.12 Antioksidant Sistem

Tuz stresi altındaki bitkilerde özellikle kloroplast ve mitokondrilerdeki elektron taşınım reaksiyonları sırasında ara ürün olarak süperoksit radikali ( $O_2^-$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), hidroksil radikali ( $OH^-$ ) ve tekli uyarılmış oksijen ( $^1O_2$ ) gibi farklı AOT'ler oluşabilir. Normal koşullar altında AOT'ler bitki dokularındaki çeşitli antioksidant savunma mekanizmaları ile detoksifiye edilir [165]. Ancak tuzluluk da dahil birçok stres faktörü bitki hücrelerinde AOT'lerin oluşum ve detoksifikasyon hızı arasındaki dengeyi bozabilir. Sonuçta AOT'lerin hücre içindeki miktarı hızla artış gösterir [166]. AOT'ler nükleik asitlerde hasar oluşturarak, proteinleri okside ederek ve lipid peroksidasyonuna neden olarak birçok hücresel fonksiyonda bozulmalara neden olur [165]. Bu nedenle farklı çevresel stres faktörlerinin etkisiyle bitki dokularında meydana gelen AOT'ler ürün kayıplarının temel sebebi olarak kabul edilmektedir [167].

Bitkiler, AOT'lerin toksik etkilerinden kendilerini korumak için etkili bir antioksidant sistem geliştirmiştir. Antioksidant sistem, enzimatik ve enzimatik olmayan bileşenlerden oluşur. Süperoksit dismutaz (SOD), askorbat peroksidaz (APOD), glutatyon redüktaz (GR), dehidroaskorbat redüktaz (DHAR), monodehidroaskorbat redüktaz (MDHAR), guaiakol peroksidaz (GPOD), ve katalaz (KAT) bu sistemin önemli bazı enzimatik bileşenlerini oluşturur. Askorbik asit (C vitamini), glutatyon, karotenoidler, flavonoidler ve  $\alpha$ -tokoferol (E vitamini) ise enzimatik olmayan antioksidant bileşiklerdir.

SOD,  $O_2^-$  radikalinin bir dismutasyon reaksiyonu ile  $H_2O_2$ 'ye indirgenmesiyle ilgili reaksiyonu katalizler. Böylece  $O_2^-$  radikalini detoksifiye ederek Haber-Weiss reaksiyonu ile  $OH^-$  radikalinin oluşma olasılığını azaltır. SOD aktivitesinin biyotik ve abiyotik stres faktörleri altındaki bitki dokularında artış göstermesi, stres toleransının gelişmesi bakımından önemlidir. Dut, nohut, domates ve mısır gibi bitki türlerinde tuz uygulamaları sonucunda SOD aktivitesinde artış meydana geldiği rapor edilmiştir [168, 169, 170, 8]. Pan ve arkadaşları (2006) da *Glycyrrhiza uralensis* bitkisinde tuz stresi etkisiyle SOD aktivitesinin artış gösterdiğini bildirmişlerdir [171]. Benzer şekilde Yu ve Rengel (1999) acı bakla bitkisinde, Ahmad ve arkadaşları (2010) dut bitkisinde tuz stresinin SOD aktivitesini artırdığını belirlemişlerdir [172, 173]. Öte yandan MnSOD genini yüksek derecede ekspresleyen transgenik *Arabidopsis* ve domates bitkilerinde de tuz stresi uygulamaları SOD aktivitesinin artmasına neden olmuştur [174, 175]. APOD bitki hücrelerinde su-su döngüsü ve askorbat-glutasyon döngüsünde yer alan enzimlerden biridir ve  $H_2O_2$ 'nin parçalanmasından sorumludur.  $H_2O_2$ 'ye afinitesi oldukça yüksek olduğu için bitkilerde  $H_2O_2$ 'nin detoksifikasyonu konusunda en etkili enzimdir. Srivastava ve arkadaşları (2005) tuz stresi uyguladıkları *Anabaena doliolum*'da APOD aktivitesinin arttığını bildirmişlerdir [176]. Mittova ve arkadaşları (2002) farklı domates genotipleri ile yaptığı çalışmada, tuz tolerans derecesi ile APOD aktivitesindeki artış arasında bir korelasyon bulunduğunu rapor etmişlerdir [177]. Benzer şekilde *Citrus* bitkilerinde de tuz toleransı ile artan APOD aktivitesi arasında bir ilişkinin olduğu ileri sürülmüştür [178]. Hem prokaryot hem de ökaryot canlılarda bulunan GR bir flavo-protein oksidoredüktazdır [179]. GR, APOD gibi askorbat-glutasyon döngüsünde rol oynayan bir enzimdir ve indirgenmiş glutasyon havuzunu besleyerek AOT' lere karşı savunmanın önemli bir parçasını oluşturur. GR büyük oranda kloroplastlarda bulunmasına rağmen, mitokondri ve sitoplazmada da gözlenmiştir [180]. GR, okside durumdaki glutasyonu (GSSG) NADPH molekülünden aldığı bir elektronu kullanarak indirgenmiş forma (GSH) dönüştürür [181]. GR aktivitesinde ve GSH miktarında meydana gelen değişimler bitki türlerinin çeşitli stres faktörlerine karşı tolerans geliştirmesinde oldukça önemlidir. Eyidoğan ve Öz (2005) nohut bitkisinin yaprak dokularında, Kukreja ve arkadaşları (2005) kök dokularında, Srivastava ve arkadaşları (2005) ise *A. doliolum*'da tuz stresi uygulamaları sonucu GR aktivitesinin arttığını bildirmişlerdir [182, 169, 176]. Doğru (2014) tuz stresi uyguladığı 3167 ve Bora adlı mısır genotiplerinde tuz stresinin GR aktivitesini artırdığını rapor etmiştir [8]. Hernandez ve arkadaşları (1999) bezelye bitkisinde, Parida ve arkadaşları (2004) ise *Bruguiera parviflora* bitkisinde tuz stresinin GR aktivitesini artırdığını gözlemlemişlerdir [55, 6]. MDHAR kloroplastik ve sitoplazmik izozimleri bulunan bir flavin adenin dinükleotid enzimidir. MDHAR enzimi APOD ile birlikte mitokondri ve peroksizomlarda  $H_2O_2$ 'nin detoksifikasyonundan sorumludur [183]. Transgenik tütün bitkilerinde MDHAR geninin aşırı ekspresyonunun tuz toleransını artırdığı belirlenmiştir [184]. DHAR enzimi oksitlenmiş askorbik asitten indirgenmiş askorbik asidin

oluşumunu sağlayan reaksiyonu katalizler. Hücrelerde stres faktörlerinin neden olduğu AOT birikimine karşı tolerans için indirgenmiş askorbat miktarının regülasyonu oldukça önemlidir. DHAR enziminin aktivitesindeki artışlar da birçok abiyotik stres faktörüne karşı geliştirilen tolerans için gereklidir. Tütün ve *Arabidopsis* bitkilerinde de tuz toleransı ile DHAR enziminin aktivitesindeki artışlar arasında bir korelasyonun bulunduğu ortaya çıkarılmıştır [185, 184]. Tuz stresi uygulanan *Cicer arietinum* bitkisinde de DHAR aktivitesinin artmasıyla birlikte tuz toleransının da arttığı rapor edilmiştir [186]. Hernandez ve arkadaşları (1999) ise bezelye yapraklarındaki DHAR aktivitesinin sadece yüksek tuz konsantrasyonlarında (130-160 mM) indüklendiğini belirtmişlerdir [55]. Katalaz enzimi tetramer yapısına sahip olan, hem içeren ve  $H_2O_2$ 'nin doğrudan doğruya su ve oksijene dönüşümünü sağlayan reaksiyonu katalizleyen bir enzimdir. Stres koşulları altındaki bitkilerde AOT'lerin detoksifikasyonu için önemli bir fonksiyone sahiptir [23]. Eyidoğan ve Öz (2005), tuz stresi altındaki nohut yapraklarında katalaz aktivitesinin önemli derecede arttığını belirlemiştir [182]. Benzer şekilde nohut bitkisinin köklerinde de tuz stresinin katalaz aktivitesini artırdığı belirlenmiştir [169]. *A. doliolum*'da ise tuz stresinin katalaz aktivitesini azalttığı rapor edilmiştir [176]. Katalaz aktivitesinin tuz stresine maruz bırakılan soya, [187], salatalık [188], dut [189] ve hardal bitkilerinde [57] arttığı da ortaya çıkarılmıştır. GPOD temelde IAA'nın parçalanmasından, lignin biyosentezinden ve  $H_2O_2$ 'yi parçalayarak biyotik stres faktörlerine karşı bir savunma mekanizması oluşturmaktan sorumludur. *Vigna radiata* [190] ve *Oryza sativa* [191] bitkilerinin yapraklarında, tuz stresi uygulamaları sonucu GPOD aktivitesinin arttığı belirtilmiştir. Doğru (2014) ise tuz stresi altındaki mısır genotiplerinden 3167 ve 32K61 genotiplerinin yapraklarındaki GPOD aktivitesinin arttığını, Bora genotipinde ise azaldığını ve GPOD aktivitesindeki değişimlerin genotipe bağlı olarak farklılık gösterdiğini belirlemiştir [8]. Tuz stresinin duyarlı bir domates genotipinin köklerinde GPOD aktivitesini azalttığı, ancak toleranslı genotipte ise artırdığı gözlenmiştir [192]. GPOD ve diğer antioksidant enzimlerin bitkilerde tuz stresinin neden olduğu oksidatif hasarın boyutlarını azalttığı da bildirilmiştir [193, 194].

Askorbik asit bitkilerde yaygın olarak bulunan, AOT'lerin neden olduğu oksidatif hasarları minimum seviyeye indiren veya tamamen ortadan kaldıran, suda çözünme özelliğine sahip olan antioksidant bir moleküldür [195]. İndirgenmiş askorbik asidin rejenerasyonu bitki metabolizması açısından oldukça önemlidir. Çünkü okside formdaki askorbik asit (dehidro askorbik asit; DHA), indirgenmediği takdirde çok kısa bir süre içinde parçalanabilir. Askorbik asit en etkili AOT temizleyicisi olarak kabul edilir. Çünkü birçok enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyona, gereksinim duydukları elektronları askorbik asit sağlamaktadır. Askorbik asit aynı zamanda  $O_2^-$  ve  $OH^-$  radikallerini detoksifiye ederek ve tokoperoksi radikallerinden  $\alpha$ -tokoferol oluşumunu sağlayarak, membranları AOT'lerin neden olabileceği hasarlara karşı korur. Diğer yandan

askorbik asit, violoksantin de-epoksidaz enzimi için kofaktör olarak görev yapar ve absorblandıktan sonra kullanılmayan ve fotosentetik birimlere zarar verebilecek olan aşırı ışık enerjisinin tüketilmesini sağlar [196]. Yapraklardaki askorbik asit miktarı ile bitkilerin stres faktörlerine tolerans dereceleri arasında bir ilişki olduğu bildirilmiştir. Örneğin yapraklarındaki askorbik asit miktarı yüksek olan tütün ve kavak bitkilerinde oksidatif stres hasarlarının azaldığı rapor edilmiştir [197]. Doğru (2014), tuz stresinin bazı mısır genotiplerinin yapraklarındaki indirgenmiş askorbik asit miktarını artırırken, okside formdaki askorbik asit miktarını azalttığını belirlemiştir [8]. Agarwal ve Shaheen (2007) de tuz stresi altındaki *Momordica charantia* bitkilerinin yapraklarındaki askorbik asit miktarının kontrole göre arttığını ortaya çıkarmıştır [198]. Farklı bitki türlerinde yapılan çalışmalar da tuz stresinin yapraklardaki askorbik asit miktarını artırdığını göstermiştir [199, 6]. Glutamin, sistein ve glisin amino asitlerinden oluşan ve bir tripeptid olan glutasyon, bitkilerde AOT' lerin neden olduğu oksidatif strese karşı en önemli savunma mekanizmalarından birini oluşturmaktadır. Glutasyonun bitkilerde AOT' lerin neden olduğu oksidatif strese karşı savunmada rol oynayabilmesi için indirgenmiş formda bulunması gerekmektedir [200]. Glutasyon;  $^1O_2$ ,  $H_2O_2$  ve en toksik AOT olan  $OH^-$  radikalinin potansiyel temizleyicisidir [201]. Glutasyon ayrıca, askorbat-glutasyon döngüsünde indirgenmiş askorbik asidin oluşumunu sağlayarak, antioksidant savunma sisteminde önemli bir fonksiyonu yerine getirir. Şiddetli strese maruz kalan bitkilerde genellikle indirgenmiş glutasyon miktarının azaldığı, redoks durumunun bozularak bitki dokularında okside formdaki glutasyon miktarının arttığı ve oksidatif hasarların meydana geldiği belirlenmiştir [202]. Creissen ve arkadaşları (1999), *Vigna radiata*' nın tuza toleranslı olan Pusa Bold adlı genotipinin yapraklarındaki indirgenmiş glutasyon miktarının daha yüksek olduğunu ve bu genotipte meydana gelen oksidatif hasarın boyutlarının da daha düşük olduğunu bildirmişlerdir [203]. Glutasyonun farklı stres koşulları altında fotosentetik aygıtın oksidatif hasara karşı korunmasında da rol oynadığı bilinmektedir. Tuza toleranslı olan *Brassica napus* bitkilerinde, glutasyon miktarındaki artışın tuz stresinin olumsuz etkilerini azalttığı belirlenmiştir [204]. Gossett ve arkadaşları (1996) da, tuza toleranslı olan pamuk genotiplerinde indirgenmiş glutasyon miktarının duyarlı olanlara göre daha yüksek olduğunu rapor etmiştir [205]. İndirgenmiş glutasyon aynı zamanda AOT' lerin detoksifikasyonunda rol oynayan glutasyon transferaz ve glutasyon peroksidaz gibi enzimler için bir substrat niteliğindedir [206]. Tokoferoller, yağda çözünme özelliğine sahip olan, AOT ve lipid radikallerinin detoksifikasyonunda rol oynayan moleküllerdir [207]. Kloroplastların tilakoid membranlarında lokalize olan tokoferoller,  $^1O_2$ ' yi detoksifiye ederek membran stabilitesini sağlar. Tokoferollerin bitkilerde bulunan dört farklı izomerinden ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ve  $\delta$ -) sadece  $\alpha$ -tokoferol, sahip olduğu üç tane metil grubundan dolayı en kuvvetli antioksidant aktiviteye sahiptir [208]. Gelişmiş bitkilerde tokoferollerin sentezinden sorumlu genlerin ekspresyonunun oksidatif stresle indüklenebileceği bildirilmiştir [209]. Tuz stresi altındaki *A. doliohum*' da  $\alpha$ -tokoferol miktarının artış gösterdiği ortaya

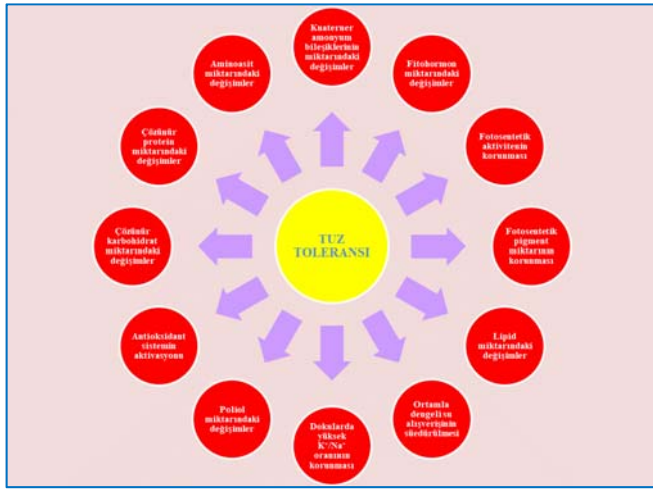
çıkartılmıştır [176]. Trebst ve arkadaşları (2002), oksidatif stres altındaki *Chlamydomonas reinhardtii*' de fotosentetik aktivitenin korunması için  $\alpha$ -tokoferol miktarının yüksek olması gerektiğini rapor etmişlerdir [210]. Farouk (2011), buğday yapraklarında tuz stresinin indüklediği yaprak senesensinin  $\alpha$ - tokoferol ile yavaşlatıldığını bulmuştur [211].  $\alpha$ -tokoferolün özellikle tilakoid membranlarda lipid peroksidasyon oranını azalttığı belirlenmiştir [212]. Karotenoid grubu pigmentlerden olan  $\beta$ -karoten; aşırı ışık enerjisini ortama ısı olarak vererek veya AOT' leri detoksifiye edip lipid peroksidasyonunu yavaşlatarak tüm fotosentetik organizmalarda ışığın neden olabileceği hasarlara karşı koruma sağlar. Bunun dışında karotenoidler; üçlü uyarılmış klorofil molekülünün ( $klo^3$ ),  $^1O_2$  ve fotosentez sırasında oluşabilecek diğer AOT' lerin zararlı etkilerine karşı fotosentetik aygıtın korunmasını sağlamaktadır [213]. Yapılan bir çalışmada 100 mM konsantrasyonunda tuz uygulanan pirinç yapraklarında karotenoid miktarının kontrole göre %36 oranında azaldığı belirlenmiştir [50]. *Vigna radiata*' da artan tuz konsantrasyonlarının yapraklardaki karotenoid ve ksantofil pigmentlerinin miktarını azalttığı gözlenmiştir [214]. Benzer şekilde tuz stresi altındaki *Greviela arenaria*, domates ve *B. parviflora* bitkilerinin yapraklarındaki toplam karotenoid miktarının azaldığı rapor edilmiştir [48, 46, 215]. Yapılan bazı çalışmalarda da tuz stresinin yonca ve arpa bitkilerinin yapraklarındaki toplam karotenoid miktarını etkilemediği belirlenmiştir [216, 217]. Hefni ve Abdel-Kader (2006) ise toleranslı sorgum genotiplerinde tuz uygulamaları sonucunda yapraklardaki toplam karotenoid miktarının kontrollere göre artış gösterdiğini ve bunun tuz toleransı konusunda bir seleksiyon kriteri olarak kullanılabileceğini belirtmiştir [218].

Stres altındaki bitkilerde antioksidant sistemin etkinliğinde meydana gelen değişimlerin araştırılması oldukça önemlidir. Çünkü bu değişimler farklı bitki türlerinin ve aynı türe ait farklı genotiplerin herhangi bir stres faktörüne karşı tolerans ve duyarlılık derecesi hakkında bilgiler sağlamaktadır.

#### 4. SONUÇ

Günümüzde farklı sebeplerden dolayı yeryüzündeki tarımsal alanlarda tuz birikimi sürekli artmakta ve bu da hem ürün miktarını hem de ürün kalitesini azaltmaktadır. Bu tip arazilerin, tuz miktarının azaltılması ile tekrar tarıma uygun duruma getirilmesi hemen hemen imkansızdır. Bu durumda tarımsal verimliliği artırmak için atılması gereken en önemli adım ekonomik öneme sahip olan bitki türlerinin tuza tolerans derecelerinin belirlenmesi ve buna uygun tarımsal yaklaşımların geliştirilmesidir. Bitkilerde tuz toleransı ile ilgili potansiyel fizyolojik ve biyokimyasal parametreler şekil 7' de özetlenmiştir. Tuz stresi bitkilerde fotosentetik aktiviteyi azaltmaktadır. Bunun sonucunda bitkilerde kuru madde birikimi ve büyüme hızı da azalmaktadır. Tuz stresi ayrıca bitkilerin topraktan aldıkları su miktarını azaltmakta ve mineral madde beslenmesini de olumsuz etkilemektedir. Ancak tuz stresi koşullarında fotosentetik aktivitesini ve

büyümesini belli oranda devam ettirebilen tür ve genotipler tuza toleranslı olarak kabul edilmektedir. Toleranslı bitkiler aynı zamanda tuz stresi altında hücrel osmoregülasyondan sorumlu olan çözünür karbohidrat, çözünür protein, bazı amino asitler, kuaterner amonyum bileşikleri ve polioller gibi bileşikleri dokularında biriktirerek topraktan su alımını devam ettirebilmektedir. Dokularda uygun hormonal değişimlerin meydana gelmesi de bitkilerde tuz toleransının gelişmesine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca antioksidant enzim aktivitelerinde ve antioksidant moleküllerin miktarında uygun değişimlerin meydana gelmesi de bitkilerde tuz toleransının gelişmesi için önemlidir.



Şekil 7. Bitkilerde tuz toleransının gelişmesi ile ilgili fizyolojik ve biyokimyasal parametreler.

Bitkilerde tuz toleransının gelişmesi ile ilgili birçok fizyolojik ve biyokimyasal mekanizmanın varlığı söz konusudur. Bu nedenle bitkilerde tuz toleransının anlaşılması oldukça zordur. Ayrıca bu mekanizmaların hiçbirisi bitkilerde tuz toleransının sağlanması konusunda tek başına etkili değildir. Bu durumda bu mekanizmaların tuz toleransının gelişmesi konusunda sağladıkları katkıları ve aralarındaki etkileşimlerin de ortaya çıkarılması gerekmektedir. Bu tip bilgilerin elde edilmesi, ıslah çalışmaları ile tuza toleranslı genotiplerin geliştirilmesi konusunda da faydalı olacaktır.

## KAYNAKÇA

[1] S. Allakhverdiev, A. Sakamoto, Y. Nishimaya, M. Inaba and N. Murata, "Ionic and osmotic effects of NaCl-induced inactivation of photosystems I and II in *Synechococcus* sp.", *Plant Physiol.*, 123, 1047–1056, 2000.  
 [2] J. C. Russel, L. Kadry and A. B. Hanna, "Sodic soils in Iraq", *Agrokomiya ES Talajtan*, 14, 91-97, 1965.  
 [3] K. N. Singh and C. Chatrath, *Salinity tolerance*, CIMMYT, Mexico, 2001.  
 [4] D. Rhoades and P. J. Rich, "Preliminary genetic studies of the phenotype of betaine deficiency in *Zea mays* L.", *Plant Physiol.*, 88, 102-108, 1988.

[5] E. Yılmaz, A. L. Tuna ve B. Bürün, "Bitkilerin Tuz Stresi Etkilerine Karşı Geliştirdikleri Tolerans Stratejileri", *CBÜFBD*, 7, 47-66, 2011.  
 [6] A. K. Parida, A. B. Das and P. Mohanty, "Investigations on the antioxidative defense responses to NaCl stress in a mangrove, *Bruguiera parviflora*: differential regulations of isoforms of some antioxidative enzymes", *Plant Growth Reg.*, 42, 213-226, 2004.  
 [7] M. Hasanuzzaman, M. Fujita, M. N. Islam, K. U. Ahamed and K. Nahar, "Performance of four irrigated rice varieties under different levels of salinity stress", *IJIB*, 6, 85-90, 2009.  
 [8] A. Doğru, "Farklı mısır genotiplerinde tuz stresinin antioksidant sistem üzerindeki etkileri", 22. Ulusal Biyoloji Kongresi 2014, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 430, (2014).  
 [9] S. Zaimoğlu ve A. Doğru, "Farklı mısır genotiplerinde tuz stresinin bazı büyüme parametreleri ve fotosentetik aktivite üzerindeki etkileri", 23. Ulusal Biyoloji Kongresi 2016, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, 270, (2016).  
 [10] P. Ahmad and S. Sharma, "Physio-biochemical attributes in two cultivars of mulberry (*M. alba*) under NaHCO<sub>3</sub> stress", *Int. J. Plant Produc.*, 4, 79-86, 2010.  
 [11] E. P. Murakeozy, Z. Nagy, C. Duhaze, A. Bouchereau and Z. Tuba, "Seasonal changes in the levels of compatible osmolytes in three halophytic species of inland saline vegetation in Hungary", *J. Plant Physiol.*, 160, 395-401, 2003.  
 [12] M. A. Wimmer, K. H. Muhling, A. Läuchli, P. H. Brown and H. E. Goldbach, "The interaction between salinity and boron toxicity affects the subcellular distribution of ions and proteins in wheat leaves", *Plant Cell Environ.*, 26, 1267-1274, 2003.  
 [13] M. M. F. Mansour, "Nitrogen containing compounds and adaptation of plants to salinity stress", *Biol. Plant.*, 43, 491–500, 2000.  
 [14] W. J. Yang, P. J. Rich, J. D. Axtell, K. V. Wood, C. C. Bonham, G. Ejeta, M. V. Mickelbart and D. Rhodes, "Genotypic variation for glycinebetaine in sorghum", *Crop Sci.*, 43,162-169, 2003.  
 [15] T. Abebe, A. C. Guenzi, B. Martin and J. C. Cushman, "Tolerance of mannitol-accumulating transgenic wheat to water stress and salinity", *Plant Physiol.*, 131, 1748-1755, 2003.  
 [16] L. Kerkeb, J. P. Donaire and M. P. Rodriguez-Rosales, "Plasma membrane H<sup>+</sup>-ATPase activity is involved in adaptation of tomato calli to NaCl", *Physiol. Plant.*, 111, 483–490, 2001.  
 [17] I. Aziz and M. A. Khan, "Experimental assessment of salinity tolerance of *Ceriops tagal* seedlings and saplings from the Indus delta, Pakistan", *Aquat. Bot.*, 70, 259–268, 2001.  
 [17] J. M. Ribaut and P. E. Pilet, "Water stress and indole-3-acetic acid content of maize roots", *Planta* 193, 502-507, 1994.  
 [18] T. Hisamatsu, M. Koshioka., S. Kubota, Y. Fujime, R. W. King and L. N. Mander, "The role of gibberellin in the control of growth and flowering in *Matthiola incana*", *Physiol. Plant.*, 109, 97-105, 2000.

- [19] P. D. Hare, W. A. Cress and J. van Staden, "The involvement of cytokinins in plant responses to environmental stress", *Plant Growth Reg.*, 23, 79-103, 1997.
- [20] N. Chakrabarti and S. Mukherji, "Alleviation of NaCl stress by pretreatment with phytohormones in *Vigna radiata*", *Biol. Plant.*, 46, 589-594, 2003.
- [21] G. R. Cramer and S. A. Quarrie, "Abscisic acid is correlated with the leaf growth inhibition of four genotypes of maize differing in their response to salinity", *Funct. Plant Biol.*, 29, 111-115, 2002.
- [22] H. Pedranzani, G. Racagni, S. Alemano, O. Miersch, I. Ramirez, H. Pena-Cortes, E. Taleisnik, E. Machado-Domenech and G. Abdala, "Salt tolerant tomato plants show increased levels of jasmonic acid", *Plant Growth Reg.*, 41, 149-158, 2003.
- [23] N. Garg and G. Manchanda, "ROS generation in plants: Boon or Bane", *Plant Biosystems*, 143, 8-96, 2009.
- [24] V. Chinnusamy, A. Jagendorf and J. K. Zhu, "Understanding and improving salt tolerance in plants", *Crop Sci.*, 45, 437-448, 2005.
- [25] A. Kadioğlu, *Bitki Fizyolojisi*, Trabzon: Efsen Ofset Matbaacılık, 2011.
- [26] K. K. Tanji, *Salinity in the soil environment*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [27] H. Marschner, *Mineral Nutrition of Higher Plants*, London: Academic Press, 1995.
- [28] M. Tester and R. Davenport, "Na<sup>+</sup> tolerance and Na<sup>+</sup> transport in higher plants", *Ann. Bot.*, 91, 503-507, 2003.
- [29] R. Munns, D. Schachtman and A. Condon, "The significance of a two-phase growth response to salinity in wheat and barley", *Funct. Plant Biol.*, 22, 561-569, 1995.
- [30] P. M. Hasegawa, R. A. Bressan, J. K. Zhu and H. J. Bohnert, "Plant cellular and molecular responses to high salinity", *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 51, 463-499, 2000.
- [30] R. Munns and M. Tester, "Mechanisms of salinity tolerance", *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 59, 651-681, 2008.
- [31] A. Läuchli and S. R. Grattan, *Plant Growth and Development Under Salinity Stress*, Netherlands: Springer, 2007.
- [32] R. Munns, "Comparative physiology of salt and water stress", *Plant Cell Environ.*, 25, 239-250, 2002.
- [33] R. Davenport, R. James, A. Zakrisson-Plogander, M. Tester and R. Munns, "Control of sodium transport in durum wheat", *Plant Physiol.*, 137, 807-818, 2005.
- [34] C. Foyer and G. Noctor, "Redox sensing and signalling associated with reactive oxygen in chloroplasts, peroxisomes and mitochondria", *Physiol. Plantarum*, 119, 355-364, 2003.
- [35] J. C. Papp, M. C. Ball and N. Terry, "A comparative study of the effects of NaCl salinity on respiration, photosynthesis, and leaf extension growth in *Beta vulgaris* L. (sugar beet)", *Plant, Cell Environ.*, 6, 675-677, 1983.
- [36] Y. Wang, N. Nil, "Changes in chlorophyll, ribulose biphosphate carboxylase-oxygenase, glycine betaine content, photosynthesis and transpiration in *Amaranthus tricolor* leaves during salt stress", *J. Hortic. Sci. Biotechnol.*, 75, 623-627, 2000.
- [37] K. Chartzoulakis and G. Klapaki, "Response of two green house pepper hybrids to NaCl salinity during different growth stages", *Sci. Hortic.*, 86, 247-260, 2000.
- [38] L. F. M. Marcelis and J. van Hooijdonk, "Effect of salinity on growth, water use and nutrient use in radish (*Raphanus sativus* L.)", *Plant and Soil*, 215, 57-64, 1999.
- [39] H. Kurban, H. Saneoka, K. Nehira, R. Adilla, G. S. Premachandra and K. Fujita, "Effect of salinity on growth, photosynthesis and mineral composition in leguminous plant *Alhagi pseudoalhagi* (Bieb.)", *Soil Sci. Plant Nutr.*, 45, 851-862, 1999.
- [40] M. Mohammad, R. Shibli, M. Ajouni and L. Nimri, "Tomato root and shoot responses to salt stress under different levels of phosphorus nutrition", *J. Plant Nutr.*, 21, 1667-1680, 1998.
- [41] D. A. Meloni, M. A. Oliva, H. A. Ruiz and C. A. Martinez, "Contribution of proline and inorganic solutes to osmotic adjustment in cotton under salt stress", *J. Plant Nutr.*, 24, 599-612, 2001.
- [42] S. Khatun and T. J. Flowers, "Effects of salinity on seed set in rice", *Plant Cell Environ.*, 18, 61-67, 1995.
- [43] S. Mittal, N. Kumari and V. Sharma, "Differential response of salt stress on *Brassica juncea*: photosynthetic performance, pigment, proline, D1 and antioxidant enzymes", *Plant Physiol. Biochem.*, 54, 17-26, 2012.
- [44] S. Mitsuya, Y. Takeoka and H. Miyake, "Effects of sodium chloride on foliar ultrastructure of sweet potato (*Ipomoea batatas* Lam.) plantlets grown under light and dark conditions *in vitro*", *J. Plant Physiol.*, 157, 661-667, 2000.
- [45] S. Bruns and C. Hecht-Buchholz, "Light and electron-microscope studies on the leaves of several potato cultivars after application of salt at various developmental stages", *Potato Res.*, 33, 33-41, 1990.
- [46] R. A. Khavarinejad and Y. Mostofi, "Effects of NaCl on photosynthetic pigments, saccharides, and chloroplast ultrastructure in leaves of tomato cultivars", *Photosynthetica*, 35, 151-154, 1998.
- [47] P. Agastian, S. J. Kingsley and M. Vivekanandan, "Effect of salinity on photosynthesis and biochemical characteristics in mulberry genotypes", *Photosynthetica*, 38, 287-290, 2000.
- [48] B. F. Kennedy and L. F. De Fillippis, "Physiological and oxidative response to NaCl of the salt tolerant *Grevillea ilicifolia* and the salt sensitive *Grevillea arenaria*", *J. Plant Physiol.*, 155, 746-754, 1999.
- [49] A. N. M. Alamgir and M. Y. Ali, "Effect of salinity on leaf pigments, sugar and protein concentration and chloroplast ATPase activity of rice (*Oryza sativa* L.)", *Bangladesh J. Bot.*, 28, 145-149, 1999.
- [50] S. Chutipaijit, S. Cha-um, and K. Sompornpailin, "High contents of proline and anthocyanin increase protective response to salinity in *Oryza sativa* L. spp. Indica", *Aust. J. Crop Sci.*, 5, 1191-1198, 2011.
- [51] K. Maxwell and G. N. Johnson, "Chlorophyll fluorescence-A practical guide", *J. Exp. Bot.*, 51, 659-668, 2000.
- [52] R. Munns and A. Termatt, "Whole plant responses to salinity", *Aust. J. Plant Physiol.*, 13, 143-160, 1986.



- [53] J. Zhu and F. C. Meinzer, "Efficiency of C-4 photosynthesis in *Atriplex lentiformis* under salinity stress", *Aust. J. Plant Physiol.*, 26, 79-86, 1999.
- [54] M. P. Reddy, S. Sanish and E. R. R. Iyengar, "Photosynthetic studies and compartmentation of ions in different tissues of *Salicornia brachiata* Roxb. under saline conditions", *Photosynthetica* 26, 173-179, 1992.
- [55] J. A. Hernandez, A. Campillo, A. Jimenez, J. J. Alacon and F. Sevilla, "Response of antioxidant systems and leaf water relations to NaCl stress in pea plants", *New Phytol.*, 141, 241-251, 1999.
- [56] R. Romeroaranda, T. Soria and J. Cuartero, "Tomato plant-water uptake and plant-water relationships under saline growth conditions", *Plant Sci.*, 160, 265-272, 2001.
- [57] P. Ahmad, K. R. Hakeem, A. Kumar, M. Ashraf and N. A. Akram, "Salt-induced changes in photosynthetic activity and oxidative defense system of three cultivars of mustard (*Brassica juncea* L.)", *Afr. J. Biotechnol.*, 11, 2694-2703, 2012.
- [58] M. Ashraf, "Some important physiological selection criteria for salt tolerance in plants", *Flora*, 199, 361-375, 2004.
- [59] T. Matsumura, M. Kanechi, N. Inagaki and S. Maekawa, "The effects of salt stress on ion uptake, accumulation of compatible solutes, and leaf osmotic potential in safflower, *Chrysanthemum paludosum* and sea aster", *J. Jpn. Soc. Hortic. Sci.*, 67, 426-431, 1998.
- [60] K. Chaudhuri and M. A. Choudhuri, "Effect of short-term NaCl stress on water relations and gas exchange of two jute species", *Biol. Plant.*, 40, 373-380, 1997.
- [61] S. Gulzar, M. A. Khan and I. A. Ungar, "Salt tolerance of a coastal salt marsh grass", *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 34, 2595-2605, 2003.
- [62] C. M. Lu, N. W. Qiu, Q. T. Lu, B. S., Wang and T. Y. Kuang, "Does salt stress lead to increased susceptibility of photosystem II to photoinhibition and changes in photosynthetic pigment composition in halophyte *Suaeda salsa* grown outdoors", *Plant Sci.*, 163, 1063-1068, 2002.
- [63] W. J. Cram, *Negative feedback regulation of transport in cells*, Berlin: Springer-Verlag, 1976.
- [64] M. Ashraf and M. Tufail, "Variation in salinity tolerance in sunflower (*Helianthus annuus* L.)", *J. Agron. Soil Sci.*, 174, 351-362, 1995.
- [65] M. Ashraf and H. Fatima, "Responses of some salt tolerant and salt sensitive lines of safflower (*Carthamus tinctorius* L.)", *Acta Physiol. Plant.*, 61-71, 1995.
- [66] C. G. Hounsa, E. V. Brandt, J. Thevelein, S. Hohmann and B. A. Prior, "Role of trehalose in survival of *Saccharomyces cerevisiae* under osmotic stress", *Microbiology*, 144, 671-680, 1998.
- [67] O. J. M. Goddijn and K. van Dun, "Trehalose metabolism in plants", *TIBS*, 4, 315-319, 1999.
- [68] M. A. Singer and S. Lindquist, "Multiple effects of trehalose on protein folding *in vitro* and *in vivo*", *Molec. Cell.*, 1, 639-648, 1998.
- [69] T. Yamada, Y. Takatsu, T. Manabe, M. Kasumi and W. Marubashi, "Suppressive effect of trehalose on apoptotic cell death leading to petal senescence in ethylene-insensitive flowers of gladiolus", *Plant Sci.*, 164, 213-221, 2003.
- [70] F. Fougere, D. Le Rudulier and J. G. Streeter, "Effects of salt stress on amino acid, organic acid, and carbohydrate composition of roots, bacteroids, and cytosol of alfalfa (*Medicago sativa* L.)", *Plant Physiol.*, 96, 1228-1236, 1991.
- [71] A. K. Garg, J. K. Kim, T. G. Owens, A. P. Ranwala, Y. Do Choi, L. V. Kochian and R. J. Wu, "Trehalose accumulation in rice plants confers high tolerance levels to different abiotic stresses", *PNAS*, 99, 15898-15903, 2002.
- [72] I. C. Jang, S. C. Oh, J. S. Seo, W. B. Choi, S. I. Song, C. H. Kim, Y. S. Kim, H. S. Seo, Y. Do Choi, B. H. Nahm and J. K. Kim, "Expression of a bifunctional fusion of the *Escherichia coli* genes for trehalose-6-phosphate synthase and trehalose-6-phosphate phosphatase in transgenic rice plants increases trehalose accumulation and abiotic stress tolerance without stunting growth", *Plant Physiol.*, 131, 516-524, 2003.
- [73] G. Ali, P. S. Srivastava and M. Iqbal, "Proline accumulation, protein pattern and photosynthesis in regenerants grown under NaCl stress", *Biol. Plant.*, 42, 89-95, 1999.
- [74] N. K. Singh, C. A. Bracken, P. M. Hasegawa, A. K. Handa, S. Buckel, M. A. Hermodson, F. Pfankoch, F. E. Regnier and R. A. Bressan, "Characterization of osmotin. A thaumatin-like protein associated with osmotic adjustment in plant cells", *Plant Physiol.*, 85, 529-536, 1987.
- [75] A. Pareek, S. L. Singla, and A. Grover, *Salt responsive proteins/genes in crop plants*, New Delhi: Oxford and IBH Publication, 1997.
- [76] J. C. Thomas and H. J. Bohnert, "Salt stress perception and plant growth regulators in the halophyte *Mesembryanthemum crystallinum*", *Plant Physiol.*, 103, 1299-1304, 1993.
- [77] W. J. Hurkman, H. P. Rao and C. K. Tanaka, "Germin-like polypeptides increase in barley roots during salt stress", *Plant Physiol.*, 97, 366-374, 1991.
- [78] Z. Q. Cheng, J. Targolli, X. Q. Huang and R. Wu, "Wheat LEA genes, PMA80 and PMA1959, enhance dehydration tolerance of transgenic rice (*Oryza sativa* L.)", *Mol. Breed.*, 10, 71-82, 2002.
- [79] A. Yamada, T. Saitoh, T. Mimura and Y. Ozeki, "Expression of mangrove allene oxide cyclase enhances salt tolerance in *Escherichia coli*, yeast, and tobacco cells", *Plant Cell Physiol.*, 43, 903-910, 2002.
- [80] W. J. Hurkman, C. S. Fornari and C. K. Tanaka, "A comparison of the effect of salt on polypeptide and translatable mRNA in roots of a salt tolerant and salt sensitive cultivar of barley", *Plant Physiol.*, 90, 1444-1456, 1989.
- [81] S. Uma, T. G. Prasad and M. U. Kumar, "Genetic variability in recovery growth and synthesis of stress proteins in response to polyethylene glycol and salt stress in finger millet", *Ann. Bot.*, 76, 43-49, 1995.
- [82] M. Ashraf and J. W. O'Leary, "Changes in soluble proteins in spring wheat stressed with sodium chloride", *Biol. Plant.*, 42, 113-117, 1999.
- [83] F. Sarhan and M. Perras, "Accumulation of a high molecular weight protein during cold hardening of wheat (*Triticum aestivum* L.)", *Plant Cell Physiol.*, 28, 1173-1179, 1987.

- [84] M. Ashraf and A. Waheed, "Responses of some local/exotic accessions of lentil (*Lens culinaris* Medic.) to salt stress", *J. Agron. Soil Sci.*, 170, 103-112, 1993.
- [85] M. Ashraf, "Organic substances responsible for salt tolerance in *Eruca sativa*", *Biol. Plant.*, 36, 255-259, 1994.
- [86] B. Rabe, "Stress physiology: the functional significance of the accumulation of nitrogen containing compounds", *J. Hort. Sci.*, 65, 231-243, 1990.
- [87] R. S. Dubey, *Photosynthesis in plants under stressful conditions*, New York: Marcel Dekker, 1997.
- [88] E. Abraham, G. Rigo, G. Szekely, R. Nagy, C. Koncz and L. Szabados, "Light- dependent induction of proline biosynthesis by abscisic acid and salt stress is inhibited by brassinosteroid in *Arabidopsis*", *Plant Mol. Biol.*, 51, 363-372, 2003.
- [89] R. Storey, N. Ahmad and R. G. Wyn Jones, "Taxonomic and ecological aspects of the distribution of glycinebetaine and related compounds in plants", *Oecologia* 27, 319-322, 1977.
- [90] T. Yamaya and H. Matsumoto, "Accumulation of asparagines in NaCl-stressed barley seedlings", *Ber. Ohara Ins. Land. Biol.*, 19, 181-188, 1989.
- [91] M. A. A. Gadallah, "Effects of proline and glycinebetaine on *Vicia faba* responses to salt stress", *Biol. Plant.*, 42, 249-257, 1999.
- [92] A. Maggio, S. Miyazaki, P. Veronese, T. Fujita, J. I. Ibeas, B. Damsz, M. L. Narasimhan, P. M. Hasegawa, R. J. Joly and R. A. Bressan, "Does proline accumulation play an active role in stress induced growth reduction?", *Plant J.*, 31, 699-712, 2002.
- [92] S. J. M. Lutts, J. M. Kinet and J. Bouharmont, "Effects of salt stress on growth, mineral nutrition and proline accumulation in relation to osmotic adjustment in rice (*Oryza sativa* L.) cultivars differing in salinity tolerance", *Plant Growth Regul.*, 19, 207-218, 1996.
- [93] T. D. Colmer, E. Epstein and J. Dvorak, "Differential solute regulation in leaf blades of various ages in salt sensitive wheat and a salt-tolerant wheat x *Lophopyrum elongatum* (Host.) A. Love amphiploid", *Plant Physiol.*, 108, 1715-1724, 1995.
- [94] M. I. Lone, J. S. H. Kueh, R. G. Wyn Jones and S. W. J. Bright, "Influence of proline and glycinebetaine on salt tolerance of cultured barley embryos", *J. Exp. Bot.*, 38, 479-490, 1987.
- [95] A. B. Garcia, J. Almeida-Engler, S. Lyer, T. Gerats, M. Van Montagu and A. B. Caplan, "Effects of osmoprotectants upon NaCl stress in rice", *Plant Physiol.*, 115, 159-169, 1997.
- [96] I. Ahmad, S. J. Wainwright and G. R. Stewart, "The solute and water relations of *Agrostis stolonifera* ecotypes differing in their salt tolerance", *New Phytol.*, 87, 615-629, 1981.
- [97] S. Jain, H. S. Nainawatee, R. K. Jain and J. B. Chowdhury, "Proline status of genetically stable salt-tolerant *Brassica juncea* L. somaclones and their parent cv. Parkash", *Plant Cell Rep.*, 9, 684-687, 1991.
- [98] P. B. Kirti, S. Hadi and V. L. Chopra, "Seed transmission of salt tolerance in regenerants of *Brassica juncea* selected *in vitro*", *Cruciferae News.*, 85, 14-15, 1991.
- [99] S. Madan, H. S. Nainawatee, R. K. Jain and J. B. Chowdhury, "Proline and proline metabolizing enzymes in *in vitro* selected NaCl-tolerant *Brassica juncea* L. under salt stress", *Ann. Bot.*, 76, 51-57, 1995.
- [100] A. B. Moftah and B. B. Michel, "The effect of sodium chloride on solute potential and proline accumulation in soybean leaves", *Plant Physiol.*, 83, 283-286, 1987.
- [101] M. Ashraf, "The effect of NaCl on water relations, chlorophyll, and protein and proline contents of two cultivars of blackgram (*Vigna mungo* L.)", *Plant Soil* 119, 205-210, 1989.
- [102] C. M. Grieve and E. M. Maas, "Betaine accumulation in salt stressed sorghum", *Physiol. Plant.*, 61, 167-171, 1984.
- [103] P. H. Yancey, M. B. Clark, S. C. Hands, R. D. Bowlus and G. N. Somero, "Living with water stress: evaluation of osmolyte systems", *Science* 217, 1214-1222, 1982.
- [104] A. Mohanty, H. Kathuria, A. Ferjani, A. Sakamoto, P. Mohanty, N. Murata and A. K. Tyagi, "Transgenics of an elite indica rice variety Pusa Basmati 1 harbouring the *codA* gene are highly tolerant to salt stress", *Theor. Appl. Genet.*, 106, 51-57, 2002.
- [105] W. J. Yang, P. J. Rich, J. D. Axtell, K. V. Wood, C. C. Bonham, G. Ejeta, M. V. Mickelbart and D. Rhodes, "Genotypic variation for glycinebetaine in sorghum", *Crop Sci.*, 43, 162-169, 2003.
- [106] H. Genard, J. Le Saos, J. Hillard, A. Tremolieres and J. Boucaud, "Effect of salinity on lipid composition, glycinebetaine content and photosynthetic activity in chloroplasts of *Suaeda maritima*", *Plant Physiol. Biochem.* 29, 421-427, 1991.
- [107] N. Murata, P. S. Mohanty, H. Hayashi and G. C. Papageorgiou, "Glycinebetaine stabilizes the association of extrinsic proteins with the photosynthetic oxygen-evolving complex", *FEBS Lett.*, 296, 187-189, 1992.
- [108] A. D. Hanson and R. Grumet, *Betaine accumulation: metabolic pathways and genetics*, New York: Springer, 1985.
- [109] H. Saneoka, C. Nagasaka, D. T. Hahn, W. J. Yang, G. S. Premachandra, R. J. Joly and D. Rhodes, "Salt tolerance of glycinebetaine-deficient and -containing maize lines", *Plant Physiol.*, 107, 631-638, 1995.
- [110] R. F. McCue and A. D. Hanson, "Drought and salt tolerance: towards understanding and application", *TIBTECH* 8, 358-362, 1990.
- [111] K. A. Varshney, L. P. Gangwar and N. Goel, "Choline and betaine accumulation in *Trifolium alexandrinum* L. during salt stress", *Egyptian J. Bot.*, 31, 81-86, 1988.
- [112] H. J. Bohnert, B. Shen, "Transformation and compatible solutes", *Scient. Hort.*, 78, 237-260, 1999.
- [113] A. J. Clark, K. J. Blissett and R. P. Oliver, "Investigating the role of polyols in *Cladosporium fulvum* during growth under hyper-osmotic stress and in planta", *Planta*, 216, 614-619, 2003.
- [114] D. E. Nelson, M. Koukoumanos and H. J. Bohnert, "Myo-inositol-dependent sodium uptake in ice plant", *Plant Physiol.*, 119, 165-172, 1999.
- [115] B. Halliwell, M. Grootveld and J. M. C. Gutteridge, "Methods for the measurement of hydroxyl radicals in

biochemical systems: deoxyribose degradation and aromatic hydroxylation”, *Methods Biochem. Anal.*, 33, 59-90, 1988.

[116] J. F. Moran, M. Becana, I. Iturbe-Ormaetxe, S. Frechilla, R. V. Klucas and P. Aparicio-Tejo, “Drought induces oxidative stress in pea plants”, *Planta*, 194, 346-352, 1994.

[117] N. Smirnov and Q. J. Cumbes, “Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes”, *Phytochem.*, 28, 1057-1060, 1989.

[118] M. C. Tarczynski, R. G. Jensen and H. J. Bohnert, “Expression of a bacterial *mtlD* gene in transgenic tobacco leads to production and accumulation of mannitol”, *PNAS*, 89, 2600-2604, 1992.

[119] B. Quemener and J. M. Brillouet, “Ciceritol, a pinitol digalactoside from seeds of chickpea, lentil and white lupin”, *Phytochem.*, 22, 1745-1751, 1983.

[120] J. Gorham, L. L. Hughes and R. G. Wyn Jones, “Low-molecular-weight carbohydrates in some salt-stressed plants”, *Physiol. Plant.*, 53 27-33, 1981.

[121] J. Gorham, E. McDonnell and R. G. Wyn Jones, “Pinitol and other solutes in salt-stressed *Sesbania aculeata*”, *Z. Pflanzenphysiol.*, 114, 173-178, 1984.

[122] D. E. Nelson, G. Rammesmayr and H. J. Bohnert, “Regulation of cell specific inositol metabolism and transport in plant salinity tolerance”, *Plant Cell*, 10, 753-764, 1998.

[123] E. Sheveleva, W. Chmara, H. J. Bohnert and R. G. Jensen, “Increased salt and drought tolerance by D-ononitol production in transgenic *Nicotiana tabacum* L.”, *Plant Physiol.*, 115, 1211-1219, 1997.

[124] S. C. Singh, R. P. Sinha and D. P. Hader, “Role of lipids and fatty acids in stress tolerance in cyanobacteria”, *Acta Protozool.*, 41, 297-308, 2002.

[125] A. M. Hassanein, “Alterations in protein and esterase patterns of peanut in response to salinity stress”, *Biol. Plant.*, 42, 241-248, 1999.

[126] J. L. Wu, D. M. Seliskar and J. L. Gallagher, “Stress tolerance in the marsh plane *Spartina patens*: impact of NaCl on growth and root plasma membrane lipid composition”, *Physiol. Plant.*, 102, 307-317, 1998.

[127] R. G. Ferreira, F. J. A. F. Tavora and F. F. F. Hernandez, “Dry matter partitioning and mineral composition of roots, stems and leaves of guava grown under salt stress conditions”, *Pesqui. Agropecu. Bras.*, 36, 79-88, 2001.

[128] H. Pedranzani, G. Racagni, S. Alemano, O. Miersch, I. Ramirez, H. Pena-Cortes, E. Taleisnik, E. Machado-Domenec and G. Abdala, “Salt tolerant tomato plants show increased levels of jasmonic acid”, *Plant Growth Regul.*, 41, 149-158, 2003.

[129] P. W. Morgan, *Effects of abiotic stresses on plant hormone systems*, New York: Wiley, 1990.

[130] Y. Wang, S. Mopper and K. H. Hasentein, “Effects of salinity on endogenous ABA, IAA, JA, and SA in *Iris hexagona*”, *J. Chem. Ecol.*, 27, 327-342, 2001.

[131] L. Prakash and G. Prathapasenan, “NaCl and gibberellic acid induced changes in the content of auxin, the activity of cellulose and pectin lyase during leaf growth in rice (*Oryza sativa*)”, *Ann. Bot.*, 365, 251-257, 1990.

[132] M. McConn, R. A. Creelman, F. Bell, J. E. Mullet and J. Browse, “Jasmonate is essential for insect defense in *Arabidopsis*”, *PNAS*, 94, 5473-5477, 1997.

[133] J. Lehmann, R. Atzorn, C. Bruckner, S. Reinbothe, J. Leopold, C. Wasternack and B. Parthier, “Accumulation of jasmonate, abscisic acid, specific transcripts and proteins in osmotically stressed barley leaf segments”, *Planta*, 197, 156-162, 1995.

[134] B. Kumar ve B. Singh, “Effect of plant hormones on growth and yield of wheat irrigated with saline water”, *Ann. Agric. Res.*, 17, 209-212, 1996.

[135] H. Nayyar, D. P. Walia and B. L. Kaistha, “Performance of bread wheat (*Triticum aestivum* L.) seed primed with growth regulators and inorganic salts”, *Indian J. Agric. Sci.*, 65, 116-122, 1995.

[136] M. A. Choudhuri, “Free radicals and leaf senescence – a review”, *Plant Physiol. Biochem.*, 15, 18-29, 1988.

[137] D. S. Letham, *Cytokinins*, Amsterdam: Elsevier, 1978.

[138] J. C. Thomas, E. F. McElwain and H. J. Bohnert, “Convergent induction of osmotic stress-responses: abscisic acid, cytokinin, and the effects of NaCl”, *Plant Physiol.*, 100, 416-423, 1992.

[139] S. Bozcuk, “Effect of kinetin and salinity on germination of tomato, barley and cotton seeds”, *Ann. Bot.*, 48, 81-84, 1981.

[140] J. Boucaud and I. A. Ungar, “Hormonal control of germination under saline conditions of three halophyte taxa in genus *Suaeda*”, *Physiol. Plant.*, 36, 197-200, 1976.

[141] S. S. M. Naqvi, R. Ansari and A. N. Kuawada, “Responses of salt stressed wheat seedlings to kinetin”, *Plant Sci. Lett.*, 26, 279-283, 1982.

[142] Z. Abdullah and R. Ahmad, “Effect of pre- and post-kinetin treatments on salt tolerance of different potato cultivars growing on saline soils”, *J. Agron. Crop Sci.*, 165, 94-102, 1990.

[143] M. B. Kirkham, W. R. Gardner and G. C. Gerloff, “Internal water status of kinetin-treated, salt-stressed plants”, *Plant Physiol.*, 53, 241-243, 1974.

[144] D. Kuiper, J. Schuit and P. J. C. Kuiper, “Actual cytokinin concentrations in plant tissue as an indicator for salt resistance in cereals”, *Plant Soil*, 123, 243-250, 1990.

[145] T. He and G. R. Cramer, “Abscisic acid concentrations are correlated with leaf area reductions in two salt-stressed rapid cycling Brassica species”, *Plant Soil*, 179, 25-33, 1996.

[146] E. Montero, C. Cabot, C. H. Poschenrieder and J. Barcelo, “Relative importance of osmotic-stress and ion-specific effects on ABA-mediated inhibition of leaf expansion growth in *Phaseolus vulgaris*”, *Plant Cell Environ.*, 21, 54-62, 1998.

[147] R. A. Creelman, H. S. Mason, R. J. Bensen, J. S. Boyer and J. E. Mullet, “Water deficit and abscisic acid cause differential inhibition of shoot versus root growth in soybean seedlings”, *Plant Physiol.*, 92, 205-214, 1990.

[148] W. J., Davies, F. Tardieu and C. L. Trejo, “How do chemical signals work in plants that grow in drying soil”, *Plant Physiol.*, 104, 309-314, 1994.

[149] W. D. Jeschke, A. D. Peuke, J. S. Pate and W. Hartung, “Transport, synthesis and catabolism of abscisic acid (ABA) in intact plants of castor bean (*Ricinus communis* L.) under


- phosphate deficiency and moderate salinity”, J. Exp. Bot., 48, 1737-1747, 1997.
- [150] H. Jae-Ung and L. Youngsook, “Abscisic acid-induced actin reorganization in guard cells of dayflower is mediated by cytosolic calcium levels and by protein kinase and protein phosphatase activities”, Plant Physiol., 125, 2120-2128, 2001.
- [151] E. Montero, C. Cabot, J. Barcelo and C. Poschenrieder, “Endogenous abscisic acid levels are linked to decreased growth of bush bean plants treated with NaCl”, Physiol. Plant., 101, 17-22, 1997.
- [152] G. N. Amzallag, H. R. Lerner and A. Poljakoff-Mayber, “Exogenous ABA as a modulator of response of sorghum to high salinity”, J. Exp. Bot., 41, 1389-1394, 1990.
- [153] C. Wasternack and B. Hause, Jasmonates and octadecanoids-signals in plant stress response and development, New York: Academic Press, 2002.
- [154] A. Moons, E. Prisen, G. Bauw and M. V. Montagu, “Antagonistic effects of abscisic acid and jasmonates on salt-inducible transcripts in rice roots”, Plant Cell, 92, 243-259, 1997.
- [155] T. D. Tsonev, G. N. Lazova, Z. G. Stoinova and L. P. Popova, “A possible role for jasmonic acid in adaptation of barley seedlings to salinity stress”, J. Plant Growth Regul., 17, 153-159, 1998.
- [156] R. Kramell, R. Atzorn, G. Schneider, O. Miersch, C. Bruckner, J. Schmidt, G. Sembdner and B. Parthier, “Occurrence and identification of jasmonic acid and its amino acid conjugates induced by osmotic stress in barley leaf tissue”, J. Plant Growth Regul., 14, 29-36, 1995.
- [157] V. V. Kuznetsov, V. Y. Rakitin, N. G. Sodomov, D. V. Dam, L. A. Stetsenko and N. I. Shevyakova, “Do polyamines participate in long-distance translocation of stress signals in plants?”, Russ. J. Plant Physiol., 49, 120-130, 2002.
- [158] R. Walden, A. Cordeiro and A. F. Tiburcio, “Polyamines: small molecules triggering pathways in plant growth and development”, Plant Physiol., 113, 1009-1013, 1997.
- [159] W. G. Hopkins, Introduction to Plant Physiology, New York: Wiley, 1999.
- [160] R. R. Kakkar and V. R. Rai, Polyamines under salt stress, New Delhi: Oxford and IBH Publishing Co., 1997.
- [161] I. Ivanova, A. Foudouli, S. Koshuchowa and S. Kozhukhova, “Effects of salt stress on guard cells and their abolition by phytohormones and polyamines”, Fiziol. Rast., 17, 24-27, 1991.
- [162] S. Das, A. Bose and B. Ghosh, “Effect of salt stress on polyamine metabolism in *Brassica campestris*”, Phytochem., 39, 283-285, 1995.
- [163] S. Katiyer and R. S. Dubey, “Salinity-induced accumulation of polyamines in germinating rice seeds differing in salt tolerance”, Trop. Sci., 30, 229-240, 1990.
- [164] A. Aziz, J. Martin-Tanguy and F. Larher, “Stress-induced changes in polyamine and tyramine levels can regulate proline accumulation in tomato leaf discs treated with sodium chloride”, Physiol. Plant., 104, 195-202, 1998.
- [165] C. H. Foyer and G. Noctor, “Redox homeostasis and antioxidant signaling: a metabolic interface between stress perception and physiological responses”, Plant Cell, 17, 1866-1875, 2005.
- [166] S. Bhattacharjee, “Reactive oxygen species and oxidative burst: roles in stress, senescence and signal transduction in plant”, Curr. Sci., 89, 1113-1121, 2005.
- [167] N. A. Khan and S. Singh, Abiotic Stress and Plant Responses, New Delhi: IK International, 2008.
- [168] P. Harinasut, D. Poonsopa, K. Roengmongkol and R. Charoensataporn, “Salinity effects on antioxidant enzymes in mulberry cultivar”, Sci. Asia, 29, 109-113, 2003.
- [169] S. Kukreja, A. S. Nandval, N. Kumar, S. K. Sharma, V. Unvi and P. K. Sharma, “Plant water status, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> scavenging enzymes, ethylene evolution and membrane integrity of *Cicer arietinum* roots as affected by salinity”, Biol. Plant., 49, 305-308, 2005.
- [170] M. Gapinska, M. Sklodowska and B. Gabara, “Effect of short- and long-term salinity on the activities of antioxidative enzymes and lipid peroxidation in tomato roots”, Acta Physiol. Plant., 30, 11-18, 2008.
- [171] Y. Pan, J. J. Wu and Z. L. Yu, “Effect of salt and drought stress on antioxidant enzymes activities and SOD isoenzymes of liquorice (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch)”, Plant Growth Regul., 49, 157-165, 2006.
- [172] Q. Yu and Z. Rengel, “Drought and salinity differentially influence activities of superoxide dismutases in narrow-leafed lupins”, Plant Sci., 142, 1-11, 1999.
- [173] P. Ahmad, C. A. Jaleel and S. Sharma, “Antioxidative defence system, lipid peroxidation, proline metabolizing enzymes and biochemical activity in two genotypes of *Morus alba* L. subjected to NaCl stress”, Russ. J. Plant Physiol., 57, 509-517, 2010.
- [174] Y. Wang, Y. Ying, J. Chen and X. C. Wang, “Transgenic *Arabidopsis* overexpressing Mn-SOD enhanced salt-tolerance”, Plant Sci., 167, 671-677, 2004.
- [175] Y. Wang, M. Wisniewski, R. Meilan, S. L. Uratsu, M. G. Cui, A. Dandekar and L. Fuchigami, “Ectopic expression of Mn-SOD in *Lycopersicon esculentum* leads to enhanced tolerance to salt and oxidative stress”, J. Appl. Hortic., 9, 3-8, 2007.
- [176] A. K. Srivastava, P. Bhargava and L. C. Rai, “Salinity and copper-induced oxidative damage and changes in antioxidant defense system of *Anabaena doliolum*”, J. Microb. Biotechnol., 22, 1291-1298, 2005.
- [177] V. Mittova, M. Guy, M. Tal and M. Volokita, “Response of the cultivated tomato and its wild salt-tolerant relative *Lycopersicon pennellii* to salt-dependent oxidative stress: increased activities of antioxidant enzymes in root plastids”, Free Radic. Res., 36, 195-202, 2002.
- [178] Y. Gueta-Dahan, Z. Yaniv, B. A. Zilinskas and G. Ben-Hayyim, “Salt and oxidative stress: similar and specific responses and their relation to salt tolerance in citrus”, Planta, 203, 460-469, 1997.
- [179] M. C. Romero-Puertas, F. J. Corpas, L. M. Sandalio, M. Leterrier, M. Rodriguez Serrano, L. A. J. del Rio and M. Palma, “Glutathione reductase from pea leaves: response to abiotic stress and characterization of the peroxisomal isozyme”, New Phytol., 170, 43-52, 2006.
- [180] G. P. Creissen, P. Broadbent, B. Kular, H. Reynolds, A. R. Wellburn and P. M. Mullineaux, “Manipulation of

- glutathione reductase in transgenic plants: implications for plant responses to environmental stress", *Proc. R. Soc. Edinb.* 102B, 167-175, 1994.
- [181] R. Chalapathi, A. S. V. Rao and A. R. Reddy, *Glutathione reductase: a putative redox regulatory system in plant cells*, The Netherlands: Springer, 2008.
- [182] F. Eyidoğan and M. T. Öz, "Effect of salinity on antioxidant responses of chickpea seedlings", *Acta Physiol. Plant.*, 29, 485-493, 2007.
- [183] L. A. Del Rio, F. J. Corpas, L. M. Sandalio, J. M. Palma, M. Gomez and J. B. Barroso, "Reactive oxygen species, antioxidant system and nitric oxide in peroxisomes", *J. Exp. Bot.*, 53, 1255-1272, 2002.
- [184] A. E. Eltayeb, N. Kawano, G. H. Badawi, H. Kaminaka, T. Sanekata, T. Shibahara, S. Inanaga and K. Tanaka, "Overexpression of monodehydroascorbate reductase in transgenic tobacco confers enhanced tolerance to ozone, salt and polyethylene glycol stresses", *Planta*, 225, 1255-1264, 2007.
- [185] T. Ushimaru, T. Nakagawa, Y. Fujioka, K. Daicho, M. Naito, Y. Yamaguchi, H. Nonaka, K. Amako, K. Yamawaki and N. Murata, "Transgenic *Arabidopsis* plants expressing the rice dehydroascorbate reductase gene are resistant to salt stress", *J. Plant Physiol.*, 163, 1179-1184, 2006.
- [186] S. Sheokand, V. Bhankar and V. Sawhney, "Ameliorative effect of exogenous nitric oxide on oxidative metabolism in NaCl treated chickpea plants", *Braz. J. Plant Physiol.*, 22, 81-90, 2010.
- [187] M. E. Comba, M. P. Benavides and M. L. Tomaro, "Effect of salt stress on antioxidant defence system in soybean root nodules", *Aust. J. Plant Physiol.*, 25, 665-671, 1998.
- [188] S. Lechno, E. Zamski and E. Tel-Or, "Salt stress induced responses in cucumber plants", *J. Plant Physiol.*, 150, 206-211, 1997.
- [189] C. Sudhakar, A. Lakshmi and S. Giridarakumar, "Changes in the antioxidant enzyme efficiency in two high yielding genotypes of mulberry (*Morus alba*) under NaCl salinity", *Plant Sci.*, 161, 613-619, 2001.
- [190] S. K. Panda, "Response of green gram seeds under salinity stress", *Indian J. Plant Physiol.*, 6, 438-440, 2001.
- [191] Y. Koji, M. Shiro, K. Michio, T. Mitsutaka and M. Hiroshi, "Antioxidant capacity and damages caused by salinity stress in apical and basal regions of rice leaf", *Plant Prod. Sci.*, 12, 319-326, 2009.
- [192] V. Mittova, M. Guy, M. Tal and M. Volokita, "Salinity upregulates the antioxidative system in root mitochondria and peroxisomes of the wild salt-tolerant tomato species *Lycopersicon pennellii*", *J. Exp. Bot.* 55, 1105-1113, 2004.
- [193] R. G. Alscher, J. L. Donahue and C. L. Cramer, "Reactive oxygen species and antioxidants: relationship in green cells", *Physiol. Plant.*, 100, 224-233, 1997.
- [194] K. Apel and H. Hirt, "Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress, and signal transduction", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 55, 373-399, 2004.
- [195] H. R. Athar, A. Khan and M. Ashraf, "Exogenously applied ascorbic acid alleviates salt-induced oxidative stress in wheat", *Env. Exp. Bot.*, 63, 224-231, 2008.
- [196] N. Smirnoff, "Ascorbic acid: metabolism and functions of a multifaceted molecule", *Curr. Opin. Plant Biol.*, 3, 229-235, 2000.
- [197] M. Aono, A. Kubo, H. Saji, K. Tanaka and N. Kondo, "Enhanced tolerance to photooxidative stress of transgenic *Nicotiana tabacum* with high chloroplastic glutathione reductase activity", *Plant Cell Physiol.*, 34, 129-135, 1993.
- [198] S. Agarwal and R. Shaheen, "Stimulation of antioxidant system and lipid peroxidation by abiotic stresses in leaves of *Momordica charantia*", *Braz. J. Plant Physiol.*, 19, 149-161, 2007.
- [199] S. K. Panda and R. K. Upadhyay, "Salt stress injury induces oxidative alterations and antioxidative defence in the roots of *Lemna minor*", *Biol. Plant.*, 48, 249-253, 2004.
- [200] A. J. Meyer, "The integration of glutathione homeostasis and redox signaling", *Plant Physiol.*, 165, 1390-1403, 2008.
- [201] L. O. Briviba and H. Klotz, "Toxic and signaling effects of photochemically or chemically generated singlet oxygen in biological systems", *J. Biol. Chem.*, 378, 1259-1265, 1997.
- [202] M. Tausz, H. Ircelj, H and D. Grill, "The glutathione system as a stress marker in plant ecophysiology: is a stress-response concept valid?", *J. Exp. Bot.*, 55, 1955-1962, 2004.
- [203] G. Creissen, J. Firmin, M. Fryer, B. Kular, N. Leyland, H. Reynolds, G. Pastori, F. Wellburn, N. Baker, A. Wellburn and P. Mullineaux, "Elevated glutathione biosynthetic capacity in the chloroplasts of transgenic tobacco plants paradoxically causes increased oxidative stress", *The Plant Cell*, 11, 1277-1291, 1999.
- [204] T. M. Hussain, T. Chandrasekhar, M. Hazara, Z. Sultan, B. Z. Saleh and G. R. Gopal, "Recent advances in salt stress biology-a review", *Biotechnol. Mol. Biol. Rev.*, 3, 8-13, 2008.
- [205] D. R. Gossett, S. W. Banks, E. P. Millhollon and M. C. Lucas, "Antioxidant response to NaCl stress in a control and a NaCl-tolerant cotton cell line grown in the presence of paraquat, buthionine sulfoximine and exogenous glutathione", *Plant Physiol.*, 112, 803-809, 1996.
- [206] G. Noctor, L. Gomez, H. Vanacker and C. H. Foyer, "Interactions between biosynthesis, compartmentation and transport in the control of glutathione homeostasis and signalling", *J. Exp. Bot.*, 53, 1283-1304, 2002.
- [207] H. Hollander-Czytko, J. Grabowski, I. Sandorf, K. Weckermann and E. W. Weiler, "Tocopherol content and activities of tyrosine aminotransferase and cystine lyase in *Arabidopsis* under stress conditions", *J. Plant Physiol.*, 162, 767-770, 2005.
- [208] A. Kamal-Eldin and L. A. Appelqvist, "The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols", *Lipids*, 31, 671-701, 1996.
- [209] G. Wu, Z. K. Wei and H. B. Shao, "The mutual responses of higher plants to environment: physiological and microbiological aspects", *Biointerfaces*, 59, 113-119, 2007.
- [210] A. Trebst, B. Depka and H. Holländer-Czytko, "A specific role for tocopherol and of chemical singlet oxygen quenchers in the maintenance of photosystem II structure and function in *Chlamydomonas reinhardtii*", *FEBS Lett.*, 516, 156-160, 2002.

- [211] S. Farouk, "Ascorbic acid and  $\alpha$ -tocopherol minimize salt-induced wheat leaf senescence", *J. Stress Physiol. Biochem*, 7, 58-79, 2011.
- [212] H. Maeda, Y. Sakuragi, D. A. Bryant and D. DellaPenna, "Tocopherols protect *Synechocystis* sp. strain PCC 6803 from lipid peroxidation", *Plant Physiol.*, 138, 1422-1435, 2005.
- [213] A. Collins, "Carotenoids and genomic stability", *Mutat. Res.*, 475, 1-28, 2001.
- [214] P. Saha, P. Chatterjee and A. K. Biswas, "NaCl pretreatment alleviates salt stress by enhancement of antioxidant defense system and osmolyte accumulation in mungbean (*Vigna radiata* L. Wilczek)", *Indian J. Exp. Biol.*, 48, 593-600, 2010.
- [215] A. Parida, A. B. Das and P. Das, "NaCl stress causes changes in photosynthetic pigments, proteins and other metabolic components in the leaves of a true mangrove, *Bruguiera parviflora*, in hydroponic cultures", *J. Plant Biol.*, 45, 28-36, 2002.
- [216] R. A. Khavarinejad and N. Chaparzadeh, "The effects of NaCl and CaCl<sub>2</sub> on photosynthesis and growth of alfalfa plants", *Photosynth.*, 35, 461-466, 1998.
- [217] H. Çakırlar, N. Çiçek, I. Fedina, K. Georgieva A. Doğru and M. Velitchkova, "NaCl induced cross-acclimation to UV-B radiation in four barley (*Hordeum vulgare* L.) cultivars", *Acta Physiol. Plant.*, 30, 561-567, 2008.
- [218] M. Hefni and D. Z. Kader, *Salinity and Water Stress*, Netherlands: Springer, 2006.

## Importance of Attribute Selection for Parkinson Disease

\*<sup>1</sup>Kemal Akyol, <sup>2</sup> Şafak Bayır, <sup>3</sup> Baha Şen

<sup>1</sup> Computer Engineering Department, Kastamonu University, Turkey, [kakyol@kastamonu.edu.tr](mailto:kakyol@kastamonu.edu.tr) 

<sup>2</sup> Educational Sciences Department, Karabük University, Turkey, [safakbayir@karabuk.edu.tr](mailto:safakbayir@karabuk.edu.tr) 

<sup>3</sup> Computer Engineering Department, Yıldırım Beyazıt University, Turkey, [bsen@ybu.edu.tr](mailto:bsen@ybu.edu.tr) 

Research Paper

Arrival Date: 18.03.2019

Accepted Date: 19.09.2019

### Abstract

Parkinson disease is a neurological disorder occurring at older ages. It is one of the most painful, dangerous and untreated diseases. In this study, a new application based on assessing the importance of attributes using the ranking techniques was carried out for diagnosis of this disease. The effects of the attributes on the Parkinson disease are determined by utilizing Stability Selection method. The selected attributes dataset and all attributes dataset have been sent as input data to the Random Forest and Logistic Regression algorithms in order to investigate the best model which is to be effective in the diagnosis of this disease. This study including the model which presented the best performance might be a powerful tool for effective diagnosis of this disease.

**Keywords:** Parkinson disease, importance of attribute, stability selection, k-fold cross validation, machine learning.

### 1. INTRODUCTION

Parkinson Disease (PD) is a neurological disorder disease which effects a patient's life quality and progresses slowly. The prediction of this disease is quite difficult in an early age because of the symptoms of the disease arise in middle and later ages [1]. It occurs between 50 and 95 years old [2] and this disease is the second most familiar neurodegenerative disorder causing speech and speech disorders [3-5]. Furthermore, the result of the disruption of the dopamine-releasing cells and the deterioration of central nervous system, this disease affects the body movements in brain [4-6]. The main focus of this study is to detect important attributes for PD based on Stability Selection (SS) method. In this context, the machine learning-based models were designed, and deployed on the dataset, which consists of these attributes. In this context, the sub-datasets, which include the important attributes, were obtained from the raw datasets within the frame of the cross validation rules. Next, the successes of learning algorithms were evaluated on these sub-datasets. The rest of this paper was structured as follows; Section 2 presents the related studies. Section 3 introduces the information about the materials and methods. Section 4 presents experimental results in detail. Finally, Section 5 drawn the conclusion.

### 2. LITERATURE REVIEW

There are numerous computer-based models and

investigations on the disease. Speech disorder, which is very common in Parkinson patients, occurs in about 90% of patients [7-8].

Some of the works performed on this disorder and the PD are as follows: Das carried out a comprehensive study of Neural Networks, DMneural, Regression and Decision Trees in order to detect of this disease. The Neural Networks presented best results [5]. Umaphy et al. proposed a joint time-frequency approach in order to detect the pathological voices. Several features were extracted from these decomposed signals. Next, these features were analysed using statistical pattern identification techniques in their study [9]. Lorente et al. presented the system based on learning which allows the detection of voice disorders system [10]. Shrivastav carried out a study to identify the relationship between the acoustic spectrum and perceptual ratings of breathiness [11]. Sakar et al. built tele diagnosis and tele monitoring models using a wide variety of voice samples. They examined the discriminative information for PD using machine learning algorithms [12]. Harel et al. investigated a particular pattern of speech changes which show up in PD with idiopathic patients was investigated [13]. Shahbaba and Neal introduced a non-linear model based on Dirichlet mixtures in order to detect the folding class of protein sequences and PD [14]. Guo et al. proposed a hybrid model based on expectation maximization and a genetic algorithm for detecting of this disease and obtained 93.1% classification accuracy [15].

Daliri proposed a Chi-square distance kernel based Support Vector Machine (SVM) for the diagnosis of the PD. For this purpose, the measurements of gait signals, Chi-square distance were used and obtained 91.2% classification accuracy [16]. Li et al. introduced a fuzzy-based non-linear transformation approach in order to extract the optimal subset utilizing Principal Component Analysis. They obtained 93.47% classification accuracy by utilizing the SVM on these optimal features [17]. Sakar and Kursun proposed a method consists of hybrid mutual information on feature selection. A minimum subset of features with maximal joint relevance was selected. Next, they built a predictive model using SVM and achieved 92.75% classification accuracy [18].

Ozcift and Gulden classified the Parkinson, diabetes and heart diseases data by utilizing correlation-based feature selection algorithm and 30 machine-learning algorithms. They achieved 92.75% classification accuracy with Random Forest (RF) classifier [19]. Luukka proposed a new method based on feature selection utilizing fuzzy entropy measures to combine with similarity classifiers, and achieved 85.03% average accuracy [20]. Babu et al. introduced a novel approach that examines magnetic resonance images in order to detect critical brain regions responsible for PD. They achieved 82.3% classification accuracy [21]. Martinez-Murcia et al. presented a new computer aided diagnosis system including pre-processing of images, voxel selection, feature extraction and classification of the images provided by Parkinson Progression Markers Initiative. Next, selected N voxels were trained using a SVM with Radial Basis Function (RBF) kernel [22].

### 3. MATERIALS AND METHODS

#### 3.1. Data Collection

The publicly available Parkinson dataset [23] consists of a 23-dimensional input vector; the target class of this vector is in the last column, and it has 22 attributes. Also, the dataset includes 195 instances.

These instances obtained from 31 people, 23 of whom are with PD and the attributes composed of a range of biomedical voice measurements.

#### 3.2. Feature Selection and Machine Learning

Machine learning algorithms obtain meaningful information from actual data and try to determine which class of data that has never been shown before. All machine learning algorithms aim to find the role of the input variables for the outcome variable [24]. Selected learning algorithms are

Random Forest (RF) and Logistic Regression (LR), respectively in this study. In briefly, RF introduced by Breiman is an ensemble learning algorithm generated by random decision trees. It provides a successful model since it investigates for the best feature among the random subsets of features [25]. LR which is a regression-based algorithm is a special case of a generalized linear model used for binary classification. The output is considered as a range of [0,1] using a sigmoid function by this algorithm [26].

Besides, more effective learning can be realized by using feature selection algorithms. In this study, Stability Selection (SS) method was utilized for improving the performance of tree-based and regression-based machine learning algorithms. A small subset of features in a dataset is selected considering the combination of ‘The Least Absolute Shrinkage and Selection Operator (Lasso)’ in order to explain the output variable [27]. Randomized Lasso method [28] which extended of Lasso can consistently select variables even if the required constraints for consistency of the original Lasso method are violated [27].

In this study, Stability Selection (SS) method was utilized for improving the performance of tree-based and regression-based machine learning algorithms. A small subset of features in a dataset is selected considering the combination of ‘The Least Absolute Shrinkage and Selection Operator (Lasso)’ in order to explain the output variable [27]. The LASSO given in Equation 1 is a regularization technique which provides synchronous of prediction of the target class and attribute selection [28].

$$\min_w \frac{\lambda}{2} \|w\|_1 + \sum_{i=1}^N (y_i - w^T x^i)^2$$

where  $\lambda$  indicates the trade-off between fit and sparsity, or the ratio of removed features. The penalty term means that a solution  $w$  becomes sparser as  $\lambda$  increases.  $X$ ,  $y$ ,  $i$  and  $w^T$  indicate the all attributes, target variable, attribute number and transpose of  $w$  matrix, respectively. Therefore, a model is designed by utilizing a smaller set of features [27]. Randomized Lasso method [29] which extended of Lasso can consistently select variables even if the required constraints for consistency of the original Lasso method are violated [27].

### 4. EXPERIMENTAL RESULTS

Flowchart of the proposed study was introduced in Figure 1. This approach, which includes the hybrid combination of different methods, was carried out by using ‘scikit-learn’ as backend machine learning library in Python 2.7 programming language on Anaconda platform.



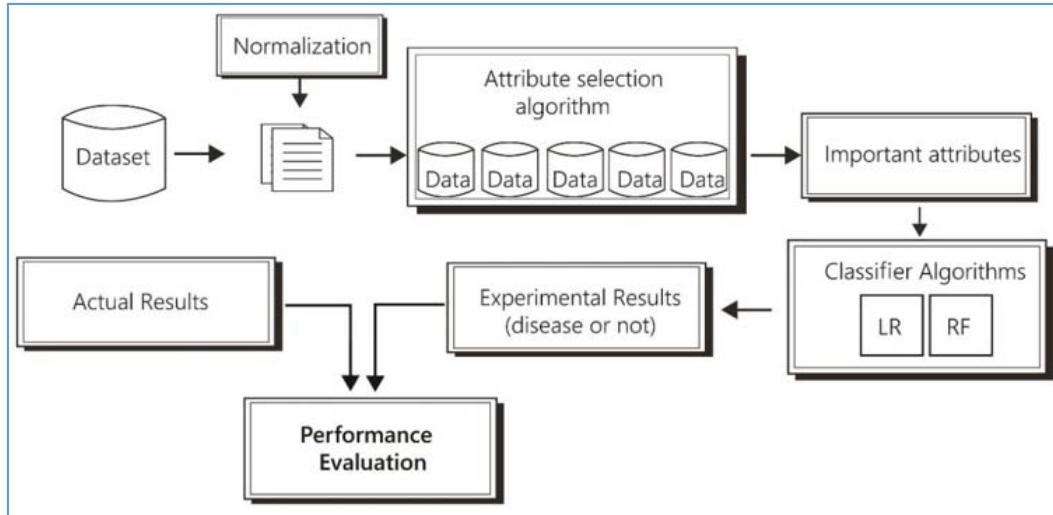


Figure 1. A flowchart of the proposed approach.

Firstly, the min-max normalization approach [30] is applied to dataset. Therefore, the data was normalized into the range from 0 to 1 values. Then, the SS attribute selection method was used in order to detection important attributes for target variable. SS method gives best attributes considering a threshold value which is taken 0.25 as default. Attributes with the importance value greater than this threshold value were accepted as important. Therefore, the sub-datasets which contain best attributes were obtained respectively. Also, the significance levels of the important attributes obtained by this algorithm were presented in Figure 2.

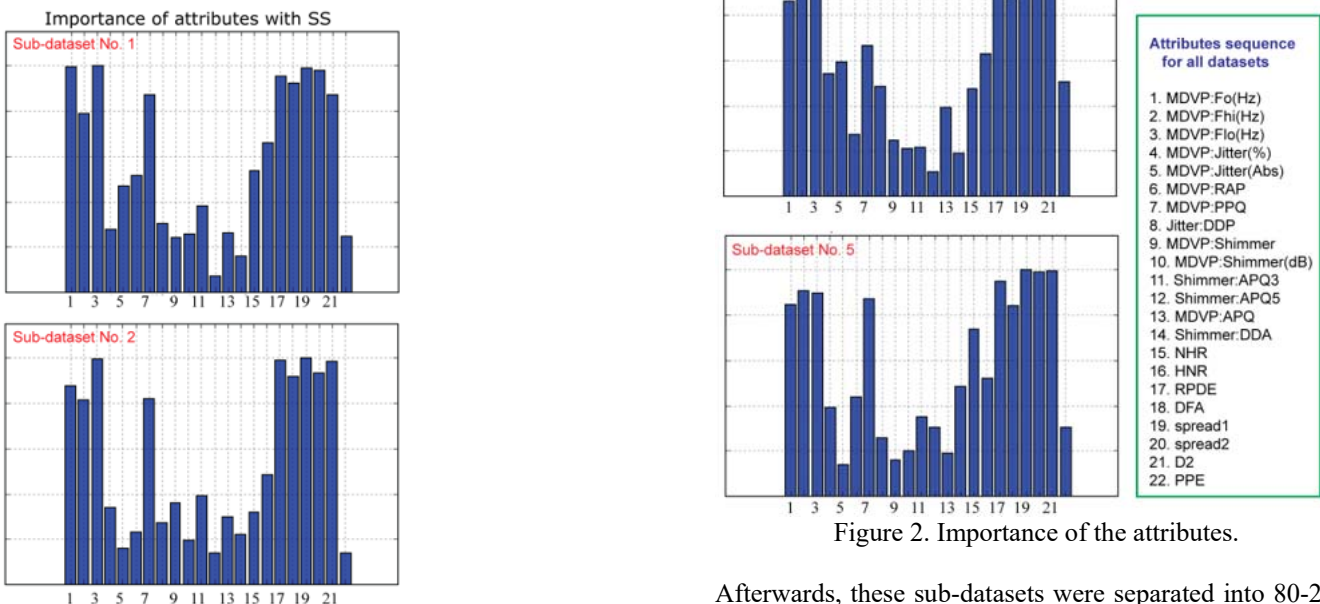


Figure 2. Importance of the attributes.

Afterwards, these sub-datasets were separated into 80-20% training and test data respectively within the framework of 5-fold cross validation to obtain a high level of efficiency for the proposed method. Namely, the sub-datasets were selected randomly to avoid favoritism. Hence, there are 156 training and 39 test records. The sub-datasets sent to as input data machine learning models to predict a person with the disease or not. Thus, successes of the models were evaluated

on each sub-dataset comparatively. The experimental metrics, Accuracy (Acc), Sensitivity (Sen), Specificity (Spe) [31] and F-measure [32], and the performance evaluations were presented in confusion matrix structure, Table 1.

Table 1. Confusion matrix [34].

		Actual values	
		No	Yes
Predicted values	No	TN	FN
	Yes	FP	TP

where TP is the number of patients correctly classified as having PD, TN is the number of patients correctly classified as not having PD, FP is the number of patients incorrectly classified as having PD and FN is the number of patients

incorrectly classified as not having PD. These metrics were given below.

$$Acc = (TP + TN)/(TP + FP + TN + FN) \quad (1)$$

$$Sen = TP/(TP+FN) \quad (2)$$

$$Spe = TN/(TN+FP) \quad (3)$$

$$F\text{-measure} = 2TP/(FP+FN+2TP) \quad (4)$$

Prediction results were given in Table 2. Besides, the average results, which were obtained by each model, were calculated. According to the proposed approach and results obtained, for the best important attributes determined by applying SS method, 94.36%, 97.49%, 84.7%, 0.96 values of Acc, Sen, Spe and F-measure, respectively were achieved with the RF classifier algorithm. Therefore, it can be clearly seen that RF algorithm outperforms the LR considering all sub-datasets.

Table 2. The results of k=5 fold cross-validation method for all models.

	LR			RF		
		No	Yes		No	Yes
Sub-dataset no. 1	No	7	6	No	13	0
	Yes	2	24	Yes	0	26
	Acc: 79.49%, Sen: 92.31%, Spe: 53.85%, F-measure: 0.86			Acc: 100.0%, Sen: 100.0%, Spe: 100%, F-measure: 1.0		
Sub-dataset no. 2	No	2	8	No	6	4
	Yes	1	28	Yes	1	28
	Acc: 76.92%, Sen: 96.55%, Spe: 20%, F-measure: 0.86			Acc: 87.18%, Sen: 96.55%, Spe: 60%, F-measure: 0.92		
Sub-dataset no. 3	No	3	4	No	6	1
	Yes	1	31	Yes	0	32
	Acc: 87.18%, Sen: 96.88%, Spe: 42.86%, F-measure: 0.93			Acc: 97.44%, Sen: 100.0%, Spe: 85.71%, F-measure: 0.98		
Sub-dataset no. 4	No	4	5	No	7	2
	Yes	2	28	Yes	0	30
	Acc: 82.05%, Sen: 93.33%, Spe: 44.44%, F-measure: 0.89			Acc: 94.87%, Sen: 100.0%, Spe: 77.78%, F-measure: 0.97		
Sub-dataset no. 5	No	6	0	No	6	0
	Yes	4	29	Yes	3	30
	Acc: 89.74%, Sen: 87.88%, Spe: 100%, F-measure: 0.94			Acc: 92.31%, Sen: 90.91%, Spe: 100%, F-measure: 0.95		
Average Acc, Sen, Spe, F-measure	<b>83.08%, 93.39%, 52.23%, 0.9</b>			<b>94.36%, 97.49%, 84.7%, 0.96</b>		

The performance of this study is compared with existing studies as shown in Table 3. Results of previous studies summarized in this table show that previous prediction methods provided good results with accuracy levels ranging between 92.75% and 93.47%. The proposed approach

produced a similar prediction performance with 94.36% overall accuracy. In addition, the Receiver Operating Characteristic (ROC) results for all models were given in Figure 3.

Table 3. The comparison of the studies for diagnosis of PD.

Study	Method	Acc (%)
[5]	Neural Networks	92.9%
[15]	Expectation Maximization and a Genetic Algorithm	93.1%
[17]	Fuzzy-based non-linear transformation	93.47%
[18]	Hybrid mutual information-based on feature selection	92.75%
[19]	Correlation-based feature selection	92.75%
<b>Proposed approach</b>	<b>The combination of SS and RF</b>	<b>94.36 %</b>

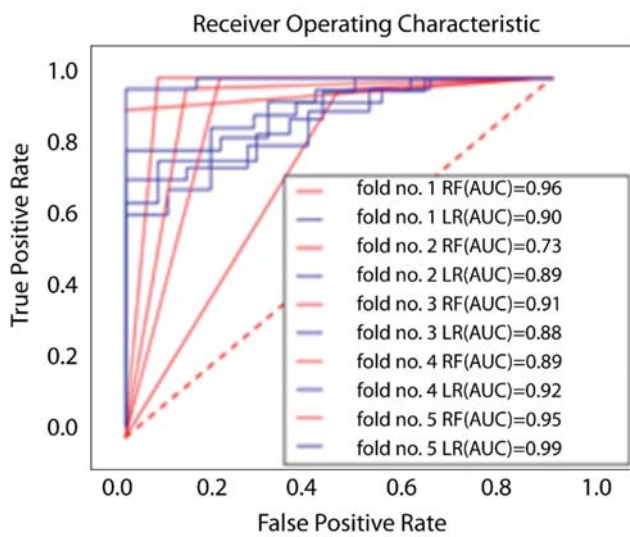


Figure 3. ROC results.

**5. CONCLUSIONS**

PD is a common type of neurological disorder that causes disturbances in speech and accurate voice. It has social and economic negative effects on patients' daily life significantly. The main aim of this study is to diagnose the PD according to the analysis of meaningful data based on prediction models as the most accurate way. Attribute selection is a very useful method in the processes of obtaining meaningful information from data, and machine learning. An ideal attribute set was obtained from raw dataset by eliminating less relevant attributes with the attribute selection methods. And then, the models are designed and developed during the classification stage. The learning process of this application consists of the data pre-processing, and extraction and evaluation of attributes phases. The main novelty of the proposed study uses of a hybrid methodology herein referred to as SS attribute selection method, 5-fold cross validation technique and classification algorithms. Experimental results showed that the proposed approach is very promising and comparable to other studies in the relevant literature. This approach can be used as computer-aided diagnosis system, and it is thought that this system will be able to shed a light to the future studies. In addition, it is aimed to work with a more

comprehensive attribute set and different attribute selection methods in the future. Also, additional attributes such as socio-demographic and medical diagnostic characteristics may have significant impacts on accurate diagnosis of PD. The more successful models can be achieved by applying this method on more comprehensive datasets with multidisciplinary approach.

**ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors are thankful to publicly available Parkinson dataset which was created by Max Little of the University of Oxford, in collaboration with the National Centre for Voice and Speech, Denver, Colorado.

**REFERENCES**

[1] G. Yadav, Y. Kumar, G. Sahoo, "Predication of Parkinson's disease using data mining methods: a comparative analysis of tree, statistical, and support vector machine classifiers", *Indian J Med Sci* vol. 65, no. 6, pp. 231-242, 2011.

[2] K. Al-Tawil, A. Akrami, H. Youssef, "A new authentication protocol for GSM networks", In: *Proceedings of the 23rd Annual Conference on Local Computer Networks*, 11-14 Oct 1998, Lowell, MA, USA, 1998.

[3] R. Subrata and A. Zomaya, "Artificial Life Techniques for Reporting Cell Planning in Mobile Computing", In: *Proceedings of the International Parallel and Distributed Processing Symposium* vol. 14, pp. 169-187, 2003.

[4] M.A. Little, P.E. McSharry, E.J. Hunter, J. Spielman, L.O. Ramig, "Suitability of dysphonia measurements for telemonitoring of Parkinson's disease", *IEEE T Bio-Med Eng* vol. 56, no. 4, pp. 1015-1022, 2009.

[5] R. Das, "A comparison of multiple classification methods for diagnosis of Parkinson disease", *Expert Syst Appl* vol. 37, no. 2, pp. 1568-1572, 2010.


[6] R.A. Barker and S.B. Dunnett, "Functional integration of neural grafts in Parkinson's disease", *Nat Neurosci* vol. 2, no.12, pp. 1047-1048, 1999.

[7] L.O. Ramig, C. Fox, S. Sapir, "Parkinson's disease: Speech and voice disorders and their treatment with the Lee Silverman Voice Treatment", *Seminars in Speech and Language* vol. 25, no. 2, pp. 169-180, 2004.

- [8] A.K. Ho, R. Ianse, C. Marigliani, J.L. Bradshaw, S. Gates, "Speech impairment in a large sample of patients with Parkinson's disease", *Behav Neurol* vol. 11, no. 3, pp. 131-137, 1998.
- [9] K. Umapathy, S. Krishnan, V. Parsa, D.G. Jamieson, "Discrimination of pathological Voices Using a Time-Frequency Approach", *IEEE T Bio-Med Eng* vol. 52, no. 3, pp. 421-430, 2005.
- [10] J.I. Godino Lorente and P. Gomez-Vilda, "Automatic detection of voice impairments by means of short-term cepstral parameters and neural network based detectors", *IEEE T Bio-Med Eng* vol. 51, no. 2, pp. 380-384, 2004.
- [11] R. Shrivastav, "The use of an auditory model in predicting perceptual ratings of breathy voice quality", *J Voice* vol. 17, no. 4, pp. 502-512, 2003.
- [12] B.E. Sakar, M.E. Isenkul, C.O. Sakar, A. Sertbas, F. Gurgun, S. Delil, H. Apaydin, O. Kursun, "Collection and analysis of a Parkinson speech dataset with multiple types of sound recordings", *Journal of Biomedical and Health Informatics* vol. 17, no. 4, pp. 828-834, 2013.
- [13] B. Harel, M. Cannizzaro, P.J. Snyder, "Variability in fundamental frequency during speech in prodromal and incipient Parkinson's disease: A longitudinal case study", *Brain Cognition* vol. 56, no. 1, pp. 24-29, 2004.
- [14] B. Shahbaba and R. Neal, Nonlinear models using Dirichlet process mixtures, *Journal of Machine Learning Research* vol. 10, pp. 1829-1850, 2009.
- [15] P.F. Guo, P. Bhattacharya, N. Kharma, "Advances in detecting Parkinson's disease", *Medical Biometrics* vol. 6165, pp. 306-314, 2010.
- [16] M.R. Daliri, "Chi-square distance kernel of the gaits for the diagnosis of Parkinson's disease", *Biomedical Signal Processing and Control* vol. 8, no. 1, pp. 66-70, 2013.
- [17] D.C. Li, C.W. Liu, S.C. Hu, "A fuzzy-based data transformation for feature extraction to increase classification performance with small medical data sets", *Artif Intell Med* vol. 52, no. 1, pp. 45-52, 2011.
- [18] C.O. Sakar and O. Kursun, "Teliagnosis of Parkinson's disease using measurements of dysphonia", *Journal of Medical Systems* vol. 34, no. 4, pp. 591-599, 2010.
- [19] A. Ozcift and A. Gulten, "Classifier ensemble construction with rotation forest to improve medical diagnosis performance of machine learning algorithms", *Comput Meth Prog Bio* vol. 104, no. 3, pp. 443-451, 2011.
- [20] P. Luukka, "Feature selection using fuzzy entropy measures with similarity classifier", *Expert Syst Appl* vol. 38, no. 4, pp. 4600-4607, 2011.
- [21] G.S. Babu, S. Suresh, B.S. Mahanand, "A novel PBL-McRBFN-RFE approach for identification of critical brain regions responsible for Parkinson's disease", *Expert Syst Appl* vol. 41, no. 2, pp. 478-488, 2014.
- [22] F.J. Martinez-Murcia, J.M. Gorriz, J. Ramirez, I.A. Illan, A. Ortiz and The Parkinson's Progression Markers Initiative, "Automated Detection of Parkinsonism Using Significance Measures and Component Analysis in DatSCAN imaging", *Neurocomputing* vol. 126, pp. 58-70, 2014.
- [23] <https://archive.ics.uci.edu/ml/datasets/Parkinsons/>, Access time: 10.01.2019
- [24] P. Ivens, A. Paulo, C. Donald, "The use of machine learning algorithms in recommender systems: A systematic review", *Expert Syst Appl*, vol. 97, pp. 205-227, 2018.
- [25] L. Breiman, "Random forests", *Mach Learn*, vol. 45, no 1, pp.5-32, 2011.
- [26] Kleinbaum DG, Klein M, *Logistic Regression A Self-Learning Text*, 3rd Edition, Springer 2010.
- [27] F. Mordelet, J. Horton, A.J. Hartemink, B.E. Engelhardt, R. Gordân, "Stability selection for regression-based models of transcription factor-DNA binding specificity", *Bioinformatics*, 29:i117-i125, 2013.
- [28] R. Tibshirani, Regression shrinkage and selection via the lasso. *J R Stat Soc Series B Stat Methodol*, vol. 58, pp. 267-288, 1996.
- [29] N. Meinshausen, P. Bühlmann, "Stability selection", *J. R. Statist Soc. B*, vol. 72, no. 4, pp.417-473, 2010.
- [30] J. Han, M. Kamber and J. Pei, *Data Mining: Concepts and Techniques*, 3rd ed., Waltham, MA, USA, 2012.
- [31] S.A. Shaikh, "Measures derived from a 2x2 table for an accuracy of a diagnostic test", *J Biom Biostat* vol. 2, no. 128, pp. 1-4, 2011.
- [32] C.J. van Rijsbergen, *Information retrieval*. 2nd ed. London: Butterworths, 1979.

## Engelli Karıştırılmalı Tanklarda Karıştırıcı Hızı Değişiminin Pickering Emülsiyonlarının Damlacık Boyut Dağılımı Üzerine Etkisi

<sup>1</sup>Usman Kayode Abdulrasaq, \*<sup>2</sup>Inci Ayranci

<sup>1</sup>Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, usman.abdulrasaq@metu.edu.tr, 

<sup>2</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, ayranci@metu.edu.tr 

Research Paper

Arrival Date: 21.03.2019

Accepted Date: 16.09.2019

### Öz

Pickering emülsiyonları, katı parçacıklar ile stabilize edilmiş emülsiyonlardır. Sürfaktan bazlı emülsiyonlara potansiyel bir alternatiflerdir. Pickering emülsiyonunun kararlılığı, dağılmış faz damlacıklarının büyüklüğü ile ilişkilidir. Küçük damlacıklar daha kararlıdır. Pickering emülsiyonlarının kararlılığı, emülsiyonları üretmek için kullanılan partiküllerin özelliklerine ve üretim işleminde sağlanan karıştırmaya bağlıdır. Bu araştırma, karıştırıcı hızının değişiminin, karıştırılmalı tankta üretilen Pickering emülsiyonlarının damlacık boyutuna etkisini incelemektedir. Silikon yağı saf su içinde dağıtılmış ve su içinde yağ türü emülsiyonlar oluşturmak için hidrofilik cam parçacıklarla stabilize edilmiştir. İki farklı boyutta farklı makaslama kapasitesine sahip iki farklı karıştırıcı kullanılmıştır: Rushton türbini ve eğimli bıçaklı türbin. Elde edilen damlacık boyut dağılımı Malvern Mastersizer 3000® ile belirlenmiştir. Yeterli akış sağlayabilen karıştırıcılar için, karıştırıcı hızının artırılmasının emülsiyonun damlacık boyutunu azalttığı görülmüştür. Hızı azaltmanın, mevcut stabilize bir emülsiyonun damlacık boyutunu artırdığı görülmüştür. Emülsiyon oluşumunda bir hız histerезisi gözlenmiştir. Karıştırma süresi analizi, damlacıkların tankın bazı bölgelerinde kalma süresinin, artan hızla damlacık büyüklüğünün azalmasının nedeni olduğunu doğrulamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Pickering emülsiyonu, sıvı-sıvı karıştırma, karıştırılmalı tank, damlacık birleşimi, emülsifikasyon

## The Effect of the Change of Impeller Speed on the Droplet Size Distribution of Pickering Emulsions in a Baffled Stirred Tank

<sup>1</sup>Usman Kayode Abdulrasaq, \*<sup>2</sup>Inci Ayranci

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, usman.abdulrasaq@metu.edu.tr,

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, ayranci@metu.edu.tr

### Abstract

Pickering emulsions are emulsions stabilized by solid particles. They are a potential alternative to surfactant-based emulsions. The stability of a Pickering emulsion is related to the size of the dispersed phase droplets. Smaller droplets are more stable. The stability of Pickering emulsions depends on the properties of the particles used to produce the emulsions and the agitation provided in the production process. This paper investigates the effect of the change of impeller speed on the droplet size of Pickering emulsions produced in a baffled stirred tank. Silicon oil was dispersed into distilled water and stabilized with hydrophilic glass beads to form oil in water Pickering emulsions. Two different impellers with different shearing capacities at two different sizes were used: the Rushton turbine and the pitched blade turbine. The resulting droplet size distribution was determined with Malvern Mastersizer 3000®. For impellers with adequate flow, increasing the impeller speed decreases the droplet size of the emulsion. Decreasing the speed increases the droplet size of the emulsion. A speed hysteresis was observed in the emulsion formation. Mixing time analysis confirmed that the residence time of droplets in parts of the tank was the reason of the droplet size decrease with increasing speed.

**Keywords:** Pickering emulsions, liquid-liquid mixing, stirred tank, droplet coalescence, emulsification

## 1. INTRODUCTION

An emulsion is defined as two immiscible liquids in which drops of one phase (the dispersed phase) are encapsulated or enclosed within another phase (the continuous phase). Emulsions and emulsification processes are commonly encountered in many fields such as the cosmetics, pharmaceutical, paints, food processing, oil and petrochemical industries. There are two basic types of emulsions: oil-in-water (O/W) emulsions and water-in-oil (W/O) emulsions. In O/W emulsions, the oil drops are dispersed and encapsulated within the water phase. In W/O emulsions, water is dispersed within the oil phase [1]. For the formation of a stable emulsion, three conditions must be satisfied [1]: a) The two liquids must be immiscible or mutually insoluble in each other b) Sufficient agitation must be applied to disperse one liquid into the other c) An emulsifying agent must be present.

The emulsifier plays an important role in the formation of emulsions. It lowers the interfacial energy between the phases. The emulsifier also adsorbs at the oil/water interface and prevents the coalescence of newly formed droplets due to electrostatic and steric repulsive forces. It stabilizes the emulsion and controls the type of emulsion to be formed. Conventionally, chemical surfactants or amphiphilic polymers are used to stabilize emulsions. However, there has been an increasing interest in the use of solid particles to produce highly stable emulsions. Pioneering work by Pickering (1907) highlighted the possibility of solid particles adsorbing to an oil/water interface to form emulsions [2]. Such emulsions are hence named Pickering emulsions. Binks (2002) further highlighted that particles could produce even more stable emulsions than surfactants [3]. Pickering emulsions are also potentially less costly and more environmentally friendly alternatives to surfactant-based emulsions.

Numerous studies have highlighted critical properties of Pickering emulsions stabilized by different types of particles [3,4,5,6,7,8,9]. Most of these studies attributed the formation of Pickering emulsions to the formation of a steric barrier around the dispersed phase droplets. The particle barrier network formation is summarized in three steps. 1) Particle approaching the interphase 2) Adsorption and entrapment of the particles at the interface 3) Particle network formation and stabilization of the emulsion droplet by the adsorbed particles [7].

The properties of the particles and the hydrodynamic agitation come together to form the final drop size distribution. The particles adsorb onto the generated interface and a 'limited coalescence phenomenon' described by Arditty et al. (2003) occurs [8]. The phenomenon assumes that the droplets formed will coalesce until they reach a coverage limit specified by the coverage potential and the interface generated.

For Pickering emulsion formation in a stirred tank, the breakup of the dispersed phase droplets and the suspension of the particles in the system are important. The flow produced by the impeller affects the distribution of the particles and drops throughout the tank. Droplet breakup occurs predominantly in areas around the impeller because of the intense turbulence and high shear generated in this area [10]. Particles are also able to adsorb onto the newly generated interfaces in these zones. Away from the impeller, coalescence occurs as a result of the lower turbulence and shear [11]. The drops are able to remain in contact long enough for them to coalesce. Baffles prevent vortex formation and provide axial motion. When the coverage potential is constant and sufficient in a Pickering emulsion system, the resulting droplet size distribution in the stirred tank is dependent on the agitation provided by the impeller. This can be controlled by changing the impeller rotational speed.

In this paper, the emulsion system was concentrated with a high dispersed phase concentration and the particle coverage is set constant. It is aimed to investigate how the change of impeller speed over time affects the droplet size of Pickering emulsions. The speeds were increased and decreased during emulsification to check for speed hysteresis. Two different impeller types, a pitched blade turbine (PBT) and a Rushton turbine (RT) at two sizes - T/2 and T/3 were used for this investigation.

Makale, bilimsel bir dille, farklı disiplinlerdeki ispata dayalı bilgiler ve mantıksal tartışmaların birleştirilmesi ile oluşan fikirleri içeren ve makalenin temel amaç ve yaklaşımlarını ifade eden bir giriş bölümü ile başlamalıdır. Bu bölüm tüm okuyucular dikkate alınarak yazılmalıdır. Teknik terimler, semboller ve kısaltmalar makalede ilk kullanıldıklarında tanımlanmalıdır [1].

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Materials

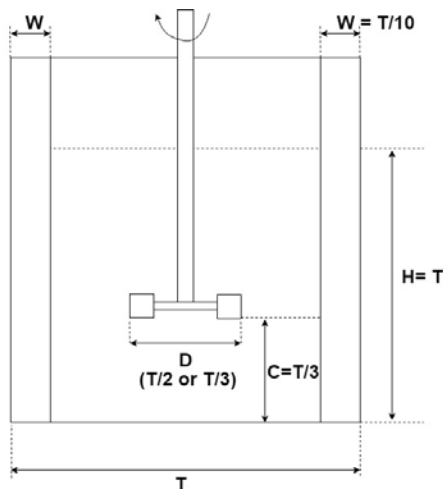
Distilled water was used as the continuous phase and 100 cSt silicon oil (XIAMETER® PMX-200, Dow Corning) was used as the dispersed phase. Hydrophilic glass beads (Sovitec Microperl) with an average diameter ( $d_{50}$ ) of 20  $\mu\text{m}$  were used as the stabilizing particles. An oil to water ratio of 30 % (v/v) was used in the experiments with a 48% (w/w) particle-to-oil ratio. For the mixing time experiments, Bromocresol Purple (Sigma Aldrich) was used as the indicator, 10M hydrochloric acid (Merck, ACS grade) as the acid and 10M sodium hydroxide (Merck) as the base.

### 2.2. Experimental Method

#### 2.2.1. Tank setup

A 9.9 cm diameter (T) 1L glass beaker was used as the tank as shown in Figure 1. The tank was fully baffled to prevent vortex formation and to ensure maximum mixing. The liquid

height ( $H$ ) was set to be equal to the tank diameter ( $T$ ). Two impellers were used to generate different flow patterns: a Rushton turbine (RT) for radial flow pattern and a down-pumping 45° Pitched Blade Turbine (PBT) for mixed flow pattern.



**Figure 1:** Stirred tank configuration

### 2.2.2. Emulsification procedure

A known amount of solid glass beads (100 g, 48% (w/w) particle-to-oil ratio) was added into the tank. This amount of particles was chosen so that there would be excess particles in the system and the final drop sizes would be controlled by the interface generated rather than the coverage potential. Then, the impeller position was set and water was added. The particle/water mixture was stirred for 10 minutes in order to wet the particles and break up aggregates. For the two impeller sizes fixed speeds, lower than the emulsification speeds, were chosen to pre-disperse the particle/water mixture. Silicon oil was then added in a single batch and the speed was increased to the desired emulsification speed.

During emulsification, for every impeller, three different impeller speeds were used: lowest, middle and highest speed. Each speed was applied for one hour starting from the lowest speed. At the end of one hour a sample was taken and the speed was increased. Once the highest speed was applied, the speed was decreased hourly to the middle speed and then to the lowest speed in order to study the coalescence behavior. Each experiment lasted a total of 5 hours. Samples were taken from the tank at a position halfway between the impeller and the liquid surface in the axial direction and shaft and tank wall in the radial direction every hour while the impeller is rotating.

The emulsification speeds were selected to ensure the suspension of all particles with minimum air entrainment and complete entrainment of the oil phase for both impeller types. These selected speeds are given in Table 1. The lowest speeds were selected such that they were above the just drawn down speed ( $N_{JD}$ ) of the system.  $N_{JD}$  is the speed at which the dispersed phase is completely drawn into the continuous phase [12]. Therefore, the different impellers had

different lowest speeds. In selecting the highest speeds, the air entrainment speed ( $N_E$ ) was considered.  $N_E$  is the speed at which a significant amount of air bubbles enters and remain in the tank volume. The method implemented to determine these speeds was detailed by Bhattacharya et al. (2007) [13]. In this method the air bubbles entering the tank volume are visually observed. Air entrainment cannot be completely eliminated during emulsification, but it was observed that at impeller speeds slightly above  $N_E$  the drops were not affected by the small presence of the air bubbles. The presence of air during pre-mixing was more problematic; therefore, the pre-dispersion speeds were selected below  $N_E$  for all cases.

### 2.2.3. Droplet measurement and analysis

To measure the drop size obtained in a particular experiment, a sample was taken from the tank and stored in a vial for at least 2 hours. This was done to allow the excess particles to settle out at the bottom of the vial so the measured sample does not contain particles. The drops were then analyzed in a Malvern Mastersizer 3000® device. This equipment is based on the principles of static light scattering. The device records the light scattered by the droplets or particles in the samples and returns its corresponding size distribution. Each sample was analyzed at least twice. For each analysis, the device was set to perform 5 measurements. The averages of all measurements were calculated and the volume averaged diameter ( $d_{43}$ ) was reported. The  $d_{43}$  is the most representative diameter obtained by light scattering techniques and the droplet size results are not significantly affected by the excess particles in the system [14].

### 2.2.4. Mixing time analysis

Mixing time is the time taken for a stirred tank to achieve a certain degree of homogeneity. A novel procedure detailed by Cabaret et al. (2007) was implemented to determine the macromixing time of the configurations tested. This procedure consists of two parts. The first part is video recording a decolorization process in the tank using a fast acid-base indicator reaction. An acid-base ratio greater than 2 was used to obtain macromixing, as recommended by Cabaret et al. (2007) [15]. Then, an image analysis technique was implemented on the recorded videos to obtain a mixing curve. The details of each part are given below.

The color change in the tank was recorded with a Canon EOS 100d (25 fps) camera. A solution of bromocresol purple (0.08% w/w in water) was used as the indicator. An injection sample was prepared by mixing a sample of the tank mixture with 2 ml of 10 M HCl. This is for the injection sample to have a density close to density of the emulsion in the tank so that a reproducible mixing curve can be obtained. The injection sample volume was set to be 0.5% of the total tank volume. At the beginning of the experiment, 1 ml aqueous 10 M NaOH was added to the tank mixture. 20 ml of the bromocresol purple solution was added to color the mixture purple. When a steady hydrodynamic state was reached in

the tank, the camera was turned on. The acidic injection sample was added and the color change was recorded. For reproducibility purposes, the acid was always added rapidly at the same location on the tank surface. Since it is easier to

follow the change of darker colors to lighter colors, the change of the tank volume from purple (basic) to yellow (acidic) was followed.

**Table 1.** Emulsification speeds

Impeller	Pre-dispersed speed (rpm)	1 <sup>st</sup> hour speed (rpm)	2 <sup>nd</sup> hour speed (rpm)	3 <sup>rd</sup> hour speed (rpm)	4 <sup>th</sup> hour speed (rpm)	5 <sup>th</sup> hour speed (rpm)
RT T/2	600	658	878	1082	878	658
RT T/3	1100	1146	1528	1980	1528	1146
PBT T/2	600	658	1082	1500	1082	658
PBT T/3	1200	1485	1721	1980	1721	1485

The video was split into frames using VLC software. Each frame was converted to a portable pixel map (ppm) format and was represented by a matrix of pixels which can be separated into the red, green and blue (RGB) components. For each pixel, an individual threshold on an RGB component is defined in order to separate an 'unmixed' pixel from a 'mixed' one. For bromocresol purple, it was reported by Cabaret et al. (2007) that the green component should be followed and a threshold value ratio of 50% should be used [15]. Since the green component is followed, a pixel will be considered mixed as soon as its green component is greater than the threshold value. For each image sampled from the video, the number of mixed pixels ( $N_{\text{mixed}}$ ) was counted and then the ratio of  $N_{\text{mixed}}/N_{\text{total}}$  over time was plotted to obtain a mixing curve, where  $N_{\text{total}}$  is the total number of pixels. This ratio represents the 'mixedness' of the system. 95% was chosen as sufficient homogeneity for the system. For each experiment, a mixing curve was obtained and the time it took to obtain 95% 'mixedness' was observed.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of experiments carried out for the different impeller types and sizes are discussed in this section. The effect the change of impeller speed on the droplet size is discussed in terms of the trend of the average droplet sizes at each speed and the distribution curve of the evolved droplets at each speed. A mixing time analysis was then used to corroborate the results.

#### 3.1. Effect of the change of impeller speed on droplet size and droplet size distribution

Figure 2, Figure 3, Figure 4 and Figure 5 show the transient trend followed by the droplet sizes with the change in speed for the T/2 RT, T/3 RT, T/2 PBT and T/3 PBT impellers respectively. For all cases, as the speed increases every hour, the droplet size decreases. Then on the decreasing path, after every hour, the droplet size increases. This is the general

trend observed by the impellers in this study except the PBT T/3 impeller. For an impeller at a particular speed, a certain range of droplet size is observed regardless of the emulsification time and speed hysteresis is observed. The evolution of droplet size by varying the impeller speed is different on the increasing and decreasing speed path even though the general trend of decreasing and increasing droplet size is the same. This is referred to as speed hysteresis.

Stirring has two effects: providing shear to elongate and break droplets, and providing inertia to gather the droplets and help them coalesce [16]. Increased speed should favor droplet break-up over droplet coalescence because of the increase in shear and energy dissipated. The decrease of droplet size with increasing impeller speed and emulsification time is expected because as the speed increases, droplet break-up increases. Therefore, there is more interface generated for the particles to adsorb onto and stabilize the emulsion. As the speed decreases, the droplet coalescence increases because stirring then triggers inertial forces to gather the droplets and help coalescence. The relatively lower shear and circulation generated when the speed is decreased can also cause detachment of the particles from the interface. The particles are detached when the droplets are broken and are unable to adsorb back onto the surface at the same rate as when there was a higher shear and circulation. Since the droplets are gathered and are not fully covered by the particles, coalescence is encouraged.

For the RT T/2 impeller, in Figure 2, there is not much difference between the droplet sizes produced at the same speeds on the increasing and decreasing speed paths. The droplet sizes of the 1<sup>st</sup> and 5<sup>th</sup> hour samples are within 7% of each other and the droplet sizes of the 2<sup>nd</sup> and 4<sup>th</sup> hour samples are within 3% of each other. Very little hysteresis is observed with this impeller. In a smaller size RT impeller, the impeller shear zone size is decreased. A decrease in the shear zone may favor coalescence. In Figure 3, a wider difference in droplet sizes is observed at the lowest speed. The droplet sizes of the 1<sup>st</sup> and 5<sup>th</sup> hour samples are within



21% from each other. The droplet size at the 5<sup>th</sup> hour is significantly smaller than at the 1<sup>st</sup> hour. The droplets could not coalesce enough to reach the droplet size of the 1<sup>st</sup> hour. This is because ultimately, the emulsification had been going on much longer at the 5<sup>th</sup> hour than at the 1<sup>st</sup> hour. This emulsification time played a more significant role in the droplet size evolution for the RT T/3 impeller than it did for the RT T/2 impeller.

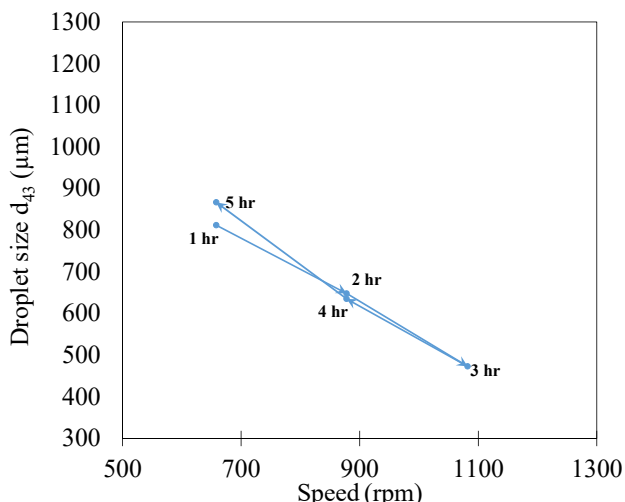


Figure 2. Effect of T/2 Rushton turbine impeller speed on drop size

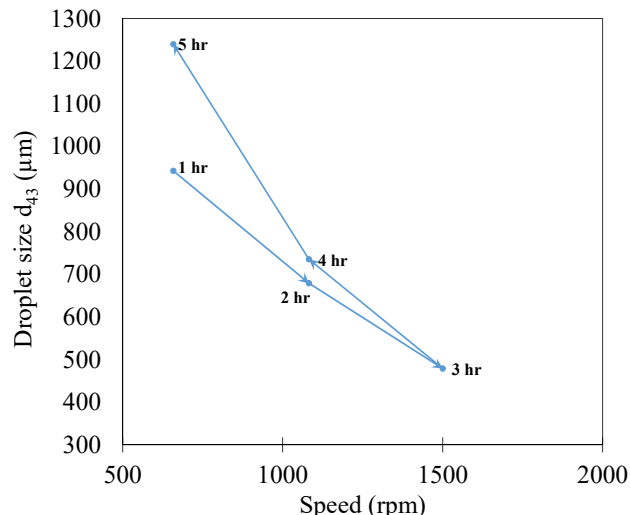


Figure 4. Effect of T/2 Pitched blade turbine impeller speed on droplet size

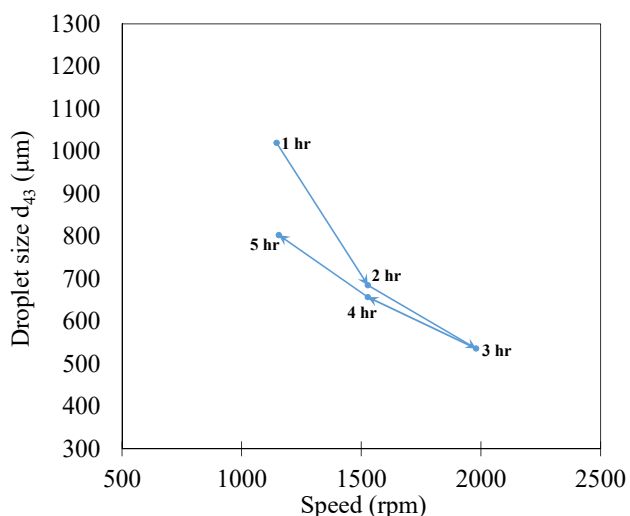


Figure 3. Effect of T/3 Rushton turbine impeller speed on droplet size

The PBT impeller is a low shear impeller compared to the RT impeller. The PBT T/2 impeller was used to see how the effect of the impeller speed on the droplet size would be affected by the change in shearing capacity. According to Figure 4, a similar trend is observed with the RT impellers: as the speed increases every hour the droplet size decreases and then after decreasing every hour the drop size increases. At the same speeds, the droplet sizes of the 1<sup>st</sup> and 5<sup>th</sup> hour samples are within 31% of each other and the droplet sizes of the 2<sup>nd</sup> and 4<sup>th</sup> hour samples are within 8% of each other. The droplet size at the 5<sup>th</sup> hour is significantly larger than at

the 1<sup>st</sup> hour. This shows the effect of the low shearing of the impeller because in this case coalescence is encouraged. As a result of the impeller geometry and low shearing capacity, the droplets experience inertia to gather them and help coalescence at low speeds. The longer emulsification time does not have an important role this time, due to the lower shear capacity of the PBT impeller throughout emulsification.

A smaller size PBT impeller was also investigated. As seen in Figure 5, the PBT T/3 impeller shows a different trend than the other impellers. A mixed increase and decrease trend on the droplet size is observed when increasing the speed. However, when decreasing the speed, a corresponding increasing and decreasing trend is still observed. At the same speeds, the droplet sizes of the 1<sup>st</sup> and 5<sup>th</sup> hour samples are within 11% of each other and the droplet sizes of the 2<sup>nd</sup> and 4<sup>th</sup> hour samples are within 4% of each other. The reason for this outlying trend is not fully understood, but it could be a result of the flow generated by the impeller. The flow of the PBT T/3 is observed to have poor circulation and dead zones around the top of the liquid level and baffle areas. The dead zones are regions where there is no fluid movement and therefore no droplet movement is observed around that area. However, similar to other impellers, a certain path is followed in the droplet evolution with change in speed regardless of the emulsification time. It also produces larger droplets at the lower speeds as a result of its low shearing capacity.

Figure 6 shows the distribution curves obtained by the RT T/2 impeller at the same speed in corresponding hours. The span indicates the width of the distributions. At the lowest speed, 658 rpm, Figure 6a shows that the 5<sup>th</sup> hour curve has a wider distribution than the 1<sup>st</sup> hour curve. This shows the difference in how the droplets were evolved. At the 1<sup>st</sup> hour the droplet size was evolved predominantly through droplet break-up, therefore they have a narrower distribution. At the 5<sup>th</sup> hour the droplets were evolved predominantly via droplet coalescence since the speed was decreased from a higher

speed at the 5<sup>th</sup> hour. Since shear is still applied, some droplet break-up still occurs. This mix of activities lead to the 5<sup>th</sup> hour droplets having a wider distribution even though it has a similar average size as the 1<sup>st</sup> hour droplets. Figure 6b shows curves of the intermediate speed, 878 rpm. The curves of the 2<sup>nd</sup> and 4<sup>th</sup> hour have relatively closer spans than the curves in Figure 6a. This shows that at the intermediate speeds droplet breakup and coalescence occur at similar rates as when the speed was increased to it and when the speed was decreased to it.

Figure 7, Figure 8, and Figure 9 show the width of distributions of the other impellers at corresponding speeds. Similar patterns are observed as with the RT T/2 impeller. The 5<sup>th</sup> hour curves have wider distributions than the 1<sup>st</sup> hour curve and the 2<sup>nd</sup> hour and 4<sup>th</sup> hour curves are close to each other. The same mechanism described for the RT T/2 impeller occurs in the formation of droplets when the speed is increased and when the speed is decreased.

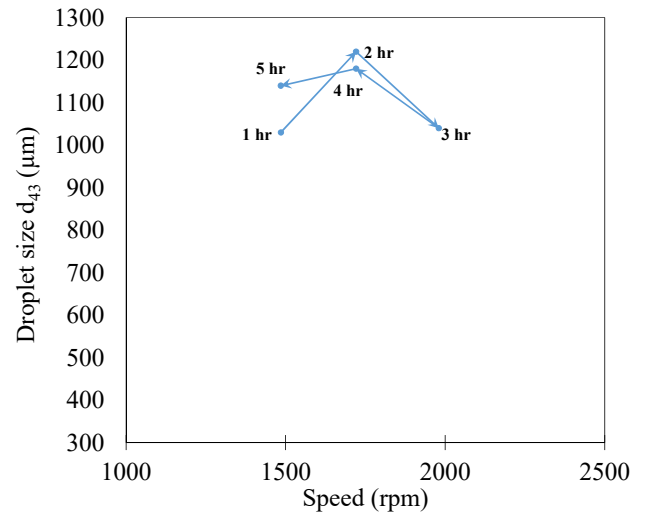
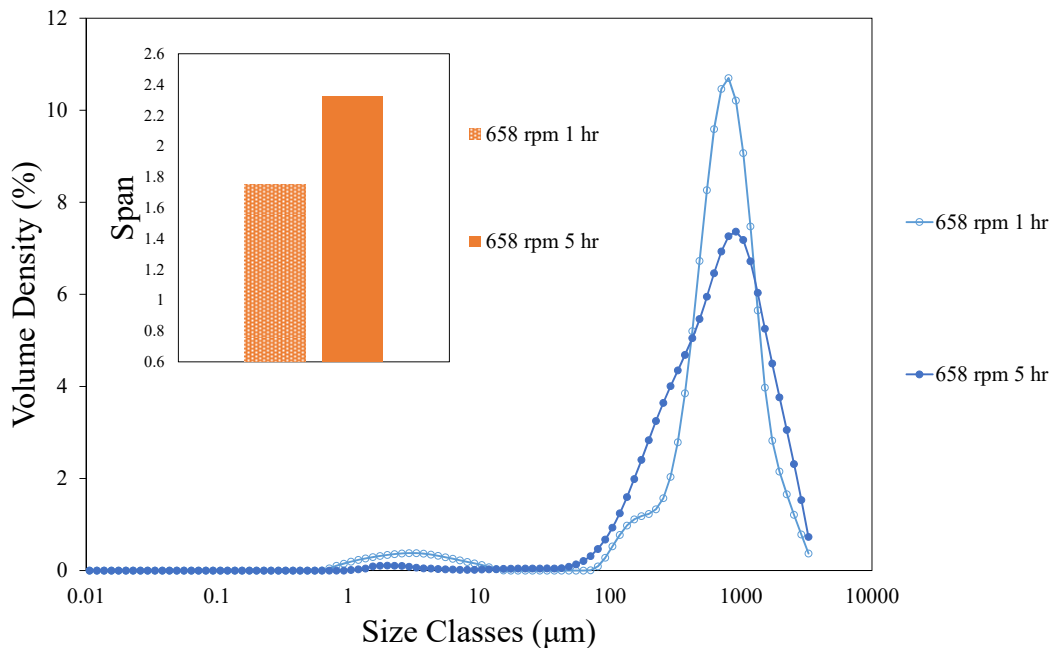
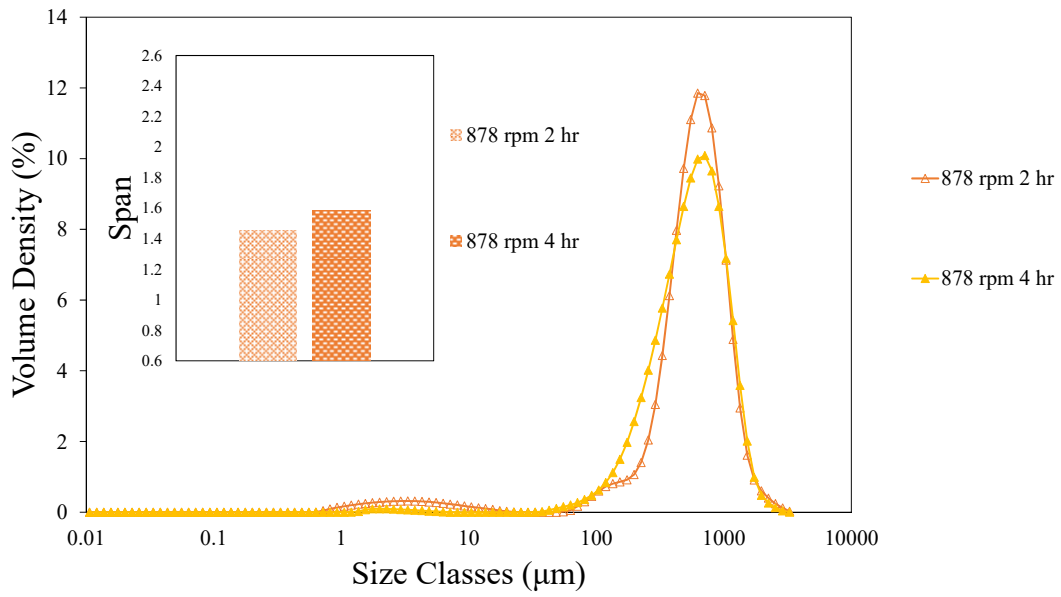


Figure 5. Effect of T/3 Pitched blade turbine impeller speed on droplet size

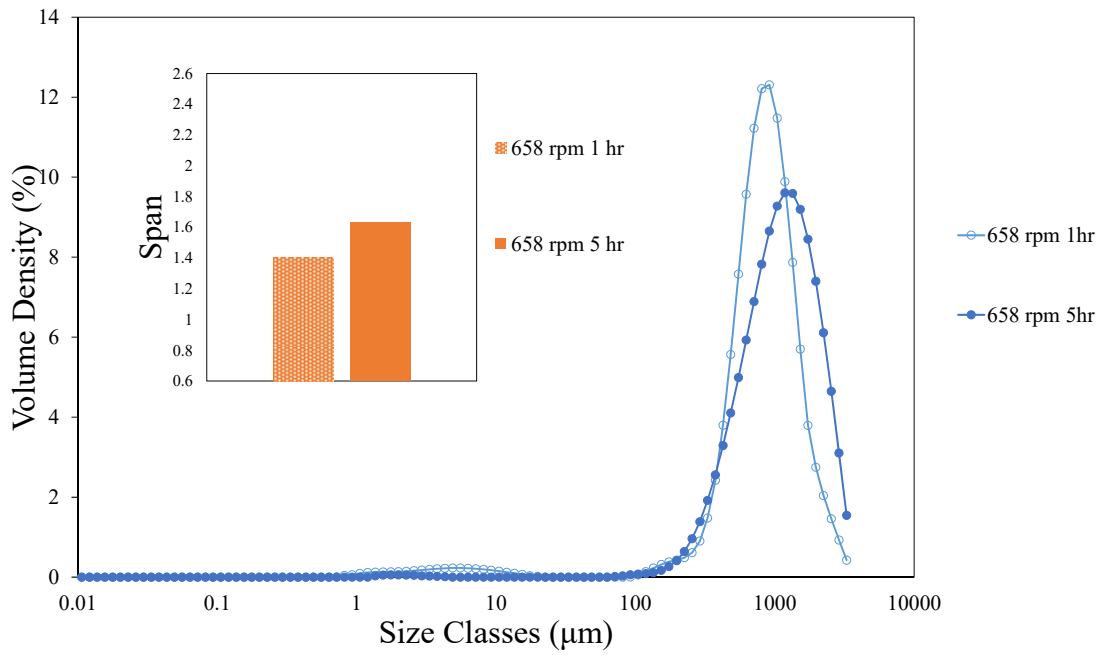


a.

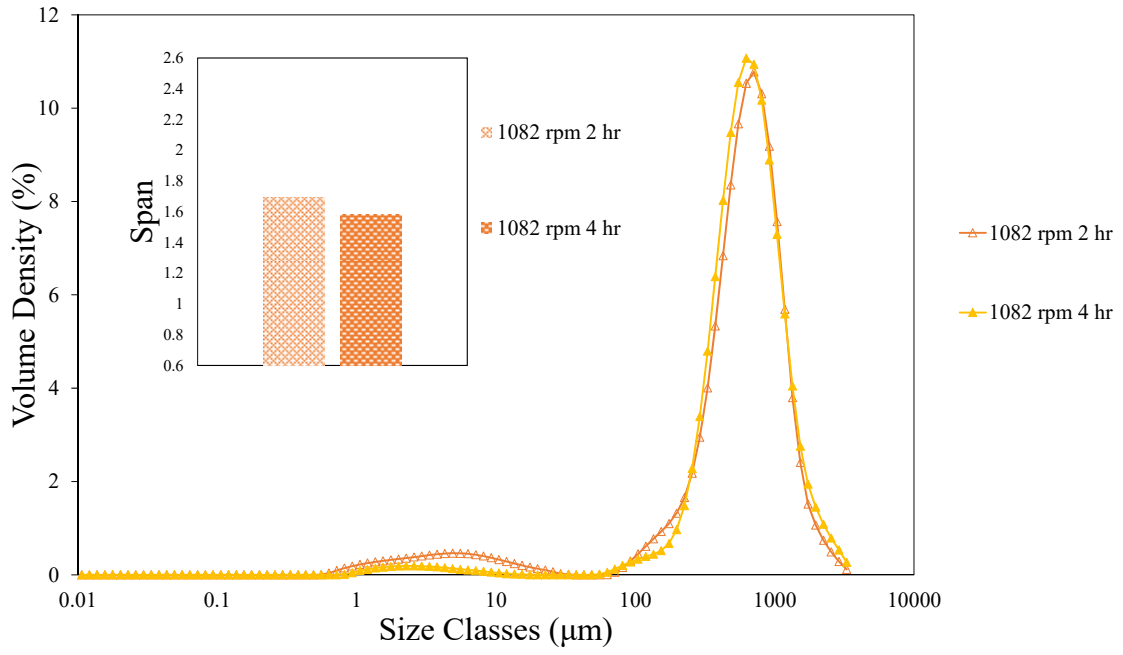


b.

Figure 6. Droplet size distribution for RT T/2 a. 658 rpm b. 878 rpm

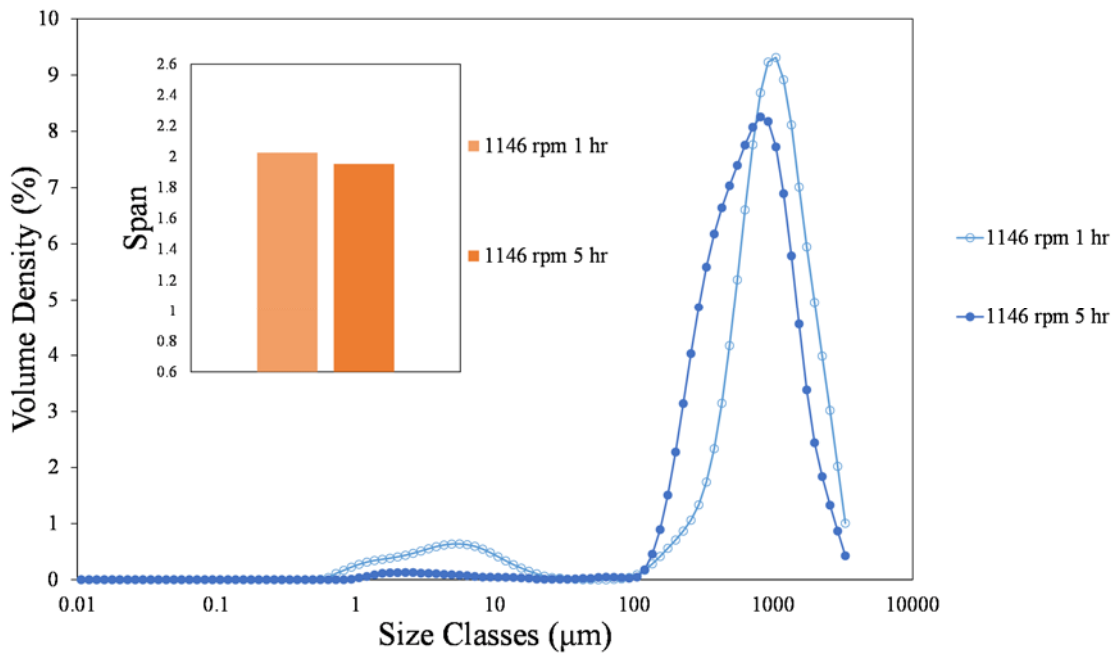


a.

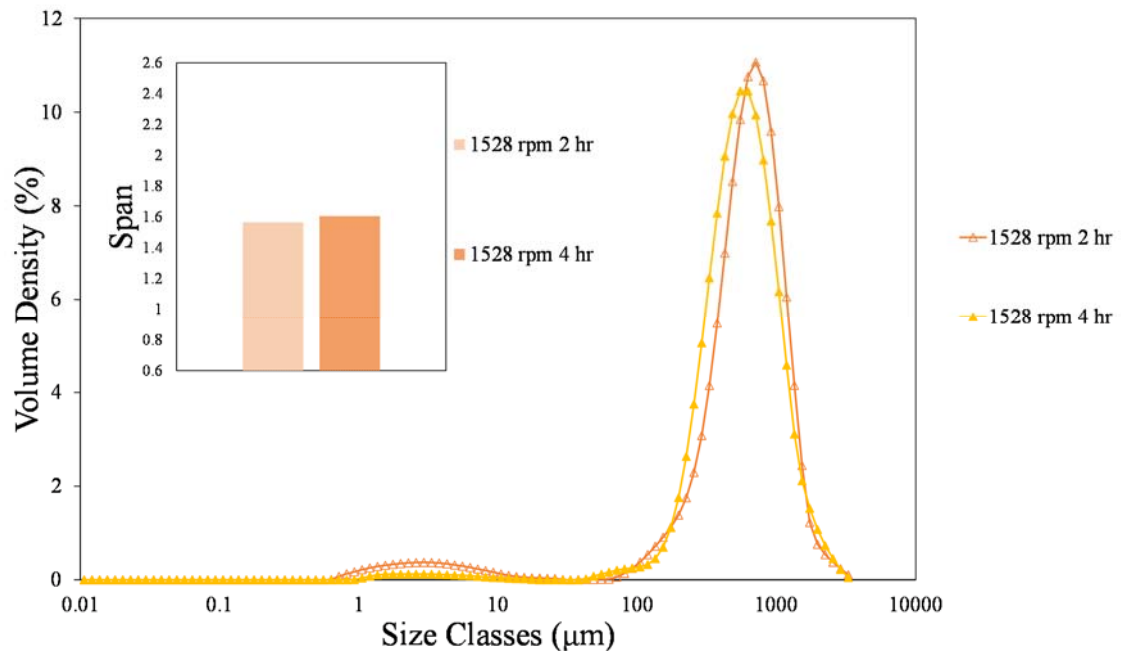


b.

Figure 7. Droplet size distribution for PBT T/2 a. 658 rpm b. 1082 rpm

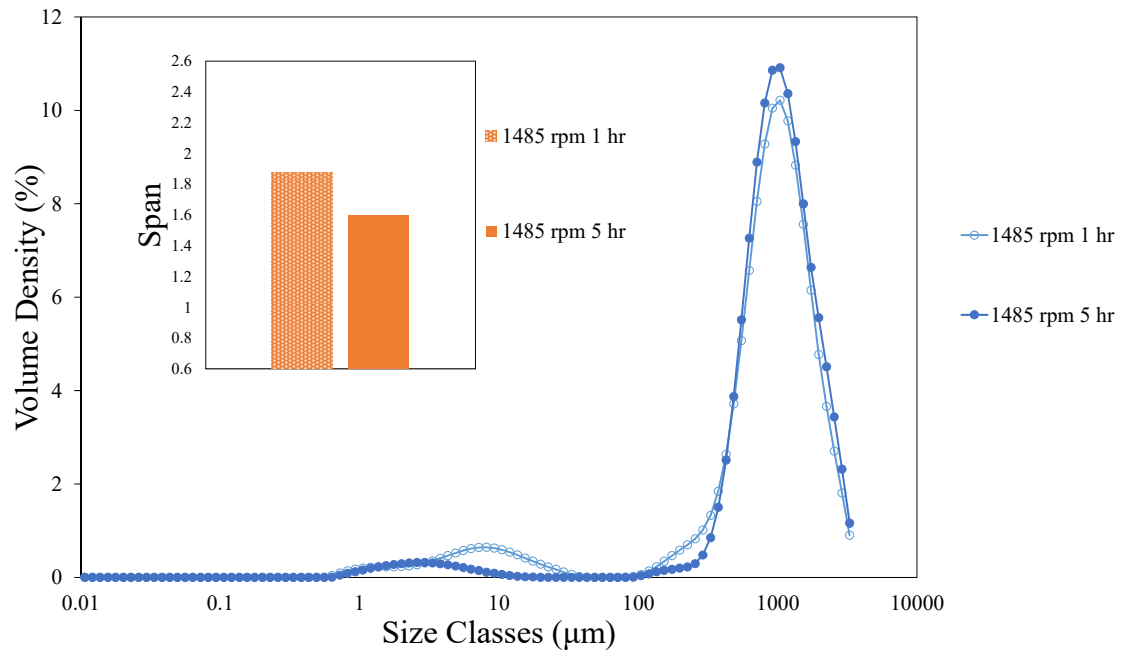


a.

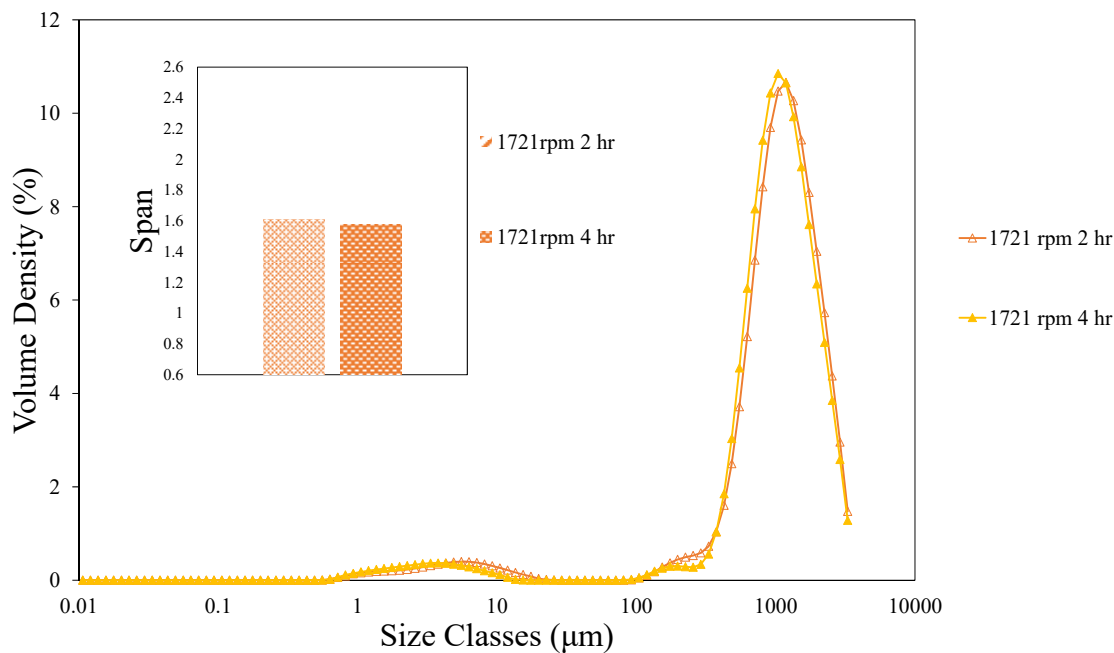


b.

Figure 8. Droplet size distribution for RT T/3 a. 1146 rpm b. 1528 rpm



a.



b.

Figure 9. Droplet size distribution for PBT T/3 a. 1485 rpm b. 1721 rpm

### 3.2. Mixing time analysis

The mixing time is related to the circulation time of the tank, which is the time taken for the material to move around the tank. The stirred tank can be divided into two zones: the breakup zone and the coalescence zone. The breakup zone is the region close to the impeller blades. Shear is highest in this region, so the droplets can break here. The newly formed droplet interfaces in this region are also in contact with the particles, so the particles adsorb onto the interface in this zone. The coalescence zone is the areas far from the impeller and close to the tank wall and liquid surface. The shear in this area is low and the droplets are able to maintain contact with each other and coalesce.

The amount of time that droplets spend in the breakup and coalescence zone can be estimated by the mixing time. The

mixing time of the configurations with different impellers used to produce the emulsions mentioned in the previous section was measured and reported in this section.

The mixing time results give additional insight to the decreasing trend observed with increased speed. Figure 10 shows the mixing times of the increasing impeller speeds for each impeller. It was observed that the mixing time decreases with increasing speed for all impellers. This confirms that increasing the speed would decrease the residence time of the droplets in the coalescence zone away from the impeller shear zone. Therefore, increasing the speed results in more circulations in the vessel and the droplets take less time to travel to the impeller shear zone and the droplet interface is able to have more contact with the particles. Decreasing the speed then increases the residence time of the droplets in the coalescence zone while also not providing as much shear as the previous speeds.

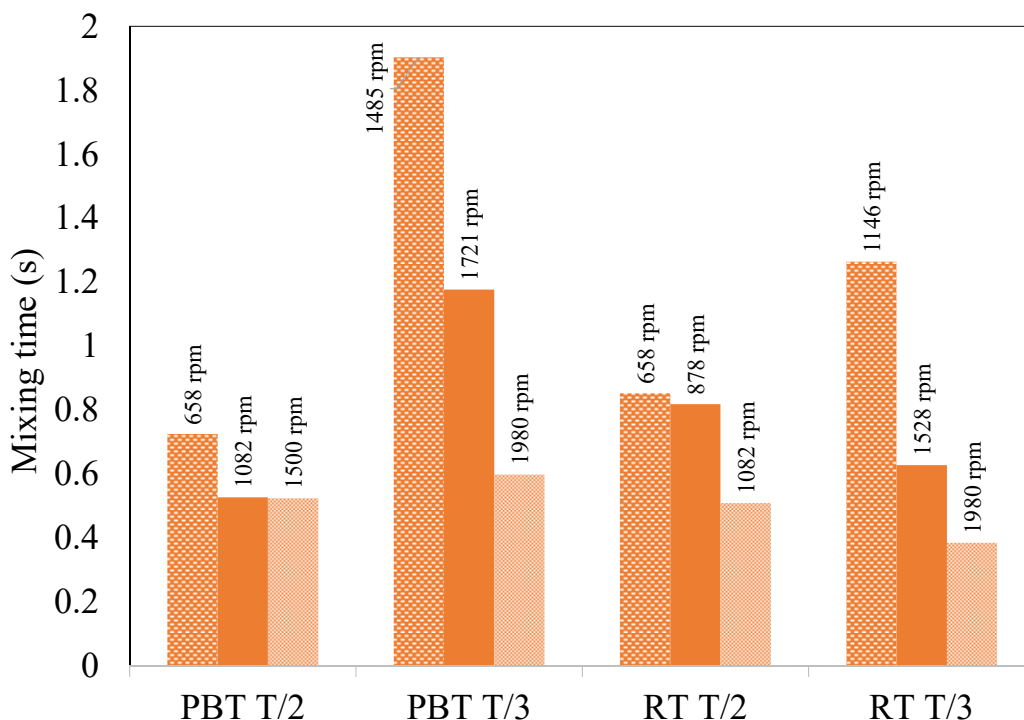


Figure 10. Mixing time of impeller speeds for the four impellers

#### 4. CONCLUSIONS

In producing Pickering emulsions, the droplet breakup and coalescence must be considered. The suspension of particles and adsorption of particles onto the droplet interface must also be considered. The objective of this study was to observe the effect of the change of the impeller speed over time on the droplet size of Pickering emulsions. The effect was checked on two different impeller types: PBT impeller and RT impeller at two different sizes: T/2, T/3. The results were then corroborated with a mixing time analysis on all impeller speeds used. The following conclusions were reached:

- For impellers with adequate flow, increased emulsification speed produced smaller droplets. Decreasing the emulsification speed produced bigger droplets.
- Speed hysteresis is observed in the formation of Pickering emulsion droplets.
- To increase the size of an emulsion droplet, it is recommended to use a speed lower than the initial emulsification speed unless there is inadequate flow in the tank as observed for the PBT T/3 impeller.
- The drop sizes at lower speeds are more affected by the change in impeller speed. There is a significant difference between the droplet sizes formed at the low speeds when the speed is decreased from a higher speed and the droplet sizes formed at the low speed when the speed is increased from a lower speed. At intermediate speeds, the droplet sizes formed when the speed is decreased from a higher speed and the droplet sizes formed when the speed

is increased from a lower speed are close to each other.

- The PBT is a low shear impeller and coalescence plays a prominent role when the impeller speed is decreased. As a result, bigger droplets are evolved when the impeller speed is decreased than its initial size at the same low speed.
- Increasing the impeller speed decreases the mixing time of the tank. Therefore, the droplets are able to circulate back to the breakup zone more often and spend less time in the coalescence zone. The droplets spend more time in the breakup zone where droplet breakup and particle adsorption can occur. As a result, increasing the impeller speed leads to smaller droplets.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank TÜBİTAK (The Scientific and Technological Research Council of Turkey, Project no 116M304) for funding this research.

#### REFERENCES


- [1] G. Chen, and D. Tao, "An experimental study of stability of oil–water emulsion", *Fuel Process Technol.*, vol. 86, no 5, 499-508, 2005. doi:10.1016/j.fuproc.2004.03.010
- [2] S. U. Pickering, "Emulsions", *J. Chem. Soc.*, vol. 91, 2001-2021, 1907.

- [3] B. P. Binks, "Particles as surfactants - Similarities and differences" *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol 7, , 21–41, 2002. [http://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](http://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0)
- [4] B. P. Binks, and S. O. Lumsdon, "Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions", *Langmuir*, vol. 16, no 23, 8622–8631, 2000. <http://doi.org/10.1021/la000189s>
- [5] B. P. Binks, and S. O. Lumsdon, "Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size", *Langmuir*, vol. 17, no 15, 4540–4547, 2001. <http://doi.org/10.1021/la0103822>
- [6] R. Aveyard, B. P. Binks and J. H. Clint, "Emulsions stabilised solely by colloidal particles", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100–102(SUPPL.), 503–546, 2003. [http://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](http://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
- [7] É. Tsabet, and L. Fradette, "Effect of the properties of oil, particles, and water on the production of Pickering emulsions", *Chem. Eng. Res. and Des.*, vol. 97, no 1, 9–17, 2015. <http://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.02.016>
- [8] S. Arditty, C. P. Whitby, B. P. Binks, V. Schmitt, and F. Leal-Calderon, "Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions", *European Physical Journal E.*, vol. 11, no 3, 273–281, 2003. <http://doi.org/10.1140/epje/i2003-10018-6>
- [9] B. Madivala, S. Vandebriel, J. Fransaer, and J. Vermant, "Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions", *Soft Matter*, vol. 5, no 8, 1717-1727, 2009. [doi:10.1039/b816680c](https://doi.org/10.1039/b816680c)
- [10] R. Hemrajani, and G. Tatterson, "Mechanically Stirred Vessels", *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice* New Jersey, Wiley and Sons, 2004. <http://doi.org/10.1002/0471451452.ch6>
- [11] Wichterle, K. (1995). Drop breakup by impellers. *Chemical Engineering Science*, 50(22), 3581–3586. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00208-M](http://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00208-M)
- [12] A. H. P. Skelland and J. S. Kanel, "Minimum Impeller Speeds for Complete Dispersion of Non-Newtonian Liquid-Liquid Systems in Baffled Vessels", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, no 7, 1300–1306, 1990. <http://doi.org/10.1021/ie00103a032>
- [13] S. Bhattacharya, D. Hebert, and S. M. Kresta, "Air entrainment in baffled stirred tanks", *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 85, no 5A, 654–664, 2007. <http://doi.org/10.1205/cherd06184>
- [14] A. Rawle, , "Basic principles of particle size analysis", vol. 86, no 2, 52-65, 2003. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- [15] F. Cabaret, S. Bonnot, L. Fradette and P. A. Tanguy, "Mixing Time Analysis Using Colorimetric Methods and Image Processing", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no 14, 5032–5042, 2007. <http://doi.org/10.1021/ie0613265>
- [16] L. I. Tolosa, A. Forgiarini, P. Moreno, and J. L. Salager, J. L. (2006). "Combined effects of formulation and stirring on emulsion drop size in the vicinity of three-phase behavior of surfactant-oil water systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no 11, 3810–3814, 2006. <http://doi.org/10.1021/ie060102j>



## Determination of Ceramic Cutting Tool Performance on Machining of Steel (PMD23) Produced by Powder

<sup>1</sup>Aslan Çoban

Sakarya University of Applied Sciences, Technology Faculty, Mechanical Engineering Department, acoban@subu.edu.tr, 

Research Paper

Arrival Date: 01.04.2019

Accepted Date: 28.12.2019

### Abstract

This study aimed to determine optimum cutting parameters for recovering the best surface roughness during PMD 23 powder metal machining with ceramic sharp cutting tool at CNC turning center. Experiments for this aim were carried out on 27 samples in 80 mm diameter and 200 mm length prepared at turning center by application of cutting parameters determined with Taguchi method. Three different cutting speeds (200, 350, 500 m/min.), three different feed rates (0,1–0,2–0,3 mm/rev) and three different tool nose radius (0,4-0,8-1,2 mm) were used and depth of cut was applied stable as 0,8 mm in the experiments. Later, surface roughness of experiment sample and the roughness change was evaluated with respect to cutting speed, feed rate and tool nose radius. Variant analysis (ANOVA) were used to investigate characteristics of the processes. As a result of the experimental study, it was found out that feed rate and tool radius of cutting parameters had an effect on surface roughness, but the effect of cutting speed was not significant.

**Keywords:** PMD 23 powder metal, surface roughness, cutting parameters

### 1. INTRODUCTION

Surface quality of machine parts produced with machining shows variability depending on a lot of factors. Surface roughness is an important factor taking in account not only conventional subjects of tribology such as only abrasion, rubbing and lubrication; both in different extent impermeability, hydrodynamic, electricity, heat transmission etc. Surface texture is affected by cutting parameters during material cutting. Surface roughness is a parameter determining surface quality. Surface roughness is depending on the parameters those are cutting speed, feed rate amount and depth of cut. In addition, it depends on use of cutting liquid and flowrate, tool nose radius and chip angle [1].

A. Devillez et al.[2], measured cutting forces and tool wear using dry experiments during turning with coated ceramic tools on Inconel 718 alloy. It was observed generation of adhesion force and welding contact by working material parts on chip surface and flank surface of tool during dry cutting of Inconel 718. M. Remadna and J. F. Rigal were measured tool wear and cutting forces generated during rough turning of CBN cutting tools. Finding of these studies revealed that direction changes occurred on cutting forces affect the tool life significantly [3].

D. A. Axinte et al. used two type round ceramic tools with 12 mm diameter those were 670 tools supported with good

toughness and 6080 SiAlON having high level notch resistance in turning of developed alloy containing Ni base produced with powder metallurgy. They investigated the best tool life performance using different cutting speeds [4]. A. Y. L. Yong et al. investigated performance of tungsten carbide cutting tools tempered as cryogenic in turning. While other cutting parameters were kept stable various cutting speeds were used in a study of application of orthogonal cutting model. Cutting tools tempered with cryogenic gave better performance regarding to untampered cutting tips at short time or at intervals applications. But this result was not seen under heavy cutting conditions [5]. N. Çamuşcu investigated the effect of cutting speed to cutting tool performance during turning of nodular cast iron with ceramic cutting tool contained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The findings showed that ceramic tool coated with TiN containing mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiCN is the best cutting tool during the nodular cast iron related to flank wear and surface roughness [6].

J. Rech investigated the effect of cutting tools coatings on friction between cutting tool and chip on orthogonal dry cut. Friction features of TiN and (Ti, Al) N + MoS<sub>2</sub> coating are better comparing to uncoated cutting tools in application of this method for various coatings [7]. T. Özel et al. investigated the effect of cutting speed, feed rate, work piece hardness and geometry of cutting edge on cutting forces and surface roughness during finish turning of AISI H13 hardened steel. Better surface roughness was yielded with arched cutting edge geometry and low work piece hardness.

\*Corresponding Author: Sakarya University of Applied Sciences, Technology Faculty, Mechanical Engineering Department, acoban@subu.edu.tr, +902646160268

It was found that cutting force constituents were affected by cutting edge geometry, work piece hardness and cutting speed [8]. A. Kurt and U. Şeker investigated the effect of cutting edge angle of PCBN cutting tool on cutting forces and tool strain occurring during rough turning of AISI 52100 steel. A high effect of cutting edge angle on maximum strain was determined analysis carried on with method of finite element methods [9]. Aslan and colleagues examined effects of cutting speed, feed rate value and depth of cut on tool wear and surface roughness during machining of AISI 4140 steel with  $Al_2O_3 + TiCN$  mixed ceramic tool. They defined cutting parameters of minimum surface roughness and tool flank wear at the end of the study [10].

Moganapriya et al. [11], in their study; For the AISI 1015 soft steel; During the CNC turning, they investigated the effect of cutting parameters (coating material, depth of cut, feed rate and spindle speed) on the metal removal rate (MRR) and the effect of TiAlN / WC-C, TiAlN coated tools on surface roughness. To optimize the MRR and minimize surface roughness in the Jobber XL CNC lathe, the Taguchi optimization method was used with the L9 vertical array. They observed that the coating material (TiAlN / WC-C) had a significant effect on the determination of the output parameters.

Mozammel Mia, et al.[12], MQL supported hard turning, using a coated cemented carbide tool, roughness parameters, tool wear parameters and the effects of material removal rate were investigated. They have identified optimization by Taguchi orthogonal array-based experiment design and signal-to noise ratio. Furthermore, they determined the effects of cutting speed, feed rate and depth of cut by analysis of variance. As a result of their study; the cutting speed affects the surface roughness; that the depth of cut affects tool wear; found that the feed rate effected the material removal rate.

Sujan Debnath et al. [13]; examined the effects of various cutting fluid and cutting parameters on surface roughness and tool wear. They used the Taguchi orthogonal sequence to minimize the number of experiments. The experiments were performed with TiCN +  $Al_2O_3$  + TiN coated carbide inserts in CNC turning process. As a result of the experimental study; found that the rate of progress affected surface roughness by 34.3%. They also found that the flow rate of the coolant significantly improved the surface roughness.

Xiaobin Cui et al.[14]; In order to improve ceramic cutter tool life, researches on optimization of tool geometry parameters were carried out. As a result of the experimental study, the order of effect of the tool geometry parameters; corner radius, cutting edge angle and inclination angle.

In this study, the effect of 27 different variable cutting parameter sets on surface quality investigated during machining a steel produced with powder metallurgy with ceramic cutting tool. The effect of machining variables and

interaction between variables on surface quality were determined by ANOVA of the results and evaluation. It resulted that flank wear value and tool nose radius are decisive factors on surface quality with respect to cutting speed.

## 2. METARIAL and METHOD

ISO 3685 standard was taken into consideration to implement machining experiments with which cutting performance were defined on the work piece sample produced by powder metallurgy using cutting tools having different cutting geometry [15]. A computer numerically controlled turning center, Good-way GLS-150, was used in the experiments. Cold work tool steel sized  $\varnothing 80 \times 200$ , a powder metallurgy metal, PMD 23 coded specifically in 260 HB hardness was used for experimental sample. Its wear resistance and toughness are more than known steels containing 12% Cr. It gives better results with cutting tools such as milling cutter, reamer and may work at high speed. Chemical composition of experimental sample is given in Table 1.

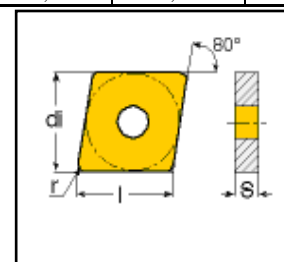
**Table 1.** Chemical composition of experimental sample, PMD 23

Chemical Component	C	Cr	W	Mo	V
	1,30	4,20	6,40	5,00	3,10

Rhombic cutting tool selected according to ISO 3685 standard and geometric features of it are shown in Table 2.

**Table 2.** Cutting tool geometries selected according to ISO 3685 standard

CNMG 120404 – TF IC 907			
l	di	s	r
12,90	12,70	4,76	0,40
CNMG 120408 – TF IC 907			
l	di	s	r
12,90	12,70	4,76	0,80
CNMG 120412 – TF IC 907			
l	di	s	r
12,90	12,70	4,76	1,20

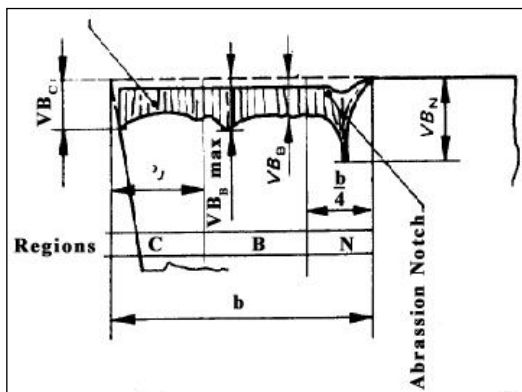


Tool holder coded TCLNR 2020 K 12, Hommel Tester T1000 roughness measurement device and tool microscope were used as tool holder, measurement of surface quality of samples at the end of experiments and measurement of tool flank wear, respectively. Values given in Table 3 were used to produce experiment pattern according to ISO 3685 standard [15].

**Table 3.** Cutting parameters used in the experiments

Cutting speed $V_c$ (m/min.)	Feed Rate $f_a$ (mm/rev)	Tool Nose Radius $r$ (mm)	Depth of Cut $a_p$ (mm)
500	0,1	0,4	0,8
350	0,2	0,8	
200	0,3	1,2	

Tool target combined with tool holding according to tolerance of measurement of ISO 3685 was unclamped until complementing experiment group. Sample prepared previously was clamped between chuck and tailstock and the cut was obtained by a separate cutter until elimination of secretion. Experiments were carried out with a new tool after pre-machining. Flank wear was recognized with  $VB_{max} = 0,3$  mm suggested by ISO 3685 standard (figure 1).



**Figure 1.** Tool wear with respect to ISO 3685 standard

Surface roughness values were measured by taking 3 measurements value per surface by rolling 120° work piece around its axis and parallel to axis of work piece.



**Figure 2.** Tool flank wear ( $V_c=200$ m/min,  $f_1=0.1$ mm/rev, $r_3=1.2$ mm)

**3. EXPERIMENTAL RESULTS and DATA ANALYSIS**

Effect of three different levels of cutting speed ( $V_c$ ), feed rate value ( $f$ ) and tool nose radius ( $r$ ) to surface roughness ( $R_a$ ) were searched in the experiment plan. 27 experiments carried out in this study were divided 3 groups according to different cutting parameters and measured surface roughness values are given in Table 4, Table 5 and Table 6.

Cutting speed ( $V_c$ ), was determined  $V_{c1}= 500$  m/min for 1st group,  $V_{c2}=350$  m/min for 2nd group and  $V_{c3}= 200$  m/min for 3rd group.

Feed rate ( $f$ ) was defined  $f_1= 0.1$  mm/rev,  $f_2= 0.2$  mm/rev,  $f_3= 0.3$  mm/rev for each group.

Tool nose radius ( $r$ ) was determined as  $r_1= 0.4$  mm,  $r_2= 0.8$  mm,  $r_3= 1.2$  mm for each group.

Effects of cutting parameters and interaction to surface roughness were determined by statistical analysis of measured roughness values. The results of variant analysis (ANOVA) are shown on Table 7. 95% reliable space and 5% mean level were taken into account.

As it seen on ANOVA table (Table 7) feed rate ( $f$ ) and tool nose radius ( $r$ ) were found significant at 5% mean level. Even feed rate ( $f$ ) was decisive in the experiment conditions. Because rate of feed rate to surface roughness was 41,11%. Effect of tool nose radius, another influential parameter, was 10,38%. Cutting speed, 5.3%, was the most ineffective parameter.

**Table 4.** Experimental results for  $R_a$  (Group I)

Test no	Factors			Performance measure
	Cutting Speed $V_c$ (m/min)	Feed Rate $f$ (mm/rev)	Tool Nose Radius $r$ (mm)	Surface Roughness $R_a$ ( $\mu$ m)
1	$V_{c1}$	$f_1$	$r_1$	1,026
2			$r_2$	1,022
3			$r_3$	0,937
4		$f_2$	$r_1$	1,635
5			$r_2$	1,245
6			$r_3$	1,322
7		$f_3$	$r_1$	1,026
8			$r_2$	1,284
9			$r_3$	0,922

**Table 5.** Experimental results for  $R_a$  (Group II)

Test no	Factors			Performance measure
	Cutting Speed $V_c$ (m/min)	Feed Rate $f$ (mm/rev)	Tool Nose Radius $r$ (mm)	Surface Roughness $R_a$ ( $\mu$ m)
1	$V_{c2}$	$f_1$	$r_1$	1,223
2			$r_2$	1,231
3			$r_3$	0,999
4		$f_2$	$r_1$	1,657
5			$r_2$	1,331
6			$r_3$	1,68
7		$f_3$	$r_1$	1,002
8			$r_2$	1,24
9			$r_3$	1,182

When main factors taken into account, third level (200 mm/min) of cutting speed, first level of ((0.1 mm/dev) of feed rate ( $f$ ) and third level (1,2 mm) of tool nose radius ( $r$ ) were optimum values to minimize surface roughness. But there were no significant differences between first and third level of cutting speed. Main effects of cutting parameters to surface roughness are shown on Figure 3.

**Table 6.** Experimental results for  $R_a$  (Group III)

Test no	Factors			Performance measure
	Cutting Speed $V_c$ (m/min)	Feed Rate $f$ (mm/rev)	Tool Nose Radius $r$ (mm)	Surface Roughness $R_a$ ( $\mu$ m)
1	$V_{c3}$	$f_1$	$r_1$	1,159
2			$r_2$	1,299
3			$r_3$	0,649
4		$f_2$	$r_1$	1,393
5			$r_2$	1,387
6			$r_3$	1,012
7		$f_3$	$r_1$	1,002
8			$r_2$	1,336
9			$r_3$	1,1235

Interactions between cutting parameters are shown on ANOVA table (Table 7) and Figure 4. Interaction between feed rate and tool nose radius ( $f$ - $r$ ) are significant according to these results. P-value was 0.036 and this interaction is affective on surface roughness at 5% significant level. Beside, interaction between  $V_c$ - $f$  and  $V_c$ - $r$  are meaningless statistically at 5% significant level. Parallel of lines to each other on interaction graphs is indication poor interactions. Divergence of parallels of lines and interception each other make interaction of power increase. As it is seen from interaction graph and ANOVA table, feed rate and tool nose radius parameters all together are affective on surface roughness. 1st level of feed rate and 3rd level of tool nose

radius minimizes the surface roughness according to the results. On the other hand, it may said that cutting speed and tool nose radius are interspace of interaction, even these parameters are weak. 3rd levels of cutting speed and nose radius parameters are effective decreasing surface roughness more or less with regard to position. Interactions of cutting parameters are shown in Figure 4.

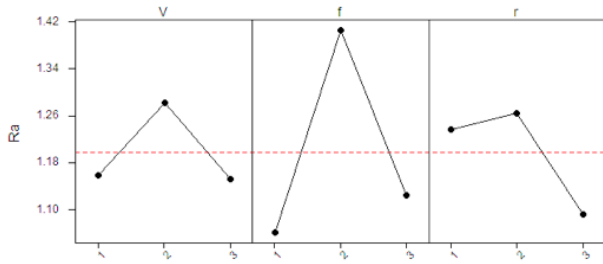


Figure 3. Main Effects Plot - LS Means for Ra

Table 7. ANOVA table for the surface roughness (Ra)\*

Source of Variance	df	SS	Variance	F-value	P-value	C (%)
A ( $V_c$ , m/min)	2	0.09905	0.04952	3.32	0.089	6.7
B ( $f$ , mm/rev)	2	0.61178	0.30589	20.51	0.001	41.41
C ( $r$ , mm)	2	0.15342	0.07671	5.14	0.037	10.38
AB	4	0.07842	0.01960	1.31	0.343	5.3
AC	4	0.15373	0.03843	2.58	0.119	10.4
BC	4	0.26161	0.06540	4.39	0.036	17.7
Error	8	0.11930	0.01491			8.07
Total	26	1.47729				100

\*df: degree of freedom; SS: sum of squares; C : percent contribution.

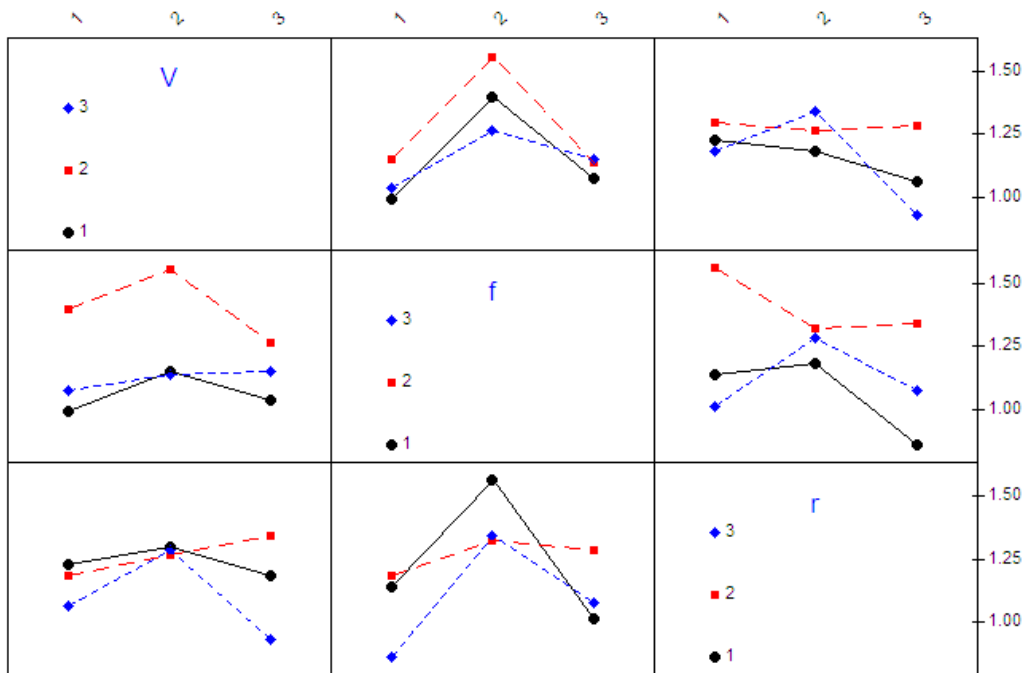


Figure 4. Interaction Plot-LS Means for Ra

### 3. CONCLUSIONS

In this study, optimum parameters of machining of PMD 23 material on ceramic cutting tool were determined.

•Statistical analysis of experimental results shows that feed rate (f) of cutting parameters is the most important factor effecting surface roughness. Minimum surface roughness was obtained at the 1st level of feed rate of 0.1 mm/rev. The highest level of surface roughness was acquired on the 2nd level of 0.2 mm/rev feed rate values and must not preferred. The 3rd level of 0.3 mm/rev feed rate is preferable level.

•Tool nose radius (r) is one of the effective factor on surface roughness. Minimum surface roughness was obtained at the 3rd level of 1.2 mm tool nose radius. 1st and 2nd levels of tool nose radius were similar each other and should not prefer.

•In this study, cutting speed was the least effective factor on surface roughness. This effect is meaningless effect statistically.

•The best surface quality was achieved when the third level of

cutting speed ( $V_c=200$  m/min), first level ( $f=0.1$  mm/rev) of feed rate and third level ( $r=1.2$  mm) of tool nose radius were used.


•The worse surface quality was obtained in case of using second level ( $V_c=350$  m/min) of cutting speed, second level ( $f=0.2$  mm/rev) of feed rate and second level ( $r=0.8$  mm) of tool nose radius.

## REFERENCES

- [1]Ö. Tekaslan, N. Gerger, U. Şeker, CNC Torna Tezgâhlarında AISI 304 Çeliklerin İşlenmesinde Optimum Yüzey Pürüzlülüğünü Sağlayacak Kesme Parametrelerinin Tespiti, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Sayı: 16, Eylül 2008
- [2]A. Devillez, F. Schneider, S. Dominiak, D. Dudzinski, D. Larouquere, Cutting forces and wear in dry machining of Inconel 718 with coated carbide tools, *Wear*, 262, 931(2007).
- [3]M. Remadna, J. F. Rigal, Evolution during time of tool wear and cutting forces in the case of hard turning with CBN inserts, *Journal Materials Processing Technology*, 178, 67 (2006).
- [4]D. A. Axinte, P. Andrews, W. Li, N. Gindy, P. J. Withers, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 55, 1 (2006).
- [5]A. Y. L. Yong, K. H. W. Seah, M. Rahman, Performance of cryogenically treated tungsten carbide tools in milling operations, *The International Journal Of Machine Tools And Manufacture Design*, 46, 2051 (2006).
- [6]N. Camuşcu, Effect of Cutting Speed on the Performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based Ceramic Tools in Turning Nodular Cast Iron, *Materials And Design*, 27, 997 (2006).
- [7]J. Rech, Influence of cutting tool coatings on the tribological phenomena at the tool–chip interface in orthogonal dry turning, *Surface And Coatings Technology*, 200, 5132 (2006).
- [8]T. Özel, T. Hsu, E. Zeren, Effects of Cutting Edge Geometry, Workpiece Hardness, Feed Rate and Cutting Speed on Surface Roughness and Forces in Finish Turning of Hardened AISI H13 Steel, *International Journal Advanced Manufacturing Technology*, 25, 262 (2005).
- [9]A. Kurt, U. Şeker, The effect of chamfer angle of polycrystalline cubic boron nitride cutting tool on the cutting forces and the tool stresses in finishing hard turning of AISI 52100 steel *Materials And Design*, 26, 351 (2005).
- [10]E. Aslan, N. Camuşcu, B. Birgören, Design optimization of cutting parameters when turning hardened AISI 4140 steel (63 HRC) with Al+ TiCN mixed ceramic tool, *Materials and Design* 28, 1618–1622 (2007).
- [11]C. Moganapriya, R.Rajasekar, K.Ponappa, R. Venkatesh, S.Jerome, Influence of Coating Material and Cutting Parameters on Surface Roughness and Material Removal Rate in Turning Process Using Taguchi Method, *Materials Today: Proceedings*, 5(2018)-8532-8538.
- [12]M.Mia, P.R.Dey, M.S.Hossain, Md.T.Arafat, Md.Asaduzzaman, Md.S.Ullah, S.M.T.Zobaer, Taguchi S/N based optimization of machining parameters for surface roughness, tool wear and material removal rate in hard turning under MQL cutting condition, *Measurement*, 122(2018) 380-391.
- [13]S.Debnath, M.M.Reddy, Q.S.Y., Influence of cutting fluid conditions and cutting parameters on surface roughness and tool wear in turning process using Taguchi method, *Measurement*, 78(2016)111-119.
- [14]X.Cui, J. Guo, J.Zheng, Optimization of geometry parameters for ceramic cutting tools in intermittent turning of hardened steel, *Materials and Design*, 92(2016)424-437.
- [15]ISO 3685, Tool Life Testing With Single - Points Turning Tools, 1992.

## Nöropazarlama Uygulamalarında Ürün Grubu ve Sektör Seçimi

\*Feyza Gürbüz

Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Endüstri Mühendisliği Bölümü, 38039 Kayseri, Türkiye, feyza@erciyes.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 22.04.2019

Kabul Tarihi: 25.10.2019

### Öz

Günümüz dünyasında firmalar için pazarda rekabet gün geçtikçe artmaktadır. Rakiplerine rekabet üstünlüğü sağlamak isteyen firmaların büyük bir çoğunluğu pazarlama alanında oldukça etkili bir yöntem olan nöropazarlama tekniklerini kullanmaktadır. Bu çalışmada ilgili literatür araştırması ve 30 pazarlama ve satış uzmanları ile yapılan görüşmeler sonucunda öncelikle nöropazarlamanın uygulandığı/uygulanabileceği sektör ve ürün grupları belirlenmiştir. Daha sonra da ürün grubu ve sektörlerin değerlendirileceği kriter ve alt kriterler belirlenmiştir. Belirlenen kriterlere göre ürün gruplarının ve sektörlerin ikili karşılaştırmaları yine aynı uzmanların görüşü alınarak yapılmıştır. Yapılan karşılaştırmalara göre kriterlerin ağırlıkları AHP yöntemi ile belirlenmiş daha sonra da Gri İlişki Analizi ile değerlendirilerek nöropazarlama uygulamalarının yapılacağı en uygun ürün grubu ve sektör belirlenmiştir. AHP çözümleri için Super Decisions 2.08 programı, Gri İlişki Yöntemi hesaplamalarında ise Microsoft Excel programı kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Çok kriterli karar verme, Nöropazarlama, AHP, Gri ilişki analizi

## Product Group and Sector Selection for Neuromarketing Application

Feyza Gürbüz

Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Endüstri Mühendisliği Bölümü, 38039 Kayseri, Türkiye, feyza@erciyes.edu.tr

### Abstract

In today's world competition in the market is increasing day by day for companies. Companies wanted to provide competitive advantage against competitors use neuromarketing techniques which are highly effective methods in marketing. In this study, we determined the sectors and product groups that neuromarketing can be applied on, via literature review and 30 interviews with professionals in marketing and sales, firstly. Then the criterias and subcriterias are determined for evaluation of sectors and product groups. Comparisons of sectors and product groups according to determined criterias are also done with the same professionals. The weights of criterias are determined by AHP and then depending on these weights, the best sector and product group for neuromarketing application are selected by GRA. AHP has been solved by the Super Decisions 2.08 and Microsoft Excel was utilised for Gray Relational Analysis calculations.

**Keywords:** Multi-criteria Decision Making, Neuromarketing, AHP, Gray Relational Analysis

### 1. GİRİŞ

Günümüzde pazarlama anlayışı artık döngüsel bir gelişim göstermekte ve eskiden sadece ürün odaklı çalışmalar üzerine kurulu olan bu anlayış yerini insanın duygu ve

düşüncelerinin de önemsendiği çalışmalara bırakmaktadır. Bu şekildeki pazarlama anlayışı içinde kendine yer alan nöropazarlama, beyin görüntüleme ve diğer yöntemleri kullanarak tüketici karar verme aşamasının daha iyi anlaşılması için önemli çalışmalar yapmaktadır.

\*Sorumlu Yazar: Feyza Gürbüz, Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Endüstri Mühendisliği Bölümü, 38039 Kayseri, Türkiye, feyza@erciyes.edu.tr, +90 352 207 66 66

Dünya’da hızlıca yayılan nöropazarlama çalışmalarının büyük firmalar tarafından keşfedilip kullanıldığı bilinmektedir. Nöropazarlamayı keşfeden firmalar bu alanın nasıl etkili kullanılacağı üzerinde çalışmalarını yoğunlaştırmış ve kendilerine bu doğrultuda bir yön vermişlerdir. Ürünlerin paket ve sunumunda, reklam çalışmalarında, fiyat belirleme konusunda hatta gizli tepkileri ortaya çıkarmada bile nöropazarlama kullanılmaktadır.

Satın alma kararlarına yön vermede bilinçaltı düşünceleri, duyguları ve arzuları açığa çıkaran nöropazarlama çalışmaları; akademisyenleri, reklam şirketlerini, büyük marka sahibi işletmeleri heyecanlandırmaktadır. Nöropazarlama ile ilgili başarılı birçok çalışma incelendiğinde bu alanın birçok sektör ve ürün üzerinde uygulanmasının mümkün olduğu anlaşılmıştır. Geniş bir alanda kullanıma sahip olmasıyla birlikte bu çalışmada bu alan daraltılarak özellikle tüketici davranışlarının daha çok öne çıktığı sektör ve ürünler üzerinden nöropazarlama çalışmaları analiz edilmiş ve önem derecesine göre sıralamaya tabi tutulmuştur.

Ural [1] çalışmasında, bir akademisyen gözüyle, nöropazarlama alanına katkı sağlamak üzere nöropazarlama uygulamalarının artı ve eksileriyle kuramsal bir değerlendirme yaparak nöropazarlamanın amacı, yöntemleri, olumlu ve olumsuz katkılarını irdelemiştir. Tüzel vd. [2] çalışmalarında günümüzde pahalı gibi görünen nöropazarlamanın gelecek yıllarda işletmelerin araştırmaya ayıracakları bütçe içinde önemli bir paya sahip olacağından bahsetmiştir. Yücel vd. [3] bilinçaltı reklamcılık ve nöropazarlama kavramlarını açıklayarak çeşitli örneklerle kıyaslama yapmışlardır. Utkuğ vd. [4] nöropazarlama alanında geçmişten bugüne kadar yabancı literatürde bahsi geçen teorik altyapı ve uygulama yöntemlerini araştırarak yerli literatüre katkı sağlamışlardır. Bu doğrultuda nöropazarlama kavramı ve psikofizyolojik tekniklerin kullanıldığı reklam araştırmalarını özetlemişlerdir. Akyol vd. [5] Sakarya’da faaliyetlerin devam eden otel işletmelerinin uyguladıkları pazarlama stratejilerini işletme yöneticisi bakış açısıyla tespit ederek, 15 turizm işletme belgeli tesisten elde ettiği verilere göre otel işletmelerinde kullanılan güncel ve etkili pazarlama stratejilerinin e-pazarlama, sosyal medya pazarlaması, mobil pazarlama, ilişki pazarlama ile şikâyet yönetimi yaklaşımları olduğunu tespit etmişlerdir. Sebastian [6], yaptığı çalışmada nöropazarlamanın, pazarlama endüstrisinin büyümesi nedeniyle, daha uygulamalı yapıya sahip bir disipline dönüştüğünü vurgulamıştır. Campero ve Hernandez [7], çalışmalarında iş stratejileri tasarlamada nöropazarlama çalışmalarının teorik ve uygulamalı yaklaşımlarını analiz etmişlerdir. Lee vd. [8] çalışmalarında nöropazarlamanın kapsamının genişletilerek ticari marka ve tüketici davranış uygulamalarında pazarlama biliminde daha geniş bir yer alması gerektiğinden bahsetmiştir. Ruanguttamanun [9] çalışmasında, beyin görüntüleme tekniklerini, özellikle de fonksiyonel manyetik rezonans görüntülemeyi kullanarak nöropazarlamanın bütüncül bir incelemesini amaçlamıştır.

Lindstorm [10], tüketicinin bir ürünü satın alma sebebinin doğru bilindiğini sanmasının aksine nöropazarlama teknikleriyle bunun tam tersi bir durumun söz konusu olduğunu belirtmiştir. Tüzel [2], nöropazarlamanın yöntemlerini ve etki alanlarını ayrıntılı örneklerle inceleyerek yeni çalışmalara ışık tutmuştur.

## 2. METODOLOJİ

Bu çalışmada nöropazarlama çalışmalarına uygun sektör ve ürün grubu seçimi için 3 aşamalı bir çözüm yöntemi kullanılmıştır. Bu aşamalar; (1) Nöropazarlama uygulamalarının yapılabileceği sektör ile ürün grupları ve bunların değerlendirme kriterlerinin belirlenmesi (2) Bu kriterlere göre önem derecelerinin (ağırlıklarının) Analitik Hiyerarşik Proses yöntemi ile hesaplanması, (3) Daha sonra değerlendirme sonuçlarının Gri İlişki Analizi ile elde edilmesidir.

### 2.1. Nöropazarlama Tekniği

Nöropazarlama, insan beyninin pazarlama uyarıcılarına karşı verdiği tepkiyi ölçüp bunu pazarlama alanında kullanan ve çalışmalarında beyin eylemsel fizyolojisinin derinliklerini anlamaya çalışan önemli bir yöntemdir. Kendi içinde birçok ölçüm yöntemi ile tüketici tepkilerini analiz eden nöropazarlama, günümüzde pazarlama alanındaki çalışmalarda kullanılan en etkin yöntemlerden biri haline gelmiştir. Nöropazarlama, insan davranışlarını analiz ederek özellikle pazarlama çalışmalarında pazarlamacıların vermek istediği mesajları ve tüketicilerin ilgisini daha fazla çekebilme fırsatı veren pratik ve teknik bir yoldur. Nöropazarlama, beyin bilimi ve davranışları pazarlamada ürün tasarımı ve reklama kesiştirmektedir. Nöropazarlama, tüketicinin satın alım konusundaki biyolojik açıdan hareketlenmelerini de test edebilme imkânı sağlamaktadır. Bu sebeple nöropazarlamanın, pazarlamacıların tüketicilere daha fazla ulaşmalarını sağlayan pratik ve teknik bir yol olduğunu söyleyebiliriz. Nöropazarlama, tüketicinin zihnindeki kara kutunun açılıp anlaşılması ve pazarlama çalışmalarına yön vermesi açısından son derece önemlidir.

Nöropazarlama, tüketicilerin tercih sürecini etkileyen faktörleri belirleyebilmek için tüketicilerin verdiği tepkileri değişik ekipmanlarla ölçmektedir. Bunlar beyin aktivitesini ve vücut parametresini izleyen cihazlardır. Farklı beyin noktalarında ortaya çıkan etkinliklerin değişimini ölçmek sadece tüketicilerin ilgili ürünü neden seçtiklerini değil, aynı zamanda bu seçimde beyin hangi noktasının etkin olduğunu göstermektedir. Birçok yöntem ile tüketici tepkileri analiz edilmekte ve bilinçaltı tepkileri incelenerek tüketicilerin pazar davranışı nöropazarlama ile tespit edilmektedir. Zamanın paradan daha hızlı değer kazandığı günümüzde gitgide daralan pazarda rekabet üstünlüğü sağlamaya çalışan firmaların gerekse pazarlamacıları gerekse reklamcıları, tüketicilerin zihnini karıştıran faktörleri bulabilmek için nöropazarlama gibi teknolojik yöntemlere başvurmaktadır. Tüketicinin aslında ne düşündüğünü nöropazarlama yöntemleri ile anlamak mümkündür. Nöropazarlama, 1990



yıllarının ortalarında, ilk kez Harvard Üniversitesi'nden Gerry Zaltman'ın işlevsel manyetik tınlaşım (rezonans) cihazını (fMRI) pazarlama araştırması çalışmalarında kullanmasıyla gündeme gelmiştir. Daha sonra 2002 yılında bu çalışmaları Nöropazarlama kavramı ile ifade etmiş kişi Profesör Ale Smidts'tir [11,12].

Nöropazarlama çalışmaları genellikle beyin görüntüleme araçlarıyla popüler olsa da aslında uygulanan birçok teknik vardır. Nöropazarlama araştırmalarında kullanılan temel 6 teknik şu şekildedir [12-15].

#### a. EEG (Elektroensefalografi)

EEG yöntemi insan davranışlarını açıklamada kullanılan beyin görüntüleme yöntemlerindedir. Maliyetinin düşük olmasının yanında taşınabilir ve milisaniye hızındaki çözünürlüğünü bu yöntemi öne çıkarmaktadır. Ayrıca her yaştaki hastalara EEG tetkikleri yapılabilmekte ve bu yöntemin hiçbir yan etkisi bulunmamaktadır. Nöropazarlama araştırma şirketlerinin de neredeyse hepsi EEG yöntemini kullanmaktadır. Bu yöntemde EEG elektrotları saçlı deriye yerleştirilmekte ve beyin korteksindeki nöral senkrenizasyonun yüzeye doğru yayılan elektrik voltaj dağılımı kaydedilmektedir. Elektrotlardaki sensörlerden özel yazılımlar ile gelen EEG verileri bireysel hesaplamalara imkân tanımaktadır. Bu yöntem pazarlama alanında biyometrik verilerle birlikte kullanılarak detaylı öngörülere ulaşılmasını sağlamaktadır.

#### b. fMRi (Fonksiyonel Manyetik Rezonans Görüntüleme)

Fonksiyonel bir manyetik görüntüleme cihazı olan fMRI, temel olarak beyinde yer alan kandaki oksijen yoğunluğunu ölçen bir sistem olarak kullanılmaktadır. Beyinde yer alan bazı alanlar çok daha fazla enerjiye gereksinim duymaktadır ve bu enerjiyi karşılamak için kanda bulunan oksijen ve glikozu tüketmektedir. Oksijen miktarındaki artışı gösteren alanlar beyindeki nöronların etkileşiminin arttığını ve burada enerji tüketiminin olduğunu göstermektedir. Nörobilim çalışmalarında sıklıkla kullanılan bir teknik olan fMRI, beyin keşfi ile ilgili önemli ipuçlarına ulaşılmasını sağlamıştır. Ticari pazarlama araştırmalarında ise maliyeti yüksek bir yöntemdir. Bu yöntemin pazarlama alanındaki fMRI araştırmalarını özellikle üniversiteler gerçekleştirmekte ve üniversiteler çalışmalarını akademik ve literatürel katkı sağlamaktadırlar. fMRI'nin taşınabilir bir sistem olmayışı da pazarlama alanındaki kullanımını sınırlandırmaktadır.

#### c. Eye Tracking (Göz İzleme)

Göz izleme tekniği olan Eye tracking biyometrik ölçümler arasında genellikle tercih edilen yöntemlerden biridir. Gözbebeği hareketleri, kızıl ötesi kameralar kullanılarak kaydedilmektedir. Bu kameralar ile gözbebeğinin büyümesi ve küçülmesi milisaniye hızında kaydedilmektedir. Eye tracking yöntemi ile dikkat, ilgi ve uyarılma seviyeleri

belirlenmektedir. Bakışların yoğun olduğu alanları gösteren ısı haritaları, odaklanılan noktalarını gösteren haritalar, ilk bakılan alan, en çok bakılan alan vb. birçok metrik ile gözbebeği hareketleri ve duygusal uyarılma süreçleri belirlenebilmektedir.

#### d. FACS (Yüz İfade Tanımlama)

Yüz tanımlama çalışmaları 50 yılı aşkın süren araştırmalara dayanmaktadır. Bu sistem ile duygusal tepkilerin yüze olan yansımaları milisaniye hızında tespit edilmekte ve bu yüksek çözünürlüklü bir kamera ile gerçekleştirilebilmektedir. Belirli bir uyarana karşısında ilgili deneklerin yüz ifadeleri toplanarak diğer biyometrik ve nörometrik verilerle birlikte analiz edilirler. Pozitif, negatif ve nötr yüz ifade analizi yapılabildiği gibi eğlenme, öfkelenme, şaşkınlık, korkma, aşağılama, iğrenme, üzülmeye, hayal kırıklığı, kafa karışıklığı gibi dokuz farklı duygunun da milisaniye hızında tespiti bu yöntemle yapılabilmektedir.

#### e. PPG

Çeşitli uyarıcılar karşısında beyin otonom sinir sisteminin insan bedeninde oluşturduğu istem dışı tepkilerden birisi de kalp ritminde meydana gelen değişikliklerdir. Otonom sinir sisteminde yer alan sempatik dallar kalp ritmini artırırken, parasempatik dallar kalp ritmini azaltarak bedensel fonksiyonlarımızı düzenlemektedir. Nöropazarlama çalışmaları açısından önemli bir yöntem olan kalp ritmindeki değişikliklerin ölçülmesinde elektrokardiyografi ve fotopletizmografi gibi araçlar kullanılmaktadır. Kalp ritmi grafiklerine bakarak rahatlama ya da stres; negatif veya pozitif duygu durumlarının kontrolü yapılmaktadır. Kalp ritmi grafiğinde yer alan çok yüksek iniş ve çıkışlar stres ve negatif duyguları yansıtırken, daha yumuşak dalgalanmalar rahat ve pozitif durumu göstermektedir. Korku filmi izlenirken stresin artması istenir ve kalp ritmi ölçülmesinin sonunda böyle bir sonuçla karşılaşmak olumludur ancak pazarlama uyarılarının stresi artırması istenmeyen bir durumdur.

#### f. GSR (Cilt İletkenliği)

Cilt iletkenliği ya da galvanik deri tepkimesi olarak adlandırılan bu yöntemde duygusal ve fizyolojik uyarılmaya duyarlı el ve ayak derisinin elektriksel iletkenliği ölçülmekte ve nöropazarlama çalışmalarında da bu yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemin insan davranışları araştırmalarında popüler olmasının nedeni yanılma payının ve maliyetinin düşük olması ile hızlı kurulum özelliğine sahip olmasıdır. Uyarılma şiddetini de vermesi açısından en önemli ölçümlerdedir.

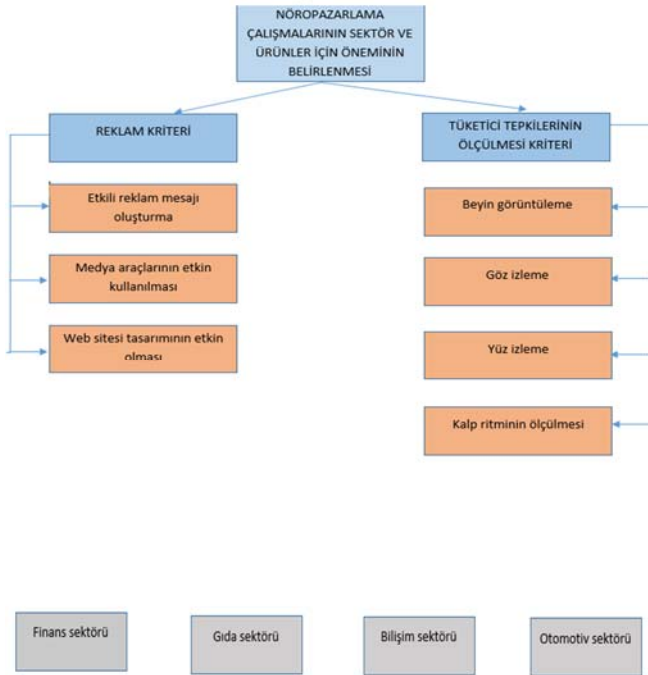
### 2.2. Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP)

AHP, karar problemlerini hiyerarşik olarak ele alarak ikili karşılaştırma mantığı ile sıralamaya dayanan bir çok kriterli karar verme tekniğidir [16].

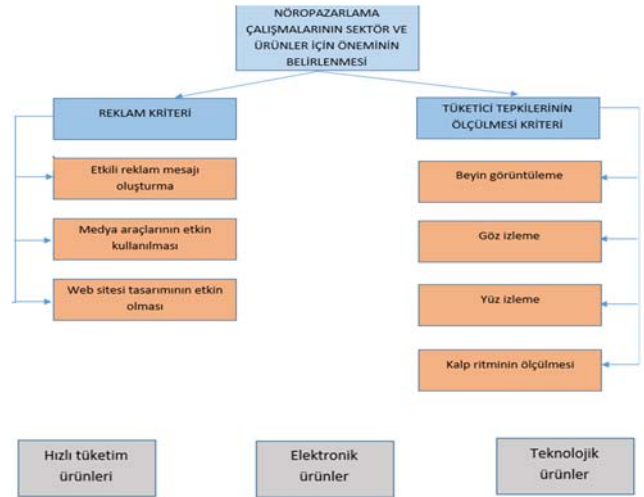
Karar vermede kişilerin yargılarının çözüm sürecinde dikkate alınması son zamanlarda önemli ölçüde artmıştır [17]. AHP, karar vericileri nasıl karar vermeleri gerektiği konusunda bir teknik kullanmaya zorlamak yerine, kendi karar verme mekanizmalarını tanımalarına fırsat vererek daha etkin kararların alınmasını sağlayan bir tekniktir [18].

Hemen hemen bütün sektörler ve ürünler için nöropazarlama çalışmalarının kullanılması günümüzde tüketicinin pazar davranışını anlamak için gerekli hale gelmiştir.

Bu çalışmada ilgili literatür araştırması ve 30 pazarlama ve satış uzmanları ile yapılan görüşmeler sonucunda öncelikle nöropazarlamanın uygulandığı/uygulanabileceği sektör ve ürün grupları belirlenmiştir. Daha sonra da ürün grubu ve sektörlerin değerlendirileceği kriter ve alt kriterler belirlenmiştir. Belirlenen kriterlere göre ürün gruplarının ve sektörlerin ikili karşılaştırmaları yine aynı uzmanların görüşü alınarak yapılmıştır. Hangi sektör ve ürün grubu için bu çalışmaların önemli olduğunun gri ilişki analizi ile belirlenmesi için kriterlerin ağırlıkları AHP yöntemiyle belirlenmiştir. Şekil 1 ve Şekil 2’de çalışmada kullanılacak kriterler ve alt kriter ile çalışmaya ait hiyerarşik yapı hem sektör seçimi hem de ürün grubu için verilmiştir.



Şekil 1. Sektörler için AHP'nin hiyerarşik yapılanması



Şekil 2. Ürünler için AHP'nin hiyerarşik yapılanması

### 2.3. Gri İlişki Analizi (GRA)

Gri İlişki Analizi (GRA) yöntemi karar verme aşamasında son yıllarda uygulamaları artan yaygın tekniklerden bir tanesidir. Gri Sistem Teorisinin alt başlıklarından birisi olan GRA 1982 yılında J. L. Deng tarafından ortaya konmuş Gri İlişkisel Derece'yi temel alan bir derecelendirme, sınıflama ve karar verme tekniğidir. GRA özellikle küçük örneklemelerin olduğu ve örneklem dağılımının bilinmediği durumlarda değişkenleri gruplandırmada kullanılır. Genellikle bilginin netliğini göstermek için renklerin kullanılması esasına göre; tamamen bilinen bilgiler için Beyaz, kısmen bilinen bilgiler için Gri, hiç bilinmeyen bilgiler için Siyah kelimeleri kullanılmaktadır. Tablo 1'de bu ifadeler gösterilmiştir [19].

Tablo 1. Siyah, Gri ve Beyaz Sistemler için karşılaştırma tablosu [19]

	Siyah	Gri	Beyaz
Bilgi	Bilinmeyen	Eksik	Bilinen (net)
Görünüş	Koyu	Gri	Parlak
Süreç	Yeni	Eski yerine yeni	Eski
Özellik	Kaos	Karmaşıklık	Düzen
Yöntem	Negatif	Dönüşüm	Pozitif
Tutum	Müsamahalı	Tolerans tanıyan	Net
Karar (Sonuç)	Sonuç yok	Çeşitli sonuçlar	Yegâne sonuç

GRA, faktörler arasında karışık ilişkilerin bulunduğu problemlere uygulanabilen bir çözüm metodudur. Bu nedenle Çok Kriterli Karar Verme (ÇKKV) problemlerinin çözümünde ya tek başına ya da diğer yöntemlerle birlikte modeller oluşturacak şekilde çok sık uygulanmaktadır.

Çalışmada karar matrisinin oluşturulmasında gri sayılar kullanılmıştır. Gri sayılar değeri tam bilinmeyen bir aralıktaki sayılardır. Gri İlişki Analizinde kullanılan Sübjektif Kriterlere Göre Değerlendirme Skalası Tablo 2. de verilmiştir.

**Tablo 2.** Sübjektif Kriterlere Göre Değerlendirme Skalası

Değerlendirme	Gri Sayı Karşılığı
Çok Zayıf (VP)	[0,10]
Zayıf (P)	[10,30]
Orta Derecede Zayıf (P)	[30,40]
Ortalama (F)	[40,50]
Orta Derecede İyi (MG)	[50,60]
İyi (G)	[60,90]
Çok İyi (VG)	[90,100]

#### a. Gri İlişki Analizi Yöntemi Adımları

GRA yöntemi ile bir karar probleminde yer alan alternatifler arasında kıyaslama ve sıralama yapabilmek için 6 adımdan oluşan bir hesaplama yapılmaktadır. Söz konusu adımlar;

- 1- Veri seti ve karar matrisinin oluşturulması,
- 2- Referans serisi ve karşılaştırma matrisinin oluşturulması,
- 3- Karar matrisinin normalizasyonu,
- 4- Mutlak değer tablosu oluşturulması,
- 5- Gri ilişkisel katsayı matrisinin oluşturulması,
- 6- Gri ilişkisel derecelerin hesaplanması adımlarıdır.

#### Adım 1. Veri seti ve karar matrisinin oluşturulması

Karar probleminde ait, karşılaştırmaya konu olacak m adet faktör serisi belirlenir.

$$x_i = (x_i(1), \dots, x_i(n)), \quad i = 1, 2, \dots, m \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

Çok Kriterli Karar Verme problemlerinde alternatifler  $x_i$ 'ler ile temsil edilirken; alternatiflerin her kriter için aldığı değerler  $x_i(j)$ 'ler ile temsil edilmektedir. m adet seri oluşturulduktan sonra X matrisi üzerinde gösterilerek karar matrisi oluşturulur.

$$X_{ij} = \begin{bmatrix} x_1(1) & x_1(2) & \dots & x_1(m) \\ x_2(1) & x_2(2) & \dots & x_2(m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_n(1) & x_n(2) & \dots & x_n(m) \end{bmatrix} \quad (2)$$

#### Adım 2. Referans serisi ve karşılaştırma matrisinin oluşturulması

Karar probleminde faktörleri karşılaştırmak üzere belirlenecek referans seri,

$$x_0 = x_0(j) \quad j=1,2,\dots,n \quad (3)$$

Şeklinde gösterilir. Burada  $x_0(j)$ , j. Kriterin normalize edilmiş değerler içindeki en büyük değerini göstermektedir. Referans serisi bir önceki adımda oluşturulan karar matrisine ilk satır olarak eklenerek karşılaştırma matrisi elde edilir.

#### Adım 3. Karar matrisinin normalizasyonu

Karar probleminde kullanılan serilerin farklı ölçeklerde ve farklı birimlerde değerlendirildiği düşünüldüğünde verilerin aynı birime dönüştürülmesi serilerin karşılaştırılabilir olması için zorunludur. Serinin büyük aralıklarda değerler alması durumunda da verilerin daha küçük aralıklara çekilmesine olanak sağlayan dönüştürme sürecine normalizasyon işlemi adı verilmektedir.

Normalizasyon, serinin amaç fonksiyonuna etki etme durumuna göre 3 farklı şekilde yapılmaktadır. Normalizasyon işleminde farklı yöntemlerin izlenmesinin temelinde serinin özelliği bulunmaktadır. Örneğin ev satın alma karar probleminde alternatiflerin fiyat kriterine göre aldıkları değerlerin fayda maksimizasyonu için minimum düzeyde bulunması istenirken, yüz ölçümü ( $m^2$ ) kriterine göre aldıkları değerlerin maksimum düzeyde bulunması istenir.

**Fayda durumu:** Seri değerlerinin daha büyük olması amaca olumlu katkı sağlıyorsa normalizasyon işlemi Eşitlik (4) ile elde edilir.

$$x'_i(j) = \frac{x_i(j) - \min_{i=1}^n x_i(j)}{\max_{i=1}^n x_i(j) - \min_{i=1}^n x_i(j)} \quad (\text{büyük değer daha iyi ise}) \quad (4)$$

**Maliyet durumu:** Seri değerlerinin daha küçük olması amaca olumlu katkı sağlıyorsa normalizasyon işleminde Eşitlik (5)'e göre yapılır.

$$x'_i(j) = \frac{\max_{i=1}^n x_i(j) - x_i(j)}{\max_{i=1}^n x_i(j) - \min_{i=1}^n x_i(j)} \quad (\text{küçük değer daha iyi ise}) \quad (5)$$

**Optimal durumu:** Seri değerlerinin belirlenen bir optimal değere göre normalizasyon işlemi için Eşitlik (6) kullanılarak yapılır.

$$x'_i(j) = 1 - \frac{|x_i(j) - x_{id}(j)|}{\max\{\max_{i=1}^n x_i(j) - x_{id}(j), x_{id}(j) - \min_{i=1}^n x_i(j)\}} \quad (\text{ideal değer daha iyi ise}) \quad (6)$$

Bu aşamada bir önceki adımda elde edilen değerler kullanılarak standartlaştırılmış karar matrisi elde edilir.

$$X'_{ij} = \begin{bmatrix} x'_1(1) & x'_1(2) & \dots & x'_1(m) \\ x'_2(1) & x'_2(2) & \dots & x'_2(m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x'_n(1) & x'_n(2) & \dots & x'_n(m) \end{bmatrix} \quad i = 1, \dots, n \quad j = 1, \dots, m \quad (7)$$

#### Adım 4. Mutlak değer tablosu oluşturulması

Fark matrisi, standartlaştırılmış karar matrisinden referans serisi çıkartılarak oluşturulur.

$$\Delta_{0i}(j) = |x'_0(j) - x'_i(j)| \quad (8)$$

$$\Delta_{ij} = \begin{bmatrix} \Delta_{01}(1) & \Delta_{01}(2) & \dots & \Delta_{01}(m) \\ \Delta_{02}(1) & \Delta_{02}(2) & \dots & \Delta_{02}(m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta_{0n}(1) & \Delta_{0n}(2) & \dots & \Delta_{0n}(m) \end{bmatrix} \quad i = 1, \dots, n \quad j = 1, \dots, m \quad (9)$$

#### Adım 5. Gri İlişkisel katsayı matrisinin oluşturulması

Gri ilişkisel katsayı matrisinin elemanları Eşitlik 10 ile hesaplanır. Fark matrisinde yer alan her bir değer için gri ilişkisel katsayı hesaplanır.

$$\gamma_{0i}(j) = \frac{\min_{i=1}^n \min_{j=1}^m \Delta_{0i}(j) + \zeta \times \max_{i=1}^n \max_{j=1}^m \Delta_{0i}(j)}{\Delta_{0i}(j) + \zeta \times \max_{i=1}^n \max_{j=1}^m \Delta_{0i}(j)} \quad (10)$$

Eşitlik 10'da yer alan  $\zeta$  parametresi, ayırıcı katsayı olup [0,1] aralığında değerler alır. Literatürde çeşitli disiplinlerde yapılan çalışmalarda ayırıcı katsayı olarak  $\zeta = 0,5$  kullanıldığı görülmektedir.

#### Adım 6. Gri ilişkisel derecelerin hesaplanması

Elden edilen gri ilişkisel katsayılar, ilgili kriterin ağırlığı ile çarpılarak, her bir alternatif için toplandığında gri ilişkisel derecesi elde edilir,

$$\Gamma_{0i} = \sum_{j=1}^m w(j) \gamma_{0i}(j), \quad \sum_{j=1}^m w(j) = 1 \quad (11)$$

Burada  $w(j)$ ,  $j$ . kriterin ağırlığını ifade eder. Gri ilişkisel derecesinin her bir alternatif için aldığı değerleri büyükten küçüğe doğru sıraladığımızda, alternatifleri en iyiden en kötüye doğru sıralanmış oluruz.

Gri ilişkisel derecelerinin hesaplanmasından sonra gri ilişkisel dereceler referans seriye (ideale) olan geometrik benzerliği göstermek üzere büyükten küçüğe doğru sıralanır. En yüksek gri ilişkisel dereceye sahip olan alternatif, karar problemi için en iyi alternatif olarak belirlenir.

### 3. UYGULAMA

Sosyal medya kullanıcılarının da büyük ivmeyle hız kazandığı şu günlerde biz tüketiciler bir gün içerisinde farkında olsak da olmasak da çok fazla reklama maruz kalmaktayız. Beynimiz ise bilinçaltımız tarafından çok hızlı bir şekilde bunları beynimize kodlamakta ve bizi duygusal bir etkide bırakmaktadır. Bu çalışmada, doğru uygulandığı takdirde başarısızlık oranı çok az olan bu pazarlama tekniğinin, hangi sektöre veya hangi ürün grubuna uygulandığı en az tekniğin doğru uygulanması kadar önem arz etmektedir.

Bu çalışmada nöropazarlama uygulamalarının yapılabileceği en uygun sektör ve ürün gruplarının belirlenmesine yönelik analizler yapılmıştır.

- Öncelikle Nöropazarlamanın bugüne kadar uygulandığı sektörler ve ürün grupları araştırılmış olup en etkili olan dört sektör (finans sektörü, otomotiv sektörü, bilişim sektörü, gıda sektörü), üç ürün grubu (hızlı tüketim ürünü, elektronik ürün, teknolojik ürün) ile bunların değerlendirileceği kriterler belirlenmiştir.

- Bu değerlendirme kriterlerinin ağırlıkları yani önem dereceleri AHP tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 1 ve Şekil 2'deki yapıya bağlı olarak reklam ve tüketici tepkilerinin ölçülmesi ile ana ve alt kriterlerin sektörler ve ürün gruplarına göre ve kendi aralarında ikili karşılaştırmaları yapılmıştır. Bunun için ilgili uzmanlardan hangi kriteri daha önemli gördüklerini belirleyerek, kriterler arasında karşılaştırma matrislerini oluşturmaları istenmiştir. Karşılaştırmada 1-9 Önem Skalasını kullanılmıştır. Ayrıca tutarlılık hesaplamaları da yapılarak karşılaştırmaların uygun olduğu tespit edilmiştir.

AHP ile elde edilen kriterlere ait ağırlıklar; Kriter 1- Reklam için "0.33", Kriter 2-Tüketici Tepkileri için "0.67"dir.

Sektör bazında Reklam alt kriterine göre; Etkili Reklam Mesajının ağırlığı "0.43", Medya Araçlarının ağırlığı "0.43" ve Web Site Tasarımının ağırlığı "0.14"dür.

Ürün grubu bazında ise Reklam alt kriterine göre; Etkili Reklam Mesajının ağırlığı "0.3", Medya Araçlarının ağırlığı "0.3" ve Web Site Tasarımının ağırlığı "0.4"dür.

Sektör ve ürün grubu bazında Tüketici Tepkilerinin Ölçülmesine göre; Beyin Görüntülemenin ağırlığı "0.5", Göz İzlemenin ağırlığı "0.167", Yüz İzlemenin ağırlığı "0.167" ve Kalp Ritminin Ölçülmesinin ağırlığı "0.167"dir.

- Daha sonra GRA ile değerlendirme sonuçları elde edilmiştir. AHP ile hesaplanan kriter ve alt kriterler ağırlıklarına göre Gri İlişki Analizi uygulaması yapılarak, her sektör ve ürün grubu için bir sıralamaya ulaşılmıştır.

#### 3.1. GRA ile Sektör Seçimi

Adım 1. Tablo 3 ve Tablo 4'de ana kriter ve alt kriter1 için örnek karar matrisleri verilmiştir.

**Tablo 3.** Nöropazarlama sektör seçimi karar problemine ait ana kriter veri seti

	Maks	Min
	Reklam	Tüketici Tepkileri
Finans	20	20
Otomotiv	50	50
Bilişim	50	25
Gıda	100	100

**Tablo 4.** Nöropazarlama sektör seçimi karar probleminde ait alt kriterler veri seti

	Maks	Maks	Maks
	Etkili Reklam Mesajı	Medya Araçları	Web-Site Tasarımı
Finans	33	50	60
Otomotiv	50	100	40
Bilişim	33	100	100
Gıda	100	100	20

**Adım 2.** Örnek olarak Tablo 5 ana kriterler için verilmiştir.

**Tablo 5.** Ana kriter veri setine referans serisinin eklenmesi

	Maks	Maks
	Reklam	Tüketici Tepkileri
Referans	100	100
Finans	20	20
Otomotiv	50	50
Bilişim	50	25
Gıda	100	100

**Adım 3.** Ana kriterler için normalize edilmiş matris örneği Tablo 6'de verilmiştir.

**Tablo 6.** Ana kriter normalizasyon işlemi sonucu

	Maks	Maks
	Reklam	Tüketici Tepkileri
Referans	1	1
Finans	0	0
Otomotiv	0,375	0,375
Bilişim	0,375	0,0625
Gıda	1	1

**Adım 4.** Tablo 7'de ana kriterler için mutlak değer tablosu verilmiştir.

**Tablo 7.** Ana kriter mutlak değer tablosu

	Maks	Maks
	Reklam	Tüketici Tepkileri
Finans	1	1
Otomotiv	0,625	0,625
Bilişim	0,625	0,9375
Gıda	0	0

**Adım 5.** Tablo 8'de ana kriterler için gri ilişkisel katsayıları verilmiştir.

**Tablo 8.** Ana kriterler için gri ilişkisel katsayılar veri tablosu

	Maks	Maks
	Reklam	Tüketici Tepkileri
Finans	1	0,333
Otomotiv	0,444	0,444
Bilişim	0,444	0,348
Gıda	1	1
$\Delta_{max}$	1	1
$\Delta_{min}$	0	0
$\delta$	0,5	0,5

**Adım 6.** Tablo 9'da hesaplanan gri ilişki derecelerine göre ana kriterlerin sektör sıralaması verilmiştir.

**Tablo 9.** Ana kritere göre alternatif sıralama tablosu

	Maks	Maks	YÖi	Sıralama
	Reklam	Tüketici Tepkileri		
Finans	1	0,333	0,55311	2
Otomotiv	0,444	0,444	0,444	4
Bilişim	0,444	0,348	0,37968	3
Gıda	1	1	1	1
Ağırlık	0,33	0,67		

Ana kriterlere (Reklam ve Tüketici tepkileri) göre sektör sıralaması şöyledir: Gıda sektörü 1; Finans sektörü 2; Bilişim sektörü 3 ve Otomotiv sektörü 4.

Alt kriterler 1 (Etkili reklam mesajı, Medya araçları ve Web site tasarımı)'e göre sektörlerin sıralaması ise şöyledir: Gıda sektörü 1; Otomotiv sektörü 2; Bilişim sektörü 3 ve Finans sektörü 4.

Alt kriterler 2 (Beyin görüntüleme, Göz izleme, Yüz ifade ve Kalp ritmi izleme)'ye göre sektörlerin sıralaması da şöyledir: Gıda sektörü 1; Finans sektörü 2; Otomotiv sektörü 3 ve Bilişim sektörü 4.

Gri ilişki yönteminin nöropazarlamanın hangi sektöre uygulanmasının daha etkin olacağı sorusuna cevaben yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlara göre ana kriterler, alt kriter1 olan reklam kriteri ve alt kriter2 tüketici tepkisinin ölçülmesi baz alındığında en uygun sektörün **gıda sektörü** olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

### 3.2. GRA ile Ürün Grubu Seçimi

Bölüm 3.1'de sektör seçimi için yinelenen adımlar ürün grubu seçimi için de tekrarlanmıştır. İlgili adımlara ait örnek tablolar aşağıda sırasıyla her bir adım için Tablo 10-15 arasında verilmiştir.

**Tablo 10.** Nöropazarlama ürün seçimi karar probleminde ait ana kriter veri seti

	Maks	Maks
	Reklam	Tüketici Tepkileri
Hızlı Tüketim	100	25
Eletronik	60	100
Teknolojik	20	50

**Tablo 11.** Ana kriter veri setine referans serisinin eklenmesi

	Maks	Maks
	Reklam	Tüketici Tepkileri
Referans	100	100
Hızlı Tüketim	100	25
Eletronik	60	100
Teknolojik	20	50

**Tablo 12.** Ana kriter normalizasyon işlemi sonucu

	Maks	Maks
	Reklam	Tüketici Tepkileri
Referans	1	1
Hızlı Tüketim	1	0
Eletronik	0,5	1
Teknolojik	0	0,33

**Tablo 13.** Ana kriter mutlak değer tablosu

	Maks	Maks
	Reklam	Tüketici Tepkileri
Hızlı Tüketim	0	0
Eletronik	0.5	1
Teknolojik	1	0,67

**Tablo 14.** Ana kriter gri ilişki katsayıları veri tablosu

	Maks	Maks
	Reklam	Tüketici Tepkileri
Hızlı Tüketim	1	1
Eletronik	0,5	0,33
Teknolojik	0,33	0,427
$\Delta_{max}$	1	1
$\Delta_{min}$	0	0
$\delta$	0,5	0,5

**Tablo 15.** Ana kritere göre alternatif sıralama tablosu

	Maks	Maks	$\gamma_{0i}$	Sıralama
	Reklam	Tüketici Tepkileri		
Hızlı Tüketim	1	1	1	1
Eletronik	0,5	0,33	0,3861	3
Teknolojik	0,00	0,427	0,39499	2
Ağırlık	0,33	0,67		

Ana kriterlere (Reklam ve Tüketici tepkileri) göre ürün gruplarının sıralaması şöyledir: Hızlı Tüketim ürünleri 1; Teknolojik ürünler 2 ve Elektronik ürünler 3.

Alt kriterler 1 (Etkili reklam mesajı, Medya araçları ve Web site tasarımı)’e göre ürün gruplarının sıralaması ise şöyledir: Hızlı Tüketim ürünleri 1; Teknolojik ürünler 2 ve Elektronik ürünler 3.

Alt kriterler 2 (Beyin görüntüleme, Göz izleme, Yüz ifade ve Kalp ritmi izleme)’ye göre ürün gruplarının sıralaması da şöyledir: Teknolojik ürünler 1; Elektronik ürünler 2 ve Hızlı tüketim ürünleri 3.

Gri ilişki yönteminin nöropazarlamanın hangi ürün gruplarına uygulanmasının daha etkin olacağı sorusuna cevaben yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlara göre ana kriterler baz alındığında hızlı tüketim ürünleri, alt kriter1 olan reklam kriteri baz alındığında hızlı tüketim ürünleri ve alt kriter2 tüketici tepkisinin ölçülmesi baz alındığında en uygun ürünün teknolojik ürün olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmaya ilk olarak AHP yöntemiyle başlanmış ve kriterler ile alt kriterlerin hiyerarşik yapılanması, karşılaştırma matrisleri sonucunda ağırlıklarının belirlenmesi sağlanmıştır. Yapılan AHP çalışmasında elde edilen ağırlıklar dikkate alınarak gri ilişki analizi yapılmıştır. Gri ilişki yöntemindeki adımlar uygulanarak hem kriter hem de alt kriterler için sektör ve ürün grubu bazında nöropazarlama çalışmalarının önemine yönelik sıralamalar elde edilmiştir.

Gri ilişki yönteminin nöropazarlamanın hangi sektöre uygulanmasının daha etkin olacağı sorusuna cevaben yapılan anketlerden gelen sonuçlara göre hem ana kriterler reklam ve tüketici tepkilerine göre, hem de alt kriterlere göre en uygun sektörün “gıda sektörü” olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Gri ilişki yönteminin nöropazarlamanın hangi ürün gruplarına uygulanmasının daha etkin olacağı sorusuna cevaben yapılan anketlerden gelen sonuçlara göre ana kriterler baz alındığında hızlı tüketim ürünlerinin, reklam alt kriterleri baz alındığında “hızlı tüketim ürünleri” ve tüketici tepkisinin ölçülmesi alt kriterleri baz alındığında ise en uygun ürün grubunun “teknolojik ürünler” olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Bu sonuçlar incelendiğinde nöropazarlama çalışmalarının gıda sektöründe, ele alınan diğer sektörlerle göre daha çok önemli olduğu görülmektedir. Ürün grupları için sonuçlara bakıldığında ana kriterler ve reklamın alt kriterlerine göre hızlı tüketim ürünleri için nöropazarlama çalışmaları daha çok önemlidir. Gıda sektörünün de hızlı tüketim sektörü içinde yer aldığı da düşünülürse sonuçlar tutarlı denilebilir. Tüketici tepkilerinin alt kriterleri baz alınarak yapılan ürün sıralamasında ise, teknolojik ürünler için nöropazarlama çalışmalarının diğer ele alınan ürünlere göre önemli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bu çalışmanın bahsi geçen sektörde yer alan ve çeşitli ürünler üreten birçok firmaya nöropazarlama çalışmalarında yön gösterici olması amaçlanmıştır.


#### KAYNAKÇA

- [1].Ural, T., “Pazarlamada yeni yaklaşım: Nöropazarlama üzerine kuramsal bir değerlendirme”, Çukurova Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 17(2), 2008.
- [2].Tüzel, N., Tüketicilerin zihnini okumak: Nöropazarlama ve reklam, 2010.
- [3].Yücel, A., Çubuk, F., “Nöropazarlama ve bilinçaltı reklamcılık yaklaşımlarının karşılaştırılması” Ömer Halisdemir Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 6(2), 172, 2013.
- [4].Utkutuğ, Ç. P., Alkibay, S., “Nöropazarlama: Reklam Etkinliğinin Psikofizyolojik Tekniklerle Değerlendirilmesi Üzerine Yapılmış Araştırmalarının Gözden Geçirilmesi”, Hacettepe Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 31(2), 2013.

- [5].Akyol, Ö. G. C., Zengin, B., “Otel İşletmelerinin Uyguladıkları Güncel Pazarlama Stratejileri: Sakarya Örneği”, İşletme Öğrencileri Kongresi 3rd, 138, 2016.
- [6].Sebastian, V., “New directions in understanding the decision-making process: neuroeconomics and neuromarketing”, *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 127, 758 – 762, 2014.
- [7].Asela A. Burgos-Campero, Jose G. Vargas-Hernandez, “Analitical approach to neuromarketing as a business strategy”, *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 99, 517 – 525, 2013.
- [8].Nick Lee, Amanda J. Broderick, Laura Chamberlain, “What is ‘neuromarketing’? A discussion and agenda for future research”, *International Journal of Psychophysiology* 63, 199–204, 2007.
- [9].Ruanguattanun, C., Neuromarketing: I put myself into a fMRI scanner and realized that I love Louis Vuitton ads *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 148, 211 – 218, 2014.
- [10]. Lindstorm, M., *Buy-Ology: Satın Almaya Dair Bildiğimiz Şeyler Neden Yanlış?*, İstanbul: Optimist Yayınları, 2014.
- [11]. Zaltman G., *Neuroimaging as a Marketing Tool*, USPTO, Ed. USA, 2000.
- [12]. Akgün, V. Ö., Ergün, G. S., “Bir Pazarlama Yaklaşımı Olarak Nöropazarlama Üzerine Kuramsal Bir Araştırma”, *Selçuk Üniversitesi Sosyal ve Teknik Araştırmalar Dergisi* Sayı: 11, ss. 223-235, 2016.
- [13]. Vitor Costa Rozan Fortunato, V. C. R., “Review of Studies on Neuromarketing: Practical Results, Techniques, Contributions and Limitations”, *Journal of Management Research*, 6 (2), 2014.
- [14]. Agarwal S., Xavier M.J., “Innovations in Consumer Science: Applications of Neuro-Scientific Research Tools”, In: Brem A., Viardot É. (eds) *Adoption of Innovation*. Springer, Cham, 2015.
- [15]. Uprety, N., Singh, B., “International Journal of Marketing and Technology Neuromarketing - A Tool Of Selling To The Brain”, Vol. 3 (8), 98-107, 2013.
- [16]. Ömürbek, N., Üstündağ, S., Helvacıoğlu, Ö. C., “Kuruluş Yeri Seçiminde Analitik Hiyerarşi Süreci (AHP) Kullanımı: Isparta Bölgesi’nde Bir Uygulama”, *Yönetim Bilimleri Dergisi* Cilt: 11, Sayı: 21, ss. 101-116, 2013.
- [17]. Saaty, T.L., “How to Make a Decision : The Analytic Hierarchy Process”, *Interfaces*, 24(6), 19-43, 1994.
- [18]. Saaty, T.L., Vargas, L.G., “Uncertainty and Rank Order in the Analytic Hierarchy Process”, *European Journal of Operational Research*, 32(1), 107-117, 1987.
- [19]. Liu, ve Lin, Y. *Grey Information Theory and Applications*, Verlag Berlin Heidelberg Springer, Almanya, s. 5, 2010.

## Döner (Spin) Kaplama ile İki Boyutlu Polimerik Nanokompozitlerin Geniş Alanlı Üretimleri

\*Numan Gözübenli

Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye, [gnuman@harran.edu.tr](mailto:gnuman@harran.edu.tr), 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 14.06.2019

Kabul Tarihi: 14.12.2019

### Öz

Bu çalışmanın amacı, döner-kaplama tekniği kullanılarak yüksek kristal kalite kolloidal şablonların eldesi ve bu şablonlardan üretilen nanokompozitlerin üretim koşullarının belirlenmesidir. Bu amaçla, hazırlanan akrilat monomeri içerisine homojen dağılmış silika kolloidleri kullanarak çeşitli yüzeyler üzerine döner kaplama tekniği ile cam yüzeyler kaplandı. Merkez kaç kuvvetlerine dayalı bu kaplama tekniği ile yüksek kaliteli nanodizilimler ve polimerizasyon aşamasıyla, iki boyutta kolloidal kristallerin polimer yapıları başarılı bir şekilde hazırlandı. Etanolde, seyreltik silika nanoküreler temizlendikten sonra viskozitesi 60 cps olan etoksile trimetilolpropan triakrilat monomer ile hacimsel fraksiyonları < %20 olacak şekilde çözüldü. Hazırlanan bu kolloidal süspansiyon-monomer karışımı cam yüzeyler üzerine oldukça tek dizilimli olarak kaplandı. Filmin kalınlığı sadece dönüş hızı ve dönüş zamanı değiştirilerek kontrol edilebilmektedir. Polimer matrisinin ve silis kürelerinin seçici olarak uzaklaştırılması, reaktif iyon aşındırıcı ve hidroflorik asit uygulamalarıyla gerçekleştirilmiş olup, sırasıyla geniş alanlı kolloidal kristallerin makro gözenekli polimer şablonları elde edildi. Görünür ve yakın kızılötesi bölgelerdeki normal iletim spektrumları, iki boyutlu bu nanoyapılardan, Bragg kırınımının belirgin tepe noktaları grafiklerle belirlendi. Optik disk ölçekli kaplama işlemlerine dayalı bu teknik, standart yarı iletken mikrofabrikasyonlara ve optik biyosensör üretimine uyumludur. Döner kaplama işleminin, merkez kaç kuvvetine dayalı kristalleşme uygulaması, kaplama tekniklerine dayalı, teknolojik uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Döner (spin) kaplama, kolloidal litografi, kolloidal silika kristali, fotonik kristal, nanodizilimler

## Mass Fabrication of Two Dimensional Polymeric Nanocomposites with Spin Coating

\*Numan Gözübenli

Molecular Biology and Genetic Department, Harran University, Şanlıurfa, Turkey, [gnuman@harran.edu.tr](mailto:gnuman@harran.edu.tr)

### Abstract

The aim of this study is to obtain high crystal quality colloidal templates using spin-coating technique and to determine the production conditions of nanocomposites produced from these templates. For this purpose, the glass surfaces were coated by spin-coating technique on various surfaces using homogeneously dispersed silica colloids in the prepared acrylate monomer. With this coating technique based on centrifugal forces, and following polymerization step, high quality nanoarrays of colloidal crystals in two dimensions were successfully prepared. In ethanol, the dilute silica nanospheres were removed and then dissolved with ethoxylated trimethylolpropane triacrylate monomer having a viscosity of 60 cps to <20% volumetric fractions. This prepared colloidal suspension-monomer mixture was coated on glass surfaces in a very uniform manner. The thickness of the film can only be controlled by changing the rotation speed and time of spin coating. Selective removal of the polymer matrix and silica spheres was achieved by reactive ion abrasive and hydrofluoric acid treatments, yielding large area colloidal crystals and macroporous polymers, respectively. The normal transmission spectra in the visible and near infrared regions and the apparent peaks of Bragg diffraction from these two-dimensional nanostructures were determined by graphs. Based on optical disc-scale coating, this technique is compatible with standard semiconductor microfabrications and optical biosensor production. Crystallization application based on centrifugal force of spin coating process can be easily used in technological applications based on coating techniques.

**Keywords:** Spin coating, colloidal lithography, colloidal silica crystal, photonic crystal, nanoarrays



## 1. GİRİŞ

Kolloidal litografi (Nanolitografi) teknikleri kullanılarak optik dalga boyu aralığında üç boyutlu (3B) kolloidal fotonik kristaller üretilmektedir[1]. Kendinden organize olabilen "ters opaller" olarak adlandırılan bu yapay kolloidal kristaller, 3B şablonların makro gözenekli malzemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır[2-4]. Karmaşık fotolitografi tekniklerine kıyasla, temelde kolloidal litografi; çok daha basit, hızlı ve ucuz bir yaklaşım sunduğu için, son zamanlarda bilim insanlarının dikkatini üzerine çekmiştir. Milimetrik boyutlarda tekli veya çoklu kristal tabakalar; sedimantasyon[5], elektrostatik itme[6, 7], şablon destekli montaj[8, 9], fiziksel sınırlandırma[10], kılcal kuvvetlere dayalı kendinden montaj[11, 12], ve elektrik alan montajı[13] gibi çeşitli yöntemler kullanılarak, günler hatta haftalarla ifade edilen süreçlerde[14] hazırlanabilmektedir. Nanolitografide kullanılabilen bu teknikler; düşük verimli olduklarından kitlesel üretimler için elverişsizdir. Ancak, endüstriyel ölçekli bir kitlesel üretime dönüştürülebilirleri, yarı iletken endüstrinin seri mikro üretimi için, can sıkıcı ve olanaksız görülmektedir[15-17]. Bu yöntemler; geniş alan üzerinde, homojen olmayan ve kontrol edilemeyen farklı kristal kalınlıkları oluşturmaktadır. Aynı zamanda, buna benzer engeller, teknolojik açıdan önem arz eden iki farklı malzemenin, yani makro gözenekli polimer ve polimerik nanokompozitlerin üretim yöntemlerinin de zorlaştırmıştır [1, 18].

Mükemmel periyodik sıralamaya sahip nanokompozitlerin kolloidal kristal tabanlı santimetre boyutunda üretimleri ile karşılaştırıldığında bu diziler; yukarıdaki klasik teknikler kullanılarak sadece mikron boyutlarında elde edilebilmektedir[19, 20]. Temas boşlukları olan bu yüksek dereceli polimerik dizilerin; makromoleküller ve DNA ayrımı için ayırma ortamı[21, 22], biyosensör[23], ve "kolloid kristalleri" oluşturmak için "lostwax" iskeleleri olarak başarılı bir şekilde uygulanabildiği kanıtlanmıştır[24, 25]. Ayrıca, bu nanokompozit sistemler dielektrik malzemelerde sinyal geciktirici ve entegre devrelerdeki ara bağlantılarda gürültü oranlarını azaltıcı yenilikler sunmaktadır[26]. Polimere gömülü kolloidal kristallerle (veya 3B dizilimli polimerik nanokompozitler), fotonik kağıtlardan ultra yüksek yoğunluklu optik kayıt malzemelerine kadar önemli teknolojik uygulamalarda, başarı sağlanmıştır[16, 27]. Fakat, bu nanokompozit yapıların üretiminde kullanılan elektrostatik itme[28, 29] hibrit çekirdek yaklaşımları, kristal kalınlığının kontrolünde, hem zorluklar barındırır, hem de çok zaman kaybettirir[30-32].

Pratikte, geniş alanlı, düzlemsel numunelerin kontrol edilebilir kalınlıkta kitlesel üretimine izin veren bir teknik geliştirilmesi, oldukça arzu edilen bir araştırma konusudur. Bu amaçla; döner (spin) kaplama tekniği, kolloidal litografide 3B kolloidal kristal şablonlarının geliştirilmesinde yaygın olarak tercih edilen ilk teknik olmuştur[6, 33]. Bu teknik, 3B kristallerin geniş alanlarda

kolay ve hızlı bir şekilde üretimlerini gerçekleştirmiştir[12]. Destekleyici yüzeyler üzerindeki kolloidal süspansiyon viskozitesinin artırılması gibi yöntemlerle, 3B kolloidal kristallerin sıralı dizilimleri ve hassasiyet derecesi oldukça artırılmıştır[34]. Bununla birlikte, döner kaplama görüldüğünden çok daha karmaşık bir işlem olup, son zamanlarda homojen dağılımlı kolloidlerden oluşan 1B [34, 35], 2B [36, 37], ve 3B [14, 24] periyodik yapılar elde edilmiştir [38, 39]. Ancak yukarıda belirtilen çalışmalarda, kolloidal tabakaların transfer yöntemi kullanmadan, direk olarak döner kaplamayla, (tek tabakalı) 1B veya 2B kristal tabaka üretimleri henüz gerçekleştirilememiştir[8, 23, 40]. Bu çalışmanın amacı; döner kaplamayla cam yüzey üzerinde kolloidal silika tabakalarının, direk olarak 2B nanoyapıların üretimlerini geniş alanda gerçekleştirmek ve 2B nanokompozitlerin pratik üretimini sağlayan koşulları belirlemektir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Malzemeler ve Yüzeyler

Tüm solventler ve kimyasallar, reaktif kalitede olup, daha fazla saflaştırma gerektirmeden kullanıldı. Etanol (200), pharmaco adlı firmadan satın alındı. Moleküler ağırlığı 428 g/mol, viskozite 60 cps olan etoksile trimetilolpropan triakrilat monomer (ETPTA, SR 454) Sartomer'den sipariş edildi. Foto başlatıcı olarak, Darocur 1173 (2-hidroksi-2-metil-1-fenil-1-propanon), Ciba-Geigy marka kullanıldı. Cam diskler, 3-akriloksipropil triklorosilan (APTCS), United Chemical Technologies'den tedarik edildi. Tetrabutylamonyum klorür, Aldrich'ten satın alındı. 6 adet cam disk (600 nm termal oksit tabakalı, Wafernet, San Jose, CA) "Piranha" çözeltilisinde (3: 1 konsantrasyon sülfürik asit karışımı) 20 dk bekletildikten sonra yarım saat boyunca %30 hidrojen peroksit ile oksitlenerek temizlendi. Daha sonra Milli-Q su ile durulanarak ( $0.05 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) azot gazı altında kurutuldu. Temizlenmiş cam yüzeyler, daha sonra yüzeyler üzerine APTCS sürülerek astarlandı. Q-uçlu pamuk çubuk ile astarlama sonrası, iki kez 200'lük etanol ile durulanıp, sıcak bir plaka üzerinde 110 ° C'de iki dakika boyunca ısıtılma maruz bırakıldı.

### 2.2. Kolloidal Dispersiyonların Hazırlanması

Sentez, saflaştırma işlemleri, 200' lük etanolde ağırlıkça % 5'den küçük homojen silika nanokürelerin hacimsel fraksiyonları; Dr. Jiang ve meslektaşlarının son yıllardaki çalışmaları referans alınarak hazırlandı [22, 33]. Hesaplanan miktarda saflaştırılmış silika çözeltilisinin santrifüj edilmesinin ve süpernatant çözücünün atılmasının tamamlanmasından sonra silis kolloidleri; Thermodyne marka (3200) karıştırıcı kullanılarak ETPTA monomerleri homojen hale getirildi. % 1 (ağırlık) Darocur 1173, bu karışıma, foto başlatıcı olarak eklendi. Nihai parçacık hacminin oranı, yaklaşık % 20 olarak belirlendi. Şeffaf ve yapışkan solüsyon, kalan etanolün buharlaşması için gece boyunca açık bir şişe içinde beklemeye bırakıldı.

### 2.3. Deneysel Araçlar

Taramalı elektron mikroskobu ve EDAX görüntüleri için Zeiss-SEM Evo50 SEM cihazı kullanıldı. Silika kolloidleri, ETPTA monomeri içerisinde homojenize edebilmek için Thermadyne marka (3200) karıştırıcı kullanıldı. Silika-ETPTA dispersiyonunu farklı malzemeler üzerine kaplamada standart bir döner kaplayıcı (Laurell H6-23) cihaz kullanıldı. ETPTA monomer kaplı cam yüzeyler, polimerizasyon için darbeli bir UV (UVP Compact ve Manuel UV lamba) küreme sistemine aktarıldı. ETPTA-kolloid dispersiyonu, 4 saniye boyunca UV radyasyonuna maruz bırakılarak hızlı bir şekilde polimerize edildi. Polimerleştirilmiş nanokompozit film kalınlığını ölçmek için girişim bazlı film kalınlığı, ölçüm cihazı (F20, Filmetrics) kullanıldı. Kolloidal kristallerin açığa çıkarılması ve polimer ETPTA'nın uzaklaştırılması için bir Quartz Serisi, Anatech oksijen plazma aşındırıcı kullanıldı. Absorpsiyon ve iletim (transmission) spektrumları sonuçları, bir Ocean Optics ST2000 fiber optic UV-vis-NIR spektrometresi kullanılarak değerlendirildi.

### 2.4. Kolloidal Süspansiyonların Döner Kaplanması ve Fotopolimerizasyon

Silika-ETPTA çözelti karışımının 500 µL lik hacmi, 6 adet cam malzeme üzerine aktararak, kaplama işleminden sonra yüzey üzerine yayılımı sağlamak vade çözeltiyi tüm yüzeye yaymak için disk yüzeyler 200 rpm' de döner-kaplayıcı üzerinde bir dakika boyunca döndürülerek kaplandı. Altı kollu kırınım yıldızı yaklaşık 30 saniyede oluştu. Kaplanacak yüzey daha sonra istenen hızda (2000 rpm), hedef kalınlığa ulaşmak için belirli bir süre boyunca döndürüldü. Etanol, kaplama fazlası polimer matrisi sökme işleminde kullanıldı. Döner kaplamadan sonra, kaplanan yüzey bir vakum odasına aktararak 30 s içinde 0.1 Torr bir vakumda bekletildi. Ardından UV lambasında 2 dakika UV ışığına maruz bırakılarak polimerize edildi.

### 2.5. Reaktif İyon Aşındırma (RIA)

Dört saniye boyunca darbeli bir UV compact sistemi içerisinde UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra, açığa çıkmamış, atık monomer ve silika kolloidler, alkolde durulama yoluyla uzaklaştırıldı. Cam yüzeyler üzerine kaplanan polimer matrisi numuneler daha sonra tam polimerizasyon için UV lambasında 1-2 dk bekletildi. 30 mTorr oksijen basıncında, 50 sccm akış hızında ve 500 W gücünde çalıştırılan oksijen reaktif iyon aşındırıcı (Unaxis) ETPTA'yı aşındırmada kullanıldı. 30 mikron kalınlığındaki bir numunenin kaplanmamış ETPTA'sının tamamen uzaklaştırılması yaklaşık 4 dakika sürdü. Açıkta kalan silika küreler daha sonra 40 saniye süreyle % 1 hidroflik asit çözeltisinde bekletildi.

### 2.6. Numune karakterizasyonu

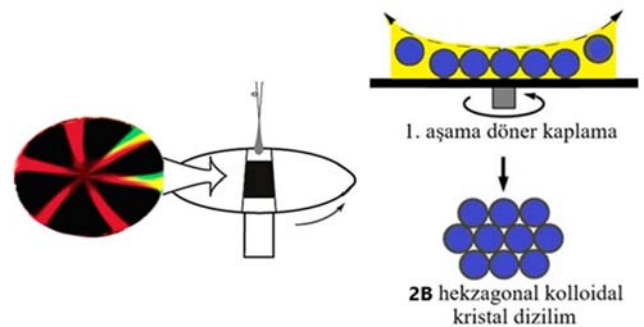
Taramalı elektron mikroskobu ve EDAX sonuçları Zeiss-SEM Evo50 SEM 'de alındı. Görüntüleme öncesi, ince bir

altın/krom tabakası (yaklaşık 5-8 nm) örnekler üzerine kaplandı. Elde edilen numunelerin optik özellikleri, normal oranlarda iletim (transmission) spektrumları bir Ocean Optics UV-vis-NIR spektrometresi kullanılarak değerlendirildi.

### 3. BULGULAR

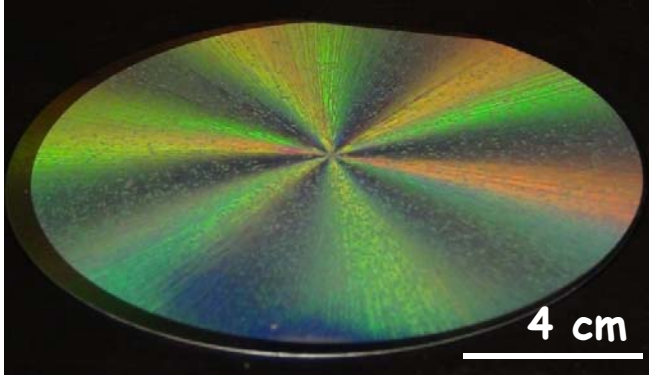
Süspansiyonların döner kaplama cihazı üzerindeki işlemi daha önceki 2.3. ve 2.4. kısımda bahsedilen metotlar izlenerek gerçekleştirildi. Düzgün silika kolloidleri viskoz ve uçucu olmayan monomer etoksile trimetilolpropan triakrilatta (ETPTA), % 19.8'lik parçacık ağırlığının fraksiyonu ile % 1 Darocur 1173 foto başlatıcı karıştırılarak yüzeye kaplandı. Silis kürelerinin ekstra çözücüye ve cam yüzeylerin modifikasyonuna ihtiyaç duyulmadı.

Elde edilen saydam kararlı küçük küre süspansiyonları en az altı ay (<400 nm); buna karşılık daha büyük kürelerden oluşan süspansiyonların 1 ila 3 aya kadar çözelti stabilitesini koruduğu gözlemlendi. Ancak süspansiyonların sonikasyonla kolayca dağılabildiği ve kristallerin 1-2 saat içerisinde çökeldiği gözlemlendi. Beyaz ışık altında, güçlü bir yansıma sağlayan ve kaplama süreci öncesi oluşan yanardöner polikristal görünüm, altı kollu kırınım yıldızı yaklaşık 30 sn içerisinde (Şekil 1-(solda) ve Şekil 2) oluştu.



Şekil 1. Solda, 2B ve 3B yapıları nanokompozit diziliminde kullanılan döner kaplama sürecinin şematik gösterimi ve hazırlanan 6 kollu kristal yapının resmi. Sağda ise 1. aşama kaplamada elde edilen 2B hekzagonal dizilim süreci şematize edildi.

Kırınım yıldız formunun bitişik kolları tam olarak 60 ° lik açıya sahip olup, malzeme yüzeyine paralel kürecikler, altıgen olarak (hekzagonal) paketlendiği gözlemlendi. Küreler tarafından oluşturulan kristal iskelet, döner kaplama sırasında kararlıdır. Küreleri çevreleyen akışkan, viskoz olup, hizalanan kristaller, kaplama durduktan sonra da, kararlılığını sürdürdü. Monomerler daha sonra UV radyasyona maruz kalarak polimerize edildi.



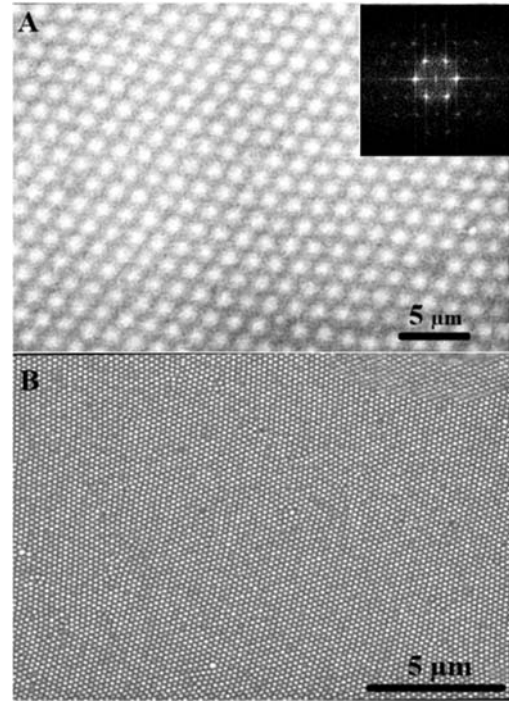
**Şekil 2.** 15 cm'lik bir silikon wafer üzerine kaplanmış nanokompozit filmin beyaz ışıkla aydınlatılmış fotoğrafı. 325 nm çapında kolloidal kürelerle kaplanan yüzey, 20 saniye süreyle 6000 rpm'de döndürülerek elde edildi. Numune, kaplama sonrası polimerizasyon aşaması ve onu takiben 60 saniyelik oksijen iyon aşındırmaya maruz kaldı. Kendiliğinden parıldayan 6 kollu gökkuşağı lüminesans özelliği kazandı.

### 3.1. ETPTA Polimer Matrisinin ve Silika Kürelerinin Seçici Uzaklaştırılması

Gömülü kolloidal kristalleri açığa çıkarmak ve ETPTA polimer matrisi uzaklaştırmak için (Şekil 3A ve 3B), 1 Torr oksijen basıncında, 450 sccm oksijen akış hızı ve 500 W'da çalışan bir oksijen plazma aşındırıcı (Quartz Serisi, Anatech) uygulandı. 30 mikron kalınlığındaki bu polimer matrislerin tamamen uzaklaştırılması yaklaşık 4 dakika sürdü. Makro gözenekli polimerleri ve kolloidal parçacıkların şablonlarını açığa çıkarabilmek için, yukarıda bahsedilen oksijen plazma aşındırıcının aynı koşulları 10 saniye için uygulandı. Silika küreciklerini görünür kılmak ve üst tabakaları ortaya çıkarmak için yüzey ETPTA polimer tabakası kısmen uzaklaştırıldı (Şekil 4A ve 4B). Bu süreçte; makro gözenekli polimerlerin (şablonların) hegzagonal dizilimleri ve gözenekliliği etkilenmedi. Ayrıca, silika şablonlarını elde etmek için %2 hidroflorik asit sulu çözeltisi kullanıldı.

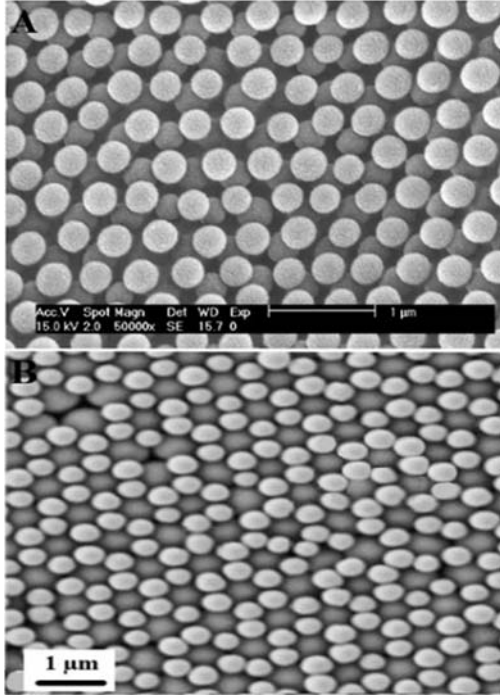
Sentezlenmiş kolloidal kristal polimer nanokompozit film, parlak monokromatik kırınım sergiledi (bakınız Şekil 1 ve 2). Bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile üstten görüntüsü (Şekil 3A ve 3B) ve Fourier dönüşümleri (FFT, Şekil 3A üzerinde), film üzerinde altıgen dizilimi içeren sıralı yapıları gösterildi. Daha yüksek büyütme yapıldığında (Şekil 3A), üst polimer tabaka iyon aşındırıcı ile uzaklaştırıldığındaki SEM görüntüsü (Şekil 4A ve 4B) başka ilginç bir özellik olan üst katman kürelerinin birbirine dokunmadığı ancak mesafenin 1.41D olarak partiküller arası sabit bir mesafenin olduğu gösterildi. Partiküller arasındaki mesafede kullanılan D, kolloidal partiküllerin çapıdır. Yakın

dizimli kolloidlerin, polimer matrisinin oksijen plazma aşındırma ile seçici olarak uzaklaştırılmasından sonra hem SEM görüntüsünde, hemde fotoğraflarda daha belirgin hale getirildi. 60 sn'lik plazma aşındırma işlemi sonrası Şekil 2, 4A, 4B, 5B ve 5C'deki SEM görüntüleri elde edildi. 15 cm'lik bir örnek üzerinde yapılan kapsamlı SEM ve Fourier dönüşümü (FFT) sonrası, kristalografik yönelimdeki sapmaların  $10^\circ$ 'den daha az olduğu ortaya kondu (Şekil 3A). Tabakaların düzlemsel ve dikey sıralı dizilimleri, üstten ve yan kesit görüntüleriyle ortaya çıkarıldı (bkz. tek tabaka için Şekil 5A, 5B, çift tabakalar için Şekil 5C ve çok tabakalar için Şekil 5D).



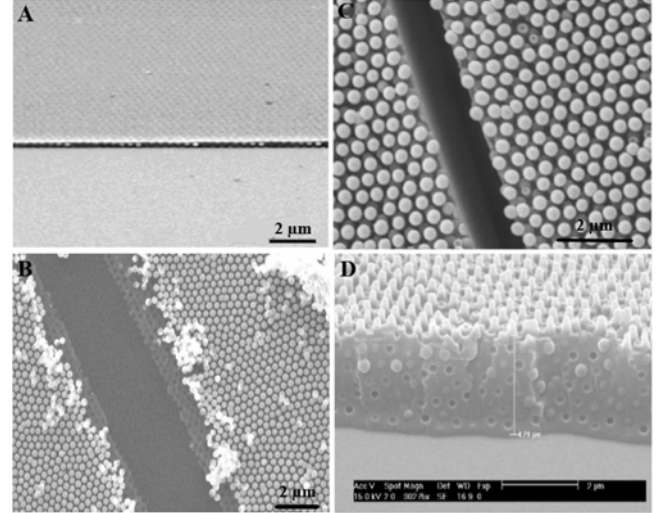
**Şekil 3.** Döner kaplamalı farklı küre boyutlarında filmlerden elde edilen gömülü kolloid nanokompozitlerin tipik üstten SEM görüntüleri. (A) 1530 nm çapındaki küreler ve 600 rpm'de 120 saniye boyunca kaplanmış bir numune. (B) 130 nm çapındaki kürelerden hazırlanan ve 600 rpm'de 120 s boyunca kaplanan bir numune.

Uygulanan spin kaplama ve fotopolimerizasyon süresi (dakika olarak) göz önüne alındığında, zorlu sedimentasyon süreci tamamen engellendi. Dönüş kaplama tekniğini kullanarak, 100 nm ila 2 µm arasında geniş çaplara sahip silika kolloidleri yardımıyla, 2 boyutlu ve 3 boyutlu nanokompozit filmler elde edildi. 130 nm (bkz. Şekil 3B) ve 1530 nm (bkz. Şekil 3A) çaplı kolloidal parçacıklardan yapılan iki kristal tabaka örneği, 325 nm'lik küreler (bkz. Şekil 4A) ile yapılan kristal tabakadaki benzer uzun skala dizilimlerdeki gibi (yaklaşık 1.41D), merkezden merkeze olan uzaklığın sabit kaldığı gösterildi.



**Şekil 4.** A) Üst polimer matrisin reaktif iyon aşındırıcı yardımıyla seçici olarak uzaklaştırılmasıyla, optik disk ölçeğinde (15 cm çaplı) 3B kolloidal kristal (325 nm çaplı) dizilimlerin görüntüsü. B) 1. aşama döner kaplama sonrası, ikinci tabaka kolloidlerin kaplanıp, polimer tabakanın reaktif oksijen iyonu ile uzaklaştırılması sonucunda (3B kristal dizilimi) elde edildi.

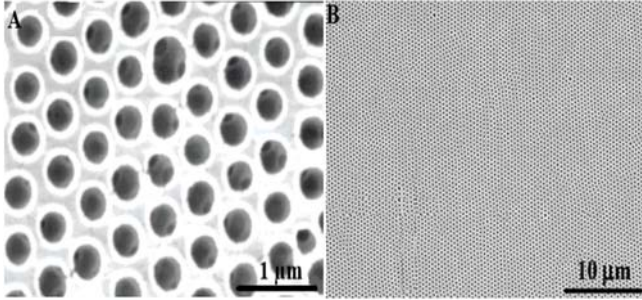
Döner kaplı nanokompozit filmler, film kalınlığı ölçüm sistemi (F20, Filmetrics) tarafından belirlenen 15 cm çapındaki bir yüzey üzerinde % 4'ten daha düşük bir sapmayla kaplandığı belirlendi. Formüle edilen film kalınlığı, (tek katmandan yüzlerce kolloidal katmana kadar) kaplama hızını ve süresini değiştirerek kolayca kontrol edilebildi (Şekil 5). Kaplama esnasında kaplama cihazının programına (girilen) uygulanan hız, dönüş zamanının karekökü ile ters orantılı olduğu görüldü (Şekil 7A). Bu kaplama tekniğinde çözücüsüz sıvıların spin kaplama modeli ile uyum içinde olup;  $H \approx (A / \omega t)$  tahmini yapılarak, Şekil 7 de elde edilen, ters orantı ilişkileri açıklandı. Burada H; film kalınlığı, A; çözeltilerin viskozitesi ve yoğunluğu ile belirlenen bir sabittir.  $\omega$  ve t; son dönüş hızı ve zamanıdır. Şekil 7 ye göre; H mikron cinsinden,  $\omega$ , rpm ve t'nin saniye olarak kabul edildiğinde, yukarıdaki denklemde  $A \approx 97800$  olarak bulundu. Farklı kaplama koşulları hız ve dönüş kaplama hızının; hazırlanmış üç farklı kolloidal katman içeren (Şekil 5A ve 5B) tek katman, (Şekil 5C) iki katman, ve (Şekil 5D) 7 katmanlı elde edilen kolloidal kristallerin tabaka sayısı ile doğrudan ilişkili olduğu görüldü.



**Şekil 5.** Döner kaplı nanokompozitlerin (325 nm çaplı) tek tabakalı 2B (Şekil 5A, 5B) ve çok tabakalı 3B (sağda Şekil 5C, 5D) filmlerin yapıları, tipik üstten ve yandan SEM görüntüleri ile ortaya kondu. (A) 6000 rpm'de 120 sn. sürede kaplanarak elde edilen filmin yandan SEM görüntüsü (B) Oksijen iyon aşındırıcı ile polimer tabakanın uzaklaştırılması sonrası tek katmanlı kolloidal kristal dizilimin üstten bir SEM görüntüsü. (C) 6000 rpm'de 1 dk. sürede kaplanmış 2 katmanlı, oksijen iyonu ile aşındırılarak üst polimer tabakanın uzaklaştırılmış, üstten SEM görüntüsü. (D) 325 nm çaplı kolloidlerin polimer matrisin 30 s sürede 4000 rpm'de kaplanarak, 7 katmanlı (üst polimer tabaka uzaklaştırılmış) kristalin yandan görüntüsü.

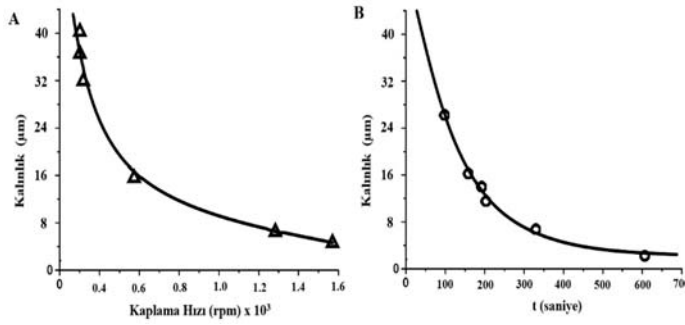
### 3.2. Film Kalınlığının Döner Kaplama Hızı ve Kaplama Süresiyle Kontrolü

Kaplama sürecinden sonra, polimerleştirilmiş nanokompozit film kalınlıkları; girişim tabanlı bir (F20, Filmetrics) cihazı ile 6 örnek üzerinden, her birinden 6 farklı noktadan ölçüm alındı. Nanokompozit filmin ortalama kırılma indisleri ( $n$ : 1.433) farklı kalınlıktaki 6 adet örnekten; Metricon 2010 kırılma indisi ölçüm sistemi kullanılarak elde edildi. Film kalınlığının nihai kaplama hızı ile ilişkisini belirlemek için (Şekil 7A), sabit kaplama süresi, 120 s de, farklı kaplama hızları 300, 600, 1200, 2000, 4000 ve 6000 rpm'de 15 cm boyutlarında, 6 adet cam yüzey bu kaplama programı uygulanarak kaplandı. Numunelerdeki kalınlık 6 rasgele nokta seçilerek ölçüldü ve ortalama film kalınlığı belirlendi. 6 ayrı noktada homojen kalınlığa sahip olmayan (kalınlık sapma > % 4) numuneler belirlenerek bunlar yerine sapma değeri % 4 ün altında olanlar, kolloidal film şablonları için seçildi. Film kalınlığının son kaplama süresi ile ilişkisinin belirlenmesinde, sabit kaplama hızı için, farklı kaplama zamanlarında, 30, 90, 120, 240, 480, ve 960 s'de 6 adet numune 600 rpm sabit hızda kaplandı (Şekil 7B).



**Şekil 6.** HF asit uygulaması sonrası silika koloidal parçacıklarının uzaklaştırılması sonrası çok tabakalı kristal şablonlarının (ayrıntılı görüntü 6A) membran gözenekli SEM görüntüleri (geniş açıdan 6B).

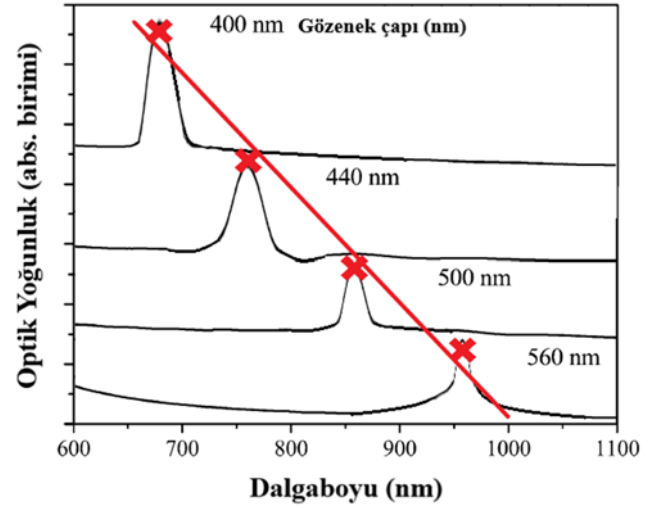
Kaplama sonrası elde edilen filmler RİA ile yüzey aşındırma uygulanarak (120 sn.) yüzeydeki ilk tabaka kolloidlere ulaşana kadar ETPTA katman uzaklaştırıldı. Daha sonrada koloidal şablonları açığa çıkarmak ve koloidal parçacıkları uzaklaştırmak için %1 lik HF çözeltisine yaklaşık 30 dk. bekletilerek koloidal şablonlar elde edildi (bkz. Şekil 6A ve 6B).



**Şekil 7.** Kristal kalınlığının hassas kontrolü. Bu durumlar için 325 nm çapında kolloidler kullanıldı. (A) Sabit kaplama süresi, 120 s de, doğrusal kaplama hızına karşı kristal kalınlığının ters orantı ilişkisi. (B) Sabit dönüş hızı 600 rpm de, film kalınlığı dönüş süresinin karekökünün tersi ile ilişkisi.

Basit geometrik hesaplama ile, tabakalar boşluğunun  $\sqrt{2}/2D$  ye eşdeğer olduğu ve orijinal nanokompozit filmdeki silika parçacıkların hacimsel fraksiyonunun sadece ~ % 53 lük bir paya sahip olduğu bulundu. Bu olağan dışı açık kristal yapı, normal ışık altında, görünür yakın IR absorpsiyon spektrumu kullanılarak optik karakterizasyon ile doğrulandı (Şekil 8).

Şekil 8’de 400 nm den 560 nm arasında değişen çaplara ait 4 farklı cam yüzey üzerine kaplanmış silika kürelerinden elde edilen dört makro gözenekli ETPTA film numunesi için optik iletim spektrumları gösterildi. Bragg yasası ile iyi bir uyum içinde olan Şekil 8’de gösterilen liner kırmızı çizgi; boşluk çaplarına karşı  $\lambda$  tepe noktası pozisyonlarına denk geldiği görüldü.



**Şekil 8.** SEM analizi kullanılarak belirlenen, farklı boşluk çaplarına sahip makrogözenek ETPTA yüzey filmlerinin spektrumu. Kırmızı X noktaları, optik iletim spektrumunun boşluk çapının bir fonksiyonu olarak zirve yaptığı dalga boyunu göstermektedir.

Bu çalışmalar, yüksek merkez kaç kuvvetlerinde kaymakta olan bir katman yapısını ve küçük kuvvetlerde ikiz bir fcc yapısı ortaya koydu.

Silika ETPTA dispersiyonuna  $10^{-3}$  M tetrabutylamonyum klorür ilave edilerek döner kaplama sırasında koloidal kristalizasyon işlemi üzerindeki tuz etkisi de incelendi. Bu süreçte, parçacıklar arası elektrostatik itmeyi görebilmek, silika kolloidleride daha “sert küre” haline getirebilmek amacıyla % 10 v/v luk silika süspansiyonuna, % 200 etanol çözücü olarak eklendi. Elde edilen döner kaplı nanokompozit filmler, elektrostatik kuvvetin, koloidal kristalizasyona, çok küçük katkısı olduğu görüldü. Tuz ilave olmayan örneklerle kıyaslandığında aynı düzlemde parçacıklar arası mesafe 1.41D olarak bulunmuş ve aynı optik iletim spektrumları sergilediği görüldü.

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada; basit, hızlı bir döner-kaplama işlemi ile kontrol edilebilen kalınlığa sahip yüksek kaliteli 2B, 3B dizimli nanokompozitlerin eldesi için, koloidal kristal ve makro gözenekli polimer deneyleri gerçekleştirilmiştir. Döner (Spin) kaplama, oldukça düzgün kalınlıkta filmler oluşturmada bilinen basit bir kaplama tekniği sunmaktadır[22, 41]. Süspansiyonların döner kaplama cihazı üzerindeki hazırlık süreçleri 2.3. ve 2.4. kısımlarında belirtilen metotlar izlenerek gerçekleştirildi. Bu açıdan, döner kaplama tekniği, viskoz solüsyonlardan tekrarlanabilir bir şekilde geniş alanlı hegzagonal dizimli kristallerin eldesini sağlamıştır[26, 42].

Çalışmada, yüzey kalınlığının, kaplama hızı ve kaplama süresine olan bağlılığını ortaya koymak için her bir çalışma için, 15 cm çapında 6 adet cam numune kullanılmıştır. Bu yüzeyler, dakikalar içinde rutin olarak, kristal kalitesinden, ve hızlı imalat işleminden, ödün vermeden kaplanmıştır. Her bir cam yüzey için en az 3 kez tekrarlamaya yapılmıştır. Bu sayede, tekniğin; yüksek oranda ve hızlı bir şekilde tekrarlayarak üretimleri yapabildiği tespit edilmiştir. 15 cm çaplı düzlemsel kristal kaplamaların yaklaşık 200 cm<sup>2</sup> lik alanı kapladığı tespit edilmiştir.

Cam yüzeyler üzerindeki kristal kalınlığı, ortaya çıkan kristalin kalitesini belirlemede önemli bir parametredir. Stöber tekniğine ve McFarland in yapmış oldukları son çalışmalara göz atıldığında bu parametre; hem düzlemsel, hemde kristal kafesin hegzagonal dizilim kalitesini göstermektedir[8, 22,33, 42]. Geniş bir alan üzerinde yüksek oranda homojen ve ayarlanabilir film kalınlığının eldesi, çok tercih edilen bir yöntemdir[1-4]. Silika-ETPTA dispersiyonu çeşitli cam yüzeyler üzerine çeşitli dönüş hızları ve kaplama süreleri, döner kaplama cihazına, sırasıyla programlanarak girildi. Kaplama esnasında oluşan altı kollu yansıma, altıgen paketlenmiş kürelerin Bragg kırınım yansımalarından kaynaklandığı kabul edilmektedir[22, 33-35]. Altı kollu yansıma; kaplama esnasında oluşmakta ve kaplama sonrası polimerizasyon yapılmadığı takdirde, kaplamadan 15 dk sonra merkez kaç kuvveti etkisini yitirmesiyle ortadan kaybolmaktadır. Eğer kaplama tamamlandıktan hemen sonra, 4 sn. lik UV radyasyonu altında fotopolimerizasyon sağlanırsa, altı kollu yansıma koruma altına alınmaktadır. Bu koruma, tamamen; dispersiyon haldeki kolloidal kristal yapının polimerizasyonla, katı faz hale getirilmesi ile sağlanmaktadır[15- 22]. Kaplama yüzeyinde oluşan filmin parlak yanar-döner renkleri, (Şekil 2), üst ve yandan SEM görüntüleri (Şekil 3A ve 3B) ile kolaylıkla seçilebilmektedir. Şekil 3A üzerinde görülen fourier dönüşümü, 3 boyutlu sıralı hava boşluklarında görünür ışığın yansımalarının, Bragg kırınımı ile doğrudan ilişkisi kanıtlanmıştır [23-28]. Cam yüzeylere kaplanan ETPTA polimer yapının içerisine gömülü silika küreleri, hidroflik asit ile seçici olarak uzaklaştırıldı.

Hidroflik asit aşındırma sonrası; Şekil 6, üst tabaka kürelerin, sadece alt tabakada bulunan küreler tarafından oluşturulan üçgen şeklinde düzenlenen boşlukların doldurulduğu oldukça düzenli bir yapıyı göstermektedir. Film kalınlığı boyunca altıgen olarak paketlenmiş katmanlar ve komşu katmanlar arasında paket yapılar, Şekil 5 ve Şekil 6 görüleceği üzere iyi derecede korunduğu açıktır. Daha yakın büyütme bakıldığında, orijinal nanokompozitler de bulunan silika kürelerin temas bölgelerinden kaynaklanan iç içe geçen gözenekler açıkça seçilebilmektedir (Şekil 6A ve 6B). Döner kaplamayla, kolloidal kristal eldesinin; hem kaymayla indüklenmiş dizilime; örneğin, kaplama hızı ve kaplama süresine(bkz. Şekil 7A ve 7B), hem de ardından monomer polimerizasyonuna bağlı olduğu gösterildi[29-33]. Şekil 8 de elde edilen çeşitli partikül çaplarına bağlı olarak farklı dalga boylarında kırmızı zirve noktaları normal beyaz ışık altında ölçülmüş optik iletim spektrumlarıdır. Kırmızı

eğri, kolloidal şablonların (ters makro gözenekli polimer filmler) gözenek boyutlarına bağlı olarak dalga boyu kayma değerini gösterir[33-35]. Bragg yasası ile iyi bir uyum içinde olan Şekil 8'de gösterilen liner kırmızı çizgi; boşluk çaplarına karşı  $\lambda$  tepe noktası pozisyonlarına denk geldiği görüldü[17-20]. Bu çalışmanın sonuçları ve tartışma önerileri şu şekilde özetlenebilir. Bunlar; döner kaplama tekniğiyle bu zamana kadar gerçekleştirilen döner kaplama tekniklerinde sadece 3B kolloidal film ve şablonların üretimi başarılı olmuştur[1-8]. Bu teknik; kullanılarak klasik 3B kristal kaplama metotlarının [9-15] yerine, sadece önceki çalışmalarda kullanılmış süspansiyona % 0.1 (v:v) etilen glikol eklenerek, cam yüzeyler üzerinde 6000 rpm hızda, 2B (tek tabakalı) filmlerin elde edilebileceği kanıtlanmıştır(bkz. Şekil 5A ve 5B).

Elde edilen düzlemsel numuneler dönüş hızı ve süresinin değiştirilmesi ile kolayca ayarlanabilen oldukça düzgün bir kalınlığa sahip olduğu görülmüştür. Potansiyel elektronik devre ve optik kaplama uygulamaları için standart [15-16] yarı iletken mikrofabrikasyon teknikleri kullanılarak mikron ölçekli nanodizilimlerin oluşturulabileceği kanıtlanmıştır. Monomer kırılma indisi n: 1.4689 ve silika kolloidleri kırılma indisi n: 1.42 olarak ele alındığında [17-19]; kolloidal stabiliteyi ve küreler arasındaki van der Waals etkileşimlerini azaltan etkenin, önceki çalışmalardan çıkan sonuçlara bakıldığında[19-23]; indis eşleşmesine bağlı olduğu söylenebilir.

400 nm den büyük silika kürelerinin hızlı yerçekimi sedimantasyonu, yüksek kaliteli kristallerin yapımında ciddi sorunlara neden olmasından ötürü, önceki çalışmalarda uygulanmış yöntemler örneğin; elektrostatik, şablon kaplamaya[6,7] kıyasla, bu kaplama tekniğinin, bir başka avantaj sağladığı da görülecektir.

Jiang ve Bardosovanın meslektaşlarıyla daha önce ulaşılmış oldukları sonuçlara dayanarak, ETPTA monomerinde silika partiküllerin sedimantasyon hızı, moleküler yapılar ve etkileşimler nedeniyle sudakinden yaklaşık 70 kat daha yavaş olduğu tespit edilmiştir[24-26].

Plazma aşındırma sürecinden sonra 30 mikron kalınlığındaki bir numune için silika kürelerin uzaklaştırılması, HF asit uygulamasıyla 24 saatden 10 dakikanın altına düştüğü görülmüştür. Bunu, üst kaplayıcı tabaka ETPTA polimerin, koruyucu bir tabaka olarak, HF asit çözeltisinin, kristal tabakalar arasına yayılımını engellediği söylenebilir.

Kimyasal özelliklerdeki önemli farklarından ötürü, ETPTA ve silisin her biri, diğerinin yapısını bozmadan, sırasıyla elde edilen kolloidal kristalden ve makro gözenekli polimer yapıdan seçici bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir.

Oksijen plazma aşındırma; küreler ve çatlaklar gibi kusurlar ortaya çıkmaması nedeniyle silika partikülleri etkilenmemekte, bu nedenle ETPTA polimer matrisinin çıkarılmasında kalsinasyondan daha iyi bir seçenek olduğu kabul edilebilir[27-29].

Bu çalışmada çıkan sonuçlardan biri ve Yang in çalışma grubunun elde etmiş olduğu sonuçları da destekleyen, düzlemsel koloidal kristal şablonlar; hava, polimer fraksiyonunu değiştirdiğinden, kırılma indisi kontrast artışı nanokompozitlerin kendisinden daha güçlü Bragg kırınımı sergilediği gösterilmiştir[31].

SEM görüntüleri ve Şekil 3A daki Fourier dönüşümü, beklenen altıgen dizilimi desteklemektedir[30, 32, 33].

Kayma akışının atomik sistemlerin genel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için değerli bir model olan kayma sıralı koloidal kristalleşme; yoğun biçimde araştırıldı[33, 43]. Bu çalışmalardan çıkarılan sonuca göre; döner kaplama çalışmamızda, tipik makaslama oranları (> 105) olarak tespit edilmiştir.

2B altıgen olarak paketlenmiş koloidal katmanların, santrifüj (F2r) ve viskoz ( $-\eta$  ( $\partial^2v / z^2$ )) bağlanması nedeniyle kayar bir katman mekanizması ile [34, 36] açıklanabileceği görülmüştür.

Elde edilen tüm sonuçlar, bir bütün olarak değerlendirildiğinde, bu merkez kaç kuvvetine dayalı kristalleşme tekniğinin, oldukça düzgün kalınlık sağlaması, modern mikrofabrikasyon yöntemi ile uyumluluğu, düşük maliyet sunmasından ötürü, 2B nanodizilim teknoloji uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu proje, Harran Üniversitesi, BAP tarafından, Biyomoleküllerin saflaştırılmasında kullanılacak manyetik nano partiküllerin üretimi başlıklı, 18206 nolu proje ile desteklenmiştir.

Ayrıca makalede destek veren Harran Üniversitesi Bölüm Mensuplarına teşekkür ederim.

## KAYNAKÇA

[1] J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, and V. L. Colvin, "Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals," *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 2, pp. 300-303, Jul 12 1999.

[2] J. H. Kim, S. H. Kang, K. Zhu, J. Y. Kim, N. R. Neale, and A. J. Frank, "Ni-NiO core-shell inverse opal electrodes for supercapacitors," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 18, pp. 5214-5216, 2011.

[3] A. K. Samusev, K. B. Samusev, and M. V. Rybin, "Two-dimensional light diffraction from thin opal films," *Physics of the Solid State*, vol. 53, no. 5, pp. 1056-1061, 2011// 2011.

[4] H. Xing, J. Li, J. Guo, and J. Wei, "Bio-inspired thermal-responsive inverse opal films with dual structural colors based on liquid crystal elastomer," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 17, pp. 4424-4430, 2015 2015.

[5] F. Malet, M. Pi, M. Barranco, E. Lipparini, and L. Serra, "Optical response of two-dimensional few-electron concentric double quantum rings: A local-spin-density-functional theory study," *Physical Review B*, vol. 74, no. 19, Nov 2006.

[6] S. Middleman, "The effect of induced air-flow on the spin coating of viscous liquids," vol. 62, ed: Journal of Applied Physics, 1987.

[7] Y. Ren and A. O. Adeyeye, "Magnetic spin states and vortex stability control in elongated Ni(80)Fe(20) nanorings," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 6, Mar 2009.

[8] P. Jiang and M. J. McFarland, "Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 42, pp. 13778-13786, Oct 27 2004.

[9] C. A. F. Vaz *et al.*, "Ferromagnetic nanorings," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 19, no. 25, Jun 2007.

[10] J. Wang, K. Deshpande, and G. B. McKenna, "Determination of the Shear Modulus of Spin-Coated Lipid Multibilayer Films by the Spontaneous Embedment of Submicrometer-Sized Particles," *Langmuir*, vol. 27, no. 11, pp. 6846-6854, Jun 7 2011.

[11] T. Yang, A. Hirohata, M. Hara, T. Kimura, and Y. Otani, "Current-induced vortex-vortex switching in a nanopillar comprising two Co nano-rings," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 9, Feb 2007.

[12] K. Askar, B. M. Phillips, and Y. Fang, "Self-assembled self-cleaning broadband anti-reflection coatings," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 439, pp. 84-100, Dec 2013.

[13] T. Yang, A. Hirohata, L. Vila, T. Kimura, and Y. Otani, "Vertical stack of Co nanorings with current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance: Experiment and micromagnetic simulation," *Physical Review B*, vol. 76, no. 17, Nov 2007.

[14] K. Askar and P. Jiang, "Self-assembled nanoparticle antireflection coatings on geometrically complex optical surfaces," *Optics Letters*, vol. 43, no. 21, pp. 5238-5241, 2018.

[15] A. Blanco and G. Hagy, "Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres," *Nature*, 10.1038/35013024 vol. 405, no. 6785, pp. 437-440, 05/25/print 2000.

[16] T. Ding, K. Song, K. Clays, and C.-H. Tung, "Bottom-Up Photonic Crystal Approach with Top-Down Defect and Heterostructure Fine-Tuning," *Langmuir*, vol. 26, no. 6, pp. 4535-4539, Mar 16 2010.

[17] J. D. Joannopoulos, *Photonic Crystals*. 2000, 2011.

[18] Y. Bao, H. Fong, and C. Jiang, "Manipulating the Collective Surface Plasmon Resonances of Aligned Gold Nanorods in Electrospun Composite Nanofibers," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 41, pp. 21490-21497, Oct 17 2013.

[19] H. Yang and P. Jiang, "Large-Scale Colloidal Self-Assembly by Doctor Blade Coating," *Langmuir*, vol. 26, no. 16, pp. 13173-13182, 2013/12/25 2010.

- [20] H. Yang and P. Jiang, "Macroporous photonic crystal-based vapor detectors created by doctor blade coating," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 1, pp. 011104-011104-3, 2011.
- [21] N. Gozubenli, E. Yasun, and L. Boskic, "Fabrication of nanoporous film by transfer of colloidal particles and application to biomacromolecules," *Applied Nanoscience*, vol. 8, no. 4, pp. 739-750, 2018/04/01 2018.
- [22] H. Yang, N. Gozubenli, Y. Fang, and P. Jiang, "Generalized Fabrication of Monolayer Nonclose-Packed Colloidal Crystals with Tunable Lattice Spacing," *Langmuir*, vol. 29, no. 25, pp. 7674-7681, Jun 25 2013.
- [23] X. Liu, B. Choi, N. Gozubenli, and P. Jiang, "Periodic arrays of metal nanorings and nanocrescents fabricated by a scalable colloidal templating approach," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 409, pp. 52-58, 11/1/ 2013
- [24] M. Bardosova, M. E. Pemble, I. M. Povey, and R. H. Tredgold, "The Langmuir-Blodgett Approach to Making Colloidal Photonic Crystals from Silica Spheres," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 29, pp. 3104-3124, 2010.
- [25] F. Burmeister, C. Schäfle, T. Matthes, M. Böhmisch, J. Boneberg, and P. Leiderer, "Colloid Monolayers as Versatile Lithographic Masks," *Langmuir*, vol. 13, no. 11, pp. 2983-2987, 1997/05/01 1997.
- [26] P. Jiang, "Large-Scale Fabrication of Periodic Nanostructured Materials by Using Hexagonal Non-Close-Packed Colloidal Crystals as Templates," *Langmuir*, vol. 22, no. 9, pp. 3955-3958, 2013/12/25 2006.
- [27] J. J. Kim, Y. Li, E. J. Lee, and S. O. Cho, "Fabrication of Size-Controllable Hexagonal Non-Close-Packed Colloidal Crystals and Binary Colloidal Crystals by Pyrolysis Combined with Plasma-Electron Coirradiation of Polystyrene Colloidal Monolayer," *Langmuir*, vol. 27, no. 6, pp. 2334-2339, Mar 15 2011.
- [28] F. Caruso, H. Lichtenfeld, M. Giersig, and H. Mohwald, "Electrostatic self-assembly of silica nanoparticle - Polyelectrolyte multilayers on polystyrene latex particles," (in English), *Journal of the American Chemical Society*, Article vol. 120, no. 33, pp. 8523-8524, Aug 1998.
- [29] A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, and B. A. Grzybowski, "Electrostatic Self-Assembly of Binary Nanoparticle Crystals with a Diamond-Like Lattice," *Science*, vol. 312, no. 5772, pp. 420-424, 2006.
- [30] Z. Ren, X. Li, J. Zhang, W. Li, X. Zhang, and B. Yang, "Tunable two-dimensional non-close-packed microwell arrays using colloidal crystals as templates," *Langmuir*, vol. 23, no. 15, pp. 8272-8276, Jul 17 2007.
- [31] X. Yan, J. M. Yao, G. A. Lu, X. Chen, K. Zhang, and B. Yang, "Microcontact printing of colloidal crystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 34, pp. 10510-10511, Sep 1 2004.
- [32] S. J. Ding, C. L. Zhang, M. Yang, X. Z. Qu, Y. F. Lu, and Z. Z. Yang, "Template synthesis of composite hollow spheres using sulfonated polystyrene hollow spheres," *Polymer*, vol. 47, pp. 8360-8366, 2006.
- [33] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, "Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness," *Chemistry of Materials*, vol. 11, no. 8, pp. 2132-2140, Aug 1999.
- [34] A. P. Bartlett, M. Pichumani, M. Giuliani, W. Gonzalez-Vinas, and A. Yethiraj, "Modified Spin-coating Technique to Achieve Directional Colloidal Crystallization," *Langmuir*, vol. 28, no. 6, pp. 3067-3070, Feb 14 2012.
- [35] L. Li, T. Y. Zhai, H. B. Zeng, X. S. Fang, Y. Bando, and D. Golberg, "Polystyrene sphere-assisted one-dimensional nanostructure arrays: synthesis and applications," (in English), *Journal of Materials Chemistry*, Article vol. 21, no. 1, pp. 40-56, 2011.
- [36] P. Jiang and M. J. McFarland, "Wafer-Scale Periodic Nanohole Arrays Templated from Two-Dimensional Nonclose-Packed Colloidal Crystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 11, pp. 3710-3711, 2013/12/25 2005.
- [37] M. Giuliani, W. Gonzalez-Vinas, K. M. Poduska, and A. Yethiraj, "Dynamics of Crystal Structure Formation in Spin-Coated Colloidal Films," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 9, pp. 1481-1486, May 6 2010.
- [38] A. Budkowski *et al.*, "Polymer blends spin-cast into films with complementary elements for electronics and biotechnology," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 125, no. 6, pp. 4275-4284, Sep 15 2012.
- [39] S. L. Burrs *et al.*, "A comparative study of graphene-hydrogel hybrid bionanocomposites for biosensing," *Analyst*, 10.1039/C4AN01788A vol. 140, no. 5, pp. 1466-1476, 2015.
- [40] H. Jiang, K. Yu, and Y. Wang, "Antireflective structures via spin casting of polymer latex," *Optics Letters*, vol. 32, no. 5, pp. 575-577, 2007/03/01 2007.
- [41] X. Li *et al.*, "Modulating Two-Dimensional Non-Close-Packed Colloidal Crystal Arrays by Deformable Soft Lithography," *Langmuir*, vol. 26, no. 4, pp. 2930-2936, Feb 16 2010.
- [42] P. Jiang, T. Prasad, M. J. McFarland, and V. L. Colvin, "Two-dimensional nonclose-packed colloidal crystals formed by spincoating," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 1, Jul 3 2006.
- [43] T. S. Juliane Junesch, and A. B. Dahlin, "Optical Properties of Nanohole Arrays in Metal-Dielectric Double Films Prepared by Mask-on-Metal Colloidal Lithography," vol. 6 (11), ed: ACS Nano, 2012, pp. 10405-10415.