



Bitlis Eren Üniversitesi
Fen Bilimleri Dergisi

Bitlis Eren University
Journal of Science

ISSN : 2147-3129
e-ISSN : 2147-3188

Cilt / Volume: 9

Sayı / Number: 2

Yıl / Year: 2020

Yazışma Adresi

Bitlis Eren Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
13000, Merkez, Bitlis/TÜRKİYE
Tel: 0 (434) 2220071

<http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>

Yayın Kurulu / Editorial Board

Sahibi / Owner	Prof. Dr. Erdal Necip YARDIM
Sorumlu Müdür / Director	Prof. Dr. Zeki ARGUNHAN
Baş Editör / Editor in Chief	Prof. Dr. Zeki ARGUNHAN
Yardımcı Editörler / Associate Editors	Doç. Dr. Kubilay TOYRAN Doç. Dr. Yunus Levent EKİNCİ Doç. Dr. Ali ÇAKMAK
Dil Editörleri / Language Editors	Doç. Dr. Mehmet Bakır ŞENGÜL Arş. Gör. Ahmet ÖZKAN
Dizgi / Typographic	Doç. Dr. Kubilay TOYRAN

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Atilla ARSLAN	Selçuk Üniversitesi
Prof. Dr. Nurtaç ÖZ	Sakarya Üniversitesi
Prof. Dr. Saim ÖZDEMİR	Sakarya Üniversitesi
Prof. Dr. Soner ÖZGEN	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Hasan SEVGİLİ	Ordu Üniversitesi
Prof. Dr. Mahmut BÖYÜKATA	Kırıkkale Üniversitesi
Prof. Dr. Esvet AKBAŞ	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Mikail ET	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Özdemir ADIZEL	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Bayram GÜNDÜZ	Malatya Turgut Özal Üniversitesi
Doç. Dr. Orhan Taner CAN	Bursa Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Sait İZGİ	Siirt Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Serhat Berat EFE	Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Murat ÇELTEK	Trakya Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Tarkan YORULMAZ	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Cem KOŞAR	Gaziantep Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Can BALCI	Batman Üniversitesi

Hakem Kurulu / Reviewer Board

Prof. Dr. Ergül TÜRKMEN	Amasya Üniversitesi
Prof. Dr. Salahattin ÖZDEMİR	Dokuz Eylül Üniversitesi
Prof. Dr. Başaran KARADEMİR	Iğdır Üniversitesi
Prof. Dr. Aydın BÜYÜKSARAC	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. İbrahim HAN	Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi
Prof. Dr. Asım SOYLU	Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Prof. Dr. Şengül KARAMAN	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Prof. Dr. Selçuk BİLİR	İstanbul Üniversitesi
Prof. Dr. Habibe ÖZMEN	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. İbrahim YILMAZ	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Prof. Dr. Cumali EKİCİ	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Koray KÖKSAL	Bitlis Eren Üniversitesi
Prof. Dr. Cumhuriyet CANBAZOĞLU	Kilis 7 Aralık Üniversitesi
Prof. Dr. Hüseyin ARIKAN	Necmettin Erbakan Üniversitesi
Prof. Dr. Hamdi Barbaros ÖZER	Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Bilge ALBAYRAK ÇEPER	Erciyes Üniversitesi
Prof. Dr. Ahmet CAN	İstanbul Arel Üniversitesi
Prof. Dr. Mustafa Ersel KAMAŞAK	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Sahabettin Taha İMECİ	Uluslararası Saraybosna Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet KAYA	Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKÇI	Yıldız Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Şeref ORUÇ	Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Şükrü ÖZEN	Akdeniz Üniversitesi
Prof. Dr. İsmail ŞAHİN	Yıldız Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Osman Raşit IŞIK	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi
Doç. Dr. Nasrettin GENLİ	Dicle Üniversitesi
Doç. Dr. Özlem TONÇER	Dicle Üniversitesi
Doç. Dr. Mehmet TANRIVER	Erciyes Üniversitesi
Doç. Dr. Müjgan YAMAN ÖZKÜTÜK	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Doç. Dr. Ayşegül GÜMÜŞ	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Tarık DANIŞMAN	Kırıkkale Üniversitesi
Doç. Dr. Hatice KUŞAK SAMANCI	Bitlis Eren Üniversitesi
Doç. Dr. Ali AKGÜL	Siirt Üniversitesi
Doç. Dr. Ebru YÜCE BABACAN	Munzur Üniversitesi
Doç. Dr. Ekrem ALMAZ	Muş Alparslan Üniversitesi
Doç. Dr. Mücip TAPAN	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Halife KODAZ	Konya Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Ercan IŞIK	Bitlis Eren Üniversitesi
Doç. Dr. Nükhet Nilüfer DEMİREL ZORBA	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Doç. Dr. İlyas SOMUNKIRAN	Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Erol İSKENDER	Karadeniz Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. İsmail ZORLUER	Afyon Kocatepe Üniversitesi
Doç. Dr. Aydın RÜŞEN	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Doç. Dr. Umut OKKAN	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. İsmail AKKAYA	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Begüm YURDAKÖK DİKMEN	Ankara Üniversitesi
Doç. Dr. Hüsamettin EKİCİ	Kırıkkale Üniversitesi
Doç. Dr. Ali Kaya GÜR	Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Mustafa AVCI	Batman Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ezman KARABULUT	Bitlis Eren Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hilal MEDETALİBEYOĞLU	Kafkas Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Zehra OZDEMİR	Amasya Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Engin YILMAZ	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Yusuf ERSAN	Karabük Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Murat UZUNCA	Sinop Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hümeýra NERGİZ UYAR	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Tuba YAĞCI	Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Vedat ADIGÜZEL	Kafkas Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY	Siirt Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nilay ILDIZ	Erciyes Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Canan GÜLMEZ	Iğdır Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Abdurrahman AKDAĞ	Harran Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Farabi TEMEL	Konya Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Meral SÜER	Batman Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Zehra VELİOĞLU	Harran Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nazlım Deniz ARAL	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Yaşar KIRAN	Fırat Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Servet ULUTÜRK	Batman Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Çağlar YALÇINKAYA	Dokuz Eylül Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Salih ÖZER	Muş Alparslan Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ertuğrul KARAKULAK	Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hasan ELÇİ	Balıkesir Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ebru YILMAZ İNCE	Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Abdulkерim KARABİBER	Bingöl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Cemal KELEŞ	İnönü Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ayşe ÖZGÜVEN	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Turan ŞIŞMAN	Ostim Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Engin ÜNAL	Fırat Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ferhat DEMİRAY	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim UYANIK	Erciyes Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İlkay DEMİR	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Evren SEYREK	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet İnanç ONUR	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ömer KASAR	Artvin Çoruh Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Yakup ŞAHİN	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Zuhâl KÜÇÜKKARSLAN YÜZBAŞI	Fırat Üniversitesi
Dr. Ayşe ÇOBANKAYA	Çukurova Üniversitesi
Dr. Cumali ÇATAL	Mersin Üniversitesi
Dr. Erdiñ VURAL	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi
Dr. Ferhat ÇIRA	Dicle Üniversitesi
Dr. Hatice KARA	Harran Üniversitesi
Dr. Mehmet GÜR SOY	Konya Teknik Üniversitesi
Araş. Gör. İshak PARLAR	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Araş. Gör. Yavuz GÜNEY	Atatürk Üniversitesi

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, mühendislik ve temel bilimler alanlarındaki gelişmeleri ve yenilikleri takip etmek, meslek kuruluşlarının, araştırmacıların ve bireylerin ulusal ve uluslararası gelişmelerine katkıda bulunmak ve bu alanlarda elektronik bir kaynak oluşturmak amacıyla yayımlanmaktadır. Derginin yazım dili Türkçe veya İngilizcedir. Fen Bilimleri Dergisi, Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü yayını olup, 2012 yılından bu yana ücretsiz ve açık erişimli olarak yayın hayatına devam etmektedir. Mühendislik ve temel bilimlerin bilgi tabanına ve teknolojik gelişmelere ışık tutması amacıyla bu alanlarda yapılmış deneysel ve teorik ilerlemeleri konu alan özgün araştırma makalelerine, derlemelere ve teknik notlara yer verilmektedir. Dergiye gönderilen çalışmaların benzerlik oranı %15'i geçmemelidir. Yazım kurallarına uymayan makaleler, hakemlere gönderilmeden önce düzeltilmek üzere yazara geri gönderilir. Bu nedenle, derginin yazım kuralları dikkate alınmalıdır. Ayrıca, editörlerden yazarlara iletilen düzeltmelere veya taleplere 15 gün içerisinde cevap verilmediği takdirde ilgili makaleler reddedilir. Makaleler şekiller ve tablolar dâhil 20 sayfayı geçmemelidir. Dergiye yayın için gönderilen makaleler en az iki hakem tarafından değerlendirilir. Yazarlardan hakem önerisi talep edilmemektedir. Makalelerin dergide yayımlanabilmesi için hakemler tarafından olumlu görüş bildirilmesi gerekmektedir. Dergi Editör Kurulu, hakem raporlarını (*iki hakemin değerlendirmeleri geldikten sonra*) dikkate alarak makalelerin yayımlanmak üzere kabul edilip edilmemesine karar verir. Fen Bilimleri Dergisi, yılda dört defa (*Mart, Haziran, Eylül, Aralık*) yayımlanmaktadır. **Dergimiz Tübitak-Ulakbim Mühendislik ve Temel Bilimler Veri Tabanı Dergi Listesinde taranmaktadır.**

Araştırma Makaleleri (Temel Bilimler) / Research Articles (Basic Science)		
1.	5-((4-brom-2-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on ve 5-((2-brom-4-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on bileşiklerinin Sentezi ve Teorik Hesaplamaları <i>Synthesis and Theoretical Calculations of 5-((4-bromo-2-chlorophenoxy)methyl)oxazolidin-2-one and 5-((2-bromo-4-chlorophenoxy)methyl)oxazolidin-2-one</i> B. Karabulut, C. Kırılmış	500-511
2.	Finsler Manifoldunda Genel Helisler Üzerine Bir Çalışma <i>A Study on the General Helix in Finsler Manifold</i> M. Çimdiker, Y. Ünlütürk	512-517
3.	S-Bütünleyen Alt Modüller Tarafından Üretilen Öz Sınıf <i>Proper Class Generated by S-Supplement Submodules</i> Y. Durğun	518-524
4.	Sülfametyazol-2,2'-Bipiridin Tuzunun Yapısal ve Spektral İncelenmesi: Deneysel ve Moleküler Modelleme Çalışması <i>Investigation of structural and spectral of Sulfamethiazole-2,2'-Bipyridine Salt: Experimental and molecular modeling study</i> F. Öztürk, T. Aycan, A.H. Çon	525-541
5.	Heterosiklik 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevinin Antioksidan Özelliğinin Erkek Ratlarda (Wistar albino) İn vivo Olarak Belirlenmesi <i>In vivo Determination of Antioxidant Properties of Heterocyclic 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-one Derivative in Male Rats (Wistar albino)</i> E. Koç, H. Yüksek, M. Beytur, O. Akyıldırım, M. Akçay, C. Beytur	542-548
6.	On the long-time stability of finite element solutions of the navier-stokes equations in a rotating frame of reference <i>Dönen bir referans sisteminde verilen navier-stokes denklemlerinin sonlu elemanlarla çözümlerinin uzun zamanlı kararlılığı üzerine</i> M. Akbaş	549-560
7.	Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA Manyetik Nano-Adsorbentin Sentezlenmesi ve Toluenin Gaz Adsorpsiyonunda Kullanılması <i>Synthesis of Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA Magnetic Nano-Adsorbent and Its Use in Gas Adsorption of Toluene</i> M.Ş. Ece	561-572
8.	Kudret Narı (Momordica charantia Descourt.) Meyvesinden Saflaştırılan Peroksidaz Enzimi Kullanılarak Hibrit Nano Çiçekler Sentezlenmesi ve Direct Blue 1 Gideriminde Kullanılabilirlikleri <i>Synthesis of Hybrid Nanoflowers Using The Purified Bitter Gourd (Momordica charantia Descourt.) Peroxidase and its Usability Of Direct Blue 1 Decolorization</i> C. Altınkaynak, A. Baldemir Kılıç, N. Özdemir, V. Yılmaz, İ. Öçsoy	573-583
9.	An Analytical Expression for The Eigenvalues of The Potential Family $V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} + Cr^k$ $V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} + Cr^k$ Potansiyel Ailesinin Özdeğerlerini Veren Analitik İfade M. Aygün, K. Köksal	584-591
10.	Bazı Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Köklendirme Özellikleri Üzerine Optimum IBA Dozlarının Saptanması <i>Determination of Optimum IBA Doses on Rooting Properties of Some Medicinal and Aromatic Plants</i> M.N. İzgi	592-598

11. **Potasyum Borhidrit Hidroliz Reaksiyonu İçin Ni-B-P Katalizörünün Kinetik Özellikleri** 599-608
Kinetic Properties of Ni-B-P Catalyst for Potassium Borohydride Hydrolysis Reaction
M.S. Keskin, M.S. Ağırtaş, O. Baytar, M.S. İzgi, Ö. Şahin
12. **On Torsion Units in Integral Group Ring of A Dicyclic Group** 609-614
İki-devirli Bir Grubun İntegral Grup Halkasındaki Burulmalı Birimsel Elemanlar Üzerine
Ö. Küsmüş
13. **Çift İndisli Kesirli Fark Dizilerinin İstatistiksel Yakınsaklığı** 615-628
On Statistical Convergence of Difference Double Sequence of Fractional Order
K.İ. Atabey, M. Çınar
14. **KIC 7821010 Çift Yıldız Sisteminin Işık Eğrisi ve ETV Analizi** 629-636
Light Curve and ETV Analyses of KIC 7821010 Binary Star System
Ç. Nehir, İ. Bulut
15. **Seasonal Change of Heavy Metals' Levels in Surface Waters of Siirt Region** 637-643
Siirt Bölgesi Yüzey Sularında Ağır Metal Seviyelerinin Mevsimsel Değişimi
F.A. Erulaş
16. **Ksantin Oksidaz İnhibitörü Yeni 1,2,3-Triazol Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Moleküler Doking Çalışmaları** 644-654
The Synthesis, Characterization and Molecular Docking Studies of Novel 1,2,3-Triazole Derivatives as Xanthine Oxidase Inhibitor
A. Tan
17. **Drassodes lacertusus (O. Pickard- Cambridge, 1872) Türünün Sitogenetik Özelliklerinin Araştırılması** 655-661
Investigation of Cytogenetic Properties of Drassodes lacertusus (O. Pickard-Cambridge, 1872)
H. Poyraz, Z. Kumbıçak
18. **Etkili Aktif Karbon Destekli CdS Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Uygulamaları** 662-670
Photocatalytic Applications of Effective Activated Carbon Supported Cds Photocatalysts
M.S. İzgi, C. Zörer, O. Baytar, S. Horoz, Ö. Şahin
19. **J.S. Bach'ın BWV 784 La Minör Envansiyon Adlı Müzik Eserinin Rasyonel Bézier Eğrileri İle Oluşturulan Görsel Modeli** 671-681
Visual Model of Bach's BWV 784 La Minör Envansion of Musical Work Formed by Rational Bézier Curves
F. Yağcı, R.E. Demirbatır, R. Ezentaş
20. **On a Closed Subspace of $L^{p(\cdot)}(\Omega)$** 682-688
 $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ nin Kapalı Bir Alt Uzayı Üzerine
Y. Kaya
21. **Palynomorphological Studies on some Asperula and Galium (Rubiaceae) Taxa** 689-696
Asperula ve Galium'un (Rubiaceae) Bazı Taksonlarının Palinomorfolojik Çalışmaları
B. Başer, S. Akdeniz, M. Kurşat
22. **Circularly Polarized Light on Graphene with Trigonal Warping** 697-702
Üçgensel Eğrilikli Grafende Dairesel Polarize Işık
D. Akay
23. **Evaluation of Soil Radon Gas and Earthquake on the Fault Zone** 703-710
Fay Zonunda Toprak Radon Gazı ve Depremin Değerlendirilmesi
S. Şahin Bal, M. Doğru
24. **Ornithofauna of Ardahan Province (Turkey)** 711-718
Ardahan İli Ornitofaunası (Türkiye)
E. Azizoğlu, Ö. Adızel

25. **Kendiliğinden Yerleşen Betonun İşlenebilirliğine ve Yüksek Sıcaklık Direncine Polipropilen Lifin Etkisi** 719-732
Effect of Polypropylene Fiber on Workability and High Temperature Resistance of Self-Compacting Concrete
M. Adar, A.F. Bingöl, E. Adar
26. **Tek Silindirli Dizel Bir Motorun Performans ve Emisyonları Üzerinde Biodizel Karışım Yakıtların Etkisinin Deneysel ve Sayısal İncelenmesi** 733-746
Experimental and Numerical Investigation of Biodiesel Mixed Fuels Effect on Performance and Emissions of Single Cylinder Diesel Engine
İ. Temizer, B. Eskici
27. **Developing Prediction System for Solar Power Plant Using Machine Learning Algorithms** 747-755
Makine Öğrenmesi Algoritmalarını Kullanarak Güneş Enerjisi Santrali İçin Tahmin Sistemi Geliştirme
Y. Uzun
28. **Memristor Based Filter Design and Implementation for ECG Signal** 756-765
Memristör Tabanlı Filtre Tasarımı ve EKG Sinyali için Uygulanması
M.E. Şahin, B. Karakaya, H. Güler, A. Gülten, S.E. Hamamcı
29. **Etriyesiz Dış Kiriş-Kolon Birleşim Bölgesi için Kesme Dayanımı Tahmini** 766-779
Shear Strength Prediction for Exterior Beam-Column Joint
E. Yağmur
30. **Bitlis'teki Tüketicilerin Gıda Güvenliği ve Gıda Hijyeni Konusundaki Bilgi ve Tutumları** 780-796
Knowledge and Attitudes of Consumers in Bitlis about Food Safety and Food Hygiene
S. Oğur
31. **Soğutma Sezonu için Yatay Toprak Kaynaklı Isı Pompası Ekserji Analizi: Sivas İli Örneği** 797-806
Exergy Analysis of Horizontal Ground Source Heat Pump for Cooling Season: Sivas Province Sample
F. Kılınç, D. Başçıl
32. **Makine Öğrenmesi Algoritmaları Kullanılarak Kayısı İç Çekirdeklerinin Sınıflandırılması** 807-815
Classification of Apricot Kernels by using Machine Learning Algorithms
F.A. Şenel
33. **Yıldırım Enerji Dağılımının S-Domeninde Analizi** 816-834
Analysis of Lightning Energy Distribution in S-Domain
B. Tütüncü, A. Kaygusuz, B. Urul
34. **Mekanik Bir Robot Tutucusu Tasarımı ve İmalatı** 835-845
Design and Manufacture of a Mechanical Robot Gripper
S. Koç, C. Doğan
35. **Fırçasız DC Motorunun Eksen Kaçıklığı ve Kırık Mıknatıs Arızalarının Tespitinin Bilgisayar Benzetimi ile Yapılması** 846-861
Broken Rotor Magnet and Eccentricity Faults Detection of Brushless DC Motor Simulation Model
M.R. Minaz
36. **SHS Yöntemiyle Üretilen Cr Takviyeli Katmanlı NiAl-Ni₃Al İntermetalik Bileşiğinin Mikroyapı ve Mikrosertlik Özelliklerinin Belirlenmesi** 862-874
Microstructural and Microhardness Determination of Cr Doped Layered NiAl-Ni₃Al Intermetallic Compound Produced by SHS Method
M. Kılıç, S. Batı, İ. Biliz, F. Demir, A.A. Ceyhan
37. **Tekstil Endüstrisi Atıksularının Sonlu Filtrasyon Sistemi ile Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz Membranları Kullanılarak Filtrasyonu** 875-891
Filtration of Textile Industry Wastewaters Using Dead End Filtration System with Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes
A. Yurtsever, D. Uçar, E. Şahinkaya

38. **Co-La-B Katalizörünün Sentezlenmesi ve Yakıt Piliinde Kullanılması** 892-900
Synthesis of Co-La-B Catalyst and Its Use in Fuel Cell
S. Horoz, A. Ekinci, Ö. Şahin
39. **Saf ve Modifiye Bitümlerin Farklı Frekans ve Sıcaklıklardaki Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi** 901-909
Investigation of Rheological Properties of Neat and Modified Binders at Different Temperatures and Frequencies
E. Yalçın
40. **Kil Zeminin Dayanımı Üzerinde Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Cürufu Katkılarının Etkisi ve Karşılaştırmalı Analizi** 910-919
Comparative Analysis of the Effects of Fly Ash and Blast Furnace Slag Admixtures on the Strength of Clay Soil
H. Bilici, D.V. Okur, M. Türköz, H. Savaş
41. **Uzaktan Algılama Sistemleri için Elma ve Armut Yapraklarının Dielektrik Parametrelerinin Ölçülmesi ve Modellenmesi** 920-930
Measurement and Modeling of Dielectric Parameters of Apple and Pear Leaves for Remote Sensing Systems
A. Genç
42. **Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF)Yöntemiyle Kaplanmış Çelik ve Alüminyum Alaşımlarının Aşınma Özelliklerinin Taguchi Metoduyla Optimizasyonu** 931-942
Optimization of Wear Properties of Steel and Aluminum Alloys Coated with High Speed Oxy-Fuel (HVOF) Method by Taguchi Method
H. Varol Özkavak, Ş. Şahin Özcan
43. **Dalgacık Dönüşümlü Yapay Sinir Ağlarıyla Günlük Akım Serilerinin Tahmini** 943-951
Estimation of Daily Flow Series by Wavelet Transformed Artificial Neural Networks
E. Yabar, M.C. Aydın
44. **Fenol Çözeltilisinin Farklı Elektrotlar Kullanılarak Elektrooksidasyonu** 952-957
Electrooxidation of Phenol Solution Using Several Electrodes
O.T. Can
45. **Arkeolojik Alanlarda Jeofizik Prospeksiyon: Pisidia Mallos Örneği** 958-966
Geophysical Prospection at the Archaeological Sites: Pisidia Mallos Example
Ç. Balkaya, A. Sever, O. Çakmak, F. Özcan
46. **Eğirdir Gölü ve Çevresindeki Kaynak Sularından Alınan Su Örneklerinde Organik Klorlu Pestisit, Polibromlu Difenil Eter ve Poliklorlu Bifenil Bileşiklerinin Belirlenmesi** 967-974
Determination of Organic Chlorinated Pesticide, Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyl Compounds in Water Samples from Eğirdir Lake and Surrounding Spring Waters
U. Acaröz, Ö. Kuzukıran, S. Karatekeli, S. İnce, A. Filazi

Araştırma Makalesi / Research Article

5-((4-brom-2-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on ve 5-((2-brom-4-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on bileşiklerinin Sentezi ve Teorik Hesaplamaları

Bayhan KARABULUT^{1*}, Cumhuri KIRILMIŞ²

¹Adıyaman Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Adıyaman, Türkiye

²Adıyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-6677-5023) (ORCID: 0000-0002-9190-4800)

Öz

Bu çalışmada 5-((4-brom-2-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on ve 5-((2-brom-4-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on bileşikleri sentezlenip teorik spektroskopik özellikleri B3LYP/6-31G (d,p) ve HF/6-31G (d) temel setleri kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla çalışılan bileşiklerin öncelikle DFT, HF yöntemleri ve 6-31G (d,p)/6-31G (d) temel setleri kullanılarak optimizasyonu yapılmıştır. Gaussian G09W paket programı kullanılarak ¹H-NMR, ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri için regresyon analizleri yapılmıştır. Ayrıca moleküllerin bağ uzunlukları, mulliken yükleri, en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (LUMO) değerleri hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO enerji değerlerinden yararlanılarak iyonizasyon potansiyeli elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık gibi parametrelerin hesaplamaları bir tablo halinde sunulmuştur. Hesaplanan teorik veriler ile deneysel verilerin uyumlu oldukları görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Oksazol, Oksazolidin-2-on, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.

Synthesis and Theoretical Calculations of 5-((4-bromo-2-chlorophenoxy)methyl)oxazolidin-2-one and 5-((2-bromo-4-chlorophenoxy)methyl)oxazolidin-2-one

Abstract

In this study, the 5-((4-bromo-2-chlorophenoxy)methyl)oxazolidin-2-one and 5-((2-bromo-4-chlorophenoxy)methyl)oxazolidin-2-one compounds were synthesized and their theoretical spectroscopic properties were examined using B3LYP / 6-31G (d, p) and HF / 6-31G (d) basic sets. For this purpose, the studied compounds were firstly optimized by using DFT, HF methods and 6-31G (d, p)/6-31G (d) basic sets. ¹H-NMR and ¹³C-NMR chemical shift values were calculated by using Gaussian G09W package program. Regression analyzes were performed for experimental and theoretical chemical shift values. In addition, bond lengths mulliken atomic charge values, the highest occupied molecular orbital energy (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital energy (LUMO) values of molecules, were calculated. Calculations of parameters such as ionization potential, electron affinity, electronegativity, chemical hardness, chemical softness are presented as a table by utilizing HOMO and LUMO energy values. The calculated theoretical data and experimental data were found to be compatible.

Keywords: Oxazole, Oxazolidin-2-one, Density Functional Theory.

*Sorumlu yazar: bayhankarabulut@gmail.com

Geliş Tarihi: 20.05.2019, Kabul Tarihi: 18.03.2020

1. Giriş

Heterosiklik bileşiklerin farmakolojik aktiviteleri bu bileşiklere büyük önem kazandırmıştır. Yapısında azot, kükürt ve oksijen içeren 5 ve 6 üyeli heterosiklik bileşikler medikal kimya alanında çalışma yapan bilim insanları için önemli bir yere sahiptir. Beşli halkada heteroatom olarak azotla birlikte oksijen içeren diazoller yani oksazol türevleri analjezik, antiinflamatuvar, antidepresan, antikanser, antimikrobiyal, antidiabetik ve antiobezite gibi özelliklerinden dolayı önemli rol oynamaktadır [1]. Oksazolidinonlar beşli halkada azot, oksijen ve karbonil gruplarını içeren bileşiklerdir. Oksazolidinonların sentezi üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda artmıştır [2]. Özellikle antimikrobiyal alanında oldukça önemli olan ilaçların temel yapılarında rastlamak mümkündür [3]. Ayrıca organik sentezlerde koruyucu grup veya hetero bileşiklerin sentezi için kullanıldığı örnekler de literatürde yer almaktadır [4]. Oksazolidinonlar gram-pozitif bakterilere karşı ağızdan veya damar yoluyla aktif olan sentetik antibakteriyel maddelerin kimyasal yeni bir sınıfıdır. Bu sınıfın pazarlanan ilk üyesi Linezolid (Zyvox®) gram-pozitif organizmaların direncine karşı etkileyici bir şekilde etki gösterdiği bilinmektedir [5]. Oksazolidinon grubunun kayda değer iki önemli bileşiği metaksalon [6-8] ve mafenoksalon [9,10], özellikle kas gevşetici ve/veya endişe giderici etkiye sahiptir. Metaksalon (5-((3,5-dimetilfenoksi)metil)oksazolidin-2-on), merkezi sinir sistemine etki ederek kas gevşetici etki gösterir. Metaksalon ticari olarak Amerika'da Skelaxin® ismi ile satılmaktadır. Mafenoksalon kas gevşetici etkisinin yanı sıra endişe giderici etkiye de sahiptir. Ticari olarak Dorsiflex, Moderamin, Control-OM isimleri ile piyasada bulunmaktadır. Son yüzyılda teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte deneysel verilerin doğruluğunu desteklemek ve/veya çalışma yapmaya başlamadan önce sonuçların öngörülebilirliğini tespit etmek amacıyla bilgisayar destekli programlardan yararlanılmaya başlanmıştır. Kimya alanında çalışma yapan bilim insanları bu tür programlarla bir molekülün uzayda en kararlı yapısı, dipol moment, toplam enerjisi, molekülün optimize edilmiş geometrisi, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV ve FTIR titreşim frekansları gibi farklı özelliklerini hesaplayarak bu bilgilerden yararlanırlar. Bu amaçla 5-((4-brom-2-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on ve 5-((2-brom-4-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on bileşiklerinin spektroskopik özellikleri (¹H-NMR, ¹³C-NMR, FTIR) ve elektronik özellikleri Gaussian G09W paket programı [11] HF (Hartree-Fock) [12], B3LYP (Density Functional Theory) [13] yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Her iki molekülün teorik hesaplamaları B3LYP/6-31G(d,p) ve HF/6-31G(d) temel setleri kullanılarak hesaplanmış ve deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Teorik çalışmanın ilk aşamasında B3LYP/6-31G(d,p) ve HF/6-31G(d) temel setleri ile her iki bileşiğin optimizasyonu yapılmıştır. Ardından GIAO [14] metoduna göre her bir molekülün ¹³C-NMR ve ¹H-NMR kayma değerleri hesaplanmış ve hesaplanan bu değerlerin deneysel değerler ile mukayesesi yapılarak aradaki fark bir tablo halinde gösterilmiştir. Bunun yanı sıra teorik FTIR verileri hesaplanarak grafiğe geçirilmiş, moleküllerin bağ açıları ve uzunlukları ve mulliken yük değerleri, en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjilerinin de hesaplamaları yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada incelenen her iki bileşiğin (**I** ve **II**) deneysel verileri olan FTIR (Perkin Elmer Spectrum ONE FT-IR), ¹³C-NMR ve ¹H-NMR (Ascend™ 400 MHz Bruker), NMR spektrometresinde alındı. Teorik hesaplamaların tamamı Gaussian 09W programında HF (Hartree-Fock), DFT (Density Functional Theory) yöntemleri ve 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bu moleküllerin (**I** ve **II**) deneysel verileri ile hesaplamalar sonucu ele geçen teorik verileri kıyaslanarak birbirleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Her iki bileşiğe ait kimyasal ve optimize edilmiş yapıları Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 1. 5-((4-brom-2-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on Bileşik I için a) kimyasal yapı ve b) optimize edilmiş yapı



(a)

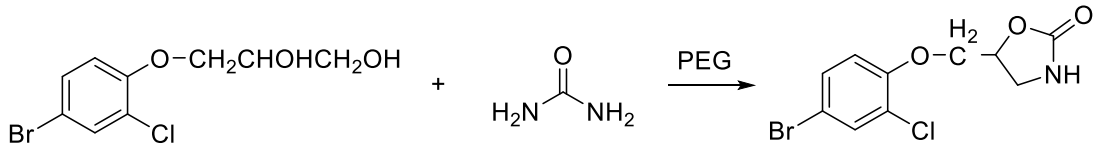
(b)

Şekil 2. 5-((2-brom-4-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on Bileşik II için a) kimyasal yapı ve b) optimize edilmiş yapı

2.1. Sentez Kısmı

2.1.1. 5-((4-brom-2-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on (Bileşik I) Sentezi

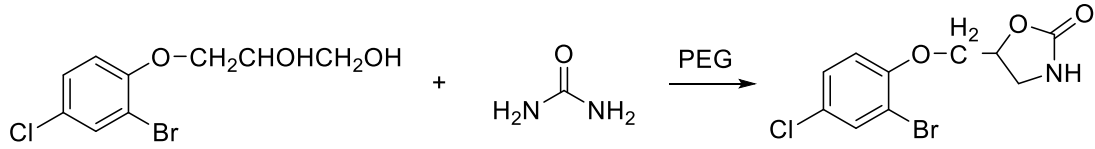
5-((4-brom-2-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on (Bileşik I)' in sentezine ait formül Şekil 3'de verilmiştir. 30 mL, polietilen glikol (PEG400) ve manyetik balık içeren balona 10 mmol 3-(4-brom-2-klorfenoksi)propan-1,2-diol ve 20 mmol üre eklenip sıcaklık yavaş yavaş 190-205⁰C arasına ayarlanıp 5 saat karıştırıldı. 500 mL suyun içerisinde aktarılan reaksiyon karışımı etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı etanolde kristallendirildi.



Şekil 3. 5-((4-brom-2-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on (Bileşik I)' in sentezi

2.1.2. 5-((2-brom-4-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on (Bileşik II) Sentezi

5-((2-brom-4-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on (Bileşik II)'in sentezine ait formül Şekil 4'de verilmiştir. 30 mL, polietilen glikol (PEG400) ve manyetik balık içeren balona 10 mmol 3-(2-brom-4-klorfenoksi)propan-1,2-diol ve 20 mmol üre eklenip sıcaklık yavaş yavaş 190-205⁰C arasına ayarlanıp 5 saat karıştırıldı. 500 mL suyun içerisinde aktarılan reaksiyon karışımı etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı etanolde kristallendirildi.



Şekil 4. 5-((2-brom-4-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on (Bileşik II)' in sentezi

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Molekül Geometrisi ve HOMO-LUMO Orbitaleri

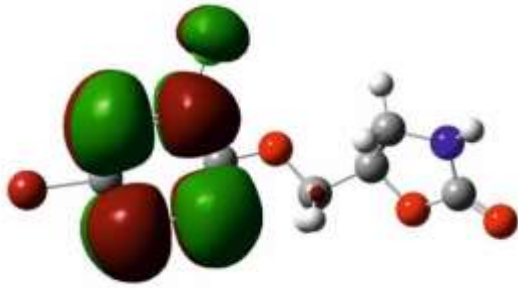
5-((4-brom-2-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on (I) ve 5-((2-brom-4-klorfenoksi)metil)oksazolidin-2-on (II) bileşikleri DFT ve HF temel setleri kullanılarak optimizasyonu yapılmıştır. I ve II molekülleri için B3LYP/6-31G(d,p) ve HF/6-31G(d) metodları kullanılarak hesaplanan C10=O24 çift bağ uzunlukları sırasıyla 1.2039/1.1827 ve 1.2079/1.1828 Å olarak hesaplanmıştır. C(10)-O(23), C(10)-N(25), N(25)-H(19), C(9)-N(25) ve C(8)-O(23) tekli bağ uzunlukları da sırayla 1.3800/1.3435, 1.3800/1.3436; 1.3772/1.3610, 1.3776/1.3614; 1.0086/0.9946, 1.0119/0.9946; 1.4521/1.4433, 1.4575/1.4435; 1.4363/1.4157, 1.4317/1.4155 Å olarak hesaplanmıştır. Her iki bileşikte de C-Br bağlarının 1.9089/1.8949, 1.8810/1.8913 C-Cl bağlarından 1.7499/1.7361, 1.7190/1.7407 Å beklenildiği gibi daha uzun olduğu ölçülmüştür. Hesaplanan bu değerlerin literatürde [15] verilen değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 1'de her iki bileşiğe ait bağ uzunlukları, Tablo 2'de ise bağ açıları, Şekil 5 ve Şekil 6'da HOMO-LUMO enerjileri ile Tablo 3'de elektronik yapı parametreleri verilmiştir.

Tablo 1. I ve II Bileşiklerinin teorik bağ uzunlukları

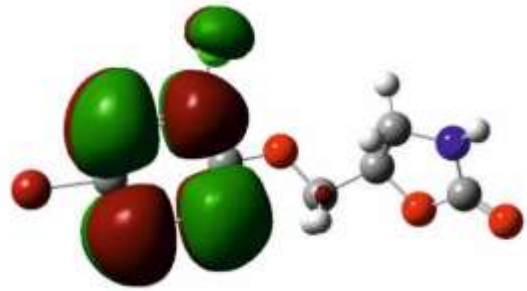
Bileşik I				Bileşik II			
Bağ Uzunlukları (Å)		B3LYP	HF	Bağ Uzunlukları (Å)		B3LYP	HF
1	C(1)-C(2)	1.4078	1.3955	1	C(1)-C(2)	1.3948	1.3940
2	C(2)-C(3)	1.3901	1.3781	2	C(2)-C(3)	1.3948	1.3781
3	C(3)-C(4)	1.3944	1.3845	3	C(3)-C(4)	1.3948	1.3846
4	C(3)-H(11)	1.0826	1.0718	4	C(3)-H(11)	1.1000	1.0718
5	C(4)-C(5)	1.3896	1.3767	5	C(4)-C(5)	1.3948	1.3773
6	C(5)-C(6)	1.3958	1.3868	6	C(5)-C(6)	1.3949	1.3865
7	C(1)-C(6)	1.3988	1.3858	7	C(1)-C(6)	1.3948	1.3860
8	C(5)-H(12)	1.0834	1.0728	8	C(5)-H(12)	1.1000	1.0731
9	C(6)-H(13)	1.0832	1.0721	9	C(6)-H(13)	1.1000	1.0722
10	C(2)-Cl(20)	1.7499	1.7361	10	C(2)-Br(20)	1.8810	1.8913
11	C(4)-Br(21)	1.9089	1.8949	11	C(4)-Cl(21)	1.7190	1.7407
12	C(1)-O(22)	1.3593	1.3422	12	C(1)-O(22)	1.3550	1.3421
13	O(22)-C(7)	1.4235	1.4029	13	O(22)-C(7)	1.4020	1.4028
14	C(7)-H(14)	1.0981	1.0846	14	C(7)-H(14)	1.1130	1.0846
15	C(7)-H(15)	1.0969	1.0836	15	C(7)-H(15)	1.1129	1.0836
16	C(7)-C(8)	1.5201	1.5134	16	C(7)-C(8)	1.5230	1.5133
17	C(8)-H(16)	1.0962	1.0820	17	C(8)-H(16)	1.1129	1.0821
18	C(8)-C(9)	1.5441	1.5348	18	C(8)-C(9)	1.5119	1.5342
19	C(9)-H(17)	1.0921	1.0800	19	C(9)-H(17)	1.1129	1.0799
20	C(9)-H(18)	1.0996	1.0866	20	C(9)-H(18)	1.1129	1.0866
21	C(9)-N(25)	1.4521	1.4433	21	C(9)-N(25)	1.4575	1.4435
22	N(25)-H(19)	1.0086	0.9946	22	N(25)-H(19)	1.0119	0.9946
23	N(25)-C(10)	1.3772	1.3610	23	N(25)-C(10)	1.3776	1.3614
24	C(10)-O(24)	1.2039	1.1827	24	C(10)-O(24)	1.2079	1.1828
25	C(10)-O(23)	1.3800	1.3435	25	C(10)-O(23)	1.3800	1.3436
26	C(8)-O(23)	1.4363	1.4157	26	C(8)-O(23)	1.4317	1.4155

Tablo 2. I ve II Bileşiklerinin teorik bağ açıları

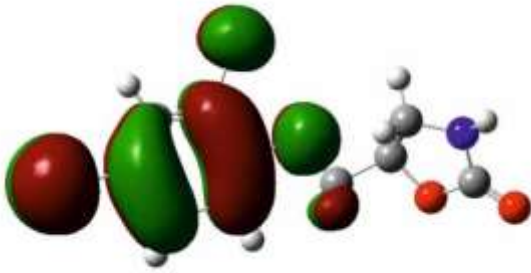
Bileşik I				Bileşik II			
Bağ Açılı (°)		B3LYP	HF	Bağ Açılı (°)		B3LYP	HF
1	C(1)-C(2)-C(3)	121.060	120.960	1	C(1)-C(2)-C(3)	119.994	121.221
2	C(1)-C(2)-Cl(8)	119.565	119.939	2	C(1)-C(2)-Br(9)	120.004	120.020
3	C(2)-C(3)-C(4)	119.228	119.532	3	C(2)-C(3)-C(4)	120.002	119.335
4	C(2)-C(3)-H(11)	119.841	119.747	4	C(2)-C(3)-H(11)	120.003	120.115
5	H(11)-C(3)-C(4)	120.930	120.719	5	H(11)-C(3)-C(4)	119.993	120.548
6	C(3)-C(4)-Br(21)	119.239	119.444	6	C(3)-C(4)-Cl(21)	120.001	119.372
7	C(3)-C(4)-C(5)	120.822	120.421	7	C(3)-C(4)-C(5)	119.998	120.534
8	Br(21)-C(4)-C(5)	119.938	120.133	8	Cl(21)-C(4)-C(5)	119.999	120.093
9	C(4)-C(5)-H(12)	120.366	120.376	9	C(4)-C(5)-H(12)	119.998	120.430
10	C(4)-C(5)-C(6)	119.599	119.840	10	C(4)-C(5)-C(6)	120.002	119.803
11	C(5)-C(6)-H(13)	118.983	118.849	11	C(5)-C(6)-H(13)	120.002	118.626
12	H(13)-C(6)-C(1)	120.266	120.499	12	H(13)-C(6)-C(1)	120.004	120.649
13	C(6)-C(1)-O(22)	124.598	124.312	13	C(6)-C(1)-O(22)	119.996	124.321
14	C(2)-C(1)-O(22)	116.861	117.093	14	C(2)-C(1)-O(22)	119.995	117.299
15	C(1)-O(22)-C(7)	119.022	120.695	15	C(1)-O(22)-C(7)	110.997	120.448
16	O(22)-C(7)-H(14)	111.073	110.987	16	O(22)-C(7)-H(14)	109.442	110.364
17	O(22)-C(7)-H(15)	111.132	111.067	17	O(22)-C(7)-H(15)	109.464	110.790
18	O(22)-C(7)-C(8)	105.882	105.784	18	O(22)-C(7)-C(8)	109.498	107.520
19	H(15)-C(7)-C(8)	110.211	110.012	19	H(15)-C(7)-C(8)	109.462	109.730
20	H(14)-C(7)-C(8)	109.834	110.030	20	H(14)-C(7)-C(8)	109.438	109.209
21	C(7)-C(8)-H(16)	109.759	109.778	21	C(7)-C(8)-H(16)	106.357	109.747
22	C(7)-C(8)-O(23)	108.085	108.065	22	C(7)-C(8)-O(23)	110.676	110.041
23	H(16)-C(8)-O(23)	108.699	108.624	23	H(16)-C(8)-O(23)	112.365	107.787
24	H(16)-C(8)-C(9)	110.464	110.635	24	H(16)-C(8)-C(9)	112.373	111.308
25	C(8)-C(9)-H(17)	111.876	112.121	25	C(8)-C(9)-H(17)	111.341	111.924
26	C(8)-C(9)-H(18)	111.482	111.832	26	C(8)-C(9)-H(18)	113.922	112.031
27	C(8)-O(23)-C(10)	109.728	110.923	27	C(8)-O(23)-C(10)	105.839	110.824
28	O(23)-C(10)-O(24)	123.375	123.781	28	O(23)-C(10)-O(24)	125.295	123.275
29	O(23)-C(10)-N(25)	107.929	108.046	29	O(23)-C(10)-N(25)	109.408	108.798
30	O(24)-C(10)-N(25)	128.690	128.170	30	O(24)-C(10)-N(25)	125.296	127.922
31	C(10)-N(25)-H(19)	117.411	117.862	31	C(10)-N(25)-H(19)	128.488	118.499
32	C(10)-N(25)-C(9)	111.780	111.698	32	C(10)-N(25)-C(9)	103.016	111.519
33	C(9)-N(25)-H(19)	122.762	123.125	33	C(9)-N(25)-H(19)	128.494	122.880
34	N(25)-C(9)-H(17)	112.630	112.333	34	N(25)-C(9)-H(17)	111.335	112.203
35	N(25)-C(9)-H(18)	112.656	112.406	35	N(25)-C(9)-H(18)	113.921	111.911



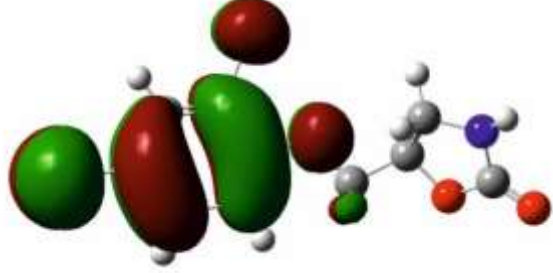
E_{LUMO} (B3LYP): -0.780 eV



E_{LUMO} (HF): -8.857 eV

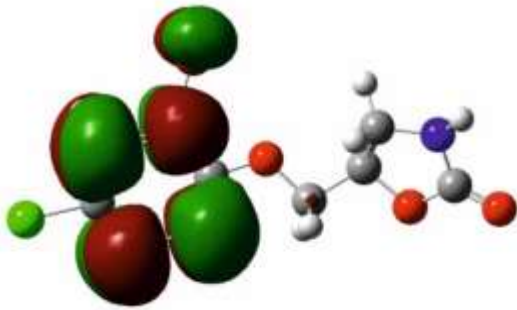


E_{HOMO} (B3LYP): -6.354 eV

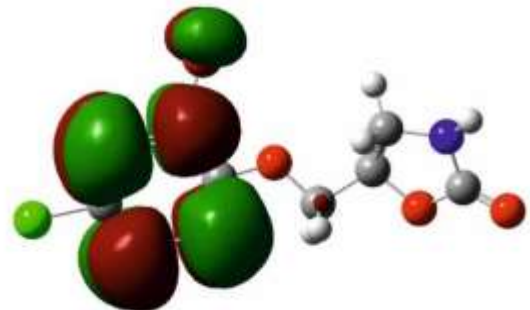


E_{HOMO} (HF): 3.208 eV

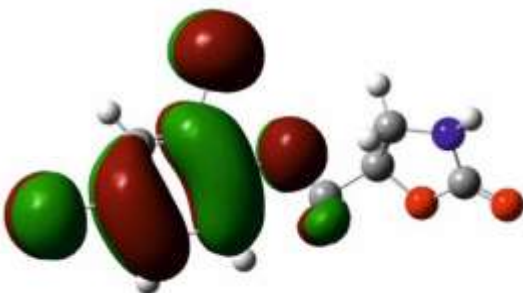
Şekil 5. I Molekülünün DFT ve HF'ye göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri



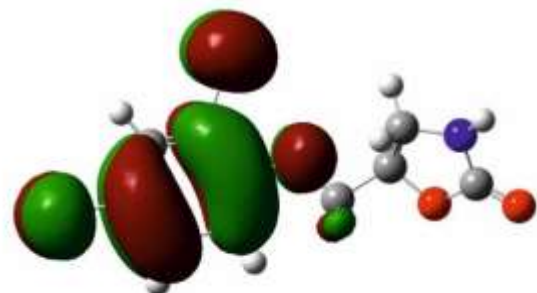
E_{LUMO} (B3LYP): -0.784 eV



E_{LUMO} (HF): -8.891 eV



E_{HOMO} (B3LYP): -6.339 eV



E_{HOMO} (HF): 2.972 eV

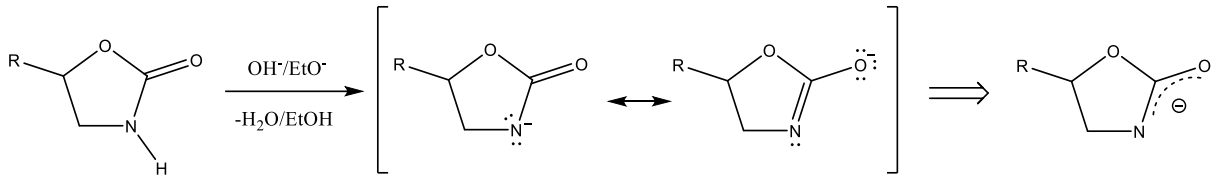
Şekil 6. II Molekülünün DFT ve HF'ye göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri

Tablo 3. I ve II bileşikleri için hesaplanan elektronik yapı parametreleri

	Bileşik I		Bileşik II	
	B3LYP	HF	B3LYP	HF
E _{HOMO} (eV)	-6.354	3.208	-6.339	2.972
E _{LUMO} (eV)	-0.780	-8.857	-0.784	-8.891
ΔE= E _{HOMO} - E _{LUMO} (eV)	-5.574	12.065	-5.555	11.863
I (eV)	6.354	-3.208	6.339	-2.972
A (eV)	0.780	8.857	0.784	8.891
X (eV)	3.567	2.824	3.561	2.959
η (eV)	2.787	-6.032	2.777	-5.931
S (eV)	0.179	-0.082	0.180	-0.084

3.2. ¹³C-NMR ve ¹H-NMR Kimyasal Kayma Verileri ile Regresyon Analiz Sonuçları

Her iki bileşik için B3LYP/6-31G (d,p) ve HF/6-31G (d) temel setleri kullanılarak hesaplanan karbon ve proton kimyasal kayma değerleri ile deneysel veriler arasında N-H protonları hariç bir uyum olduğu gözlenmiştir. Tablo 4'de **I**. Bileşiğe, Tablo 5'de **II**. bileşiğe ait kimyasal kayma değerleri Tablo 6'da ise standart hata verileri görülmektedir. N-H protonunun hesaplanan kayma değerlerinin deneysel verilerden küçük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni Şekil 7'de görüldüğü gibi proton ayrıldıktan sonra azot üzerinde bulunan elektron çiftinin karbonil grubunun rezonansı sonucu delokalize olması ile oluşan anyonun kararlılığı artar ve sonuç olarak N-H protonunun asidik karakterde olmasını sağlar [16].

**Şekil 7.** Anyonun rezonans kararlılığı**Tablo 4.** I Molekülünün deneysel ve teorik ¹³C-NMR ve ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ/ppm)

No	Deneysel	B3LYP	Fark	HF	Fark
C1	153.05	147.60	5.45	155.82	-2.77
C2	124.64	125.88	-1.24	128.36	-3.72
C3	132.96	127.70	5.26	141.18	-8.22
C4	114.02	127.18	-13.16	128.17	-14.15
C5	130.72	125.99	4.73	139.82	-9.10
C6	115.44	107.82	7.62	115.59	-0.15
C7	69.39	68.43	0.96	67.30	2.09
C8	73.86	72.52	1.34	69.99	3.87
C9	42.51	47.06	-4.55	47.62	-5.11
C10	159.12	149.37	9.75	155.88	3.24
H11	7.44	7.29	0.15	8.47	-1.07
H12	7.27	7.22	0.05	8.47	-1.20
H13	6.76	6.78	-0.02	7.74	-0.98
H14	4.18	4.32	-0.14	4.38	-0.20
H15	4.06	3.74	0.32	4.94	-0.88
H16	4.93	4.92	0.01	5.37	-0.44
H17	3.74	3.74	0.00	4.38	-0.64
H18	3.65	3.31	0.34	3.91	-0.26
H19	5.65	3.67	2.28	3.91	1.74

Tablo 5. II Molekülünün deneysel ve teorik ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ /ppm)

No	Deneysel	B3LYP	Fark	HF	Fark
C1	153.44	144.55	8.89	156.89	-3.45
C2	113.10	119.72	-6.62	126.10	-13.0
C3	133.02	129.18	3.84	141.27	-8.25
C4	132.83	127.19	5.64	131.29	1.54
C5	128.44	125.59	2.85	137.58	-9.14
C6	127.30	111.99	15.31	115.35	11.95
C7	69.52	76.65	-7.13	67.25	2.27
C8	73.89	75.61	-1.72	70.03	3.86
C9	42.56	49.67	-7.11	47.70	-5.14
C10	159.45	157.41	2.04	155.92	3.53
H11	7.53	7.76	-0.23	8.46	-0.93
H12	7.24	7.51	-0.27	8.46	-1.22
H13	6.84	7.39	-0.55	7.74	-0.90
H14	4.18	4.71	-0.53	5.00	-0.82
H15	4.18	4.06	0.12	4.33	-0.15
H16	4.99	5.06	-0.07	5.37	-0.38
H17	3.61	3.42	0.19	4.38	-0.77
H18	3.85	3.77	0.08	3.90	-0.05
H19	6.16	5.11	1.05	3.90	2.26

Tablo 6. I ve II Moleküllerinin DFT ve HF'ye göre hesaplanan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR için bulunan standart hata, R, a ve b değer tablosu

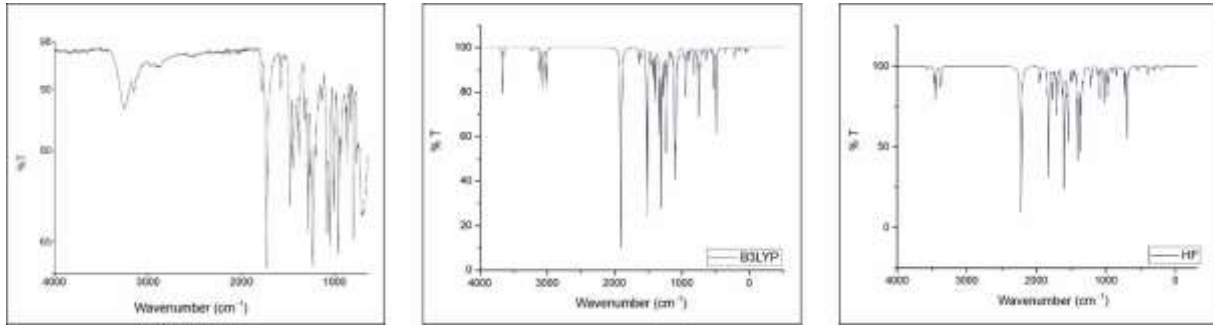
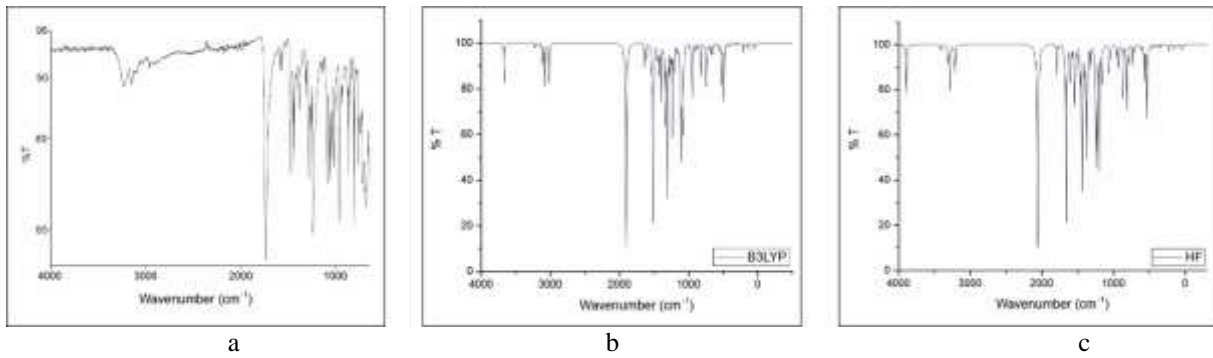
Bileşik I					
B3LYP			HF		
	^{13}C	^1H		^{13}C	^1H
R	0.986	0.919		0.989	0.895
SE	6.72	0.648		5.993	0.730
a	-5.191	1.015		1.488	1.242
b	1.062	0.857		0.957	0.708
Bileşik II					
B3LYP			HF		
	^{13}C	^1H		^{13}C	^1H
R	0.987	0.958		0.981	0.840
SE	6.480	0.477		7.868	0.902
a	-12.252	0.638		2.361	1.540
b	1.124	0.879		0.966	0.674

4.3. Titreşim Frekansları

Heteroatomik bileşikler yaygın olarak $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde zayıf C-H gerilme titreşimleri sergilerler. C-H düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri sırasıyla $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ve $1000\text{-}675\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Karbonil grubunun karakteristik frekansının belirlenmesi amacıyla çok çeşitli bileşikler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu bileşikler için $1850\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen güçlü bir titreşim frekansı gözlenir [17]. N-H gerilme titreşimi $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde güçlü ve geniş bir bant olarak [18] ve halka C-C germe titreşim frekansları $1625\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelir [19]. Bileşik I ve Bileşik II için deneysel $3262/3234\text{ cm}^{-1}$ ve hesaplanan N-H titreşim frekansları sırayla $3667/3451$, $3280/3082\text{ cm}^{-1}$ C-C germe titreşim frekansları deneysel $1582/1582\text{ cm}^{-1}$ ve hesaplanan $1606/1515$, $1543/1516\text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Karbonil grubu deneysel frekans değerleri sırayla deneysel $1732/1729\text{ cm}^{-1}$ ve hesaplanan $1822/1811$ ve $1660/1721\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Tablo 7'de her iki bileşiğe ait bazı titreşim frekans değerleri ile Şekil 8 ve Şekil 9'da deneysel ve hesaplanan IR spektrum grafikleri görülmektedir.

Tablo 7. I ve II Bileşiklerinin DFT ve HF metotlarına göre hesaplanan IR değerleri (cm⁻¹)

Bileşik I			
Bazı Titreşim Frekans Değerleri	Deneysel (cm ⁻¹)	6-31G(d,p) B3LYP/HF v	
	IR	Skalalı DFT	Skalalı HF
N-H	3262	3667	3451
Halka asym.	3154	3379	3082
C-O	1787	1768	1642
C=O	1732	1822	1811
Halka	1582	1606	1516
Halka C-H	1284	1228	1237
Bileşik II			
Bazı Titreşim Frekans Değerleri	Deneysel (cm ⁻¹)	6-31G(d,p) B3LYP/HF v	
	IR	Skalalı DFT	Skalalı HF
N-H	3234	3280	3082
Halka asym.	3152	3217	3019
C-O	1693	1590	1642
C=O	1729	1660	1721
Halka	1582	1543	1516
Halka C-H	1266	1273	1237

**Şekil 8.** I Molekülünün a) deneysel, b) DFT ve c) HF IR spektrumları**Şekil 9.** II Molekülünün a) deneysel, b) DFT ve c) HF IR spektrumları

4.4 Mulliken Atomik yükleri

Çalışılan her iki bileşik için DFT ve HF metotlarına göre Mulliken atomik yük değerleri [20] hesaplanmıştır. Bileşik I için elektronegatif atomların Cl(20), Br(21), O(22), O(23), O(24), N(25); Bileşik II için Br(20), Cl(21), O(22), O(23), O(24) ve N(25) negatif yüklere sahip oldukları görülmüştür. Bu atomların yük değerleri Bileşik I için -0.004/0.020, -0.129/-0.115, -0.532/-0.678, -0.506/-0.656, -0.524/-0.628, -0.555/-0.812 ve Bileşik II için -0.105/-0.091, -0.013/-0.003, -0.516/-0.679, -0.507/-0.656, -0.500/-0.628, -0.572/-0.812 (a.u.) olarak hesaplanmıştır. Üç elektronegatif atom N(25), O(23)

ve O(24) tarafından çevrelenen C(10) atomunun her iki bileşik için de en yüksek atomik yükü 0.762/1.016; 0.764/1.016 (a.u.) sahip olduğu görülmüştür. Her iki bileşiğe ait mulliken yük değerleri Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. I ve II Bileşiklerinin atomlarının DFT/B3LYP ve HF 6-31G(d) yöntemlerine göre mulliken yük değerleri

Bileşik I (a.u.)			Bileşik II (a.u.)		
	B3LYP	HF		B3LYP	HF
C1	0.392	0.490	C1	0.365	0.472
C2	-0.158	-0.215	C2	0.011	-0.078
C3	-0.079	-0.154	C3	-0.094	-0.154
C4	0.047	-0.029	C4	-0.096	-0.160
C5	-0.105	-0.175	C5	-0.107	-0.166
C6	-0.128	-0.282	C6	-0.128	-0.279
C7	0.039	-0.029	C7	0.009	-0.028
C8	0.133	0.142	C8	0.158	0.142
C9	-0.040	-0.129	C9	-0.062	-0.129
C10	0.762	1.016	C10	0.765	1.016
H11	0.140	0.267	H11	0.138	0.267
H12	0.130	0.255	H12	0.128	0.256
H13	0.130	0.254	H13	0.139	0.254
H14	0.130	0.193	H14	0.130	0.193
H15	0.140	0.205	H15	0.146	0.205
H16	0.143	0.222	H16	0.143	0.222
H17	0.132	0.201	H17	0.136	0.201
H18	0.147	0.220	H18	0.128	0.220
H19	0.295	0.417	H19	0.303	0.417
Cl20	-0.004	0.020	Br20	-0.105	-0.091
Br21	-0.129	-0.115	Cl21	-0.013	-0.003
O22	-0.532	-0.678	O22	-0.516	-0.679
O23	-0.506	-0.656	O23	-0.507	-0.656
O24	-0.524	-0.628	O24	-0.500	-0.628
N25	-0.555	-0.812	N25	-0.572	-0.812

4. Sonuç ve Öneriler

Bileşik I için $\delta=5.65$ ppm'de NH (H19) piki singlet, $\delta=4.93$ ppm'de CH (H16) multipler, $\delta=4.18 - 4.06$ ppm'de OCH₂ (H14/H15) multipler, $\delta=3.74 - 3.65$ ppm'de CH₂ (H17/H18) hidrojenleri multipler olarak gözlenmiştir. ¹³C-NMR spektrumunda belirleyici olan oksazol halkasındaki CH₂ (C9) $\delta= 42.51$ ppm'de, CH (C8) $\delta= 73.86$ ppm'de ve C=O (C10) $\delta= 159.12$ ppm'de gözlenmiştir. Bileşik II için $\delta=6.16$ ppm'de NH (H19) piki singlet, $\delta=4.99$ ppm'de CH (H16) multipler, $\delta=4.18$ ppm'de OCH₂ (H14/H15) multipler, $\delta=3.85 - 3.61$ ppm'de CH₂ (H17/H18) hidrojenleri multipler olarak gözlenmiştir. ¹³C-NMR spektrumunda belirleyici olan oksazol halkasındaki CH₂ (C9) $\delta= 42.56$ ppm'de, CH (C8) $\delta= 73.89$ ppm'de ve C=O (C10) $\delta= 159,45$ ppm'de gözlenmiştir. Her iki bileşiğe ait tüm bu veriler bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. Hem Bileşik I hem de Bileşik II için hesaplanan ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR verileri ile deneysel veriler tablolar halinde karşılaştırılmış ve aralarındaki uyum tablolar halinde gösterilerek ¹H-NMR, ¹³C-NMR için regresyon analizi de yapılmıştır. Bağ uzunlukları incelendiğinde her iki bileşikte de beklenildiği gibi C-Br bağlarının Bileşik I için 1.9089/1.8949 Å Bileşik II için ise 1.8810/1.8913 Å olarak en büyük değere sahip olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen bileşikler için hesaplanan HOMO ve LUMO aralarındaki enerji farkı (ΔE), B3LYP/HF sırasıyla Bileşik I için -5.574/12.065 ve Bileşik II için ise -5.555/11.863 eV olarak hesaplanmıştır ki bu yüksek enerji aralığı molekülün ne kadar kararlı yapıda olduğunun bir göstergesidir. Mulliken atomik yük dağılımlarına bakıldığında üç elektronegatif atom (N(25), O(23), O(24)) tarafından çevrelenen C(10) molekülünün en yüksek atomik yük değerine sahip olduğu görülmektedir. Sonuç olarak literatürde daha önce çalışılmamış olan her iki bileşiğin deneysel ve teorik hesaplamaları arasında bir uyum olduğu görülmüştür.

Yazarların Katkısı

Çalışmada her iki yazarda eşit oranda katkı sunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Tikdari A.M., Fozooni S., Hamidian H. 2008. Samarium and Ruthenium (III) Chloride Catalyzed Synthesis of Unsaturated 2-Phenyl-5(4H)-oxazolone Derivatives under Solvent-free Conditions, Dodecatungstophosphoric Acid. *Molecules*, 13 (12): 3246-3252.
- [2] Shang J., Liu S., Lu L., Ma X., He Y., Deng Y. 2012. Pharmacogenetic study of drug-metabolising enzyme polymorphisms on the risk of anti-tuberculosis drug-induced liver injury: a meta-analysis. *Catalysis Communications*, 28: 13-17.
- [3] Collet M., Ge'nisson Y., Baltas M. 2007. New approach to carbamoyl-polyoxamic acid derivatives through an oxazolidinone synthon. *Tetrahedron: Asymmetry*, 18: 1320-1329.
- [4] Berredjem M., Regainia Z., Dewynter G., Montero J. L., Aouf N. 2006. Simple and efficient synthesis of new chiral N,N'-sulfonyl bis-oxazolidin-2-ones. *Heteroatom Chemistry*, 17: 61-65.
- [5] Zurenko G.E., Gibson J.K., Shinabarger D.L., Aristoff P.A., Ford C.W., Tarpley W.G. 2001. Oxazolidinones: a new class of antibacterials. *Current Opinion in Pharmacology*, 1: 470-476.
- [6] Lee F., Huang T., Chung C. 2003. Method For Producing 5-Aryloxymethyl-2-Oxazolidinones. Patent No.: US 6,562,980 B1.
- [7] Bratulescu G. 2007. An Excellent Procedure for the Synthesis of Oxazolidin-2-ones. *Advanced online publication: Synthesis*, 20: 3111-3112.
- [8] Kamal A., Khanna G.B.R., Krishnaji T., Tekumalla V., Ramu R. 2005. New chemoenzymatic pathway for b-adrenergic blocking agents. *Tetrahedron: Asymmetry*, 16: 1485-1494.
- [9] Bredikhin A.A., Bredikhina Z.A., Zakharychev D.V., Pashagin A.V. 2007. Chiral drugs related to guaifenesin: synthesis and phase properties of methocarbamol and mephenoalone. *Tetrahedron: Asymmetry*, 18: 1239-1244.
- [10] Uang Y., Chen I., Wang L., Hsu K. 2001. Determination of mephenoalone in human plasma sample by high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. *Journal of Chromatography B*, 759: 91-97.
- [11] Frisch M.J., Trucks H.B., Schlegel G.E., Scuseria M., Robb J.R., Cheeseman G., Scalmani V., Barone B., Mennucci G.A., Petersson H., Nakatsuji M., Caricato X., Li H.P., Hratchian A.F., Izmaylov J., Bloino G., Zheng J.L., Sonnenberg M., Hada M., Ehara K, Toyota R, Fukuda J, Hasegawa M., Ishida T., Nakajima Y., Honda O., Kitao H., Nakai T., Vreven A., Montgomery J., Peralta F., Ogliaro M., Bearpark J.J., Heyd E., Brothers K.N., Kudin V.N., Staroverov R., Kobayashi J., Normand K., Raghavachari A., Rendell J.C., Burant S.S., Iyengar J., Tomasi M., Cossi N., Rega J.M., Millam M. 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [12] Becke A.D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38: 3098-3100.
- [13] Lee C., Yang W., Parr R. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37: 785-789.
- [14] Wolinski K., Hinton J. F., Pulay P. 1990. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 112: 8251.
- [15] Lang P.F., Smith B.C. 2016. Single Bond Lengths of Organic Molecules in the Solid State. *Global Journal of Science Frontier Research*, XVI (II).

- [16] Yüksek H., Aytemiz F., Medetalibeyoğlu H., Bahçeci Ş. 2016. DFT/B3LYP ve HF Metodları Kullanılarak 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Teorik Özelliklerinin İncelenmesi. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5 (2): 46-64.
- [17] Boopathi M., Udhayakala P., Ramkumaar G.R. 2016. Vibrational spectroscopic (FT-IR, FT-Raman), NMR and electronic structure calculations of metaxalone. Der Pharma Chemica, 8 (7): 161-172
- [18] Savithiri S., Arockia Doss M., Rajarajan G., Thanikachalam V., Bharanidharan S., Saleem H. 2014. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) and quantum mechanical studies of 3t-pentyl-2r,6c-diphenylpiperidin-4-one thiosemicarbazone. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy B, 782-792.
- [19] Palafox M.A. 2000. Scaling Factors for the Prediction of Vibrational Spectra I. Benzene Molecule. International Journal of Quantum Chemistry, 77: 661-684.
- [20] Hohenberg P., Kohn W. 1964. The Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review B, 136: 864-871.

Araştırma Makalesi / Research Article

Finsler Manifoldunda Genel Helisler Üzerine Bir Çalışma

Muradiye ÇİMDİKER, Yasin ÜNLÜTÜRK*

*Kırklareli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Kırklareli
(ORCID:0000-0002-2545-5453) (ORCID:0000-0002-6809-1266)*

Öz

Bu çalışmada, 3-boyutlu Finsler manifoldunda iki özel eğri arasındaki ilişki üzerine çalıştık. 3-boyutlu Finsler manifoldundaki bir regüler eğri ve bir genel helis arasındaki bir denklem kullanılarak, regüler eğri ve genel helis mevcut ise, o zaman regüler eğrinin de bir genel helis olduğunu gösterdik. Daha sonra bu özel eğrilerin her ikisi için de Bertrand çifti, slant helis olma koşulu verildi. Böylece 3-boyutlu Finsler manifoldunda bu eğrilerin bazı karakterizasyonlarını elde ettik.

Anahtar kelimeler: Finsler Manifold, Genel Helis, Bertrand Çiftleri.

A Study on the General Helix in Finsler Manifold

Abstract

In this study; we worked on the relation between two special curves in 3-dimensional Finsler manifold. By using an equation between the a regular curve and a general helix in 3-dimensional Finsler manifold, we showed that if there exist the regular curve and the general helix, then the regular curve also is a general helix. Then, the condition of being like a slant helix, Bertrand mate for both of them has been given. So, we obtained some characterizations of these special curves in 3-dimensional Finsler manifold.

Keywords:Finsler Manifold, General Helix, Bertrand Mates.

1. Giriş

“Finsler geometri” isimlendirmesi P. Finsler’in 1918 yılındaki tezinden gelmektedir. Finsler geometri teorik matematiğin bir alanıdır ve Riemann geometrisinin genelleştirilmelerinden biri olarak kabul edilir. Finsler metriğinin yardımıyla dağın eğimi, anizotropik ortam ve benzeri gibi bazı geometrik modeller elde edilir [1-4].

Eğriler teorisi birçok alanda kullanımını geliştirmeye devam etmesi açısından diferensiyel geometride hala ilginç konulardan biridir ve bugüne kadar bir çok matematikçi tarafından çalışılmaktadır. Eğriler arasında yer alan helis, DNA’nın yapısı, karbon nanotüpleri, nanospringler ve benzeri bir çok uygulamasından dolayı matematikçilerin yanısıra, temel bilimlerin diğer alanlarında çalışna bilim adamlarının da dikkatini çekmiştir [5-7].

Diferensiyel geometride, genel helisin klasik bir sonucu, 1802 yılında M. A. Lancret tarafından ifade edilip, 1845 yılında B. de Saint Venant tarafından kanıtlanmıştır [8]. Ayrıca, genel helis ve Öklid 3-uzayındaki ilişkili düzlem eğrileri Sy tarafından çalışılmıştır [9]. Izumiya ve Takeuchi [10] düzlemsel eğriden silindirik helis inşa edilebileceğini göstermişlerdir. Daha sonrasında, Minkowski 3-uzayında genel helis ve ilişkili eğriler çalışılmıştır [11]. 3-boyutlu Finsler manifoldunda da helisler ve Bertrand eğrileri üzerine bazı çalışmalar ve karakterizasyonlar mevcuttur [12,13].

Bu çalışmada da [9,14] referanslarında verilen iki eğri arasındaki denklem kullanılarak, 3-boyutlu Finsler manifoldunda iki eğri arasındaki genel helis, slant helis, Bertrand çifti olma ilişkisi verilmiştir.

*Sorumlu yazar: yasinunluturk@klu.edu.tr

Geliş Tarihi: 17.07.2019, Kabul Tarihi: 17.12.2019

2. Materyal ve Metot

Tanım 2.1. M , m -boyutlu diferensiyellenebilir reel bir manifold ve TM bir tanjant demet olsun. M manifoldu üzerinde TM tanjant demetinin kanonik projeksiyonu Π tarafından gösterilsin. $\Pi(M') = M$ ve $\theta(M) \cap M' = \emptyset$ olacak şekilde TM tanjant demetinin boştan farklı M' açık altmanifoldunu gözönüne alalım. Burada θ sıfır kesmedir.

$F: M' \rightarrow (0, \infty)$ fonksiyonu bir C^2 fonksiyon ve $F^* = F^2$ olsun. M' açık altmanifoldu üzerinde $\{(U', \varphi'); x^i, y^i\}$ herhangi koordinat sistemi için aşağıdaki şartlar sağlanır:

(F_1) Herhangi $(x, y) \in \varphi'(U')$ ve $k > 0$ için, F ,

$$F(x^1, \dots, x^m, ky^1, \dots, ky^m) = kF(x^1, \dots, x^m, y^1, \dots, y^m),$$

herhangi (y^1, \dots, y^m) terimleri için birinci dereceden pozitif homojendir.

(F_2) $(x, y) \in \varphi'(U')$ herhangi bir noktasında

$$g_{ij}(x, y) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F^*}{\partial y^i \partial y^j}(x, y), \quad i, j \in \{1, \dots, m\}$$

R^m üzerinde pozitif tanımlı kuadratik formun bileşenleridir [15].

Böylece, (F_1) ve (F_2) şartlarını sağlayan $F^m = (M, M', F)$ üçlüsüne bir Finsler manifold denir ve F, F^m nin bir temel fonksiyonudur.

Tanım 2.2. $F^{m+1} = (M, M', F)$ bir Finsler manifold ve $F^m = (\gamma, \gamma', F)$, F^{m+1} manifoldunun 1-boyutlu Finsler altmanifoldu olsun. Burada γ, M de

$$x^i = x^i(s), \quad i \in \{1, \dots, m+n\}, \quad s \in (a, b)$$

olarak verilen s yay parametrelili bir C^2 eğrisidir. γ' üzerindeki koordinatları (s, v) tarafından gösterilir.

O zaman, $y^i(s, v) = v \frac{dx^i}{ds}$, $i \in \{0, \dots, m\}$ olarak elde edilir.

Dahası, γ eğrisi üzerinde $\left\{ \frac{\partial}{\partial s}, \frac{\partial}{\partial v} \right\}$ doğal bir çatı alanıdır. Burada $\frac{\partial}{\partial v}$ bir birim Finsler vektör alanıdır [15].

Tanım 2.3. $F^3 = (M, M', F)$ bir 3-boyutlu Finsler manifold ve γ ,

$x^i = x^i(s)$, $(x'^1(s), x'^2(s), x'^3(s)) \neq (0,0,0)$ olarak verilen, s yay parametrelili, M de C^2 eğrisi olsun.

O zaman,

$$\begin{aligned} \nabla_{\frac{\partial}{\partial s}}^* \frac{\partial}{\partial v} &= \kappa N, \\ \nabla_{\frac{\partial}{\partial s}}^* N &= -\kappa \frac{\partial}{\partial v} + \tau B, \\ \nabla_{\frac{\partial}{\partial s}}^* B &= -\tau N, \end{aligned}$$

elde edilir. Burada, N ve B , sırasıyla, birim normal Finsler vektör ve binormal Finsler vektör alanıdır. 3-boyutlu Finsler manifoldunda, γ eğrisi için $\left\{ \frac{\partial}{\partial v}, N, B \right\}$ Frenet çatıyı gösterir. Riemann durumunda, κ ve τ , γ eğrisinin, sırasıyla, eğrilik ve torsiyonudur [15].

Tanım 2.4. 3-boyutlu Finsler manifoldunda, γ bir eğri ve $\left\{ \frac{\partial}{\partial v}, N, B \right\}$, γ eğrisi boyunca Frenet çatısı olsun. Eğer, γ eğrisi boyunca κ eğriligi ve τ torsiyonu birer pozitif sabitler ise, o zaman γ eğrisi Frenet çatı elemanlarının yardımıyla bir silindirik helis olarak adlandırılır [12].

Tanım 2.5. 3-boyutlu Finsler manifoldunda, γ bir eğri ve $\left\{\frac{\partial}{\partial v}, N, B\right\}$, γ eğrisi boyunca Frenet çatı olsun. O zaman $\frac{\kappa}{\tau} = sbt.$ olacak şekilde, γ eğrisi, 3-boyutlu Finsler manifoldunda Frenet çatı elemanları yardımıyla bir genel helis olarak adlandırılır. Burada, γ eğrisi boyunca κ bir eğrilik ve τ bir torsiyondur [12].

Tanım 2.6. F^m Finsler manifoldu üzerinde, γ ve γ^* eğrileri regüler eğri, $\{n_0^i(s), n_1^i(s), \dots, n_r^i(s)\}$ ve $\{n_0^{i*}(s), n_1^{i*}(s), \dots, n_r^{i*}(s)\}$, sırasıyla, bu eğriler üzerinde Frenet r-çatılar olsun. $n_0^i(s)$ ve $n_0^{i*}(s)$, lineer bağımsız olduğunda, γ ve γ^* eğrileri, Bertrand eğriler olarak adlandırılır. γ^* eğrisi γ için bir Bertrand eştir ve (γ, γ^*) bir Bertrand çift olarak adlandırılır [13].

3. Bulgular ve Tartışma

3-boyutlu Finsler manifoldunda, $\alpha^*(s)$ bir regüler eğri ve $\alpha(s)$,

$$u(s) = \cos \theta \frac{\partial}{\partial v} + \sin \theta B \tag{1}$$

eksenli birim hızlı bir genel helis olsun. Burada s yay parametresi ve θ , u ve $\frac{\partial}{\partial v}$ arasında bir açı, $\left\{\frac{\partial}{\partial v}, N^*, B^*\right\}$ ve $\left\{\frac{\partial}{\partial v}, N, B\right\}$, sırasıyla, bu eğrilerin Frenet çatılarıdır.

α^* ve α eğrilerinin eğrilik fonksiyonları, sırasıyla, κ^* ve κ , torsiyon fonksiyonları τ^* ve τ dur. α^* ve α eğrileri arasındaki denklem

$$\alpha^* = \alpha(s_0) + \sin \theta \alpha(s) + (s - s_0) \cos \theta u(s) \tag{2}$$

tarafından gösterilir. Burada $\alpha(s_0)$ ve s_0 , sırasıyla, keyfi sabit vektör ve noktadır.

(2) denkleminin diferensiyeli alınırsa, o zaman α^* eğrisinin teğet vektörü aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\frac{\partial}{\partial v} \alpha^*(s) = \frac{\sin \theta + \cos^2 \theta}{\sqrt{1 + \cos \theta + \sin 2\theta}} \frac{\partial}{\partial v} \alpha(s) + \frac{\cos \theta \sin \theta}{\sqrt{1 + \cos \theta + \sin 2\theta}} B(s). \tag{3}$$

$$B(s) = \frac{\alpha'(s) \times \alpha''(s)}{\|\alpha'(s) \times \alpha''(s)\|} \text{ olduğundan,}$$

$$B^*(s) = -\frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}} \frac{\partial}{\partial v} \alpha(s) + \frac{\mu}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}} B(s) \tag{4}$$

elde edilir. Burada

$$\mu = \kappa(\sin \theta + \cos^2 \theta)^2 + \tau(\cos \theta \sin^2 \theta + \cos^3 \theta \sin \theta) \tag{5}$$

ve

$$\lambda = \kappa(\cos \theta \sin^2 \theta + \cos^3 \theta \sin \theta) + \tau(\cos \theta \sin \theta)^2 \tag{6}$$

dir.

(3) ve (4) denklemlerinden, α^* eğrisinin asli normal vektörü

$$N^* = -\left(\frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}} \frac{\cos \theta \sin \theta}{\sqrt{1 + \cos \theta + \sin 2\theta}} + \frac{\mu}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}} \frac{\sin \theta + \cos^2 \theta}{\sqrt{1 + \cos \theta + \sin 2\theta}} \right) N \tag{7}$$

olarak bulunur.

$$c = - \left(\frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}} \frac{\cos\theta \sin\theta}{\sqrt{1 + \cos\theta + \sin 2\theta}} + \frac{\mu}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}} \frac{\sin\theta + \cos^2\theta}{\sqrt{1 + \cos\theta + \sin 2\theta}} \right) \quad (8)$$

olduğundan, (7) ve (8) denklemlerine göre, $N^*(s) = |c|N(s)$ olarak yazılır. Böylece aşağıdaki teoremler verilebilir:

Teorem 3.1. 3-boyutlu Finsler manifoldunda, $\alpha^*(s)$ bir regüler eğri ve $\alpha(s)$ birim hızlı genel bir helis olsun. Eğer $\alpha(s)$ eğrisi genel bir helis ise, bu takdirde $\alpha^*(s)$ eğrisi de bir genel helistir.

İspat. (1) denklemine göre, $\langle u, \frac{\partial}{\partial v} \rangle = \cos\theta$ ve $\langle u, B \rangle = \sin\theta$ eşitliklerine ulaşılır. Biliyoruz ki, genel helisin teğeti genel helisin eksenine sabit bir açı yapar. Ayrıca $\alpha^*(s)$ eğrisinin teğet vektörü $\frac{\partial}{\partial v}^*$, $\alpha(s)$ eğrisinin $\frac{\partial}{\partial v}$ teğet vektörüne ve B binormal Finsler vektörüne bağlıdır. Dolayısıyla

$$\langle u, \frac{\partial}{\partial v}^* \rangle = \frac{\cos\theta \sin\theta + \cos^3\theta}{\sqrt{1 + \cos\theta + \sin 2\theta}} + \frac{\cos\theta \sin^2\theta}{\sqrt{1 + \cos\theta + \sin 2\theta}}. \quad (9)$$

biçiminde bulunur.

$\alpha^*(s)$ eğrisinin teğet vektörünün, $\frac{\partial}{\partial v}^*$ sabit bir vektörle sabit açı yaptığı görülür. Böylece 3-boyutlu Finsler manifoldunda $\alpha^*(s)$ eğrisi bir genel helistir.

Teorem 3.2. 3-boyutlu Finsler manifoldunda, $\alpha^*(s)$ bir regüler eğri ve $\alpha(s)$ birim hızlı genel bir helis olsun. Eğer $\alpha(s)$ ve $\alpha^*(s)$ eğrilerinin asli normalleri arasında yer alan denklemdeki c sayısı sabit ise, o zaman $\alpha(s)$ eğrisi bir slant helistir ancak ve ancak $\alpha^*(s)$ eğrisi bir slant helistir.

İspat. (7) denklemden, $N^*(s) = |c|N(s)$ eşitliğine sahibiz. Bu durumda, eğer c sabit ise, o zaman n^* ve n asli normal vektörleri lineer bağımsızdır.

3-boyutlu Finsler manifoldunda, $\alpha(s)$ eğrisi bir slant helis olsun. $\alpha(s)$ eğrisinin asli normal vektörü olan N vektörü sabit bir doğruyla sabit açı yapar. $N^*(s) = |c|N(s)$ olduğundan, $\alpha^*(s)$ eğrisinin asli normal vektörü olan N^* vektörü de sabit bir doğruyla sabit bir açı yapar. Böylece ispat tamamlanır. Teorem 3.2 ye göre, aşağıdaki gibi bir sonuca ulaşılır:

Sonuç 3.3. κ ve τ fonksiyonları sabitse, 3-boyutlu Finsler manifoldunda, $\alpha(s)$ eğrisi bir silindirik helistir. Eğer $\alpha(s)$ eğrisi bir silindirik helis ise, o zaman $\alpha(s)$ eğrisi bir slant helistir ancak ve ancak $\alpha^*(s)$ eğrisi bir slant helistir.

Teorem 3.4. 3-boyutlu Finsler manifoldunda, $\alpha^*(s)$ bir regüler eğri ve $\alpha(s)$ birim hızlı genel bir helis olsun. Eğer $\alpha(s)$ ve $\alpha^*(s)$ eğrilerinin asli normalleri arasında yer alan denklemdeki c sayısı sabit ise, o zaman, $\alpha(s)$ ve $\alpha^*(s)$ birer Bertrand eştir.

İspat. $N^*(s) = |c|N(s)$ olduğundan, o zaman N^* ve N asli normaller lineer bağımsızdır. Burada c bir sabit sayıdır. Dolayısıyla, $\alpha(s)$ ve $\alpha^*(s)$ eğrileri Bertrand eştir. Teorem 3.4 e göre, aşağıdaki gibi bir sonuca ulaşılır:

Sonuç 3.5. c sayısı sabit olduğundan, o zaman $\alpha(s)$ eğrisi 3-boyutlu Finsler manifoldunda bir silindirik helistir. Eğer $\alpha(s)$ eğrisi bir silindirik helis ise, o zaman $\alpha(s)$ ve $\alpha^*(s)$ eğrileri birer Bertrand eştir.

Örnek 3.6. 3-boyutlu Finsler manifoldunda $F(x, y) = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2} + bx_1, 0 < b < 1$ Randers normu olmak üzere orjin merkezli 1 yarıçaplı silindir denklemi

$$FS = \left(\frac{\cos u - b}{1 - b^2}, \frac{\sin u}{\sqrt{1 - b^2}}, v \right)$$

üzerindeki silindirik helis denklemini

$$\alpha(s) = \left(\frac{\cos s - b}{1 - b^2}, \frac{\sin s}{\sqrt{1 - b^2}}, s \right)$$

olarak verilsin [16,17]. Bu helisin ilişkili düzlem eğrisini bulunuz.

Çözüm. Öncelikle, 3-boyutlu Finsler manifoldunda silindirik helis için κ ve τ değerlerini hesaplayalım.

$$\alpha'(s) = \left(-\frac{\sin s}{1 - b^2}, \frac{\cos s}{\sqrt{1 - b^2}}, 1 \right)$$

olarak bulunur.

$\alpha(s)$ eğrisi boyunca birim teğet vektörü

$$\frac{\partial}{\partial v} = \frac{1}{P} \left(-\sin s, \sqrt{1 - b^2} \cos s, 1 - b^2 \right)$$

şeklinde elde edilir. Burada $P = \sqrt{\sin^2 s + \cos^2 s(1 - b^2) + (1 - b^2)^2} - b \sin s$ dir.

$\alpha(s)$ silindirik helisinin asli binormal vektörü aşağıdaki gibi elde edilir:

$$B = \frac{1}{R} \left((1 - b^2) \sin s, -\sqrt{1 - b^2} \cos s, 1 \right)$$

Burada $R = \sqrt{\sin^2 s(1 - b^2)^2 + \cos^2 s(1 - b^2) + 1} + (b - b^3) \sin s$ dir. Buradan yapılan hesaplamalar sonucunda $\kappa = \frac{R(1 - b^2)^{\frac{3}{2}}}{P^3}$ ve $\tau = \frac{(1 - b^2)^{\frac{3}{2}}}{R^2}$ olarak elde edilir. $\frac{\kappa}{\tau} = \left(\frac{R}{P}\right)^3 = 1$ bulunur. $\frac{\kappa}{\tau} = \tan \theta$ olduğundan, $\theta = \frac{\pi}{4}$ sonucuna ulaşılır.

$\alpha(s)$ silindirik helisinin eksenini $u(s) = \cos \theta \frac{\partial}{\partial v} + \sin \theta B$ şeklinde ifade edilir. Dolayısıyla, $\alpha(s)$ silindirik helisinin eksenini

$$u(s) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left[\frac{1}{P} \left(-\sin s, \sqrt{1 - b^2} \cos s, 1 - b^2 \right) + \frac{1}{R} \left((1 - b^2) \sin s, -\sqrt{1 - b^2} \cos s, 1 \right) \right]$$

olarak bulunur. O zaman

$$\alpha^*(s) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left[\begin{array}{c} \left(\frac{\cos s - b}{1 - b^2}, \frac{\sin s}{\sqrt{1 - b^2}}, s \right) \\ + s \left(\frac{1}{P} \left(-\sin s, \sqrt{1 - b^2} \cos s, 1 - b^2 \right) + \frac{1}{R} \left((1 - b^2) \sin s, -\sqrt{1 - b^2} \cos s, 1 \right) \right) \end{array} \right]$$

şeklinde elde edilen bir eğridir. Burada $\alpha(s_0) = 0$ keyfi sabit bir vektör ve $s_0 = 0$ bir noktadır.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, öncelikle, 3-boyutlu Finsler manifoldunda genel helis, silindirik helis ve Bertrand eşler gibi bazı tanımları verildi. Sonrasında, iki eğri arasındaki geçiş denklemi kullanılarak 3-boyutlu Finsler manifoldunda genel helis olma ilişkisi elde edildi ve bu eğrilerle ilgili bazı sonuçlara ulaşıldı.

Yazarların Katkısı

Çalışmaya tüm yazarlar eşit oranda katkı sunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Matsumoto M. 1989. A Slope of a Mountain is a Finsler Surface with respect to a Time Measure. *Kyoto Journal of Mathematics*, 29 (1): 17-25.
- [2] Antonelli P.L., Ingarden R.S., Matsumoto M. 1993. *The Theory of Sprays and Finsler Spaces with Applications in Physics and Biology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 305p.
- [3] Bao D., Chern S.S., Shen Z. 2000. *Introduction to Riemann-Finsler Geometry*, Series: Graduate Texts in Mathematics 200. Springer-Verlag New York, 434p.
- [4] Yılmaz M.Y., Bektaş M., Küçükarslan Z. 2012. Siacci's Theorem for Curves in Finsler Manifold F^3 . *Turkish Journal of Science and Technology*, 7 (2): 181-185.
- [5] Yin Y., Zhang T., Yang F., Qiu X. 2008. Geometric Conditions for Fractal Supercarbon Nanotubes with Strict Self-Similarities. *Chaos Solitons and Fractals*, 37: 1257-1266.
- [6] Jain A., Wang G., Vasquez K.M. 2008. DNA Triple Helices: Biological Consequences and Therapeutic Potential. *Biochimie*, 90 (8): 1117-1130.
- [7] Camcı Ç., İlarıslan K., Kula L., Hacısalihoğlu H.H. 2009. Harmonic Curvatures and Generalized Helices in E^n . *Chaos Solitons and Fractals*, 4: 2590-2596.
- [8] Struik D.J. 1988. *Lectures on Classical Differential Geometry*. Dover, New York, 256p.
- [9] Sy S. 2001. *General Helices and Other Topics in Differential Geometry of Curves*. Michigan Technological University, Master Thesis of Science in Mathematics (Printed), 69p.
- [10] Izumiya S., Takeuchi N. 2002. Generic Properties of Helices and Bertrand Curves. *Journal of Geometry*, 74: 97-109.
- [11] Güven İ.A., Kaya S., Yaylı Y. 2010. General Helix and Associated Curve in Minkowski 3-Space. *Far East Journal of Mathematical Sciences*, 47 (2): 225-233.
- [12] Yılmaz M.Y., Bektaş M. 2009. Helices of the 3-Dimensional Finsler Manifolds. *Journal of Advanced Mathematical Studies*, 2 (1): 107-212.
- [13] Yılmaz M.Y., Bektaş M. 2011. Bertrand Curves on Finsler Break Manifolds. *International Journal of Physical and Mathematical Sciences*, 5-10.
- [14] Güven İ.A., Yaylı Y. 2013. The Helix Relation Between Two Curves. *Turkish Journal of Analysis and Number Theory*, 1 (1): 23-25.
- [15] Bejancu A., Farran H.R. 2000. *Geometry of Pseudo-Finsler Submanifold*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 207p.
- [16] Ateş F., Özdemir Z., Ekmekçi F.N. 2018. Special Curves in Finsler Space. *Proceedings. Inst. Math. Mechanics*, 44 (2): 198-208.
- [17] Özdemir Z., Ateş F., Ekmekçi F.N. 2019. Spherical Curves in Finsler 3-Space. *Conference Proceeding of Science and Technology*, 2 (2): 158-163.

Araştırma Makalesi / Research Article

S-Bütünleyen Alt Modüller Tarafından Üretilen Öz Sınıf

Yılmaz DURĞUN*

Çukurova Üniversitesi, Adana
(ORCID: 0000-0002-1230-8964)

Öz

R birimli birleşmeli bir halka olsun ve M bir sağ R-modül olsun. N, M'nin bir alt modülü olsun. Eğer $Z_2(N)=N$ ise, N ye M'nin S-bütünleyen alt modülü denir. S-bütünleyen alt modüller, tekilsiz modüller yardımıyla tanımlanan S-kapalı alt modüllerin ikilisi olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmada, genel olarak, S-bütünleyen alt modüller yardımıyla tanımlanan S-bütünleyen kısa tam dizilerin sınıfı olan **S-Büt** sınıfının bir öz sınıf olmadığı gösterilmiştir. **S-Büt** sınıfını içeren en küçük öz sınıf **<S-Büt>** belirlenmiş ve bu öz sınıfın elemanlarının yapısı S-bütünleyen alt modüller aracılığıyla belirlenmiştir. **<S-Büt>** öz sınıfının bilinen bazı öz sınıflar ile aynı olduğu durumdaki halka yapıları belirlenmiştir. Ayrıca, değişmeli C-halkası üzerinde, **<S-Büt>** öz sınıfına göre projektif olan modüllerin düz modül olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bütünleyen altmodül, Öz sınıf, Goldie Burulma modülü.

Proper Class Generated by S-Supplement Submodules

Abstract

Let R be associative ring with unity and let M be a right R-module. Let N be a submodule of M. If $Z_2(N) = N$, N is called S-supplement submodule of M. S-supplement submodules are defined as dual of S-closed submodules, which are defined by means of nonsingular modules. In this study, in general, it is shown that the class **S-Suppl** which is the class of S-supplement short exact sequences defined by the help of S-supplement submodules need not be a proper class. The smallest proper class **<S-Suppl>** containing the class **S-Suppl** is determined and the structure of the elements of **<S-Suppl>** is determined by means of S-supplement submodules. The ring structures where the proper class **<S-Suppl>** is the same as some known proper classes are determined. In addition, on commutative C-ring, it is determined that modules which are projective with respect to **<S-Suppl>** are flat modules.

Keywords: Supplement submodule, Proper class, Goldie torsion module.

1. Giriş

Buchsbaum tarafından, belirli bir göreceli kohomolojiye tekabül eden Ext grupları olarak hesaplanan bir kısa tam modül dizisi sınıfının hesaplanabildiği koşulları aksiyomize etmek için öz sınıflar tanımlanmıştır. Bütünleyen alt modüller tarafından belirlenen kısa tam dizilerin sınıfı **Suppl** ile kapalı alt modüller tarafından belirlenen **Compl** sınıfının öz sınıf olduğu iyi bilinmektedir (bkz. [1, 20.7]).

Bu makalede ele alınan tüm halkalar birimli halkalardır. Aksi belirtilmedikçe, R isteğe bağlı bir halkayı belirtir ve tüm modüller sağ üniter R-modüller olacaktır. A bir R-modül olsun. $K \leq A$ ile, K'nın A'nin bir alt modülü olduğu gösterilir. A'nin injektif bürümü $E(A)$ ile gösterilir. A^+ ile $\text{Hom}_Z(A, Q/Z)$ karakter modülünü belirtiriz. A bir R-modül ve $K \leq A$ olsun. A'nın her $U \neq 0$ alt modülü için, $U \cap K \neq 0$ ise, K'ya A'nın bir büyük (essential) alt modülü denir ve $K \leq_e A$ ile gösterilir. A ise K'nın genişlemesi (essential extension) olarak adlandırılır. Eğer K'nın A'da öz (proper) genişlemesi yok ise, K alt modülüne A de kapalı denir. A'nın, $\{m \in A: R\text{'nin bazı geniş idealleri için } mI = 0 \text{ dir}\}$ altkümesi, A'nın tekil elemanlarının kümesidir. A'nın tekil elemanlarının kümesi $Z(A)$ ile gösterilir ve

*Sorumlu yazar: ydurgun@cu.edu.tr

Geliş Tarihi: 18.07.2019, Kabul Tarihi: 18.10.2019

A 'nın tekil alt modülü (singular submodule) olarak adlandırılır. Tekil alt modüller burulma guruplarının genellemesidir. A modülüne, $Z(A) = 0$ ise tekilsiz (nonsingular) denir ve eğer $Z(A) = A$ ise tekil denir. R 'nin sağ tekil ideali $Z_r(R) = Z(R_R)$. A modülünün ikinci tekil (veya Goldie burulma) alt modülü $Z_2(A)$, $Z_2(A)/Z(A) = Z(A/Z(A))$ eşitliği ile tanımlanır. $Z_2(A) = A$ ise, A modülüne Goldie burulma modülü denir.

Tüm tekil modüller tarafından üretilen burulma teorisi, Goldie burulma teorisi olarak adlandırılır. Burulma sınıfı, Goldie burulma modüllerinden ve burulmasız sınıfı ise tekilsiz modüllerden oluşmaktadır. Eğer R sağ tekilsiz ise, Goldie burulma modülleri ve tekil modüller çakışır. Goldie burulma teorisinin burulma sınıfı, homomorfik görüntüler, doğrudan toplamlar, uzantıları, alt modülleri ve injektif bürümler, burulmasız sınıfı ise alt modüller, doğrudan çarpımlar, uzantılar ve injektif bürümler altında kapalıdır. Burulma teorileri ile ilgili daha detaylı bilgi için [2,3]'e bakınız.

Kapalı alt modüller ve bütünleyen alt modüller, özellikle son 20 yılda, halka ve modül teorisi ve bağıl homolojik cebirde oynadıkları önemli rolleri nedeniyle zengin araştırma konuları oluşturmuştur. Genel olarak, bütünleyen alt modüller kapalı (veya tümleyen, tamlayan) alt modüllerin ikilisidir [1]. Bütünleyen ve tümleyen alt modüller ile ilgili olarak detaylı bir çalışma [4]'te yapılmıştır.

Kapalı alt modüller ile beraber bütünleyen alt modüllerin birçok genellemesi tanımlanmış ve incelenmiştir [5-9]. S -kapalı alt modüller, kapalı alt modüllerin bir genellemesi olarak, tekilsiz modüller yardımıyla Goodearl tarafından tanıtılmıştır [10]. S -kapalı kısa tam dizilerin sınıfı **S-Compl**, Compl öz sınıfının aksine bir öz sınıf değildir. **S-Compl** sınıfını içeren en küçük öz sınıf ve bu öz sınıfın elemanlarının yapısı [11]'te çalışılmıştır. S -kapalı alt modüller ayrıca [6]'da çalışılmıştır.

Bu çalışmada, S -kapalı alt modüllerin bir ikilisi olarak S -Bütünleyen alt modüller tanıtılmış ve çalışılmıştır. Genel olarak S -bütünleyen alt modüller yardımıyla tanımlanan S -bütünleyen kısa tam dizilerin sınıfı olan **S-Büt** bir öz sınıf olmadığını gösterdik. **S-Büt** sınıfını içeren en küçük öz sınıf $\langle \mathbf{S-Büt} \rangle$ belirlenmiş ve bu öz sınıfın elemanlarının yapısı S -Bütünleyen altmodülleri yardımıyla belirlenmiştir. Ayrıca bu öz sınıfın, tekilsiz modüller tarafından injektif olarak üretildiğini gösterdik. $\langle \mathbf{S-Büt} \rangle$ öz sınıfının bilinen bazı öz sınıflar ile aynı olduğu durumdaki halka yapıları belirlenmiştir. Ayrıca değişmeli C -halkası üzerinde $\langle \mathbf{S-Büt} \rangle$ öz sınıfına göre projektif olan modüllerin düz modül olduğunu gösterdik.

2. Öz Sınıflar

Bu bölüm boyunca, \mathbf{P} , modüllerin ve modül homomorfizmlerinin kısa tam dizilerinin bir sınıfı olsun. $\mathbf{E}: 0 \rightarrow A \xrightarrow{f} B \xrightarrow{g} C \rightarrow 0$ kısa tam dizisi \mathbf{P} 'ye ait ise, f 'nin \mathbf{P} -monomorfizmi olduğu ve g 'nin \mathbf{P} -epimorfizmi olduğu söylenir. Her \mathbf{E} kısa tam dizisi, izomorfizmaya bağlı olarak, bir f monomorfizması ve g epimorfizması ile tek türlü belirtilir.

Tanım: \mathbf{P} sınıfı, aşağıdaki koşulları yerine getiriyorsa (Buchsbaum anlamında) öz sınıf olduğu söylenir (bkz., [1, 12-14]):

P-1) \mathbf{E} 'nin \mathbf{P} 'de kısa bir tam dizi olması durumunda, $\mathbf{P E}$ 'ye izomorfik olan her bir kısa tam diziyi içerir.

P-2) \mathbf{P} tüm parçalanmış kısa tam dizileri içerir.

P-3) İki \mathbf{P} -monomorfizmi (sırasıyla \mathbf{P} -epimorfizmi) bileşimi, eğer bu bileşim tanımlıysa, bir \mathbf{P} -monomorfizmidir (sırasıyla \mathbf{P} -epimorfizmi).

P-4) Eğer g ve f monomorfizm ise ve gf bir \mathbf{P} -monomorfizmi ise, f bir \mathbf{P} -monomorfizmasıdır. g ve f epimorfizmlerse ve gf bir \mathbf{P} -epimorfizm ise, g bir \mathbf{P} -epimorfizmdir.

Tüm parçalanmış kısa tam dizilerinin sınıfı **Split** en küçük öz sınıftır ve modüllerin tüm kısa tam dizilerinin sınıfı **Abs** en büyük öz sınıftır. Bir diğer önemli örnek, tüm pür kısa tam dizilerin **Pür** öz sınıfıdır [12]. Bir \mathbf{E} kısa tam dizisine pür denir eğer, her sol R -modül M için, $\mathbf{E} \otimes M$ tamdır.

\mathbf{P} sınıfını içeren tüm uygun sınıfların kesişimi, açıkça $\langle \mathbf{P} \rangle$ ile belirtilen öz sınıftır. $\langle \mathbf{P} \rangle$ sınıfı, \mathbf{P} tarafından üretilen öz sınıf olarak adlandırılan, \mathbf{P} yi içeren en küçük öz sınıftır. Bir M modülü, \mathbf{P} sınıfındaki her kısa tam diziyeye göre projektif (sırasıyla injektif) ise, M modülü \mathbf{P} -projektif (sırasıyla \mathbf{P} -injektif) olarak adlandırılır, yani \mathbf{P} deki her \mathbf{E} dizisi için $\text{Hom}(M, \mathbf{E})$ (sırasıyla $\text{Hom}(\mathbf{E}, M)$) tamdır. $\langle \mathbf{P} \rangle$

öz sınıfı ile \mathbf{P} sınıfı aynı projektif (injektif) modüllere sahip olduğuna dikkat ediniz (bkz. [4]). Bir M modülü ile başlayan (sırasıyla biten) her kısa tam dizisi \mathbf{P} öz sınıfına ait ise, M modülüne \mathbf{P} -eşinjektif (sırasıyla \mathbf{P} -eşprojektif) denir. \mathbf{M} modüllerin verilen bir sınıfı olmak üzere, her $M \in \mathbf{M}$ 'nin $\overline{\mathbf{K}}(\mathbf{M})$ -eşinjektif olduğu en küçük öz sınıf $\overline{\mathbf{K}}(\mathbf{M})$ ile gösterilir, ve bu öz sınıfa \mathbf{M} sınıfı tarafından eş injektif olarak üretilen öz sınıf olarak adlandırılır. \mathbf{M} modüllerin verilen bir sınıfı olmak üzere, her $M \in \mathbf{M}$ 'nin \mathbf{P} -injektif olduğu en büyük \mathbf{P} öz sınıfı, \mathbf{M} tarafından injektif olarak üretilen öz sınıf olarak adlandırılır. Verilen bir $f: A \rightarrow B$ homomorfizması ve C modülü için, indirgenmiş homomorfizmalar $\text{Ext}_1^R(1_C; f): \text{Ext}_1^R(C, A) \rightarrow \text{Ext}_1^R(C, B)$ ve $\text{Ext}_1^R(f; 1_C): \text{Ext}_1^R(B, C) \rightarrow \text{Ext}_1^R(A, C)$, sırasıyla f_* ve f^* ile gösterilecektir. Makale boyunca dizi ile kastedilen, modül ve modül homomorfizmalarının kısa tam dizisidir. Öz sınıflarla ilgili daha fazla bilgi için [1] ve [12]'ye bakınız.

3. S-Bütünleyen Alt Modüller

Bu bölümde S -kapalı alt modüllerin bir ikilisi olarak S -bütünleyen alt modüller tanıtılmış ve çalışılmıştır.

Tanım. A bir modül ve $K \leq A$ olsun. Eğer $Z_2(K) = K$ ise, K ya A 'nın S -bütünleyen alt modülü denir. S -bütünleyen alt modüller yardımıyla tanımlanan S -bütünleyen kısa tam dizilerin sınıfını, **S-Büt** ile göstereceğiz.

Genel olarak, **S-Büt** sınıfı bir öz sınıf değildir.

Örnek.1. M Goldie burulma modülü olmasın, yani $Z_2(M) \neq M$ olsun. $0 \rightarrow M \rightarrow M \rightarrow 0$ kısa dizisi parçalanandır, ve $P-2$ koşulundan dolayı her öz sınıfın içinde yer alır. Fakat $Z_2(M) \neq M$ olduğundan, bu kısa tam dizi S -bütünleyen tam dizisi değildir. Dolayısıyla, **S-Büt** bir öz sınıf değildir.

S-Büt sınıfı, $P-2$ koşulu hariç bütün öz sınıf koşullarını sağladığı kolaylıkla gösterilebilir. Aşağıdaki sonuçta, S -Büt sınıfının öz sınıf olduğu halkalar karakterize edilmiştir.

Teorem.2. Aşağıdaki koşullar bir R halkası için denktir.

1. **S-Büt** bir öz sınıftır.
2. Her sağ R -modül bir Goldie Burulma modülüdür.
3. **S-Büt** = **Abs**
4. R sağ Goldie Burulma halkasıdır.

İspat. (1) \rightarrow (2) Her sağ R -modül M için, $0 \rightarrow M \rightarrow M \rightarrow 0$ kısa dizisi parçalanandır. Kabulümüzden, bu dizi S -bütünleyen dizidir. O zaman M modülünün Goldie burulma modülü olduğunu bulmuş oluruz. (2) \rightarrow (3), (3) \rightarrow (1) ve (2) \rightarrow (4) durumları açıktır. (4) \rightarrow (2) Her sağ- R -modül bir serbest sağ- R -modülün epimorfik görüntüsüne izomorftur. Kabulümüzden R sağ Goldie burulma modül olduğundan ve Goldie burulma modüller direkt toplam altında kapalı olduklarından, her serbest sağ R -modül Goldie burulma modülüdür. Goldie burulma modüllerin epimorfik görüntüsünde Goldie burulma olduğundan, her sağ R -modülün Goldie burulma olduğu bulunur.

Kepka [14]'da yeni öz sınıfları incelemek için gerekli olan bir monomorfizm sınıfı üzerine belirli koşullar getirmiştir. Bir abel kategorisinde, herhangi bir monomorfizm, bir epimorfizmi ve kısa bir kesin diziyi oluşturduğundan, bu koşullar bu dizilerin yeni öz sınıf tiplerinin bulunmasına yol açar. Bu çalışma, genişletilmiş S -bütünleyen alt modüllerini tanımlamak için bizi motive ediyor.

Tanım. A bir modül ve $K \leq A$ olsun. Eğer $S+K=A$ ve $S \cap K$ Goldie burulma modülü olacak şekilde bir $S \leq A$ var ise, K ya A 'nın genişletilmiş S -bütünleyen alt modül denir.

S -bütünleyen alt modüllerin genişletilmiş S -bütünleyen alt modül oldukları açıktır. Genişletilmiş S -bütünleyen kısa tam dizilerin sınıfını **S - Büt** ile göstereceğiz. **S - Büt** sınıfının bir öz sınıf olduğu bilinmektedir, ([14, Theorem 3.1]). **S - Büt** öz sınıfının **S-Büt** sınıfı tarafından üretilen en küçük öz sınıf olduğunu göstereceğiz.

Teorem.3. $\langle \mathbf{S-Büt} \rangle = \overline{\mathbf{S - Büt}}$.

İspat. $\langle \mathbf{S}\text{-Büt} \rangle$ öz sınıfı $\mathbf{S}\text{-Büt}$ sınıfını içeren en küçük öz sınıftır. $\mathbf{S}\text{-Büt} \subseteq \overline{\mathbf{S} - \mathbf{Büt}}$ olduğundan, $\langle \mathbf{S}\text{-Büt} \rangle \subseteq \overline{\mathbf{S} - \mathbf{Büt}}$ olduğu kolayca elde edilir. Tersine, $\mathbf{E}: 0 \rightarrow A \xrightarrow{f} B \xrightarrow{g} C \rightarrow 0$ dizisi bir genişletilmiş \mathbf{S} -bütünleyen olsun. Genellemeyi bozmadan, f homomorfizmasının bir içerme homomorfizması olduğu kabul edilebilir. O zaman $S+A=B$ ve $S \cap A$ Goldie burulma modülü olacak şekilde bir $S \leq B$ vardır. Aşağıdaki değişmeli diyagramı düşünelim:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & 0 & & 0 & & \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \\
 & & A \cap S & \xlongequal{\quad} & A \cap S & & \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \\
 \mathbf{E}: 0 & \longrightarrow & A & \xrightarrow{f} & B & \xrightarrow{g} & C \longrightarrow 0 \\
 & & \downarrow & & \downarrow \gamma & & \parallel \\
 0 & \longrightarrow & A/(A \cap S) & \longrightarrow & B/(A \cap S) & \xrightarrow{\alpha} & C \longrightarrow 0 \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \\
 & & 0 & & 0 & &
 \end{array}$$

α bir **Split**-epimorfizmasıdır. Dolayısıyla, öz sınıf özelliklerinden, α bir $\langle \mathbf{S}\text{-Büt} \rangle$ -epimorfizmasıdır. Ayrıca, $S \cap A$ Goldie burulma modülü olduğundan dolayı, γ bir $\langle \mathbf{S}\text{-Büt} \rangle$ -epimorfizmasıdır. Öz sınıfların P-3) özelliğinden, $g = \alpha \gamma$ epimorfizmasının bir $\langle \mathbf{S}\text{-Büt} \rangle$ -epimorfizması olduğu bulunur. Buradan, $\mathbf{E} \in \langle \mathbf{S}\text{-Büt} \rangle$ olduğu elde edilir.

Bir sonraki sonuçta $\overline{\mathbf{S} - \mathbf{Büt}}$ öz sınıfının tekilsiz modüller tarafından injektif olarak üretildiğini göstereceğiz.

Teorem.4. $\mathbf{E}: 0 \rightarrow A \xrightarrow{f} B \xrightarrow{g} B/A \rightarrow 0$ dizisinin genişletilmiş \mathbf{S} -bütünleyen dizisi olması için gerek ve yeter koşul her N tekilsiz modülü için $\text{Hom}(\mathbf{E}, N)$ nin tam olmasıdır.

İspat. (\Rightarrow) $\mathbf{E}: 0 \rightarrow A \xrightarrow{f} B \xrightarrow{g} B/A \rightarrow 0$ dizisi genişletilmiş \mathbf{S} -bütünleyen dizisi ve N tekilsiz modül olmak üzere $f_*: A \rightarrow N$ bir homomorfizma olsun. Öz sınıf özelliklerinden, $f_*(\mathbf{E}): 0 \rightarrow N \xrightarrow{i} X \xrightarrow{\alpha} B/A \rightarrow 0$ dizisi genişletilmiş \mathbf{S} -bütünleyen dizisidir. Öyleyse, $S+N=X$ ve $S \cap N$ Goldie burulma modülü olacak şekilde bir $S \leq X$ vardır. Fakat $S \cap N$, N 'nin alt modülüdür ve dolayısıyla tekilsiz modüldür. Bu yüzden $S \cap N = 0$ olmak zorundadır. Buradan, $S \oplus N = X$ olduğu bulunur. Aşağıdaki değişmeli diagramı düşünelim:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \mathbf{E}: 0 & \longrightarrow & A & \xrightarrow{g} & B & \longrightarrow & B/A \longrightarrow 0 \\
 & & \downarrow f & & \downarrow \gamma & & \parallel \\
 f_*(\mathbf{E}): 0 & \longrightarrow & N & \xrightarrow{i} & X & \xrightarrow{\alpha} & B/A \longrightarrow 0 \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \\
 & & 0 & & 0 & &
 \end{array}$$

$f_*(\mathbf{E})$ parçalanmış kısa dizi olduğundan dolayı, $u^{-1} = 1_N$ olacak şekilde $u^{-1}: X \rightarrow N$ homomorfizması vardır. Dolayısıyla $(u^{-1} \gamma)g = f$ olacak şekilde $u^{-1} \gamma: B \rightarrow N$ homomorfizması bulunmuş olduk.

(\Leftarrow) Aşağıdaki diagramı düşünelim:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & 0 & & 0 & & \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \\
 & & Z_2(A) & \xlongequal{\quad} & Z_2(A) & & \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \\
 E : 0 & \longrightarrow & A & \xrightarrow{f} & B & \xrightarrow{g} & B/A \longrightarrow 0 \\
 & & \downarrow & & \downarrow \gamma & & \parallel \\
 f_*(E) : 0 & \longrightarrow & A/Z_2(A) & \longrightarrow & B/Z_2(A) & \xrightarrow{\alpha} & B/A \longrightarrow 0 \\
 & & \downarrow & & \downarrow & & \\
 & & 0 & & 0 & &
 \end{array}$$

Kabülümüzden, $A/Z_2(A)$ tekilsiz olduğundan dolayı, $f_*(E)$ parçalanmış kısa dizidir. Dolayısıyla $Z_2(A) \subseteq X$ ve $(A/Z_2(A)) \oplus (X/Z_2(A)) = B/Z_2(A)$ olacak şekilde bir $X \subseteq B$ vardır. O zaman $A+X=B$ ve $A \cap X = Z_2(A)$ olduğu kolayca elde edilir. Buradan, E kısa tam dizisinin genişletilmiş S-bütünleyen olduğu elde edilir.

$\overline{S - Büt}$ öz sınıfı Goldie burulma modüllerinin sınıfı tarafından eşinjektif olarak üretilmektedir.

Teorem.5. T , Goldie burulma modüllerinin sınıfı olsun. $\overline{k(T)} = \overline{S - Büt}$.

İspat. Her Goldie Burulma modülü $\overline{S - Büt}$ -eşinjektif olduğundan dolayı, $\overline{k(T)} \subseteq \overline{S - Büt}$ olduğu açıktır. Tersini için $E: 0 \rightarrow A \xrightarrow{f} B \xrightarrow{g} C \rightarrow 0$ dizisi genişletilmiş S-bütünleyen dizisi olsun. Öyleyse, $S+A=B$ ve $S \cap A$ Goldie burulma modülü olacak şekilde bir $S \subseteq B$ vardır. Teorem 3'ün ispatında verilen diagrama göre hareket edersek, $S \cap A$ Goldie burulma modülü olduğundan dolayı, γ bir $\overline{k(T)}$ -epimorfizmasıdır. α Split-epimorfizma olduğundan dolayı, α da bir $\overline{k(T)}$ -epimorfizmasıdır. Öz sınıfların P-3) özelliğinden $g = \alpha\gamma$ bir $\overline{k(T)}$ -epimorfizması olduğu bulunur. O zaman, $\overline{S - Büt} \subseteq \overline{k(T)}$ olduğu bulunur.

Her tekil sağ R-modülün injektif olduğu R halkasına sağ SI-halkası denir. R bir sağ SI-halkasıdır ancak ve ancak R sağ tekilsiz halka ve her tekil sağ R-modül yaribasittir [10]. SI halkasının yeni bir karakterizasyonunu $\overline{S - Büt}$ öz sınıfı yardımıyla aşağıdaki gibi verdik.

Sonuç.6. Aşağıdaki koşullar bir R halkası için denktir.

1. Her Goldie burulma sağ R-modülü injektiftir.
2. R sağ SI-halkasıdır.
3. $\overline{S - Büt} = \text{Split}$.

İspat. (1) \leftrightarrow (2) açıktır. (1) \rightarrow (3) Teorem 5'ten elde edilir. (3) \rightarrow (1) T bir Goldie burulma modülü olsun. $E: 0 \rightarrow T \xrightarrow{f} E(T) \xrightarrow{g} C \rightarrow 0$ kısa tam dizisini düşünelim. T, Goldie burulma modülü olduğundan dolayı, E dizisi genişletilmiş S-bütünleyen dizisidir. O zaman, kabülümüzden, E parçalanandır, ve bu yüzden T, injektif E(T) modülünün direkt toplam terimine izomorftur. Buradan T'nin injektif olduğu elde edilir.

I, R halkasının bir sağ ideali olsun. Her K sağ ideali için, $(1-e)K \subseteq I$ olacak şekilde bir $e^2 = e \in K$ var ise, R halkasına I-yarımükemmel (I-semiperfect) halka denir, [15]. R sağ $Z_2(R_R)$ -yarımükemmel halkadır ancak ve ancak R yarımükemmel halkadır ve $J(R) = Z(R_R)$ dir, [16, Corollary 37].

Önerme.7. R halkasının sağ $Z_2(R_R)$ -yarımükemmel halka olması için gerek ve yeter koşul $\overline{S - Büt} = \text{Abs}$ olmasıdır.

İspat. (\Rightarrow) R nin sağ $Z_2(R_R)$ -yarımükemmel halka olduğunu kabul edelim. O zaman, [16, Theorem 49]'dan, her tekilsiz sağ R-modül injektiftir. Teorem 4 aracılığıyla $\overline{S - Büt} = \text{Abs}$ olduğu elde edilir. (\Leftarrow) $\overline{S - Büt} = \text{Abs}$ olduğunu kabul edelim. O zaman, Teorem 4'ten, her tekilsiz sağ R-modülün injektif olduğu elde edilir. Buradan [16, Theorem 49] yardımıyla, R nin sağ $Z_2(R_R)$ -yarımükemmel halka olduğu bulunur.

Özel olarak Önerme 7'den, R sağ $Z_2(\mathbb{R}_R)$ -yarımükemmel halka ise, her **S-Büt**-projektif modülün projektif olduğu bulunur. Çalışmamızın son kısmında, değişmeli C -halkaları üzerinde, her **S-Büt**-projektif modülün düz (flat) modül olduğunu göstereceğiz.

Sıfırdan farklı bir M modülünün 0 ve M den başka alt modülü yoksa, M ye basit modül denir.

Önerme.8. Değişmeli R halkası üzerinde her injektif olmayan basit modül tekildir.

İspat. U injektif olmayan basit bir modül olsun. U 'nun projektif bir modül olduğunu varsayalım. O zaman U^{++} injektif olur, çünkü $U \cong U^+$ ve bir projektif (düz) modülün karakter modülü injektiftir. U , [17, Proposition 5.3.9]'dan, U^{++} injektif modülünün saf alt modülüdür. Fakat U **Saf**-injektif modüldür, dolayısıyla U injektif U^{++} modülünün doğrudan toplam terimine izomorftur. Buradan U 'nin injektif olduğu elde edilir, çelişki. Dolayısıyla, U tekildir.

R halkasının her büyük temel sağ I ideali için $\text{Soc}(R/I) \neq 0$ ise, yani R/I basit alt modüle sahip ise, R 'nin sağ C -halkası olduğu söylenir, [1,10.10]. Sol mükemmel halkalar ve sağ yarı-artin halkaları sağ C -halkalarının iyi bilinen örnekleridir. Sağ C -halkalarının iyi bilinen karakterizasyonu şu şekildedir: R , her basit S sağ R -modülü için $\text{Ext}_1^R(S, M) = 0$ iken M 'nin injektif olduğunu ima etmesi durumunda sağ C -halkasıdır [18, Lemma 4]. Son olarak, değişmeli C -halkası üzerinde, her **S-Büt**-projektif modülün düz modül olduğunu göstereceğiz. **S-Büt**-projektif modüller ile **S – Büt**-projektif modüllerin aynıdır [4].

Teorem. 9. R , değişmeli C -halkası olsun. Her **S-Büt**-projektif modül düz modüldür.

İspat. M bir **S – Büt**-projektif modül olsun. O zaman her T Goldie burulma modülü için, [14, Theorem 3.1]'den, $\text{Ext}_1^R(M, T) = 0$ olur. Özel olarak, Önerme 8'den, her S basit modülü için $\text{Ext}_1^R(M, S) = 0$ olur. Eğer R değişmeli halka ve E bir injektif eş-üreteç(cogenerator) ise, $\text{Hom}(S, E) \cong S$ olduğunu hatırlatalım. O zaman, her basit S modülü için, $\text{Ext}_1^R(M, \text{Hom}(S, Q/Z)) = 0$ olur. Standart birinci ve ikinci eşdeğer(adjoint) izomorfizm teoremlerinden $\text{Ext}_1^R(S, \text{Hom}(M, Q/Z)) \cong \text{Hom}(\text{Tor}_1^1(M, S), Q/Z) \cong \text{Ext}_1^R(M, \text{Hom}(S, Q/Z)) = 0$, [19, Teorem 12.75]. R bir C -halkası olduğundan, $\text{Hom}(M, Q/Z)$ injektif modüldür. Dolayısıyla, [18, Proposition 3.54] yardımıyla, M düz modüldür.

Teşekkür

Bu araştırma, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: 10871).

Yazarların Katkısı

Bu makalenin hazırlanması için gerekli çalışmaların tümü yazar tarafından yapılmıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Clark J., Lomp C., Vanaja N., Wisbauer R. 206. Lifting modules. Birkhauser Verlag, Basel.
- [2] Crivei S. 2004. Injective modules relative to torsion theories. EFES Publishing House, Cluj-Napoca.
- [3] Golan J.S. 1986. Torsion Theories. Longman Scientific & Technical, Harlow.

- [4] Alizade R., Mermut E. 2015. Proper classes related with complements and supplements. *Palestine Journal of Mathematics*, 4 (Spec. 1): 471-489.
- [5] Pancar A., Türkmen B.N., Nebiyev C., Türkmen E. 2019. On a new variation of injective modules. *Communications, Series A1: Mathematics and Statistics*, 68 (1): 702-711.
- [6] Kara Y., Tercan A. 2018. When some complement of a z-closed submodule is a summand. *Communications in Algebra*, 46 (7): 3071-3078.
- [7] Tütüncü D.K., Toksoy S.E. 2013. Absolute co-supplement and absolute co-coclosed modules. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 42 (1): 67-79.
- [8] Sözen E. Ö., Eren Ş. 2017. Modules that Have a δ -Supplement in Every Extension. *European Journal of Pure and Applied Mathematics*, 10 (4): 730-738.
- [9] Koşar B., Türkmen B.N. 2016. A generalization of oplus-cofinitely supplemented modules. *Bulletin of the Iranian Mathematical Society*, 42 (1): 91-99.
- [10] Goodearl K.R. 1972. Singular torsion and the splitting properties. *American Mathematical Society, Providence, R.I.*
- [11] Durğun Y., Ozdemir S. 2017. On S-closed submodules. *Journal of the Korean Mathematical Society*, 54 (4): 1281-1299.
- [12] Sklyarenko E.G. 1978. Relative homological algebra in the category of modules. *Uspekhi Matematicheskikh Nauk*, 33 (3): 85-120.
- [13] Pancar A. 1997. Generation of proper classes of short exact sequences. *International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences*, 20 (3): 465-473.
- [14] Kepka T. 1973. On one class of purities. *Commentationes Mathematicae Universitatis Carolinae*, 14: 139-154.
- [15] Yousif M.F., Zhou Y. 2002. Semiregular, semiperfect and perfect rings relative to an ideal. *Rocky Mountain Journal of Mathematics*, 32: 1651-1671.
- [16] Nicholson W.K., Zhou Y. 2005. Strong Lifting. *Journal of Algebra*. 285: 795-818.
- [17] Enochs E., Jenda O.M.G. 2000. Relative homological algebra. *de Gruyter Expositions in Mathematics*, de Gruyter, Berlin.
- [18] Smith P.F. 1981. Injective modules and prime ideals. *Communications in Algebra*, 9 (9): 989-999.
- [19] Rotman J. 1979. An introduction to homological algebra. *Academic Press, New York.*

Araştırma Makalesi / Research Article

**Sülfametyazol-2,2'-Bipiridin Tuzunun Yapısal ve Spektral İncelenmesi:
Deneysel ve Moleküler Modelleme Çalışması**

Filiz ÖZTÜRK^{1*}, Tuğba AYCAN², Ahmet Hilmi ÇON³

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Samsun

²Sinop Üniversitesi, Fizik Bölümü, Samsun

³Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Samsun

(ORCID: 0000-0002-0493-0446) (ORCID: 0000-0002-5313-7807) (ORCID: 0000-0002-1225-0133)

Öz

Bu çalışmada sülfametyazol-2,2'-bipiridin tuzunun sentezi, spektroskopik özellikleri (IR, UV-Vis ve termal) açıklanmaktadır. Birim hücrenin asimetric biriminde, bir sülfametyazol, bir 2,2'-bipiridin içermektedir. Karakterizasyon için tek kristal X-ışını kırınımı tekniği kullanılmıştır. 296 K' de tek kristal X-ışını kırınımı sonucuna göre P2₁/n monoklinik uzay grubunda a = 8.658 (3) Å, b = 24.686 (6) Å, c = 9.927 (4) Å, α = 90°, β = 103.61 (3)°, γ = 90° ve Z = 4 olarak kristallendiği görülmüştür. Molekülün FT-IR ve UV-Vis spektroskopileri teorik ve deneysel olarak karşılaştırılmıştır. Teorik hesaplamalar ve optimize edilmiş geometrik parametrelerin tümü, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), B3LYP hibrit yöntemi 6-31G (d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. TGA ile termal özellikler incelenmiştir. Kompleksin *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans* ve *Aspergillus flavus*'a karşı antimikrobiyal çalışmaları yapılmıştır. Optimize edilmiş kompleks, 5J9B, 5BMM, 5HTG, 1ZUV, 4F0V ve 4YNU'ya yerleştirilerek biyolojik aktivitesi teorik olarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Sülfametyazol, X-ışını kristal yapısı, Spektral Analiz, Modelleme çalışmaları, Antibakteriyel özellik.

**Investigation of structural and spectral of Sulfamethiazole-2,2'-Bipyridine
Salt: Experimental and molecular modeling study**

Abstract

The present study describes the synthesis, spectroscopic properties of 2,2'-Bipyridine Salt of Sulfamethiazole. The asymmetrical part of the unit cell contains one sulfamethiazole, one 2,2'-Bipyridine. The techniques used for the characterization have been single crystal X-ray diffraction. The single crystal X-ray diffraction analysis at 296 K crystallizes in the monoclinic space group P2₁/n with a = 8.658(3) Å, b = 24.686(6) Å, c = 9.927(7) Å, α = 90°, β = 103.61 (3)°, γ = 90° and Z = 4. FT-IR and UV-Vis spectroscopies of the molecule were compared theoretically and experimentally. All of theoretical calculations and optimized geometric parameters have been calculated by using density functional theory (DFT) with hybrid method B3LYP by 6-31G(d,p) basis set. Thermal properties have been investigated with TGA. The antimicrobial study was performed against *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans* and *Aspergillus flavus*. The optimized complex is docked to the 5J9B, 5BMM, 5HTG, 1ZUV, 4F0V and 4YNU and the biological activity was also investigated theoretically.

Keywords: Sulfamethiazole, X-ray crystal structure, Spectral Analysis, Modelling Studies, Antibacterial property.

1. Giriş

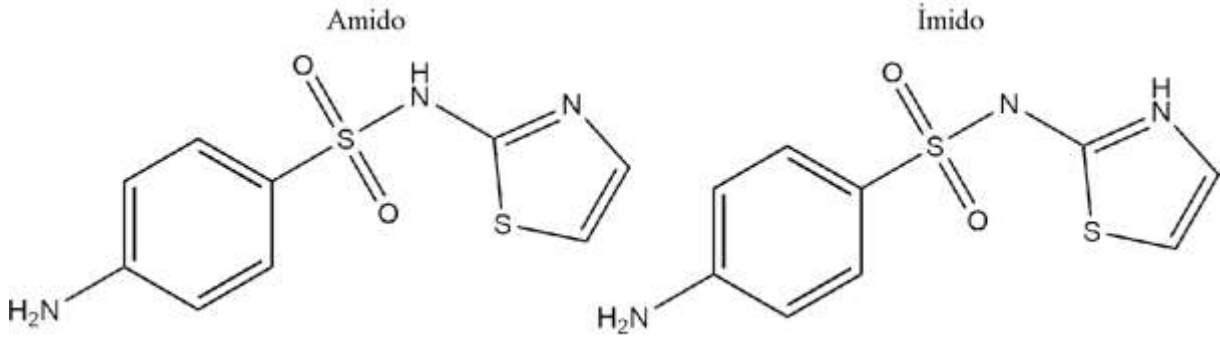
Sülfonilamid ve sülfonamid türevlerine sahip gruplar yapısal olarak –SO₂NH– kısmında değişiklik oluşturulmadan farklı fonksiyonel grupların değişimi yoluyla çok çeşitli farmakolojik aktiviteler

*Sorumlu yazar: filiz.ozturk@omu.edu.tr

Geliş Tarihi: 25.07.2019, Kabul Tarihi: 22.03.2020

sergileyebildiği bilinmektedir [1, 2]. Farmakolojik etkinliklerinden dolayı ise tedavi amaçlı olarak kullanılan önemli bir ilaç sınıfı olmaya devam etmektedir. Antibakteriyel sülfonamidler [3], diğer ilaçlar ile birlikte veya tek başlarına kemoterapide kullanılmaktadır [4]. Çinko enzim karbonik anhidrazı (CA, EC 4.2.1.1) inhibe eden sülfonamidler diüretik, antiglokoma veya antiepileptik gibi birçok uygulamaya sahip olmaları nedeniyle, sülfonamidler tedavi sürecinde önemli bir rol oynamaya devam etmektedir [5-7].

Sülfametyazol [4-amino-N-(5-metil-1,3,4-tiazol-2-yl) benzensülfonamid; Hsmtz], sülfonamid grubu ilaçların arasında en önemlilerinden biridir. Fonksiyonel dispepsi hastalarında, gastrik boşalmanın değerlendirilmesinde kontrast madde içeren kapsüller olarak kullanılmıştır [8]. Sülfonamid grubuna bağlı süstitüentin bazik bir grup içerdiği sülfonamidler tautomerizm gösterebilir [9]. Protonun sülfonamid azot atomuna bağlı olduğunda tautomer, amino veya amido tautomeri olarak adlandırılırken, protonun tiyazol halkasına bağlı olduğunda tautomer, imino veya imido tautomeri olarak adlandırılır (Şekil 1) [10].



Şekil 1. 4-amino-N-(5-metil-1,3,4-tiazol-2-yl)sulfanilamid (sülfametyazol)

Sülfonamid grubu ilaç molekülündeki kuvvetli hidrojen bağlanma işlevleri (iki donör: amin NH_2 ve imin NH ; beş alıcı: iki sülfonil O atomu, tiyazolidin N ve S ve imidin N), konformer ortaklarla birlikte ko-kristaller oluşturma kabiliyetine sahiptir. İlaçların biyofarmasötik özelliklerinin birlikte kristalleştirme ile geliştirilebileceği bildirilmiştir [11]. Farmasötik kristallerin daha düşük çözünme hızına sahip olması kristalin biyolojik açıdan etkinliğini artırır. Sülfonamid grubu ilaçlar, molekülündeki hidrojen bağlanan grupların varlığından dolayı ko-kristal formunda kristalleşmiştir.

Çalışmada ilk olarak sülfametyazolün (Hsmtz), 2,2'-bipiridin (bipy) ile sentezlenmiştir. Elde edilen tuz kristallerin yapısal (XRD) ve spektral (IR ve UV-Vis) analizleri yapılmıştır. 6-31G(d,p) Baz seti kullanılarak B3LYP Hibrit metodu ile DFT kullanılarak geometrik parametreler optimize edilerek, teorik hesaplaması yapılmıştır. TG, DTG ve TGA eğrileri incelenerek termik analiz sonuçları elde edilmiştir. Antibakteriyel çalışmada ise ko-kristalin *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterileri ile *Candida albicans* ve *Aspergillus flavus* mantarlarına karşı etkisi incelenmiştir. Buna ilaveten optimize edilen kompleks Protein Data Bank'tan (<http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>) alınan 5J9B, 1ZUV, 5BMM, 4F0V, 5HTG ve 4YNU ID kodlu proteinlere yerleştirilmiştir. Proteinin aktif bölgeleri ile kompleks hidrojen bağları ve zayıf etkileşimler yaparak, biyolojik aktivitesi teorik olarak incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kompleksin Hazırlanması

Sülfametyazolün (2 mmol, 0.506g) sulu-metanol çözeltisi (20 mL) NaOH ile nötrleştirildi. 2,2'-bipiridin (2 mmol, 20 mL) metanol çözeltisi karıştırılarak bu bileşiklerin sulu-metanol çözeltilerine ilave edildi ve son çözelti oda sıcaklığında bekletildi. Yaklaşık dört hafta sonra, renksiz, iyi şekillendirilmiş tek kristaller elde edildi. X-ışını difraksiyon çalışmaları için uygun ölçülerde iyi geliştirilmiş tek kristaller seçildi. Elementel analiz sonuçları; $C_{22}H_{35}CuN_9O_7S_4$; Hesaplanan: C, %53,50; H, %4,25; N, %19,70; S, %15,03. Bulunan: C, %58,07; H, %5,07; N, %17,84; S, %11,50.

2.2. Genel Metotlar

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, merkez laboratuvarında element analizleri (C, H, N, S) yapılmıştır. IR spektrumu, Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Örnekler KBr tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. TG eğrisi, HITACHI-SII 7300 termal analizör ile azot atmosferinde 10 K min⁻¹'lik bir ısıtma hızında ve platin kaplar kullanılarak 25-1000 °C'lik bir sıcaklık aralığında kaydedilmiştir. Oda sıcaklığında, DMF ve etanol (%50+%50) çözeltilisindeki UV-Görünür spektrumu 190 ila 800 nm arasında Evolution 220 UV-Vis spektrometresi ile kaydedilmiştir.

2.3. X-ışını Kristalografisi

Uygun tek kristal, bir cam fibere monte edilmiştir ve veri toplama, MoK_α radyasyonu ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) kullanılarak bir STOE IPDS(II) görüntü plakası dedektörü üzerinde gerçekleştirilmiştir. Veri toplama: Stoe X-AREA, hücre iyileştirme: Stoe X-AREA ve veri azaltma: Stoe X-RED kullanılmıştır [12]. Yapı, SIR-97 [13] kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözüldü ve anizotropik yer değiştirme parametreleri, hidrojen olmayan atomlara, F²' ye bağlı olarak tam matrisli en küçük kareler arıtımı SHELXL-2016 [14] kullanılarak uygulanmıştır. Kristal yapının detayları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kompleksin kristal veri, veri toplama ve yapı arıtım parametreleri.

Formül	C ₁₉ H ₁₈ N ₆ O ₂ S ₂
Moleküler ağırlığı (g.mol ⁻¹)	426.51
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n
Kristal rengi	Yeşil
Kristal boyutu (mm)	0.76x0.50x0.07
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	8.658 (3), 24.686 (6), 9.927 (4)
α , β , γ (°)	90, 103.61 (3), 90
V (Å ³)	2062.2 (12)
Z	4
λ (Mo K _α) (Å)	0.71073
μ (mm ⁻¹)	0.29
D _{hes} (g.cm ⁻³)	1.374
F(000)	888
Data toplama θ aralığı (°)	1.7–27.3
Ölçülen yansımalar	15407
Bağımsız yansımalar	4285 i
R ₁ , wR ₂	0.040, 0.091
S	0.79
R _{int}	0.075
$\Delta\rho_{\text{maks}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	0.20, -0.24

2.4. Antimikrobiyal Duyarlılık Testleri

Ko-kristalin ve ligandın, *Staphylococcus aureus* ATCC 33862 (Gram pozitif), *Bacillus subtilis* NRRL-B 209 (Gram pozitif), *Escherichia coli* ATCC 25922 (Gram negatif), *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 (Gram negatif), *Candida albicans* ATCC 10131 ve *Aspergillus flavus* MAM 200682 indikatör mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktivitesi, Ulusal Klinik Laboratuvar Standartları Komitesi (NCCLS) önerilerine (2002, 2006) göre, mikro seyreltme tekniği (96 kuyucuklu mikroparka tekniği) kullanılarak minimum inhibe edici konsantrasyonlar (MIC) olarak belirlenmiştir [15,16]. Bu analizde, çoğaltma ortamı olarak bakteri suşları için Mueller-Hinton Broth (Merck); maya suşu için RPMI 1640 broth (Merck) ve küf suşu sporlarını elde etmek için de Potato Dextrose Agar (Merck) besiyerleri kullanılmıştır. Antimikrobiyel aktivitesi test edilecek kompleks ve ligandı 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ile 512 $\mu\text{g mL}^{-1}$

konsantrasyon arasında içerecek şekilde iki seri halinde ortamlar hazırlanmış ve 96 kuyucuklu mikropolanın kuyucuklarına 100 µL hacimlerde ilave edilmiştir.

Kuyucuklara aşılacak için bakterilerin 18 saatlik, mayanın 24 saatlik kültürleri ile küf sporlarından 0.5 Mc Farland standardına eşdeğer yoğunluğa sahip süspansiyonlar hazırlanmış ve mikropolara kuyucuklarındaki ortamlara bakteriler için 5×10^5 CFU mL⁻¹, mayalar için 0.5×10^3 ila 2.5×10^3 CFU mL⁻¹ son konsantrasyon olacak şekilde aşılanmıştır. Daha sonra mikropolakalar, bakteriler için 35°C'de 20 saat, maya için 25°C'de 48 saat, küf için de 25°C'de 72-96 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonucu en düşük MIC değerini belirlemek için gelişme varlığı bakteri ve mayalarda spektrofotometrik ölçüm, küflerde gözle kontrol edilerek saptanmıştır.

2.5. Moleküler Modelleme Çalışması

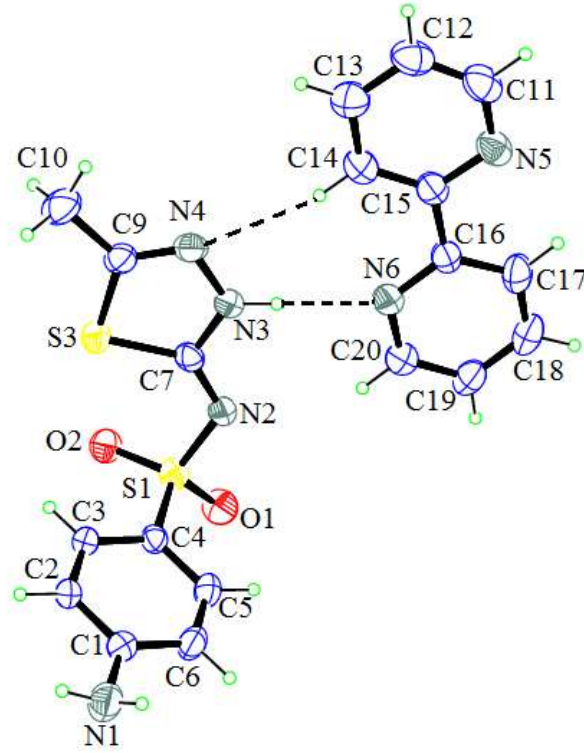
Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları Gaussian-09 yazılımı kullanılarak yapıldı [15]. Kompleksin minimum enerji moleküler geometrisi, B3LYP hibrit metodu kullanılarak hesaplandı. Geometrik optimizasyon 6-31G(d,p) baz setinde yapıldı. Moleküler yerleştirme (MD) yapısal moleküler biyoloji ve bilgisayar destekli ilaç tasarımında önemli bir yöntemdir. *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans* ve *Aspergillus flavus* kristal yapıları sırasıyla Protein Veri Bankası'ndan indirildi (Sırasıyla; PDB ID: 5J9B, 1ZUV, 5BMM, 4F0V, 5HTG ve 4YNU <http://www.rcsb.org/pdb>). Moleküler yerleştirme çalışmaları AutoDock Tool (ADT) v1.5.6 ve AutoDock Vina yerleştirme yazılımı ile gerçekleştirildi [16]. AutoDock Tool yazılımı ile protein rezidülerine polar hidrojen atomları eklendi. Kompleks üzerindeki her bir atom tipi için önceden hesaplanmış atomik afinite ızgarası haritası AUTOGRID ile oluşturuldu. (x x (Å)) ızgara kutusu 1 Å aralıktır. Kompleks ve proteinler arasındaki etkileşimler Discovery Studio Visualizer yazılımı ile gerçekleştirildi [17].

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. X-ışını Çalışması ve Optimize Geometri

XRD sonuçlarına göre, kompleks birim hücre başına dört molekül ($Z = 4$) ile $P2_1/n$ uzay grubuna sahiptir. Monoklinik kristal sistemine sahip kompleksin hücre boyutları şu şekildedir; $a = 8.658$ (3) Å, $b = 24.686$ (6) Å, $c = 9.927$ (4) Å ve $\beta = 103.61$ (3)°. Kompleksin asimetrik biriminde bir sülfametyazol molekülü ve bir 2,2' bipiridin molekülü içerir (Şekil 2). Kristal oluşumunda amino formunda bulunan sülfametyazolün sülfonamido bölümündeki protonu, tiyadiazol halkasındaki azot atomuna bağlanarak imido formunda kompleks oluşumunun sağlandığı görülmektedir (Şekil 1).

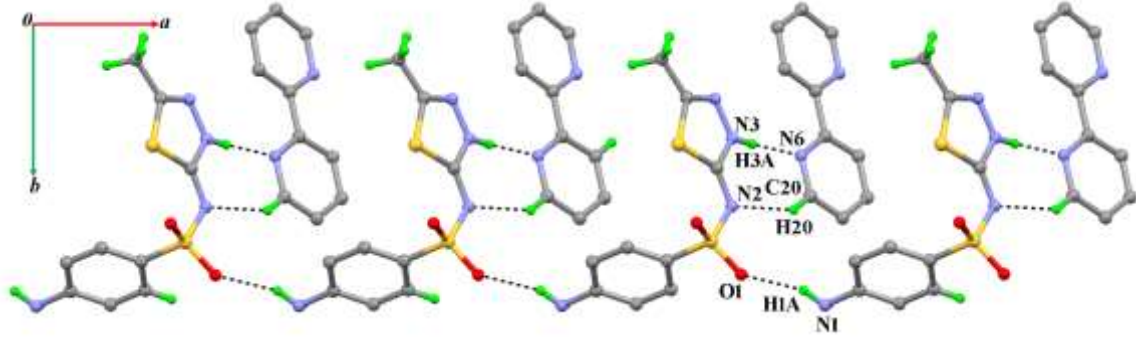
X-ışını analizi sonucu göz önüne alınarak, molekülün bağ uzunlukları incelendiğinde N2-S1 [1.607 (2)Å], C4-S1 [1.740 (2)Å], O1-S1 [1.4353 (17)Å], ve C1-N1 [1.364 (3)Å] sülfonamido grubu bağ uzunlukları literatürle karşılaştırıldığında kısaldığı, O2-S1 [1.4466 (18)Å] bağının ise uzadığı görülmektedir (Tablo 2). Bununla birlikte N3-N4 [1.371 (3)Å], C7-N2 [1.313 (3)Å] ve C7-N3 [1.344 (3)Å] tiyadiazol grubu bağ uzunluklarında ise neredeyse hiçbir değişim olmadığı görülmektedir [18]. Sülfonamido grubunun bağ uzunluklarındaki bu değişikliklerin kaynağının, kristal paketlenmede S ve O atomlarının yapmış olduğu hidrojen bağı etkileşimlerine bağlanabilir. Ayrıca trans formda kristallenen 2,2'-bipiridin bağ uzunlukları literatür ile karşılaştırıldığında sadece C15-C16 [1.371 (3)Å] bağ uzunluğunun uzadığı diğer bağ uzunluklarında ise neredeyse hiçbir değişimin olmadığı görülmektedir [19].



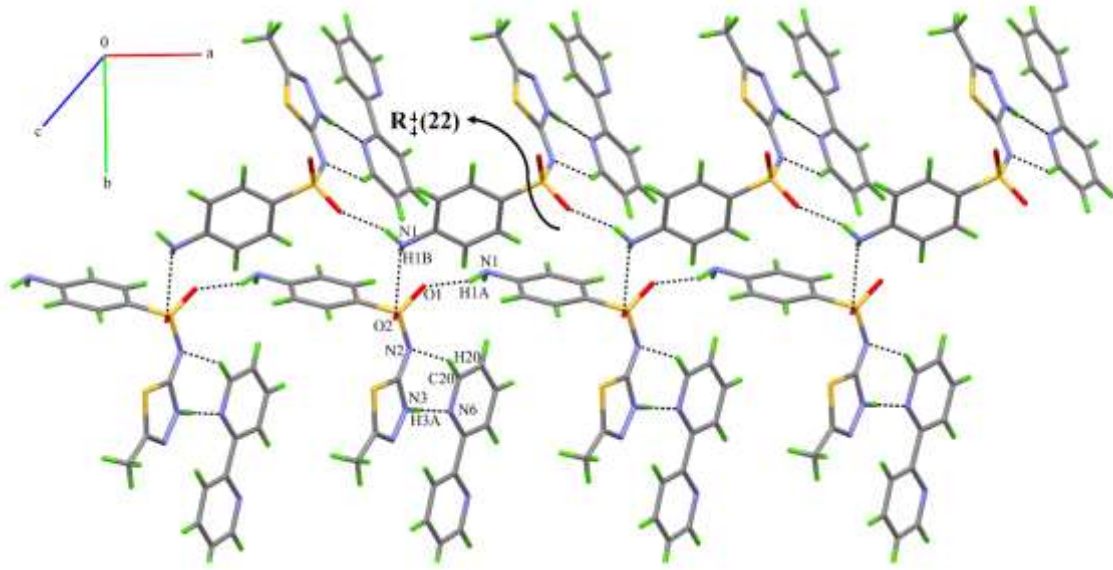
Şekil 2. Kompleksin moleküler yapısı

Tablo 2. Kompleksin deneysel ve hesaplamalı bağ uzunlukları, bağ açıları ve literatür karşılıkları

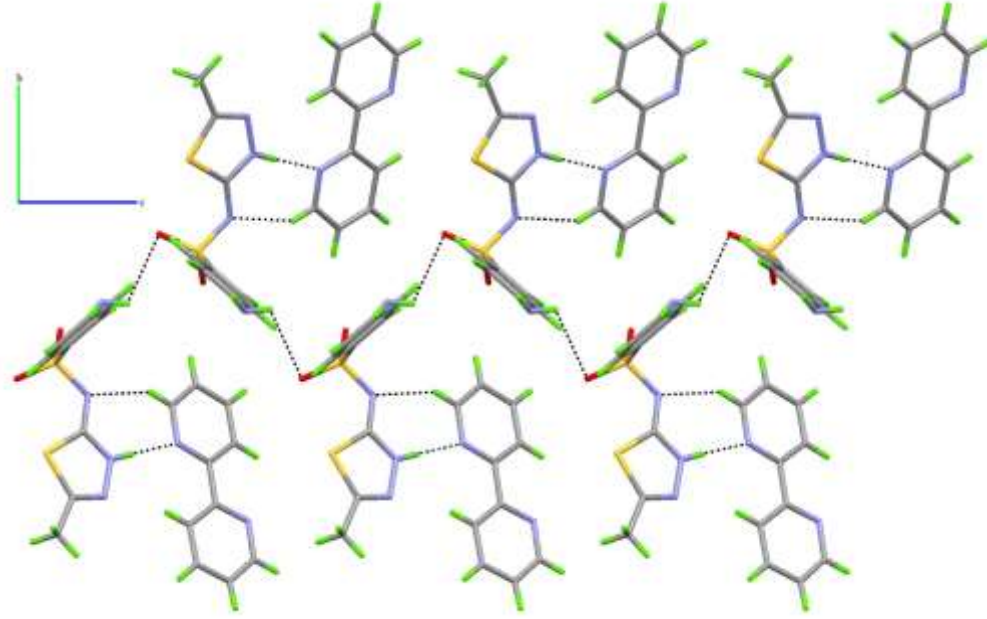
	Kompleks	[18]	[19]	DFT/6-31G(d,p)
Bağ uzunlukları (Å)				
N3-N4	1.371 (3)	1.372 (2)	-	1.365
C7-N2	1.313 (3)	1.318 (2)	-	1.299
C7-N3	1.344 (3)	1.334 (2)	-	1.360
N2-S1	1.607 (2)	1.6142 (14)	-	1.673
C4-S1	1.740 (2)	1.7544 (17)	-	1.781
O1-S1	1.435 (2)	1.4387 (15)	-	1.465
O2-S1	1.447 (2)	1.4396 (14)	-	1.479
C1-N1	1.364 (3)	1.387 (2)	-	1.386
C15-C16	1.485 (4)	-	1.471 (4)	1.492
N5-C15	1.346 (3)	-	1.350 (3)	1.349
C15-C14	1.370 (4)	-	1.372 (4)	1.402
C16-N6	1.343 (3)	-	1.347 (3)	1.347
C16-C17	1.387 (4)	-	1.383 (4)	1.402
Bağ açıları (°)				
C4-S1-N2	107.07	-	-	102.61
N3-C7-S3	107.88 (18)	107.97 (13)	-	106.99
N2-C7-N3	120.80 (20)	120.79 (15)	-	121.24
C7-N2-S1	119.27 (16)	120.34 (12)	-	120.69
O1-S1-O2	117.11 (12)	117.11 (12)	-	119.91
N1-C1-C6	120.70 (20)	120.36 (17)	-	120.55
C14-C15-C16	122.50 (20)	-	124.0 (2)	122.30
N5-C15-C16	115.80 (20)	-	114.9 (2)	115.65
C17-C16-C15	120.80 (30)	-	123.5 (3)	119.63
N6-C16-C15	118.30 (20)	-	115.3 (2)	118.75



Şekil 3. [100] doğrultusu boyunca ilerleyen C(8) zincirleri ile oluşan bir boyutlu ağ (Hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları çıkarılmıştır)



Şekil 4. 1D zincirlerin N1-H1B...O2 ve N1-H1A...O1 hidrojen bağları ile oluşan (110) düzlemindeki $R_4^1(22)$ halkaları



Şekil 5. a-ekseninden bakıldığında N1-H1B...O2ⁱⁱ hidrojen bağları ile oluşan C(8) zincirlerinin [001] doğrultusunda ilerleyerek oluşturduğu üç boyutlu yapı

Kompleksin kristal paketlenmesi, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler (C-H...N, N-H...O, N-H...S ve N-H...N) ile sağlanmaktadır (Tablo 3). Asimetrik birimde N-H...N and C-H...N molekül içi hidrojen bağları sülfametyazol ile 2,2'-bipiridini birbirine bağlamaktadır (Şekil 2). Sülfonamid grubunun azot atomu ile bipiridinin piridil halkasındaki karbon atomu arasında C20-H2...N2 molekül içi hidrojen bağı ve tiyadiazol halkasının azot atomu ile bipiridinin piridil halkasının azot atomu arasında ise N3-H3A...N2 molekül içi hidrojen bağı oluşmuştur. N1-H1A...O1ⁱ hidrojen bağları iki sülfametyazol ligandlarını birbirlerine bağlamaktadır. Bu hidrojen bağları [100] doğrultusunda C(8) zincirleri bir boyutlu ağı oluşturmuştur (Şekil 3). Bu bir boyutlu ağlar N1-H1B...O2ⁱⁱ hidrojen bağları ile bağlanarak $R_4^4(22)$ halkalarını meydana getirmiş (halka merkezleri $1+n_1, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; n_1, 0.34$ ve onun katları şeklindedir) ve (110) düzleminde iki boyutlu düzlem oluşturmuştur (Şekil 4). Bunun dışında aynı N1-H1B...O2ⁱⁱ hidrojen bağları ile oluşan C(8) zincirleri [001] doğrultusunda ilerleyerek üç boyutlu yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 5).

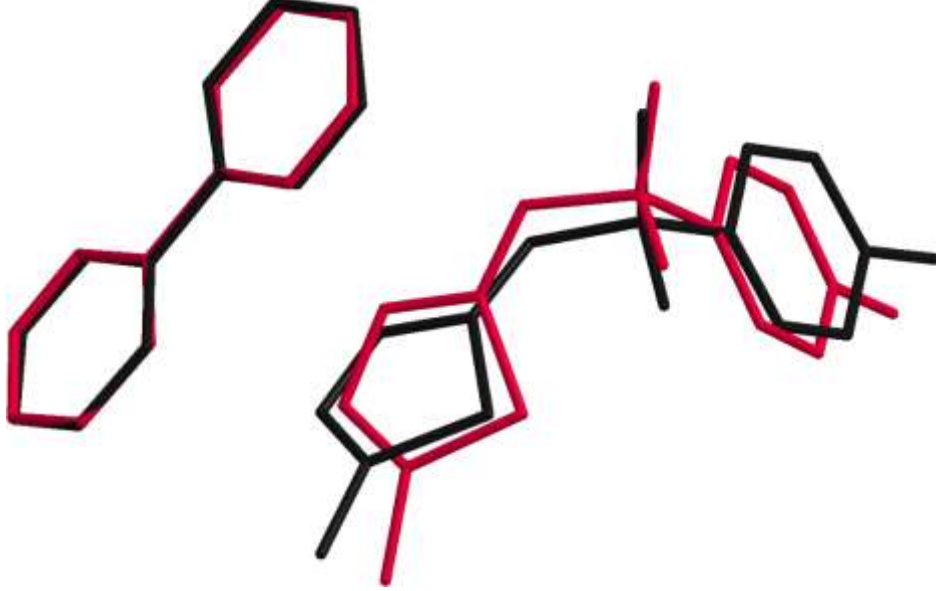
Tablo 3. Kompleksin hidrojen bağ geometrisi

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C20—H20...N2	0.93	2.60	3.420 (4)	148
N1—H1A...O1 ⁱ	0.86	2.12	2.943 (3)	160
N1—H1B...O2 ⁱⁱ	0.86	2.60	3.018 (3)	111
N1—H1B...S1 ⁱⁱ	0.86	2.99	3.688 (3)	139
N3—H3A...N6	0.86	2.02	2.877 (3)	177

Symmetry codes: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x-1/2, -y+1/2$

Gözlemlenen ve hesaplanan kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları Tablo 2'de listelenmiştir. Geometrik parametrelerin kuramsal değerleri deneysel değerler ile karşılaştırıldığında bağ uzunluklarında en fazla sapma N2-S1 bağ uzunluğunda 0.066 Å olarak görülmektedir. X-ışını sonuçlarına göre kompleksin C7-N2-S1 bağları elektronları ortaklaşa kullandığından N-S uzunluğu hesaplamalı sonuca göre daha kısadır [20]. Bağ uzunluğundaki bu sapmalardan dolayı bağ açısındaki en büyük sapmalar da C4-S1-N2 ve O1-S1-O2 bağ açılarında sırasıyla 4.46° ve 2.80° olduğu görülmektedir. Literatürle karşılaştırıldığında en büyük sapmaların yine N-S bağ uzunluklarında ve C-S-N bağ açılarında olduğu görülmüştür [21]. Geometrik parametrelerin teorik değerleri, küçük

farklılıklara rağmen neredeyse deneysel değerlerle uyumludur (Şekil 6). Bu farklılıklar, gaz fazındaki yok sayılan moleküler etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Deneysel ve teorik geometrik parametreler arasındaki uyum incelendiğinde, r.m.s.d 0.1032'dir. Bu değer, optimize edilmiş yapı ile deneysel yapının birbirleriyle oldukça uyumlu olduğunu göstermiştir.

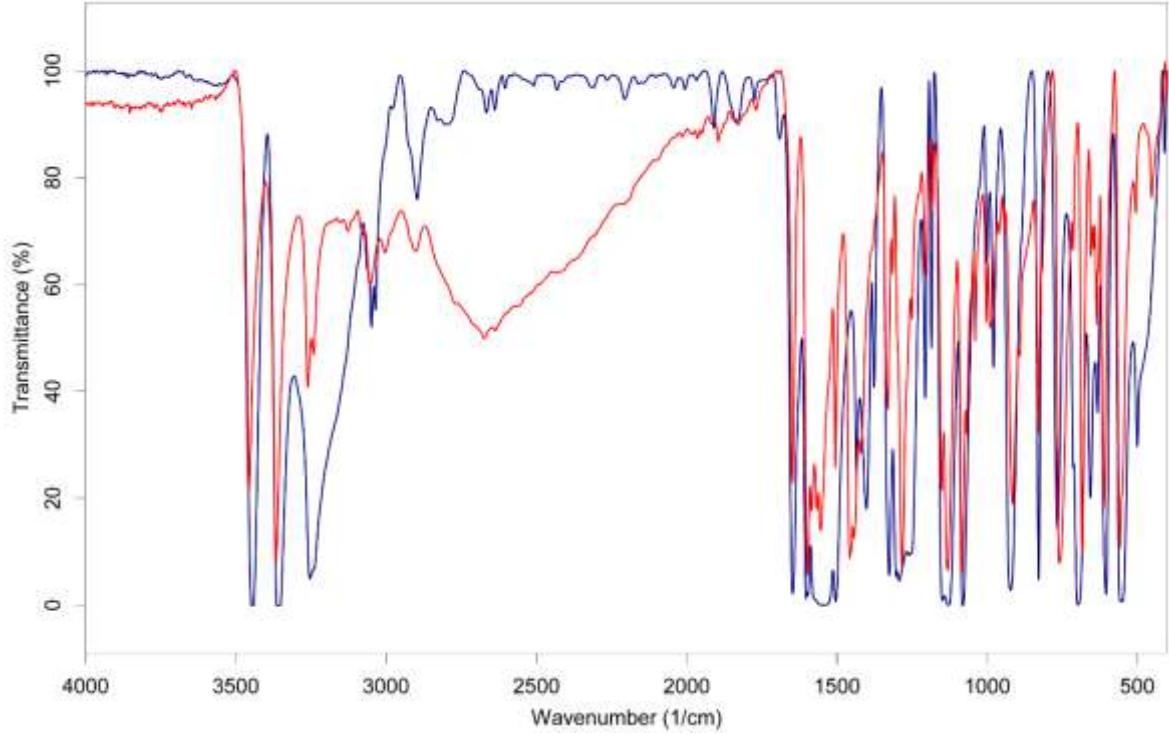


Şekil 6. Kompleks için optimize edilmiş (siyah) ve deneysel (kırmızı) yapısının üst üste binmiş görüntüsü

3.2. FT-IR Spektroskopisi

Kompleksin infrared spektrumunda deneysel ve teorik bantlar ile serbest Hsmtz ve literatür değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4'de listelenmiştir. Normal modlar için hesaplama sonucunda elde edilen frekansların deneysel değerlerden biraz farklı oldukları görülmektedir. Deneysel olarak elde edilen spektrumun katı faz numunesi kullanılarak kaydedilmiş olması, teorik hesaplamaların ise izole edilmiş, gaz faz molekülü kullanılarak yapılmış olması bu küçük farklılığın nedeni açıklamaktadır. Bunun için ampirik ölçeklendirme faktörleri (titreşim frekansı skala faktörü) dikkate alınarak yapılan teorik titreşim frekanslarını hesaplanması yapıldı [22]. Yapılan hesaplamalar sonucunda deneysel ile teorik veriler arasındaki titreşim frekansı skala faktörü literatüre uygun olarak kullanıldığı görülmektedir [23]. Kompleksin ve sülfametyazolün deneysel FT-IR spektrumu Şekil 7' de verilmiştir.

Serbest sülfametyazol ligandının IR spektrumunda, N-H gerilim titreşimine karşılık gelen bantlar 3444 cm^{-1} ve 3357 cm^{-1} de (sırasıyla asimetric ve simetric titreşimler) olduğu ve literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [24]. Kompleksin IR spektrumunun yüksek enerji bölgesindeki 3498 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} de bulunan absorpsiyon bantları, amino grubunun $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ ve $\nu_s(\text{NH}_2)$ titreşimlerine karşılık gelir (Şekil 7). Kompleksin titreşim bantları, serbest ligandın titreşim bantlarına göre daha yüksek frekanslara kaydığı görülmektedir. Bu kaymanın nedeni büyük olasılıkla NH_2 ve SO_2 gruplarını içeren kompleksler arasındaki hidrojen bağ etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır [25]. Hsmtz'nin N-H gerilme titreşimi ise imido formunda tiyadiazol halkasında 3254 cm^{-1} , amido formunda sülf grubunda 3242 cm^{-1} de iken kompleks oluşumu ile bu bantlar sırasıyla 3290 cm^{-1} ve 3248 cm^{-1} e kaymıştır. Amido-imido tautomeri özelliği gösteren Hsmtz ligandındaki imido pikindeki kayma bipy ligandı ile yapmış olduğu hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sülfametyazolün sülfonimido grubunun SO_2 grubunun titreşim frekanslarını ise incelediğimizde $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ 'nin 1318 cm^{-1} ve 1307 cm^{-1} e daha düşük frekansa kayarken $\nu_s(\text{SO}_2)$ 'nin ise 1190 cm^{-1} ve 1172 cm^{-1} e daha yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir. XRD sonuçlarındaki bağ uzunlarını ve kristal oluşumunda sülfametyazolün imido formunda olduğu göz önüne alındığında uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



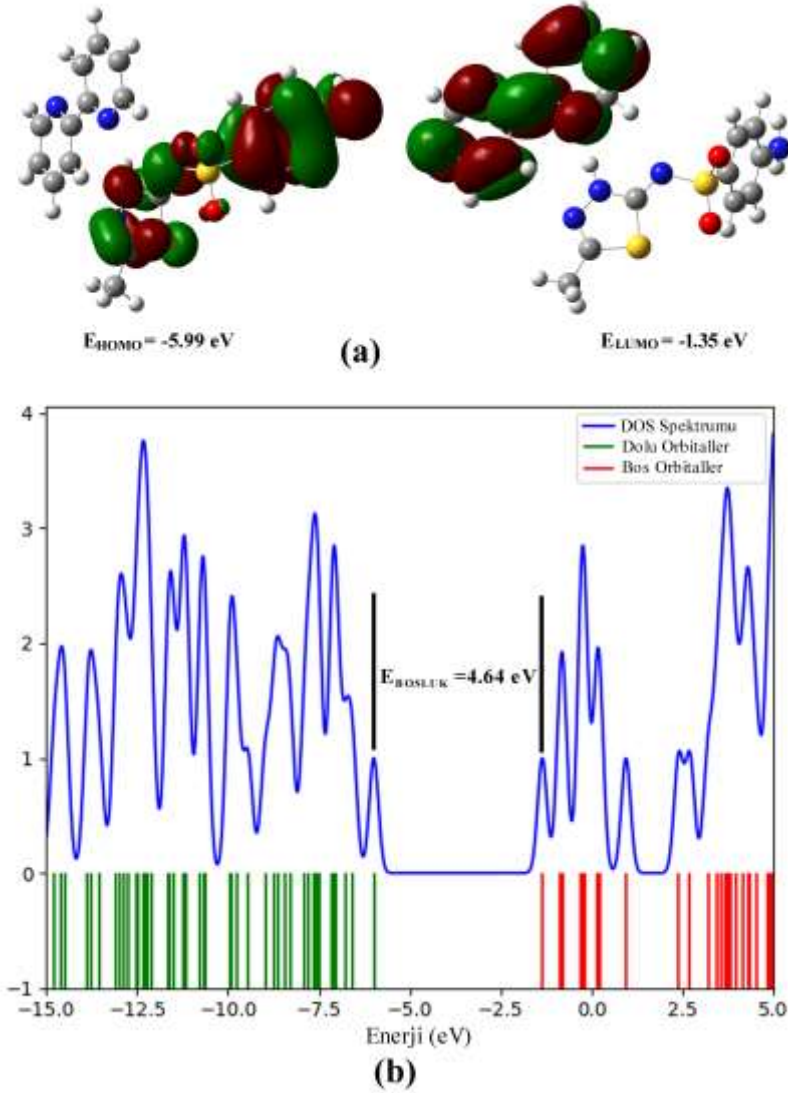
Şekil 7. Kompleksin deneysel IR spektrumu (kırmızı çizgi), sülfametyazolün deneysel IR spektrumu (mavi çizgi)

Tablo 3. Deneysel olarak ölçülen ve kuramsal olarak hesaplanan kompleksin karşılaştırılmalı titreşim pikleri (cm^{-1}) ve literatür değeri

Assignments	SMTZ	Experimental IR with KBr	[26]	DFT/B3LYP/6-31G(d,p)
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3444vs	3498sgeniş	3444	3505
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3357vs	3400s	3359	3407
$\nu(\text{NH})_{\text{imido}}$	3254vs	3290s	-	-
$\nu(\text{NH})_{\text{amido}}$	3242vs	3248s	3257	3257,3245
$\nu(\text{CH})_{\text{bipy}}$	-	3139w	-	-
$\nu(\text{CH})_{\text{fenil}} + \nu(\text{CH})_{\text{bipy}}$	3048s,3035s	3083w-2870w	-	3223-3163
$\nu(\text{CH}_3)_{\text{Hsmtz}}$	2897m		2917	3153-3052
$\delta(\text{NH}_2)_{\text{Hsmtz}}$	1647ws	1621ws	1604	1675-1653
$\delta(\text{NH})_{\text{imido}}$	-	1588m	-	-
Halka str. fenil	1602ws,1596ws	1575s, 1561s, 1532sh	-	1652, 1643
Halka str. bipy				
$\nu(\text{C-C})_{\text{bipy}}$	-	-	-	1627-1615
$\delta(\text{CH})_{\text{fenil}}$	1504ws	1514ws	-	1544
$\delta(\text{NH})_{\text{amido}}$	-	1479ws	-	1536
$\delta(\text{CH})_{\text{bipy}}$	-	1448m	-	1528,1504
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{Hsmtz}}$	1434m	1426m	-	1493,1488
$\delta(\text{NH})_{\text{imido}}$	1400s	1385sh	-	1485
$\gamma(\text{NH}_2)_{\text{Hsmtz}}$	1376s	1349s	-	1475
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1326ws	1318ws,1307ws	1326	1296
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{Hsmtz}}$	1303s, 1292s	1297sh	-	1426
$\gamma(\text{NH}_2)_{\text{Hsmtz}}$	1260s, 1251s	1256s	-	1375
$\delta(\text{CH})_{\text{bipy}}$	-	1236m,1230m	-	1356,1339
$\gamma(\text{NH})_{\text{Hsmtz}}$	1186s	-	-	-
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1149s,1127s	1190s 1172s	1130	1077
$\delta(\text{CN})_{\text{tiadiazol}}$	-	1080	-	-
$\nu(\text{SN})$	921s	897s	-	-

3.3. Kimyasal Aktivitesi

Kompleks için en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri moleküler orbital yüzeyleri ile birlikte Şekil 8’ de verilmektedir. E_{HOMO} değeri artarsa, bileşiğin reaktivitesi artarken, E_{LUMO} değeri azalmasıyla bileşiğin biyolojik değeri artmaktadır. Buna göre molekülün reaktivitesinin eğilimi $E_{\text{BOŞLUK}}$ değerinin azalmasıyla artar. Kimyasal sertlik ve yumuşaklık kuralına göre, yumuşak ve sert asitler sırasıyla yumuşak ve sert bazlara koordine olmayı tercih eder. Hücre ve enzim gibi yumuşak moleküllerin biyolojik reaktivitesi sert moleküllerinkinden daha yüksektir. Küçük χ veya yüksek CP molekül üzerine kolayca delokalize olan elektronu gösterir. Molekülün biyolojik reaktivitesi elektrofisilik değerin azalması veya nükleofisilik değerin artmasıyla artar. Biyolojik aktivite bileşiğin yüküyle ilgili olarak küresel yumuşaklık ve Δ_{MAX} değerinin artması ile artar [26]. Tüm bunlar göz önüne alındığında Tablo 5’ deki değerlere göre yeni sentezlenen kompleksin sülfametiyazol ve sülfatiyazol [27] ligandlarına göre daha çok biyolojik ve kimyasal aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Optimize molekülün MEP haritası, en çok elektronegatif bölgeyi kırmızı renk ile gösterirken, elektropozitif bölge mavi renk ile gösterilir. Negatif potansiyel bölgeler, güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları nedeniyle O1 ve O2 atomları üzerindedir (Şekil 9). Tablo 3’deki hidrojen bağları incelendiğinde elektron alma özelliğinden dolayı amin grubu (NH_2) en koyu mavi renge sahiptir. Böylece MEP yüzeyi reaktif alanları göstermektedir.

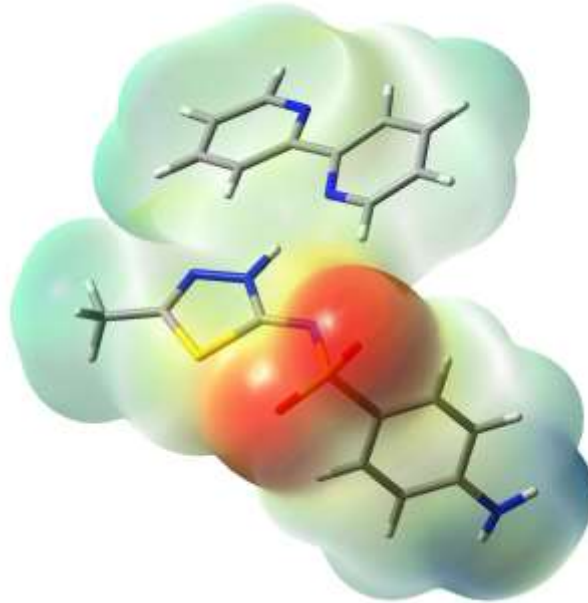


Şekil 8. Kompleksin (a) HOMO, LUMO değerleri için DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak elde edilen enerji seviyeleri ve moleküler yörünge yüzeyleri (b) hesaplanan toplam yoğunluk durumu (TDOS) spektrumu

Tablo 5. Kompleksin hesaplanan kuantum kimyasal tanımları

DFT	Kompleks (eV)	Sülfametyazol	Sülfatiazol [27]
E_{HOMO}^a	-5.99	-5.83	-5.97
E_{LUMO}^a	-1.35	-0.77	-0.90
E_{GAP}^a	4.64	5.06	5.07
I^a	5.99	5.83	5.97
A^a	1.35	0.77	0.90
η^a	2.32	2.53	2.54
σ^b	0.43	0.39	0.39
χ^a	3.67	3.30	3.44
CP^a	-3.67	-3.30	-3.44
ω^a	2.90	2.15	2.33
N^b	0.34	0.46	0.43
ΔN_{MAX}	1.58	1.30	1.35
S^b	0.22	0.19	0.20

^a:eV; ^b:eV⁻¹; I:iyonizasyon enerjisi, A:electron ilgisi, η :mutlak sertlik($\eta = (-E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$); σ :mutlak yumuşaklık ($\sigma=1/\eta$); χ :mutlak elektronegativite($\chi = |-E_{HOMO} - E_{LUMO}|/2$); CP:kimyasal potansiyel($CP=-\chi$); ω :elektrofilik indeks ($\omega=CP^2/2\eta$); N:nükleofilik indeks ($N=1/\omega$); ΔN_{max} :ek elektronik yük($\Delta N_{max}=-CP/\eta$); S:küresel yumuşaklık($S=1/2\eta$)

**Şekil 9.** Kompleksin DFT/B3LYP/6-31G (d,p) seviyesinde hesaplanan MEP yüzeyi

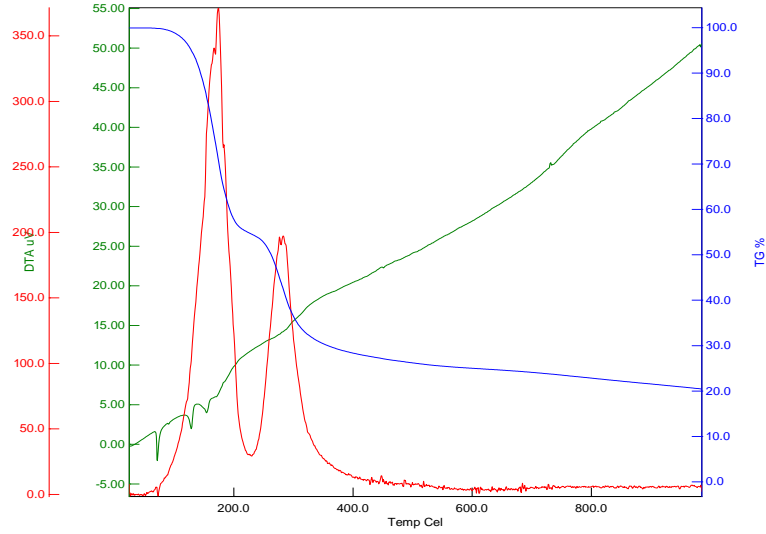
3.4. Elektronik Absorbsiyon Spektroskopisi

Kompleksin UV-Vis spektrumu DMF ve etanolde 190-800 nm aralığında kaydedildi. Ayrıca, enerji seviyeleri arasındaki geçişler TD-DFT metodu ile çalışılmıştır. UV-Vis absorpsiyon verileri GaussSum 3.0 yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır [28]. 200 nm ve 290 nm arasında gözlenen bantlar piridin halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin hesaplanan değerleri (264 nm ve 274 nm) deneysel değerler (208 nm, 212 nm ve 284 nm) ile karşılaştırıldığında sonuçlar birbirlerine çok yakın çıkmamıştır. Bu kayma çözücünün etkisinden kaynaklanıyor olabilir [29]. Kompleksin deneysel UV spektrumunda gözlenen 308 nm'deki pik $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır (hesaplanan 291 nm). Deneysel UV spektrumunda 540 nm'de ortaya çıkan pik görünür bölgededir. Kompleksi oluşturan ligandların her ikisi de renksiz olmasına rağmen tek kristal açık pembe renklidir. Bu nedenle 540 nm'de bir maksimum görülmüştür.

3.5. Termal Analiz

Kompleksinin termal analiz eğrisi Şekil 10' da verilmektedir. 55-210 °C sıcaklık aralığında kompleksin yapısında bulunan 2,2'-bipiridin endotermik olarak uzaklaşmaktadır. Bu basamakta %36.0'lık bir kütle

azalması meydana gelmektedir (DTG_{maks} : 184 °C; hes:%36.6). Son basamakta ise 210-412 °C sıcaklık aralığında geriye kalan organik kalıntının yanması 293 °C’de endotermik olayla gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklara çıktığında bozunmanın devam ettiği görülmektedir. Bozunmalar sonucunda 1000 °C’ye gelindiğinde %21.0’lik organik bir kalıntı kalmaktadır.



Şekil 10. Kompleksin termal analiz eğrisi

3.6. Antimikrobiyal Analiz

Sülfametyazol, sülfonamid grubundan bir antibiyotiktir [30]. Bu çalışmada, sülfametyazol ve yeni sentezlenen kompleksinin antimikrobiyal aktivite analizi iki Gram pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus* ATCC 33862 ve *Bacillus subtilis*), iki Gram negatif bakteri (*Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli*), bir maya (*Candida albicans*) ve bir küf (*Aspergillus flavus*) suşlarına karşı yapılmıştır. Kompleksin MIC değerlerinin *Aspergillus flavus* MAM 20068 için 64 µg/mL konsantrasyona ve *Escherichia coli* ATCC 25922 için de 128 µg / mL konsantrasyona düştüğü ve sülfametyazolden daha yüksek etkinliğe sahip olduğu tespit edilmiştir (Tablo 6). Sentezlenen yeni kompleksin sülfametyazole göre daha yüksek biyolojik ve kimyasal aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Antimikrobiyel aktivitesinde bir artış göstermesi beklenen bir sonuçtur.

Tablo 6. Kompleksin ve sülfametyazolün MIC değerleri

Bileşikler	Mikroorganizmalar					
	S. aureus	B. subtilis	P. aeruginosa	E. coli	C. albicans	A. flavus
	MIC value (µg/mL)					
Sülfametyazol	>512	1	<1	256	<1	128
Kompleks	>512	1	<1	128	<1	64

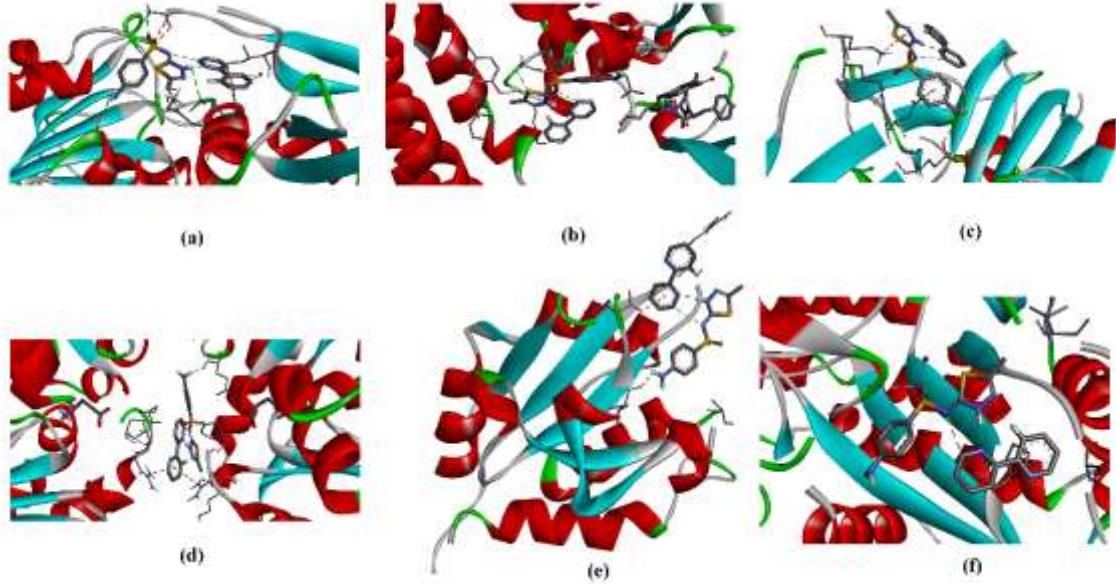
Yeni sentezlenmiş kompleksin diğer indikatör mikroorganizmalara karşı sülfametyazolden farklı bir MIC değeri vermemesi sonucu ise test için kullanılan etken maddelerin konsantrasyonlarından kaynaklanabilir. Çalışmada *S. aureus*’a karşı test edilen en yüksek konsantrasyonun (512 µg / mL) her iki bileşen için de etkisiz olması bir farklılık doğmamasına neden olmuştur. Daha yüksek değerlere çıkılması durumunda sülfametyazol ile yeni kompleksin MIC değerinde bir farklılaşma beklenebilir. Ancak daha yüksek konsantrasyonlarda etki anlamlı bulunmadığı için test edilmemiştir. Yine, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Candida albicans*’a karşı etkinlikte de kompleks ile sülfametyazolün benzer MIC değerine sahip olması, test edilen en düşük konsantrasyonun (1 µg / mL) her iki form için de etkin olması ve daha düşük konsantrasyonların da denenmemesinden kaynaklanmış olabilir. Bu mikroorganizmalar için daha düşük konsantrasyonların denenmesi durumunda MIC değerinde değişim meydana gelmesi olasıdır.

3.7. Moleküler Yerleştirme Çalışması

Staphylococcus aerous, *Escherichia coli*, *Candida Albicans*, *Bacillus Subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Aspergillus Flavus* bakteri ve mayaların sulfametiazol-bipiridin ile etkileşimini anlamak ve etkileşim mekanizmasını açıklamak için moleküler yerleştirme çalışması yapıldı. Yerleştirme hesapları 5J9B, 5BMM, 5HTG, 1ZUV, 4F0V ve 4YNU protein modellerinde yapıldı. Analiz (Hsmtz-Bipy)'in, 5J9B etkileşiminde, ALA101, ALA97 ve ALA30'un aktif bölgelerde bulunan en temel rezidüleri olduğunu göstermiştir. Benzer olarak, 5BMM ile etkileşiminde TYR511 ve LYS351'in aktif bölgelerinde, 5HTG ile etkileşiminde GLU115, ARG44, LYS45 ve ASP31' in aktif bölgelerinde, 1ZUV ile etkileşiminde GLU153 ve ARG45' in aktif bölgelerinde, 4F0V ile etkileşiminde VAL129 ve ASP134'in aktif bölgelerine ve son olarak 4YNU ile etkileşiminde sadece su moleküllerinde bulunan en temel rezidüleri olduğunu göstermiştir. Kompleksin tüm proteinler ile baskın olarak hidrojen bağı yaptığını göstermiştir. Etkileşimleri içeren olası etkileşim modelleri ve temel rezidüleri yaptığı etkileşim türleri Tablo 7'de gösterilmiştir. İlaç çekirdeği H bağları ile bağlanma yerlerine bağlanan proteinler ile etkileşir. Hedef protein ile kompleks arasındaki etkileşimler Şekil 11'de gösterilmiştir.

Tablo 7. Kompleksin bahsedilen proteinlerle yaptığı etkileşim türleri ve etkileşim yaptığı rezidüleri

Ligand-Protein X:Kompleks	İsim	Uzaklık (Å)	Bağlanma Tipi	Proteinde bağlanan site	Liganda bağlanan site	Proteine bağlanma Modu→ Ligand
X-5J9B	UNK0:H- B:ALA101:O	3.0208	CH···O	B:ALA101:O	UNK0:H	H-Donör→O- Akseptör
X-5J9B	UNK0:H- A:ALA97:O	2.8682	H-Bağı	A:ALA97:O	UNK0:H	H-Donör→O- Akseptör
X-5J9B	A:ALA30:HN3- UNK0:O	2.2658	H-Bağı	A:ALA30:HN3	UNK0:O	HN3- Donör→O- Akseptör
X-5BMM	A:TYR511:HH- UNK0:S	2.9069	H-Bağı	A:TYR511:HH	UNK0:S	H-Donör→S- Akseptör
X-5BMM	B:LYS351:HZ3- UNK0:S	2.2751	H-Bağı	B:LYS351:HZ3	UNK0:S	H-Donör→S- Akseptör
X-5HTG	UNK0:H- B:GLU115:OE1	2.4277	H-Bağı	B:GLU115:OE1	UNK0:H	H-Donör→O- Akseptör
X-5HTG	B:ARG44:CD- UNK0:O	3.4199	CH-Bağı	B:ARG44:CD	UNK0:O	H-Donör→O- Akseptör
X-5HTG	B:LYS45:NZ- UNK0	4.8595	Pi-Katyon	B:LYS45:NZ	UNK0	N-Donör→Pi- Orbital
X-5HTG	B:ASP31:OD2- UNK0	3.4933	Pi-Anyon	B:ASP31:OD2	UNK0	O-Donör→Pi- Orbital
X-1ZUV	UNK0:H- A:GLU153:O	2.4716	H-Bağı	A:GLU153:O	UNK0:H	H-Donör→O- Akseptör
X-1ZUV	A:ARG45:NH2- UNK0	4.0464	Pi-Katyon	A:ARG45:NH2	UNK0	N-Donör→Pi- Orbital
X-1ZUV	B:ARG45:NH1- UNK0	3.4263	Pi-Katyon	B:ARG45:NH1	UNK0	N-Donör→Pi- Orbital
X-4F0V	UNK0:H- A:VAL129:O	2.6975	H-Bağı	A:VAL129:O	UNK0:H	H-Donör→O- Akseptör
X-4F0V	A:ASP134:OD2- UNK0	3.8316	Pi-Anyon	A:ASP134:OD2	UNK0	O-Donör→Pi- Orbital
X-4YNU	A:HOH732:O- UNK0:O	2.8020	Su H-Bağı	A:HOH732:O	UNK0:O	O-Donör→O- Akseptör
X-4YNU	A:HOH1046:O- UNK0:O	3.2804	Su H-Bağı	A:HOH1046:O	UNK0:O	O-Donör→O- Akseptör



Şekil 11. Kompleksin (a) 5J9B, (b) 5BMM, (c) 5HTG, (d) 1ZUV, (e) 4F0V ve (f) 4YNU proteinlerle etkileşimi

Tablo 8, kompleksin proteine bağlandığında meydana gelen etkileşim enerjilerini ve protein için etkileşimli enerji düzeninin 5HTG>4F0V>5BMM>4YNU>5J9B>1ZUV olduğunu göstermektedir. Moleküler yerleştirme sonucuna göre 5HTG, 4F0V, 5BMM, 4YNU, 5J9B ve 1ZUV için inhibisyon sabitleri sırası ile 0.680, 7.256, 28.056, 0.575, 14.268, 4.369 μM olarak hesaplanmıştır. İnhibisyon sabiti bir ligandın bir enzimi inhibe edeceğini ve enzim için bir substratla etkileşime girebileceğini öngören bilgiyi sağlar. İnhibisyon sabiti aynı zamanda proteine ligandın bağlanma afinitesinin bir ölçüsüdür. Genel olarak, yüksek afiniteli ligand bağlanması, ligand ve reseptörü arasındaki daha büyük moleküller arası kuvvetten kaynaklanırken, düşük afiniteli ligand bağlanması, ligand ve bunun reseptörü arasında daha az moleküller arası kuvvet içerir. K_i konsantrasyonu düştükçe, bekleyen iyon ile alıcı antijen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşma olasılığı artar. Düşük afiniteli bağlanma (yüksek K_i seviyesi), bağlanma bölgesi en fazla işgal edilmeden ve bağa maksimum fizyolojik yanıt alınmadan önce nispeten yüksek bir ligand konsantrasyonunun gerekli olduğu anlamına gelir. Yani, inhibisyon sabiti ne kadar küçükse enzim aktivitesini inhibe etmek için o kadar az ilaca ihtiyaç duyulur [31]. Buna göre *Staphylococcus aerous* ve *Bacillus Subtilis* bakterilerine karşı daha az kompleks-ilaçtan alınabileceği söylenebilir.

Tablo 8. Bahsedilen proteinler için ΔG_B ve K_i değerleri

Protein ID	Serbest Bağlanma Enerjisi ΔG_B (kcal/mol)	İnhibisyon Sabiti, K_i (μM)
5J9B	-8.4	0.680
5BMM	-7.0	7.256
5HTG	-6.2	28.056
1ZUV	-8.5	0.575
4F0V	-6.6	14.268
4YNU	-7.3	4.369

4. Sonuç ve Öneriler

Sülfonamid grubu ilaç etken maddelerden olan sülfametiazol en önemlilerinden biridir. Öncelik ile sülfametiazolün (Hsmtz)-2,2'-bipiridin (bipy) tuzunun sentezi yapıldı. Elde edilen kristallerin X-ışını kırınımı sonucunda kompleksin asimetrik biriminde bir sülfametiazol molekülü ve bir 2,2'-bipiridin molekülü içerdiği görüldü. Sülfametiazolün sülfonamido bölümündeki protonu amino formunda iken, kompleks oluşumunda tiyadiazol halkasındaki azot atomuna bağlanarak imido formunda olduğu görülmüştür.

Yapılan IR spektral analiz sonucunda kristal oluşumu sonucunda sülfametyazolün imido formunda olduğu göz önüne alındığında elde edilen deneysel değerlerin, literatür ve teorik hesaplama sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Gözlenen küçük farklılıkların ise gaz fazındaki yok sayılan moleküler etkileşimlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Antibakteriyel çalışması neticesinde ko-kristalin *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Candida albicans* suşlarına karşı bir etki göstermez iken, *Escherichia coli* ve *Aspergillus flavus* suşlarına karşı etki gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Buna ilaveten optimize edilen kompleks sonuçları kullanılarak Protein Data Bank'tan (<http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>) alınan 5J9B, 1ZUV, 5BMM, 4F0V, 5HTG ve 4YNU ID kodlu proteinlere yerleştirildi. Proteinin aktif bölgeleri ile kompleks hidrojen bağları ve zayıf etkileşimler yaparak, biyolojik aktivitesi teorik olarak incelendi. İnceleme sonucunda kompleksin tüm proteinler ile baskın olarak hidrojen bağı yaparak etkileşim gösterdiği gözlenmiştir. Kompleksin proteine bağlandığında meydana gelen etkileşimi sonucunda inhibisyon sabitlerinin elde edilmesi ile kompleks-ilacın hangi tür protein ile ne kadar etkileyeceği hakkında bilgi edinebilmemizi sağlamıştır.

Ek Materyal

Bu çalışma için CCDC No: 1909805 ek kristalografik verileri içerir. Bu veri <http://www.ccdc.cam.ac.uk/> adresinden ücretsiz olarak elde edilebilir.

Yazarların Katkısı

Yayında Giriş, sentez kısmını Filiz ÖZTÜRK, Kimyasal hesaplamalar ve termal analiz ile ilgili bölümler Tuğba AYCAN tarafından hazırlanmıştır. Antimikrobiyal analiz ise Ahmet Hilmi ÇON tarafından yapılmıştır. Bunların dışında kalan bölümler ise Filiz ÖZTÜRK ve Tuğba AYCAN'ın birlikte yapmış olduğu ve tamamlanmış bir çalışmadır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Makale araştırma ve yayın etiğine uygun bir şekilde hazırlanmıştır.

Kaynaklar

- [1] Toth J.E., Grindey G.B., Ehlhardt W.J., Ray J.E., Boder G.B., Bewley J.R., Klingerman K.K., Gates S.B., Rinzel S.M., Schultz R.M. 1997. Sulfonimidamide Analogs of Oncolytic Sulfonyleureas. *Journal of medicinal chemistry*, 40 (6): 1018-1025.
- [2] Medina J.C., Roche D., Shan B., Learned R.M., Frankmoelle W.P., Clark D.L., Rosen T., Jaen J.C. 1999. Novel halogenated sulfonamides inhibit the growth of multidrug resistant MCF-7/ADR cancer cells. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 9 (13): 1843-1846.
- [3] Northey E.H., Litchfield J.T., White H.J. 1948. Sulfonamides and allied compounds. American Chemical Society monograph, Reinhold Publishing Co., New York, NY.
- [4] Rall T. 1990. *The Pharmacological Basis of Therapeutics*. 8th edn.(Gilman, AG; Rall, TW; Nies, AS; Taylor, P. ed.), Perfarmon Press. New York.
- [5] Irvine A.D., Hoeger P.D.P.H., Yan A.C. 2011. *Harper's Textbook of Pediatric Dermatology*. Wiley.
- [6] Bjerrum L., Dessau R.B., Hallas J. 2002. Treatment failures after antibiotic therapy of uncomplicated urinary tract infections. A prescription database study. *Scandinavian journal of primary health care*, 20 (2): 97-101.
- [7] Bjerrum L., Gahrn-Hansen B., Grinsted P. 2009. Pivmecillinam versus sulfamethizole for short-term treatment of uncomplicated acute cystitis in general practice: a randomized controlled trial. *Scandinavian journal of primary health care*, 27 (1): 6-11.

- [8] Suzuki T., Yamamoto Y., Abe K., Hirano M., Oka H. 1999. Sulfamethizole capsules containing contrast medium for assessment of gastric emptying in functional dyspepsia patients. *Digestive diseases and sciences*, 44(9): 1741-1746.
- [9] Chourasiya S.S., Patel D.R., Nagaraja C., Chakraborti A.K., Bharatam P.V. 2017. Sulfonamide vs. sulfonimide: tautomerism and electronic structure analysis of N-heterocyclic arenesulfonamides. *New Journal of Chemistry*, 41(16): 8118-8129.
- [10] Suresh K., Minkov V.S., Namila K.K., Derevyannikova E., Losev E., Nangia A., Boldyreva E.V. 2015. Novel synthons in sulfamethizole cocrystals: structure–property relations and solubility. *Crystal Growth & Design*, 15 (7): 3498-3510.
- [11] Duggirala N.K., Perry M.L., Almarsson Ö., Zaworotko M.J. 2016. Pharmaceutical cocrystals: along the path to improved medicines. *Chemical Communications*, 52 (4): 640-655.
- [12] Stoe C. 2002. X-AREA (Version 1.18) and X-RED (Version 1.04), Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- [13] Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Polidori G., Spagna R. 1999. SIR99, a program for the automatic solution of small and large crystal structures. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 55 (6): 991-999.
- [14] Sheldrick G.M. 2015. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr C Struct Chem*, 71(Pt 1): 3-8.
- [15] Frisch M., Trucks G., Schlegel H.B., Scuseria G., Robb M., Cheeseman J., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. 2009. Gaussian 09, revision a. 02, gaussian, Inc., Wallingford, CT, 200.
- [16] Trott O., Olson A.J. 2010. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of computational chemistry*, 31 (2): 455-461.
- [17] BIOVIA D.S., BIOVIA Discovery Studio Visualizer, v16. 1.0. 15350, San Diego: Dassault Systemes; 2015 [cited: 2017 Mar 20].
- [18] Öztürk F., Bulut İ., Yavuz Y., Bulut A. 2016. Sulfamethizole–2-amino-4, 6-dimethoxypyrimidine (1/1). *IUCrData*, 1 (6): x161030.
- [19] Öztürk F., Bulut İ., Bulut A. 2015. Structural, spectroscopic, magnetic and electrochemical studies of monomer N-substituted-sulfanilamide copper (II) complex with 2, 2'-bipyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138: 891-899.
- [20] Vega-Hissi E.G., Andrada M.F., Zamarbide G.N., Estrada M.R., Tomás-Vert F. 2011. Theoretical studies on sulfanilamide and derivatives with antibacterial activity: conformational and electronic analysis. *Journal of molecular modeling*, 17 (6): 1317-1323.
- [21] Das D., Sahu N., Roy S., Dutta P., Mondal S., Torres E.L., Sinha C. 2015. The crystal structure of sulfamethoxazole, interaction with DNA, DFT calculation, and molecular docking studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137: 560-568.
- [22] Merrick J.P., Moran D., Radom L. 2006. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem., A* 111: 11683-11700.
- [23] Jarzqcki A.A., Kozlowski P.M., Pulay P., Ye B.H., Li X.Y. 1997. Scaled quantum mechanical and experimental vibrational spectra of magnesium and zinc porphyrins. *Spectrochimica Acta Part A*, 53: 1195-1209.
- [24] Yamamoto L.M., Nunes J.H.B., Ribeiro M.A., da Costa Ferreira A.M., Lustrri W.R., Corbi P.P. 2017. Copper (II) and silver (I) complexes with sulfamethizole: synthesis, spectroscopic characterization, ESI-QTOF mass spectrometric analysis, crystal structure and antibacterial activities. *Polyhedron*, 138: 168-176.
- [25] Hossain G.G., Amoroso A., Banu A., Malik K. 2007. Syntheses and characterisation of mercury complexes of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine. *Polyhedron*, 26 (5): 967-974.
- [26] Padmaja L., Amalanathan M., Ravikumar C., Joe I.H. 2009. NBO analysis and vibrational spectra of 2, 6-bis (p-methyl benzylidene cyclohexanone) using density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74 (2): 349-356.
- [27] Obayes H.R., Al-Amiery A.A., Alwan G.H., Abdullah T.A., Kadhum A.A.H., Mohamad A.B. 2017. Sulphonamides as corrosion inhibitor: Experimental and DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, 1138: 27-34.

- [28] O'boyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M. 2008. Cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of computational chemistry*, 29 (5): 839-845.
- [29] Polishchuk A.V., Karaseva E.T., Emelina T.B., Cramariuc O., Karasev V.E. 2011. Polymorphism and Intramolecular Proton Transfer in Fluoroquinolone Compounds. *Journal of fluorescence*, 21 (6): 2117.
- [30] Ayankojo A.G., Tretjakov A., Reut J., Boroznjak R., Öpik A., Rappich J., Furchner A., Karsten H., Syritski V. 2016. Molecularly Imprinted Polymer Integrated with a Surface Acoustic Wave Technique for Detection of Sulfamethizole. *Anal. Chem.*, 882: 1476-1484.
- [31] Sayin K., Karakaş D., Kariper S.E., Sayin T.A. 2018. Computational study of some fluoroquinolones: Structural, spectral and docking investigations. *Journal of Molecular Structure*, 1156: 172-181.

Araştırma Makalesi / Research Article

Heterosiklik 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevinin Antioksidan Özelliğinin Erkek Ratlarda (*Wistar albino*) *In vivo* Olarak Belirlenmesi

Evren KOÇ^{1*}, Haydar YÜKSEK², Murat BEYTUR², Onur AKYILDIRIM³,
Mustafa AKÇAY⁴, Cansu BEYTUR¹

¹Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Kars, Türkiye

²Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye

³Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye

⁴Kafkas Üniversitesi, Kars Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kars, Türkiye
(ORCID ID: 0000-0002-0022-9433) (ORCID ID: 0000-0003-1289-1800) (ORCID ID: 0000-0002-7098-5592)
(ORCID ID: 0000-0003-1090-695X) (ORCID ID: 0000-0003-1747-2314) (ORCID ID: 0000-0002-4361-5035)

Öz

4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevli heterosiklik bileşikler sanayide, tıpta, eczacılıkta ve kimyanın pek çok alanında önemli yere sahiptir. Bu bileşiklerin bazı biyolojik aktivite özellikleri *in vitro* olarak incelenmiş olup bazılarının yüksek aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Bu aktivitelerden biri de 1,2,4-triazol-5-on türevlerinin göstermiş olduğu antioksidan özelliğidir. Mevcut araştırmada da, 3-metil-4-(3,4-dihidroksibenzenilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3-MTA**) bileşiğinin antioksidan özellik gösterip göstermediği ratlarda *in vivo* olarak spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Bu amaçla hayvanlar; kontrol grubu, dimetil sülfoksit (DMSO) grubu, 10 mg/kg ve 50 mg/kg **3-MTA** bileşiği içeren gruplar olacak şekilde 4'e ayrılmıştır. Yapılan spektrofotometrik analizler neticesinde kontrol grubuna kıyasla serumda 10 ve 50 mg/kg dozunda **3-MTA** bileşiği uygulanan gruplarda (P<0.01), böbrek dokusunda ise 50 mg/kg dozunda **3-MTA** bileşiği uygulanan grupta total antioksidan düzeyleri (TAD) artış göstermiştir (P<0.001). Bununla birlikte; böbrek dokusu total oksidan düzeyinin (TOD) ise kontrol grubuna göre 50 mg/kg **3-MTA** bileşiği uygulanan grupta azaldığı belirlenmiştir (P<0.05). Sonuç olarak; elde edilen verilere göre, **3-MTA** bileşiğinin sıçanlarda uygulanan doz ve sürede toksik etki göstermediği, serum ve böbrek TAD düzeyindeki artış ve böbrek TOD düzeyindeki azalmaya göre de olumlu biyolojik aktiviteye sahip olduğu kanısına varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Triazol, Schiff bazı, TAD, TOD.

In vivo Determination of Antioxidant Properties of Heterocyclic 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-one Derivative in Male Rats (*Wistar albino*)

Abstract

4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derived heterocyclic compounds have an important place in industry, medicine, pharmacy and many other fields of chemistry. Biological activity properties of these compounds have been examined *in vitro*, it was determined that some of them show high activity. One of these activities is the antioxidant property of 1,2,4-triazol-5-one derivatives. In the present study, the antioxidant properties of 3-methyl-4-(3,4-dihydroxybenzylideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one (**3-MTA**) were determined in rats by spectrophotometric method *in vivo*. For this purpose, animals were divided into 4 groups; control group, dimethyl sulfoxide (DMSO) group, 10 mg/kg and 50 mg/kg including **MTA** compound groups. As a result of the spectrophotometric analyzes, total antioxidant status (TAS) were increased in the serum treated groups of both **3-MTA** compounds (P<0.01) and in the renal tissue treated with only 50 mg / kg **3-MTA** compounds (P <0.001). On the other hand, total oxidant status (TOS) of kidney tissue was decreased in 50 mg/kg **3-MTA** compound administrated group compared to control group (P <0.05). As a result; according to the obtained data, it was concluded that **3-MTA** compound did not show toxic effects in dose and duration of rats and it had positive biological activity according to increase in serum and renal TAS levels and decrease in renal TOS levels.

Keywords: Triazole, Schiff base, TAS, TOS.

*Sorumlu yazar: evrenkoc@hotmail.com.tr

Geliş Tarihi: 02.08.2019, Kabul Tarihi: 06.12.2019

1. Giriş

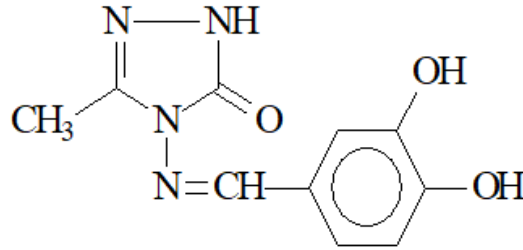
Reaktif oksijen türleri (ROT) normal fizyolojik süreçlerde ya da patolojik durumlarda oluşan çok küçük yapılu moleküller olup, organizmadaki birçok bileşen ile kolayca kimyasal reaksiyona girebilmektedir [1]. ROT'un aşırı üretimi ve oksidan/antioksidan dengenin oksidanlar lehine bozulduğu durumlarda oksidatif stres meydana gelmektedir [2]. Antioksidanlar ise, oksidatif strese sebep olan ROT'u kararlı bileşikler haline dönüştürerek organizmadaki zararlı etkilerini ortadan kaldırmaktadırlar [3]. Doğal antioksidanların yanı sıra son zamanlarda sentetik antioksidanlar da dikkat çekmektedir [4]. Schiff bazları genel olarak bir amino bileşiği ile karbonil grubuna sahip bileşiklerin reaksiyonu sonucu oluşan imin gruplu bileşiklerdir [5]. Son yıllarda özellikle biyo-organik kimya alanındaki gelişmelere bağlı olarak oldukça biyoaktif maddeler olan ve antibakteriyel, antifungal [6], antitümör [7,8], antioksidan [5,9] özelliklerinin yanı sıra metallerle kompleks oluşturma kabiliyetine de sahip Schiff bazlı bileşikler de içeren makrosiklik bileşiklere olan ilgi artmıştır [10]. 1,2,4-triazol halkası heterosiklik bir bileşik olarak kabul edilmektedir, kapalı formülü $C_2H_3N_3$ 'tür. Molekül formülünde de görüldüğü gibi, 2 karbon ve 3 azot atomu içermektedir. 1H ve 4H-1,2,4-triazol halkası, farmakolojik olarak önemli sayılabilecek bir çekirdektir [11].

Mevcut araştırmada, antioksidan özelliği *in vitro* olarak belirlenen 5 üyeli 1,2,4-triazol grubu içeren heterosiklik Schiff bazı bileşiği olan **3-MTA**'nın ratlarda antioksidan/oksidan sistem üzerine etkisi *in vivo* olarak araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bileşiğin Sentezi

Araştırmada kullanılan 3-metil-4-(3,4-dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**3-MTA**) (Şekil 1) bileşiğinin sentezi Yüksek ve ark. (2006)'nın belirttiği yöntemle sentezlenmiştir [12].



Şekil 1. **3-MTA**'nın kimyasal yapısı [12]

2.2. Deneysel Dizayn

Çalışmada hayvan materyali olarak 4-5 aylık, erkek Rat (*Wistar albino*) kullanılmıştır. Çalışma ile ilgili olarak Kafkas Üniversitesi Hayvan Deneyleeri Yerel Etik Kurulundan çalışma izni alınmıştır (Sayı: 2018/030-2019/53). Hayvanlar deney öncesi ve deney esnasında $25 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, % 60-65 düzeyinde nemli ortamlarda ve 12 saat aydınlık ve 12 saat karanlık döngüsünün sağlandığı koşullarda, *ad-libitum* olarak beslenmiştir. Hayvanlar her grupta 7 adet rat olacak şekilde 4 gruba ayrılmıştır.

I. gruptaki hayvanlar kontrol grubu olarak belirlenmiş ve intraperitoneal yolla 7 gün süreyle 0.1 ml serum fizyolojik uygulanmıştır.

II. gruptaki hayvanlar DMSO grubu olarak belirlenmiş ve intraperitoneal yolla 7 gün süreyle 0.1 ml %25'lik DMSO uygulanmıştır.

III. ve IV. gruptaki hayvanlara ise %25'lik DMSO'da çözünen **3-MTA** bileşiğinden hazırlanan solüsyondan 7 gün süreyle sırasıyla 10 mg/kg ve 50 mg/kg intraperitoneal olarak uygulanmıştır [13].

2.3. Biyokimyasal Analizler

Deney süresi sonunda hayvanlar dekapite edilerek kan ve doku örnekleri alınmıştır. Kan örnekleri santrifüj edilerek serumlarının ayrılması sağlanmış, doku örnekleri de potasyum fosfat tamponu (50 mM, pH 7.8) ile 1:10 (ağırlık/hacim) sulandırılarak buz üzerinde homojenize edilmiş ve 30 dakika 4.500 rpm ve 4 °C'de santrifüj edilerek süpernatant kısımlarının ayrılması sağlanmıştır. Serum ve homojenatların oksidan/antioksidan kapasiteleri Total Antioxidant Status ve Total Oksidan Status Assay kitler (Rel Assay Diagnostics, Clinical Chemistry Solutions, Gaziantep, Turkey) kullanılarak spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir.

2.4. İstatistiksel Analizler

İstatistiksel analizler için SPSS 22 paket programı kullanılmıştır. Elde edilen verilerde grupların normal dağılım gösterip göstermedikleri Shapiro Wilk-W testi kullanılarak belirlenmiştir. İstatistik hesaplamalarda tek yönlü varyans analizi (One-way ANOVA) kullanılmıştır. Gruplar arası farklılığı belirlemek amacıyla Tukey testi uygulanmıştır ve $P < 0.05$ istatistiksel olarak önemli kabul edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Yapılan analizler neticesinde serum total antioksidan düzeylerinin kontrol grubuna kıyasla 10 ve 50 mg/kg dozunda **3-MTA** bileşiği uygulanan gruplarda artış gösterdiği saptanmıştır ($P < 0.01$) (Tablo 1). Karaciğer ve kalp dokularından elde edilen homojenatların spektroskopik incelemeleri sonucunda ise kontrol ve uygulama grubu hayvanların total antioksidan seviyelerinde istatistiksel olarak farklılık tespit edilmemiştir ($P > 0.05$). Benzer şekilde böbrek dokusu homojenatlarının analizlerinde ise kontrol grubu ile **3-MTA** bileşiği uygulanan gruplar kıyaslandığında, 50 mg/kg **3-MTA** bileşiği uygulanan grupta total antioksidan seviyede istatistiksel olarak anlamlı artış meydana geldiği belirlenmiştir ($P < 0.001$) (Tablo 2). Total oksidan seviyeler açısından kıyaslama yapıldığında ise serum (Tablo 1) ile karaciğer ve kalp dokusu (Tablo 3) homojenatlarının analizlerine göre kontrol ve uygulama grupları arasında istatistiksel olarak bir farklılık tespit edilmemiştir ($P > 0.05$). Ancak böbrek doku örneklerinin analizlerine göre, kontrol grubuna kıyasla 10 mg/kg ve 50 mg/kg **3-MTA** bileşiği içeren gruplardaki total oksidan seviyenin azaldığı, sadece 50 mg/kg **3-MTA** bileşiği içeren gruptaki düşüşün kontrol grubuna göre istatistiksel olarak anlamlı olduğu gözlemlenmiştir ($P < 0.05$) (Tablo 3).

Tablo 1. Gruplara ait serum TAD ve TOD seviyeleri

	TAD	TOD
	(mmolTrolox Equiv./L)	($\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ Equiv./L)
Kontrol	0.37 ± 0.07^b	6.00 ± 0.63
DMSO	0.70 ± 0.23^{ab}	6.67 ± 1.36
10 mg/kg 3-MTA	0.91 ± 0.26^a	6.77 ± 0.97
50 mg/kg 3-MTA	0.80 ± 0.25^a	6.47 ± 0.90

* Aynı sütunda farklı harfler istatistiksel farklılığı göstermektedir (Kontrol grubuna kıyasla) ($P < 0.01$)

Tablo 2. Karaciğer, kalp, böbrek dokularına ait TAD seviyeleri (mmolTrolox Equiv./g doku)

	Karaciğer	Kalp	Böbrek
Kontrol	4.40 ± 1.04	6.43 ± 1.73	4.10 ± 0.18 ^b
DMSO	4.22 ± 1.32	7.29 ± 0.39	4.27 ± 0.35 ^b
10 mg/kg 3-MTA	5.05 ± 0.37	6.43 ± 1.05	7.32 ± 1.67 ^{ab}
50 mg/kg 3-MTA	5.35 ± 1.34	7.41 ± 1.22	9.01 ± 2.41 ^a

* Aynı sütunda farklı harfler istatistiksel farklılığı göstermektedir (Kontrol grubuna kıyasla) (P<0.001)

Tablo 3. Serum ve karaciğer, kalp, böbrek dokularına ait TOD seviyeleri (µmol H₂O₂ Equiv./g doku)

	Karaciğer	Kalp	Böbrek
Kontrol	24.90 ± 4.24	19.11 ± 4.01	41.84 ± 2.22 ^a
DMSO	24.12± 3.76	21.62 ± 5.80	42.91 ± 2.34 ^a
10 mg/kg 3-MTA	27.09 ± 3.29	19.54 ± 3.33	40.59 ± 4.55 ^{ab}
50 mg/kg 3-MTA	27.17± 4.95	22.40 ± 7.59	37.36 ± 2.62 ^b

* Aynı sütunda farklı harfler istatistiksel farklılığı göstermektedir (Kontrol grubuna kıyasla) (P<0.05)

Yapılan bu araştırmada **3-MTA** bileşiğinin ratlarda antioksidan/oksidan seviye üzerine etkileri araştırılmıştır. Son zamanlarda, Schiff bazı bileşiklerin kimyasal yapılarından dolayı bu bileşikler ile ilgili çalışmalar artış göstermiştir. Yapılan bir araştırmaya göre tiyosemikarbazon türevli Schiff bazı bileşiklerinin önemli bir serbest radikal süpürücü özelliğe sahip olduğu bildirilmiştir [14]. Benzer şekilde 1,2,4-triazol ve pirazol halkaları içeren iki Schiff bazının güçlü antioksidan ajan olduğu belirtilmektedir [3]. Dorovic ve ark. (2019) yapmış oldukları araştırmada 1,2,4-triazol-3-tiyon bileşiğinin yapısında bulunan OH grupları sayesinde güçlü serbest radikal süpürücü etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir [4]. Iqbal ve ark. (2019) bikarbazol bağlı triazolollerin reaktif oksijen türlerinin etkilerini azalttığını, biyolojik özellikleri ayarlamak, iltihapları ve ilgili dejeneratif problemleri kontrol etmek için önemli bir yapısal unsur olabileceğini belirtmişlerdir [15]. 3-Aminotriazol bileşiğinin farelerde kobalt klorür ile oluşturulan toksisiteye karşı ROT üretimini ve pro-inflamatuar sitokin üretimini azalttığı bildirilmiştir [16].

Araştırmada kullanılan **3-MTA** bileşiğinin *in vitro* olarak antioksidan özellik gösterdiği [12] ve bu tür bileşiklerin yapısal özelliklerinden dolayı tıp ve eczacılık gibi birçok alanda yaygın şekilde kullanıldığı belirtilmektedir [17]. Ancak prelinik olarak bu maddelerin etkilerinin açıkça ortaya konması gerekmektedir. Bu nedenle de birçok araştırmacı böyle bileşiklerin etkilerini belirlemek amacıyla deneysel olarak farklı çalışmalar ortaya koymuşlardır. Yapılan bir araştırmada triazol iskeleti içeren bileşiğin sıçanlarda oluşturulan meme kanseri modelinde herhangi bir toksik özellik göstermediği, tümör gerilemesine ve tümörlü hücrelerin azalmasına yol açtığı belirtilmiştir [8]. Parlak ve ark. (2015) 2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiyon türevinin ratlarda antioksidan vitamin C seviyesini artırdığını, malondialdehit (MDA) seviyesini ise azalttığını tespit etmişler ve uygulanan bu bileşiğin gösterdiği antioksidan aktivitenin, triazol halkasına bağlanan ve biyolojik aktivite gösteren benzilpiperazin grubundan kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir [11]. Başka araştırmacılar da, yeni sentezlenen bazı triazol türevlerinin farelerde solunum yolu enfeksiyonlarına karşı reaktif oksijen türlerinin oluşumu ve pro-enflamatuar sitokin ekspresyonunu inhibe ettiğini bildirmişlerdir [18]. Yine benzer şekilde, yeni bir Schiff baz türevi kobalt(II)-kompleksinin antioksidan özelliklerinin araştırıldığı bir araştırmada glutatyon peroksidaz (GPx), süperoksit dismutaz (SOD) seviyelerinde anlamlı bir artış ve MDA'da bir düşüş gözlemlenmiştir. Bununla birlikte karaciğer ve böbrek dokularında histolojik inceleme neticesinde kontrol grubuna kıyasla bir değişiklik tespit edilmediği bildirilmiştir [19]. Başka

bir çalışmada da, sıçanlarda oluşturulan gastrik ülserle karşı yeni Schiff bazı türevi mangan(II)-kompleksinin etkisi araştırılmış ve Schiff bazı kompleks uygulanan gruplarda SOD seviyesinin arttığı, MDA seviyesinin azaldığı tespit edilmiştir. Yine benzer şekilde bu çalışmada da karaciğer ve böbrek dokularında histolojik olarak farklılık meydana gelmediği bildirilmiştir [5]. Mevcut çalışmada da kontrol grubuna kıyasla serumda 10 mg/kg ve 50 mg/kg **3-MTA** bileşiği uygulanan gruplarda, böbrek dokusunda ise 50 mg/kg **3-MTA** bileşiği uygulanan grupta total antioksidan seviyesinin artış gösterdiği saptanmıştır. Bununla beraber, böbrek dokusu total oksidan seviyesinin de 50 mg/kg **3-MTA** bileşiği uygulanan grupta azaldığı belirlenmiştir.

4. Sonuç ve Öneriler

Elde edilen sonuçlara göre kullanılan heterosiklik Schiff bazı türevi olan **3-MTA** bileşiği hayvanlarda toksik bir etki göstermemiş, serum ve böbrek dokusunda total antioksidan seviyeyi artırırken sadece böbrek dokusunda total oksidan seviyeyi düşürmüştür. Total antioksidan seviyelerde meydana gelen artışın, uygulanan **3-MTA** bileşiği ile antioksidan enzimler arasında moleküller arası hidrojen bağları oluşarak, **3-MTA** bileşiğine bağlı olarak antioksidan enzim seviyesini yükselttiği düşünülmektedir. Ayrıca sadece böbrek dokusu total oksidan seviyesinin azalmış olmasının nedeni, farklı çalışmalarla belirlenmelidir. Özellikle böbrekler üzerindeki bu etkisi saptandığı takdirde, ROT'a bağlı olarak gelişen nefropatik semptomların ortadan kaldırılması bakımından da umut verici sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (BAP Proje No: 2018-FM-73).

Yazarların Katkısı

Araştırma ile ilgili hipotezin kurulmasında, literatür araştırmasında, hayvanlar üzerinde uygulamaların yapılmasında, analiz ve hesaplamaların yapılmasında ve makalenin yazımında Evren KOÇ, **3-MTA** bileşiğinin sentezinde ve yapı aydınlatmasında Haydar YÜKSEK, Murat BEYTUR, Onur AKYILDIRIM, literatür araştırmasında ve analizlerin yapılmasında Mustafa AKÇAY ve Cansu BEYTUR katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. Çalışma ile ilgili olarak Kafkas Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu'ndan çalışma izni alınmıştır (Sayı: 2018/030-2019/53).

Kaynaklar

- [1] Atashi F., Modarressi A., Pepper M.S. 2015. The Role of Reactive Oxygen Species in Mesenchymal Stem Cell Adipogenic and Osteogenic Differentiation: A Review. *Stem Cells and Development*, 24 (10): 1150-1163.
- [2] Ihsan A.U., Khan F.U., Khongorzul P., Ahmad K.A., Naveed M., Yasmeen S., Cao Y., Taleb A., Maiti R., Akhter F. 2018. Role of Oxidative Stress in Pathology of Chronic Prostatitis/Chronic Pelvic Pain Syndrome and Male Infertility and Antioxidants Function in Ameliorating Oxidative Stress. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 106: 714-723.
- [3] Pillai R.R., Karrouchi K., Fettach S., Armarković S., Armarković S.J., Brik Y., Taoufik J., Radi S., Faouzi M.E.A., Ansar M. 2019. Synthesis, Spectroscopic Characterization, Reactive Properties

- by DFT Calculations, Molecular Dynamics Simulations and Biological Evaluation of Schiff Bases Tethered 1,2,4-Triazole and Pyrazole Rings. *Journal of Molecular Structure*, 1177: 47-54.
- [4] Đorović J., Milenković D., Joksović L., Joksović M., Marković Z. 2019. Study of Influence of Free Radical Species on Antioxidant Activity of Selected 1,2,4-triazole-3-thiones. *Chemistry Select*, 4 (25): 7476-7485.
- [5] Ibrahim M.Y., Hashim N.M., Dhiyaaldeen S.M., Al-Obaidi M.M.J., El-Ferjani R.M., Adam H., Alkotaini B., Al Batran R., Ali H.M. 2016. Acute Toxicity and Gastroprotection Studies of A New Schiff Base Derived Manganese(II) Complex Against Hcl/Ethanol-Induced Gastric Ulcerations in Rats. *Scientific Reports*, 6: 26819.
- [6] Kahveci B., Özil M., Menteşe E., Bekircan O., Buruk K. 2008. Microwave-Assisted Synthesis and Antifungal Activity of Some New 1*H*-1,2,4-triazole Derivatives. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 44 (12): 1816-1820.
- [7] Demirbaş N., Ugurluoğlu R., Demirbaş A. 2002. Synthesis of 3-alkyl(aryl)-4-alkylidenamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones and 3-alkyl-4-alkylamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones as Antitumor Agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 10 (12): 3717-3723.
- [8] Saini K.S., Ajay A., Devender N., Bhattacharjee A., Das S., Dwivedi S., Gupt M.P., Bora H.K., Mitra K., Tripathi R.P. 2015. Triazole Analog 1-(1-benzyl-5-(4-chlorophenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-2-(4-bromophenylamino)-1-(4-chlorophenyl) Ethanol Induces Reactive Oxygen Species and Autophagy-Dependent Apoptosis in both *In vitro* and *In vivo* Breast Cancer Models. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 65: 275-287.
- [9] Arslantas A., Yüksek H., Gürsoy Kol Ö., Ocak Z., Tomruk Z., Calapoglu M. 2012. Study of Antioxidant Properties and DNA Interaction of Some Novel 4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives. *Asian Journal of Chemistry*, 24 (8): 3327-3334.
- [10] Zayed E.M., Zayed M.A., El-Desawy M. 2015. Preparation and Structure Investigation of Novel Schiff Bases Using Spectroscopic, Thermal Analyses and Molecular Orbital Calculations and Studying Their Biological Activities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134: 155-164.
- [11] Parlak A.E., Çelik S., Karatepe M., Koparır M. 2015. The Effects of 5,5'-butane-1,4-diylbis{2-[(4-benzylpiperazin-1-yl)methyl]-4-ethyl-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazole-3-thione} on MDA Level and Vitamins in Serum, Liver and Kidney of Rats. *NWSA-Physical Sciences*, 10 (2): 29-36.
- [12] Yüksek H., Kolaylı S., Küçük M., Yüksek M.Ö., Ocak U., Şahinbaş E., Sivrikaya E., Ocak M. 2006. Synthesis and Antioxidant Activities of Some 4-benzylidenamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives. *Indian Journal of Chemistry*, 45B: 715-718.
- [13] Chigurupati S., Shaikh S.A., Mohammad J.I., Selvarajan K.K., Nemala A.R., Khaw C.H., Teoh C.F., Kee T.H. 2017. *In vitro* Antioxidant and *In vivo* Antidepressant Activity of Green Synthesized Azomethine Derivatives of Cinnamaldehyde. *Indian Journal of Pharmacology*, 49 (3): 229235.
- [14] Al-Amiery A.A., Al-Majedy Y.K., Ibrahim H.H., Al-Tamimi A.A. 2012. Antioxidant, Antimicrobial, and Theoretical Studies of The Thiosemicarbazone Derivative Schiff Base 2-(2-imino-1-methylimidazolidin-4-ylidene) hydrazinecarbothioamide (IMHC). *Organic and Medicinal Chemistry Letters*, 2 (4).
- [15] Iqbal S., Khan M.A., Ansari Z., Jabeen A., Faheem A., Fazal-Ur-Rehman S., Basha F.Z. 2019. Synthesis of New Bicarbazole-Linked Triazoles as Non-Cytotoxic Reactive Oxygen Species (ROS) Inhibitors. *Synthetic Communications*, 49 (18): 2330-2341.
- [16] Lee J.N., Kim S.G., Lim J.Y., Dutta R.K., Kim S.J., Choe S.K., So H.S., Park R. 2016. 3-Aminotriazole Protects From CoCl₂-Induced Ototoxicity by Inhibiting the Generation of Reactive Oxygen Species and Proinflammatory Cytokines in Mice. *Archives of Toxicology*, 90 (4): 781-791.
- [17] Karthikeyan M.S., Prasad D.J., Poojary B., Bhat K.S., Holla B.S., Kumari N.S. 2006. Synthesis and Biological Activity of Schiff and Mannich Bases Bearing 2,4-dichloro-5-fluorophenyl Moiety. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14 (22): 7482-7489.
- [18] Zhang C., Li N., Niu F. 2019. Baicalein Triazole Prevents Respiratory Tract Infection by RSV Through Suppression of Oxidative Damage. *Microbial Pathogenesis*, 131: 227-233.

- [19] El-Ferjani R.M., Ahmad M., Dhiyaaldeen S.M., Harun F.W., Ibrahim M.Y., Adam H., Yamin B.M., Al-Obaidi M.M.J., Al Batran R. 2016. *In vivo* Assessment of Antioxidant and Wound Healing Improvement of A New Schiff Base Derived Co(II) Complex in Rats. *Scientific Reports*, 6: 38748.

Araştırma Makalesi / Research Article

On the long-time stability of finite element solutions of the navier-stokes equations in a rotating frame of reference

Mine AKBAŞ*

*Düzce Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 81620, Düzce
(ORCID: 0000-0002-4512-4432)*

Abstract

This paper studies the long-time stability behavior of the Navier-Stokes equations (NSE) in a rotating frame of reference with a time accurate and adaptive finite element method. The proposed numerical scheme consists of two decoupled steps. In the first step, the Navier-Stokes equations are solved with the standard linearized backward-Euler finite element method (BE-FEM). In the second step, the approximate velocity solution obtained in the first step is post processed with a 2-step, linear time filter. It is proven that the approximate velocity solution is stable with respect to L^2 -norm at all times. The novelty of the stability analysis is that the stability bound obtained for the approximate velocity solution does not use any Gronwall-type estimate and is polynomially dependent on the Reynolds number, which is not common in long-time stability notion. The paper also provides two numerical experiments to test the algorithm. The first numerical experiment compares the L^2 -norm of the velocity solution of the proposed algorithm using pressure-robust and non pressure-robust FE over longer time intervals. The results reveal that the scheme gives much more accurate velocity solutions with pressure-robust methods, especially for the smaller ν . The second experiment, on the other hand, shows that the filter step increases the accuracy of the proposed numerical method over long-time intervals.

Keywords: Pressure-robust FEM, long-time stability, mass conservation.

Dönen bir referans sisteminde verilen navier-stokes denklemlerinin sonlu elemanlarla çözümlerinin uzun zamanlı kararlılığı üzerine

Öz

Bu makale, Navier-Stokes denklemlerinin uzun zamanlı kararlılık davranışını zamana göre doğru ve uyarlanabilir sonlu elemanlar yöntemi ile dönen bir referans sistemin içinde çözümlerini sunar. Önerilen sayısal şema iki ayrıştırılmış basamaktan oluşur. Birinci basamakta, Navier-Stokes denklemleri standart, doğrusallaştırılmış, geri-Euler (GE) sonlu elemanlar yöntemi (SEY) ile çözülür. İkinci basamakta, birinci basamakta elde edilen yaklaşık hız çözümü iki adımlı, doğrusal bir zaman filtresiyle düzeltilir. Yaklaşık hız çözümünün L^2 -normuna göre tüm zamanlarda kararlı olduğu ispatlanır. Kararlılık analizinin yeniliği, yaklaşık hız çözümü için elde edilen kararlılık sınırının herhangi bir Gronwall tipi değerlendirmeye kullanılmaması ve Reynolds sayısına polinomsal olarak bağımlı olmasıdır ki bu uzun zamanlı kararlılık konusunda çok yaygın değildir. Makale ayrıca algoritmayı test etmek için iki sayısal deney sunar. Birinci sayısal deney normunu daha uzun zaman aralıklarında basınca dayanıklı ve basınca dayanıklı olmayan SE kullanarak önerilen algoritmanın hız çözümünün L^2 -normunu karşılaştırır. Sonuçlar, özellikle daha küçük ν değerleri için, şemanın basınca dayanıklı yöntemlerle çok daha doğru hız çözümleri verdiğini gösterir. Diğer taraftan ikinci deney ise filter basamağının uzun zaman aralıkları üzerinde önerilen sayısal yöntemin doğruluğunu artırdığını gösterir.

Anahtar kelimeler: Basınca-dayanıklı SEY, uzun zamanlı kararlılık, kütle korunumu.

*Sorumlu yazar: minekbas@duzce.edu.tr

Geliş Tarihi: 05.08.2019, Kabul Tarihi: 20.03.2020

1. Introduction

In this paper, we focus on time dependent incompressible Navier-Stokes equations (NSE) in a rotating frame of reference which read as: for a given force field \mathbf{f} , and velocity solution at $t = 0$, $\mathbf{u}(\cdot, 0)$, find the velocity \mathbf{u} and the pressure p such that it holds

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_t - \nu \Delta \mathbf{u} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + 2\Omega \times \mathbf{u} + \nabla p &= \mathbf{f} + \Omega \times (\Omega \times \mathbf{r}), & \text{in } \mathbb{D}, \\ \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0, & \text{in } \mathbb{D}, \\ \mathbf{u}(\cdot, 0) &= \mathbf{u}^0, & \text{in } \mathbb{D}, \\ \mathbf{u} &= 0, & \text{along } \partial \mathbb{D}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

where \mathbb{D} is a bounded domain in \mathbb{R}^2 or \mathbb{R}^3 with Lipschitz continuous boundary. The first equation is the conservation of the momentum, and the second the conservation of the mass. Here $\nu := 1/Re$ is the dimensionless kinematic viscosity, where Re denotes the dimensionless Reynolds number, Ω is the angular velocity, $2\Omega \times \mathbf{u}$ is the Coriolis force, $\Omega \times (\Omega \times \mathbf{r})$ is the centrifugal force where \mathbf{r} denotes the distance to the origin.

The NSE in a rotating reference frame contains two additional forces: the Coriolis and the centrifugal forces. While the Coriolis force depends on the fluid velocity, the centrifugal force is independent of the fluid unknowns; the pressure and the velocity. On the other hand, the centrifugal force is a gradient of some scalar function ϕ , i.e., $\Omega \times (\Omega \times \mathbf{r}) := \nabla \phi$. Hence, this force can be treated as a body force or included in the pressure in (1.1), which is also gradient.

There are two main difficulties in the finite element simulations of (1.1). The first one is that the small values of ν leads to spurious oscillations in finite element velocity solutions. This is due to the fact the continuous pressure acts as a Lagrange multiplier for the incompressibility condition, i.e., for the conservation of mass. The second one is that the discrete velocity and the pressure spaces have to satisfy some compatibility condition to guarantee the uniqueness of the finite element solutions, which is called the discrete inf-sup or the Ladyzhenskaya-Babuska-Brezzi (LBB) stability condition [5]. While the LBB condition leads to well-posed methods that can yield non-pressure robust discretization due to the enforcement of the divergence constraint discretely.

On the other hand, most classical FEM for the incompressible flows gives solutions which are stable only for short times. In longer time simulations, these solutions may not reflect the correct physical behavior of the flows. This is due to their linear/exponential increment with time. Therefore, designing a numerical algorithm possessing stability and accuracy at all times is a big challenge in the field of finite element theory, and the long time stability analysis.

The topic of long-time stability of the incompressible flows has attracted great interest over the years, due to the importance of predicting weather and climate events. For some valuable long-time stability results for the NSE, we cite the works of F. Tone, X. Wang, S. Gottlieb, D. Wirosoetisno and coworkers [2, 6, 15, 17, 18], and for Magnetohydrodynamics (MHD) with backward Euler schemes, and for the Boussinesq equations, the works [4, 16]. In particular, for second order type algorithms, we give references [3, 7]. All long-time stability results in these papers use a variant of the discrete Gronwall lemma, which produces a bound relying on the Reynolds number of the exponential form. Even though these bounds are independent of time, they are impractical for simulations of the incompressible flows with higher Reynolds' number, see [10].

Recently, a numerical approach to increase the accuracy of the BE method was introduced for ordinary differential equations in [8], and extended to the incompressible Navier-Stokes equations (NSE) in [4]. In this paper, we study the long-time stability behavior of the incompressible NSE in a rotational frame by applying this idea. The proposed method combines the standard linearly implicit BE time-stepping scheme and a linear time filter step for (3.1). In other words, the algorithm consists of two decoupled steps, and can be plugging into an existence BE-FEM solver with an only one additional line of code.

We prove that discrete velocity solutions are long-time stable in L_2 -norm provided $\mathbf{f} \in L^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{H}^1(D))$. Our stability bound does not use any Gronwall type inequality, and the dependence on the Reynolds number is polynomial, not exponential.

In view of numerical experiments, the contribution of our paper is twofold. First, the paper reveals that the pressure-robust discretization plays a crucial role on the long-time behavior of the proposed scheme's solution. Since the velocity errors in such a discretization do not depend on the continuous pressure, the velocity solutions behave in a robust way when the critical parameter ν attains small values; see [8, 11, 12, 13]. The first numerical experiment verifies this theoretical finding for our method. The stability properties of the proposed numerical scheme is compared with the linearly implicit BE-FEM over longer time intervals in the second experiment, and the results shows that the proposed algorithm has better mass conservation, particularly for smaller viscosity values.

The rest of the paper is organized as follows. All necessary mathematical preliminaries are collected in Section 2. Section 3 presents an adaptive time filter FEM for approximating (1.1), and studies its long-time stability properties. Section 4 tests the proposed method with two numerical experiments. Section 5 gives the results of the study.

2. Mathematical preliminaries

In this section, we will present mathematical preliminaries and notation used throughout this paper. We consider a domain \mathbb{D} , and use the standard notations for Sobolev spaces and their norms as in [1]. The norm in $H^k(\mathbb{D})$ is labelled with $\|\cdot\|_k$, and the norms in $L^p(\mathbb{D})$, $1 \leq p < \infty$ with $\|\cdot\|_{L^p}$, and $\|\cdot\|_\infty$ for $p = \infty$. Vectors valued functions related to these spaces will be indicated with bold letters. The natural velocity and pressure spaces for (1.1) are taken by

$$\mathbf{X} := \left(H_0^1(\mathbb{D})\right)^d := \left\{ \mathbf{v} \in \left(L^2(\mathbb{D})\right)^d : \nabla \mathbf{v} \in \left(L^2(\mathbb{D})\right)^{d \times d}, \mathbf{v} = \mathbf{0} \text{ on } \partial \mathbb{D} \right\},$$

$$Q := L_0^2(\mathbb{D}) = \left\{ q \in L^2(\mathbb{D}) : \int_{\mathbb{D}} q dx = 0 \right\}.$$

The skew-symmetrized trilinear form is labelled by

$$\alpha(\mathbf{v}, \mathbf{s}, \mathbf{w}) := \frac{1}{2} \left((\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{s}, \mathbf{w}) - (\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{w}, \mathbf{s}) \right), \forall \mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{s} \in \mathbf{X}.$$

We note that $\alpha(\mathbf{v}, \mathbf{s}, \mathbf{s}) = 0$, and $\alpha(\mathbf{v}, \mathbf{s}, \mathbf{w})$ enjoys the following property and the results [9].

Lemma 2.1. For all $\mathbf{v}, \mathbf{s}, \mathbf{w} \in \mathbf{X}$, $\alpha(\mathbf{v}, \mathbf{s}, \mathbf{w})$ satisfies

$$\alpha(\mathbf{v}, \mathbf{s}, \mathbf{w}) = (\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{s}, \mathbf{w}) + \frac{1}{2} \left((\nabla \mathbf{v}) \mathbf{s}, \mathbf{w} \right),$$

$$\alpha(\mathbf{v}, \mathbf{s}, \mathbf{w}) \leq C \|\nabla \mathbf{v}\|_{L^2} \|\nabla \mathbf{s}\|_{L^2} \|\nabla \mathbf{w}\|_{L^2},$$

$$\alpha(\mathbf{v}, \mathbf{s}, \mathbf{w}) \leq C \|\mathbf{v}\|_{L^2}^{1/2} \|\nabla \mathbf{v}\|_{L^2}^{1/2} \|\nabla \mathbf{s}\|_{L^2} \|\nabla \mathbf{w}\|_{L^2},$$

where C is constant.

For the finite element setting, let S_h stand for a decomposition of the domain \mathbb{D} into triangles in $2d$ or tetrahedron in $3d$. To approximate velocity-pressure solutions of the NSE in a rotational frame, we study with conforming, inf-sup stable (LBB) finite element spaces, and label them with $(\mathbf{X}_h, Q_h) \subset (\mathbf{X}, Q)$. Recall that LBB condition is given as follows

$$\inf_{q_h \in Q_h} \sup_{\mathbf{v}_h \in \mathbf{X}_h} \frac{(q_h, \nabla \cdot \mathbf{v}_h)}{\|q_h\|_{L^2} \|\nabla \mathbf{v}_h\|_{L^2}} \geq \beta > 0,$$

where β is independent on h . The discretely divergence-free subspace is given

$$\mathbf{V}_h := \{ \mathbf{v}_h \in \mathbf{X}_h : (q_h, \nabla \cdot \mathbf{v}_h) = 0, \forall q_h \in Q_h \}.$$

The dual space of \mathbf{V}_h will be identified by \mathbf{V}_h^* , and is endowed with the following dual form:

$$\|\mathbf{w}\|_{\mathbf{V}_h^*} := \sup_{\mathbf{v}_h \in \mathbf{V}_h} \frac{|(\mathbf{w}, \mathbf{v}_h)|}{\|\nabla \mathbf{v}_h\|_{L^2}}.$$

For a chosen time step Δt , we introduce the notation $t^{n+1} := (n + 1)\Delta t$, and indicate $\mathbf{v}^{n+1} := \mathbf{v}(t^{n+1})$. Our stability analysis frequently uses the Young's inequality, which is given below [9].

Lemma 2.2 (Young's Inequality) *Let λ, α be non-negative real numbers. Then for any $\varepsilon > 0$*

$$\lambda \alpha \leq \frac{\varepsilon}{p} \lambda^p + \frac{\varepsilon^{-\frac{q}{p}}}{q} \alpha^q, \tag{2.1}$$

where $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$ with $p, q \in [1, \infty)$.

3. Numerical scheme

Algorithm 3.1. *Let body force \mathbf{f} , initial velocities $\mathbf{u}^0, \mathbf{u}^1$ be given. Set $\mathbf{u}_h^0, \mathbf{u}_h^1$ to be the nodal interpolant of $\mathbf{u}^0, \mathbf{u}^1 \in \mathbf{X}_h$, and select a time step $\Delta t > 0$. Then for any $n \geq 0$, find $(\mathbf{u}_h^{n+1}, p_h^{n+1}) \in (\mathbf{X}_h, Q_h)$ via the following two steps:*

Step 1: Compute $(\hat{\mathbf{u}}_h^{n+1}, p_h^{n+1}) \in (\mathbf{X}_h, Q_h)$ such that for each $(\mathbf{v}_h, q_h) \in (\mathbf{X}_h, Q_h)$ it holds

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{u}}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n}{\Delta t}, \mathbf{v}_h \right) + v(\nabla \hat{\mathbf{u}}_h^{n+1}, \nabla \mathbf{v}_h) + b(2\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}, \hat{\mathbf{u}}_h^{n+1}, \mathbf{v}_h) - (p_h^{n+1}, \nabla \cdot \mathbf{v}_h) \tag{3.1}$$

$$+ (2\Omega \times \hat{\mathbf{u}}_h^{n+1}, \mathbf{v}_h) = (\mathbf{f}^{n+1}, \mathbf{v}_h),$$

$$(\nabla \cdot \hat{\mathbf{u}}_h^{n+1}, q_h) = 0. \tag{3.2}$$

Step 2: Compute $\mathbf{u}_h^{n+1} \in \mathbf{X}_h$ satisfying for each $\chi_h \in \mathbf{X}_h$,

$$(\mathbf{u}_h^{n+1}, \chi_h) = (\hat{\mathbf{u}}_h^{n+1}, \chi_h) - \frac{1}{3}(\hat{\mathbf{u}}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}, \chi_h).$$

Assume that the time step is constant. For any $\mathbf{v}_h \in \mathbf{X}_h$, insert the following in the first step of Algorithm 3.1

$$(\hat{\mathbf{u}}_h^{n+1}, \mathbf{v}_h) = \frac{1}{2}(3\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}, \mathbf{v}_h).$$

Then we have the following equivalence method.

Algorithm 3.2. *Let body force \mathbf{f} , initial velocities $\mathbf{u}^0, \mathbf{u}^1$ be given. Set $\mathbf{u}_h^0, \mathbf{u}_h^1$ to be the nodal interpolant of $\mathbf{u}^0, \mathbf{u}^1 \in (\mathbf{X}_h, Q_h)$ and select a time step $\Delta t > 0$. Then for any $n \geq 0$, find $(\mathbf{u}_h^{n+1}, p_h^{n+1}) \in (\mathbf{X}_h, Q_h)$ such that for all $(\mathbf{v}_h, q_h) \in (\mathbf{X}_h, Q_h)$ it holds*

$$\left(\frac{\delta[\mathbf{u}_h^{n+1}]}{\Delta t}, \mathbf{v}_h\right) + \nu(\nabla E[\mathbf{u}_h^{n+1}], \mathbf{v}_h) + b(2\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}, E[\mathbf{u}_h^{n+1}], \mathbf{v}_h) - (p_h^{n+1}, \nabla \cdot \mathbf{v}_h) + (2\Omega \times E[\mathbf{u}_h^{n+1}], \mathbf{v}_h) = (\mathbf{f}^{n+1}, \mathbf{v}_h), \tag{3.3}$$

$$(\nabla \cdot E[\mathbf{u}_h^{n+1}], q_h) = 0. \tag{3.4}$$

where

$$\delta[\mathbf{u}_h^{n+1}] := \frac{3}{2}\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \frac{1}{2}\mathbf{u}_h^{n-1}, \quad E[\mathbf{u}_h^{n+1}] := \frac{3}{2}\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n + \frac{1}{2}\mathbf{u}_h^{n-1}.$$

Remark 3.1. Notice that Algorithm 3.2 is not the standard linearized two-step backward difference formula (BDF2) since it only uses BDF2 for the time derivative term, and does not use that for the remaining terms.

We now prove that velocity solution of Algorithm 3.2 is long-time stable.

Lemma 3.1. Let $\mathbf{f} \in L^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{V}_h^*)$, $\mathbf{u}^0, \mathbf{u}^1 \in \mathbf{H}^1(\mathbb{D})$, and $\Delta t > 0$ be any time step satisfying $\Delta t \leq \frac{5h^2}{\nu C_1^2}$. Then for any non-negative integer n , the velocity solution of Algorithm 3.2 satisfies the bound

$$\begin{aligned} & \|\mathbf{u}_h^{n+1}\|_{L^2}^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \frac{\nu\Delta t}{4}\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \frac{\nu\Delta t}{2}\sum_{k=0}^n \left(\frac{1}{1+\gamma}\right)^{n-k} \|\nabla \mathbf{u}_h^{k+1}\|^2 \\ & \leq (1+\gamma)^{-(n+1)} \left(\|\mathbf{u}_h^1\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^1 - \mathbf{u}_h^0\|^2 + \|\mathbf{u}_h^1 - \mathbf{u}_h^0\|^2 + \frac{\nu\Delta t}{4}\|\mathbf{u}_h^1\|^2 \right) \\ & \quad + \max\left\{2\Delta t, \frac{88C_p^2}{\nu}\right\} \nu^{-1} \|\mathbf{f}\|_{L^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{V}_h^*)}^2, \end{aligned}$$

$$\text{where } \gamma = \min\left\{\frac{1}{2}, \frac{\nu\Delta t}{44C_p^2}\right\}.$$

Proof. To prove the bound on the velocity, first set $(\mathbf{v}_h, q_h) = (E[\mathbf{u}_h^{n+1}], p_h^{n+1})$ in (3.3)-(3.4) which vanishes the non linear term, the Coriolis force, and the pressure term

$$b(2\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}, E[\mathbf{u}_h^{n+1}], E[\mathbf{u}_h^{n+1}]), \quad (2\Omega \times E[\mathbf{u}_h^{n+1}], E[\mathbf{u}_h^{n+1}]), \quad (p_h^{n+1}, \nabla \cdot E[\mathbf{u}_h^{n+1}]).$$

Then use the algebraic identity

$$\begin{aligned} & \left(\frac{3a - 4b + c}{2}\right) \left(\frac{3a - 2b + c}{2}\right) \\ & = \frac{1}{4}[a^2 + (2a - b)^2 + (a - b)^2] - \frac{1}{4}[b^2 + (2b - c)^2 + (b - c)^2] \\ & \quad + \frac{3}{4}(a - 2b + c)^2, \end{aligned}$$

to get

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\Delta t} \left(\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 - \|\mathbf{u}_h^n\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 - \|\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 \right) \\ & \quad + \frac{3}{4\Delta t} \|\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \nu \|\nabla E[\mathbf{u}_h^{n+1}]\|^2 \leq |(\mathbf{f}^{n+1}, E[\mathbf{u}_h^{n+1}])|. \end{aligned} \tag{3.5}$$

Applying the Cauchy-Schwarz and Young's Inequality (2.1) with $\varepsilon = \nu$ on the forcing term yields

$$|(\mathbf{f}^{n+1}, E[\mathbf{u}_h^{n+1}])| \leq \|\mathbf{f}^{n+1}\|_{\mathbf{V}_h^*} \|\nabla E[\mathbf{u}_h^{n+1}]\|_{L^2} \leq \frac{\nu^{-1}}{2} \|\mathbf{f}\|_{L^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{V}_h^*)}^2 + \frac{\nu}{2} \|\nabla E[\mathbf{u}_h^{n+1}]\|_{L^2}^2.$$

Inserting this estimate into (3.5), reducing and multiplying by $4\Delta t$ produces

$$\begin{aligned} & \|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + 3\|\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + 2\nu\Delta t \|\nabla E[\mathbf{u}_h^{n+1}]\|^2 \\ & \leq \|\mathbf{u}_h^n\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + 2\nu^{-1}\Delta t \|\mathbf{f}\|_{L^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{V}_h^*)}^2. \end{aligned} \tag{3.6}$$

Now rewrite the last left hand side term as follows

$$\begin{aligned} 2\nu\Delta t \|\nabla E[\mathbf{u}_h^{n+1}]\|^2 &= 2\nu\Delta t \left(\nabla \left(\frac{3\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}}{2} \right), \nabla \left(\frac{3\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}}{2} \right) \right) \\ &= 2\nu\Delta t \left(\nabla \mathbf{u}_h^{n+1} + \nabla \left(\frac{\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}}{2} \right), \nabla \mathbf{u}_h^{n+1} + \nabla \left(\frac{\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}}{2} \right) \right) \\ &= 2\nu\Delta t \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \frac{\nu\Delta t}{2} \|\nabla(\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1})\|^2 + \nu\Delta t \left(\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \nabla(\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}) \right). \end{aligned}$$

Now use this estimate in (3.6) to get

$$\begin{aligned} & \|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + 3\|\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + 2\nu\Delta t \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 \\ & \quad + \frac{\nu\Delta t}{2} \|\nabla(\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1})\|^2 \\ & \leq \|\mathbf{u}_h^n\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + 2\nu^{-1}\Delta t \|\mathbf{f}\|_{L^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{V}_h^*)}^2 \\ & \quad + \nu\Delta t \left| \left(\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \nabla(\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}) \right) \right|, \end{aligned} \tag{3.7}$$

Now apply the Cauchy-Schwarz and Young's inequalities on the last term to obtain

$$\begin{aligned} & \nu\Delta t \left| \left(\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \nabla(\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}) \right) \right| \leq \nu\Delta t \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\| C_I h^{-1} \|\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}\| \\ & \leq \frac{\nu\Delta t}{2} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \frac{\nu\Delta t C_I^2 h^{-2}}{2} \|\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2. \end{aligned}$$

Plug this estimate into (3.7) to get

$$\begin{aligned} & \|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \left(3 - \frac{\nu\Delta t C_I^2 h^{-2}}{2} \right) \|\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 \\ & \quad + \frac{3\nu\Delta t}{2} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \frac{\nu\Delta t}{2} \|\nabla(\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1})\|^2 \\ & \leq \|\mathbf{u}_h^n\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + 2\nu^{-1}\Delta t \|\mathbf{f}\|_{L^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{V}_h^*)}^2 \\ & \quad + \nu\Delta t \left| \left(\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}, \nabla(\mathbf{u}_h^{n+1} - 2\mathbf{u}_h^n + \mathbf{u}_h^{n-1}) \right) \right|. \end{aligned} \tag{3.8}$$

Now using the assumption on the time step, dropping the non-negative fourth and sixth left hand side terms, and adding $\frac{\nu\Delta t}{4} \|\nabla \mathbf{u}_h^n\|^2$ to the both side yields

$$\begin{aligned} & \|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \frac{v\Delta t}{4} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \frac{v\Delta t}{2} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 \\ & + \left[\frac{v\Delta t}{4} (\|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|\nabla \mathbf{u}_h^n\|^2) + \frac{v\Delta t}{2} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 \right] \\ & \leq \|\mathbf{u}_h^n\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \frac{v\Delta t}{4} \|\nabla \mathbf{u}_h^n\|^2 \\ & + 2v^{-1}\Delta t \|\mathbf{f}\|_{\mathbf{L}^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{v}_h^*)}^2. \end{aligned} \tag{3.9}$$

Now use the algebraic inequality $\|a + b\|^2 \leq 2(\|a\|^2 + \|b\|^2)$ to get

$$\|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 \leq 2(\|2\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^n\|^2) = 8\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + 2\|\mathbf{u}_h^n\|^2,$$

$$\|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 \leq 2(\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^n\|^2) = 2\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + 2\|\mathbf{u}_h^n\|^2,$$

and sum these two inequalities by adding $\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2$ to the both sides. This produces

$$\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 \leq 11\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + 4\|\mathbf{u}_h^n\|^2 \leq 11(\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^n\|^2).$$

Using the Poincare-Friedrich inequality for the last term on the left hand side of (3.9) together with this estimate gives

$$\begin{aligned} & \frac{v\Delta t}{4} (\|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|\nabla \mathbf{u}_h^n\|^2) + \frac{v\Delta t}{2} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 \\ & \geq \frac{v\Delta t}{4C_P^2} (\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^n\|^2) + \frac{v\Delta t}{2} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 \\ & \geq \frac{v\Delta t}{44C_P^2} (\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2) + \frac{v\Delta t}{2} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 \\ & \geq \min\left\{\frac{1}{2}, \frac{v\Delta t}{44C_P^2}\right\} \left(\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \frac{v\Delta t}{2} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2\right). \end{aligned}$$

Now insert this estimate into (3.9), denote $\gamma := \min\left\{\frac{1}{2}, \frac{v\Delta t}{44C_P^2}\right\}$. This yields

$$\begin{aligned} & (1 + \gamma) \left(\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \frac{v\Delta t}{4} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2\right) + \frac{v\Delta t}{2} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 \\ & \leq \left(\|\mathbf{u}_h^n\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \frac{v\Delta t}{4} \|\nabla \mathbf{u}_h^n\|^2\right) \\ & + 2v^{-1}\Delta t \|\mathbf{f}\|_{\mathbf{L}^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{v}_h^*)}^2. \end{aligned}$$

Fix an integer $M > 0$, and divide the above inequality by $(1 + \gamma)^{M-n}$ to obtain

$$\begin{aligned} & (1 + \gamma)^{1-M+n} \left(\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \|\mathbf{u}_h^{n+1} - \mathbf{u}_h^n\|^2 + \frac{v\Delta t}{4} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|_{L^2}^2\right) \\ & + (1 + \gamma)^{-M+n} \frac{v\Delta t}{2} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|_{L^2}^2 \\ & \leq (1 + \gamma)^{-M+n} \left(\|2\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^n - \mathbf{u}_h^{n-1}\|^2 + \frac{v\Delta t}{4} \|\nabla \mathbf{u}_h^n\|_{L^2}^2\right) \\ & + 2(1 + \gamma)^{-M+n} v^{-1}\Delta t \|\mathbf{f}\|_{\mathbf{L}^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{v}_h^*)}^2. \end{aligned}$$

Summing up for $n = 0, 1, \dots, M - 1$ and reducing yields

$$\begin{aligned} & \|\mathbf{u}_h^M\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^M - \mathbf{u}_h^{M-1}\|^2 + \|\mathbf{u}_h^M - \mathbf{u}_h^{M-1}\|^2 + \frac{v\Delta t}{4} \|\nabla \mathbf{u}_h^M\|_{L^2}^2 + \frac{v\Delta t}{2} \sum_{n=0}^{M-1} \left(\frac{1}{1+\gamma}\right)^{M-n} \|\nabla \mathbf{u}_h^{n+1}\|_{L^2}^2 \\ & \leq (1+\gamma)^{-M} \left(\|\mathbf{u}_h^1\|^2 + \|2\mathbf{u}_h^1 - \mathbf{u}_h^0\|^2 + \|\mathbf{u}_h^1 - \mathbf{u}_h^0\|^2 + \frac{v\Delta t}{4} \|\nabla \mathbf{u}_h^1\|_{L^2}^2 \right) \\ & \quad + 2v^{-1}\Delta t \|\mathbf{f}\|_{L^\infty(\mathbb{R}^+; \mathbf{v}_h^*)}^2 \sum_{n=0}^{M-1} (1+\gamma)^{-M+n}. \end{aligned}$$

Using the fact that

$$\begin{aligned} 2\Delta t((1+\gamma)^{-1} + (1+\gamma)^{-2} + \dots + (1+\gamma)^{-(n+1)}) &= 2\Delta t(1+\gamma)^{-1} \left(\frac{1 - (1+\gamma)^{-(n+1)}}{1 - (1+\gamma)^{-1}} \right) \\ &\leq 2\Delta t(1+\gamma)^{-1} \left(\frac{1}{1 - (1+\gamma)^{-1}} \right) \\ &\leq \max \left\{ \Delta t, \frac{44C_P^2}{v} \right\}, \end{aligned}$$

finishes the proof.

4. Numerical experiments

In this section, we present two numerical experiments. Each of them uses the same test problem. The system is studied on a unit square domain $\mathbb{D} := (\mathbf{0}, \mathbf{1})^2$ with a constant inflow $\mathbf{u} := (\mathbf{0}, \mathbf{1})$, and angular velocity $\boldsymbol{\Omega}=(0,0, \gamma)$. The pressure is chosen as a quadratic polynomial $p(x, y) = -y^2+1/3$ such that $\int_{\mathbb{D}} p \, dx dy = 0$. In this case, right hand side forcing term \mathbf{f} would be zero.

4.1. Mass conservation

In this numerical experiment, we will show that divergence-free FEM behaves in a robust way, and has better mass conservation when the critical parameter $v \rightarrow 0$. To show that, we compute solutions of Algorithm 3.1 with divergence-free, the Scott-Vogelius (SV), and non-divergence free elements, the Taylor-Hood (TH), Mini and Crouzeix-Raviart (CR), on the same 16x16 barycenter refined uniform mesh of domain \mathbb{D} . We fix end time to T=100, and take time step dt=0.05. (We also run dt = 0.01, dt = 0.1, and got the similar results.) For each element choice, we compute $\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|_{L^2}$ for varying v . As can be seen from Table 1, all elements give the exact velocity solution for $v = 1.0, 10^{-3}$ However, only the SV-FE solutions behaves in a robust way for smaller values of v . (see also Figure 1 and Figure 2.)

We also compute the divergence of approximate velocity solutions for these element choice at end time T=100 taking the same flow parameters. The results in Table 2 reveal that Taylor-Hood and Mini elements lead to very poor mass conservation, but CR and SV strong mass conservation, which is due to the fact that CR and SV enforce the divergence constraint strongly, not discretely.

Table 1. Discrete velocities in L_2 -norm at T=100 for varying v .

	TH (\mathbf{P}_2, P_1)	Mini(\mathbf{P}_1^{bub}, P_1)	CR(\mathbf{P}_1^{nc}, P_0)	SV (\mathbf{P}_2, P_1^{dc})
v	$\ \mathbf{u}_h(T)\ _{L^2}$	$\ \mathbf{u}_h(T)\ _{L^2}$	$\ \mathbf{u}_h(T)\ _{L^2}$	$\ \mathbf{u}_h(T)\ _{L^2}$
10^0	1.0	1.0	1.0	1.0
10^{-2}	1.0	1.0	1.0	1.0
10^{-3}	1.2597	1.0	1.0795	1.0
10^{-4}	1.7372	1.0980	1.1432	1.0
10^{-5}	2.0841	1.3297	1.1562	1.0
10^{-6}	2.1467	1.4129	1.1524	1.0

Table 2.Divergence of velocity solutions in L_2 -norm at T=100 for varying v .

	TH (P_2, P_1)	Mini(P_1^{bub}, P_1)	CR(P_1^{nc}, P_0)	SV (P_2, P_1^{dc})
v	$\ (\nabla \cdot \mathbf{u}_h)(T)\ _{L^2}$	$\ (\nabla \cdot \mathbf{u}_h)(T)\ $	$\ (\nabla \cdot \mathbf{u}_h)(T)\ $	$\ (\nabla \cdot \mathbf{u}_h)(T)\ $
10^0	2.4387-14	3.8077-14	1.2046-14	6.3479-14
10^{-2}	2.8404-14	2.9734-14	1.2284-14	5.9303-14
10^{-3}	111.6	4.2587-14	1.4865-7	5.8514-14
10^{-4}	236.5	84.8	2.0844-7	6.1256-14
10^{-5}	318.2	159.6	2.1986-7	6.0862-14
10^{-6}	330.9	188.9	2.0990-7	1.3439-10

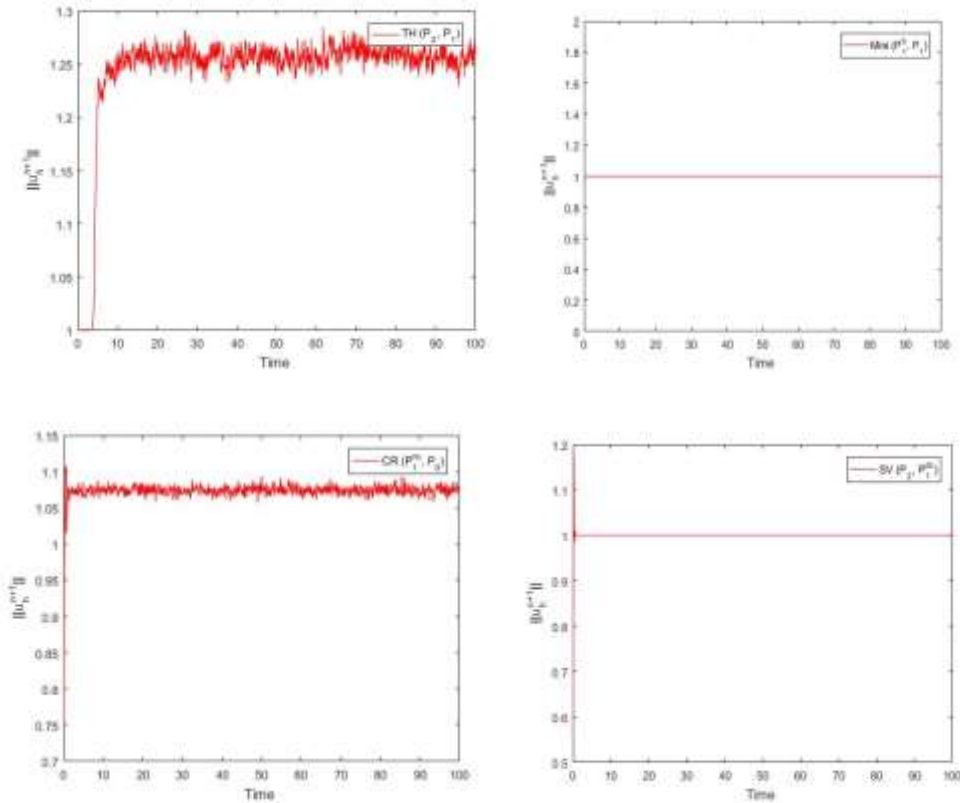


Figure 1. Shown above plots of L_2 -norm of the computed solutions $\|u_h^{n+1}\|_{L^2}$ versus time for $v = 10^{-3}$.

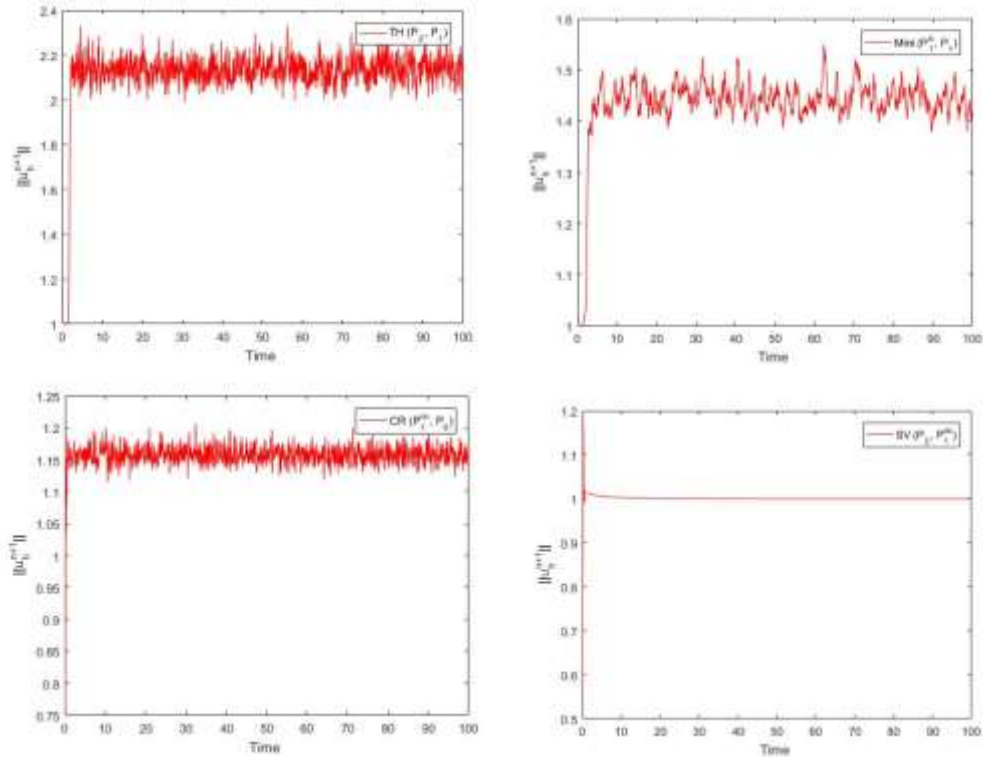


Figure 2. Shown above plots of L_2 -norm of the computed solutions $\|\mathbf{u}_h^{n+1}\|_{L_2}$ versus time for $\nu = 10^{-6}$.

4.2. Stability behaviour

In the second numerical experiment, we show the effect of the filter step. Therefore, we compare the stability of velocity solution of Algorithm 3.1 with the those of standard linearized BE-FEM, i.e., algorithm without the second step. We use the same flow parameters as in the previous experiment, and run algorithms taking TH-FEM, which is not divergence free, with time step $dt = 0.05$. (We also run $dt = 0.01$, $dt = 0.25$ and $dt = 0.1$, and got the similar results.) The plots of the computed approximate solutions in the L_2 - norm are presented in Figure 3 and Figure 4. For $\nu = 1.0$, both algorithms give the exact velocity solution. As ν is smaller and smaller, BE-FEM deviates from the exact solution, but TH-FEM gives the exact velocity solutions. This is due to the fact that filter step increases the accuracy of BE-FEM.

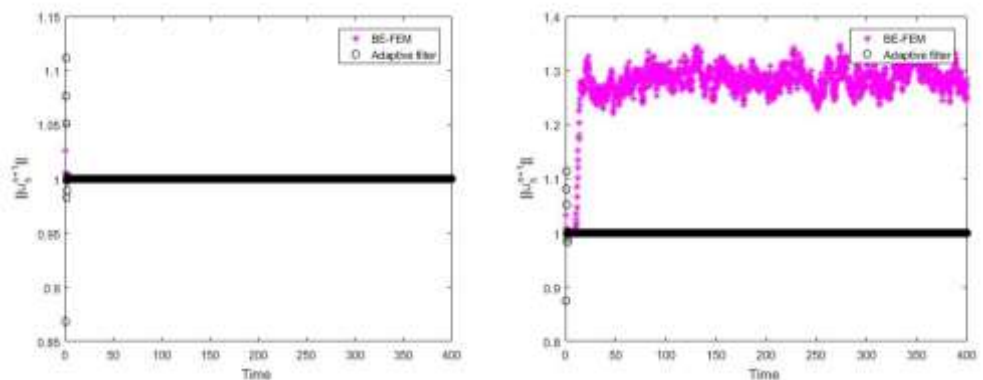


Figure 3. Shown above plots of L_2 -norm of Algorithm 3.1's and BE-FEM's solutions versus time for

$$\nu = \frac{1}{100}, \frac{1}{250}.$$

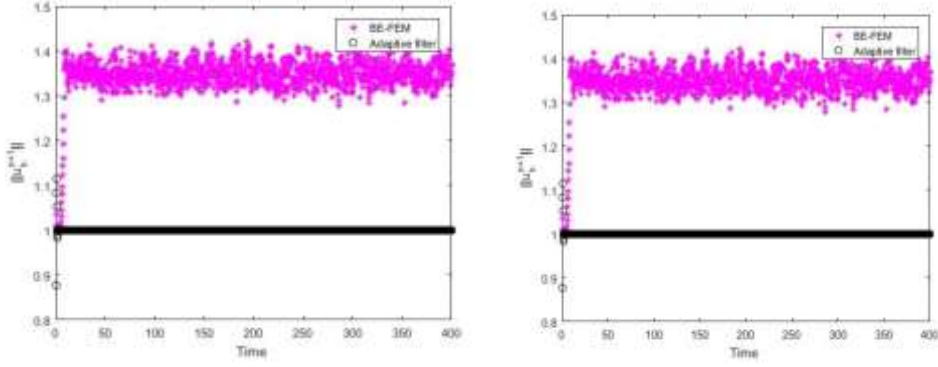


Figure 4. Shown above plots of L_2 -norm of Algorithm 3.1's and BE-FEM's solutions versus time for

$$v = \frac{1}{500}, \frac{1}{1000}.$$

Yazarların Katkısı

Çalışmada tüm yazarlar eşit oranda katkı sunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Adams R.A. 1975. Sobolev Spaces. Academic Press, New York.
- [2] Akbas Belenli M., Rebholz L.G., Tone F. 2015. A Note on the Importance of Mass Conservation in Long-Time Stability of Navier-Stokes Simulations Using Finite Elements. Applied Mathematics Letters, 45: 98-102.
- [3] Chen W., Gunzburger M., Sun D., Wang X. 2013. Efficient and Long-Time Accurate Second-Order Methods for Stokes-Darcy System. SIAM J. Numer. Anal., 51(5): 2563-2584.
- [4] Decaria V., Layton W., Zhao H. 2020. A Time Accurate, Adaptive Discretization for Fluid Flow Problems. Inter. J. Numer. Anal. Mod., 17(2): 254-280.
- [5] Ewald B., Tone F. 2013. Approximation of the Long-Term Dynamics of the Dynamical System Generated by the Two-Dimensional Thermohydraulics Equations. International Journal of Numerical Analysis and Modelling, 10(3): 509-535.
- [6] Girault V., Raviart P.A. 1979. Finite Element Approximation of the Navier-Stokes Equations. Lecture Notes in Mathematics 719, Springer-Verlag, Berlin.
- [7] Gottlieb S., Tone F., Wang C., Wang X., Wirosoetisno D. 2012. Long-Time Stability of a Classical Efficient Scheme for Two Dimensional Navier-Stokes Equations. SIAM J. Numer. Anal., 50 (1): 126-150.
- [8] Güzel A., Layton W. 2018. Time Filters Increase Accuracy of the Fully Implicit Method. BIT Numer. Math., 58 (2): 301-315.
- [9] Heister T., Olshanskii M.A., Rebholz L.G. 2017. Unconditional Long-Time Stability of a Velocity-Vorticity Method for 2D Navier-Stokes Equations. Numer. Math., 135(1): 143-167.

- [10] John V., Linke A., Merdon C., Neilan M., Rebholz L. 2017. On the Divergence Constraint in Mixed Finite Element Methods for Incompressible Flows. *SIAM Rev.*, 59(3): 492-544.
- [11] Layton W. 2008. *Introduction to Finite Element Methods for Incompressible, Viscous Flow*. SIAM, Philadelphia.
- [12] Lee H.K., Olshanskii M.A., Rebholz L.G. 2011. On Error Analysis for the 3D Navier-Stokes Equations in Velocity-Vorticity-Helicity Form. *SIAM J. Numer. Anal.*, 49(2): 711-732.
- [13] Linke A. 2014. On the role of the Helmholtz Decomposition in Mixed Methods for Incompressible Flows and a New Variational Crime. *Comput. Method. Appl. M.*, 268: 782-800.
- [14] Linke A., Merdon C. 2016. Pressure-Robustness and Discrete Helmholtz Projectors in Mixed Finite Element Methods for the Incompressible Navier-Stokes Equations. *Comput. Method. Appl. M.*, 311: 304-326.
- [15] Ahmed N., Linke A., Merdon C. 2017. Towards Pressure-Robust Mixed Methods for the Incompressible Navier-Stokes Equations. In *Proceedings of the Finite Volumes for Complex Applications 8*: 351-359.
- [16] Pedlosky J. 1992. *Geophysical Fluid Dynamics*. Springer, New York.
- [17] Tone F. 2007. On the Long-Time Stability of the Crank-Nicolson Scheme for the 2D Navier-Stokes Equations. *Numer. Meth. Part. D.E.*, 23(5): 1235-1248.
- [18] Tone F. 2009. On the Long-Time H^2 -Stability of the Implicit Euler Scheme for the 2D Magneto-Hydrodynamics Equations. *J. Sci. Comput.*, 38(3): 331-348.
- [19] Tone F., Wirosoetisno D. 2006. On the Long-Time Stability of the Implicit Euler Scheme for the two-dimensional Navier-Stokes Equations, *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 44(1): 29-40.
- [20] Wang X. 2012. An Efficient Second Order in Time Scheme for Approximating Long-Time Statistical Properties of the Two Dimensional Navier-Stokes Equations. *Numer. Math.*, 121(4): 753-779.

Araştırma Makalesi / Research Article

Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA Manyetik Nano-Adsorbentin Sentezlenmesi ve Toluenin Gaz Adsorpsiyonunda Kullanılması

Mehmet Şakir ECE*

*Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Mardin, Türkiye
ORCID: 0000-0002-9411-314X*

Öz

Bu çevreci çalışma, daha derin bir bakış açısı kazandırmakla mevcut çeşitli toluen adsorpsiyonu teknolojilerine katkı sunmaktadır. Bu çalışmada, hayati risk oluşturan toluenin adsorpsiyonu için nano-teknolojiden faydalanmıştır. Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) daha önce direkt Fe₃O₄'e bağlanmış olsa da bu çalışma da Fe₃O₄, önce aktif karbonla, sonra SiO₂ ile daha sonra da EDTA ile kaplanmış, böylelikle toluen adsorpsiyonu için sentezi çok basit ve adsorpsiyon kapasitesi pekiyi, literatürde rastlanmayan nano manyetik adsorbent sentezlenmiş, sentezlenen bu nano manyetik adsorbent toluen adsorpsiyonunda başarılı ve verimli bir şekilde uygulanmıştır. Toluenin gaz adsorpsiyonunda kullanılan manyetik nano-adsorbent, birlikte çökeltme ve sol-gel yöntemiyle sentezlendi. Sentezlenen manyetik nano-adsorbentin karakterizasyonu ise FTIR ve TGA/DTA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminde önemli bir rol oynayan adsorpsiyon süresi, girişteki toluen konsantrasyonu ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon koşulları, Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yaklaşımı temelli Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) kullanılarak optimize edilmiştir. Deneysel tasarımda, MKT ve YYY, adsorpsiyon koşulları ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek üzere başarıyla uygulanmıştır. MKT ve YYY kullanılarak bulunan 53.36 dk adsorpsiyon süresi, 18.02 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 26.21°C adsorpsiyon sıcaklığı gibi optimum adsorpsiyon koşulları altında, toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 484.16 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, manyetik Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA nanopartiküllerinin, toluenin gaz adsorpsiyonunda uygulanabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Nanoteknoloji, MKT, Gaz adsorpsiyonu, YYY, Manyetik nano-adsorbent, Toluen.

Synthesis of Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA Magnetic Nano-Adsorbent and Its Use in Gas Adsorption of Toluene

Abstract

This environmental study contributes to the existing toluene adsorption technology by providing a deeper perspective. In this study, nanotechnology was used for the adsorption of toluene which constitutes a vital risk. Although ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) was previously directly bound to Fe₃O₄, this study also covered Fe₃O₄, first with activated carbon, then with SiO₂, then with EDTA, so that synthesis for toluene adsorption was very simple, adsorbent was synthesized, this synthesized nano magnetic adsorbent was applied successfully and efficiently in toluene adsorption. Magnetic nano-adsorbent used in the adsorption of toluene was synthesized by co-precipitation and sol-gel method. Characterization of the synthesized magnetic nano-adsorbent was performed by FTIR and TG/DTA analyzes. Adsorption conditions such as adsorption time, concentration of toluene at the inlet and the adsorption temperature, which play a key role in the adsorption process, were optimized using the Central Composite Design (CCD) approach-based Response Surface Method (RSM). In the experimental design, CCD and RSM has been successfully applied using ANOVA with > 95% confidence level (p<0.05) to develop an approach to better understand the relationship between adsorption conditions and adsorption capacity. The maximum adsorption capacity for toluene was determined as 484.16 mg/g under optimum adsorption conditions such as 53.36 min adsorption time, 18.02 ppm initial concentration and 26.21°C adsorption temperature by using CCD and RSM. The results showed that magnetic Fe₃O₄/AC@ SiO₂ @EDTA nanoparticles can be applied in the gas adsorption of toluene.

Keywords: Nanotechnology, CCD, Gas adsorption, RSM, Magnetic nano-adsorbent, Toluene.

*Sorumlu yazar: sakirece@gmail.com

Geliş Tarihi: 05.08.2019, Kabul Tarihi: 06.12.2019

1. Giriş

Nanoteknoloji son yıllarda, çevre araştırmacılarının temel zorluklarını iyileştiren, prosesleri geliştiren/değiştiren, kirleticileri uzaklaştırmak için daha güvenli, daha ucuz ve daha uygun yaklaşımlar sunan en etkili teknoloji olmuştur [1].

Nano manyetik parçacıklar, son derece küçük boyut gibi temel özelliği ile beraber yüksek yüzey alanı-hacim oranı sebebiyle adsorpsiyon çok iyi verimlilik sağlarlar. Nano manyetik parçacıklar, adsorpsiyon çalışmaları için istenilen yapı ve fonksiyonlara sahip malzemeler ve sistemler için geniş bir yelpaze, mükemmel adaylar sağlar. Özellikle demir oksitler (Fe_3O_4 ve Fe_2O_3), manyetik özellikleri sebebiyle büyük ilgi görmüştür. Manyetik alan altında manyetik ayırma gibi avantajlı ayırma tekniği sağlar [2]. Fe_3O_4 nano manyetik parçacıkları manyetik çekirdekten oluşur. Fe_3O_4 nano manyetik parçacıklarının yüzeyini işlevselleştiren ve değiştirebilen ve çeşitli uygulamalar için uygun fonksiyonel gruplar bağlayan geniş çapta çalışmalar mevcuttur. Nano manyetik parçacık teknolojisi, adsorpsiyon çalışmalarında önemli bir yöntemdir. Bu teknolojiye, manyetik parçacıklar, reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilir [3]. Fe_3O_4 nano manyetik parçacıkların aktif karbon (AC) ile kaplama aşağıdaki avantajları sağlar. Birincisi, karbon katmanı Fe_3O_4 morfolojisinin bozulmadan kalmasını ve nano manyetik parçacıkların topaklanmasını engellemeye yararlıdır, ikincisi, karbon katmanı malzemenin elektron iletkenliğini artırır, üçüncüsü, karbon kaplama tabakası, malzemenin yüzeyinde mükemmel kararlılık sağlar [4]. Kabuğu SiO_2 çekirdeği Fe_3O_4 olan nano manyetik parçacıklar, araştırmacıların ilgisini çekmiştir uyandırmıştır. Dışı silika kabuklu çekirdeği demir oksit olan nano manyetik parçacıkları sadece kararlı değil, aynı zamanda uygulamalarda çeşitli yüzey modifikasyonu için malzemeler sağlar [5]. Fe_3O_4 , yüksek afiniteye sahip olduğundan yüzeyini değiştirmek için genellikle bir yüzey aktif madde olarak kullanılır. Bununla beraber Fe_3O_4 , geniş yüzey alanı/hacim oranına sahiptir ve bu yüzden yüzey enerjilerini azaltmak için topaklanma eğilimindedirler. Bu nedenle, manyetik nanopartiküller, içte sterik itmeye neden olmak için yüzey aktif maddelerle kaplanmalıdır [6]. Uçucu organik bileşikler baş ağrısı, göz, burun ve boğaz tahrişi, bulantı, alerjik reaksiyonlar ve hatta kanser gibi olumsuz sağlık etkileri olan başlıca hava kirleticilerdir. Ayrıca, küresel ısınma, stratosferik ozon tabakasının incelmeye, asılı partikül madde ve fotokimyasal smog gibi tehlikeli çevresel sorunlara neden olurlar. Uçucu organik bileşikler arasında toluen, esas olarak otomobillerden, endüstriyel faaliyetlerden, atık sular, boyalardan, yapışkanlardan, yapılan bazı baskı işlemlerinden ve deri tabaklama işlemleri sebebiyle havayı kirletirler. Ayrıca toluen yüksek motilitesi, toksisitesi, kanserojenliği ve teratojenitesi olan bir kimyasaldır. Toluenin havada, besin zincirinde ve yeraltı suyunda birikmesi, hem insanların hem de ekosistemin güvenliğini tehdit etmektedir. WHO 1986 yılında, insan sağlığı üzerindeki kronik etkisinden dolayı toluen konsantrasyonunun 0.2–0.4 ppm’i geçmemesi gerektiğini belirtmiştir. Bu nedenle, hem insan sağlığını ve hem de çevreyi koruma adına toluenin giderilmesi gereklidir [7-10]. Deneysel tasarım, istenen cevapların veya çıktı ölçütlerinin girdi değişkenleri veya faktörler tarafından optimize edildiği bir problemin istatistiksel modellemesi ve sistematik analizi için uygulanır. Ampirik model oluşturma için sayısız deney tasarımlardan biri, öncü süreçlerin geliştirilmesi, yeni ürünlerin tasarım ve formülasyonunun iyileştirilmesi ve performanslarının iyileştirilmesi için belirleyici bir sıralı teknik olarak kabul edilebilecek yanıt yüzey metodolojisidir (RSM). RSM'nin her denemede bir değişkenin geleneksel zaman alan yaklaşımı karşısında en büyük avantajı, değişkenlerin eş zamanlı ve etkileşimi de dahil olmak üzere, seçilen yanıt parametreleri için işlem değişkenlerinin daha hızlı ve daha sistematik olarak araştırılması için gerekli olan deneysel çalışma sayısının azalmasıdır. Merkezi kompozit tasarım (CCD), standart, etkili ve en yaygın kullanılan RSM tasarımıdır. CCD, uyumsuzluğun test edilmesi için makul miktarda bilgi elde etmek için güvenilir bir eğrilik tahmini ile birlikte işlemi bireysel değişkenleri rasyonelleştirilmiş tasarım noktalarının sayısı boyunca bir dizi değerlendirme yapmak için ideal bir yöntemdir [11].

Bu çevreci çalışma, daha derin bir bakış açısı kazandırmakla mevcut çeşitli toluen adsorpsiyonu teknolojilerine katkı sunmaktadır. Bu çalışmada, hayati risk oluşturan toluenin adsorpsiyonu için nanoteknolojiden faydalanmıştır. Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) daha önce direkt Fe_3O_4 'e bağlanmış olsa da bu çalışma da Fe_3O_4 , önce aktif karbonla, sonra SiO_2 ile daha sonra da EDTA ile kaplanmış, böylelikle toluen adsorpsiyonu için sentezi çok basit ve adsorpsiyon kapasitesi pek iyi, literatürde rastlanmayan nano manyetik adsorbent sentezlenmiş, sentezlenen bu nano manyetik adsorbent toluen adsorpsiyonunda başarılı ve verimli bir şekilde uygulanmıştır. Sentezlenen manyetik nano-adsorbent karakterizasyonu ise FTIR ve TG/DTA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminde önemli

bir rol oynayan adsorpsiyon süresi, girişteki toluen konsantrasyonu ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon koşulları, Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yaklaşımı temelli Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) kullanılarak optimize edilmiştir. Deneysel tasarımda, MKT ve YYY, adsorpsiyon koşulları ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek üzere başarıyla uygulanmıştır.

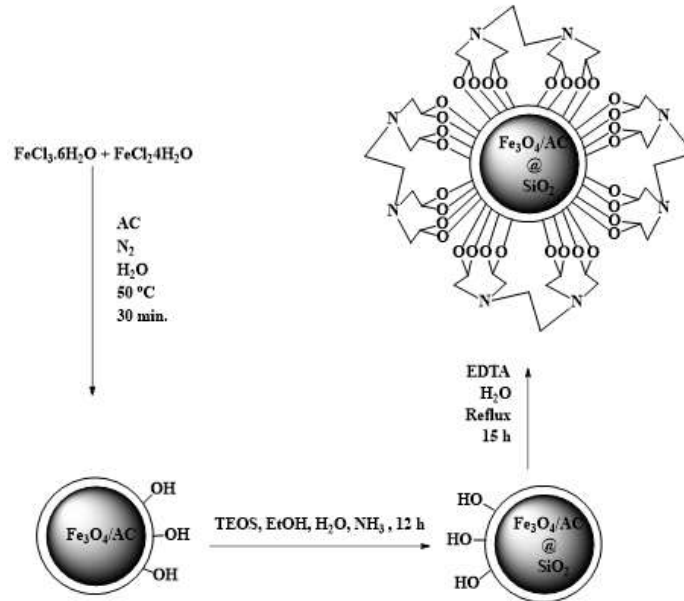
2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler

Aktif Karbon (AC, Z29C045), Demir (III) Klorür Heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), MERCK Chemical Companies tarafından tedarik edilmiştir. Demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve Tetraetil ortosilikat (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ALFA AESAR Chemical Company'den temin edilmiştir. Amonyak (NH_3) VWR Chemicals'dan satın alınmıştır. Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) SIGMA-ALDRICH Chemical Companies tarafından satın alınmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan tüm kimyasallar ve çözücüler analitik saflıktadır. Bu çalışmada kullanılan adsorbat ise analitik derecedeki toluendir (Sigma Aldrich, %99.0).

2.2. Nano-Adsorbent ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2 @ \text{EDTA}$) Sentezi

4 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 2 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 2 : 1$) karışımı, 50 ml deiyonize su içinde dağıtıldı; bunun üzerine bir ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$): (AC) 4: 1 kütle oranı elde edilecek şekilde AC eklendi. 10 dakika sonikasyonu yapılan karışıma, birlikte çökeltme aşaması için pH 11-12 olana kadar 10 ml NH_3 çözeltisi damla damla ilave edildi. Argon gazı atmosferi altında 50°C 'de 30 dakika boyunca karıştırmaya devam edildi. Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ manyetik ayırma ile ayrıldı, deiyonize su ve etanol ile yıkandı, 24 saat boyunca 60°C 'de vakumlu bir fırında kurutuldu [12]. Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{AC}$, reaksiyon şişesine yerleştirildi ve 50 ml su içinde 10 dakika boyunca 100 ml etil alkol, 30 ml NH_3 ve 4 mmol TEOS ilave edildi ve gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$, sol-gel yöntemiyle kaplandı. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2$, manyetik ayırma ile ayrıldı, deiyonize su ve etanol ile yıkandı, 24 saat boyunca 60°C 'de vakumlu bir fırında kurutuldu [12, 13]. Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2$ reaksiyon balonuna aktarıldı ve 10 dakika boyunca 200 ml su içerisinde sonikasyona maruz bırakıldı. Daha sonra üzerine 4 mmol EDTA eklenip 15 saat boyunca 4 mmol geri soğutucu altında refluks edildi. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2 @ \text{EDTA}$ manyetik ayırma ile ayrıldı, deiyonize su ve etanol ile yıkandı, 24 saat boyunca 60°C 'de vakumlu bir fırında kurutuldu [14]. Şekil 1'de manyetik nano-adsorbent ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2 @ \text{EDTA}$) sentez mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 1. Manyetik nano-adsorbent ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} @ \text{SiO}_2 @ \text{EDTA}$) sentezi

2.3. Toluenin Gaz Adsorpsiyonu

Toluenin gaz adsorpsiyon çalışmaları için kullanılan sistem ve deneysel prosedür, Kutluay ve ark. tarafından yapılan çalışmada detaylı bir şekilde ifade edilen gaz kromatografi yöntemi esas alınarak gerçekleştirilmiştir [15]. Gaz fazı adsorpsiyon deneyleri, 16 cm yüksekliğinde ve 0.9 cm'lik iç çapa sahip bir pyrex-glas reaktörünün sabit bir yatağında ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [16]:

$$q_t = \frac{F}{m} \int_0^t (C_{in} - C_{eff}) dt \quad (1)$$

Burada, q_t (mg g^{-1}), adsorpsiyon kapasitesidir, m (g) adsorbent miktarıdır, F (L.dk^{-1}) gaz akış hızıdır.

2.4. Karakterizasyon

Sentezlenen parçacıkların yüzey karakteristikleri Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (FT-IR) ile aydınlatılmıştır. Manyetik nano-adsorbent in oluşumunu ve yüzeye tutturulmuş fonksiyonel grupların miktar farklılıklarının belirlenmesi için TGA ve DTA termogramları yapılmıştır. Deneysel veriler için uygulanan istatistiksel analizler, yanıt yüzey grafikleri ve optimizasyon *Design-Expert* paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.5. Deneysel Tasarım

Bu çalışmada, deneysel tasarım kapsamında, adsorpsiyon süresi, girişteki konsantrasyon ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi proses parametreleri ile toluen adsorpsiyon kapasitesi yanıtı arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek amacıyla MKT ve YYY uygulanmıştır. YYY kullanılarak süre (A), konsantrasyon (B) ve sıcaklık (C) bağımsız değişkenleri ile toluen adsorption kapasitesi yanıtı arasındaki ilişki modellendi. Deney tasarımında, merkez noktada 6, faktöriyel ve yıldız noktalarda 1'er tekrarlı olmak üzere toplam 20 deney içeren tasarım oluşturuldu. Bağımsız değişkenlerin tasarım noktalarına ait değerleri Tablo 1'de sunulmaktadır. Yanıt değişkeni olan toluen adsorpsiyon kapasitesi için bağımsız değişkenlerle (A, B ve C) olan ilişkileri Eşitlik 2 ile verilen kuadratik polinom eşitliği ile temsil edildi. Modelin istatistiksel olarak önem düzeyi %95 güven aralığında F-değeri ($p < 0.05$) ile ölçüldü. Modelin değerlendirmesinde regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı (Adj. R^2) ve tahmini regresyon katsayısı (Pred. R^2) parametreleri esas alındı. Deneysel veriler kullanılarak yapılan çalışmalar sonucu elde edilen istatistiksel modelin ilgili çalışmaya uygun olup olmadığına ilişkin uygunluk sonuçları, programın hesapladığı p değeri, yeterli hassasiyet (adeq precision), düzeltilmiş ve tahmini regresyon katsayıları (Adj R^2 , Pred R^2) gibi istatistiksel verilere bakılarak değerlendirilir. İstatistiksel olarak elde edilen verilerden, p değerinin 0.05'ten küçük olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü, p değerinin 0.05'ten küçük olması değişkenin yanıtta etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu, 0.1'den büyük olması ise değişkenlerin yanıtta etkilerinin istatistiksel olarak anlamsız olduğunu gösterir. Ayrıca, yeterli hassasiyet değerinin 4'ten büyük olması, kullanılan modelin tasarım alanı içinde yer alabildiğini ifade etmektedir. Düzeltilmiş regresyon katsayısı ve tahmini regresyon katsayısı değerleri arasındaki farkın 0.2'den daha az olması [(Adj R^2 -Pred R^2)<0.2] ise, modelin uygunluğunu gösteren bir başka kriterdir.

Tablo 1. Bağımsız değişkenli deneysel tasarım seviyeleri.

Bağımsız değişkenler	Sembolü	Merkezi Kompozit Tasarımda Seviyeler				
		$-\alpha$ (-1.682)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1.682)
Süre (dk)	A	6.36	20	40	60	73.64
Konsantrasyon (ppm)	B	6.59	10	15	20	23.41
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	C	19.87	25	32.5	40	45.11

Optimizasyon prosesinde, yanıt lineer veya quadratic modeller tarafından seçilen değişkenlerle ilişkilendirilebilir. Quadratic bir model Eşitlik 2 ile verilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \beta_A A + \beta_B B + \beta_C C + \beta_{AB} AB + \beta_{AC} AC + \beta_{BC} BC + \beta_{AA} A^2 + \beta_{BB} B^2 + \beta_{CC} C^2 \quad (2)$$

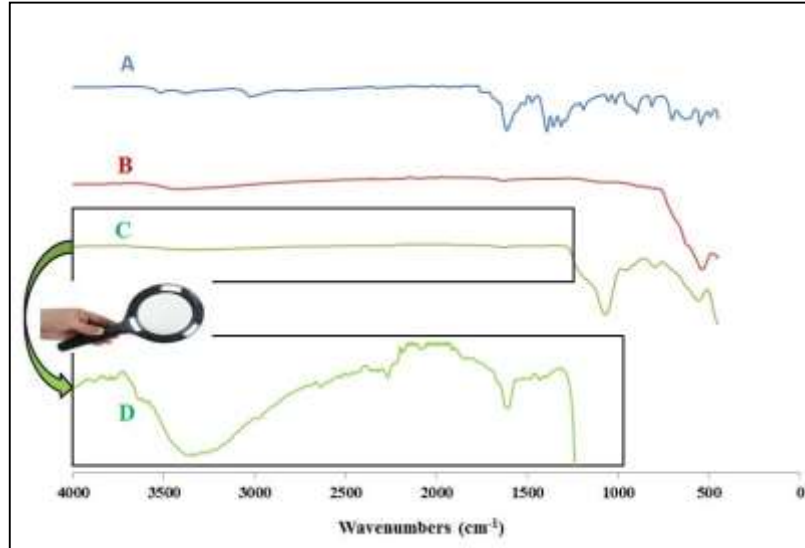
Burada, Y yanıt değişkenini, β ise denklem katsayılarını göstermektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Nano-Adsorbentin Karakterizasyonu

Sentezlenen parçacıkların yüzey karakteristikleri Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (FT-IR) ile aydınlatılmıştır. Üretilen adsorbentinin fonksiyonel grupları 4000-450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 2'de sunulmuştur. TGA ve DTA termogramları $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@\text{EDTA}$ nanoparçacıklarının oluşumunu ve yüzeye tutturulmuş fonksiyonel grupların miktar farklılıklarının belirlenmesi için yapılmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@\text{EDTA}$ nanoparçacıklarının TGA ve DTA termogramları Şekil 3'te gösterilmiştir.

3.1.1. FT-IR Spektrumu

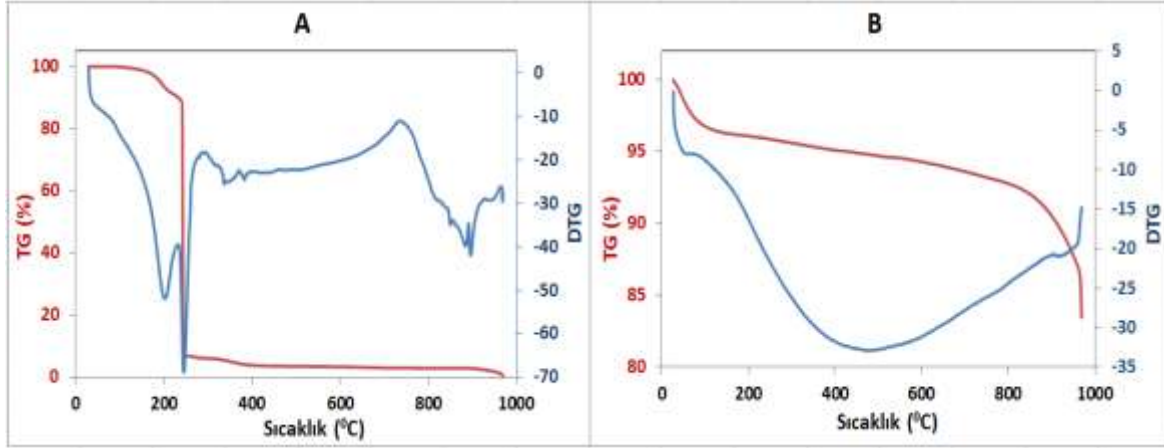


Şekil 2. A) Saf EDTA, B) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$, C) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@\text{EDTA}$, D) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@\text{EDTA}$ (1000-4000 cm^{-1} aralığında büyütülmüş)

Saf EDTA, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@\text{EDTA}$ nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2-A'da saf EDTA'nın FT-IR spektrumu gösterilmiştir. Şekil 2-B'de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ nanopartiküllerin FT-IR Spektrumunda 548 cm^{-1} 'de ölçülen pik değeri Fe-O bağlarının varlığını teyit etmektedir. Bu pik Fe_3O_4 nanopartikülleri için karakteristik piktir. Ayrıca 3450 cm^{-1} ölçülen pik değerleri sırasıyla O-H'a ait gerilme pikini göstermektedir. Şekil 3-C'de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}@\text{SiO}_2@\text{EDTA}$ nanopartikülü için 1084 cm^{-1} karakteristik şiddetli pik Si-O-Si bağlarının varlığını kuvvetle doğrular. Ek olarak, 816 cm^{-1} 'deki tepe noktası, Si-O-Si bağlarının asimetric uzantılarına karşılık gelir. 566 cm^{-1} 'deki bant, Si-O-Fe bağının varlığını onaylar. 980 cm^{-1} 'deki pik, Si-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 3-D'de de, Şekil 3-C'deki spektrum 1000-4000 cm^{-1} aralığında büyütülerek gösterilmiştir. Sırasıyla 1464 cm^{-1} ve 1646 cm^{-1} deki bantlar, C-N bağını göstererek hem EDTA'nın varlığına hem de EDTA'nın başarıyla bağlandığına işaret eder [13, 14].

3.1.2. Termogravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Analizi 25-1000°C aralığında 10°C/dk ısıtma hızında yapılan saf EDTA ve Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA nanopartiküllerinin TGA ve DTA termogramları Şekil 3'te verilmiştir. EDTA'nın 200-400°C arasındaki bir anda gerçekleşen kütle kaybı ve termal ayrışması Şekil 3-A'da görülmektedir. 200°C'nin altında Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA'nın tarafından adsorbe edilmiş suyun kaybı, yüzeyden emilen organik çözücü ve yüzey hidroksillerinin uzaklaştırılmasından kaynaklandığı Şekil 3-B'de görülmektedir. Ayrıca Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA nanopartiküllerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğu anlaşılmaktadır. Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA nanopartiküllerindeki EDTA'nın saf EDTA'dan daha düşük bir sıcaklıkta ayrışması, EDTA'nın Fe₃O₄/AC@SiO₂ nanopartikülleri ile iyi etkileştiğini ifade etmektedir [14].



Şekil 3. A) Saf EDTA, B) Fe₃O₄/AC@SiO₂@EDTA TGA ve DTA termogramları

3.2. Merkezi Kompozit Tasarım ve Yanıt Yüzey Metodu Kullanılarak İstatistiksel Analiz

Deneyisel tasarımda, toluenin gaz adsorpsiyonu için kilit rol oynayan koşulların etkileri istatistiksel olarak analiz edildi ve modellendi. İstatistiksel tasarım, maksimum toluen adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak için adsorpsiyon süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi önemli üç parametre esas alınarak gerçekleştirildi. Gaz adsorpsiyonunda, toluen taşıyıcı olarak kullanılan gaz (N₂) akış hızı 100 L/dk'da sabit tutuldu. Toluene adsorpsiyonu için kullanılan nano-adsorbent miktarı 0.055 g olarak alınmıştır. MKT yaklaşımı ile oluşturulan deney tasarımına göre yapılan deneylerden elde edilen yanıt değişkenlerinin değerleri Tablo 2'de sunulmaktadır.

Seçilen her bir parametrenin tek başına veya birlikte olmak üzere toluen adsorpsiyon kapasitesine etkilerini belirlemek için kuadratik model içerisinde ANOVA çizelgesi oluşturulmuştur. Bağımsız değişkenler ile yanıtlar arasındaki ilişki için önerilen kuadratik polinom fonksiyonlarının varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3'te görülmektedir. Bütün yanıt değişkenleri için önerilen model denklemin korelasyon katsayısı (R²) 0.9872 olup 1'e oldukça yakındır. Tablo 2'den görüldüğü gibi, F değeri en yüksek olan değişken 'adsorpsiyon süresi' değişkenidir. Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın F değerleri de dikkate alınacak büyüklüktedir. ANOVA tablosuna göre en etkin parametre olan adsorpsiyon süresi değişmesi adsorpsiyon kapasitesinin önemli oranda değişmesine yol açmaktadır. Tablo 2'de verilen F değerlerine göre seçilen parametrelerin ikili etkileşimlerinin tekli parametreler kadar etkin olmadığı da görülmektedir. Bu sonuç denklemlerin deneysel verileri temsil etmede gayet başarılı oldukları anlamına gelmektedir. Bütün yanıt değişkenleri için tanımlanan kuadratik denklemlerin p-değerleri önemli düzeyde (p<0.05) olup model denklemlerinin deneysel verileri temsil etmede uygun oldukları anlamına gelmektedir.

Tablo 2. Deneysel tasarım ve sonuçları.

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Yanıt
Deney no	A: Süre (dk)	B: Konsantrasyon (ppm)	C: Sıcaklık (°C)	Toluen adsorpsiyon kapasitesi, q _t (mg/g)
1	40	6.59	32.5	207
2	40	15	32.5	406
3	20	20	25	328
4	40	15	32.5	406
5	20	10	40	109
6	40	15	32.5	406
7	6.36	15	32.5	132
8	40	15	32.5	406
9	20	10	25	204
10	60	10	25	389
11	60	20	40	369
12	40	15	45.11	295
13	40	15	32.5	406
14	60	10	40	360
15	73.64	15	32.5	427
16	20	20	40	269
17	40	15	19.87	456
18	40	15	32.5	406
19	40	23.41	32.5	412
20	60	20	25	484

Tablo 3. Kuadratik model yüzeyinin varyans analizi (ANOVA).

Kaynak	Sum of Squares	Degree of Freedom (df)	Mean Square	F-değeri	p-değeri	
Model	2.137E+05	9	23741.83	85.71	< 0.0001	Anlamlı
A-Süre	1.034E+05	1	1.034E+05	373.15	< 0.0001	
B-Konsantrasyon	39317.13	1	39317.13	141.93	< 0.0001	
C-Sıcaklık	23687.58	1	23687.58	85.51	< 0.0001	
AB	4050.00	1	4050.00	14.62	0.0034	
AC	12.50	1	12.50	0.0451	0.8360	
BC	312.50	1	312.50	1.13	0.3132	
A ²	29476.10	1	29476.10	106.41	< 0.0001	
B ²	17271.49	1	17271.49	62.35	< 0.0001	
C ²	1835.10	1	1835.10	6.62	0.0277	
Residual	2770.11	10	277.01			
Lack of Fit	2770.11	5	5.02			
Pure Error	0.0000	5	0.0000			
Cor Total	2.164E+05	19				

R²=0.9872, Adj. R²=0.9757, Pred. R²=0.8893, Adeq Precision=30.9804

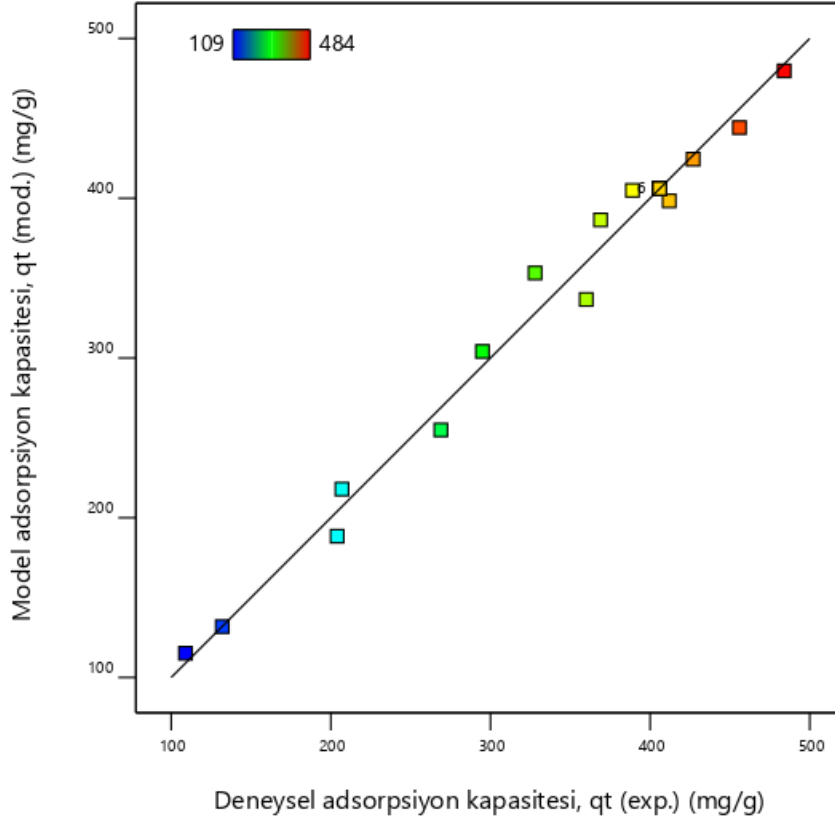
Gaz fazı adsorpsiyon prosesinin, ANOVA sonuçlarına göre quadratic denkleme uyan bir model olduğu önerilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi q_t'nin, süre, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık

parametrelerinin tekli ve çoklu etkileri altındaki değişimini ifade eden model denklem kuadratik model yardımı ile çıkarılmış olup Eşitlik 3'te verildiği gibidir.

$$q_t = 406.08 + 87.00A + 53.66B - 41.65C - 22.50AB + 1.25AC - 6.25BC - 45.23A^2 - 34.62B^2 - 11.28C^2 \quad (3)$$

Eşitlikte, q_t (mg/g) prosesin yanıtı olan toluenin adsorpsiyon kapasitesini, A, B ve C ise daha önce de belirtildiği üzere bağımsız değişkenleri ifade etmektedir.

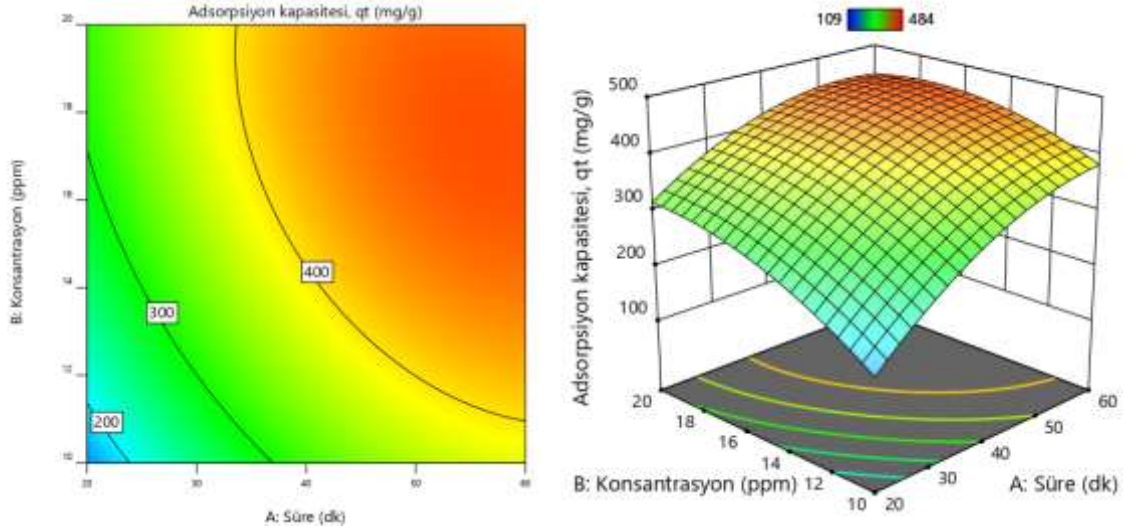
Bu modelin geçerliliğini göstermek için, $q_{t(\text{exp})}$ ve $q_{t(\text{mod})}$ sırasıyla deneysel ve modele göre belirlenen toluen adsorpsiyon kapasiteleri sonuçları karşılaştırılmıştır (Şekil 4). Şekil 4'ten, kuadratik regresyon modeli ile tahmin edilen sonuçlar ile gerçek deney sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, nano-adsorbent ile toluenin gaz adsorpsiyonu işlemi için Eşitlik 3'te verilen model denklemin güvenle kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4. Toluenin gaz adsorpsiyon kapasitesi için öngörülen değerlere karşı gerçek değerler grafiği.

3.2.1. Adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

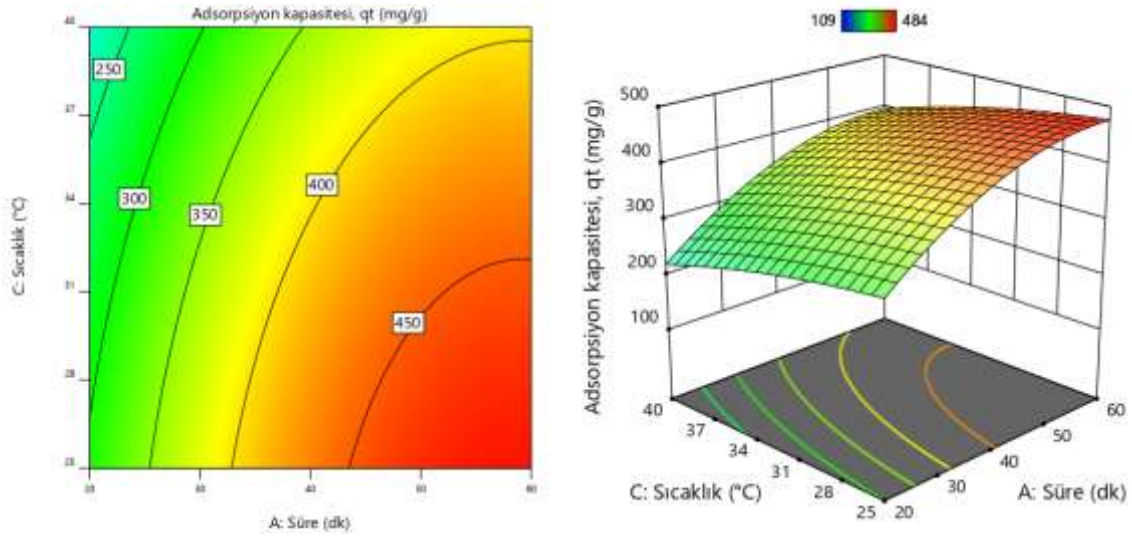
Adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun toluen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalar için elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'ten görüleceği gibi artan adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Ortaya çıkan bu sonuç, toluen adsorpsiyon kapasitesinin süreye ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Adsorpsiyon kapasitesine süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri.

3.2.2. Adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

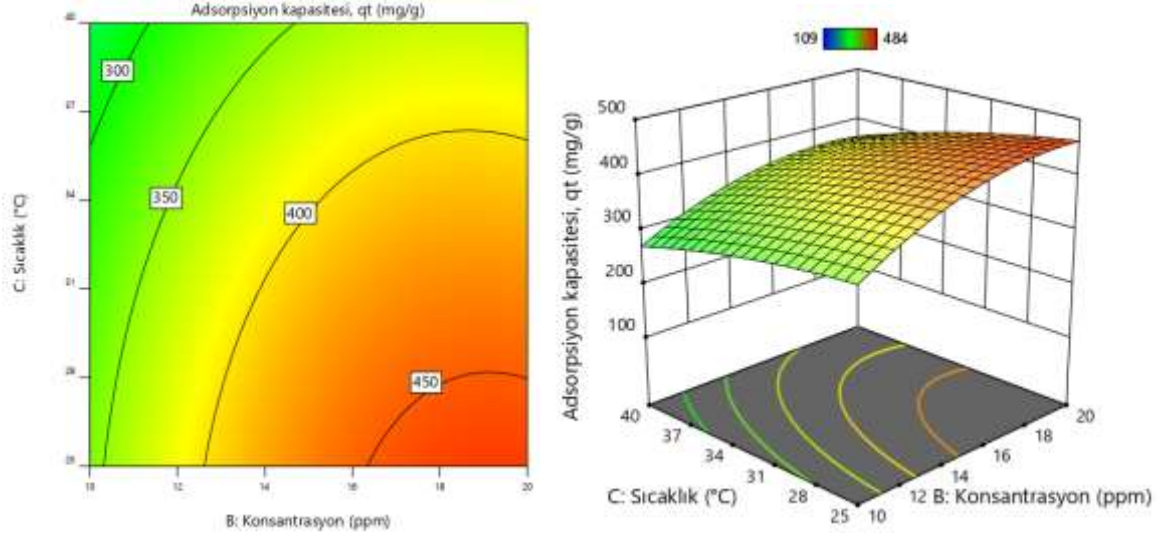
Adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın toluen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalar için elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'dan görüleceği gibi, adsorpsiyon kapasitesinin artan adsorpsiyon süresi ile birlikte artarken, sıcaklık artışı ile birlikte ise düşmektedir. Ortaya çıkan bu sonuç, toluen adsorpsiyon kapasitesinin hem süreye hem de sıcaklığa bağlı olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 6. Adsorpsiyon kapasitesine süre ve sıcaklık etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri.

3.2.3. Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

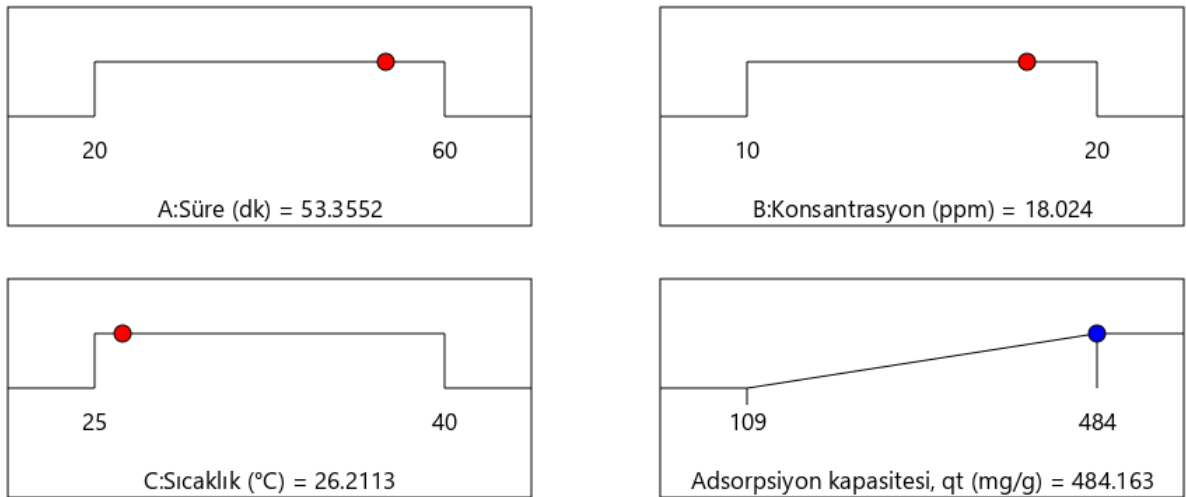
Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın toluen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalar için elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den görüleceği gibi, adsorpsiyon kapasitesinin artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte artarken, sıcaklık artışı ile birlikte ise düşmektedir. Ortaya çıkan bu sonuç, toluen adsorpsiyon kapasitesinin hem başlangıç konsantrasyonuna hem de sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. Adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık etkisini gösteren kontur ve 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri.

3.3. Toluen adsorpsiyon kapasiteleri için proses parametrelerinin optimizasyonu

Bu çalışmada gerçekleştirilen optimizasyon prosesinin temel amacı, toluen için maksimum gaz adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin elde edildiği deneysel değişken seviyelerinin bir kombinasyonunu bulmaktır. Nano-adsorbent kullanılarak yürütülen adsorpsiyon prosesinde, toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesini bulmak amacıyla merkezi kompozit tasarım metodu etkili bir araç olarak uygulanarak optimum parametrelerin numerik değerleri belirlenmiştir (Şekil 8). Belirlenen 53.36 dk adsorpsiyon süresi, 18.02 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 26.21°C adsorpsiyon sıcaklığı gibi optimum proses koşulları altında, toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 484.16 mg/g olarak bulunmuştur. Bu parametrelerin tamamen arzu edilen veya ideal yanıt değerlerini temsil eden desirability (arzu edilebilirlik faktörü) 0.997 olarak bulundu [17]. Ayrıca, belirlenen optimum proses parametreleri için doğrulama deneyleri yapılmış ve seçilen optimum şartlar altında, toluen için adsorpsiyon kapasitesi 483.05 mg/g olarak elde edilmiştir. Bu sonuç değerlendirildiğinde, önerilen model çıktısının deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile tamamen uyumlu olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 8. Toluenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi için merkezi kompozit İstatistik metodu kullanılarak tasarlanmış optimum proses parametreleri.

4. Sonuçlar

Bu çevreci çalışma, daha derin bir bakış açısı kazandırmakla mevcut çeşitli toluen adsorpsiyonu teknolojilerine katkı sunmaktadır. Bu çalışmada, hayati risk oluşturan toluenin adsorpsiyonu için nano-teknolojiden faydalanmıştır. Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) daha önce direkt Fe_3O_4 'e bağlanmış olsa da bu çalışma da Fe_3O_4 , önce aktif karbonla, sonra SiO_2 ile daha sonra da EDTA ile kaplanmış, böylelikle toluen adsorpsiyonu için sentezi çok basit ve adsorpsiyon kapasitesi pekiyi, literatürde rastlanmayan nano manyetik adsorbent sentezlenmiş, sentezlenen bu nano manyetik adsorbent toluen adsorpsiyonunda başarılı ve verimli bir şekilde uygulanmıştır. Toluenin gaz adsorpsiyonunda kullanılan manyetik nano-adsorbent, birlikte çökeltme ve sol-gel yöntemiyle sentezlendi. Sentezlenen manyetik nano-adsorbentin karakterizasyonu ise FTIR ve TG/DTA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminde önemli bir rol oynayan adsorpsiyon süresi, girişteki toluen konsantrasyonu ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon koşulları, Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yaklaşımı temelli Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) kullanılarak optimize edilmiştir. Deneysel tasarımda, MKT ve YYY, adsorpsiyon koşulları ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için bir yaklaşım geliştirmek üzere başarıyla uygulanmıştır. MKT ve YYY kullanılarak bulunan 53.36 dk adsorpsiyon süresi, 18.02 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 26.21°C adsorpsiyon sıcaklığı gibi optimum adsorpsiyon koşulları altında, toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 484.16 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, manyetik $Fe_3O_4/AC@SiO_2@EDTA$ nanopartiküllerinin, toluenin gaz adsorpsiyonunda uygulanabileceğini göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışmayı maddi yönden destekleyen Mardin Artuklu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje no: MAÜ.BAP.18.SHMYO.030) teşekkür ederim.

Yazarların Katkısı

Çalışmanın tasarlanmasında, deneylerin yapılması ve yorumlanması %100 yazarın kendisine aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Maham M., Nasrollahzadeh M., Sajadi SM., Nekoei M. 2017. Biosynthesis of Ag/reduced graphene oxide/ Fe_3O_4 using Lotus garcinii leaf extract and its application as a recyclable nanocatalyst for the reduction of 4-nitrophenol and organic dyes. *Journal of colloid and interface science*, 497: 33-42.
- [2] Abdollahi F., Pirisedigh A., Abbasinazari M., Mohammad-Alizadeh A., Azizian H. 2016. Synthesis of novel amino-coated Fe_3O_4 magnetic nanoparticle functionalized with ciprofloxacin (AF- Fe_3O_4 -NP@ cpf) and study of its effect on Cu (II) and Ni (II) adsorption. *Iranian Journal of Pharmacology and Therapeutics*, 14 (2): 50-58.
- [3] Dung DTK., Hai TH., Long BD., Truc PN. 2009. Preparation and characterization of magnetic nanoparticles with chitosan coating. *Proc. Journal of Physics: Conference Series*, 187: 012036, IOP Publishing.
- [4] Wu Q., Zhao R., Liu W., Zhang X., Shen X., Li W., Diao G., Chen M. 2017. In-depth nanocrystallization enhanced Li-ions batteries performance with nitrogen-doped carbon coated Fe_3O_4 yolk-shell nanocapsules. *Journal of Power Sources*, 344: 74-84.

- [5] Baby TT., Ramaprabhu S. 2010. SiO₂ coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticle dispersed multiwalled carbon nanotubes based amperometric glucose biosensor. *Talanta*, 80: 2016-2022.
- [6] Yang K., Peng H., Wen Y., Li N. 2010. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Applied surface science*, 256: 3093-3097.
- [7] Kumar M., Giri BS., Kim K-H., Singh RP., Rene ER. 2019. Performance of a biofilter with compost and activated carbon based packing material for gas-phase toluene removal under extremely high loading rates. *Bioresource technology*, 285: 121317.
- [8] Kutluay S., Baytar O., Şahin Ö. 2019. Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics of gas-phase toluene onto char produced from almond shells. *Research on Engineering Structures & Materials*, 5 (3): 279-298.
- [9] Ryu HW., Song MY., Park JS., Kim JM., Jung S-C. 2019. Removal of toluene using ozone at room temperature over mesoporous Mn/Al₂O₃ catalysts. *Environmental research*, 172: 649-657.
- [10] Xu P., Wei Y., Cheng N., Li S., Li W., Guo T., Wang X. 2019. Evaluation on the removal performance of dichloromethane and toluene from waste gases using an airlift packing reactor. *Journal of hazardous materials*, 366: 105-113.
- [11] Ghelich R., Jahannama MR., Abdizadeh H., Torknik FS., Vaezi MR. 2019. Central composite design (CCD)-Response surface methodology (RSM) of effective electrospinning parameters on PVP-B-Hf hybrid nanofibrous composites for synthesis of HfB₂-based composite nanofibers. *Composites Part B: Engineering*, 166: 527-541.
- [12] Qu S., Wang J., Kong J., Yang P., Chen G. 2007. Magnetic loading of carbon nanotube/nano-Fe₃O₄ composite for electrochemical sensing. *Talanta*, 71: 1096-1102.
- [13] Tural S., Ece MŞ., Tural B. 2018. Synthesis of novel magnetic nano-sorbent functionalized with N-methyl-D-glucamine by click chemistry and removal of boron with magnetic separation method. *Ecotoxicology and environmental safety*, 162: 245-252.
- [14] Mostafalu R., Kaboudin B., Kazemi F., Yokomatsu T. 2014. N-arylation of amines: C–N coupling of amines with arylboronic acids using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles-supported EDTA–Cu (ii) complex in water. *RSC Advances*, 4: 49273-49279.
- [15] Kutluay S., Baytar O., Şahin Ö. 2019. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from *elaegnus angustifolia* seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7: 102947.
- [16] Kutluay S. 2019. Benzen uçucu organik bileşiğinin badem kabuğundan üretilen char üzerine gaz fazı adsorpsiyonu: kinetik, denge ve termodinamik. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (4): 1432-1445.
- [17] Pimenta CD., Silva MB., de Morais Campos RL., de Campos Junior WR. 2018. Desirability and design of experiments applied to the optimization of the reduction of decarburization of the process heat treatment for steel wire SAE 51B35. *American Journal of Theoretical and Applied Statistics*, 7: 35-44.

Araştırma Makalesi / Research Article

Kudret Narı (*Momordica charantia* Descourt.) Meyvesinden Saflaştırılan Peroksidaz Enzimi Kullanılarak Hibrit Nano Çiçekler Sentezlenmesi ve Direct Blue 1 Gideriminde Kullanılabilirlikleri

Cevahir ALTINKAYNAK^{1*}, Ayşe BALDEMİR KILIÇ², Nalan ÖZDEMİR³, Vedat YILMAZ⁴, İsmail ÖÇSOY⁴

¹Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Avanos Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, 50500, Nevşehir.

²Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Gülhane Eczacılık Fakültesi, Farmasotik Botanik Bölümü, 06018, Ankara, ³Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 38039, Kayseri

⁴Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Bölümü, 38039, Kayseri
(ORCID: 0000-0003-0082-8521)(ORCID: 0000-0003-2473-4837) (ORCID: 0000-0002-8930-5198)
(ORCID: 0000-0002-1719-1638)(ORCID: 0000-0002-5991-3934)

Öz

Farklı bitkisel kaynaklardan saflaştırılan peroksidaz enzimleri verimli bir şekilde endüstriyel atıklarda yer alan boyar maddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Ucuz ve kolay ulaşılabilir bitkisel bir kaynak olan kudret narı (*Momordica charantia*) meyvesi önemli bir peroksidaz kaynağıdır. Bu nedenle çalışmada kudret narı meyvesinin ham ve olgun halinden amonyum sülfat çöktürme yöntemi ile saflaştırılan peroksidaz enzimi kullanılarak çiçek şekilli hibrit nano yapı elde edilmesi ve enzimatik aktivitelerinin karşılaştırmalı olarak ölçülerek direct blue 1 boya gideriminde kullanılabilirlikleri hedeflenmiştir. Elde edilen verilere göre ham kudret narı meyvesinden yapılan %50 oranında protein çöktürmesi sonucu toplam protein miktarı 0,485 mg/mL bulunurken peroksidaz aktivitesi 2360,9 EU/mg olarak tespit edilmiştir. Bunun yanında olgun kudret narı meyvesinden yapılan %60 oranında protein çöktürmesi sonucu ise toplam protein miktarı 0,232 mg/mL iken serbest peroksidaz aktivitesi 7719,30 EU/mg olarak tespit edilmiştir. Farklı büyüme safhalarında yer alan meyvelerden optimum koşullarda saflaştırılmış peroksidaz enzimleri enzim-inorganik hibrit nano çiçek sentez yöntemi ile immobilize edildiğinde serbest formlarına göre daha yüksek enzimatik aktivite sergilemişlerdir. En yüksek peroksidaz aktivitesi olgun meyvede ve hibrit nano çiçek formunda (19661,6 EU/mg) görülmüştür. Ayrıca çalışmada tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Direct Blue 1 boyasının giderimi için hibrit nano çiçeklerin serbest peroksidaz enzimleri ile karşılaştırmalı olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Özellikle ham meyve peroksidazı kullanılarak sentezlenen hibrit nano çiçek formunun daha fazla boya giderimi yaptığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kudret Narı Peroksidaz, Hibrit Nano Çiçek, Boya Giderimi.

Synthesis of Hybrid Nanoflowers Using The Purified Bitter Gourd (*Momordica charantia* Descourt.) Peroxidase and its Usability Of Direct Blue 1 Decolorization

Abstract

Peroxidase enzymes are purified from different plant sources are used efficiently for the removal of dyes in industrial wastes. The fruit of bitter gourd (*Momordica charantia*), an inexpensive and easily accessible vegetable, is an important source of peroxidase. For this reason, the aim of this study was to investigate hybrid nanoflower by using purified peroxidase enzyme from green and ripe form of bitter gourd via ammonium sulphate precipitation method, and to compare their enzymatic activities by direct blue 1 dye removal. According to the data, total protein content was found to be 0.485 mg/mL and peroxidase activity was found to be 2360.9 EU/mg as a result of 50% protein precipitation made from green bitter gourd. However; total protein amount was 0.232 mg/mL and free

*Sorumlu yazar: caltinkaynak@nevsehir.edu.tr

Geliş Tarihi: 07.08.2019, Kabul Tarihi: 20.03.2020

peroxidase activity was determined as 7719.30 EU/mg as a result of 60% protein precipitation made from ripe bitter gourd. Peroxidase enzymes which were purified from bitter gourd in different growth stages under optimum conditions showed higher enzymatic activity compared to free forms when immobilized via enzyme-inorganic hybrid nanoflower synthesis method. The highest peroxidase activity was seen in mature fruit and hybrid nanoflower form (19661, 6 EU/mg). In addition, the usability of hybrid nanoflowers was investigated compared to the free purified peroxidase for removal of Direct Blue 1 dye widely used in textile industry. It was determined that hybrid nanoflower form synthesized especially by using ripe bitter gourd peroxidase had more dye removal.

Keywords: Bitter Gourd Peroxidase, Hybrid Nanoflower, Decolorization

1. Giriş

Son yıllarda araştırmacılar fenolik kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılmasına yönelik klasik kimyasal arıtma yöntemlerine alternatif kullanılabilecek mikrobiyal uygulamaların kullanımına odaklanmışlardır [1-5]. Peroksidazlar ve polifenol oksidazlar gibi oksidoreduktif enzimler, aromatik kirletici maddelerin giderilmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu enzimler substratlara etki ederek, ortamdaki çok düşük konsantrasyonlarda organik kirleticilerin uzaklaştırılmasını katalize etmektedirler. Boyalardan fenolik bileşenlerin giderilmesi sürecinde bazı mikrobiyal, bitkisel ve polifenol oksidaz türler görev almaktadır. Ancak bu süreç fazla maliyetli olduğundan dolayı dezavantajlı görünmektedir [6,7].

Özellikle endüstriyel biyokatalizörler olarak enzimlerin pratikte kullanılabilmesi için etkinliklerinin, aktivitelerinin, kararlılıklarının ve geri kazanımlarının artırılması gerekmektedir [8]. Bu amaçla enzim immobilizasyonu son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Immobilizasyon, enzimlerin katı bir destek üzerine tutturulması ya da içerisine hapsedilmesi şeklinde gerçekleştirilebilir. Enzim immobilizasyonunda kovalent bağlama, çapraz bağlama, adsorpsiyon, tutuklama ve enkapsüle etme şeklinde beş farklı yaklaşım vardır [9]. Immobilizasyon işlemi ile enzim kararlılığındaki artış enzimin ekonomik olarak sonraki pratik uygulamalarda kullanılmasını mümkün kılmaktadır [10]. Ancak konvansiyonel immobilizasyon çalışmalarında immobilize edilen enzimlerin serbest enzime göre kararlılıklarının artmasına rağmen aktivitelerinin düştüğü görülmüştür [1,11]. Son yıllarda, farklı bir enzim immobilizasyon yaklaşımı kullanılarak enzimlerin aktivitesinin ve kararlılığının yükseltilmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla bazı protein/enzim ve metal iyonlarının fosfat tampon içerisinde inkübasyonu ile çiçek şekilli hibrit yapıların sentezi literatürde rapor edilmiştir [11,12]. Rapor edilen bu çalışmalarda, sentezlenen hibrit nano çiçek formundaki enzimlerin aktivitesinin ve kararlılığının serbest enzimlere göre dikkat çekici ölçüde arttığı gösterilmiştir [11-16].

Son yıllarda, peroksidaz çalışmaları, klinik, endüstriyel ve çevresel alanlar gibi geniş spektrumlu uygulamaları nedeniyle giderek artmaktadır. Özellikle, peroksidazların fenolik kirleticileri kirli atık sulardan uzaklaştırmak için etkili bir şekilde kullanılabildiği birçok çalışma ile kanıtlanmıştır [6,17]. Peroksidazlar, doğada (hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalarda) yaygın olarak bulunan ve hidrojen atomlarını verme eğiliminde olan bileşikler ile bu atomları alıcı durumunda olan H₂O₂ bileşiği arasındaki reaksiyonu katalizleyen oksidoreduktaz sınıfı enzimlerdir [18]. Bu grup enzimler, hidrojen peroksiti kullanarak organik ve inorganik substratların oksidasyonunu, fenoller, hidrokinonlar, hidrokinonid aminler gibi çok sayıda aromatik bileşiklerin dehidrogenasyonu reaksiyonlarını katalizler [17, 19]. Peroksidaz enziminin sayılan bu özellikleri enzimi mikroanalitik, biyomedikal ve endüstriyel uygulamalarda kullanışlı hale getirmektedir. Endüstriyel boyutta peroksidaz enzimi saflaştırılması için yeni kaynaklar devamlı araştırılmaktadır.

Bitkisel peroksidaz enzimleri 200 den fazla çok çeşitli kaynaktan saflaştırılmaktadır ve *Momordica charantia* (kudret narı) meyvesi önemli bir peroksidaz kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Meyve siğile benzer diş ve yoğun çıkıntılı uzun şekillidir. Yeşil renkli ham meyve sebze olarak tüketilebilirken sarı-turuncu renkli olgunlaşmış hali çesni olarak kullanılmaktadır [20]. Yapılan klinik çalışmalar ile kudret narı meyve, tohum ve yapraklarından elde edilen ekstraların biyoaktif bileşenler içerdiği, anti-fungal, anti-inflamatuar, ateş düşürücü veya yara iyileştirici olarak tedavi edici fonksiyon gösterdiği kanıtlanmıştır [21]. Bitki; saponinler, polisakkaritler, proteinler, triterpenler, alkaloidler, flavonoidler, kinin, aminoasitler, yağ asitleri (%7.5-20 palmitik asit, %0.3-3.5 palmitoleik asit, %0.5-5 stearik asit, %55-83 oleik asit, %3.5-21 linoleik asit, <%1.0 linolenik asit) ve eser elementler gibi farklı türde bileşenler içerir [20].

Bu çalışmada; daha ucuz ve kolay ulaşılabilir bitkisel bir kaynak olan kudret narı meyvesinin ham ve olgun halinden amonyum sülfat çöktürme yöntemi ile peroksidaz enzimini yüksek verimlilikle

saflaştırmak, elde edilen enzimler kullanılarak yeni bir immobilizasyon yöntemi olan çiçek şekilli hibrit nano yapı formuna dönüştürdükten sonra enzimatik aktivitelerini karşılaştırmalı olarak araştırmak ardından, direct blue 1 boya gideriminde kullanılabilirlikleri belirlenmesi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Kimyasallar ve Materyaller

At turpu peroksidaz (Cat.No.77332), Bovine serum albumin (BSA), hidrojen peroksit (H_2O_2), guaiacol, bakır sülfat penta hidrat, sodyum asetat, amonyum sülfat, methanol, fosforik asit, ve diğer kimyasallar Sigma-Aldrich'den satın alındı. Direct blue 1 boyası ise Alfa Aesar (A14242) den satın alındı. NaCl, KCl, Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , HCl, NaOH and Coomassie brilliant blue G-250 kimyasalları çözeltilerin hazırlanmasında kullanıldı. SnakeSkin™ Dialysis Tubing, 10K MWCO, (Thermo 68100) ise diyaliz aşamasında kullanıldı.

2.2. Kudret narı proteinlerinin amonyum sülfat saflaştırması

Ham ve olgun *M. charantia* meyvesi Erciyes Üniversitesi Seyrani Ziraat Fakültesi kültür koleksiyonlarından temin edildi. 10 g kudret narı 20 mL 0.1 M sodyum asetat (pH 5.6) solüsyonu ile homojenize edildi. Elde edilen ham homojenat Akhtar ve arkadaşlarının tanımladığı yöntemle göre hazırlandı [21]. Homojenat, dört kat tülbenkten süzüldü. Süzüntü daha sonra 10.000 g, +4°C'de 15 dk santrifüj edildi. Elde edilen berrak süpernatanta, % 50-80 (w/v) $(NH_4)_2SO_4$ ilave edilerek fraksiyonlarına ayrıldı. Maksimum çökelti elde etmek için fraksiyonlar +4°C'de gece boyunca karıştırıldı. Pellet, 10.000 g, +4°C'de 15 dk santrifüj sonrası toplandı. Elde edilen pellet uygun miktarda deiyonize su içinde yeniden çözüldü ve pH 7.4 fosfat tamponuna karşı diyaliz edildi. Protein konsantrasyonu, standart olarak BSA kullanılarak Bradford protein tahlil yöntemi ile ölçüldü.

2.3. Hibrit nano çiçeklerin hazırlanması ve karakterizasyonu

Hibrit nano çiçekler Zare ve arkadaşlarının tanımladığı yöntemle göre sentezlendi [12]. İlk olarak; ham ve olgunlaşmış *M. charantia* meyvesinden saflaştırılmış peroksidaz enzimi (0.02 mg mL^{-1}) ve Cu^{+2} (0.8 mM) fosfat tampon (pH 7.4) içerisinde çözüldü. Karışım 30 s vortexlendikten sonra 3 gün boyunca +4°C'de inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrası oluşan mavi renkli pellet santrifüj ile toplandı ve bağlanmayan protein ve metal iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılması için 3 defa saf su ile yıkama yapıldı. Sentez sonrası süpernatanta enkapsülasyon verimi hesaplanabilmesi için protein tayini yapıldı. Ardından pellet oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Hibrit nano çiçeklerin morfolojisi elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüledi. Elementel kompozisyonları Enerji-dağılımlı X-Ray tekniği (EDX) ile karakterize edildi. Kimyasal yapısı ise Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile analiz edildi.

2.4. Peroksidaz enzim aktivitesi ölçümü

Peroksidaz enzim aktivitesi, PBS (pH 6.8) tamponunda substrat olarak guaiacol kullanılarak kolorimetrik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak belirlendi. Aynı miktarda hibrit nano çiçekler ve serbest peroksidaz enzimi, 1 mL PBS'de (pH 6.8) ayrı ayrı çözüldü ve daha sonra her reaksiyon tüpüne 1 mL 22.5 mM H_2O_2 ve 1 mL 45 mM guaiacol ilave edildi. 470 nm'de spektrometrik absorbans, UV-Vis spektrofotometresi (HITACHI UH5300) kullanılarak ölçüldü.

2.5. Direct blue 1 boya giderimi deneyleri

Suda hazırlanmış 1 mg mL^{-1} stok boya çözeltisi oda sıcaklığında karanlıkta saklandı. 1.85 mL PBS (pH 5-6-7-8-9-10), 150 μL stok boya çözeltisi (50 mg/L) ve 1 mL H_2O_2 (22,5 mM) nihai hacim 3 mL olacak şekilde reaksiyon tüpüne ilave edildi. Reaksiyon karışımı kuvvetlice karıştırıldı. Ardından her bir tüpe aynı miktarda hibrit nano çiçek ve peroksidaz ($0,25 \text{ mg mL}^{-1}$) enzimi ilave edildi. Reaksiyon tüpleri farklı sıcaklıklarda (25°C, 40°C ve 60°C), çalkalamadan ve tamamen karanlıkta inkübe edildi. Daha

sonra hibrit nano çiçekler santrifüj ile ortamdan ayrıldı. Kalan boya konsantrasyonu 618 nm'de spektrofotometrik olarak ölçüldü ve aşağıdaki formül ile boya giderimi hesaplandı.

$$[\text{Boya Giderimi \%} = (A_{\text{Başlangıç Abs.}} - A_{\text{Final Abs.}}) \times 100 / A_{\text{Başlangıç Abs.}}.]$$

$A_{\text{Başlangıç Abs.}}$ sıfır anda başlangıç absorban değeri ve $A_{\text{final Abs.}}$ ise belirlenen zamandaki absorban değeri.

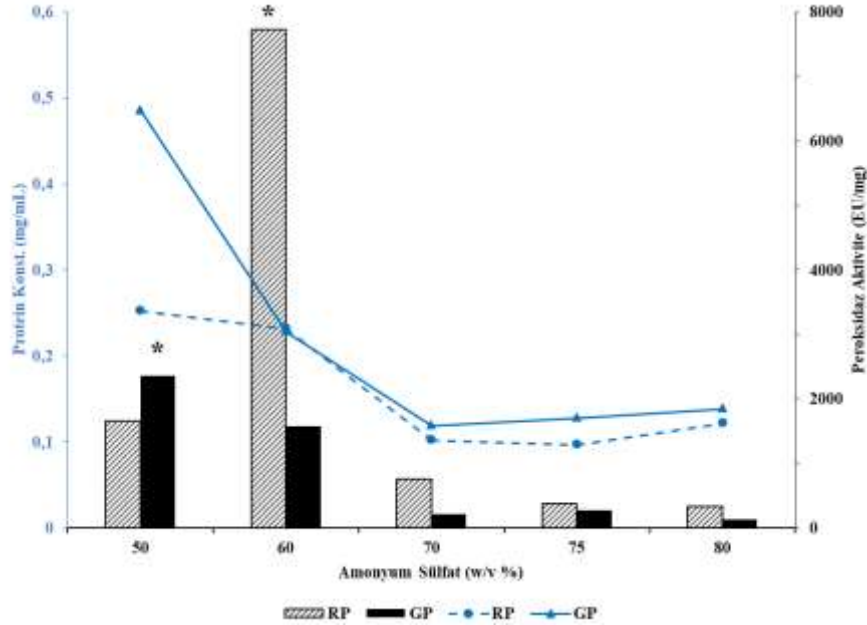
2.6. Direct blue 1 boya gideriminde hibrit nano çiçeklerin tekrar kullanılabilirliği

Direct blue 1 boya gideriminde hibrit nano çiçeklerin tekrar kullanılabilirlik çalışması yapıldı. Deney periyodu sonrası, reaksiyon çözeltisi 5000 rpm'de santrifüjlendi ve pellet ilgisiz molekülleri uzaklaştırmak için 3 kez saf su ile yıkandı. Yıkanan hibrit nano çiçekler, bölüm 2.5'te belirtildiği gibi aynı prosedürde tekrar kullanıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Kudret narı proteinlerinin amonyum sülfat saflaştırması

Ham ve olgunlaşmış kudret narı meyvesinden toplam protein saflaştırması %50-80 aralığında amonyum sülfat tuzu kullanılarak protein çöktürmesi yapılırken eş zamanlı olarak en yüksek peroksidaz aktivitesi gösteren koşul da tespit edildi. Ham kudret narı meyvesinden elde edilen peroksidaz enzimi GP olarak kodlanırken, olgun kudret narı meyvesinden elde edilen peroksidaz enzimi RP olarak kodlandı.



Şekil 1. Ham ve olgunlaşmış kudret narı meyve proteinlerinin amonyum sülfat saflaştırması üzerine etkisi (İşaretlenmiş kolonlar (*) optimum koşul olarak tespit edilmiştir).

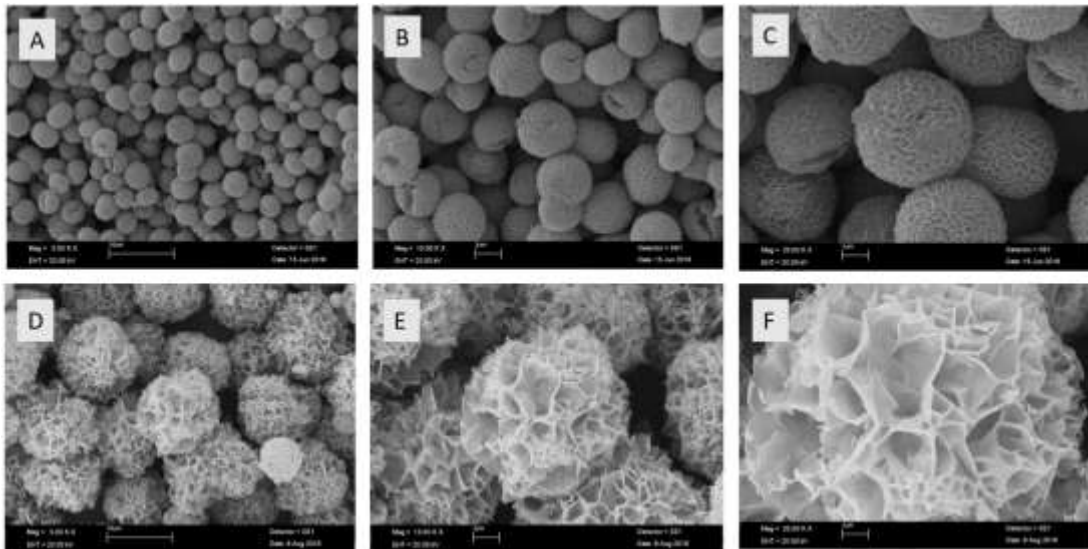
Şekil 1'de görüldüğü üzere RP için %60, GP için %50 oranında amonyum sülfat çöktürmesi optimum koşul olarak tespit edildi ve peroksidaz enzimi bu koşullarda gece boyu bekletilerek çökmenin tam olması sağlandı. RP, en yüksek peroksidaz aktivitesinin (7719,30 EU/mg) olduğu %60 oranında, protein miktarı $0,232 \text{ mg mL}^{-1}$ iken GP için peroksidaz aktivitesinin (2360,9 EU/mg) en yüksek olduğu çöktürme koşulu %50 olarak görülmüştür. Bu oranda yapılan protein tayin sonucu ise $0,485 \text{ mg mL}^{-1}$ dir. En düşük protein konsantrasyonu %70 oranında amonyum sülfat çöktürmesi sonucu elde edilmiştir. Dhanashree ve arkadaşları *M. charantia* meyvesinden peroksidaz enzimi saflaştırmasında amonyum sülfat tuzunun maksimum enzim kazanımına neden olduğunu ifade ederek yöntemimizi desteklemektedir [23]. Olgun meyveden yapılan enzim saflaştırması ham meyveden yapılan enzim saflaştırmasına göre daha yüksek peroksidaz enzim aktivitesi göstermektedir. Benzer şekilde, Akthar ve

arkadaşları yaptıkları çalışmada kudret narı proteinlerinin amonyum sülfat çöktürmesi ile fraksiyonlarına ayrıldığında çok yüksek peroksidaz aktivitesi sergilediğini rapor etmişlerdir [22]. Kudret narı meyvesinden saflaştırılmış peroksidaz enzimi göre son derece ucuz ve kolaylıkla ulaşılabilir bir kaynak olup ticari enzimlere alternatiftir [22].

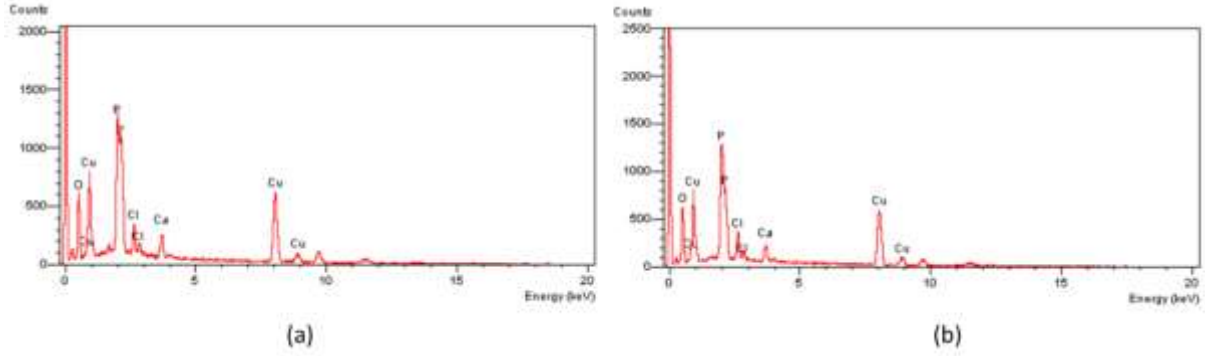
3.2. Hibrit nano çiçeklerin hazırlanması ve karakterizasyonu

Hibrit nano çiçek yapıların sentezinde organik bileşen olarak ham ve olgun meyveden saflaştırılmış peroksidaz enzimi ve inorganik bileşen olarak Cu^{2+} iyonları kullanıldı. Bu yöntem de çiçek şekilli nano yapılar, fosfat tamponu ile Cu^{2+} nin oluşturduğu yapıyla proteinlerin kompleks oluşturması esasına dayanır [24,25]. Oluşum mekanizmasında ilk olarak birincil bakır fosfat kristalleri oluşur. Bu aşamada protein molekülleri baskın olarak Cu (II) iyonları ile özellikle protein omurgasındaki amin gruplarının koordinasyonu sayesinde kompleksler oluştururlar. Oluşan bu kompleksler bakır fosfat birincil kristallerin çekirdeklenme alanları haline gelir. İkincil büyüme aşamasında, protein molekülleri ve primer kristaller iri topaklar haline gelir. Bakır fosfat kristallerinin kinetik olarak kontrolü agregatların yüzeyindeki bireysel bakır bağlayıcı bölgelerden kaynaklanır bu da ayrı ayrı yaprakların oluşmasına neden olur. Son aşamada anizotropik büyüme dallı ve çiçek şekilli hibrit nano yapının oluşması ile sonuçlanır. Bu büyüme sürecinde, protein yaprak skafoldların oluşturulması için bakır fosfat kristalleri çekirdeklenmeyi indükler ve yaprakları birbirine bağlamak için bir “tutkal” olarak görev yapar. Nano boyuttaki bu yaprak şekilli yapılar bir araya gelerek birbirine bağlanırlar ve mikro boyutlu hibrit nano çiçekleri oluştururlar. Bu nedenle sentezlenen yapılar “hibrit nano çiçek-nanoflower (nfs)” olarak yöntemi keşfeden Zare ve ekibi tarafından adlandırılmıştır [12].

Olgun ve ham meyveden başarıyla saflaştırılmış peroksidaz enzimlerinden hibrit nano çiçek standart protokol ile elde edildi [12,23,24]. Ham ve olgun kudret narı meyvesinden optimum koşullarda saflaştırılmış peroksidaz enzimi 0.02 mg mL^{-1} konsantrasyonda PBS (pH 7.4) tamponunda hibrit nano çiçek eldesi için kullanılmıştır. Şekil 2’de sentezlenen hibrit nano çiçek yapıların elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 2 (A,B,C) olgun meyve peroksidazı kullanılarak sentezlenmiş hibrit nano çiçeğin morfolojisini aydınlatmaktadır, bu yapı RPnfs olarak kodlanmıştır. Şekil 2 (D,E,F) ise ham meyve peroksidazı kullanılarak sentezlenmiş hibrit nano çiçeğin morfolojisini aydınlatmaktadır, bu yapı ise GPnfs olarak kodlanmıştır. Şekil 2’de görüldüğü üzere büyük yapraklar küre şeklinde çiçek benzeri morfolojiye sahip olup sıkı şekilde paketlenmiştir. RPnfs yaklaşık $4 \mu\text{m}$ boyutunda iken GPnfs yaklaşık $10 \mu\text{m}$ boyutunda hibrit yapı oluşturmuştur. Her iki sentez sonucu homojen bir morfoloji söz konusudur.



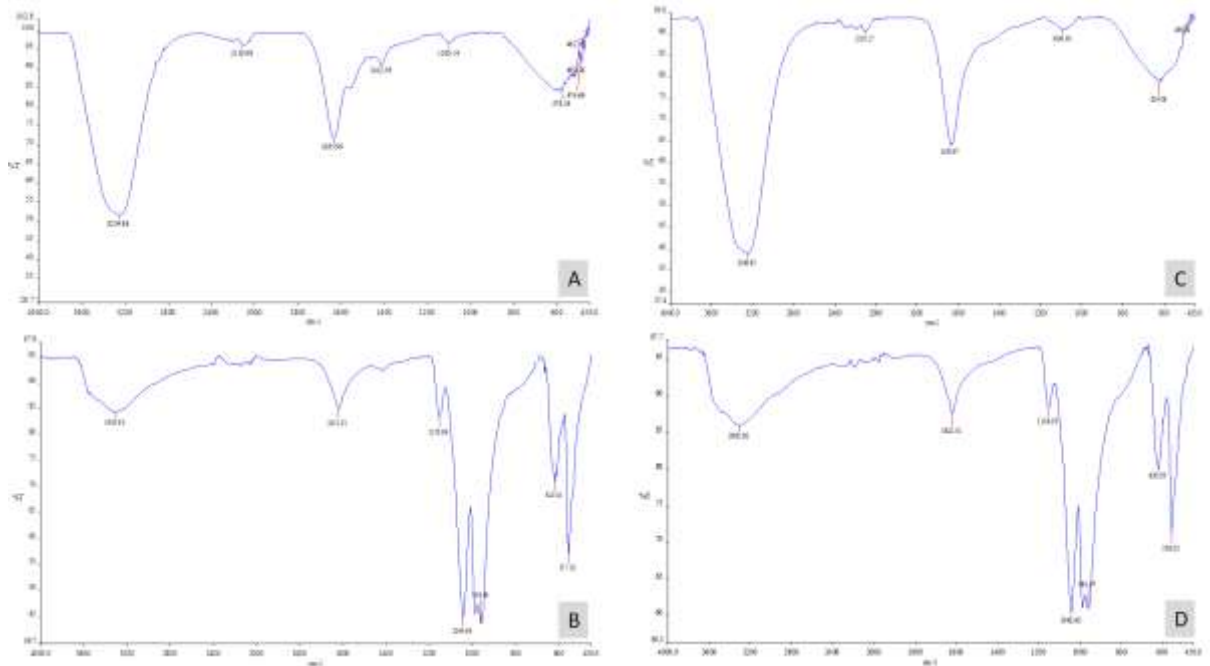
Şekil 2. Saflaştırılan peroksidaz enzimi (0.02 mg mL^{-1}) ile sentezlenen hibrit nano çiçeklerin elektron mikroskop görüntüsü; (A, B, C) RPnfs; (D, E, F) GPnfs.



Şekil 3. Sentezlenen (a) RPNfs (b) GPnfs hibrit nano çiçeklerin EDX spektrumu

Sentezlenen hibrit nano çiçek yapıların elementel içeriği EDX tekniği ile analiz edilmiştir. Şekil 3’de her iki hibrit nano çiçek yapıda var olan Cu metaline karşılık gelen pikler açıkça görülmektedir.

Saflaştırılmış serbest peroksidaz enzimi ve hibrit nano çiçek yapıları hakkında bilgi sahibi olmak ve enzim immobilize edildiğinde serbest yapıda meydana gelen değişiklikleri incelemek için FTIR spektrum analizi yapıldı. Serbest peroksidaz enziminin karakteristik pikleri Şekil 4 (A ve C)’de verilen FTIR spektrumunda gösterilmiştir. Şekil 4’de ~ 578 ve 624 cm^{-1} ’de gözlenen P-O grubu frekansları immobilize edilmiş yapıda $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ ’deki frekanslara kayma göstermiştir. $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ’deki bantlar P=O grubuna spesifiktir ve hibrit nano çiçek yapısında $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$, 1042 cm^{-1} ve 1153 cm^{-1} frekanslarına kayma göstermiştir. Serbest peroksidaz enzimindeki -CONH grubuna ait olan bant frekansı $\sim 1635 \text{ cm}^{-1}$ iken [26] hibrit nano çiçek yapısında bant kayma göstererek $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ’de görünmektedir. $\sim 2100\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar ise -CH₂ ve -CH₃ gruplarına aittir ve serbest peroksidaz enziminde şiddetli iken hibrit nano çiçek yapısında daha zayıf olarak görülmüştür.



Şekil 4. (A) Serbest RP (B) RPNfs (C) Serbest GP ve (D) GPnfs yapılarının FTIR spektrumları

3.3. Hibrit nano çiçeklerin enzimatik aktivitesi

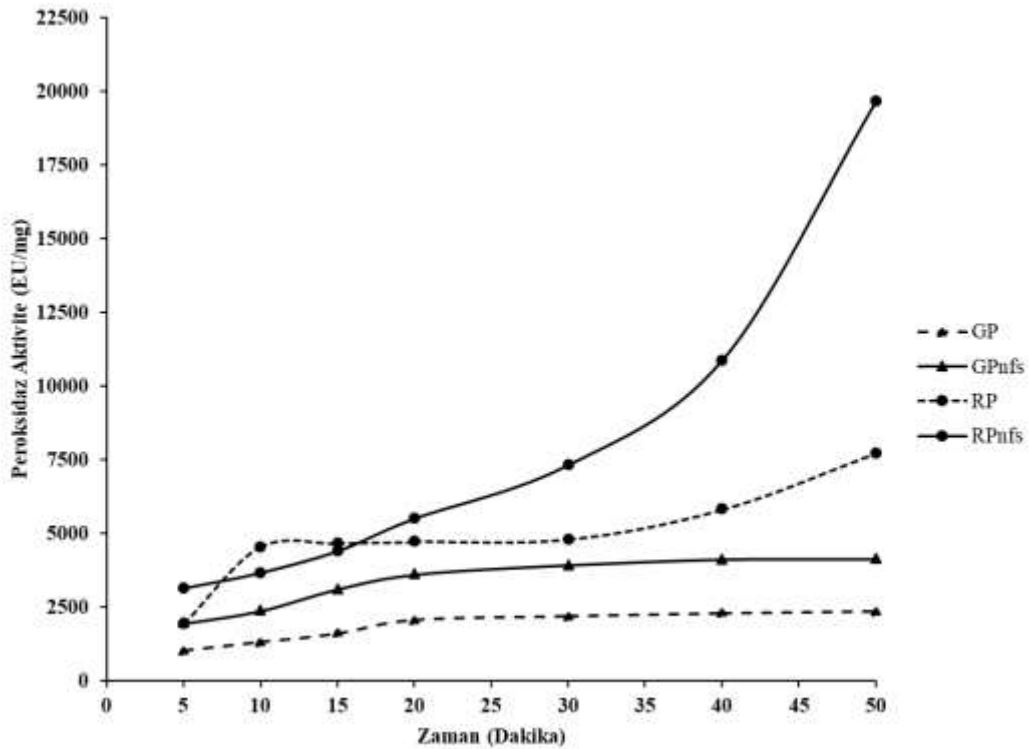
Olgun ve ham meyveden %50-60-70-75-80 konsantrasyonda amonyum sülfat tuzu kullanılarak çöktürülen peroksidaz enzimlerinden hibrit nano çiçek elde edildi ve serbest formları ile peroksidaz aktivite karşılaştırması yapıldı (Tablo 1). *Momordica charantia* meyvesinde peroksidaz enzim aktivitesini ilk defa Akhtar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 300 EU/mg olacak şekilde tespit etmişlerdir [27]. Bu çalışmada ise olgun meyveden %60 oranında amonyum sülfat çöktürmesi ile

yapılan saflaştırma sonucu elde edilen serbest peroksidaz enzimi 50.dakika sonunda 7719,301 EU/mg aktivite gösterirken hibrit nano çiçek formuna dönüştürüldükten sonra aktivite 2,5 kat daha artarak 19661,660 EU/mg'a yükselmiştir. Ham meyveden yapılan saflaştırma oranlarına göre en yüksek peroksidaz aktivitesi %50 amonyum sülfat çöktürmesinde görülürken aktivite değeri 50. dakika sonunda 2360,903 EU/mg'dir. Bu enzim hibrit nano çiçek formuna dönüştürüldüğünde ise aktivite 1,76 kat artarak 4151,988 EU/mg a ulaşmıştır. Buna göre olgun meyve içerisinde biyolojik olarak aktif peroksidaz enzim miktarı daha fazladır. Çiçek şekilli hibrit nano yapıların sentezi ile serbest formda var olan aktivite artmaktadır. Konvansiyonel enzim immobilizasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında hareketsiz forma dönüştürülmüş olan bir enzimin aktivitesinde artış meydana gelmesi kullanılan bu yöntemi avantajlı kılmaktadır.

Tablo 1. Ham ve olgun *M. charantia* meyvesinden saflaştırılmış serbest peroksidaz enzimleri ve hibrit nano çiçek formunun peroksidaz aktivitesi [T:50 min]

Amonyum Sülfat (w/v %)	Peroksidaz Aktivite (EU/mg)			
	RP	RPnfs	GP	GPnfs
50	1661,655	3581,956	2360,903	4151,988
60	7719,301	19661,660	1578,948	1840,602
70	757,895	4547,370	215,489	270,677
75	375,940	1052,633	270,124	383,459
80	330,827	1060,152	135,338	351,880

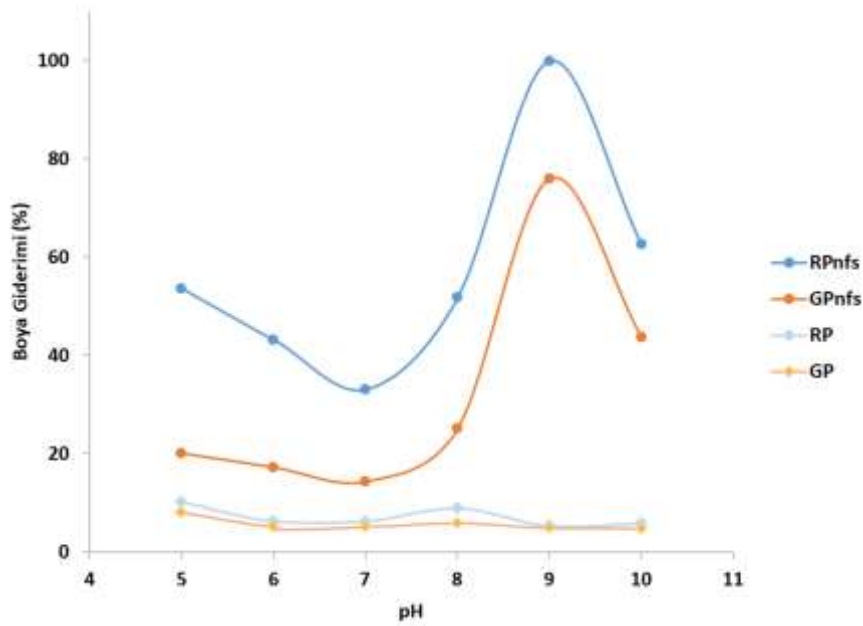
Olgun ve ham meyveden optimum koşullarda peroksidaz enzimi saflaştırılıp hibrit nano çiçek haline dönüştürüldükten sonra serbest form ile karşılaştırmalı olarak 50 dakikalık bir aktivite kontrolü sağlandı (Şekil 5). Serbest enzimleri ile yapılan karşılaştırmada en yüksek aktivite olgun meyvede ve hibrit nano çiçek formunda görüldü.



Şekil 5. Peroksidaz enzim aktivitesine zamanın etkisi

3.4. Direct blue 1 enzimatik boya giderimine pH'nın etkisi

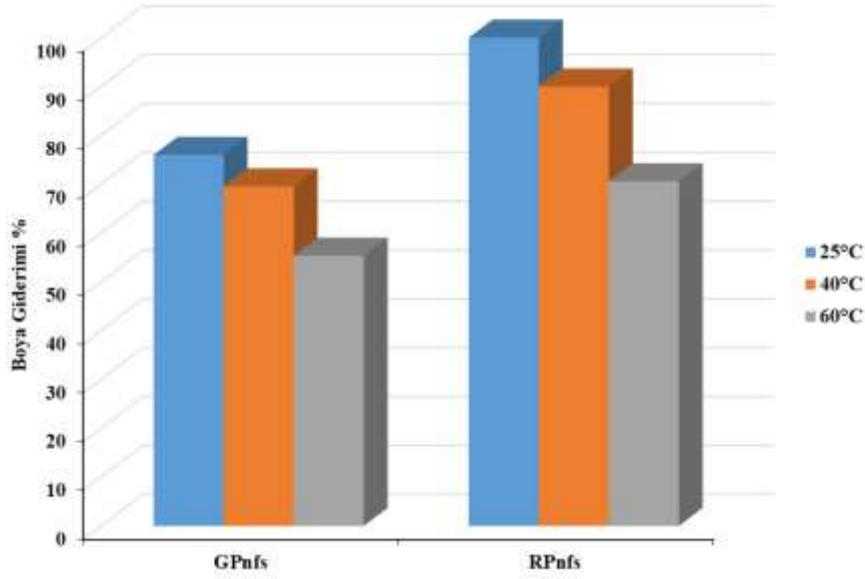
Endüstriyel olarak Direct blue 1 olarak tanımlanan boya Chicago sky blue olarak da bilinmektedir. Azo grubu boyalardan olup son derece kanserojendir. Maksimum absorpsiyon gösterdiği dalga boyu $\lambda_{max}=618$ nm' dir. Hibrit nano çiçek yapıların Direct blue 1 gideriminde optimum pH koşulunun tespit edilebilmesi için pH 5-10 aralığında PBS tamponları kullanılarak 50 mg/L konsantrasyonda boya giderimi 50.dak ve 25°C ayrı ayrı gerçekleştirildi. Farklı pH değerlerine sahip tampon ortamında yapılan giderim sonrası Şekil 6'da görüldüğü üzere optimum pH değeri hem RPnfs hemde GPnfs için pH 9 olarak tespit edilmiştir. 50. dakikada RPnfs için boya giderimi %100 iken GPnfs için %76 olarak belirlenmiştir. Daha önce Akhtar ve arkadaşları tarafından kudret narı meyvesinden peroksidaz enzimi saflaştırması yapılmış ve saflaştırılan enzim Con A-Sephadex üzerine immobilize edilerek 50-200 mg/L konsantrasyonda yer alan çeşitli boya giderimlerinde kullanılmıştır [28]. Ancak Akhtar bu çalışmada direct blue boya giderimini test etmemiş olup Reactive Blue 4-160-171, Reactive Orange 4-86, Reactive Red 120 ve Reactive Yellow 84 gibi boyalar için optimum çalışma koşulunu pH 3.0-4.0 aralığı olarak belirlemiş olup boya giderimini %80-98 aralığında gözlemlemiştir [28].



Şekil 6. Direct blue 1 boya giderimine pH'nın etkisi (50. dakika, 25°C)

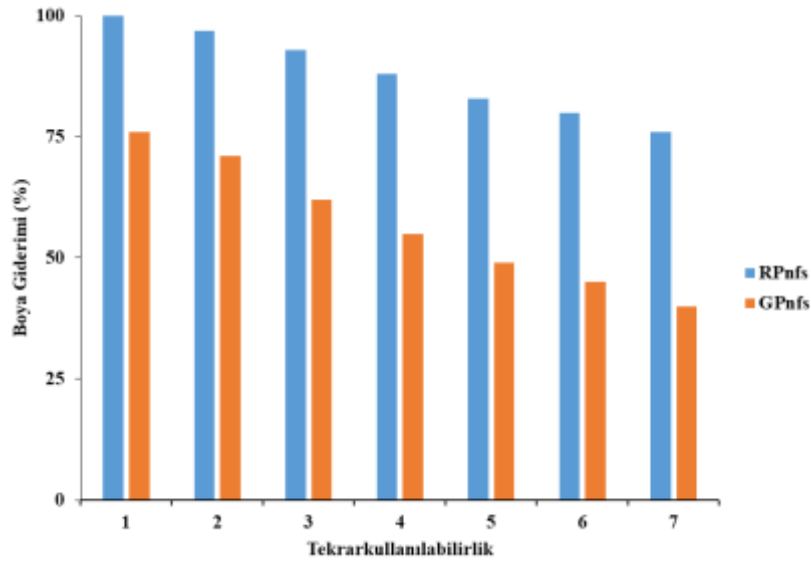
3.5. Direct blue 1 enzimatik boya giderimine sıcaklığın etkisi

Optimum pH tespit edildikten sonra optimum reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi için üç farklı sıcaklık test edildi. Şekil 7'de görüldüğü üzere oda sıcaklığında gerçekleştirilen boya gideriminde GPnfs yapısı 50. dakikada %76 oranında boya giderirken sıcaklık yükseltildiğinde giderim azalmış sırasıyla %69 (40°C) ve %56 (60°C)'ya düşmüştür. RPnfs yapısı ise aynı koşullarda 50. dakikada %100 oranında boya giderirken sıcaklık yükseltildiğinde giderim azalmış sırasıyla %90 (40°C) ve %70 (60°C)'e düşmüştür. Bu nedenle çalışmamızda optimum boya giderimi sıcaklığı oda sıcaklığı kabul edilen 25°C olarak belirlenmiştir. Literatürde ise *M.charantia* meyvesinden peroksidaz enzimi saflaştırılarak bu çalışmadan farklı bir yöntem ile immobilize edilmiş olup 50-200 mg/L konsantrasyon aralığında değişen Reactive blue 4-160-171, Reactive orange 4-86, reactive red 120 ve reactive yellow 84 gibi farklı türde boyaların giderimi için optimum çalışma sıcaklığı 40°C olarak belirlenmiştir [28].



Şekil 7. Direct blue 1 boya giderimine sıcaklığın etkisi (pH 9, 50. dakika)

3.6. Direct blue 1 boya gideriminde hibrit nano çiçeklerin tekrar kullanılabilirliği



Şekil 8. Direct blue 1 boya giderimine hibrit nano çiçeklerin tekrar kullanılabilirliği (50. dakika, 25°C)

Şekil 8’de gösterildiği üzere RPnfs hibrit nano çiçek yapısı 7. kez kullanımda dahi başlangıçta gösterdiği aktivitenin %76’ sını korumaktadır. GPnfs hibrit nano çiçek yapısı ise 7. kez kullanımda başlangıçta gösterdiği aktivitenin %53’ünü korumaktadır. Benzer şekilde literatürde yapılan diğer bir çalışmada immobilize kudret narı peroksidazı 10. kez kullanımda başlangıçta gösterdiği aktivitenin yaklaşık %50’sini korumaktadır [28].

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada ham ve olgunlaşmış kudret narı meyvesinden peroksidaz enzimi saflaştırması için optimum koşullar tespit edilmiş olup farklı büyüme safhalarında yer alan meyvenin peroksidaz aktiviteleri karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Doğal ve ucuz bir kaynaktan yüksek verimle saflaştırılmış peroksidaz enzimleri kullanılarak hibrit nano çiçek yapıları sentezlenmiş olup yapının yapısal ve morfolojik özellikleri gözlenmiştir.

Sonuç olarak ham ve olgun meyve değerlendirildiğinde ham meyvenin toplam protein içeriği olgun meyveye göre daha yüksek bulunurken olgun meyveden yapılan enzim saflaştırması ham meyveden yapılan enzim saflaştırmasına göre daha yüksek peroksidaz enzim aktivitesi göstermiştir. Saflaştırılan serbest formdaki peroksidaz enzimleri hibrit nano çiçek sentez yöntemi ile immobilize edildiğinde serbest formlarına göre daha yüksek enzimatik aktivite sergilemişlerdir. Ve en yüksek peroksidaz aktivitesi olgun meyvede ve hibrit nano çiçek formunda görülmüştür. Boya giderim sonuçları ise hibrit nano çiçek yapıların boya gideriminde etkin şekilde kullanılabildiğini göstermiştir. Özellikle ham meyve peroksidazı kullanılarak sentezlenen hibrit nano çiçek formu daha fazla fenolik madde giderimi yapmaktadır.

Teşekkür

Ham ve olgunlaşmış kudret narı (*M. charantia*) temini için Erciyes Üniversitesi Seyrani Ziraat Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Halit YETİŞİR'e teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar makale için hipotez oluşturulmasına ve verilerin işlenmesine eşit oranda katkı sağlamıştır. Bununla birlikte Dr. Öğr. Üyesi Ayşe BALDEMİR KILIÇ kudret narı temini ve hazırlanması aşamasında, Dr. Öğr. Üyesi Cevahir ALTINKAYNAK ise deneylerin yapılması, verilerin yorumlanması ve makalenin yazımında ayrıca katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. Bu çalışmada etik kurul izni gerekmemektedir.

Kaynaklar

- [1] Husain Q., Jan U. 2000. Detoxification of phenols and aromatic amines from polluted wastewater by using phenol oxidases. J Sci Ind Res., 59: 286-293.
- [2] Duran N., Esposito E. 2000. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. Appl Catal B: Environ., 28: 83-99.
- [3] Torres E., Bustos-Jaimes I., Le Bogne S. 2003. Potential use of oxidative enzymes for the detoxification of organic pollutants. Appl. Catal. B: Environ., 46: 1-15.
- [4] Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J. 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. Science of the total environment, 409 (20): 4141-4166.
- [5] Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A. 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. Journal of Environmental Management, 92 (3): 311-330.
- [6] Bhunia A, Durani S., Wangikar P.P. 2001. Horseradish peroxidase catalyzed degradation of industrially important dyes. Biotechnol. Bioeng., 72: 562-567.
- [7] Bilal M., Iqbal H.M., Shah S.H., Hu H., Wang W., Zhang X. 2016. Horseradish peroxidase-assisted approach to decolorize and detoxify dye pollutants in a packed bed bioreactor. Journal of Environmental Management, 183: 836-842.
- [8] Altinkaynak C., Tavlasoglu S., Kalin R., Sadegihan N., Özdemir H., Ocsoy I., Özdemir N. 2017. A Hierarchical Assembly of Flower-Like Hybrid Turkish Black Radish Peroxidase-Cu²⁺ Nanobiocatalyst and Its Effective Use in Dye Decolorization. Chemosphere, 182: 122-128.
- [9] Sassolas A., Blum L.J., Leca-Bouvier B.D. 2012. Immobilization strategies to develop enzymatic biosensors. Biotechnology Advances, 30: 489-511.

- [10] Kim J., Grate J.W., Wang P. 2006. Nanostructures for Enzyme Stabilization. *Chemical Engineering Science*, 61: 1017-1026.
- [11] Altinkaynak C., Tavlasoglu S., Özdemir N., Ocsoy I. 2016. A new generation approach in enzyme immobilization: Organic-inorganic hybrid nanoflowers with enhanced catalytic activity and stability. *Enzyme Microb Technol.*, 93-94:105-112.
- [12] Ge J., Lei J., Zare R.N. 2012. Protein-inorganic hybrid nanoflowers. *Nature Nanotechnology*, 428-432.
- [13] Altinkaynak C., Kocazorbaz E., Özdemir N., Zihnioglu F. 2018. Egg White Hybrid Nanoflower (EW-Hnf) With Biomimetic Polyphenol Oxidase Reactivity: Synthesis, Characterization and Potential Use in Decolorization of Synthetic Dyes. *Int. J. Biol. Macromol.*, 109: 205-211.
- [14] Zhu X., Huang J., Liu J., Zhang H., Jiang J., Yu R. 2017. A dual enzyme-inorganic hybrid nanoflower incorporated microfluidic paper-based analytic device (μ PAD) biosensor for sensitive visualized detection of glucose. *Nanoscale*, 9: 5658-5663.
- [15] Jiao J., Xin X., Wang X., Xie Z., Xia C., Pan W. 2017. Self-assembly of biosurfactant-inorganic hybrid nanoflowers as efficient catalysts for degradation of cationic dyes. *RSC Adv.*, 7: 43474-43482.
- [16] Gulmez C., Altinkaynak C., Özdemir N., Atakisi O. 2018. Proteinase K hybrid nanoflowers (P-hNFs) as a novel nanobiocatalytic detergent additive. *International Journal of Biological Macromolecules*, 119: 803-810.
- [17] Jun C., Shao M.Y., Peng Z. 2006. Horseradish peroxidase immobilized on aluminum-pillared interlayered clay for the catalytic oxidation of phenolic wastewater. *Water Research*, 40: 283-290.
- [18] Somtürk B., Kalın R., Özdemir N. 2014. Purification of peroxidase from red cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*) by affinity chromatography. *Applied Biochemistry Biotechnology*, 173: 1815-1828.
- [19] Shaffiqu T.S., Roy J.J., Nair R.A., Abraham T.E. 2002. Degradation of textile dyes mediated by plant peroxidases. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 102-103: 315-326.
- [20] Baldemir A., Ekinci K., İlgün S., Dalda A., Yetişir, H. 2018. *Momordica charantia* L. (kudret narı) meyvelerinin toplam fenolik madde içerikleri ve antioksidan kapasitelerinin değerlendirilmesi. *Derim*, 35 (1): 45-50.
- [21] Nagarani G., Abirami A., Siddhuraju P. 2014. A comparative study on antioxidant potentials, inhibitory activities against key enzymes related to metabolic syndrome, and antiinflammatory activity of leaf extract from different *Momordica* species. *Food Science and Human Wellness*, 3: 36-46.
- [22] Akhtar S., Ali Khan A., Husain, Q. 2005. Simultaneous purification and immobilization of bitter gourd (*Momordica charantia*) peroxidases on bioaffinity support. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 80 (2): 198-205.
- [23] Panadare Dhanashree C., Rathod Virendra K. 2017. Extraction of peroxidase from bitter gourd (*Momordica charantia*) by three phase partitioning with dimethyl carbonate (DMC) as organic phase. *Process biochemistry*, 61: 195-201.
- [24] Altinkaynak C., Yılmaz I., Koksal Z., Özdemir H., Ocsoy I., Özdemir N. 2016. Preparation of lactoperoxidase incorporated hybrid nanoflower and its excellent activity and stability. *Int. J. Biol. Macromolec.*, 84: 402-409.
- [25] Altinkaynak C., Tavlasoglu S., Özdemir N., Ocsoy I. 2016. A new generation approach in enzyme immobilization: organic-inorganic hybrid nanoflowers with enhanced catalytic activity and stability. *Enzyme Microb. Technol.*, 93-94: 105-112.
- [26] Zian L., Yun X., Yin Y., Hu W., Liu W., Yang H. 2014. Facile synthesis of Enzyme-inorganic hybrid nanoflowers and its application as colorimetric platform for visual detection of hydrogen peroxide and phenol. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6: 10775-10782.
- [27] Akhtar S., Ali Khan A., Husain Q. 2005. Partially purified bitter gourd (*Momordica charantia*) peroxidase catalyzed decolorization of textile and other industrially important dyes. *Bioresour Technol.*, 96 (16): 1804-1811.
- [28] Akhtar S., Khan A.A., Husain Q. 2005. Potential of immobilized bitter gourd (*Momordica charantia*) peroxidase in the decolorization and removal of textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent. *Chemosphere*, 60: 291-301.

Araştırma Makalesi / Research Article

An Analytical Expression for The Eigenvalues of The Potential Family

$$V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} + Cr^\kappa$$

Murat AYGÜN*, Koray KÖKSAL

Bitlis Eren University, Physics Department, Bitlis
(ORCID: 0000-0002-4276-3511) (ORCID: 0000-0001-8331-9380)

Abstract

In the current study, we introduce an analytical form of the solution for the potential family $V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} + Cr^\kappa$. The method which combines the perturbation theory (PT) and supersymmetric (SUSY) quantum theory results in an abstract equation of the energy eigenvalues (which can be named as closed analytical form method (CAFMM)). The results of the asymptotic iteration method (AIM) and CAFMM will be compared with the numerical method (NM) to test the validity of our approximation at the end of the work.

Keywords: Solutions of wave equations: bound states, Supersymmetry, Algebraic methods.

$$V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} + Cr^\kappa \text{ Potansiyel Ailesinin Özdeğerlerini Veren Analitik İfade}$$

Öz

Bu çalışmada, $V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} + Cr^\kappa$ potansiyel ailesine ait çözümleri veren analitik bir ifade önerdik. Süpresimetrik kuantum teorisi ile pertürbasyon teorisini birleştiren bu metod enerji özdeğerlerini içeren bir denklem sağlamaktadır (metod kapalı analitik form olarak adlandırılabilir). Çalışmanın sonunda yaklaşımımızın geçerliliğini tespit etmek için, asimptotik iterasyon metodu ve kapalı analitik form metoduna ait sonuçlar nümerik metotla karşılaştırılacaktır.

Anahtar kelimeler: Dalga denklemi çözümü: bağlı durum, Süpresimetri, Cebirsel metotlar.

1. Introduction

In quantum mechanics, the successful description of a system formed by interacting particles can be achieved by using a convenient potential endowed with suitable parameters. Some numerical approaches or approximation techniques for solving the Schrödinger equation for non-solvable potentials play an important role to investigate the ground and excited electronic states of the quantum system. As well known, an exact analytical solution has been achieved for limited potentials. Coulomb and Harmonic oscillator potentials are two important examples of the solvable potentials [1]. The potentials such as Yukawa [2] and Woods-Saxon [3] have been numerically solved or analyzed by using some approximation techniques giving numerical eigenvalues and eigenfunction.

In our previous study, we have treated the Gaussian-type potential aiming to form a closed analytical equation of the corresponding eigenvalues [4]. In this work, we have followed a technique which was used to solve the Yukawa-type potentials. And we obtained a closed-form of eigenvalue equation for a single particle in Gaussian potential.

In current work, we are analyzing a potential family $V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} + Cr^\kappa$ [5] of which importance is the result of the possibility to transform it into the different type of potentials by varying

*Sorumlu yazar: maygun@beu.edu.tr

Geliş Tarihi: 04.09.2019, Kabul Tarihi: 16.03.2020

the parameters A , B and C . Aygun et. al. [5] reported that some cases of this potential family can be solved analytically and numerical treatment has been required to solve other cases.

Here, we concentrate on derivation of an analytical expression for the eigenvalues of a single particle in this potential family. For this purpose, we try to combine the perturbation theory and supersymmetric quantum theory following the treatment [6] performed in our previous study.

In the next section we present the theory and formalism. Section 3 provides the results. Section 4 is devoted to our conclusions.

2. Theory and Formalism

In the study, we investigate the potential family

$$V(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r} + Cr^\kappa \tag{1}$$

where A , B and C and κ are the parameters which modify the potential terms. One should notice that for some special values of the parameters will give solvable potentials. For example, in the case of $A = C = 0$ the potential turns into the Coulomb whereas the case of $A = B = 0$ and $\kappa = 2$ transforms the potential into the Harmonic Oscillator.

2.1. Closed-Analytical-Form Method (CAFEM)

In principle, all the potentials can be considered as a different version of another one. The potential family in Eq. (1) can be assumed as the expansion of an exponential potential which reads

$$V(r) = -B \frac{e^{-\alpha r^{\kappa+1}}}{r} \tag{2}$$

In the case of Taylor expansion, it will be

$$V(r) = -\frac{B}{r} + B\alpha r^\kappa - \frac{\alpha^2 B r^{2\kappa-1}}{2!} + \frac{\alpha^3 B r^{3\kappa-1}}{3!} - \dots \tag{3}$$

where the parameter α should be considered as small value. The Coulomb potential term can be treated as an unperturbed part of Eq. (3).

The term or A/r^2 or C/r^2 in the case of $\kappa = -2$ are the expressions which are very similar to the barrier term $\hbar^2 \ell(\ell + 1)/2mr^2$. Because of the small value of α , the contribution of $C = B\alpha$ and other expansion terms can be simply ignored. In that case, the summation of these three terms will be equal to the barrier term $\hbar^2 \ell'(\ell' + 1)/2mr^2$. In the case of $\kappa = -1$, the C/r term can be considered as a parameter in the Coulomb potential. In the case of $\kappa = 0$, the last term only provides additional energy.

Unfortunately, this method can not approximate the energy values in the case of $\kappa < -2$. Here, as a method, we assume that potential family is a kind of expansion of an exponential potential (as in the case of Gaussian or Yukawa potentials).

As well known from the literature, the normalized wave the function of the Coulomb potential is

$$\begin{aligned} \chi_{n\ell'} &= \left(\frac{2mB}{(n + \ell' + 1)\hbar^2} \right)^{\ell'+1} \times \frac{r^{\ell'+1}}{(n + \ell' + 1)\sqrt{\hbar(n + 2\ell' + 1)!/(mBn!)}} \\ &\times e^{-\frac{mB}{(n+\ell'+1)\hbar^2 r}} L_n^{2\ell'+1} \left(\frac{2Bmr}{\hbar^2(n + 2\ell' + 1)} \right) \end{aligned} \tag{4}$$

where m and \hbar are electron mass and Planck's constant, respectively and $L_n^{2\ell'+1} \left(\frac{2Bmr}{\hbar^2(n+2\ell'+1)} \right)$ is Associated Laguerre polynomial. Here, the corresponding eigenvalue of the Coulomb potential term can be written as

$$E_{n,\ell'} = -\frac{mB^2}{2\hbar^2(n + \ell' + 1)^2} \tag{5}$$

Perturbative wavefunctions, energies and superpotentials corresponding to the modification potentials are

$$\begin{aligned} \Delta V(r; \epsilon) &= \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon^k \Delta V^{\{k\}}(r) \\ \Delta W_{n\ell'}(r; \epsilon) &= \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon^k \Delta W_{n\ell'}^{\{k\}}(r) \\ \Delta E_{n\ell'}(r; \epsilon) &= \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon^k \Delta E_{n\ell'}^{\{k\}} \end{aligned} \tag{6}$$

where k indicates the perturbation order. If the unknown perturbed wavefunction is $R_p(r)$ the Schrödinger's equation can be written as

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\chi''_{n\ell'}}{\chi_{n\ell'}} + \frac{R''_p(r)}{R_p(r)} + 2 \frac{\chi'_{n\ell'} R'_p(r)}{\chi_{n\ell'} R_p(r)} \right) = V_H + V_P + E_{n\ell'} + \Delta E_{n\ell'} \tag{7}$$

We endorse the detail of the calculation procedure of the theory over to our previous work [5-7]. By following the procedure, we can write the eigenvalues for different n values. The eigenvalue in the case of $n = 0$ is

$$E_{n=0,\ell'} = -\frac{mB^2}{2\hbar^2(\ell'+1)^2} + \frac{2m^2B^3}{\hbar^3(2\ell'+1)(\ell'+1)^3} + \frac{2^{-\kappa} C \hbar^{2\kappa+1} (\ell'+1)^\kappa (2+2\ell'+\kappa)!}{(Bm)^\kappa (2+2\ell')!} \tag{8}$$

The eigenvalue in the case of $n = 1$ is

$$\begin{aligned} E_{n=1,\ell'} &= -\frac{mB^2}{2\hbar^2(\ell'+2)^2} + \frac{2m^2B^3}{\hbar^3(2\ell'+1)(\ell'+2)^3} \\ &+ \frac{2^{-\kappa-1} C \hbar^{2\kappa+1} (\ell'+2)^{\kappa-1} (2+2\ell'+\kappa)! (4+2\ell'+3\kappa+p^2)}{(Bm)^\kappa (2+2\ell')!} \end{aligned} \tag{9}$$

For $n = 2$, the eigenvalue is

$$\begin{aligned} E_{n=2,\ell'} &= -\frac{mB^2}{2\hbar^2(\ell'+3)^2} + \frac{2m^2B^3}{\hbar^3(2\ell'+1)(\ell'+3)^3} \\ &+ \frac{2^{-\kappa-2} C \hbar^{2\kappa+1} (\ell'+3)^{\kappa-1} (2+2\ell'+\kappa)!}{(Bm)^\kappa (3+2\ell')!} \\ &\times \left(36 + 8\ell'^2 + \kappa(3+\kappa)(14+\kappa(3+\kappa)) + 4\ell'(9+2\kappa(3+\kappa)) \right) \end{aligned} \tag{10}$$

These equations of eigenvalues for the first three n values are obtained by solving some integrals of which the detail has been explained in our previous study [5]. All analytical calculations have been performed by Mathematica. By paying close attention to the equations Eqs. 8-10 and the energies for higher n values, one can easily notice that the eigenvalues are changing on a regular basis. With the aid of this order, we can write a simple closed analytical form of the energy as following

$$\begin{aligned} E_{n,\ell} &= -\frac{mB^2}{2\hbar^2(n+\ell+1)^2} + \frac{2m^2B^3}{\hbar^3(2\ell+1)(n+\ell+1)^3} \\ &+ \frac{2^{-\kappa-n-1} C \hbar^{2\kappa+1} (n+\ell+2)^{\kappa-1} (2+2\ell+\kappa)!}{(Bm)^\kappa (n+2\ell+2)!} \end{aligned} \tag{11}$$

where the potential describes the Coulomb interaction for $C = 0$ while it depicts the harmonic oscillator behaviour for $\kappa = 2$ and $B = 0$.

2.2. The Asymptotic Iteration Method (AIM)

In this part, we give the information about AIM used in our calculations. AIM is an analytical technique which has been introduced to solve the second-order differential equations in the form of [20-23]

$$y'' = \lambda_0(x)y' + s_0(x)y \tag{12}$$

where $\lambda_0(x) \neq 0$, $s_0(x)$ and $\lambda_0(x)$, are differentiable variables. Eq. 12 has a general solution [20]

$$y(x) = e^{-\int^x \alpha(x')dx'} \left[C_2 + C_1 \int^x e^{\int^{x'} [\lambda_0(x'') + 2\alpha(x'')] dx''} dx' \right] \tag{13}$$

where in the case of sufficiently large $k > 0$, $\alpha(x)$ reads

$$\frac{s_k(x)}{\lambda_k(x)} = \frac{s_{k-1}(x)}{\lambda_{k-1}(x)} = \alpha(x), \quad k = 1, 2, 3, \dots \tag{14}$$

where

$$\begin{aligned} \lambda_k(x) &= \lambda'_{k-1}(x) + s_{k-1}(x) + \lambda_0(x)\lambda_{k-1}(x) \\ s_k(x) &= s'_{k-1}(x) + s_0(x)\lambda_{k-1}(x), \quad k = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \tag{15}$$

Recurrence relations also can be used by starting from $k = 0$ with the initial conditions $\lambda_{-1} = 0$ and $s_{-1} = 0$ [22]. A radial Schrödinger equation with a given potential is transformed into the form of Eq. 12. After determining $s_0(x)$ and $\lambda_0(x)$, one can find the parameters $s_k(x)$ and $\lambda_k(x)$, parameters by using the recurrence relations which are given in the Eq. 15.

The eigenvalues are calculated according to the Eq. 14. The Eq. 15 can also be written as

$$\delta_k(x) = \lambda_k(x)s_{k-1}(x) - \lambda_{k-1}(x)s_k(x) = 0 \quad k = 1, 2, 3, \dots \tag{16}$$

which equation can be used if the problem is exactly solvable. In the case of non-solvable case, we choose a suitable x_0 point for a specific n principal quantum number which is maximum value of the asymptotic wave function or the minimum value of the potential. The approximate energy eigenvalues are calculated from this equation for sufficiently great values of k with iteration.

In order to generate the eigenfunctions, one needs to use the following equation

$$y_n(x) = C_2 e^{-\int^x \frac{s_k(x')}{\lambda_k(x')} dx'} \tag{16}$$

where $k > n$, n and k correspond to the radial quantum and iteration numbers, respectively. For exactly solvable potentials, n is equal to k . Because nontrivial potentials do not have an exact solution, k is always greater than n in these numerical solutions and the approximate energy eigenvalues are obtained from the Eq. 16 in the case of sufficiently great values of k by iteration.

3. Results

In the present study, in order to make a comparative study, we have obtained the energy eigenvalues numerically for different A, B and C values in $\kappa = 1$ and $\kappa = 2$ cases. With some particular values of the parameters, in Figs. 1 and 2 it is possible to see the change of the ground state energy eigenvalues of the hydrogen atom in the $V(r) = C r^2$ potential, where $A = 0$, $B = 1$, $\kappa = 2$, $m = 1$ and $\hbar = 1$. We

have seen that the analytical results have close agreement with the AIM results for small quantum numbers.

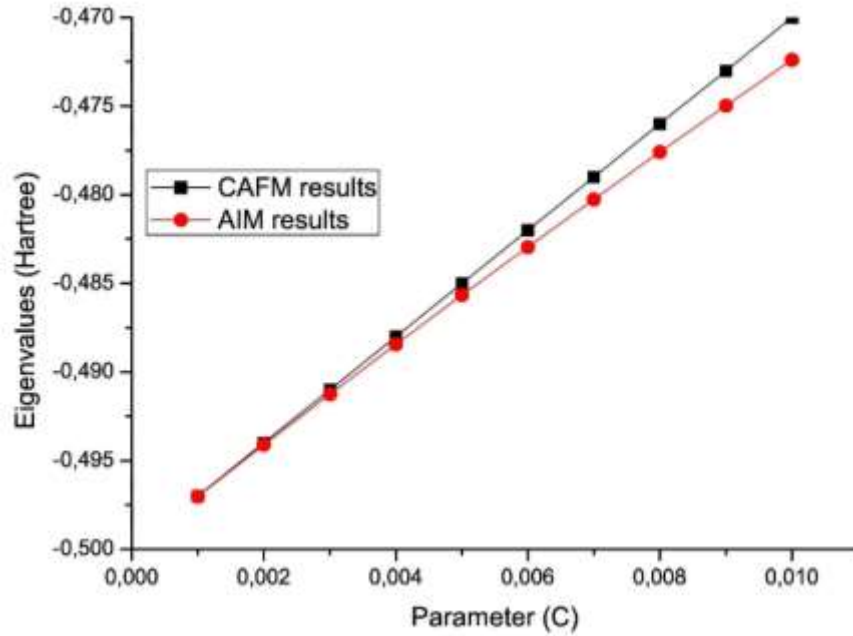


Figure 1. The comparison of the ground state energies obtained by CAFM and AIM methods.

As seen from the Fig. 1, two methods are giving similar results. However, in the case of increasing in parameter C , the results of two methods have different values. It can be considered such that the approximation in CAFM is stronger than that of AIM because CAFM is only aiming to get a perfect analytical expression to obtain the trend of the eigenvalue.

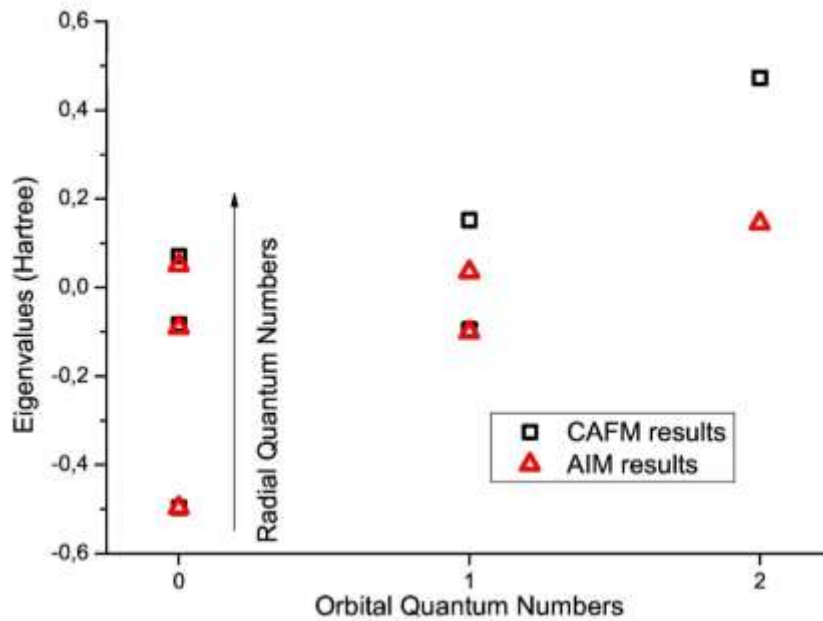


Figure 2. In the case of $C = 0.001$, the comparison of the results of CAFM and AIM methods for different quantum numbers.

Table 1. Comparison of our results with the numerical ones for energy eigenvalues of the potential family where $A=0.01, B=1, \kappa = -2, -1, 0, 1, 2, m=1$ and $\hbar = 1$.

κ	A	$\ell = 0$					
		$n = 0$		$n = 1$		$n = 2$	
		$E_{Anal.}$	E_{Num}	$E_{Anal.}$	E_{Num}	$E_{Anal.}$	E_{Num}
-2	0	-0.4980	-0.498068	-0.12475	-0.124758	-0.055481	-0.0554461
-1	0	-0.4990	-0.499044	-0.12475	-0.124755	-0.055444	-0.0554839
0	0	-0.4990	-0.499044	-0.12400	-0.124005	-0.054555	-0.0545572
1	0	-0.4985	-0.498546	-0.11900	-0.119068	-0.042055	-0.0426312
2	0	-0.4970	-0.497075	-0.08900	-0.090590		0.0507427
-2	0.01	-0.4780	-0.479293	-0.122250	-0.122370	-0.054707	-0.0547724
-1	0.01	-0.4790	-0.480131	-0.122250	-0.122357	-0.054703	-0.054732
0	0.01	-0.4790	-0.480093	-0.121500	-0.121602	-0.053814	-0.05384
1	0.01	-0.4785	-0.479546	-0.116500	-0.116561	-0.041314	-0.0417698
2	0.01	-0.4770	-0.477940	-0.080500	-0.087209		0.0529242

Table 2. Comparison of our results with the numerical ones for energy eigenvalues of the potential family where $A=0.01, B=1, \kappa = -2, -1, 0, 1, 2, m=1$ and $\hbar = 1$.

κ	A	$n = 0$		$n = 1$		$n = 2$	
		$\ell = 1$		$\ell = 1$		$\ell = 2$	
		$E_{Anal.}$	E_{Num}	$E_{Anal.}$	E_{Num}	$E_{Anal.}$	E_{Num}
-2	0	-0.124917	-0.124916	-0.055530	-0.055530	-0.019676	-0.019236
-1	0	-0.124750	-0.12475	-0.055444	-0.055444	-0.019960	-0.019195
0	0	-0.124000	-0.123999	-0.054555	-0.054555	-0.019000	-0.018240
1	0	-0.120000	-0.120057	-0.043055	-0.043617	-0.0145000	-0.008067
2	0	-0.095000	-0.100522		0.035599		
-2	0.01	-0.124083	-0.124090	-0.055284	-0.055285	-0.019964	-0.019196
-1	0.01	-0.123917	-0.123924	-0.055197	-0.055199	-0.019928	-0.019155
0	0.01	-0.123167	-0.123172	-0.054308	-0.054309	-0.014532	-0.018200
1	0.01	-0.119167	-0.119200	-0.042808	-0.043328	-0.041314	-0.0081283
2	0.01	-0.094166	-0.099469	0.036233		0.216440	

In the Tables 1 and 2, we show the obtained eigenvalues for the different κ values in the case of $A = 0$ or $A = 0.01$ and $C = 0.001$. We compare the values with the numerical results which is obtained by shooting method. For the small values of A and C , the values are very close to the numerical values.

In the Figs. 1 and 2, we show the obtained eigenvalues for the different κ values in the case of $A = 0$ or $B = 1$ and for different B values. We compare the values with that from AIM method which has been introduced previously. The results are almost consistent with each other. However, for the large values of quantum numbers, the consistency is vanishing.

In the Tables 1 and 2, we calculate the eigenvalues for the potential family in the case of $A = 0$ or $A = 0.01$ and $C = 0.001$. Here the parameter κ between -2 and 2 . We compare the eigenvalues with the results from numerical calculation which has been obtained by performing shooting method for the Schrödinger equation.

As can be seen from the tables and figures, the eigenvalues are close to the values obtained by numerical calculations. But as indicated before, the aim of the study is not to find exact solution, but to determine an analytical formulation for eigenvalues in order to see the trend of the variation with the quantum numbers and potential parameters.

4. Conclusion

AIM and CAFM have been used as approximation methods for the calculation of non-solvable potential family. Because of the numerical treatment, the AIM is able to predict the eigenvalues which are consistent with that obtained by numerical ones. Differently, main idea of the CAFM method is not finding an exact eigenvalue for the non-solvable potentials, but to obtain a closed analytical form of the eigenvalues and to give a well described relationship between potential parameters, quantum numbers and energy eigenvalues.

This potential family has been previously treated by using AIM and obtained successful results. But it is very hard to show a pure analytical expression by just using this method. By using CAFM, we would like to provide an analytical eigenvalue which cannot be obtained by AIM, at least for small C values.

Therefore, the equation Eq. 11 is describing the ground state energy values of a single particle trapped in potential family. We believe that this work will lead to another studies aiming to solve the non-solvable potentials and obtain closed analytical expressions of eigenvalues.

Author's Contributions

The author gave final approval of the current version and any revised version to be submitted to the journal.

Statement of Conflicts of Interest

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- [1] Dutt R., Khare A., Sukhatme U.P. 1988. Supersymmetry, Shape invariance, and Exactly Solvable Potentials. *American Journal of Physics*, 56 (2): 163-168.
- [2] Moreno G., Zepeda A. 1984. $1/N$ Expansion for a Yukawa Potential. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 17 (1): 21-27.
- [3] Gönül B., Köksal K. 2007. Solutions for a Generalized Woods–Saxon Potential. *Physica Scripta*, 76 (5): 565-570.
- [4] Aygun M., Bayrak O., Boztosun I. 2007. Solution of the Radial Schrödinger Equation for the Potential Family Using the Asymptotic Iteration Method. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40 (3): 537-544.
- [5] Gönül B., Köksal K., Bakir E. 2006. An Alternative Treatment for Yukawa-Type Potentials. *Physica Scripta*, 73 (3): 279-283.
- [6] Köksal K. 2012. A Simple Analytical Expression for Bound State Energies for an Attractive Gaussian Confining Potential. *Physica Scripta*, 86 (3): 035006:1-3.
- [7] Köksal K., Öncan M., Gönül B., Gönül B. 2014. A Simple Model Potential for Hollow Nanospheres. *Condensed Matter Physics*, 17 (1): 13002:1-7.

- [8] Kratzer A. 1920. Die Ultraroten Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe. *Zeitschrift für Physik*, 3 (5): 289-307.
- [9] Flügge S. 2012. *Practical Quantum Mechanics*. Springer, 287p, Heidelberg.
- [10] Kasap E., Gönül B., Simsek M. 1990. Supersymmetric WKB Solutions for Pseudoharmonic and Mie-Type Potentials. *Chemical Physics Letters*, 172 (6): 499-502.
- [11] Ciftci H., Hall R.L., Katatbeh Q.D. 2003. Coulomb Plus Power-Law Potentials in Quantum Mechanics. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 36 (25): 7001-7007.
- [12] Castro E., Martin P. 2000. Eigenvalues of the Schrödinger Equation with Coulomb Potentials Plus Linear and Harmonic Radial Terms. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 33 (30): 5321-5334.
- [13] Bessis D., Vrscay E.R., Handy C.R. 1987. Hydrogenic Atoms in the External Potential $V(r) = gr + \lambda r^2$: Exact Solutions and Ground-State Eigenvalue Bounds Using Moment Methods. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 20 (2): 419-428.
- [14] Roychoudhury R.K., Varshni Y P. 1988. Shifted $1/N$ Expansion and Exact Solutions for the Potential $V(r) = -Z/r + gr + \lambda r^2$. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 21 (13): 3025-3034.
- [15] Avron J.E. 1981. Bender-Wu Formulas for the Zeeman Effect in Hydrogen. *Annals of Physics*, 131 (1): 73-94.
- [16] Taut M. 1994. Two Electrons in Homogeneous Magnetic Field: Particular Analytical Solutions. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 27 (3): 1045-1055.
- [17] Plíva J. 1999. A Closed Rovibrational Energy Formula Based on a Modified Kratzer Potential. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 193 (1): 7-14.
- [18] Hajigeorgiou P.G. 2006. Exact Analytical Expressions for Diatomic Rotational and Centrifugal Distortion Constants for a Kratzer–Fues Oscillator. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 235 (1): 111-116.
- [19] Singh C.A., Devi O.B. 2006. Ladder Operators for the Kratzer Oscillator and the Morse Potential. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106 (2): 415-425.
- [20] Ciftci H., Hall R.L., Saad N. 2003. Asymptotic Iteration Method for Eigenvalue Problems. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 36 (47): 11807-11816.
- [21] Barakat T. 2006. The Asymptotic Iteration Method for the Eigenenergies of the Schrödinger Equation with the Potential $V(r) = -Z/r + gr + \lambda r^2$. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 39 (4): 823-831.
- [22] Fernández F.M. 2004. On an Iteration Method for Eigenvalue Problems. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 37 (23): 6173-6180.
- [23] Bayrak O., Boztosun I. 2006. Arbitrary ℓ -state Solutions of the Rotating Morse Potential by the Asymptotic Iteration Method. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 39 (22): 6955-6963.
- [24] Ciftci H., Hall R.L., Saad N. 2005. Perturbation Theory in a Framework of Iteration Methods. *Physics Letters A*, 340 (5-6): 388-396.
- [25] Bayrak O., Boztosun I., Ciftci H. 2007. Exact Analytical Solutions to the Kratzer Potential by the Asymptotic Iteration Method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107 (3): 540-544.
- [26] Boztosun I., Karakoc M., Yasuk F., Durmus A. 2006. Asymptotic Iteration Method Solutions to the Relativistic Duffin-Kemmer-Petiau Equation. *Journal of Mathematical Physics*, 47 (6): 062301: 1-11.

Araştırma Makalesi / Research Article

Bazı Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Köklendirme Özellikleri Üzerine Optimum IBA Dozlarının Saptanması

Mehmet Necat İZGI*

*Mardin Artuklu Üniversitesi, Kızıltepe Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü
(ORCID: 0000-0003-1657-1169)*

Öz

Bu çalışma; perlit köklendirme ortamında farklı IBA dozlarının (kontrol, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000 ve 5500 ppm) Lavanta, (*Lavandula angustifolia* Mill.), yağ gülü (*Rosa damascena* Mill.), kadıntuzluğu (*Berberis thunbergii* DC) ve biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) bitkilerinin çelikle köklendirilmeleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Mardin Büyükşehir Belediyesi Fidanlığından 2018 yılında anaç bitkilerden alınan çelikler, 11 farklı IBA dozunda maruz bırakılarak perlitte, sera ortamında dikimleri yapılmıştır. Köklendirmeye bırakılan çeliklerde; kök sayısı, kök uzunluğu ve köklenme oranları hesaplanmıştır. Çalışmada; IBA dozlarının kadıntuzluğu bitkisinde köklenme oranları ve biberiye bitkisinde ise kök uzunlukları üzerine etkisi önemsiz, diğer özellikler üzerine etkileri istatistiksel yönden önemli bulunmuştur. En yüksek kök sayısı lavanta bitkisinde 25.10 adet/bitki ile 4500 ppm, yağ gülü bitkisinde 24.86 adet/bitki ile 4000 ppm, kadıntuzluğunda 15.95 adet/bitki ile 3000 ppm ve biberiyede 33.31 adet/bitki ile 5000 ppm IBA dozu uygulamalarından elde edilmiştir. Kök uzunluğu değerleri, biberiye hariç olmak üzere, lavantada 24.80 cm ile 4000 ppm, yağ gülünde 23.99 cm ile 3000 ppm ve kadıntuzluğu bitkisinde 13.75 cm ile 4000 ppm IBA dozlarında tespit edilmiştir. En yüksek köklenme oranlarının, kadıntuzluğu bitkisi hariç olmak üzere, lavantada 3500 ve 4000 ppm IBA dozlarında %90.00, yağ gülünde 4500 ppm IBA dozunda %76.67 ve biberiyede 5000 ve 5500 IBA dozlarında %93.33 olduğu saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Perlit, IBA dozu, köklenme oranı, kök sayısı, kök uzunluğu.

Determination of Optimum IBA Doses on Rooting Properties of Some Medicinal and Aromatic Plants

Abstract

This study was conducted to determine the effect of the different IBA doses (control, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000 and 5500 ppm) on the rooting of Lavender, (*Lavandula angustifolia* Mill.), damask rose (*Rosa damascena* Mill.), barberry (*Berberis thunbergii* DC) and rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) with cuttings in a perlite rooting medium. Cuttings which were taken from the rootstock plants of Mardin Metropolitan Municipality Nursery in 2018 were subjected to 11 different IBA doses for 5 seconds and planted in the perlite in a greenhouse environment. The number of roots, root lengths and rooting rates were calculated in the cuttings left for rooting for 75 days on average. In the study, the effect of the IBA doses on the rooting rates of barberry and the root lengths of rosemary was found insignificant; but their effect on 4 different medical plant cuttings was found statistically significant. The highest number of roots was obtained as 25.10 piece/plant in lavender from 4500 ppm IBA-dose implementation, as 24.86 piece/plant in damask rose from 4000 ppm IBA-dose implementation, as 15.95 piece/plant in barberry from 3000 ppm IBA-dose implementation and as 33.31 piece/plant in rosemary from 5000 ppm IBA-dose implementation. Except for rosemary, the values of root lengths were found as 24.80 cm in lavender in 4000 ppm IBA dose, as 23.99 cm in damask rose in 3000 ppm IBA dose and as 13.75 cm in barberry in 4000 ppm IBA dose. The highest rooting rates were observed as 90.00% in lavender in 3500 and 4000 ppm IBA doses, 76.67% in damask rose in 4500 ppm IBA dose and 93.33% in rosemary in 5000 and 5500 IBA doses.

Keywords: Perlite, IBA dose, rooting rate, number of roots, root length.

*Sorumlu yazar: necatizgi@hotmail.com

Geliş Tarihi: 11.09.2019, Kabul Tarihi: 06.04.2020

1. Giriş

Vejetatif çoğaltım, özellikle belirli türlerin tohum çimlenme oranı %50'den az olduğunda kullanılır. Ayrıca bu yöntem bitkilerin yetiştirme süreci zahmetli ve karmaşık olan aromatik ve tıbbi bitki türlerinin çoğu için de geçerlidir [1, 2]. Kalitesi iyi olan tiplerin çoğaltılmasında kök sürgünleri ve çelikle çoğaltma yaygın olarak kullanılmaktadır. [3, 4]. Çelikle çoğaltma sayesinde aşı uygulamalarında görülen bazı güçlükler ortadan kaldırılarak daha hızlı ve seri fidan üretimi yapılabilmektedir [5].

Köklendirme işlemlerini kolaylaştırmanın bir yolu, daha uniform ve kuvvetli kökler oluşturan, fidelerin oluşum sürecini hızlandıran, kök oluşumunu teşvik eden sentetik oksinler gibi bitki büyüme düzenleyicilerinin kullanılmasıdır [6, 7]. Oksin katkısı birçok çalışmada doğrulanmıştır ve gerekli konsantrasyonlar türden türe değişmektedir [8]. Genel olarak bitkiler konsantrasyondaki artışın teşvik edici veya fitotoksik hale geldiği uygun bir oksin seviyesine kadar uyarıma kademeli olarak yanıt verir [7]. Fitohormonların, özellikle de büyüme düzenleyicileri olarak oksinlerin köklü fidan üretiminde uygulanmasının amacı, fide ve bitki sayısını arttırmak, köklenme süresini kısaltmak, bitki başına kök sayısını arttırmak ve kök sistemin bütünlüğünü arttırmaktır [9]. IBA ve NAA, çoğunlukla bitki çeliklerinin sulanması sırasındaki kararlılıkları nedeniyle ticari olarak en çok kullanılan büyüme düzenleyicileridir [10, 11]. Bazı bitki türleri, büyüme düzenleyicileri uygulanmadan zor bir şekilde köklenir, bu nedenle optimum IBA veya NAA konsantrasyonunun uygulanması zorunludur [12]. Kimyasal büyüme düzenleyicilerden olan IBA'nın 2500 ila 4000 ppm aralığında elma, kuru erik ve zeytinlerde yarı sert odun çeliklerinde kullanıldığı ve çeliklerde adventif kök oluşumunu teşvik etmesi bakımından en fazla etkiye sahip olduğu bildirilmiştir [13,14]. *Ginkgo biloba* L. bitkisinde IBA 4000 ppm'de kök kesimlerinde köklenme yüzdesini artırdığı, ancak daha yüksek dozda köklenmenin azaldığı bildirilmiştir [15]. Hoque [16], çay bitkisi çeliklerinde (*Camellia sinensis* L.) IBA ile muamele edilmiş kısımların, kontrol grubu oranları ile karşılaştırıldığında köklenme hızı, kök uzunluğu, kök sayısı, sürgün uzunluğu ve hayatta kalma oranı üzerinde daha iyi etki gösterdiğini belirtmiştir. Gudeva ve ark. [17], biberiyede IBA hormon uygulamasının diğer ticari hormonlara göre (IAA ve NAA) daha etkili olduğunu, alınan çeliklerde, kök uzunluğu (25.17 cm), köklenen çelik sayısı (46 adet) ve köklenme oranının (%92) diğer uygulamalarla karşılaştırıldığında önemli derecede yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Saffari ve Saffari [18], farklı köklendirme ortamları ve IBA dozlarında yaptıkları çalışmada en iyi sonucun perlitte ve 4000 ppm IBA ile elde edildiğini belirtmişlerdir. Daha önceki yapılan çalışmalar bitkilerin farklı köklendirme hormon ve dozlarına tepkilerinin değişiklik gösterebileceğini ortaya koymaktadır. Bu bağlamda; yürütülen bu araştırmaperlit ortamında, farklı IBA dozlarının lavanta, yağ gülü, kadıntuzluğu ve biberiye çeliklerinde adventif köklenme üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışma Mardin Büyükşehir Belediyesi fidanlığında anaç olarak yetiştirilen lavanta (*Lavandula angustifolia*), yağ gülü (*Rosa damascena* Mill.), kadıntuzluğu (*Berberis thunbergii*) ve biberiye (*Rosemary officinalis*) bitkilerinin bir yıllık sürgünlerinden alınan çelikler kullanılarak yürütülmüştür. 23-25 Şubat 2018 tarihinde her bitkiden 13-15 cm uzunluğunda, toplam 330 adet bitki çeliği hazırlanmıştır. Çelikler perlit ortamında 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000,4500, 5000, 5500 ppm ve kontrol grubu olmak üzere 11 farklı IBA dozunda, üç tekerrürlü olarak düzenlenmiştir. Denemede her bir tekerrürde 10 adet çelik olmak üzere her bitki grubundan 30 adet bitki çeliği kullanılmıştır. Çeliklerin 5cm'lik alt kısımları; Indol-3 bütirik asitte, 5'er saniye bekletilmiştir (kontrol grubu hariç). Sera sıcaklığı infrared ısıtıcılarla 25 °C'de sabit tutulmuş olup bitkiler düzenli olarak sisleme başlıklarıyla sulanmıştır. Uygulamanın 75. gününde bitkiler sökülerek köklenme oranı (%), kök sayısı (adet) ve kök uzunluğu (cm) değerleri hesaplanmıştır. Deneme, Tesadüf Parselleri Deneme Deseninde 3 Tekerrürlü olarak düzenlenmiştir. Elde edilen verilerin istatistiksel analizleri MSTAT-C Programı kullanılarak yapılmış ve önem derecelerine göre ortalamalar arasındaki farklılığın belirlenmesinde LSD Testi uygulanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Lavanta (*Lavandula angustifolia*)

Lavanta bitkisinde farklı IBA dozlarında incelenen tüm özellikler bakımından (kök sayısı, kök uzunluğu ve köklenme oranı) bakımından her biri arasındaki fark istatistiksel yönden önemli bulunmuştur. En yüksek kök sayısı 4500 ppm IBA dozundan (25.10 adet) elde edilirken en düşük kök sayısı 1500 ppm IBA dozundan (17.04 adet) elde edilmiştir. En yüksek kök uzunluğu 4000 ppm IBA dozunda (24.80 cm) elde edilirken en düşük kök sayısı kontrol grubundan (17.44 cm) elde edilmiştir. En yüksek köklenme oranı 2500, 3500 ve 4000 ppm IBA dozlarında (%90) elde edilirken en düşük kök sayısı kontrol grubundan (%53.33) elde edilmiştir (Tablo 1).

Hoque [16], çay bitkisinde (*Camellia sinensis* L.) yürüttüğü IBA doz oranı çalışmasında en yüksek köklenme oranının (%79.85) 4000 ppm'de elde ettiğini, 6000 ppm çözeltide ise bu oranın bir miktar düştüğünü (%79.78) belirtmiştir. Xian ve ark. [19], indol-3-bütirik asite hızlı daldırma yöntemi (IBA) ile ön işleme tabi tutulmuş *Paeonia* çeliklerinin, en iyi köklenme özelliklerine (köklenme oranı % 86.7, kök sayısı 23.1 ve kök uzunluğu 6.4 cm) sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Tablo 1. Farklı IBA dozlarının perlit ortamında lavantanın köklenme özellikleri üzerine etkisi

IBA Doz	Lavanta (<i>Lavandula angustifolia</i>)		
	Kök sayısı (adet)	Kök uzunluğu (cm)	Köklenme oranı (%)
0	18.36 c	17.44 d	53.33 d
1000	20.12 bc	18.00 cd	66.67 cd
1500	17.04 c	19.87 cd	73.33 bc
2000	18.31 c	20.64 bc	73.33 bc
2500	20.63 abc	20.62 bcd	90.00 a
3000	17.96 c	18.88 cd	80.00 abc
3500	19.36 bc	23.26 ab	90.00 a
4000	20.51 abc	24.80 a	90.00 a
4500	25.10 a	24.50 a	86.67 ab
5000	23.92 ab	23.91 a	76.67 abc
5500	19.01 c	23.22 ab	73.33 bc
Ortalama	20.03	21.37	77.57
LSD	4.861	3.198	13.62

3.2. Yağ gülü (*Rosa damascena*)

Yağ gülü bitkisinde incelenen köklenme özelliklerinin tümünde, farklı IBA dozlarının değerler arasında ortaya çıkan fark önemli bulunmuştur. En yüksek kök sayısı 3500, 4000 ve 4500 ppm dozlarından (24.45, 24.86 ve 24.40 adet), en düşük kök sayısı kontrol grubundan (11.66 adet) elde edilmiştir. En yüksek kök uzunluğu (23.99 cm) 4500 ppm IBA dozunda, en düşük kök uzunluğu (12.04 cm) 1000 ppm IBA dozunda elde edilmiştir. Köklenme oranında en yüksek değer (%76.67) 4500 ppm dozunda, en düşük değer (%36.67) kontrol grubunda olduğu tespit edilmiştir (Tablo 2).

Fragoso ve ark. [20] *Prunus serrulata* bitki çeliklerine kontrol grubu dâhil, uyguladıkları 21 farklı IBA dozları arasında en yüksek köklenme oranının (%80) 2700 ppm olduğunu belirtmişlerdir. Kaşka ve Yılmaz [21], *Rosa setigera* türünde yaptıkları bir çalışmada bitki çeliklerinin köklenmediğini bildirmişlerdir. Güneş ve Yalçın [22], çeşitli *Rosa* türleri üzerinde, yaptıkları bir çalışmada türler arasında sürgün çeliklerinin köklenme durumlarında farklılıklar olduğunu, *Rosa hemisphaerica* türünün çeliklerinde köklenmenin görülmediğini bildirmişlerdir.

Tablo 2. Farklı IBA dozlarının perlit ortamında yağ gülünün köklenme özellikleri üzerine etkisi

IBA Doz	Yağ gülü (<i>Rosa damascena</i>)		
	Kök sayısı (adet)	Kök uzunluğu (cm)	Köklenme oranı (%)
0	11.66 d	14.27 de	36.67 e
1000	13.37 d	12.04 e	43.33 de
1500	15.65 cd	16.78 cd	43.33 de
2000	17.92 bc	18.06 bcd	53.33 cd
2500	20.81 ab	20.15 abc	53.33 d
3000	22.19 ab	23.55 a	66.67 ab
3500	24.45 a	21.37 ab	60.00 c
4000	24.86 a	21.66 b	66.67 b
4500	24.40 a	23.99 a	76.67 a
5000	19.55 bc	17.96 bcd	70.00 ab
5500	19.45 bc	19.29 bc	46.67 de
Ortalama	19.48	19.01	56.06
LSD	4.467	4.039	12.960

3.3. Kadıntuzluğu (*Berberis thunbergii*)

Kadıntuzluğu bitkisinde; kök sayısı ve kök uzunluğu değerleri arasındaki farklar istatistiki yönden önemli, köklenme oranı değerleri arasındaki fark önemsiz bulunmuştur. En yüksek kök sayısı (15.95 adet) 3000 ppm IBA dozundan, en düşük kök sayısı (5.38 adet) kontrol grubundan elde edilmiştir. En yüksek kök uzunluğu (13.75 cm) 4000 ppm IBA dozundan, en düşük kök uzunluğu (4.33 cm) kontrol grubundan elde edilmiştir. İstatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte en yüksek köklenme oranı (%63.3) 2500 ppm IBA dozunda, en düşük köklenme oranı (%40.0) kontrol grubundan elde edilmiştir (Tablo 3).

Juglans regia L. türünün odun çelikleri üzerinde IBA'nın etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, hiçbir çelikte köklenmenin olmadığı belirtilmiştir [23]. Gudeva ve ark. [17], IAA, IBA, NAA ve ticari köklendirme ürünleri ile yapılan bir çalışmada en iyi köklenme etkisinin, IBA (% 54) ve NAA (% 50) uygulamalarıyla elde edildiğini, bununla birlikte en fazla kök uzunluğunun ticari köklendirme ürününden (5.60 cm) ve kontrol grubu çeliklerinden (5.25 cm) işlem gördüğü belirtmişlerdir.

Tablo 3. Farklı IBA dozlarının perlit ortamında kadıntuzluğunun köklenme özellikleri üzerine etkisi

IBA Doz	Kadıntuzluğu (<i>Berberis thunbergii</i>)		
	Kök sayısı (adet)	Kök uzunluğu (cm)	Köklenme oranı (%)
0	5.38 d	4.33 d	40.0
1000	8.79 c	6.54 d	50.0
1500	15.25 ab	6.79 d	56.66
2000	15.20 ab	10.25 bc	53.3
2500	14.83 ab	12.59 ab	63.3
3000	15.95 a	12.40 ab	56.6
3500	14.21 ab	11.99 ab	53.3
4000	14.83 ab	13.75 a	56.66
4500	13.38 b	11.50 abc	50.00
5000	14.25 ab	12.45 ab	43.3
5500	13.33 b	9.417 c	43.3
Ortalama	13.22	10.18	51.51
LSD	2.42	2.544	Ö.d

Ö.d.: Önemli değil

3.4. Biberiye (*Rosmarinus officinalis*)

Biberiye bitkisinde kök sayısı ve köklenme oranı değerleri arasındaki fark istatistiki yönden önemli, kök uzunluğu değerleri arasındaki fark önemsiz bulunmuştur. En yüksek kök sayısı (33.31 adet) 5000 ppm IBA dozunda, en düşük kök sayısı (12.53 adet) kontrol grubundan elde edilmiştir. İstatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte en yüksek kök uzunluğu (27.73cm) 5000 ppm IBA dozundan, en düşük kök uzunluğu (24.17cm) 2500 ppm dozundan elde edilmiştir. En yüksek köklenme oranı (%93.33) 3500, 5000 ve 5500 ppm IBA dozunda, en düşük köklenme oranı (%66.67) kontrol grubundan elde edilmiştir (Tablo 4).

Kara ve ark. [24], biberiye çeliklerinde yapmış oldukları çalışmada en fazla kök sayısını (25.1 adet), kök uzunluğu (5.9 cm) ve köklenme oranlarının (%75.7) 4000 ppm IBA dozundan elde ettiklerini belirtmişlerdir. Hoque [16], çay bitkisinde (*Camellia sinensis* L.) IBA çözelti oranının arttıkça kök uzunluğunun arttığını, maksimum kök uzunluğunu (4.85 cm) 4000 ppm dozundan elde ettiğini, 6000 ppm dozunda kök uzunluğunun bir miktar düştüğünü belirtmiştir. Gudeva ve ark. [17], IAA, IBA, NAA ve ticari köklendirme ürünleri ile yaptıkları çalışmada biberiye çeliklerinde en iyi simülatif etkiyi IBA'nın gösterdiğini, çelik uzunluğunun 25.17 cm, köklenmiş çelik sayısının 46 adet, köklenme oranının %92 olduğu bu uygulama, kontrol grubu dâhil diğer uygulamalara oranla bir hayli yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Tablo 4. Farklı IBA dozlarının perlit ortamında biberiyenin köklenme özellikleri üzerine etkisi

IBA Doz	Biberiye (<i>Rosmarinus officinalis</i>)		
	Kök sayısı (adet)	Kök uzunluğu (cm)	Köklenme oranı (%)
0	12.53 e	24.57	66.67 d
1000	17.74 de	24.92	80.00 bc
1500	23.78 cd	24.94	76.67 cd
2000	24.89 bc	26.25	80.00 bc
2500	25.62 bc	24.17	83.33 abc
3000	25.41 bc	25.58	80.00 bc
3500	27.03 abc	24.77	93.33 a
4000	28.50 abc	24.88	90.00 ab
4500	31.35 ab	26.42	83.33 abc
5000	33.31 a	27.73	93.33 a
5500	30.39 ab	25.92	93.33 a
Ortalama	25.50	25.46	83.63
LSD	6.57	Ö.d.	12.33

Ö.d.: Önemli değil

4. Sonuçlar

Çalışmada lavanta, yağ gülü, kadıntuzluğu ve biberiye bitki çeliklerinde kök sayısı, kök uzunluğu ve köklenme oranı değerleri üzerinde farklı IBA dozlarının etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Köklenme değerlerinde, artan IBA dozlarına paralel olarak genelde bir artış gözlenmiştir. 5500 ppm IBA dozuna maruz bırakılan bitki çelikleri köklenme özelliklerinde duraksama veya gerilemeye neden olduğu tespit edilmiştir. En yüksek kök sayısı, kök uzunluğu ve köklenme oranı; lavantada ve yağ gülünde 4500 ppm, kadıntuzluğunda 3500 ppm, biberiyede 5000 ppm IBA dozlarında kaydedilmiştir.

Yazarların Katkısı

Tüm bitkilerin toplanıp hazırlanması, köklendirme çalışmalarının yapılması ve makalenin yazımı ve yorumlanması Mehmet Necat İZGİ tarafından gerçekleştirilmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. Bu çalışmada etik kurul izni gerekmemektedir.

Kaynaklar

- [1] Farooqi A.A., Sreeramu B.S. 2004. Cultivation of Medicinal and Aromatic Crops. Hyderabad: Universities Press (India) Private Limited.
- [2] Hartmann H.T., Kester D.E., Davies F.T., Geneve R.L. 1997. Plant Propagation: principles and practices. New Jersey: Prentice Hall, Inc.
- [3] Bekçi B., Dinçer D., Var M., Yahyaoğlu Z. 2010. Trabzon ve Yöresinde Doğal olarak Bulunan Bazı Meyveli Bitkilerin Yetiştirme Teknikleri ve Peyzaj Mimarlığında Değerlendirilmesi. III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 20-22 Mayıs 2010, IV: 1456-1466.
- [4] İslam A. 2005. Karayemiş Yetiştiriciliği ve Önemi. Ege Karadeniz Dergisi, 2 (4).
- [5] Yılmaz M. 1992. Bahçe Bitkileri Yetiştirme Tekniği. Çukurova Üniversitesi Basımevi, 151s., Adana.
- [6] Pizzatto M., Junior A.W., Luckman D., Pirola K., Cassol D.A., Sergio M.M. 2011. Effects of IBA concentration, collection time and cutting length on hibiscus cutting propagation. Revista Ceres, 58 (4): 487-492.
- [7] Pop T.I., Doru P., Bellini C. 2011. Auxin control in the formation of adventitious roots. Notulae Botanicae Horti Agrobotanici, 39 (1): 307-316.
- [8] Abu-Zahra T.R., Al-Shadaideh A.N., Abubaker S.M., Qrunfleh I.M. 2013 Influence of auxin concentrations on different ornamental plants rooting. International Journal of Botany, 9 (2): 96-99.
- [9] Kulevnova S. 2011. Important medicinal and aromatic plants in South-East Europe in relation with their medicinal and other industrial utilization: Republic of Macedonia. Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, BAS, Sofia, Bulgaria.
- [10] Blythe E.K. 2012. Current options for using auxin solutions in cutting propagation. Acta Horticulture, 1: 341-343.
- [11] Boyer N.Z., Graves W.R. 2009. NAA is more effective than IBA for rooting stem cuttings of two *Nyssa* spp. J Environ Hortic., 27 (3): 183-187.
- [12] Taleb R.A., Ahmad N.A. 2013. Influence of auxin concertation on different ornamental plants. International Journal of Botany, 9 (2): 96-99.
- [13] Al-Sagri F., Alderson P.G. 1996. Effect of IBA, cutting type and rooting media on rooting of *Rosa centifolia*. Journal of Horticultural Science, 71: 729-737.
- [14] Bhattacharya S.K., Balakrishna M. 1986. Standardization of propagation of *Hibiscus rosa-sinensis* L. from stem cutting. South Indian Hort., 34: 158-166.
- [15] Barzgar T.L. 2003. The effects of medium and different concentration of IBA on *Ginkgo biloba* cuttings. M. Sc. Thesis in Horticulture, University of Tehran, 72p (in Persian).
- [16] Hoque M.E. 2016. Effect of Indole Butyric Acid on Raising Plants from Stem Cuttings of Tea (*Camellia sinensis* L.) in the Nursery. The Agriculturists a Scientific Journal of Krishi Foundation, 14 (2): 124-129.
- [17] Gudeva L.K., Trajkova F., Mihajlov L., Troicki J. 2017. Influence of Different Auxins on Rooting of Rosemary, Sage and Elderberry. Annual Research & Review in Biology, 12 (5): 1-8.
- [18] Saffari M., Saffari V.R. 2012. Effects of media and indole butyric acid (IBA) concentrations on hopbush (*Dodoneae viscosa* L.) cuttings in green house. Annals of Forest Research. Ann. For. Res., 55 (1): 61-68.
- [19] Xian F.G., Xiling F., Dekui Z., Yan M. 2008. Effect of auxin treatments, cuttings collection date and initial characteristics on *Paeonia* 'Yang Fei Chu Yu' cutting propagation. Scientia Horticulturae, 119: 177-181.
- [20] Fragoso R.O., Stuepp C.A., Rickli H.C., Ribas K.C.Z., Koehler H.S. 2017. Maximum efficiency concentration of indole butyric acid in promoting the rooting of Japanese Flowering Cherry. Ciência Rural, Santa Maria, 47 (01): e20150894. <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20150894>.

- [21] Kaşka N., Yılmaz M., 1974. Bahçe Bitkileri Yetiştirme Tekniği. Çukurova Üniversitesi Yayını, 79 p.
- [22] Güneş T., Yalçın İ. 1990. Rosa (*Rosa canina*, *Rosa hemisphaerica*, *Rosa heckeliana*) Sürgün Çeliklerinde Kök Oluşumu ve Karbonhidrat İçeriği Üzerine Bir Araştırma. Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, 13: 41-52.
- [23] Güneş T. 1999. An Investigation on Rooting of *Juglans regia* L. Hardwood Cuttings. Tr. J. of Botany, 23: 367-372.
- [24] Kara N., Baydar H., Erbaş S. 2011. Farklı Çelik Alma Dönemleri ve IBA Dozlarının Bazı Tıbbi Bitkilerin Köklenmesi Üzerine Etkileri. Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Derim Dergisi, 28 (2): 71-81.

Araştırma Makalesi / Research Article

Potasyum Borhidrit Hidroliz Reaksiyonu İçin Ni-B-P Katalizörünün Kinetik Özellikleri

Mehmet Salih KESKİN¹, Mehmet Salih AĞIRTAŞ², Orhan BAYTAR³
Mehmet Sait İZGİ³, Ömer ŞAHİN^{3*}

¹Siirt Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Bölümü

²Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

³Siirt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

(ORCID:0000-0001-9862-1590) (ORCID: 0000-0003-1296-2066) (ORCID: 0000-0002-2915-202X)

(ORCID: 0000-0003-3685-3219) (ORCID: 0000-0003-4575-3762)

Öz

Bu çalışmada potasyum bor hidrür hidrolizindeki hidrojen üretimi için yüksek performanslı Ni-B-P katalizörü sentezlenmiştir. Bilindiği üzere katalizörler kimya endüstrisinde gerçekleştirilen çoğu reaksiyonlarda kullanılırlar. Burada analitik yöntemle katalizörün, BET, XRD ve SEM analizleri yapılarak katalizörün karakteristik özellikleri belirlendi. Ayrıca Ni₂P katalizörünün potasyum bor hidrolizi için; en iyi Ni/P oranı, optimum KOH konsantrasyonu, KBH₄ konsantrasyonu, katalizör miktarı ve kinetiksel parametreler için farklı sıcaklıklardaki etkisi incelendi. Katalizörün hidrojen üretim hızının 665 mL/dak*g, en iyi Ni/P oranının 0.184 olarak belirlendi. Ayrıca reaksiyon hız mertebesi n- dereceden 0.25 olarak belirlendi, buna bağlı olarak ta arhenius eşitliğinden aktivasyon enerjisinin değeri 58,528 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Ni₂P, Katalizör, Hidrojen, Potasyum Borhidrür, Hidroliz.

Kinetic Properties of Ni-B-P Catalyst for Potassium Borohydride Hydrolysis Reaction

Abstract

For the production of hydrogen in the hydrolysis of potassium boron hydride of this product, a high performance Ni-B-P catalyst was synthesized. Catalysts in the unknown state of the chemical industry FTIR, EDS, XRD and SEM analyzes of the catalysts were used to determine the characteristics of the catalysts. Also for potassium boron hydrolysis of Ni₂P catalyst; The best Ni / P ratio, optimum KOH concentration, KBH₄ concentration, catalyst capacity and kinetic parameters were investigated at different temperatures. The hydrogen production rate of the catalyst was determined to be 665 mL / min * g and the best Ni / P ratio was 0.184. In addition, the reaction rate range n was determined to be 0.2 degrees, so the activation energy value in the arhenius equation was 58,528 kJ / mol.

Keywords: Ni₂P, Catalyst, Hydrogen, Potassium Borohydride, Hydrolysis.

1. Giriş

Son yıllarda küresel anlamda enerji talebi gelecekte öngörülemez oranda artacağı düşünülmektedir [1]. Bununla birlikte fosil yakıtlar hem çevreyi kirletmekle beraber gitgide azalmaktadır. Bu yüzden alternatif temiz ve çevreci yakıtlara ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojen fosil yakıtlara nazaran daha çevreci ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğundan dolayı, alternatif temiz enerji kaynağıdır. Yani sürdürülebilir temiz enerji fosil yakıtların zararlı etkisinden dolayı önemli bir yere sahiptir [2, 3].

Hidrojenin yan ürünü sadece su buharı olduğundan dolayı çevrecidir. Yani içten yanmalı motorlarda kullanıldığı zaman hava kirliliği açısından olumlu etki yapar. Buna bağlı olarak hidrojenin

*Sorumlu yazar: omersahin@siirt.edu.tr

Geliş Tarihi: 24.09.2019, Kabul Tarihi: 08.04.2020

düşük yoğunluğa sahip olmasından ötürü gaz halinde depolanması zordur, bunun içinde sıkıştırılmış olması gerekir. Bunun içinde çok yüksek basınç altında taşınmasının riskli olması ve maliyet açısından olumsuz etkiye sahiptir. Bu yüzden yüksek hidrojen depolama yeteneğine sahip enerji kaynaklarına yönelmek gerekir. Son yıllarda yüksek hidrojen depolama yeteneğine sahip olan kimyasal hidritlerden NaBH_4 [4-6], NH_3BH_3 [7-9], NaAlH_4 [10], oda sıcaklığında hidroliz yoluyla hidrojen üretimine yönelik çalışmalar yapılmaya başlanılmıştır.

Bilindiği üzere bor hidrürlerden hidrojen eldesinde uygun ve kullanışlı bir katalizör önemli rol oynamaktadır. Sulu ortamda kendiliğinden bozunmaktadırlar. Genellikle bu tür kimyasal hidritler için heterojen katalizörler kullanılır [11-16]. Aynı şekilde son yapılan çalışmalarda katalizörlerin, yüzey alanını artırmak için katalizörler destek malzemeleri üzerine tutturularak katalitik aktiviteleri artırılmıştır [17-22].

Şimdiye kadar NaBH_4 , NH_3BH_3 ile çok çalışma yapılmasına karşın KBH_4 ile pek fazla bir çalışma yapılmamıştır. Bunun en önemli nedenleri ise potasyum bor hidrürün düşük hidrojen yoğunluğuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak KBH_4 diğer bor hidrürlere nazaran hidroliz sırasında açığa çıkan ısı daha az olduğundan dolayı reaktör tasarımı için önemlidir.

Bu çalışmada daha önce potasyum bor hidrür hidrolizinde kullanılmayan Ni-B-P katalizörü sentezlenmiştir. Bu katalizörün Ni/P oranı, en uygun KOH oranı, farklı katalizör miktarlarının potasyum bor hidrür hidrolizine etkisi, farklı potasyum bor hidrür konsantrasyonlarının etkisi ve farklı sıcaklıkların potasyum bor hidrür hidrolizine etkileri ayrı ayrı incelendi. Ayrıca reaksiyonun derecesi ve aktivasyon enerjisi de hesaplandı.

2. Materyal ve Metot

40 mL saf suda $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ metalleri çözdürüldükten sonra buz banyosunda ($0-5^\circ\text{C}$) derece aralığına gelene kadar 600 rpm'de karıştırıldı. 40 mL saf suda 0.75 g NaBH_4 çözdürülüp buz banyosunda bulunan metal karışımı üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon sonunda siyah bir çökelek olarak katalizörler elde edildi. Elde edilen katalizör süzülüp etanol ve birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra 80°C 'de azot gazı ortamında 2 saat kurutuldu. KBH_4 hidrolizinde kullanmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi.

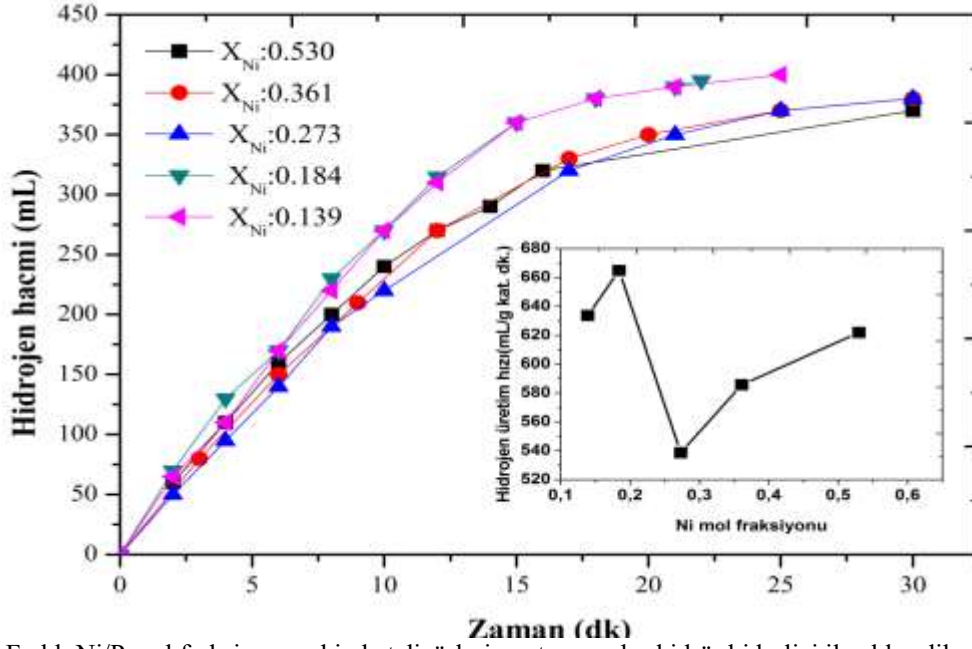
3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Ni/P Mol Fraksiyonunun Etkisi

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ bileşiklerini kullanarak farklı miktarlarda Ni ve P içeren karışımlar hazırlandıktan sonra NaBH_4 ile indirgenildi ve azot ortamında kurutulduktan sonra elde edilen katalizörler 30°C 'de, % 2 KBH_4 , % 2,5 KOH ve 10 mL içeren çözelti potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılmış ve hidroliz sonucu elde edilen hidrojen hacminin ve hidrojen başlangıç üretim hızının zamanla değişimleri Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1'de görüldüğü gibi farklı Ni/P mol fraksiyonu kullanıldığında katalizör içerisindeki nikel oranı arttıkça katalizörün KBH_4 hidrolizindeki katalitik etkisini azaltmaktadır. Katalizör yapısındaki Ni/P mol fraksiyonu 0.184 olduğunda optimum bir katalitik etkin değer yakalamaktadır. Ni/P mol fraksiyonu 0.184 olduğunda 25 dakikada 370 mL hidrojen gazı elde edilirken, katalizör içerisindeki nikel miktarı 0.53 olduğunda ise 30 dakikada 350 mL hidrojen elde edilmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda nikel içeren katalizörlerde hidroliz olayı çok daha uzun süre tamamlanmaktadır.

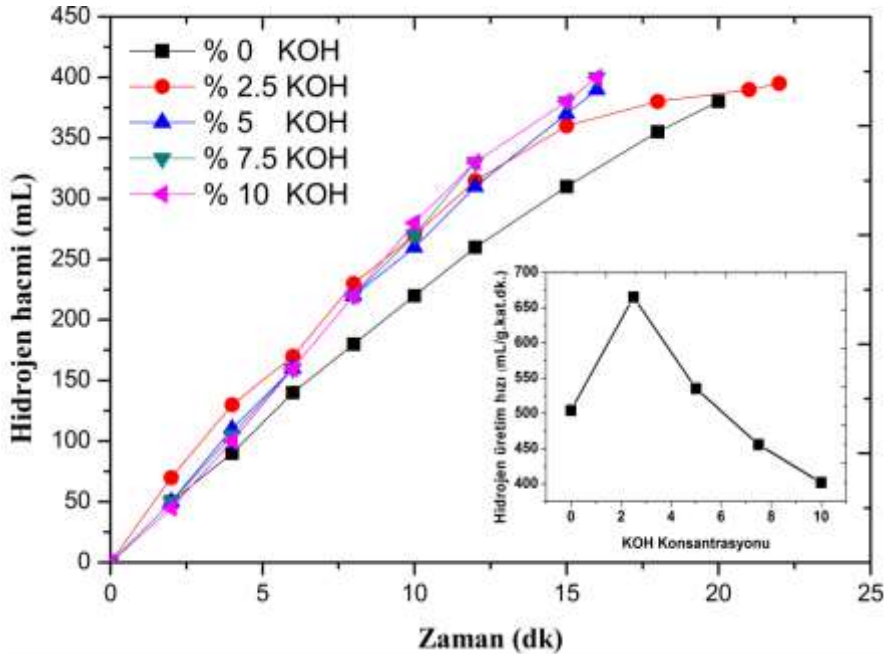
Şekil 1'in içerisinde yerleştirilmiş olan hidrojen başlangıç üretim hızları Ni/P mol fraksiyon değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi katalizör içerisindeki Ni/P mol fraksiyonu 0.184 değerine kadar hidrojen başlangıç hızlarında bir artış, fakat daha yüksek miktarda nikel içeren katalizörlerde ise hidrojen üretim hızında bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu durumda tüm sonuçlara göre Ni-P-B katalizörünün KBH_4 hidrolizinde kullanılması için en uygun katalizör 0.184 mol fraksiyon oranında nikel içeren katalizör olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1. Farklı Ni/P mol fraksiyonuna sahip katalizörlerin potasyum borhidür hidrolizi ile elde edilen hidrojen hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının mol fraksiyonu ile değişimi.

3.2. KOH Konsantrasyonunun Etkisi

Daha önce ifade edildiği gibi KBH_4 sulu çözeltilerinde kararlı olmayıp kendiliğinden bozularak H_2 gazını açığa çıkarmaktalar. KBH_4 çözeltisinin stabilizesini sağlamak için çözelti ortamına KOH ilave edilerek pH'ı artırılmak ve böylece serbest H_2O moleküllerinin sayısını azaltmasını sağlamakta, bunun sonucu olarak bor hidrürlerin kendiliğinden hidroliz olmaları engellenmektedir. Tez çalışmamızın bu kısmında Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinin en iyi gerçekleştiği KOH konsantrasyonu belirlenmek için, 30°C 'de, 10 mL çözelti ve 50 mg. katalizör şartlarında %2.5, %5, %7.5 ve %10 KOH ilave edilerek, Ni-P-B katalizör ortamında açığa çıkan H_2 gaz hacminin değişimi zamana bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Aynı şekil içerisinde hidrojen başlangıç üretim hızları KOH konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi verilmiştir.



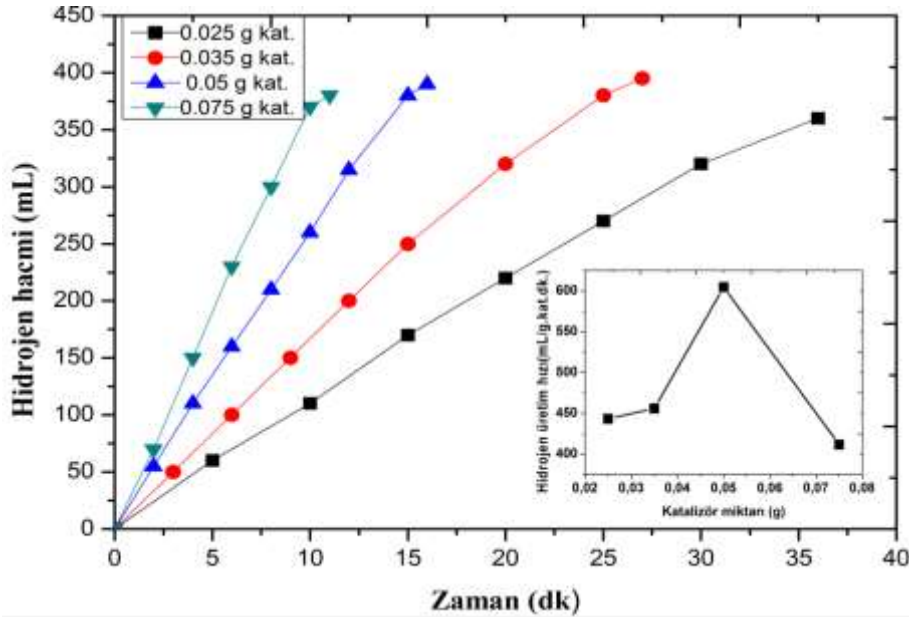
Şekil 2. Farklı potasyum hidroksit konsantrasyonlarında ve Ni-P-B katalizörü varlığında açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen üretim başlangıç hızının KOH konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi

Şekil 2’de görüldüğü gibi KBH_4 hidrolizine KOH konulmadığı zaman hidroliz olayı yavaş da olsa kendiliğinden gerçekleşmektedir. Çözelti ortamında %2.5 ile %10 oranlarında KOH konulduğunda ise KBH_4 kararlı hale gelerek kendiliğinden bozulmanın tamamen durduğu görülmektedir. Ni-P-B katalizörünü kullanarak KBH_4 hidroliz reaksiyonu kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Şekil 2’nin içerisinde yerleştirilen hidrojen başlangıç üretim hızlarının KOH konsantrasyonunu ile değişimindeki davranışı, farklı KOH konsantrasyonu varlığında hidrojen hacminin zamanla değişim davranışını destekler niteliktedir.

Şekil 2’de KOH konsantrasyonun %0’dan %2.5’e arttırıldığında hidrojen başlangıç üretim hızının arttığı, daha yüksek KOH konsantrasyonlarda ise azaldığı görülmektedir. Örneğin ortamda KOH olmadığına hidrojen başlangıç üretim hızının 504 mL/dk.kat.g. iken ortamda %2.5 KOH olduğunda ise 664.4 mL H_2 /dk.kat.g. olduğu ve ortamda %5 KOH olduğunda ise 595 mL H_2 /dk. g kat. olduğu belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamındaki OH^- iyonlarının konsantrasyonunun artması sonucu katalizörün KBH_4 ile etkileşimini azalttığı yani sterik etki yaptığı düşünülmektedir. Diğer bir neden ise yüksek pH değerlerinde KBH_4 hidrolizi sonucu oluşan potasyum metaboratın çözünürlüğünün artması sonucu çözelti ortamında bulunan potasyum metaboratın katalizörün aktif bölgelerine çökerek katalizör aktivitesi azalttığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında Ni-P-B katalizörü kullanıldığında, KBH_4 hidrolizine etki eden diğer parametreler incelenirken çözelti ortamında %2.5 KOH varlığında çalışıldı.

3.3. Katalizör Miktarı Etkisi

Daha öncede ifade edildiği gibi KBH_4 kararlı olmayıp yavaş bir şekilde de olsa kendiliğinden hidrolize uğramakta, katalizör varlığında ise tepkime kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu nedenle kullanılan katalizör miktarına göre hidrolizin incelenmesi önem arz etmektedir. Katalizör miktarı etkisinin incelendiği çalışmalar 30°C ’de, % 2 KBH_4 ile % 2.5 KOH içeren 10 mL çözelti kullanılarak farklı miktarlarda katalizör varlığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3’te verilmiştir.



Şekil 3. Farklı miktarlarda Ni-B-P katalizörü varlığında H_2 hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi

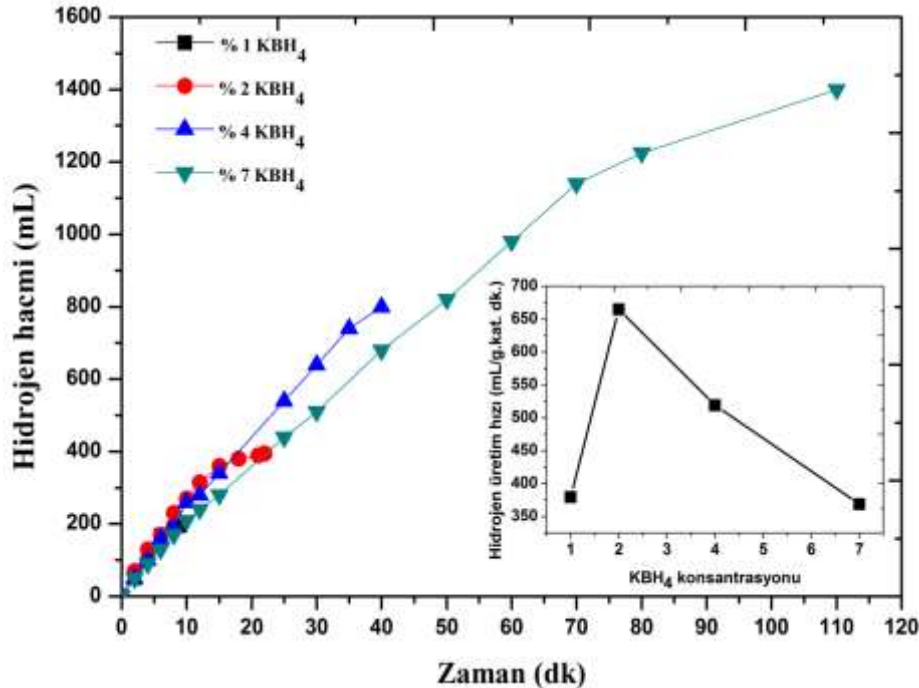
Şekil 3’de görüldüğü gibi çözelti ortamında katalizör miktarı arttıkça aynı miktar hidrojen üretmek için daha kısa sürede hidrolizin sonlandığı görülmekte. Bunun nedeni katalizör miktarı arttıkça yüzey alanını genişlemesi ve buna bağlı olarak aktif bölgelerin artması ile ilgilidir. Örneğin; 0.025 g katalizör varlığında %2 KBH_4 içeren çözelti hidrolizi 35 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 0.075 g katalizör kullanıldığında 11 dakikada tamamlanmıştır. Sonuç olarak KBH_4 hidrolizi bazik olmayan ortamda her ne kadar kendiliğinden yavaş bir şekilde bozularak gerçekleşiyor olsa da katalizör

varlığında hidrojen çıkışının oldukça hızlanması reaksiyondaki katalizörün önemli rol oynadığının göstergesidir.

Şekil 3'ün içerisine başlangıç hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Bu şekle bakıldığında 0.025 gram katalizör ile 0.05 gram katalizör arasındaki hidrojen üretim hızlarının arttığı ve 0.05'te 600 mL H₂ /g.kat. dk değerine vardığı ve daha yüksek katalizör miktarında ise hızlı bir şekilde düştüğü görülmekte, bu durum daha önce ifade edildiği gibi katalizör miktarı artıkça reaksiyonun daha kısa sürede bittiği ifadesi ile örtüşmediği gibi görülsede (Y) eksenindeki birimlere bakıldığında bundan bir çelişkinin olmadığı görülür. Zira hidrojen başlangıç üretin hızlarının birim zamanla birim katalizör miktarı tarafından üretilen hidrojen hacmi olması sebebi ile grafiklerde farklı görünmesi normaldir. Bu davranışın temel nedeni daha önce ifade edildiği gibi katalizör miktarı artıkça aktif bölgeler de artmakta fakat hidrolizde etkin olan çözelti konsantrasyonundaki iyon sayısı ve difzyonun da aktif bölgeleri maksimum kullanılmasının karşılanması ile de ilgilidir. Yani katalitik bir reaksiyonda ürün verimine etki eden çözelti konsantrasyonu katı-sıvı ara yüzey tabakasının kalınlığı ve katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısı ve kullanılması gibi bütün parametreler göz önüne alınarak değerlendirilmesi gerekmektedir.

3.4. KBH₄ Konsantrasyonu Etkisi

Enerji taşıyıcı olarak KBH₄ kullanıldığı göz önüne alındığında çözeltilerdeki KBH₄ konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa daha çok istenen bir durumdur. Fakat KBH₄ konsantrasyonu artıkça katalizörün katalitik verimini etkiler. Örneğin: KBH₄ katalizör varlığında hidroliz olduğunda çözünürlüğü daha düşük olan ürün (potasyum meta borat) katalizör yüzeyine çökmekte ve katalizörün aktif bölgelerini kapatabilmektedir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda potasyum bor hidrür varlığında Ni-P-B katalizörün aktivitesini incelemek önem arz etmektedir. Farklı KBH₄ konsantrasyonların etkisinin incelendiği deneyler 30°C 'de 10 ml. çözelti, %2.5 KOH ve farklı konsantrasyonlarda KBH₄ içeren çözeltiler, 0.05 g NiPB katalizör varlığında gerçekleştirilen hidroliz sonucu elde edilen hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4'te verilmiştir.



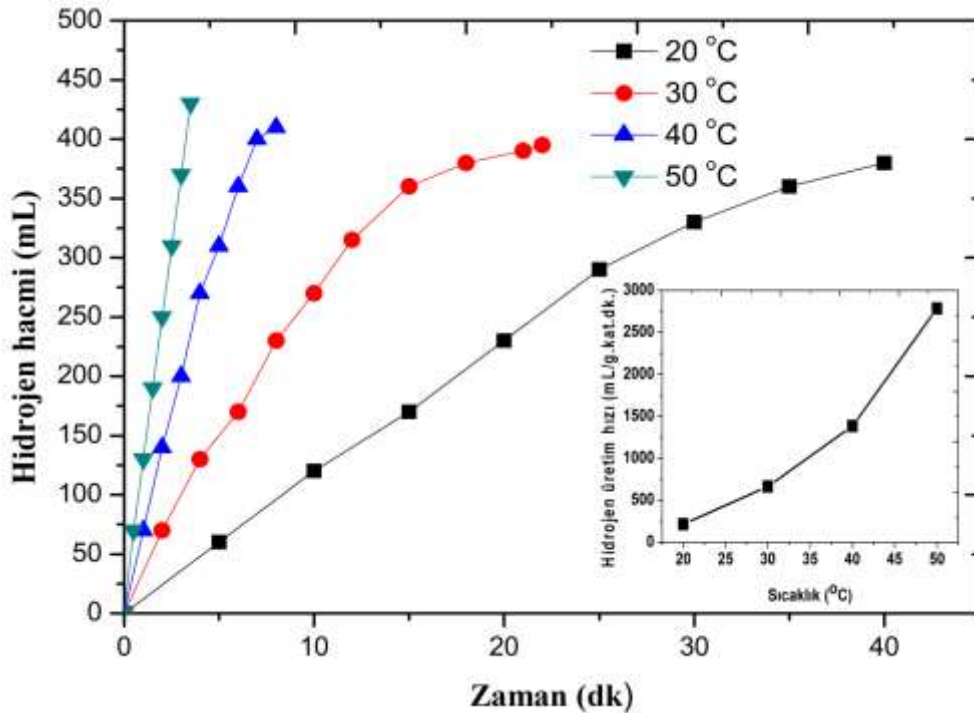
Şekil 4. Farklı KBH₄ konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin Ni-P-B katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H₂ hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının % KBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4'te görüldüğü gibi KBH₄ konsantrasyonu %1'den %7'ye geçerken hidroliz hızı sürekli azalmaktadır. Örneğin; %4 KBH₄ konsantrasyonunda 40 dakikada KBH₄ hidrolizinde 800 ml hidrojen gazı açığa çıkarırken, %7 KBH₄ konsantrasyonunda 40 dakikada 680 ml hidrojen gazı açığa çıkmıştır.

Daha önce ifade edildiği gibi bunun muhtemel nedeni oluşan potasyum meta boratın katalizör yüzeyine çökmesi veya diğer bir neden olarak da çözelti ortamından KBH_4 konsantrasyonu artıka çözeltinin viskozitesinin artması ve bunun sonucu olarak moleküllerin hareketinin yavaşlamasından kaynaklandığını söylenebilir. Aynı zamana da KBH_4 miktarı artıka yukardan aşağı doğru doğrusala yakın bir düşüşü görmek mümkün. Şekil 4. içerisinde yerleştirilen hidrojen üretim hızlarının KBH_4 konsantrasyon değişiminde görüleceği gibi %2.5 varlığında maksimuma, daha yüksek KBH_4 konsantrasyonlarda ise hidrojen başlangıç üretim hızı 650 mL H_2 /g. kat. dk. değerinden 350 mL H_2 /g. Kat.dk. değerine kadar düşmektedir. Bunun muhtemel nedeni her ne kadar çözeltide oluşan potasyum borat konsantrasyonu ve çözelti viskozitesine bağlı olsa da unutmaması gereken diğer bir husus ise çözelti ortamında bulunan sabit miktardaki katalizörden kaynaklanmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir, çözeltideki KBH_4 konsantrasyonu artıka katalizör üzerine transfer olan BH_4^- anyonların miktarı da artacak katalizör miktarı sabit olduğu için aktif katalitik bölgeler de sabit olup reaksiyonun gerçekleşmesi için KBH_4 katalizör yüzeyine gelen BH_4^- anyonlarını karşılayamayacaktır.

3.5. Sıcaklık Etkisi

Kimyasal bir reaksiyonda, katalitik olsun veya olmasın en önemli parametrelerden bir tanesi de reaksiyonun gerçekleştiği ortamın sıcaklığıdır. Bu amaçla Ni-P-B katalizör varlığında %2 KBH_4 ve %2.5 KOH içeren çözeltinin 0.05g katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 5 'te verilmiştir. Sıcaklığın KBH_4 'in hidrolizine etkinliğini görmek amacı ile Şekil 5'te dikkat edilmesi gerek bir hususta KBH_4 'den NiPB katalizörü varlığında hidrojen üretimi yakıt pilinde kullanılmak isteniyorsa 40°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışılması daha uygun olacaktır. Çünkü zamana bağlı olarak elde edilen hidrojen hacimleri hemen hemen sabit olup yakıt pilinde üretilen enerjinin kararlılığı açısından önem arz etmektedir. Şekil 5 içerisinde ise başlangıç hidrojen üretim hızları zamanla değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi başlangıç üretim hızların sıcaklıkla değişimi doğrusal olmayıp sıcaklığın artışı ile birlikte üstel olarak bir davranış göstermektedir.



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda Ni-P-B Katalizör varlığında KBH_4 hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının sıcaklıkla değişimi

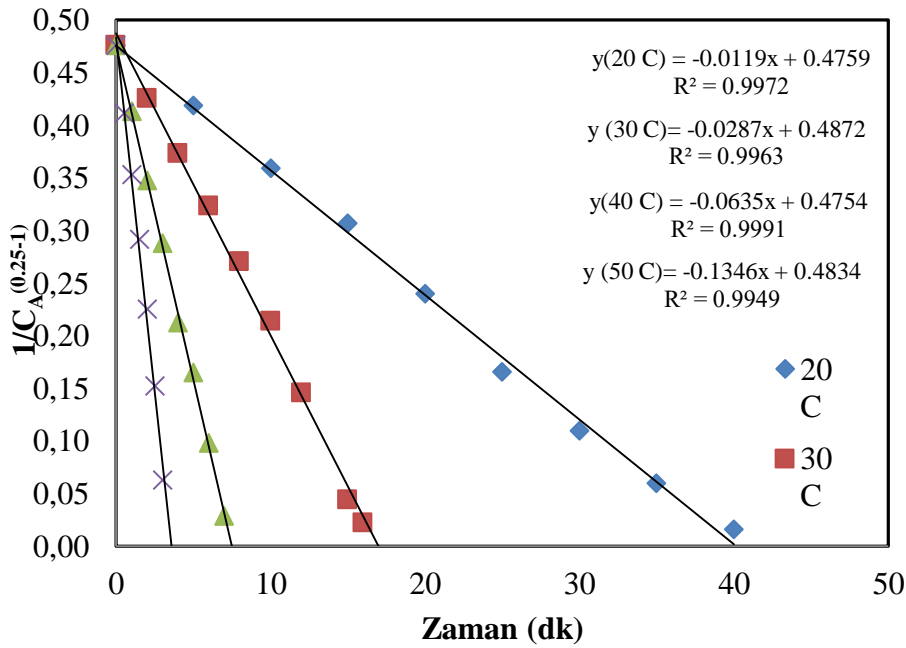
Şekil 5'te görüldüğü gibi sıcaklık artıka hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin; 20°C de %2 KBH_4 hidrolizi 40 dakikada bitmekteyken 50 °C de ise 3,5 dakikada bitmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni artan sıcaklıkla birlikte çözelti ortamında bulunan KBH_4 taneciklerinin difüzyonunun artması ile ilgilidir. Ancak deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde hemen bütün sıcaklıklarda hidrojen

hacminin zamanla değişimi doğrusal olmayan bir davranış sergilemektedir. Bunun da sebebi Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinin sadece sıcaklık kontrollü olmayıp başka parametrelere de bağlı olduğunu göstermektedir. Şekil 5'in içine yerleştirilen başlangıç hızlarının sıcaklıkla değişim grafiğinde de sıcaklığın artışı ile hidrolizin hızlı bir şekilde arttığını fakat doğrusal olmadığı görülmektedir.

Sonuç olarak sıcaklığın KBH_4 hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğu Şekil 5'te görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile reaksiyon hızının hızlı bir şekilde arttığını, bu da iki şekil arasında bir uyum olduğunu ve sonuçların birbirini desteklediklerini görüyoruz.

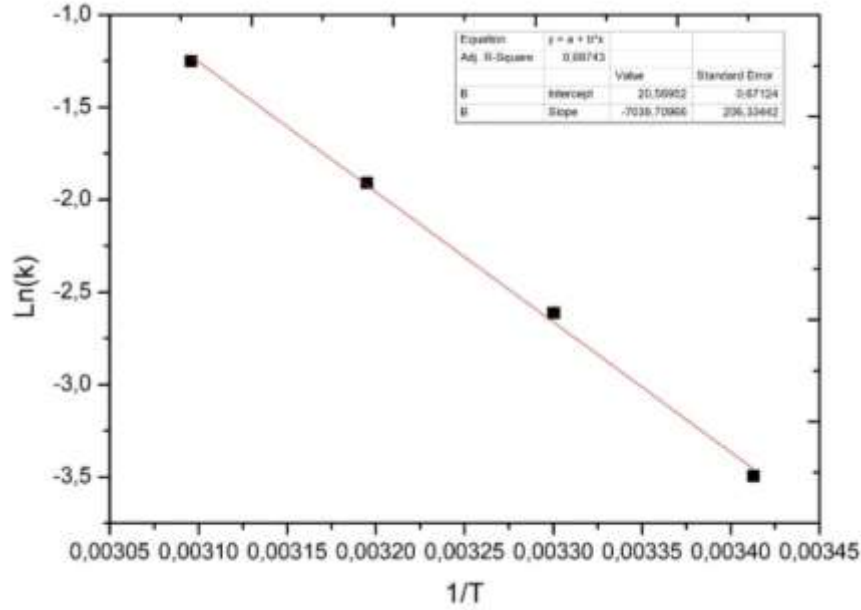
3.6. KBH_4 Hidroliz Kinetiği ve Reaksiyon Hız Mertebesi

Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde Ni-P-B katalizörü varlığında n.derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde Ni-P-B katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği

Şekil 6'da görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda seçilen (n) değeri uyumlu olup hepsi doğrusaldır. Şekil 6'da $1/C^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiğini çizmek için en uygun (n) değerini (reaksiyon hız derecesi) deneme yanılma yolu ile bulunur. Bu amaçla öncelikle 0 ile 0,99 değerleri arasında olacak şekilde bir (n) değeri başlangıçta tahmin edilir ve daha sonra $1/C^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiğini çizilir ve elde edilen grafikte bir doru denklemi geçirilerek reaksiyon kat sayısına bakılır. Bir sonraki adımda (n) değeri artırılarak elde edilen denklemlerin kat sayıları bulunur, en uygun reaksiyon kat sayısını (n) verene kadar aynı işleme devam edilir. Şekil 6'da verilen grafikte en uygun bütün sıcaklıkları temsil eden reaksiyon hız mertebesi 0.25 olarak bulunmuş. Bu reaksiyon derecesi sadece KBH_4 konsantrasyonuna bağlı derecedir. Fakat hidrolizde en etkin olan su, KOH, ve katalizör miktarına bağlı hız eşitliğini ifade etmemektedir. Şekil 6'da farklı sıcaklıklarda elde edilen doğru denklemlerinin eğiminde her bir sıcaklık için reaksiyon hız sabiti belirlendi, farklı sıcaklıklarda elde edilen bu reaksiyon hız sabitleri Arrhenius eşitliğine göre değerlendirildiğinde $\ln k$ 'nin $1/T$ ile değişimi Şekil 7'de verilmiştir.

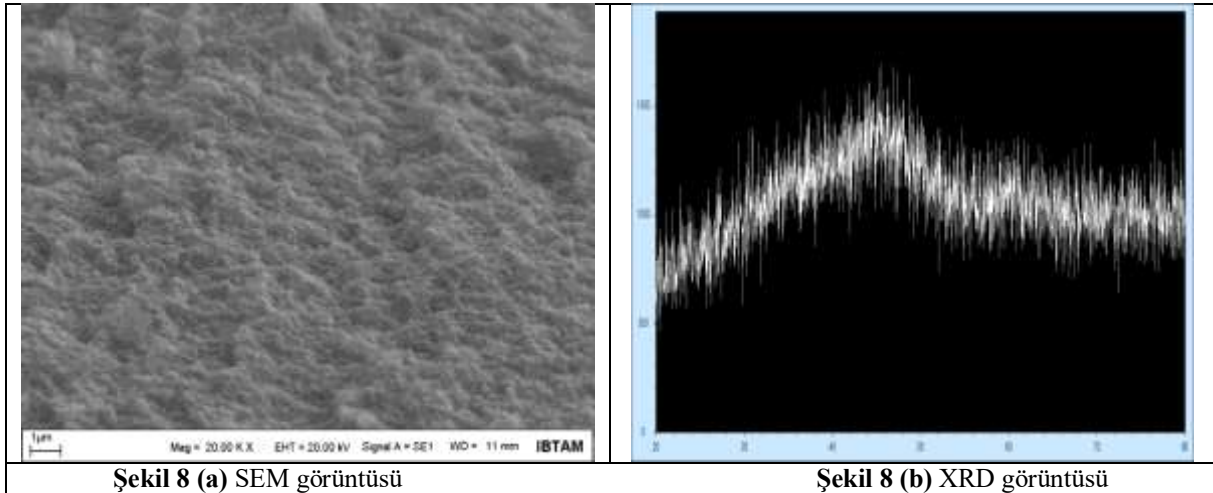


Şekil 7. Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi

Şekil 7’de görüldüğü gibi $\text{Ln}k$ ’nin $1/T$ değişimi doğrusal olup regrasyon kat sayısı da oldukça iyidir. Elde edilen doğrunun eğiminde Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisi $E_a=58.528$. kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

3.7 Ni-B-P Katalizörünün Karakterizasyonu

Şekil 8(a)’daki SEM görüntüsünden görüldüğü gibi sentezlenen Ni-P-B katalizörünün yüzeyinin pürüzsüz olduğu ve homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Şekil 8(b) Ni-B-P katalizörünün XRD grafiğini göstermektedir. Şekilden görüleceği gibi Ni-P-B katalizörün $2\theta=42^\circ$ ve $2\theta=45^\circ$ amorf yapıda olduğu görülmektedir. Aynı zamanda katalizörün BET yüzey alanı $5.26 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu belirlendi.



Şekil 8 (a) SEM görüntüsü

Şekil 8 (b) XRD görüntüsü

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada daha önce potasyum bor hidrür hidrolizinde kullanılmayan Ni-B-P katalizörü sentezlendi. Burada en uygun Ni/P oranı 0.184 olarak bulundu. Ayrıca potasyum bor hidrürün hidrolizinde stabiliteyi korumak için en uygun KOH oranı %2.5 optimum katalizör miktarı 50mg ve en uygun KBH_4 oranı %2 olarak belirlendi. Buradaki en önemli noktalardan biriside farklı sıcaklıkların Ni-B-P katalizörü

varlığında potasyum bor hidrürün hidrolizine etkisidir. Burada hidrojen üretimi yakıt pilinde kullanılmak isteniyorsa 40°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışılması daha uygun olacaktır. Çünkü zamana bağlı olarak elde edilen hidrojen hacimleri hemen hemen sabit olup yakıt pilinde üretilen enerjinin kararlılığı açısından önem arz etmektedir. Ayrıca reaksiyon derecesi 0.25 olarak ve aktivasyon enerjisi de 58.528kJ/ mol olarak belirlendi. Bununla birlikte katalizörün karakterizasyonu ileri analitiksel yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi.

Teşekkür

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2017-6256 projesi kapsamında desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Makale için hipotezin oluşturulmasına ve gerekli düzenlemelerin takip edilmesine Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ ve Prof. Dr. Ömer ŞAHİN katkı sağlamıştır. Çalışmada kullanılan katalizör üretimi ve Hidrojen üretimi için Dr. M. Salih KESKİN ve Doç. Dr. Orhan BAYTAR katkı sağlamıştır. Yürütülen teorik hesaplamalardaki sonuçların sunumuna, literatürün araştırılmasına ve makalenin yazımına Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Zhang D., Whang J., Lin Y., Si Y., Huang C., Yang J., Huang B., Li W. 2017. Present situation and future prospect of renewable energy in China. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 76: 865-871.
- [2] Datta A. 2009. Modelling doped (Ni, Pd, Pt) sulfur-nitrolic systems as new motifs for storage of hydrogen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11: 11054-11059.
- [3] Tamburic B., Dechatiwongse P., Zemichael F.W., Maitland G.C., Hellgardt K. 2013. Process and reactor design for biophotolytic hydrogen production. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15: 10783-10794.
- [4] İzgi M.S. 2016. Effect of microwave irradiated Co-B-Cr catalyst on the hydrolysis of sodium borohydride. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, 38: 2590-2597.
- [5] Wee J.H., Lee K.Y., Kim S.H. 2006. Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems. *Fuel Process. Technol.*, 87: 811-819.
- [6] Chen B., Chen S., Bandal H., Ntiamoah R., Jadhav A., Kim H. 2018. Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 9296–9306.
- [7] Çelik Kazıcı H., Yıldız F., İzgi M.S., Ulaş B., Kivrak H. 2019. Novel activated carbon supported trimetallic PdCoAg nanoparticles as efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.02.198.
- [8] Rakap M. 2015. Hydrolysis of Sodium Borohydride and Ammonia Borane for Hydrogen Generation Using Highly Efficient Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone)-Stabilized Ru-Pd Nanoparticles as Catalysts. *Int. J. Green Energy*, 12: 1288-1300.
- [9] Demirci U.B., Miele P. 2009. Sodium borohydride versus ammonia borane, in hydrogen storage and direct fuel cell applications. *Energy Environ. Sci.*, 2: 627-637.
- [10] Eigen N., Kunowsky M., Klassen T., Bormann R. 2007. Synthesis of NaAlH₄-based hydrogen storage material using milling under low pressure hydrogen atmosphere. *J. Alloys Compd.*, 430: 350-355.

- [11] Şahin Ö., İzgi M.S., Onat E., Saka C. 2016. Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co-B-TiO₂ catalyst for hydrogen production by NaBH₄ hydrolysis and plasma treatment effect on the Co-B-TiO₂ catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41: 2539-2546.
- [12] Zahmakiran M., Özkaz S. 2009. Zeolite framework stabilized rhodium(0) nanoclusters catalyst for the hydrolysis of ammonia-borane in air: Outstanding catalytic activity, reusability and lifetime. *Appl. Catal. B Environ.*, 89: 104-110.
- [13] Fernandes R., Patel N., Miotello A. 2009. Efficient catalytic properties of Co-Ni-P-B catalyst powders for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline solution of NaBH₄. *Int. J. Hydrogen Energy*, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.02.007.
- [14] Xu Q., Chandra M. 2006. Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia-borane at room temperature. *J. Power Sources*, 163: 364-370.
- [15] Ma Y., Li W., Zhang M., Zhou Y., Tao K. 2003. Preparation and catalytic properties of amorphous alloys in hydrogenation of sulfolene. *Appl. Catal. A Gen.*, 243: 215-223.
- [16] İzgi M.S., Şahin Ö., Ödemiş Ö., Horoz S. 2018. Microwave Treatment on Co-B-P Catalyst to Enhance Catalytic Activity for Hydrogen Production by Hydrolysis of NaBH₄. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2: 2-7.
- [17] İzgi M.S., Şahin Ö., Saka C. 2019. γ -Al₂O₃ supported/Co-Cr-B catalyst for hydrogen evolution via NH₃ BH₃ hydrolysis. *Mater. Manuf. Process*, 1-7.
- [18] Peng C.Y., Kang L., Cao S., Chen Y., Lin Z.S., Fu W.F. 2015. Nanostructured Ni₂P as a Robust Catalyst for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia-Borane. *Angew. Chemie-Int. Ed.*, 54: 15725-15729.
- [19] Wei Y., Wang R., Meng L., Wang Y., Li G., Xin S., Zhao X., Zhang K. 2017. Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using a dandelion-like Co-Mo-B catalyst supported on carbon cloth. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42.
- [20] İzgi M.S., Onat E., Çelik Kazıcı H., Şahin Ö. 2019. Hydrogen production through the cooperation of a catalyst synthesized in ethanol medium and the effect of the plasma. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-14.
- [21] Zhang J., Chen C., Chen S., Hu Q., Gao Zhe., Li Y., Qin Y. 2017. Highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes produced by atomic layer deposition for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Catal. Sci. Technol.*, 7: 322-329.
- [22] Baytar O., Horoz S., Nar S. 2019. Al₂O₃ supported Co-Cu-B (Co-Cu-B/Al₂O₃) catalyst for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures.*, 14: 673-681.

On Torsion Units in Integral Group Ring of A Dicyclic Group

Ömer KÜSMÜŞ*

*Van Yüüncü Yıl University, Department of Mathematics, Van, Turkey
(ORCID:0000-0001-7397-0735)*

Abstract

Let G become an any group. We recall that any two elements of integral group ring $\mathbb{Z}G$ are rational conjugate provided that they are conjugate in terms of units in $\mathbb{Q}G$. Zassenhaus introduced as a conjecture that any unit of finite order in $\mathbb{Z}G$ is rational conjugate to an element of the group G . This is known as the first conjecture of Zassenhaus [4]. We denote this conjecture by ZC1 throughout the article. ZC1 has been satisfied for some types of solvable groups and metacyclic groups. Besides one can see that there exist some counterexamples in metabelian groups. In this paper, the main aim is to characterize the structure of torsion units in integral group ring $\mathbb{Z}T_3$ of dicyclic group $T_3 = \langle a, b : a^6 = 1, a^3 = b^2, bab^{-1} = a^{-1} \rangle$ via utilizing a complex 2nd degree faithful and irreducible representation of $\mathbb{Z}T_3$ which is lifted from a representation of the group T_3 . We show by ZC1 that non-trivial torsion units in $\mathbb{Z}T_3$ are of order 3, 4 or 6 and each of them can be stated by 3 free parameters.

Keywords: Torsion units, Integral group rings, Dicyclic group, Zassenhaus conjectures.

İki-devirli Bir Grubun İntegral Grup Halkasındaki Burulmalı Birimsel Elemanlar Üzerine

Öz

G bir grup olsun. $\mathbb{Z}G$ integral grup halkasındaki herhangi iki birimsel elemanın, $\mathbb{Q}G$ grup cebirindeki birimseller bakımından eşlenik olması durumunda rasyonel eşlenik olarak ifade edildiklerini anımsayalım. Zassenhaus, bir konjektür olarak sunmuştur ki $\mathbb{Z}G$ 'deki herhangi bir sonlu mertebeli birimsel eleman, G grubunun bir elemanı ile rasyonel eşleniktir. Bu, Zassenhaus'un ilk konjektürü olarak bilinir [4]. Biz bu konjektürü makale boyunca ZC1 ile göstereceğiz. ZC1, çözülebilir ve meta-devirli grupların bazı sınıfları için çözülmüştür. Bunun yanı sıra, biri görebilir ki metabelyen gruplarda bazı aksine örnekler vardır. Bu makalede temel amaç, $T_3 = \langle a, b : a^6 = 1, a^3 = b^2, bab^{-1} = a^{-1} \rangle$ iki-devirli grubunun $\mathbb{Z}T_3$ integral grup halkasındaki burulmalı birimsel elemanların yapısını, ikinci dereceden bir kompleks indirgenemez güvenilir temsil kullanarak karakterize etmektir. Birinci Zassenhaus konjektürü (ZC1) ile göstereceğiz ki $\mathbb{Z}T_3$ integral grup halkasındaki aşikar olmayan burulmalı birimsel elemanlar 3, 4 veya 6 mertebeli ve bunların her biri üç serbest parametre cinsinden ifade edilebilir.

Anahtar kelimeler: Burulmalı birimsel elemanlar, İntegral grup halkaları, İki-devirli grup, Zassenhaus konjektürleri.

1. Introduction

Throughout the paper, $\mathcal{U}_1(\mathbb{Z}G)$ displays the group of units which are normalized in the integral group ring $\mathbb{Z}G$ of the group G . In 1960s, Zassenhaus did explicitly much powerful some conjectures on units in integral group ring $\mathbb{Z}G$ of a finite group G . First of these conjectures (ZC1) says that an arbitrary torsion unit in $\mathbb{Z}G$ must be rationally conjugated to an element in the group G .

ZC1 has been solved for metacyclic groups which can be considered as a split extension $\langle a \rangle \rtimes \langle x \rangle$ of two cyclic groups with $(o(a), o(x)) = 1$ by Milies, Ritter and Sehgal in [4].

*Sorumlu yazar: omerkusmus@yyu.edu.tr

Geliş Tarihi: 24.09.2019, Kabul Tarihi: 08.04.2020

On the other hand, the conjecture has been advanced by Sehgal. He showed that if H is a subgroup of finite order in $\mathcal{U}_1(\mathbb{Z}G)$ of a nilpotent class two group G , then there exists $\alpha \in \mathbb{Q}G$ such that $H^\alpha = \alpha H \alpha^{-1} \subseteq G$. In [3], Bhandari and Luthar proved ZC1 in the sense of metacyclic groups which have order pq where p and q are distinct primes. Interested readers can meet so many recent studies for more on Zassenhaus conjectures in [1, 2, 7, 9, 11, 12, 15].

One of famous results on ZC1 belongs to Hertweck who verified the conjecture on account of finite groups of the structure $G = AX$ where A is a cyclic and normal subgroup of the group G and also X is an Abelian subgroup of G [12]. Bächle et al. identified all small groups of order ≤ 288 in GAP in order that Zassenhaus conjecture is satisfied [1].

On the other hand, one can see some counterexamples to Zassenhaus conjectures in [10] and [15]. Besides, many studies can be found on Zassenhaus conjectures (especially ZC1) for non-abelian groups. In [7], Gildea had a result which proves that the groups $PSL(2,8)$ and $PSL(2,17)$ satisfy ZC1. A vulnerable study on alternating group A_6 has been introduced by Hertweck [11]. Ari described torsion units in the integral group ring of A_4 which is the alternating group of order 24 with respect to ZC1 [8]. Herman and Singh reported that the method of Luthar-Passi under some restrictions are enough to provide the conjecture via a computer software for the whole groups of order ≤ 96 , except for one group of order 48 which is non-split and covering group of S_4 and one of order 72 of the form $(C_3 \times C_3) \rtimes C_8$ [2].

In the next section, we introduce a characterization of non-trivial and torsion ones of units in the integral group ring $\mathbb{Z}T_3$ of the binary dihedral group

$$T_3 = \langle a, b : a^6 = 1, a^3 = b^2, bab^{-1} = a^{-1} \rangle$$

taking inspiration from [12].

2. Material and Method: Representations of Torsion Units and the Main Result

Let $\mathcal{GL}(2, \mathbb{Q}(\zeta))$ be the group of all 2×2 -matrices whose entries are from the extension field $\mathbb{Q}(\zeta)$. Here ζ is the third primitive root of 1 and I_n be the set of indices up to n . Then, we can constitute the following faithful irreducible representation of T_3 .

$$\begin{aligned} \rho: T_3 &\rightarrow \mathcal{GL}(2, \mathbb{Q}(\zeta)) \\ a &\mapsto \begin{pmatrix} \zeta & 0 \\ 0 & \zeta^2 \end{pmatrix} \\ b &\mapsto \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Extending ρ linearly over \mathbb{Z} to integral group rings, we attain a representation of $\mathbb{Z}T_3$ as $\sigma: \mathbb{Z}T_3 \rightarrow \mathcal{M}_2(\mathbb{Q}(\zeta))$ by

$$\sigma\left(\sum_{g \in T_3} \gamma_g g\right) = \sum_{g \in T_3} \gamma_g \rho(g)$$

where $\mathcal{M}_2(\mathbb{Q}(\zeta))$ is the ring of all 2×2 -matrices defined over $\mathbb{Q}(\zeta)$. Hence, the image of an element $\gamma \in \mathbb{Z}T_3$ is stated by the representation

$$\sigma(\gamma) = \begin{bmatrix} \sum_{i=0}^5 \alpha_i \zeta^i & \sum_{j=0}^2 (\beta_j + \beta_{j+3}) \zeta^{2j} \\ \sum_{i=0}^5 \beta_i \zeta^i & \sum_{j=0}^2 (\alpha_j + \alpha_{j+3}) \zeta^{2j} \end{bmatrix}$$

Now, we can recall the following lemmas which are very useful to characterize torsion units.

Lemma 2.1 Consider G as a metacyclic group. Let N become its commutator subgroup and

$$\begin{aligned} \phi: \mathbb{Q}G &\rightarrow \mathbb{Q}(G/N) \\ \sum \gamma_g g &\mapsto \sum \gamma_g gN \end{aligned}$$

be the natural ring epimorphism. Provided that a unit $\gamma \in \mathcal{U}_1(\mathbb{Z}G)$ is a rationally conjugate to $\exists g \in G$, we get $\phi(\gamma) = gN$ [17].

Lemma 2.2 Let σ be the representation of $\mathbb{Z}G$ obtained by a representation ρ of the group G extending linearly. If $\gamma \in \mathcal{U}_1(\mathbb{Z}G)$ is rational conjugate to an element $g \in G$, then $|\sigma(\gamma)| = |\rho(g)|$ [17].

Let G become a finite group and also $\gamma = \gamma_e + \sum_{e \neq g \in G} \gamma_g g$ be a torsion unit which has order $o(\gamma)$ in $\mathcal{U}_1(\mathbb{Z}G)$. If $\gamma_e \neq 0$, then $\gamma = \pm 1$ as stated in [19]. As an immediate result, a torsion unit in $\mathbb{Z}G$ which is rationally conjugate to a central element of the group G has to be trivial.

Let C_g show the conjugacy class of $g \in G$. By using ZC1, we can recall that a torsion unit in $\mathcal{U}_1(\mathbb{Z}T_3)$ is conjugate of a representative in one of the elements in

$$\{C_e, C_a, C_{a^2}, C_{a^3}, C_b, C_{ba}\}$$

Corollary 2.3 If $\gamma \in \mathcal{U}_1(\mathbb{Z}T_3)$ is a torsion unit which is conjugate to a representative in C_e or C_{a^3} , then $\gamma \in T_3$.

We can conclude from ZC1 that if a torsion unit $\gamma \in \mathcal{U}_1(\mathbb{Z}G)$ is of rational conjugate form to $g \in G$, then $o(g) = o(\gamma)$. Since torsion units of order 2 in $\mathcal{U}_1(\mathbb{Z}T_3)$ are trivial, we focus on torsion units of order 3,4 or 6. Keeping in mind that considering N as the center of T_3 , we can obtain the homomorphic image

$$\phi(\gamma) = \sum_{j=0}^2 (\alpha_j + \alpha_{j+3})a^j N + (\beta_j + \beta_{j+3})ba^j N$$

Now, we have motivated to phrase the main theorem of the study.

Theorem 2.4 Let $\gamma_{o(\gamma),g}$ denote a torsion unit with order $o(\gamma)$ and conjugate to $g \in G$. Non-trivial torsion units in $\mathcal{U}_1(\mathbb{Z}T_3)$ can be written in sense of 3 free integer parameters as follows:

$$\gamma_{3,a^2} = a^2 + \sum_{j=0}^2 \lambda_j (ba^j - ba^{j+3})$$

$$\gamma_{4,b} = b + \sum_{j=1}^2 \delta_j (a^j - a^{j+3}) + k \sum_{j=0}^5 (-1)^j ba^j$$

$$\gamma_{4,ba} = ba + \sum_{j=1}^2 \mu_j (a^j - a^{j+3}) + l \sum_{j=0}^5 (-1)^j ba^j$$

$$\gamma_{6,a} = a + \sum_{j=0}^2 \eta_j (ba^j - ba^{j+3})$$

where $\lambda_j, \delta_j, \mu_j, \eta_j, k$ and l are free integer parameters.

Proof. Firstly, let $o(\gamma) = 3$. Lemma 2.1. implies that

$$\phi(\gamma_{3,a^2}) = \sum_{j=0}^2 (\alpha_j + \alpha_{j+3})a^j N + (\beta_j + \beta_{j+3})ba^j N = a^2 N \quad (2.1)$$

if and only if

$$\alpha_j + \alpha_{j+3} = \begin{cases} 0, & j = 0,1 \\ 1, & j = 2 \end{cases}$$

and $\beta_j + \beta_{j+3} = 0$ for $j = 0,1,2$. We can note that $\alpha_0 = \alpha_3 = 0$ from Berman-Higman [16]. On the other hand, we obtain the representation of γ_{3,a^2} as

$$\sigma(\gamma_3) = \begin{bmatrix} \left(\alpha_1 - \alpha_2 + \frac{1}{2}\right) + \left(\alpha_1 + \alpha_2 - \frac{1}{2}\right)\sqrt{-3} & 0 \\ -(2\beta_0 + \beta_1 - \beta_2) - (\beta_1 + \beta_2)\sqrt{-3} & -\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{-3} \end{bmatrix}.$$

Lemma 2.2. implies that $|\sigma(\gamma_{3,a^2})| = |\rho(a^2)| = 1$. Thus,

$$|\sigma(\gamma_3)| = \left(\frac{-X}{2} + \frac{3Y}{2}\right) + \left(\frac{-Y}{2} + \frac{-X}{2}\right)\sqrt{-3} = 1 \tag{2.2}$$

with $X = \alpha_1 - \alpha_2 + \frac{1}{2}$ and $Y = \alpha_1 + \alpha_2 - \frac{1}{2}$.

(2.2) is provided if and only if $\alpha_1 = 0$ and $\alpha_2 = 1$. Hence, we obtain all the parameters of γ_{3,a^2} as follows

$$\alpha_j = \begin{cases} 0, & j \in I_5 \setminus \{2\} \\ 1, & j = 2 \end{cases}$$

and $\beta_{j+3} = -\beta_j$ for $j = 0,1,2$. Therefore, the parameters of γ_{3,a^2} can be rearranged by these relations and thus γ_{3,a^2} can be expressed as claimed in the current theorem (2.4).

Now, let $o(\gamma) = 4$. Then, $\gamma_{4,b}$ is rational conjugate to b or ba . If $\gamma_{4,b}$ is torsion unit which is conjugate to b , we can say from Lemma 2.1. that

$$\phi(\gamma_{4,b}) = bN. \tag{2.3}$$

Clearly, (2.3) is operative if and only if $\alpha_j + \alpha_{j+3} = 0$ for $j = 0,1,2$ and

$$\beta_j + \beta_{j+3} = \begin{cases} 0, & j = 1,2 \\ 1, & j = 0 \end{cases}$$

Moreover, the representation of $\gamma_{4,b}$ under σ is

$$\sigma(\gamma_{4,b}) = \begin{bmatrix} (\alpha_1 - \alpha_2) + (\alpha_1 + \alpha_2)\sqrt{-3} & 1 \\ (-2\beta_0 - \beta_1 + \beta_2 + 1) - (\beta_1 + \beta_2)\sqrt{-3} & 0 \end{bmatrix}$$

and $|\sigma(\gamma_{4,b})| = 1$ by Lemma 2.2. Thus, we obtain

$$|\sigma(\gamma_{4,b})| = (2\beta_0 + \beta_1 - \beta_2 - 1) + (\beta_1 + \beta_2)\sqrt{-3} = 1 \tag{2.4}$$

and conclude that $\beta_2 = -\beta_1$, $\beta_1 = 1 - \beta_0$. Replacing the parameters according to free ones, we immediately obtain the phrase of $\gamma_{4,b}$ as in the theorem (2.4). Let us consider $\gamma_{4,ba}$ which is conjugate to ba . In this case, we know that

$$\phi(\gamma_{4,ba}) = baN \tag{2.5}$$

and (2.5) satisfied if and only if $\alpha_j + \alpha_{j+3} = 0$ for $j = 0,1,2$ and

$$\beta_j + \beta_{j+3} = \begin{cases} 0, & j = 0,2 \\ 1, & j = 1 \end{cases}$$

as well. Necessary and sufficient conditions for (2.5) and Lemma 2.2. imply that

$$\sigma(\gamma_{4,ba}) = \begin{bmatrix} (\alpha_1 - \alpha_2) + (\alpha_1 + \alpha_2)\sqrt{-3} & -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{-3} \\ (-2\beta_0 - \beta_1 + \beta_2 + \frac{1}{2}) + (\frac{1}{2} - \beta_1 + \beta_2)\sqrt{-3} & 0 \end{bmatrix}$$

and

$$|\sigma(\gamma_{4,ba})| = (-\beta_0 - 2\beta_1 - \beta_2 + 1) + (\beta_0 - \beta_2)\sqrt{-3} = -1 \quad (2.6)$$

respectively. Therefore, one can notice that necessary and sufficient condition on parameters in $\gamma_{4,ba}$ for (2.6) is as follows

$$\beta_0 = \beta_2 = 1 - \beta_1. \quad (2.7)$$

Thus, rearranging the coefficients of $\gamma_{4,ba}$ with respect to the conditions in (2.5) and (2.7) introduces a canonical statement of $\gamma_{4,ba}$ as asserted in the Theorem 2.4. Finally, let $o(\gamma) = 6$. As proceeded above similarly,

$$\phi(\gamma_{6,a}) = aN. \quad (2.8)$$

Thus, (2.8) is ensured if and only if

$$\alpha_j + \alpha_{j+3} = \begin{cases} 0, & j = 0,2 \\ 1, & j = 1 \end{cases}$$

and $\beta_j + \beta_{j+3} = 0$ for $j = 0,1,2$. Using these conditions and the representation of $\gamma_{6,a}$, we obtain the following rearranged representation

$$\sigma(\gamma_{6,a}) = \begin{bmatrix} (\alpha_1 - \alpha_2 - \frac{1}{2}) + (\alpha_1 + \alpha_2 - \frac{1}{2})\sqrt{-3} & 0 \\ (-2\beta_0 - \beta_1 + \beta_2) + (-\beta_1 - \beta_2)\sqrt{-3} & -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{-3} \end{bmatrix}.$$

As another implementation of Lemma 2.2., we deduce that

$$|\sigma(\gamma_{6,a})| = (1 - 2\alpha_1 - \alpha_2) - \alpha_2\sqrt{-3} = -1. \quad (2.9)$$

Hence, $\alpha_1 = 1$ and $\alpha_2 = 0$. To sum up, the parameters of $\gamma_{6,a}$ are obtained as

$$\alpha_j = \begin{cases} 0, & j \in I_5 \setminus \{1\} \\ 1, & j = 1 \end{cases}$$

and $\beta_{j+3} = -\beta_j$ for $j = 0,1,2$. Hence, this gives a canonical form of $\gamma_{6,a}$ as stated in the theorem.

3. Results and Discussion

In this paper, we have first investigated that dicyclic groups satisfy the first of Zassenhaus conjecture according to the result of Hertweck [12]. Thus, we have correlated the torsion units of integral group ring $\mathbb{Z}T_3$ with torsion units in the matrix ring $\mathcal{M}_2(\mathbb{Q}(\zeta))$ such that ζ is the third primitive root of 1 and we characterized the parametric structures of torsion units in $\mathbb{Z}T_3$ using ZC1. Interestingly, it is proved that all the non-trivial torsion units of order 3,4 or 6 can be indicated by three free integer parameters.

As a future work, using ZC1, the structure of torsion and non-trivial ones of units in the integral group ring $\mathbb{Z}T_n$ of generalized dicyclic group T_n which has order $4n$ may be declared.

Author's Contributions

Ömer KÜSMÜŞ performed all the original theoretical results and applicational calculations with final version of the study as the only author of the paper.

Statement of Conflicts of Interest

No potential conflict of interest was reported by the author.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- [1] Bächle A., Herman A., Konovalov A., Margolis L., Singh G. 2018. The Status of the Zassenhaus Conjecture for Small Groups. *Experimental Mathematics*, 27: 431-436.
- [2] Herman A., Singh G. 2015. Revisiting the Zassenhaus Conjecture on Torsion Units for the Integral Group Rings of Small Groups. *Proc. Math. Sci.*, 125 (2): 167-172.
- [3] Bhandari A.K., Luthar I.S. 1993. Torsion Units of Integral Group Rings of Metacyclic Groups. *J. Number Theory*, 17: 170-183.
- [4] Milies C.P., Ritter J., Sehgal S.K. 1986. On A Conjecture of Zassenhaus on Torsion Units in Integral Group Rings II. *Proc. Amer. Math. Soc.*, 97: 201-206.
- [5] Games D.G., Liebeck M.W. 1986. *Representation and Characters of Groups*. Cambridge University Press.
- [6] Hughes I., Pearson K.R. 1972. The Group of Units of the Integral Group Ring $\mathbb{Z}S_3$. *Canad. Math. Bull.*, 15: 529-534.
- [7] Gildea J. 2013. Zassenhaus Conjecture for Integral Group Rings of Simple Linear Groups. *J. Algebra Appl.*, 12 (6).
- [8] Ari K. 2003. On Torsion Units in the Group Ring $\mathbb{Z}A_4$ and the First Conjecture of Zassenhaus. *Int. Math. J.*, 9 (3): 953-958.
- [9] Caecido M., Margolis L., del Rio A. 2013. Zassenhaus Conjecture for Cyclic-by-Abelian Groups. *J. London Math. Soc.*, 88: 65-78.
- [10] Hertweck M. 2002. Another Counterexample to a Conjecture of Zassenhaus. *Contributions to Algebra and Geometry*, 43: 513-520.
- [11] Hertweck M. 2008. Zassenhaus Conjecture for A_6 , *Proc. Indian Acad. Sci. (Math. Sci.)*, 118: 189-195.
- [12] Hertweck M. 2008. On Torsion Units in Integral Group Rings of Certain Metabelian Groups. *Proc. Edinb. Math. Soc.* 51: 363-385.
- [13] Allen P.J., Hobby C. 1987. A Note on The Unit Group of $\mathbb{Z}S_3$. *Proc. Amer. Math. Soc.*, 99: 9-14.
- [14] Jespers E., Parmenter M.M. 1992. Bicyclic Units in $\mathbb{Z}S_3$. *Bull. Belg. Math. Soc.*, 44: 141-146.
- [15] Eisele F., Margolis L. 2018. A Counterexample to the first Zassenhaus Conjecture. *Advances in Mathematics*, 339: 599-641.
- [16] Sehgal S.K. 1993. *Units in Integral Group Rings*. Marcel Dekker, New York, Basel.
- [17] Bilgin T. 2004. Parametrization of Torsion Units in $U1(\mathbb{Z}S_3)$. *Math. Comput. Appl.*, 9: 73-77.
- [18] Bilgin T. 2004. Parametrization of Torsion Units in $U1(\mathbb{Z}D_4)$. *Int. J. Math. Game Theory Algebra*, 14: 83-87.
- [19] Bilgin T., Ari K. 2007. Parametrization of Torsion Units in $U1(\mathbb{Z}D_5)$. *Int. J. Algebra*, 1: 347-352.

Araştırma Makalesi / Research Article

Çift İndisli Kesirli Fark Dizilerinin İstatistiksel Yakınsaklığı

Koray İbrahim ATABEY^{1*}, Muhammed ÇINAR²

¹Muş Erentürk Öz Şeker Anadolu Lisesi, Muş

²Muş Alparslan Üniversitesi, Matematik Eğitimi Bölümü, Muş
(ORCID: 0000-0002-5800-7155) (ORCID: 0000-0002-0958-0705)

Öz

Bu çalışmanın amacı, çift indisli kesirli fark dizilerinin istatistiksel yakınsaklığı, (λ, μ) – istatistiksel yakınsaklık ve Cesaro, kuvvetli p-Cesaro, De la Vallée-Poussin, kuvvetli p- De la Vallée-Poussin toplanabilirlik tanımlarını vererek bunlar arasındaki ilişkileri incelemek ve istatistiksel yakınsaklık kavramını genişletmektir.

Anahtar kelimeler: λ –İstatistiksel yakınsaklık, İstatistiksel yakınsaklık, Kesirli farklar.

On Statistical Convergence of Difference Double Sequence of Fractional Order

Abstract

The aim of this study is to explore the relationship between statistical convergence, double $\Delta^{\alpha} - (\lambda, \mu)$ -statistical convergence, Cesaro, p-strongly Cesaro, De la Vallée-Poussin, p-strongly De la Vallée-Poussin summability in statistical convergence of difference double sequence of fractional order via giving their definitions and to expand the definition of statistical convergence.

Keywords: λ –Statistical Convergence, Fractional Difference and Statistical Convergence.

1. Giriş

Çift indisli diziler ilk kez Pringsheim [1] tarafından verildi ve Türkiye’de Türkmenoğlu [2] tarafından “Bazı Çift İndisli Dizi Uzayları” başlığı altında doktora tezi olarak çalışıldı. Fark dizileri kavramı Kızmaz [3] tarafından tanımlandı. Et ve Çolak [4] bu kavramı genelleştirdi. Baliarsingh [5] kesirli fark operatörlerini kullanarak bazı dizi uzaylarını genelleştirdi. Daha sonra Baliarsingh ve Dutta [6], Baliarsingh [7] konuya ilişkin çalışmalar yaptılar. Kesirli fark operatörü kullanılarak dizilerin istatistiksel yakınsaklığı Baliarsingh ve ark., [8] tarafından genelleştirildi.

Bu çalışmanın amacı, çift indisli kesirli fark dizilerinin istatistiksel yakınsaklığı, (λ, μ) – istatistiksel yakınsaklık ve Cesaro, kuvvetli p- Cesaro, De la Vallée-Poussin, kuvvetli p- De la Vallée-Poussin toplanabilirlik tanımlarını vererek bunlar arasındaki ilişkileri incelemek ve istatistiksel yakınsaklık kavramını genişletmektir.

2. Ön Bilgiler

Tanım 2.1. $x = (x_k)$ dizi verilsin. Eğer

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n |x_k - L| = 0$$

*Sorumlu yazar: korayatabey7@gmail.com

Geliş Tarihi: 24.09.2019, Kabul Tarihi: 08.04.2020

ise $x = (x_k)$ dizisi L 'ye kuvvetli *Cesaro* toplanabilir. Tüm kuvvetli *Cesaro* toplanabilir dizi uzayını $[C, 1]$ şeklinde, yani

$$[C, 1] = \left\{ x = (x_k): \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n |x_k - L| = 0, \text{ en az bir } L \text{ için} \right\}$$

olarak tanımlayacağız [9].

Tanım 2.2. N doğal sayılar kümesi ve X boş olmayan herhangi bir küme olmak üzere

$$f: N \times N \rightarrow X \\ (j, k) \rightarrow f(j, k) = x_{jk}$$

şeklinde tanımlanan f fonksiyonuna “çift indisli dizi” denir. Çift indisli $x = (x_{jk})$ dizisini

$$\begin{bmatrix} x_{00} & x_{01} & \dots & x_{0k} & \dots \\ x_{10} & x_{11} & \dots & x_{1k} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{j0} & x_{j1} & \dots & x_{jk} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

şeklinde bir tablo olarak düşünebiliriz [10].

Tanım 2.3. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi olsun. Eğer $\forall \varepsilon > 0$ için öyle $N_0 \in N$ var ve tüm $j, k \geq N_0$ için $|x_{jk} - L| \leq \varepsilon$ oluyorsa $x = (x_{jk})$ dizisinin *Pringsheim* limiti L dir denir [1].

Tanım 2.4. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi olsun. $\forall \varepsilon > 0$ için öyle $N_0 \in N$ ve $M_0 \in N$ sayıları var ve tüm $j, m \geq N_0, k, n \geq M_0$ için $|x_{mn} - x_{jk}| \leq \varepsilon$ oluyorsa $x = (x_{jk})$ dizisine bir *Cauchy* dizisi denir [1].

Tanım 2.5. $\forall \varepsilon > 0$ ve $h. h. k$ için $|x_k - x_{N_0}| \leq \varepsilon$ olacak şekilde bir $N_0(\varepsilon) \in N$ varsa, yani

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} |\{k \leq n: |x_k - x_{N_0}| \geq \varepsilon\}| = 0$$

ise $x = (x_k)$ dizisine *istatistiksel Cauchy* dizi denir [11].

Tanım 2.6. Tüm pozitif reel sayıların azalmayan, sonsuza giden ve

$$\lambda_{n+1} \leq \lambda_n + 1, \quad \lambda_1 = 0$$

koşulunu sağlayan $\lambda = (\lambda_n)$ dizilerinin kümesini Λ sembolüyle göstereceğiz [12].

Bu çalışmada $n_0 \in N = \{1, 2, 3, \dots\}$ olmak üzere N_{n_0} kümesini

$N_{n_0} = \{n_0, n_0 + 1, n_0 + 2, \dots\}$ şeklinde tanımlayacağız.

Tanım 2.7. $\lambda = (\lambda_n)$ dizisi, pozitif reel sayıların azalmayan, sonsuza giden ve

$$\lambda_{n+1} \leq \lambda_n + 1, \quad \lambda_1 = 0 \\ I_n = [n - \lambda_n + 1, n]$$

koşulunu sağlayan bir dizisi olsun. Genelleştirilmiş De la Vallée-Poussin ortalaması

$$t_n(x) = \frac{1}{\lambda_n} \sum_{j \in I_n} x_j$$

şeklinde tanımlanır. $n \rightarrow \infty$ iken $t_n(x) \rightarrow L$ gidiyorsa $x = (x_k)$ dizisi L 'ye (V, λ) – toplanabilir denir [12].

Tanım 2.8. $K \subset N$ olsun ve K 'nin λ –yoğunluğunu

$$\delta_\lambda(K) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\lambda_n} |\{k \in I_n : k \in K\}|$$

olarak tanımlanır. Burada $\lambda_n = n$ olması durumunda K 'nin λ –yoğunluğunu $\delta_\lambda(K)$, K 'nin doğal yoğunluğuna dönüşür. Her $K \subset N$ için $(\lambda_n/n) \leq 1$ ise $\delta(K) \leq \delta_\lambda(K)$ olur [12].

Tanım 2.9. $x = (x_k)$ bir dizi olsun. Her $\varepsilon > 0$ ve $I_n = [n - \lambda_n + 1, n]$ için

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\lambda_n} |\{k \in I_n : |x_k - L| > \varepsilon\}| = 0$$

oluyorsa $x = (x_k)$ dizisi L ye λ –istatistiksel yakınsaktır denir ve

$$st_\lambda - \lim_{k \rightarrow \infty} x_k = L$$

şeklinde gösterilir. Tüm λ –istatistiksel yakınsak dizilerin kümesini S_λ ile göstereceğiz [12].

Tanım 2.10. $x = (x_k)$ bir dizi ve $M > 0$ olmak üzere

$$\delta_\lambda(\{k \leq n : |x_k| > M\}) = 0$$

oluyorsa $x = (x_k)$ dizisi λ –istatistiksel sınırlıdır denir [13].

Tanım 2.11. $K \subset NxN$ ve $j \leq m, k \leq n$ olmak üzere $K(m, n)$ kümesinin elemanlarını (j, k) olarak kabul edelim ve $K(m, n)$ kümesini

$$K(m, n) = \{j \leq m \text{ ve } k \leq n : (j, k) \in K\}$$

şeklinde tanımlayalım.

$$\delta_2(K) = \lim_{m, n \rightarrow \infty} \inf \frac{|K(m, n)|}{mn}$$

ifadesi K kümesinin doğal yoğunluğudur. $\frac{|K(m, n)|}{mn}$ kümesinin limiti tek ise K kümesinin doğal yoğunluğu aşağıdaki şekilde tanımlanır;

$$\delta_2(K) = (P) - \lim_{m, n \rightarrow \infty} \frac{|K(m, n)|}{mn}$$

[14].

Örnek 2.12. $K = \{(j^2, k^2) : j, k \in N\}$ olarak tanımlarsa K kümesinin yoğunluğu

$$\delta_2(K) = \lim_{m, n \rightarrow \infty} \frac{1}{mn} |K(m, n)| \leq \lim_{m, n \rightarrow \infty} \frac{1}{mn} (\sqrt{m}\sqrt{n}) = 0$$

olur [14].

Tanım 2.13. $x = (x_{jk})$ reel terimli çift indisli bir dizi olmak üzere,

$$\delta_2(\{(j, k); j \leq m \text{ ve } k \leq n : |x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}) = 0$$

olacak şekilde bir L sayısı varsa $x = (x_{jk})$ dizisi L sayısına istatistiksel yakınsaktır denir ve

$$st_2 - \lim_{j,k \rightarrow \infty} x_{jk} = L$$

şeklinde gösterilir. Tüm çift indisli istatistiksel yakınsak dizilerin kümesi S_2 ile gösterilir [14].

Tanım 2.14. $\lambda = (\lambda_m)$ ve $\mu = (\mu_n)$ sonsuza giden, pozitif sayıların azalmayan ve

$$\begin{aligned} \lambda_{m+1} &\leq \lambda_m + 1, & \lambda_1 &= 0 \\ \mu_{n+1} &\leq \mu_n + 1, & \mu_1 &= 0 \end{aligned}$$

koşullarını sağlayan iki dizi olsun. $K \subset N \times N$ alalım ve K nın (λ, μ) yoğunluğunu

$$\delta_{\lambda, \mu}(K) = (P) \lim_{m, n \rightarrow \infty} \frac{1}{\lambda_m \mu_n} |\{m - \lambda_m + 1 \leq j \leq m, n - \mu_n + 1 \leq k \leq n : (j, k) \in K\}|$$

şeklinde tanımlayacağız.

$\lambda_m = m, \mu_n = n$ olduğu durumda $\delta_{\lambda, \mu}(K)$ yoğunluğu $\delta_2(K)$ yoğunluğuna indirgenir. Her $K \subset N \times N$ için $\lambda_m/m \leq 1$ ve $\mu_n/n \leq 1$ ise $\delta_2(K) \leq \delta_{\lambda, \mu}(K)$ tir [13].

Tanım 2.15. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi, $\forall \varepsilon > 0$ için $K \subset N \times N$

$$K = \{j \in J_m, k \in I_n : |x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}$$

olarak tanımlandığında $\delta_{\lambda, \mu}(K) = 0$ oluyorsa $x = (x_{jk})$ dizisi L' ye (λ, μ) istatistiksel yakınsaktır denir. Eğer $\forall \varepsilon > 0$ için

$$\delta_{\lambda, \mu}(K) = (P) \lim_{m, n \rightarrow \infty} \frac{1}{\lambda_m \mu_n} |\{j \in J_m, k \in I_n : |x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}| = 0$$

ise $x = (x_{jk})$ dizisi L sayısına (λ, μ) istatistiksel yakınsaktır denir ve $st_{\lambda, \mu} - \lim_{m, n \rightarrow \infty} x_{jk} = L$ şeklinde gösterilir. Tüm (λ, μ) istatistiksel yakınsak çift indisli dizilerin kümesini $S_{\lambda, \mu}$ ile gösterilir.

Eğer $\lambda_m = m, \mu_n = n$ ise $S_{\lambda, \mu}, S_2$ ye indirgenir. $\delta_2(K) \leq \delta_{\lambda, \mu}(K)$ olduğu için $S_{\lambda, \mu} \subset S_2$ kapsaması elde edilir [13].

Tanım 2.16. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi, λ_m ve $\mu_n \in \Lambda, I_n = [n - \mu_n + 1, n]$ ve $J_m = [m - \lambda_m + 1, m]$ olmak üzere

$$t_{m, n}(x) = \frac{1}{\lambda_m \mu_n} \sum_{j \in J_m} \sum_{k \in I_n} x_{jk}$$

toplamına çift indisli diziler için De la Vallée-Poussin ortalaması denir [13].

Tanım 2.17. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi olmak üzere;

$$(P) - \lim_{m,n \rightarrow \infty} t_{m,n}(|x_{jk} - L|) = 0$$

ise $x = (x_{jk})$, L ye kuvvetli (V, λ, μ) toplanabilirdir denir. Tüm kuvvetli (V, λ, μ) toplanabilir dizilerin kümesini $[V, \lambda, \mu]$ ile göstereceğiz.

Eğer $\lambda_m = m$, $\mu_n = n$ olduğu durumda kuvvetli (V, λ, μ) –toplanabilirlik, kuvvetli Cesaro toplanabilirliğe indirgenir [13].

Fark dizileri kavramı ilk kez Kızmaz [3] tarafından 1981 yılında tanımlandı. $x = (x_k)$ kompleks terimli dizi ve $k \in N$ olmak üzere

$$\Delta x = (\Delta x)_k = (x_k - x_{k+1})$$

$\ell_\infty(\Delta)$, $c(\Delta)$ ve $c_0(\Delta)$ dizi uzayları Kızmaz [3] tarafından

$$\begin{aligned} \ell_\infty(\Delta) &= \{x = (x_k): \Delta x \in \ell_\infty\} \\ c(\Delta) &= \{x = (x_k): \Delta x \in c\} \\ c_0(\Delta) &= \{x = (x_k): \Delta x \in c_0\} \end{aligned}$$

olarak tanımlandı ve

$$\|x\|_\Delta = |x_1| + \|\Delta x\|_\infty$$

normuyla birer *Banach* uzayı oldukları gösterildi.

$x = (x_k)$ kompleks terimli dizi ve $k, m \in N$ olsun. Et ve Çolak [4]

$$\begin{aligned} \Delta^0 x &= (x)_k, \Delta x = (x_k - x_{k+1}) \\ \Delta^m x &= (\Delta^{m-1} x_k - \Delta^{m-1} x_{k+1}) \\ (\Delta^m x)_k &= \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \binom{m}{i} x_{k+i} \end{aligned}$$

olmak üzere yukarıdaki dizi uzaylarını

$$\begin{aligned} \ell_\infty(\Delta^m) &= \{x = (x_k): \Delta^m x \in \ell_\infty\} \\ c(\Delta^m) &= \{x = (x_k): \Delta^m x \in c\} \\ c_0(\Delta^m) &= \{x = (x_k): \Delta^m x \in c_0\} \end{aligned}$$

uzaylarına genelleştirdiler ve bu uzayların

$$\|x\|_\Delta = \sum_{i=1}^m |x_i| + \|\Delta^m x\|_\infty$$

normuyla birer *Banach* uzayı olduklarını gösterdiler.

Tanım 2.18. Gamma fonksiyonu $\alpha \notin \{0, -1, -2, -3, \dots\}$ ve α reel sayı olmak üzere;

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^\infty e^{-t} t^{\alpha-1} dt$$

olarak tanımlanır ve α herhangi bir doğal sayı olursa $\Gamma(\alpha + 1) = \alpha!$. Örneğin $\Gamma(1) = 1!, \Gamma(2) = 1!, \Gamma(3) = 2!, \Gamma(4) = 3! \dots$

w tüm reel değerli dizi uzayını göstermek üzere $x = (x_k) \in w$, $\alpha \notin \{0, -1, -2, -3, \dots\}$ ve α reel sayı olmak üzere fark operatörlerini aşağıdaki gibi tanımlayacağız;

$$\begin{aligned}
 (\Delta^\alpha x)_k &= \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{i! \Gamma(\alpha - i + 1)} x_{k+i} \\
 (\Delta^{(\alpha)} x)_k &= \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{i! \Gamma(\alpha - i + 1)} x_{k-i} \\
 (\Delta^{-\alpha} x)_k &= \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \frac{\Gamma(1 - \alpha)}{i! \Gamma(1 - \alpha - i)} x_{k+i} \\
 (\Delta^{(-\alpha)} x)_k &= \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \frac{\Gamma(1 - \alpha)}{i! \Gamma(1 - \alpha - i)} x_{k-i}
 \end{aligned}$$

ilk iki operatörün açılımı yapılırsa;

$$\begin{aligned}
 (\Delta^\alpha x)_k &= x_k - \alpha x_{k+1} + \frac{\alpha(\alpha - 1)}{2!} x_{k+2} - \frac{\alpha(\alpha - 1)(\alpha - 2)}{3!} x_{k+3} + \dots \\
 (\Delta^{(\alpha)} x)_k &= x_k - \alpha x_{k-1} + \frac{\alpha(\alpha - 1)}{2!} x_{k-2} - \frac{\alpha(\alpha - 1)(\alpha - 2)}{3!} x_{k-3} + \dots
 \end{aligned}$$

elde edilir [5]. Δ^α ve $\Delta^{(\alpha)}$ için;

- i.** $\alpha = 1$ durumunda Δ^α operatörü Kızmaz [3] tarafından tanımlanan $(\Delta x)_k = (x_k - x_{k+1})$

operatörüne indirgenir.

- ii.** $\alpha = m$ ($m \in N$) durumunda Δ^α operatörü Et ve Çolak [4] tarafından verilen

$$(\Delta^m x)_k = \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \binom{m}{i} x_{k+i}$$

operatörüne indirgenir.

Fark operatörlerinde kesirli olan α lar $\tilde{\alpha}$ ile gösterilerek fark operatörü aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$(\Delta^{\tilde{\alpha}} x)_k = \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \frac{\Gamma(\tilde{\alpha} + 1)}{i! \Gamma(\tilde{\alpha} - i + 1)} x_{k+i}$$

[5].

Kesir dereceli fark operatörü çift indisli diziler için aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\begin{aligned}
 \Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}) &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{m+n} \frac{\Gamma(\tilde{\alpha} + 1)^2}{m! n! \Gamma(\tilde{\alpha} - m + 1) \Gamma(\tilde{\alpha} - n + 1)} x_{j+m, k+n} \\
 \Delta^{(\tilde{\alpha})}(x_{jk}) &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{m+n} \frac{\Gamma(\tilde{\alpha} + 1)^2}{m! n! \Gamma(\tilde{\alpha} - m + 1) \Gamma(\tilde{\alpha} - n + 1)} x_{j-m, k-n} \\
 \Delta^{-\tilde{\alpha}}(x_{jk}) &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{m+n} \frac{\Gamma(1 - \tilde{\alpha})^2}{m! n! \Gamma(1 - \tilde{\alpha} - m) \Gamma(1 - \tilde{\alpha} - n)} x_{j+m, k+n} \\
 \Delta^{-(\tilde{\alpha})}(x_{jk}) &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{m+n} \frac{\Gamma(1 - \tilde{\alpha})^2}{m! n! \Gamma(1 - \tilde{\alpha} - m) \Gamma(1 - \tilde{\alpha} - n)} x_{j-m, k-n}
 \end{aligned}$$

[7].

3. Bulgular

Tanım 3.1. $x = (x_{jk})$ reel terimli çift indisli bir dizi $K \subset N \times N$ ve olsun. Her $\varepsilon > 0$ için

$$K(m, n) = \{(j, k); j \leq m \text{ ve } k \leq n : |\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}) - L| \geq \varepsilon\}$$

kümesinin yoğunluğu sıfır yani;

$$P - \lim_{m, n \rightarrow \infty} \frac{1}{mn} |\{(j, k); j \leq m \text{ ve } k \leq n : |\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}) - L| \geq \varepsilon\}| = 0$$

ise $x = (x_{jk})$ çift indisli dizisi L 'ye $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –istatistiksel yakınsaktır denir. $x_{jk} \rightarrow L (\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2))$ ile gösterilir. Tüm $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –istatistiksel yakınsak çift indisli dizilerin kümesini $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2)$ ile göstereceğiz.

Tanım 3.2. $x = (x_{jk})$ dizisi kompleks terimli çift indisli bir dizi olmak üzere tüm $j, k \in N$ için $|\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk})| < M$ olacak şekilde $M > 0$ var yani $\sup_{j, k \geq 1} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk}| < \infty$ ise $(\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}))$ çift indisli dizi sınırlıdır denir. Bütün $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –sınırlı çift indisli dizi uzayını

$$l_{\infty}^2(\Delta^{\tilde{\alpha}}) = \{x = (x_{jk}) : \forall j, k \in N \text{ için } \sup_{j, k \geq 1} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk}| < \infty\}$$

şeklinde göstereceğiz.

Yakınsak çift indisli bir dizi aşikar olarak istatistiksel yakınsaktır fakat tersi her zaman doğru değildir ancak çift indisli dizilerin kesirli farklarından oluşan dizinin sınırlı ve istatistiksel yakınsak olması gerekmez. Aşağıdaki örnekleri inceleyelim.

Örnek 3.3. $x = (x_{jk})$ çift indisli dizi olsun ve $y = (y_{jk}) = (\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk})$ dizisini aşağıdaki gibi tanımlayalım.

$$y_{jk} = \begin{cases} 1 & , \quad j = m^3, k = n^3 \\ \frac{1}{j+k} & , \quad \text{diğer durumda } n, m = 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

(y_{jk}) yakınsak olmamasına rağmen istatistiksel yakınsaktır, gerçekten

$$(y_{jk}) = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{1+2} & \frac{1}{1+3} & \dots & 1 & \frac{1}{1+9} & \dots \\ \frac{1}{2+1} & \frac{1}{2+2} & \frac{1}{2+3} & \dots & \frac{1}{2+8} & \frac{1}{2+9} & \dots \\ \frac{1}{3+1} & \frac{1}{3+2} & \frac{1}{3+3} & \dots & \frac{1}{3+8} & \frac{1}{3+9} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

olup

$$\lim_{m, n \rightarrow \infty} \frac{1}{mn} |\{(j, k); j \leq m \text{ ve } k \leq n : |y_{jk} - 0| \geq \varepsilon\}| \leq \lim_{m, n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt[3]{m^3} \sqrt[3]{n}}{mn} = 0$$

dır. Dolayısıyla (y_{jk}) , 0 'a istatistiksel yakınsaktır, yani $y_{jk} \rightarrow 0 (\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2))$ dir.

Örnek 3.4. $x = (x_{jk}) = \frac{1+(-1)^{j+k}}{2}$ dizisini göz önüne alırsak $x = (x_{jk})$ sınırlıdır, ıraksaktır ve istatistiksel yakınsak değildir. $\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk})$ dizisini aşağıdaki gibi açarsak

$$\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}) = \sum_{m=0}^{\infty} \left(\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{m+n} \frac{\Gamma(\tilde{\alpha} + 1)^2}{m! n! \Gamma(\tilde{\alpha} - m + 1) \Gamma(\tilde{\alpha} - n + 1)} x_{j+m, k+n} \right)$$

$$\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}) = \begin{cases} 2^{2\tilde{\alpha}-1} & , j + k \text{ çift} \\ -2^{2\tilde{\alpha}-1} & , i + k \text{ tek} \end{cases}$$

şeklinde ifade edebiliriz. $\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk})$ dizisi sınırlıdır fakat ne istatistiksel yakınsak ne de yakınsaktır.

Örnek 3.5. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi olsun ve $\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk})$ aşağıdaki gibi tanımladığımızda

$$\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}) = \begin{cases} j + k, & j = m^2, k = n^2 \quad m, n \in \mathbb{N} \\ 0, & \text{diğer durumda} \end{cases}$$

$\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk})$ istatistiksel yakınsaktır fakat sınırlı değildir. Gerçekten,

$$(\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk}) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 4 & 0 & \dots \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 5 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 4 & 5 & 0 & 0 & 8 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

$$\lim_{m,n \rightarrow \infty} \frac{1}{mn} |\{(j, k); j < m, k < n : |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - 0| > \varepsilon\}| \leq \sqrt{m}\sqrt{n}$$

$$\lim_{m,n \rightarrow \infty} \frac{1}{mn} |\{(j^2, k^2), j \leq m \text{ ve } k \leq n : |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - 0| \geq \varepsilon\}| \leq \lim_{m,n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{m}\sqrt{n}}{mn} = 0$$

Sonuçlar 3.6. $\tilde{\alpha}$ kesirli bir reel sayı olmak üzere;

- a. $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2)$ ve S_2 birbirini içermez.
- b. $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2)$ ve $l_{\infty}^2(\Delta^{\tilde{\alpha}})$ birbirini içermez.
- c. $\Delta^{\tilde{\alpha}}(c^2) \subset \Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2)$ ve bu kapsama kesindir.

Tanım 3.7. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi olsun. Eğer

$$\lim_{m,n} \frac{1}{mn} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n \Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} = L$$

ise $x = (x_{jk})$ dizisi L'ye $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –Cesaro toplanabilir denir. Tüm çift indisli $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –Cesaro toplanabilir dizilerin kümesini $(C, 1, 1)(\Delta^{\tilde{\alpha}})$ ile göstereceğiz.

Tanım 3.8. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi ve p pozitif bir reel sayı olsun. Eğer

$$\lim_{m,n} \frac{1}{mn} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - L|^p = 0$$

ise $x = (x_{jk})$ dizisi L'ye kuvvetli $\Delta_p^{\tilde{\alpha}}$ – Cesaro toplanabilir denir. Tüm kuvvetli $\Delta_p^{\tilde{\alpha}}$ – Cesaro toplanabilir çift indisli dizi uzaylarını $w^2(\Delta_p^{\tilde{\alpha}})$ ile göstereceğiz.

Teorem 3.9. i. $\tilde{\alpha}$ kesirli bir reel sayı ve $0 < p < \infty$ olmak üzere eğer $x_{jk} \rightarrow L (w^2(\Delta_p^{\tilde{\alpha}}))$ ise $x_{jk} \rightarrow L (\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2))$ dir.

ii. Eğer $x_{jk} \rightarrow L (\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2))$ ve $(x_{jk}) \in l_{\infty}^2(\Delta^{\tilde{\alpha}})$ ise $x_{jk} \rightarrow L (w^2(\Delta_p^{\tilde{\alpha}}))$ dir.

İspat: i. $K_\varepsilon(p) = \{(j, k); j \leq m, k \leq n: |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \geq \varepsilon\}$ alalım.

$\varepsilon > 0$ ve $x_{jk} \rightarrow L$ ($w^2(\Delta^{\tilde{\alpha}}_p)$) olsun. $x = (x_{jk})$ dizisi L ye kuvvetli $\Delta^{\tilde{\alpha}} -$ Cesaro toplanabilir olduğundan;

$$0 = \lim_{m,n} \frac{1}{mn} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p = \frac{1}{mn} \left(\sum_{(j,k) \in K_\varepsilon(p)} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p + \sum_{(j,k) \notin K_\varepsilon(p)} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \right) \geq \frac{1}{mn} \left| \{(j, k); j \leq m, k \leq n: |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \geq \varepsilon\} \right| \varepsilon$$

Böylece $x = (x_{jk})$ dizisi L ye istatistiksel yakınsaktır.

ii. $M = \sup |\Delta^{\tilde{\alpha}} x| + |L|$ ve $I_\varepsilon(p) = \{(j, k); j \leq m, k \leq n: |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L| \geq (\frac{\varepsilon}{2})^{1/p}\}$ alalım. $x = (x_{jk})$ dizisi sınırlı istatistiksel yakınsak olduğundan $\forall \varepsilon > 0$ ve tüm $m, n \geq N_0$ için öyle bir $N_0 \in N$ vardır ki;

$$\frac{1}{mn} \left| \{(j, k); j \leq m, k \leq n: |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L| \geq (\frac{\varepsilon}{2})^{1/p}\} \right| \leq \frac{\varepsilon}{2 \cdot (\|\Delta^{\tilde{\alpha}} x\|_\infty + L)^p} = \frac{\varepsilon}{2 \cdot M^p}$$

olur. Şimdi tüm $m, n \geq N_0$ için;

$$\frac{1}{mn} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p = \frac{1}{mn} \left(\sum_{(j,k) \in I_\varepsilon(p)} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p + \sum_{(j,k) \notin I_\varepsilon(p)} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \right) < \frac{1}{mn} \cdot mn \cdot \frac{\varepsilon}{2M^p} M^p + \frac{1}{mn} \cdot mn \cdot \frac{\varepsilon}{2} = \varepsilon$$

elde ederiz.

Bu da $x_{jk} \rightarrow L$ ($w^2(\Delta^{\tilde{\alpha}}_p)$) anlamına gelir.

Sonuç 3.10. $x = (x_{jk}) \in l_\infty^2(\Delta^{\tilde{\alpha}})$ ve $x_{jk} \rightarrow L$ ($\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2)$) ise aynı zamanda $(C, 1, 1)(\Delta^{\tilde{\alpha}})$ 'dir. Fakat $x = (x_{jk})$ yakınsak olmak zorunda değildir.

Örnek 3.11. $x = (x_{jk})$ bir dizi ve her $k \in N$ için $\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} = (-1)^j$ olarak tanımlarsak

$$\lim_{m,n} \frac{1}{mn} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n \Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} = 0$$

olur. Ama $x = (x_{jk})$ istatistiksel yakınsak değildir.

Tanım 3.12. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi olsun. $\forall \varepsilon > 0$ için öyle $N_0 \in N$ ve $M_0 \in N$ sayıları var ve tüm $j \geq N_0, k \geq M_0$ için

$$\lim_{m,n \rightarrow \infty} \frac{1}{mn} \left| \{(j, k); j \leq m, k \leq n: |\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk} - x_{N_0 M_0})| \geq \varepsilon\} \right| = 0$$

oluyorsa $x = (x_{jk})$ çift indisli bir $\Delta^{\tilde{\alpha}} -$ istatistiksel Cauchy dizisidir.

Teorem 3.13. Eğer $x = (x_{jk})$ çift indisli bir $\Delta^{\tilde{\alpha}} -$ istatistiksel yakınsak bir dizi ise $x = (x_{jk})$, $\Delta^{\tilde{\alpha}} -$ istatistiksel Cauchy dizisidir.

İspat: Varsayalım ki $\forall \varepsilon > 0$ ve $x_{jk} \rightarrow L (\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2))$ olsun. Doğaldır ki hemen hemen tüm $j, k \in N$ için $|\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}) - L| < \frac{\varepsilon}{2}$ ve seçilen $N_0, M_0 \in N$ sayıları için $|\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{N_0M_0}) - L| < \frac{\varepsilon}{2}$ dir. Şimdi biz hemen hemen tüm $j, k \in N$ için

$$|\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}) - \Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{N_0M_0})| = |\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}) - L + L - \Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{N_0M_0})| < |\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{jk}) - L| + |\Delta^{\tilde{\alpha}}(x_{N_0M_0}) - L| < \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{2} = \varepsilon$$

yazabiliriz. Böylece $x = (x_{jk})$, $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ – istatistiksel *Cauchy* dizisidir.

Tanım 3.14. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizinin kesirli De la Vallée-Poussin ortalaması

$I_n = [n - \mu_n + 1, n]$ ve $J_m = [m - \lambda_m + 1, m]$ olmak üzere

$$t_{m,n}(x) = \frac{1}{\lambda_m \mu_n} \sum_{j \in J_m} \sum_{k \in I_n} \Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk}$$

şeklinde tanımlanır.

Tanım 3.15. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi olmak üzere

$$(P) \lim_{m,n \rightarrow \infty} \frac{1}{\lambda_m \mu_n} \sum_{j \in J_m} \sum_{k \in I_n} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p = 0$$

ise $x = (x_{jk})$, L ye kuvvetli $\Delta_p^{\tilde{\alpha}}$ – De la Vallée-Poussin toplanabilirdir denir. Tüm kuvvetli $(V, \lambda, \mu)(\Delta_p^{\tilde{\alpha}})$ toplanabilir dizilerin kümesini $[V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}})$ ile göstereceğiz.

Eğer $\lambda_m = m$, $\mu_n = n$ ise kuvvetli $\Delta_p^{\tilde{\alpha}}$ – De la Vallée-Poussin toplanabilirliği, kuvvetli $\Delta_p^{\tilde{\alpha}}$ – *Cesaro* toplanabilirliğe indirgenir, yani $[V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}) = [C, 1, 1](\Delta_p^{\tilde{\alpha}})$ dir.

Tanım 3.16. $x = (x_{jk})$ çift indisli bir dizi, $\forall \varepsilon > 0$ için $K \subset N \times N$

$$K = \{j \in J_m, k \in I_n : |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}$$

olarak tanımlandığında $\delta_{\lambda, \mu}(K) = 0$ oluyorsa yani;

$$\delta_{\lambda, \mu}(K) = (P) \lim_{m,n \rightarrow \infty} \frac{1}{\lambda_m \mu_n} |\{j \in J_m, k \in I_n : |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}| = 0$$

ise $x = (x_{jk})$ dizisi L ye $\Delta^{\tilde{\alpha}} - (\lambda, \mu)$ istatistiksel yakınsaktır denir. $x = (x_{jk})$ çift indisli dizisi $\Delta^{\tilde{\alpha}} - (\lambda, \mu)$ istatistiksel yakınsak ise $st_{\lambda, \mu} - \lim_{m,n \rightarrow \infty} \Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} = L$ şeklinde yazacağız.

Tüm (λ, μ) istatistiksel yakınsak çift indisli dizilerin kümesini $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda, \mu})$ ile göstereceğiz.

$\lambda_m = m$, $\mu_n = n$ olması durumunda $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda, \mu})$ yerine $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2)$ yazacağız.

$\delta_2(K) \leq \delta_{\lambda, \mu}(K)$ olduğu için $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda, \mu}) \subset \Delta^{\tilde{\alpha}}(S_2)$ kapsamını elde ederiz.

Teorem 3.17. $\lambda = (\lambda_m)$ ve $\mu = (\mu_n)$, Λ kümesine ait olan iki dizi olsun. Bu takdirde

- i. Eğer $x_{jk} \rightarrow L ([V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}))$ ise $x_{jk} \rightarrow L (\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda, \mu}))$ dir, fakat tersi her zaman doğru değildir,

- ii. Eğer $x_{jk} \in l_2^\infty(\Delta_2^{\tilde{\alpha}})$ ve $x_{jk} \rightarrow L(\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda,\mu}))$ ise $x_{jk} \rightarrow L([V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}))$ ve böylece $x_{jk} \rightarrow L([C, 1, 1](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}))$,
- iii. $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda,\mu})^\infty = [V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}) \cap l_2^\infty(\Delta_2^{\tilde{\alpha}})$ dir.

Teorem 3.18. $\lambda = (\lambda_m), \mu = (\mu_n), \theta = (\theta_m), \gamma = (\gamma_n)$ dizileri tüm $m, n \in N_{n_0}$ için $\lambda_m \leq \theta_m, \mu_n \leq \gamma_n$ koşulunu sağlayan Λ kümesinin dört elemanı olsun. Bu durumda;

i. Eğer $\liminf_{m,n \rightarrow \infty} \frac{\lambda_m \mu_n}{\theta_m \gamma_n} > 0$ ise $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\theta,\gamma}) \subseteq \Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda,\mu})$. (3.1)

ii. Eğer $\liminf_{m \rightarrow \infty} \frac{\lambda_m}{\theta_m} = 1$ ve $\liminf_{n \rightarrow \infty} \frac{\mu_n}{\gamma_n} = 1$ ise $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda,\mu}) \subseteq \Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\theta,\gamma})$. (3.2)

İspat: i. tüm $m, n \in N_{n_0}$ için $\lambda_m \leq \theta_m, \mu_n \leq \gamma_n$ koşulları sağlansın ve $\liminf_{m,n \rightarrow \infty} \frac{\lambda_m \mu_n}{\theta_m \gamma_n} > 0$ olduğunu kabul edelim.

$J_{m_1} = [m - \lambda_m + 1, m], J_{m_2} = [m - \theta_m + 1, m], I_{n_1} = [n - \mu_n + 1, n], I_{n_2} = [n - \gamma_n + 1, n]$ olarak tanımlanırsa $J_{m_1} \subset J_{m_2}$ ve $I_{n_1} \subset I_{n_2}$ olur ve bu nedenle biz her $\varepsilon > 0$ için $\{(j, k): j \in J_{m_2}, k \in I_{n_2}: |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - L| \geq \varepsilon\} \supset \{(j, k): j \in J_{m_1}, k \in I_{n_1}: |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}$ elde ederiz. Buradan

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\theta_m \gamma_n} |\{(j, k): j \in J_{m_2}, k \in I_{n_2}: |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}| \\ & \geq \frac{\lambda_m \mu_n}{\theta_m \gamma_n} \frac{1}{\lambda_m \mu_n} |\{(j, k): j \in J_{m_2}, k \in I_{n_2}: |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}| \end{aligned}$$

yazabiliriz. Son eşitsizlikte her iki tarafta *Pringsheim* limit alırsak $(m, n \rightarrow \infty) \Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\theta,\gamma}) \subseteq \Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda,\mu})$ elde ederiz.

ii. $x = (x_{jk}) \in \Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda,\mu})$ ve $\liminf_{m \rightarrow \infty} \frac{\lambda_m}{\theta_m} = 1, \liminf_{n \rightarrow \infty} \frac{\mu_n}{\gamma_n} = 1$ olduğunu kabul edelim. $J_{m_1} \subset J_{m_2}$ ve $I_{n_1} \subset I_{n_2}$ olduğundan tüm $m, n \in N_{n_0}$ ve her $\varepsilon > 0$ için;

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\theta_m \gamma_n} |\{(j, k): j \in J_{m_2}, k \in I_{n_2}: |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}| \\ & = \frac{1}{\theta_m \gamma_n} |\{m - \theta_m + 1 \leq j < m - \lambda_m, n - \gamma_n + 1 \leq k < n - \mu_n: |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}| \\ & \quad + \frac{1}{\theta_m \gamma_n} |\{(j, k): j \in J_{m_1}, k \in I_{n_1}: |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}| \\ & \leq \frac{(\theta_m - \lambda_m)(\gamma_n - \mu_n)}{\theta_m \gamma_n} + \frac{1}{\lambda_m \mu_n} |\{(j, k): j \in J_{m_1}, k \in I_{n_1}: |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}| \\ & \leq \left(1 - \frac{\lambda_m}{\theta_m}\right) \left(1 - \frac{\mu_n}{\gamma_n}\right) + \frac{1}{\lambda_m \mu_n} |\{(j, k): j \in J_{m_1}, k \in I_{n_1}: |\Delta^{\tilde{\alpha}}x_{jk} - L| \geq \varepsilon\}| \end{aligned}$$

$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{\lambda_m}{\theta_m} = 1, \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\mu_n}{\gamma_n} = 1$ ve $x = (x_{jk}) \in \Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda,\mu})$ olduğundan eşitsizliğin her iki tarafının $m, n \rightarrow \infty$ iken limiti alınırsa $\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda,\mu}) \subseteq \Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\theta,\gamma})$ elde edilir.

Teorem 3.19. $\lambda = (\lambda_m), \mu = (\mu_n), \theta = (\theta_m), \gamma = (\gamma_n)$ dizileri tüm $m, n \in N_{n_0}$ için $\lambda_m \leq \theta_m, \mu_n \leq \gamma_n$ koşulunu sağlayan Λ kümesinin dört elemanı olsun.

- i. Eğer (3.1) sağlanırsa $[V, \theta, \gamma](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}) \subset [V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}})$ ' dir.
- ii. Eğer (3.2) sağlanırsa $l_2^\infty(\Delta^{\tilde{\alpha}}) \cap [V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}) \subset [V, \theta, \gamma](\Delta_p^{\tilde{\alpha}})$ ' dir.

İspat: $i. m, n \in N_{n_0}$ için $\lambda_m \leq \theta_m, \mu_n \leq \gamma_n$ koşulları sağlansın. $J_{m_1} \subset J_{m_2}$ ve $I_{n_1} \subset I_{n_2}$ olduğundan her $\varepsilon > 0$ için;

$$\frac{1}{\theta_m \gamma_n} \sum_{j \in J_{m_2}} \sum_{k \in I_{n_2}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \geq \frac{1}{\theta_m \gamma_n} \sum_{j \in J_{m_1}} \sum_{k \in I_{n_1}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p$$

yazıp eşitsizliğin sağ tarafını $\lambda_m \mu_n$ ile çarpıp bölersek

$$\frac{1}{\theta_m \gamma_n} \sum_{j \in J_{m_2}} \sum_{k \in I_{n_2}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \geq \frac{\lambda_m \mu_n}{\theta_m \gamma_n} \frac{1}{\lambda_m \mu_n} \sum_{j \in J_{m_1}} \sum_{k \in I_{n_1}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p$$

yazabiliriz. Her iki taraftan limit alır ve (3.1)'i kullanırsak $[V, \theta, \gamma](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}) \subset [V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}})$ elde ederiz.

iii. $x = (x_{jk}) \in l_2^\infty(\Delta^{\tilde{\alpha}}) \cap [V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}})$ ise $x = (x_{jk}) \in l_2^\infty(\Delta^{\tilde{\alpha}})$ dir. Bundan dolayı tüm j, k ler için öyle bir $M > 0$ sayısı vardır ki $|\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L| < M$ olur. $J_{m_1} \subset J_{m_2}$ ve $I_{n_1} \subset I_{n_2}$ olduğundan her $\varepsilon > 0$ ve tüm $m, n \in N_{n_0}$ için;

iv.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\theta_m \gamma_n} \sum_{j \in J_{m_2}} \sum_{k \in I_{n_2}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \\ &= \frac{1}{\theta_m \gamma_n} \sum_{j \in J_{m_2} - J_{m_1}} \sum_{k \in I_{n_2} - I_{n_1}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p + \frac{1}{\theta_m \gamma_n} \sum_{j \in J_{m_1}} \sum_{k \in I_{n_1}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \\ &\leq \frac{(\theta_m - \lambda_m)(\gamma_n - \mu_n)}{\theta_m \gamma_n} M + \frac{1}{\theta_m \gamma_n} \sum_{j \in J_{m_1}} \sum_{k \in I_{n_1}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \\ &\leq \left(1 - \frac{\lambda_m}{\theta_m}\right) \left(1 - \frac{\mu_n}{\gamma_n}\right) + \frac{1}{\lambda_m \mu_n} \sum_{j \in J_{m_1}} \sum_{k \in I_{n_1}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \end{aligned}$$

Bu nedenle $l_2^\infty(\Delta^{\tilde{\alpha}}) \cap [V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}) \subset [V, \theta, \gamma](\Delta_p^{\tilde{\alpha}})$ elde edilir.

Sonuç 3.20. $\lambda = (\lambda_m), \mu = (\mu_n), \theta = (\theta_m), \gamma = (\gamma_n)$ dizileri tüm $m, n \in N_{n_0}$ için $\lambda_m \leq \theta_m, \mu_n \leq \gamma_n$ koşulunu sağlayan Λ kümesinin dört dizisi olsun. Eğer (3.2) sağlanırsa $l_2^\infty(\Delta^{\tilde{\alpha}}) \cap [V, \lambda, \mu](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}) \subset l_2^\infty(\Delta^{\tilde{\alpha}}) \cap [V, \theta, \gamma](\Delta_p^{\tilde{\alpha}})$ kapsamasını elde ederiz.

Teorem 3.21. $\lambda = (\lambda_m), \mu = (\mu_n), \theta = (\theta_m), \gamma = (\gamma_n)$ dizileri tüm $m, n \in N_{n_0}$ için $\lambda_m \leq \theta_m, \mu_n \leq \gamma_n$ koşulunu sağlayan Λ kümesinin dört dizisi olsun. Eğer önce (3.2) sonra (3.1) sağlanırsa; $x_{jk} \rightarrow L([V, \theta, \gamma](\Delta_p^{\tilde{\alpha}})) \Rightarrow x_{jk} \rightarrow L(\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda, \mu}))$ ve $[V, \theta, \gamma](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}) \subset \Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda, \mu})$ kapsama kesindir.

İspat: $\varepsilon > 0$ ve $x_{jk} \rightarrow L([V, \theta, \gamma](\Delta_p^{\tilde{\alpha}}))$ olsun. Biz

$$\begin{aligned} \sum_{j \in J_{m_2}} \sum_{k \in I_{n_2}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p &\geq \sum_{j \in J_{m_1}} \sum_{k \in I_{n_1}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \\ &\geq \sum_{\substack{j \in J_{m_1} \\ |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L| \geq \varepsilon}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \\ &\geq \left| \{(j, k); j \in J_{m_1}, k \in I_{n_1} : |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \geq \varepsilon\} \right|. \varepsilon \end{aligned}$$

eşitsizliğini elde ederiz. Buradan tüm $m, n \in N_{n_0}$ için

$$\frac{1}{\theta_m \gamma_n} \sum_{j \in J_{m_2}} \sum_{k \in I_{n_2}} |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \geq \frac{\lambda_m \mu_n}{\theta_m \gamma_n} \frac{1}{\lambda_m \mu_n} |\{(j, k); j \in J_{m_1}, k \in I_{n_1} : |\Delta^{\tilde{\alpha}} x_{jk} - L|^p \geq \varepsilon\}| \cdot \varepsilon$$

elde edilir ve (3.1)'den dolayı $x_{jk} \rightarrow L \left(\Delta^{\tilde{\alpha}}(S_{\lambda, \mu}) \right)$ ulaşılır.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada P. Baliarsingh (2016) tarafından tanımlanan çift indisli dizilerin kesir dereceli fark operatörleriyle;

Çift indisli kesirli fark dizilerinin istatistiksel yakınsaklığını ($\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –istatistiksel yakınsaklığı), $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –sınırlılığını, $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –istatistiksel *Cauchy* dizisini, $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –Cesaro toplanabilirliğini, kuvvetli $\Delta_p^{\tilde{\alpha}}$ –*Cesaro* toplanabilirliğini, $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –De la Vallée-Poussin ortalamasını, kuvvetli $\Delta_p^{\tilde{\alpha}}$ –De la Vallée-Poussin toplanabilirliğini ve $\Delta^{\tilde{\alpha}} - (\lambda, \mu)$ istatistiksel yakınsaklığı tanımları verildi.

$\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –istatistiksel yakınsak çift indisli bir dizinin aynı zamanda $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –istatistiksel *Cauchy* dizisi olduğunu, kuvvetli $\Delta_p^{\tilde{\alpha}}$ –*Cesaro* toplanabilir olan çift indisli dizilerin $\Delta^{\tilde{\alpha}}$ –istatistiksel yakınsak olduğunu ve kuvvetli $\Delta_p^{\tilde{\alpha}}$ –De la Vallée-Poussin toplanabilirse $\Delta^{\tilde{\alpha}} - (\lambda, \mu)$ istatistiksel yakınsak olduğu sonuçlarına ulaşıldı.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar bu makalenin yazılmasında eşit katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Pringsheim A. 1900. Zur theorie der zweifach unendlichen Zahlenfolgen. *Mathematische Annalen*, 53 (3): 289-321.
- [2] Türkmenoğlu A. 1993. Bazı çift indisli dizi uzayları. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [3] Kızılmaz H. 1981. On certain sequence spaces. *Canadian Mathematical Bulletin*, 24 (2): 169-176.
- [4] Et M., Çolak R. 1995. On some generalized difference sequence spaces. *Soochow J. Math.*, 21 (4): 377-386.
- [5] Baliarsingh P. 2013. Some new difference sequence spaces of fractional order and their dual spaces. *Applied Mathematics and Computation*, 219 (18): 9737-9742.
- [6] Baliarsingh P., Dutta S. 2015. A unifying approach to the difference operators and their applications. *Boletim da Sociedade Paranaense de Matemática*, 33 (1): 49-57.
- [7] Baliarsingh P. 2016. On difference double sequence spaces of fractional order. *Indian Journal Mathematics*, 58: 287-310.
- [8] Baliarsingh P., Kadak U., Mursaleen M. 2018. On statistical convergence of difference sequences of fractional order and related Korovkin type approximation theorems. *Quaestiones Mathematicae*, 41 (8): 1117-1133.
- [9] Boos J., Cass F.P. 2000. *Classical and modern methods in summability*. Clarendon Press.
- [10] Burkill J.C., Burkill H. 1980. *A Second Course in Mathematical Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge, New York.
- [11] Fridy J.A. 1985. On statistical convergence. *Analysis*, 5 (4): 301-313.

- [12] Mursaleen M. 2000. λ -statistical convergence. *Mathematica Slovaca*, 50 (1): 111-115.
- [13] Mursaleen M., Çakan C., Mohiuddine S.A., Savaş E. 2010. Generalized statistical convergence and statistical core of double sequences. *Acta Mathematica Sinica, English Series*, 26 (11): 2131-2144.
- [14] Mursaleen M., Edely O.H. 2003. Statistical convergence of double sequences. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 288 (1): 223-231.

Araştırma Makalesi / Research Article

KIC 7821010 Çift Yıldız Sisteminin Işık Eğrisi ve ETV Analizi

Çağlayan NEHİR^{1*}, İbrahim BULUT²

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

²Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Uzay Bilimleri ve Teknolojileri Bölümü
(ORCID: 0000-0003-3195-9196) (ORCID: 0000-0002-7128-8887)

Öz

Bu çalışmada, *Kepler* uzay teleskobuyla gözlenen basık yörüngeli ayrık tür KIC 7821010 çift yıldız sisteminin ışık ve ETV eğrilerinin analizleri yapılmıştır. Işık eğrisi ve bileşenlerin dikine hız eğrileri eş zamanlı analiz edilmiş ve elde edilen çözümler ile sistemin mutlak parametreleri hesaplanmıştır. ETV analizi için Python tabanlı iki adet kod yazılmıştır. Bu kodlar kullanılarak *Kepler* veritabanından alınan ışık eğrilerinden tutulma zamanları hesaplanmış ve ışık zaman etkisiyle birlikte dinamik etki de göz önüne alınarak ETV analizi yapılmıştır. ETV grafiğinde değişime neden olarak sisteme çekimsel olarak bağlı yaklaşık 991 ± 2 gün dönemli ve $2.05 \pm 0.06 M_J$ kütleli üçüncü bir bileşenin varlığı önerilmiştir.

Anahtar kelimeler: Çift yıldız, ötegezegen, ETV analizi.

Light Curve and ETV Analyses of KIC 7821010 Binary Star System

Abstract

Light curve and ETV curve of eccentric detached-type KIC 7821010 binary star system which was observed by *Kepler* space telescope were analysed in this work. Light curve and radial velocity curves of components were analysed simultaneously and absolute parameters of the system were computed by using that obtained solutions. Two Python based codes were written for ETV analysis. Using these codes, eclipse timings were calculated from light curves which were downloaded from Kepler database and ETV analysis was conducted taking light time effect and dynamical effect into account. It is suggested that a third body with approximately 991 ± 2 day period and $2.05 \pm 0.06 M_J$ masses which is bounded the system gravitationally causes the variations in ETV graph.

Keywords: Binary star, extrasolar planet, ETV analysis.

1. Giriş

Örten çift yıldız sistemleri yıldız astrofiziğinde oldukça önemli kaynaklardır. 2009-2013 yılları arasında görev yapan *Kepler* uzay teleskobuyla yapılan hassas ve kesintisiz gözlemler sayesinde örten çift yıldız sistemlerinin araştırılmasında yeni bir çıkış açılmıştır. Kepler-16 sisteminin keşfiyle [1] çift yıldız sistemlerinin etrafında dolanan gezegenler (circumbinary planets, P-type planets) olduğu görülmüştür. Bu tür çoklu sistemler üzerine yapılan çalışmalar dinamik evrimin anlaşılması, sisteme dâhil olan bileşenlerin yörünge parametrelerinin belirlenebilmesi açısından önemlidir.

Bir örten çift yıldız sisteminde gözlenen ve hesaplanan tutulma zamanlarının farkı düzenli veya düzensiz değişim (eclipse timing variation, ETV) gösterebilir. ETV diyagramında değişime neden olan fiziksel olaylar, bileşenler arası kütle aktarımı veya kaybı, açısal momentum kaybı, dış merkezli yörüngelerde eksen dönmesi, sisteme çekimsel olarak bağlı cisim veya cisimler nedeniyle ortak kütle merkezi etrafında dolanımı sırasında meydana gelen ışık zaman gecikmesi etkisi (light travel time effect, LTE) ve aktif yıldızlardaki manyetik çevrim olarak söylenebilir [2].

Örten çift sistem, ortak kütle merkezi etrafında yörüngesi üzerinde hareket ederken sistemin tutulma zamanı, gözlemciye ışığın aldığı yol ölçeğinde daha erken veya geç gelerek çevrimsel bir değişim gösterir [3, 4]. Bununla birlikte, sistem bileşenleri birbirleriyle etkileşime girerek yörünge

*Sorumlu yazar: caglayannehir@gmail.com

Geliş Tarihi: 16.10.2019, Kabul Tarihi: 16.03.2020

dönemlerini etkileyen yörüngesel tedirginlikler gösterebilirler. Dinamik etki olarak adlandırılan bu tesir [5-8] sistemin döneminde gerçek bir değişime neden olur. ETV analizi kendi başına sistem bileşenlerinin kütlelerini ve yörünge parametrelerini hesaplayabilmek için yeterli olmasından dolayı, ETV gösteren sistemlere büyük ilgi gösterilmektedir.

Bu çalışmada, KIC 7821010 örten çift yıldız sisteminin ışık eğrisi ve radyal hız eğrileri eş zamanlı analiz edilmiş ve ETV analizleri yapılmıştır. ETV analizleri yapılırken LTE'yle birlikte dinamik etki de göz önüne alınmıştır.

2. KIC 7821010

KIC 7821010 (KOI-2938, $V=10^m.92$), yaklaşık $P = 24.2$ gün dönemli, Algol türü, basık yörüngeli örten bir çift yıldız sistemidir [9]. *Kepler* uzay teleskobu tarafından yaklaşık dört yıl boyunca gözlenmiştir. Borkovits ve ark. [10] tarafından sistemin ETV analizi yapılarak kütlesi $2.5 M_J$ olan üçüncü bir bileşenin varlığından bahsedilmiştir. Işık eğrisi analizi JKTEBOP programıyla yapılmıştır [11, 12]. Ayrıca yine bu çalışmada yedi HIDES tayfı elde edilip bileşenlerin dikine hızları belirlenmiştir.

3. Gözlemsel Veriler ve Verilerin Analizlere Hazırlanması

Bu çalışmada, *Kepler* uzay teleskobunun yaklaşık dört yıllık verisi kullanılmıştır. Bu teleskoptaki gözlem zamanları "Quarter" adı verilen 17 döneme ayrılmıştır. Ayrıca veriler, poz süresinin aralığına göre uzun ritim (long-cadence, LC) ve kısa ritim (short-cadence, SC) olarak ikiye ayrılmıştır. KIC 7821010 sistemi için LC verisi 17 dönemin tümünü, SC verisi ise 2. dönem ve 9.-17. dönemler arasında (17 dâhil) kapsamaktadır.

Işık eğrisi analizi için bir gecelik SC verisi, ışık eğrisinde tutulma görülen evrelerdeki nokta sayısı diğer evrelere göre daha yoğun olacak şekilde hazırlanmıştır. Ayrıca Helminiak ve ark. [11] tarafından elde edilen bileşenlerin dikine hızları eş zamanlı olarak analize dâhil edilmiştir. Işık eğrisinde evrelendirme yapılırken kullanılan ışık elemanları aşağıda verilmiştir.

$$\text{Min I} = BJD\ 2454969.615845 + 24^s.2382426 \times E \quad (1)$$

ETV analizi için birinci tutulma zamanları kullanılmıştır. Gauss modelleme yöntemini kullanan Python tabanlı en küçük kareler yöntemiyle eğri modelleme paketi 'LMFIT' [13], Python dilinde yazdığımız bir koda uygulanarak tutulma zamanları hesaplanmıştır. Tüm dönemlerdeki ışık eğrilerinden, SC verisi var olan dönemler için SC verisi ve diğer dönemler için LC verisi kullanılarak 58 tutulma zamanı ETV analizinde kullanılmak üzere belirlenmiştir.

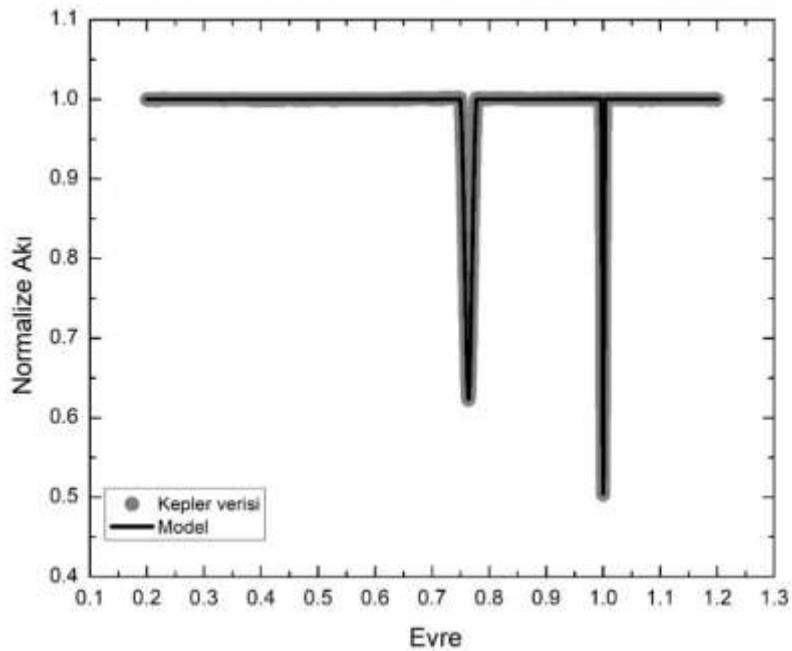
4. Işık Eğrisi Analizi

Analizler Wilson-Devinney (WD) [14] metodunun 2015 versiyonunda yapılmıştır. Çözümleri için ayrık çift sistemler için kullanılan MOD 2 seçilmiştir. Sistemin fiziğine uygun olarak bazı parametreler analiz sırasında sabit alınmıştır. Buna göre birinci bileşenin sıcaklığı $T_1=6538$ K [15], çift sistemin kütle oranı $q = 0.956$ [12] olarak alınmıştır. Bileşenlerin bolometrik yansıma katsayıları ($A_1=A_2=0.5$, [16]) ve çekimsel kararım katsayılarının ($g_1=g_2=0.32$, [17]) değerleri konvektif atmosfer kabulü altında sabit alınmıştır.

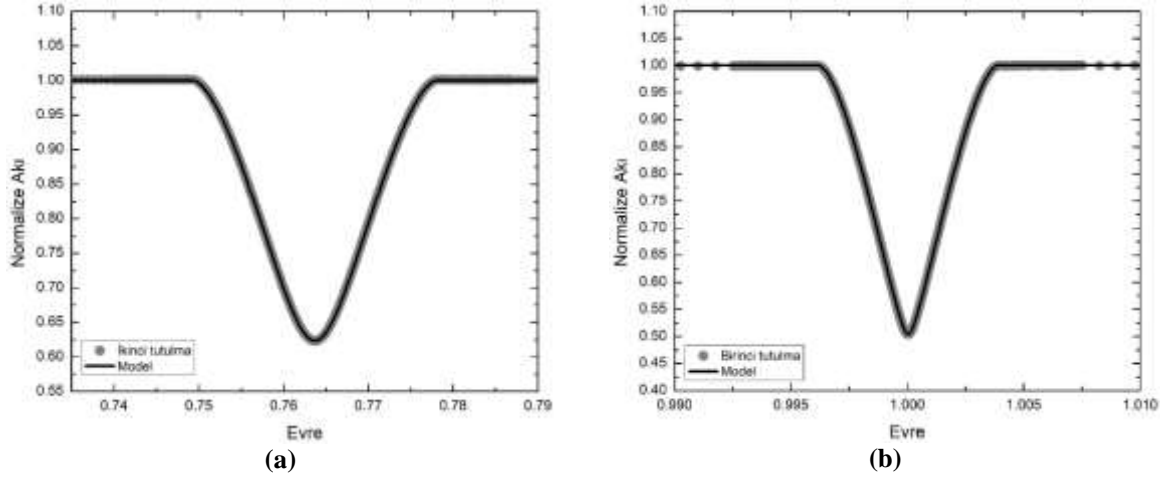
Analizlerde serbest bırakılan parametreler; T_0 çift yıldız için referans tutulma zamanı, P çift bileşenin yörünge dönemi, PSHIFT dönemdeki kayma miktarı, e yörünge dış merkezliliği, ω enberi noktasının boylamını, i çift bileşenin yörünge eğikliği, $V\gamma$ çift sistemin hızı, a yörünge yarı-büyük eksen uzunluğu, T_2 ikinci bileşenin sıcaklığını, L_1 birinci bileşenin kesirsel ışınım gücü ve $\Omega_{1,2}$ yüzey potansiyelleridir. Işık eğrisi ve dikine hız eğrilerinin eş zamanlı çözümlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 1'de listelenmiştir. Bu tabloda $r_{1,2}$ bileşenlerin kesirsel yarıçaplarını göstermektedir. Çözümlerden hesaplanan kuramsal ışık eğrisiyle, gözlem noktalarının uyumu Şekil 1'de, tutulma zamanlarının yakın görünümü Şekil 2'de ve kuramsal dikine hız eğrileriyle gözlem noktalarının uyumu da Şekil 3'te görülmektedir.

Tablo 1. KIC 7821010 sisteminin ışık eğrisi analizi sonucunda hesaplanan değerler

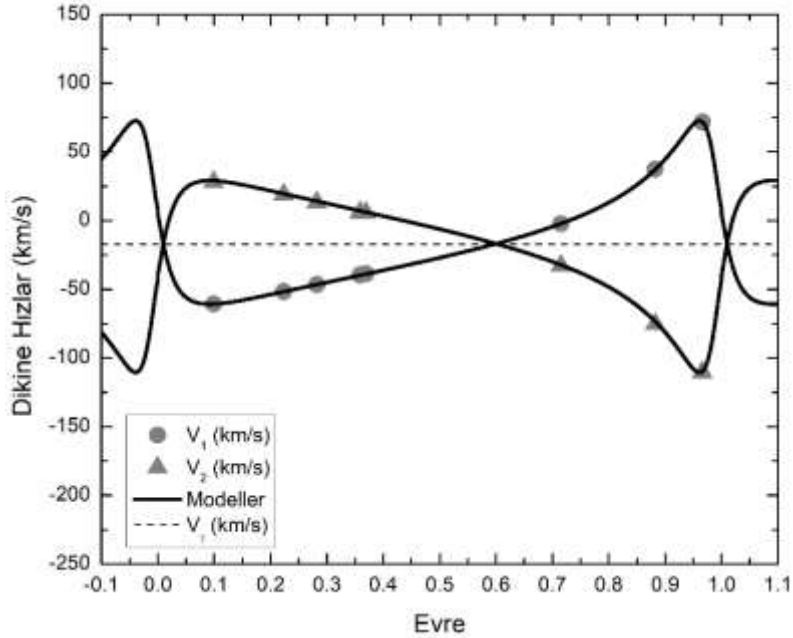
Parametre	Değer
T_0 (BJD)	2454969.615845
P (gün)	24.2382426
a (R_\odot)	48.01 ± 0.79
e	0.6790 ± 0.0001
ω ($^\circ$)	59.247 ± 0.002
PSHIFT	0.0730 ± 0.0001
$V\gamma$ (km/sn)	-17.21 ± 0.72
i ($^\circ$)	89.550 ± 0.001
T_1 (K)	6538
T_2 (K)	6417 ± 203
Ω_1	40.893 ± 0.006
Ω_2	40.176 ± 0.007
q	0.956
$A_1 = A_2$	0.5
$g_1 = g_2$	0.32
$L_1/(L_1+L_2)$	0.5294 ± 0.0002
$L_2/(L_1+L_2)$	0.4706
L_2/L_1	0.8895
L_3/L_{Top}	0
r_1 (pole)	0.02637 ± 0.00001
r_1 (point)	0.02639 ± 0.00001
r_1 (side)	0.02637 ± 0.00001
r_1 (back)	0.02639 ± 0.00001
r_2 (pole)	0.02581 ± 0.00001
r_2 (point)	0.02583 ± 0.00001
r_2 (side)	0.02581 ± 0.00001
r_2 (back)	0.02583 ± 0.00001



Şekil 1. KIC 7821010 sisteminin tüm ışık eğrisi.



Şekil 2. Tutulma çukurları ve model uyumunun yakından görünümü. Sol panelde (a) ikinci, sağ panelde (b) birinci tutulma çukurları gösterilmiştir.



Şekil 3. Bileşenlerin dikine hızları ve model eğrileri. Kesikli çizgi sistemin hızını göstermektedir.

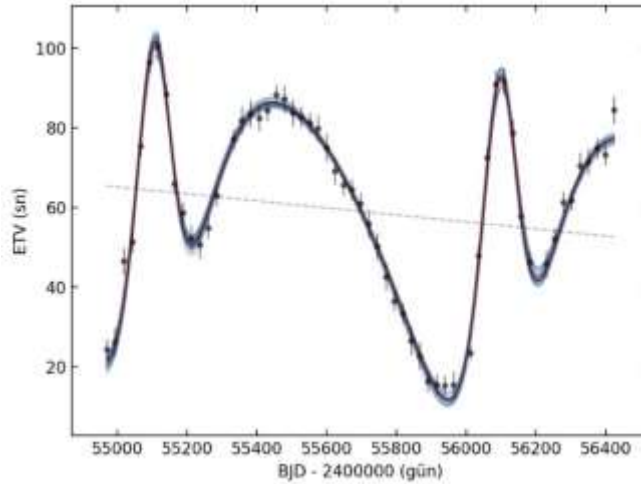
4. ETV Analizi

Sisteme çekimsel dâhil ilave bir cisim olması durumunda gözlenen ve hesaplanan tutulma zamanlarının farkı sinüs benzeri bir değişim gösterir. LTE olarak adlandırdığımız bu etki Irwin [3] tarafından açıklanmıştır. Basık yörüngeli çift yıldız olan KIC 7821010 sisteminin ETV diyagramında LTE dışında, yörüngesel tedirginlikler nedeniyle meydana gelen dinamik etki de görülmektedir. Çözümlmelerde LTE ile birlikte Borkovits ve ark. [7] tarafından ifade edilen dinamik etki de göz önüne alınmıştır.

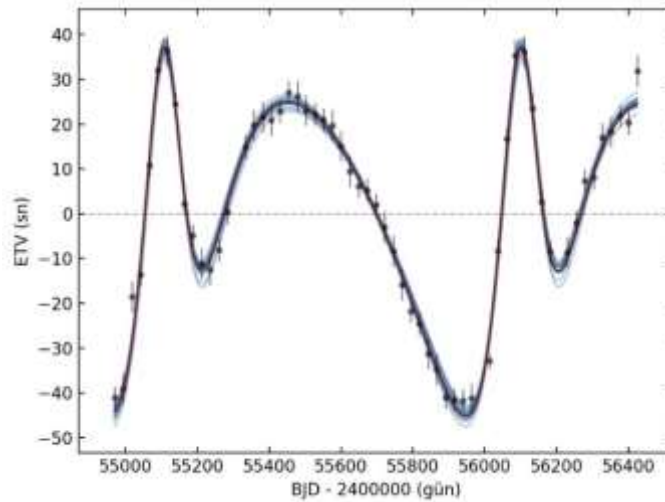
ETV analizi için Python programlama dilinde bir kod yazılmıştır. Bu kod, Nested-sampling algoritmasıyla çalışan 'MultiNest' [18] kodunun Python tabanlı versiyonu 'PyMultiNest' [19] versiyonunu kullanmaktadır. ETV analizi sonucunda elde edilen parametreler Tablo 2'de, Borkovits ve ark. [10] tarafından hesaplanan değerler ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekil 4'te modeller doğrusal model ile birlikte, Şekil 5'te doğrusal model çıkarılmış haliyle sadece LTE ve dinamik etki ve Şekil 6'da tüm modellerin verilerden çıkarılmasıyla kalan artıklar gösterilmiştir.

Tablo 1. KIC 7821010 sisteminin ETV analizi sonucunda elde edilen değerler ve Borkovits ve ark.[10] ile karşılaştırması

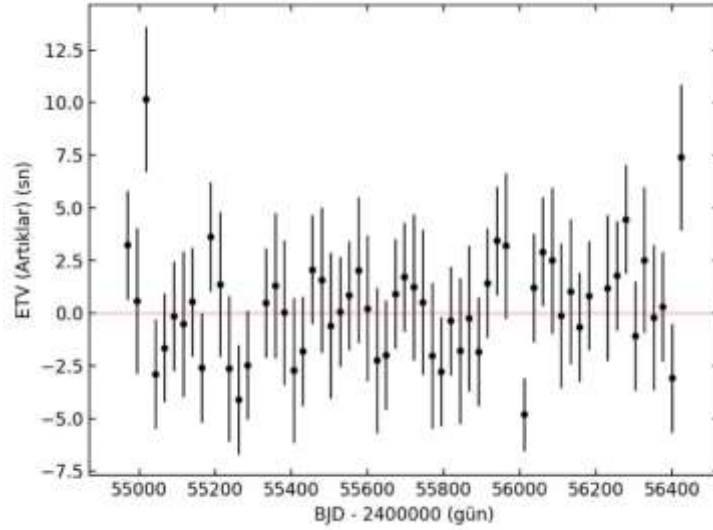
Parametre	Bu çalışma		
	[10]	Posterior	Prior
T_0 (BJD)		54969.6166 $^{+1.44 \times 10^{-5}}_{-1.45 \times 10^{-5}}$	54969.614, 54969.617
P_{12} (gün)	$24.238246 \pm (2 \times 10^{-6})$	24.23823844 $^{+1.08 \times 10^{-6}}_{-1.09 \times 10^{-6}}$	24.237, 24.239
T_s (BJD)	55124 ± 6	55118.8912 $^{+2.6024}_{-2.5735}$	54500, 55500
P_3 (gün)	991 ± 3	991.0954 $^{+1.9236}_{-1.9292}$	600, 1350
e_3	0.372 ± 0.009	0.3822 $^{+0.0066}_{-0.0069}$	0, 0.95
ω_3 (°)	126 ± 2	213.4794 $^{+58.0856}_{-10.3667}$	80, 280
a_3 (R_\odot)	551 ± 23	567.9215 $^{+0.7377}_{-0.7327}$	–
$\cos i_3$	-0.2588	0.1365 $^{+0.0802}_{-0.0930}$	0, 0.25
ΔQ (°)	-19 ± 2	-33.4794 $^{+58.0856}_{-10.3667}$	-180, 180
M_{12} (M_\odot)	2.3 ± 0.3	2.498	–
M_3 (M_J)	2.5 ± 0.3	2.1405 $^{+0.1424}_{-0.1084}$	$(1 \times 10^{-4}), 0.05$



Şekil 4. KIC 7821010 sisteminin ETV analizi. Noktalar, gözlenen ve hesaplanan zamanların hatalarıyla birlikte farkının (O-C) zamana göre değişimini göstermektedir. Kırmızı düz çizgi en iyi modeli, mavi düz çizgiler analizlerde elde edilen rastgele seçilmiş 20 modeli ve kesikli çizgi doğrusal modeli temsil etmektedir.



Şekil 5. Doğrusal model çıkarılmış ETV grafiği.



Şekil 6. ETV eğrisinden en iyi model verileri çıkarıldıktan sonra kalan artıklar.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, KIC 7821010 basık yörüngeli örten çift yıldız sisteminin ışık eğrisi ve ETV analizleri yapılmıştır. Işık eğrisi ve dikine hız eğrileri eş zamanlı olarak WD metodu kullanılarak analiz edilmiş, sistemin geometrik ve fiziksel parametreleri belirlenmiştir. Buna göre sistem oldukça basık ($e = 0.6790 \pm 0.0001$) bir yörüngeye sahiptir. Işık eğrisi çözümlerinden elde edilen parametreler kullanılarak sistemin mutlak parametreleri de hesaplanmış ve bu parametreler Tablo 3'te verilmiştir. Çift sistemin bileşenlerinin kütleleri 1.277 ± 0.019 ve $1.221 \pm 0.019 M_{\odot}$, yarıçapları da 1.291 ± 0.107 ve $1.263 \pm 0.110 R_{\odot}$ olarak belirlenmiştir.

Sistemin Kepler gözlemlerinden hesaplanan tutulma zamanları kullanılarak oluşturulan ETV diyagramında, dönemsel bir değişim görülmüştür. Bu değişimin nedeni için sisteme çekimsel olarak bağlı üçüncü bir cismin varlığı düşünülmüştür. Bu kabul altında üçlü sistemin yörünge parametreleri LTE ve dinamik etki birlikte göz önüne alınarak belirlenmiştir. ETV analizinde, dikine hız eğrisinden belirlenen çift sistem bileşenlerinin kütleleri kullanıldığından, üçüncü cismin kütlesi oldukça duyarlı bir şekilde tayin edilmiştir. Analizler sonucunda üçüncü cismin dönemi ve kütlesi, sırasıyla, yaklaşık olarak 991 ± 2 gün ve $2.14 \pm 0.12 M_J$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre sisteme dâhil olan üçüncü cismin bir ötegezegen olduğu söylenebilir.

Sistemin basık yörüngeli olması eksen dönmesi gösterdiğinin önemli bir kanıtıdır. Ancak sistemin şu ana kadar gözlemlendiği zaman aralığı göz önüne alındığında mevcut veriler ile eksen dönmesi analizi yapmak mümkün olmamıştır. Sistemin gelecekteki yeni tutulma zamanı gözlemleriyle yapılacak ETV analizleriyle hem eksen dönmesi parametreleri belirlenebilecek hem de üçüncü cisim için elde edilen sonuçlar denetlenebilecektir.

Tablo 3. KIC 7821010 çift sisteminin mutlak parametreleri

Mutlak Parametreler	Değer
$M_1 (M_{\odot})$	1.277 ± 0.019
$M_2 (M_{\odot})$	1.221 ± 0.019
$R_1 (R_{\odot})$	1.291 ± 0.107
$R_2 (R_{\odot})$	1.263 ± 0.110
$\log g_1 (\text{cm/sn}^2)$	4.322 ± 0.072
$\log g_2 (\text{cm/sn}^2)$	4.322 ± 0.076
$L_1 (L_{\odot})$	2.728 ± 0.526
$L_2 (L_{\odot})$	2.424 ± 0.485
$M_{\text{bol}1} (\text{kadir})$	3.660 ± 1.110
$M_{\text{bol}2} (\text{kadir})$	3.788 ± 1.236
$d (\text{pc})$	339.8 ± 27.1

Teşekkür

Görüş ve önerilerinden dolayı hakemlere teşekkür ederiz. Bu makale Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı doktora öğrencisi Çağlayan NEHİR'in doktora tez çalışmasından üretilmiştir.

Yazarların Katkısı

Yazarlar çalışmaya eşit oranda (%50) katkı sunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Doyle L.R., Carter J.A., Fabrycky D.C., Slawson R.W., Howell S.B., Winn J.N., Orosz J.A., Prša A., Welsh W.F., Quinn S.N., Latham D., Torres G., Buchhave L.A., Marcy G.W., Fortney J.J., Shporer A., Ford E.B., Lissauer J.J., Ragozzine D., Rucker M., Batalha N., Jenkins J.M., Borucki W.J., Koch D., Middour C.K., Hall J.R., McCauliff S., Fanelli M.N., Quintana E.V., Holman M.J., Caldwell D.A., Still M., Stefanik R.P., Brown W.R., Esquerdo G.A., Tang S., Furesz G., Geary J.C., Berlind P., Calkins M.L., Short D.R., Steffen J.H., Sasselov D., Dunham E.W., Cochran W.D., Boss A., Haas M.R., Buzasi D., Fischer D. 2011. Kepler-16: A Transiting Circumbinary Planet. *Science*, 333 (6049): 1602-1606.
- [2] Hilditch R.W. 2001. *An Introduction to Close Binary Stars an Introduction to Close Binary Stars*. Cambridge University Press, 392s. Cambridge.
- [3] Irwin J.B. 1952. The Determination of a Light-Time Orbit. *The Astrophysical Journal*, 116: 211-217.
- [4] Irwin J.B. 1959. Standard Light-Time Curves. *The Astronomical Journal*, 64: 149-155.
- [5] Borkovits T., Érdi B., Forgács-Dajka E., Kovács T. 2003. On the Detectability of Long Period Perturbations in Close Hierarchical Triple Stellar Systems. *Astronomy and Astrophysics*, 398 (3): 1091-1102.
- [6] Borkovits T., Csizmadia S., Forgács-Dajka E., Hegedüs T. 2011. Transit Timing Variations in Eccentric Hierarchical Triple Exoplanetary Systems: I. Perturbations on the Time Scale of the Orbital Period of the Perturber. *Astronomy and Astrophysics*, 528: id. A53.
- [7] Borkovits T., Rappaport S., Hajdu T., Sztakovics J. 2015. Eclipse Timing Variation Analyses of Eccentric Binaries with Close Tertiaries in the Kepler Field. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 448 (1): 946-993.
- [8] Rappaport S., Deck K., Levine A., Borkovits T., Carter J., El Mellah I., Sanchis-Ojeda R., Kalomeni B. 2013. Triple-Star Candidates among the Kepler Binaries. *The Astrophysical Journal*, 768 (1): id. 33.
- [9] Slawson R.W., Prša A., Welsh W.F., Orosz J.A., Rucker M., Batalha N., Doyle L.R., Engle S.G., Conroy K., Coughlin J., Gregg T.A., Fetherolf T., Short D.R., Windmiller G., Fabrycky D.C., Howell S.B., Jenkins J.M., Uddin K., Mullally F., Seader S.E., Thompson S.E., Sanderfer D.T., Borucki W., Koch D. 2011. Kepler Eclipsing Binary Stars. II. 2165 Eclipsing Binaries in the Second Data Release, *The Astronomical Journal*, 142 (5): id. 160.
- [10] Borkovits T., Hajdu T., Sztakovics J., Rappaport S., Levine A., Bíró I.B., Klagyivik P. 2016. A Comprehensive Study of the Kepler Triples via Eclipse Timing. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 455 (4): 4136-4165.
- [11] Helminiak K.G., Ukita N., Kambe E., Kozłowski S.K., Sybilski P., Maehara H., Ratajczak M., Konacki M., Pawłaszek R.K. 2017. HIDES Spectroscopy of Bright Detached Eclipsing Binaries

- from the Kepler Field – II. Double- and Triple-Lined Objects. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 468 (2): 1726-1746.
- [12] Helminiak K.G., Konacki M., Maehara H., Kambe E., Ukita N., Ratajczak M., Pigulski A., Kozłowski S.K. 2019. HIDES Spectroscopy of Bright Detached Eclipsing Binaries from the Kepler Field – III. Spectral Analysis, Updated Parameters and New Systems. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 484 (1): 451-475.
- [13] Newville M., Ingargiola A., Stensitzki T., Allen D.B. 2014. LMFIT: Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python. Zenodo.
- [14] Wilson R.E., Devinney E.J. 1971. Realization of Accurate Close-Binary Light Curves: Application to MR Cygni. *The Astrophysical Journal*, 166: 605-619.
- [15] Armstrong D.J., Gómez M.C.Y., Faedi F., Pollacco D. 2014. A Catalogue of Temperatures for Kepler Eclipsing Binary Stars. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 437 (4): 3473-3481.
- [16] Ruciński S. 1969. The Proximity Effects in Close Binary Systems. II. The Bolometric Reflection Effect for Stars with Deep Convective Envelopes. *Acta Astronomic*, 19: 245-255.
- [17] Lucy L.B. 1967. Gravity-Darkening for Stars with Convective Envelopes. *Zeitschrift Für Astrophysik*, 65: 89-92.
- [18] Feroz F., Hobson M.P., Bridges M. 2009. MultiNest: An Efficient and Robust Bayesian Inference Tool for Cosmology and Particle Physics. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 398 (4): 1601-1614.
- [19] Buchner J., Georgakakis A., Nandra K., Hsu L., Rangel C., Brightman M., Merloni A., Salvato M., Donley J., Kocevski D. 2014. X-Ray Spectral Modelling of the AGN Obscuring Region in the CDFS: Bayesian Model Selection and Catalogue. *Astronomy and Astrophysics*, 564: id. A125.

Araştırma Makalesi / Research Article

Seasonal Change of Heavy Metals' Levels in Surface Waters of Siirt Region

Fatih Ahmet ERULAŞ*

*Siirt University, Department of Mathematics and Science Education, TR-56000 Siirt, Turkey
(ORCID: 0000-0002-3506-6881)*

Abstract

The rapid increase in the population of our country, the growing agricultural, industrial, and mining activities in recent years and the necessity to meet the needs of the growing population increase the demand for water rapidly. The increase in the need for water requires monitoring and control of surface clean water resources, which are limited, and determining priority water policies. For this reason, not only the water quality but also the amount of water resources is important. In this study, some heavy and metal determinations (As, Cu, Co, Ni, Cd, Cr, Mn, Pb) were performed in the major surface waters (Kezer, Başur, Bitlis, Botan and Zarova rivers) in Siirt region and seasonal changes were investigated. The amount of heavy metals determined as a result of this study is below the levels determined by WHO (World Health Organization), EPA (Environmental Protection Agency) and TSE (Turkish Standard Institute). However, it was concluded that the levels of these heavy metals analyzed did not change significantly seasonally

Keywords: Siirt region, heavy metal, surface water, seasonal variation.

Siirt Bölgesi Yüzey Sularında Ağır Metal Seviyelerinin Mevsimsel Değişimi

Öz

Ülkemiz nüfusunun hızla artması, son yıllarda artan tarımsal, sanayi ve madencilik faaliyetleri artan nüfusun ihtiyaçlarının karşılanması gerekliliği su talebini hızla artırmaktadır. Su ihtiyacındaki artış, sınırlı olan yüzey temiz su kaynaklarının izlenmesi, kontrol edilmesini öncelikli su politikalarının belirlenmesini gerektirir. Bu nedenle sadece su kalitesi değil, aynı zamanda su kaynaklarının miktarı da önemlidir. Bu çalışmada Siirt bölgesindeki başlıca yüzey sularında (Kezer, Başur, Bitlis, Botan ve Zarova nehirleri) bazı ağır ve metal tespitleri (As, Cu, Co, Ni, Cd, Cr, Mn, Pb) yapılmış ve mevsimsel değişiklikler araştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda belirlenen ağır metal miktarı WHO (Dünya Sağlık Örgütü), EPA (Çevre Koruma Ajansı) ve TSE (Türkiye Standart Enstitüsü) tarafından belirlenen seviyelerin altındadır. Bununla birlikte, analiz edilen bu ağır metallerin seviyelerinin mevsimsel olarak önemli ölçüde değişmediği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Siirt bölgesi, ağır metal, yüzey suyu.

1. Introduction

Heavy metals are metallic elements whose atomic weight is more than 40 and whose electron distribution on its axis is similar, or elements whose specific gravity is more than 5 g/cm³ [1]. Metals are carried into the waters by rock fragments carried by erosion, dust carried by the wind, volcanic activity, burning of forests and vegetation [2]. Heavy metals constitute the most important source of inorganic contamination in the waters. Some heavy metals are required to live in appropriate concentrations and their deficiencies produce a variety of symptomatic disorders. Heavy metals are potentially toxic to organisms at high concentrations, whether necessary or not [3]. Metals that pollute water can be reflected naturally from soil to water sources, and they can also pollute water through industrial, urban and agricultural wastes. The main metals that pollute water and pass from soil to water are Na, K, Ca, Mg, Bi, Sb, Fe and partly Al. Toxic metals that pollute water through industrial and

*Sorumlu yazar: faerulas@hotmail.com

Geliş Tarihi: 04.11.2019, Kabul Tarihi: 09.04.2020

domestic wastes are metals such as Al, Pb, Cd, Ni, Cu, Hg, As, Fr, Co, Mn and Zn. The most dangerous ones are Hg, Cd, Bi, Sb, Pb and As [4].

Of these metals, arsenic is one of the 20 most commonly found elements in the Earth's crust. It is in the range of 1.5-2mg/l in the Earth's crust. The main way of spreading and transporting arsenic to the environment is water [5]. Arsenic is as toxic to all living things as it is to the human body. If more than 10 µg/L of arsenic is present in the water, it creates a lethal effect for all living things in the water [6].

Copper is frequently used in many types of cables, coatings, pesticides, oil refineries as a nutrient additive, and in areas such as pyrotechnics. Ceruloplasmin is found in the structure of many enzymes such as SOD, cytochrome c oxide. Overexposure causes vomiting, abdominal pain, nausea, and liver failure. It causes menkes disease and Wilson's disease, which is a loss of pigment in the hair [7-9].

Cobalt is a relatively rare element of the Earth's crust, being one of the elements that are used abundantly in industry for different purposes [10]. Cobalt, B12, necessary to protect human health, is an essential and useful qualifier because it is part of the vitamin [11]. However, when excessive amounts of cobalt are taken into the body, it is known to adversely affect human health. It is stated that a worker in the cobalt industry suffers from asthma and skin ailments by constantly breathing air containing cobalt compounds [12].

Nickel is a silver white shiny and corrosion resistant metal. It is used in the construction of instruments used in laboratories due to its resistance to chemical substances. It is used in the construction of instruments used in laboratories due to its resistance to chemicals. Another important application of nickel is that it is a catalyst in many organic reactions [13]. Epidemiological studies in humans suggest that water-soluble nickel compounds are important in the formation of liver and nasal cancers exiled [14].

Cadmium is used in many industrial areas such as metal, electrical-electronics, automotive, and space technology [15]. The international cancer research agency has proved that cadmium is a carcinogenic agent in patients with lung, prostate and kidney cancer. [16].

Chromium is frequently used in leather industry, paint, ceramic and glass industry. Chromium is found in natural waters as +3 valued. Cr(VI) is very harmful compared to Cr(III) ion because it easily enters the cell membrane and damages it. Cr (VI) shows mutagenic effect with carcinogenic effect. Blood sugar and cholesterol level in people with chromium deficiency deteriorate [17].

Manganese is used in many areas such as firework making, cleaning products, glass and fuel industry [18]. There is no carcinogenic effect of manganese in the structure of many intracellular enzymes [19]. Excessive intake of manganese results in decreased testosterone levels, muscle weakness and lethargy [20]. Lead is used in many areas of the industry such as automotive, battery, electrical and electronics. Excessive lead intake has been shown to cause lower IQ levels, cancer and central nervous system in humans [21].

In drinking water, heavy metals are present in ppm (mg / L) and ppb (ng / mg) concentrations. It is quite important to know their concentration in drinking water. Table 1 also shows the heavy metal limit concentration in drinking water by WHO, EPA and TSE [22].

Table 1. Some acceptable heavy metal concentrations in drinking water by the WHO, EPA and TSE

Heavy metals	WHO (ng/ml)	EPA (ng/ml)	TSE (ng/ml)
As	10	10	10
Cu	20	20	20
Co	10	10	10
Ni	20	50	50
Cd	5	5	5
Cr	20	20	20
Mn	100	100	100
Pb	10	10	10

The aim of this study is to examine the levels of heavy metals in the surface waters of Siirt region seasonally in accordance with the literature information given above.

2. Material and Methods

2.1. Siirt region and surface waters

Siirt province is located in the southeast of our country, northeast of the Southeastern Anatolia region and south foothills of the Southeastern Taurus Mountains, and between longitudes 41-42 and latitudes 37-38. The center of the province was established on the slopes of Seven Hills between the Botan and Rashan rivers, which are tributaries of the Tigris River, and today it has started to spread into the plain. collection areas of the Tigris River. In the table (Table 2) below, you can find detailed information about surface waters in Siirt region [23].

Table 2. Gives information about the surface waters of Siirt region [23].

Surface Waters	Total Length Km	Length Within Provincial Boundarie Km	Flow rate M ³ /sn
Bitlis River	108,8	56,3	18,5
Botan River	217,5	99	128,6
Kezer River	105	40	19,5
Zarova River	93,8	70	-

2.2. Climate of Siirt Region

The continental climate prevails in Siirt province. Summers are hot and dry, winters are cold and rainy. The north and east of the province gets colder in winter and cooler in summer. The average annual rainfall is 757 mm. In terms of forest presence, Siirt is one of the poorest provinces of Turkey. In some parts of the highlands, rickety shrub and oak communities are encountered. The natural vegetation of the province generally consists of steppe plants. The table (Table 3) below shows the average number of rainy days of the Siirt region by month [24].

Table 3. Average rainfall of Siirt region (Measurement period: 1939-2018) [24].

Siirt Station no:17210	Average Number of Rainy Days
January	12,4
February	12,0
March	14,0
April	13,1
May	10,3
June	3,3
July	0,6
August	0,6
September	1,6
October	7,2
November	9,0
December	11,5

When the changes in the average number of rainy days in the region studied are examined, it is seen that the rainy months are in January, February, March and April, while the driest months are June, July and August.

2.3. Collecting Surface Water Samples

Surface water samples were collected from the predetermined locations in March and July in 50 ml propylene containers. The pH of these samples was adjusted to 2 with HNO₃ with a concentration of 67% and then the covers were closed and sent to the central research laboratory of Yıldız Technical

University. Samples brought to the laboratory are made of polyester membrane filters with a pore size of 0.45 μm . After passing, it was stored at +4 °C until analysis time.

2.4. Device and Performance Values Used

In the analysis, agilent technologies were used as ICP-MS device and 7700 series as the model. Thermo scientific TKA smart pure was used as a pure water device. Standard solutions and chemicals prepared as main stock and decoction are of analytical purity. In the table (Table 4) below, performance information of the device we use in this research is given.

Table 4. Device and Performance Values Used

Device operating conditions		Unit
RF Power	1550	W
Carrier Gas (Argon)	1,08	L/min
Nebulizer Pump	0,1	rps
S/C Temp	2	°C
Plasma Gas	15	L/min

3. Results and Discussion

Turkey has a total area of 783562 km². Although Turkey is a country surrounded on three sides by water, it is not a rich country in terms of fresh water presence. Turkey is in a climate zone of temperate, semi-arid and extreme temperatures. The average annual rainfall in Turkey is approximately 643 mm, below the world average (800 mm). The surface water potential of Turkey is 193 km³. In the light of this information, physical, chemical and biological monitoring of the surface waters within the borders of Turkey is of great importance. While evaluating the analytical performance of the device used for this follow-up, the values stated in the table (Table 5) below are taken into consideration.

Table 5. System analytic performance values

System analytic performance values			
	LOD, ng/mL	LOQ, ng/mL	%RDS
Cr	0,042	0,141	1,6
Mn	0,044	0,150	3,33
Co	0,021	0,069	5,21
Ni	0,230	0,750	1,89
Cu	0,051	0,171	2,84
As	0,032	0,105	4,09
Pb	0,009	0,288	4,73
Cd	0,006	0,019	2,96
Precision			
Mass	7	89	205
Range	1,00E+04	2,00E+04	2,00E+04
Count	6414,29	25850,46	13362,2
RSD%	3,8	3,4	3,8
Integration Time	0.100 sec		
Sampling Period	0.311 sec		
Oxide	156/140	1,51%	
Doubly Charged	70/140	1,51%	

Table 6. Results from Locations (ng/ml)

	As	Cu	Co	Ni	Cd	Cr	Mn	Pb
WHO	10	20	10	20	5	20	100	10
EPA	10	20	10	50	5	20	100	10
TSE	10	20	10	50	5	20	100	10
Botan (R)	1,4±0,06	0,34±0,001	ND	<0,23	ND	0,29±0,01	ND	ND
Botan (D)	1,75±0,07	0,1±0,01	ND	1,02±0,02	ND	0,44±0,01	ND	ND
Bitlis (R)	0,043±0,02	ND	ND	1,6±0,03	ND	1,83±0,02	ND	ND
Bitlis (D)	0,32±0,01	ND	ND	0,44±0,01	ND	0,75±0,01	0,25±0,01	ND
Zarova (R)	0,19±0,01	ND	ND	3,69±0,07	ND	0,64±0,01	ND	ND
Zarova (D)	0,23±0,01	ND	ND	ND	ND	0,48±0,01	0,11±0,01	ND
Başur (R)	0,41±0,02	0,18±0,01	ND	4,03±0,01	ND	1,85±0,02	0,15±0,01	ND
Başur (D)	0,38±0,02	0,12±0,01	ND	1,63±0,03	ND	0,87±0,01	0,17±0,01	ND
Kezer (R)	0,3±0,01	0,2±0,01	ND	ND	ND	1,12±0,02	ND	ND
Kezer (D)	0,37±0,02	ND	ND	ND	ND	0,6±0,01	0,17±0,01	ND

ND: Detection Limit Below, R: Rainy, D: Dry

Industrial activities, rapid urbanization, agricultural activities, uncontrolled wastes, spills, anthropogenic sources, accidents and environmental disasters are heavy metal sources. When the table (Table 6) above is examined, this study shows that the amounts of Co, Pb and Cd elements in the surface waters in Siirt region are below the device's determination limit. The quantities of other elements (Cr, Mn, Ni, Cu, As) are below the values determined by the WHO, EPA and TSE for drinking water. When the changes in the quantities of the elements in the surface waters as seasonal (rainy and arid) are examined, it is understood that there is no significant difference.

4. Conclusion and Recommendations

As a result of our study, it was observed that the amounts of heavy metals (As, Cu, Co, Ni, Cd, Cr, Mn, Pb) in the surface waters of Siirt region did not change significantly seasonally and were below the levels determined by WHO, EPA, and TSE. Our country's fresh water resources are limited. Therefore, it is important to monitor heavy metal levels in our surface waters and to protect these watersheds.

Author's Contributions:

All contribution belongs to myself in the article.

Statement of Conflicts of Interest:

There is no conflict of interest among the authors.

Statement of Research and Publication Ethics:

The authors declare that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- [1] Bat L. Gündoğdu A., Öztürk M. 1998-1999. Heavy Metals. Journal of Süleyman Demirel University Eğirdir Faculty of Fisheries, 6: 166-175.
- [2] Fergusson J.E. 1990. The Heavy Elements Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press, 211p. Oxford.
- [3] Ağcasulu Ö. 2007. Investigation of Heavy Metal Accumulation in the Tissues of *Capoeta tinca* (Heckel, 1843) Living. Master Thesis, Gazi University Institute of Science and Technology, 54p, Ankara.
- [4] Mutluay H., Demirak A. 1996. Water Chemistry. Beta Printing Inc. İstanbul, 624: 73-74.
- [5] Çınar Ö. 2008. Environmental Pollution and Control. 1st edition, Nobel Publication Distribution, Ankara, 201p.
- [6] Tofan S. 2008. Determination of metal in Drinking Water in Konya Region. Master Thesis, Selcuk University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Konya.
- [7] Luza S.C., Speisly H.C. 1996. Liver Copper Storage and Transport During Development Implications for Cytotoxicity. American Journal of Clinical Nutrition, 63: 812.
- [8] Janus J.A., Krajnc E.I. 1990. National Institute of Public Health and Environmental Protection Appendix to report no. 758701001, Bilthoven, Netherlands.
- [9] Lynam D.R., Roos J.W., Pfeifer J.W., Fort B.F., Pullin T.G. 1999. Environmental effects and exposure to manganese from use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) in gasoline. (Edited by Edward J.M.) Humana Press, 20: 145-150.
- [10] Jamali M.R., Soleimani B., Rahnama R., Rahimi S.H.A. 2012. Development of Anin Situ Solvent Formation Microextraction and Preconcentration Method Based on Ionic Liquids for the Determination of Trace cobalt (II) in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Arabian Journal of Chemistry, 10: 321-327.
- [11] Lison D. 2015. Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Chapter 34: 743-760.
- [12] Anonymous, 2006. Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds Concise. International Chemical Assessment Document 69, World Health Organization.
- [13] Hüseyin A. 2002. Determination of Heavy Metals in Adapazarı Household Dusts by Flame Atomic Absorption Spectrometric Technique. Master Thesis, Sakarya University, Institute of Science and Technology, Sakarya.
- [14] TOX probe, 1993. Nickel and Its compound. Ten carcinogens in Toronto. B-27-35. Available at http://www.toronto.ca/health/pdf/cr_appendix_b_cadmium.pdf. (Date of access: 25.10.2019)
- [15] Anonymous, 2001. Teckcominco, Cadmium Compounds Cadmium Metal. Material Safety Data Sheet, 1-5p, Toronto.
- [16] Straif K, Benbrahim-Tallaa L, Baan R, Grosse Y, Secretan B, El Ghissassi F, Bouvard V, Guha N, Freeman C, Galichet L, Cogliano V. 2009. A review of human carcinogens Part C: metals, arsenic, dusts, and fibres. Lancet Oncol., 10 (5):453-454
- [17] Anonymous, 2000. United States Department of Health and Human service, Public Health Service Agency for Toxic substances and Disease Registry 2000. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-7.pdf> (Access Date: 15.10.2019).
- [18] Yang G.Q., Wang S.Z., Zhou R.H. Sun S.Z. 1983. Endemic Selenium intoxication of humans in China, American Journal Clinical Nutrition, 37 (5): 872-881.
- [19] Högberg J., Alexander J. 1986. Handbook on the Toxicology of Metals. Academic Press is an imprint of Elsevier (Edited by Gunnar F.N, Bruce A.F. Monica N.), 2: 482.
- [20] Commissaris R.L. Cordon J.J. Sprague S., Keiser J., Mayor G.H., Rech R.H. 1982. Behavioral Changes in Rats After Chronic Aluminum and Parathyroid Hormone Administration. Neurobehavioral Toxicology and Teratology, 4: 403.
- [21] Jarup L. 2003. Hazards of Heavy Metal Contamination. British Medical Bulletin, 68: 167.
- [22] Esra Y. 2018. Inspection of Kızılcahamam Surface Water Resources from Heavy Metal Pollution. Master Thesis, Aksaray University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Aksaray.
- [23] Anonymous, 2017. Siirt Province 2017 Environmental Status Report. Siirt Governorship Directorate of Environment and Urbanization, 9p, Siirt.

- [24] Anonymous, 2019. Turkey provinces in 2019. [http:// www.coğrafya.gen.tr](http://www.coğrafya.gen.tr). (Access Date: 17.10.2019).
- [25] Anonymous, 2019. General statistical data of our provinces 2019. [http:// www.mgm.gov.tr](http://www.mgm.gov.tr). (Access Date: 17.10.2019).

Araştırma Makalesi / Research Article

**Ksantin Oksidaz İnhibitörü Yeni 1,2,3-Triazol Türevlerinin Sentezi,
Karakterizasyonu ve Moleküler Doking Çalışmaları**

Ayşe TAN*

*Muş Alparslan Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Muş
(ORCID: 0000-0003-2692-7923)*

Öz

Bu çalışmada, yeni 1,2,3-triazol bileşiklerinin (**4** ve **5**) sentezi, karakterizasyonu, ksantin oksidaz enzimi üzerine *in vitro* inhibisyon etkilerinin incelenmesi ve moleküler doking çalışmaları gerçekleştirildi. Bu amaçla öncelikle; hedef ürünler (**4** ve **5**), bütadien sülfondan çıkılarak çeşitli kimyasal transformasyonlarla sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. İkinci aşamada; **4** ve **5** bileşiklerinin ksantin oksidaz enzimi üzerine *in vitro* inhibisyon etkileri incelendi. Enzim inhibisyon sonuçlarına göre **4** ($IC_{50} = 0.609 \mu M$) ve **5** ($IC_{50} = 0.901 \mu M$) bileşiklerinin, ksantin oksidaz enzim inhibisyonu için ilaç olarak kullanılan allopurinolden ($IC_{50} = 1.143 \mu M$) daha güçlü inhibisyon etki gösterdiği tespit edildi. Son olarak; **4** ve **5** bileşiklerinin, ksantin oksidaz eziminin (PDB ID:3NVY) aktif kısmına bağlanma modları, moleküler doking çalışmaları ile açıklandı.

Anahtar kelimeler: 1,2,3-triazol, Ksantin oksidaz, 1,3-dipolar siklokatılma, Moleküler doking.

**The Synthesis, Characterization and Molecular Docking Studies of Novel
1,2,3-Triazole Derivatives as Xanthine Oxidase Inhibitor**

Abstract

In this study, the synthesis, characterization of novel 1,2,3-triazole compounds (**4** and **5**), investigation of their *in vitro* inhibition effects on xanthine oxidase and molecular docking studies were carried out. For this purpose, firstly; the target products (**4** and **5**) were synthesized by various chemical transformations starting from butadiene sulfone. All of the synthesized compounds were characterized by spectroscopic methods. In the second step; *in vitro* inhibition effects of compounds **4** and **5** on xanthine oxidase were investigated. According to the enzyme inhibition results, It was determined that compounds **4** ($IC_{50} = 0.609 \mu M$) and **5** ($IC_{50} = 0.901 \mu M$) showed stronger inhibition effect than allopurinol ($IC_{50} = 1.143 \mu M$), which is used as a drug for inhibition of xanthine oxidase. Finally, the binding modes of compounds **4** and **5** in the active part of xanthine oxidase (PDB ID:3NVY) were explained by molecular docking studies.

Keywords: 1,2,3-triazole, Xanthine oxidase, 1,3-dipolar cycloaddition, Molecular docking.

1. Giriş

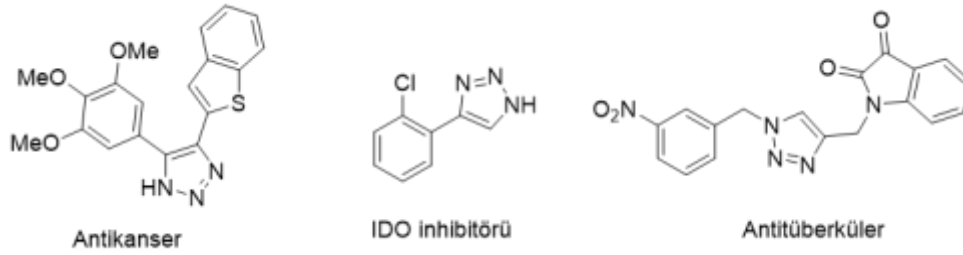
Orta çağda aşırı beslenme ve alkol alımı ile ilişkilendirilen ve halk arasında “kralların hastalığı” olarak adlandırılan gut hastalığı, eklemlerdeki ürik asitin kristalleşmesinden kaynaklanan bir tür enflamatuvaromatizmal hastalıktır [1]. Kristalleşen ürik asit eklemlerde, tendonlarda ve çevre dokularda birikir. Kristallerin eklemlerin içinde ve çevresinde birikmesi, geri dönüşü olmayan eklem hasarına yol açar, bu hasarın sebebi, serum urat konsantrasyonunun artmasıdır [1]. Hipoksantin ksantine, ksantin ürik asite dönüşümünü, ksantin oksidaz (XO) enzimi gerçekleştirir [2, 3]. XO enzimi, gut hastalığında önemli bir rolü olan ürik asitin oluşumuna, dolayısıyla gut hastalığına sebep olmaktadır. Bu nedenle gut hastalığının tedavisinde XO enzim inhibisyonu hayati önem taşımaktadır.

*Sorumlu yazar: a.tan@alparslan.edu.tr

Geliş Tarihi: 08.11.2019, Kabul Tarihi: 20.03.2020

Yapısında pürin ihtiva eden allopurinol, uzun yıllardır kullanılan gut ilacıdır. Kronik gut hastalığında, kanda yüksek seviyede bulunan ürik asiti azaltmak için kullanılır [4]. Ağızdan alınan allopurinol, XO enzimini inhibe ederek, pürin metabolitlerinin ürik asite dönüşmesini engeller. Bir araştırmaya göre, allopurinol gibi pürin analogu ilaçların, anti metabolit aktivite sonucu nükleotitlere dönüştüğü rapor edilmiştir [5]. Ayrıca bu ilacın çok çeşitli ve ciddi yan etkilerinin olması kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, güçlü XO inhibe edici aktiviteye sahip ve pürin içermeyen alternatif ilaçların keşfine ihtiyaç vardır [6-9].

1,2,3-triazol ve sübtitüe türevleri çok çeşitli biyolojik aktivitelerinden dolayı organik kimya, tıp kimyası özellikle ilaç keşfinde büyük bir öneme sahiptir [10]. 1,2,3-triazol yapısı içeren organik veya inorganik bir çok molekülün, antialerjik [11], antimikrobiyal [12], antibakteriyel [10], antitüberküler [10], α -glukozidaz inhibitörü [13], SGLT2 inhibitörü [14], IDO inhibitörü [15], asidik korozyon inhibitörü [16] gibi çok sayıda potansiyel biyolojik aktivite gösterdikleri birçok kaynakta bildirilmiştir. Bazı farmasotik aktif 1,2,3-triazol bileşiklerine Şekil 1 de örnek verilmiştir.



Şekil 1. Farmasotik aktif bazı 1,2,3-triazol bileşikleri

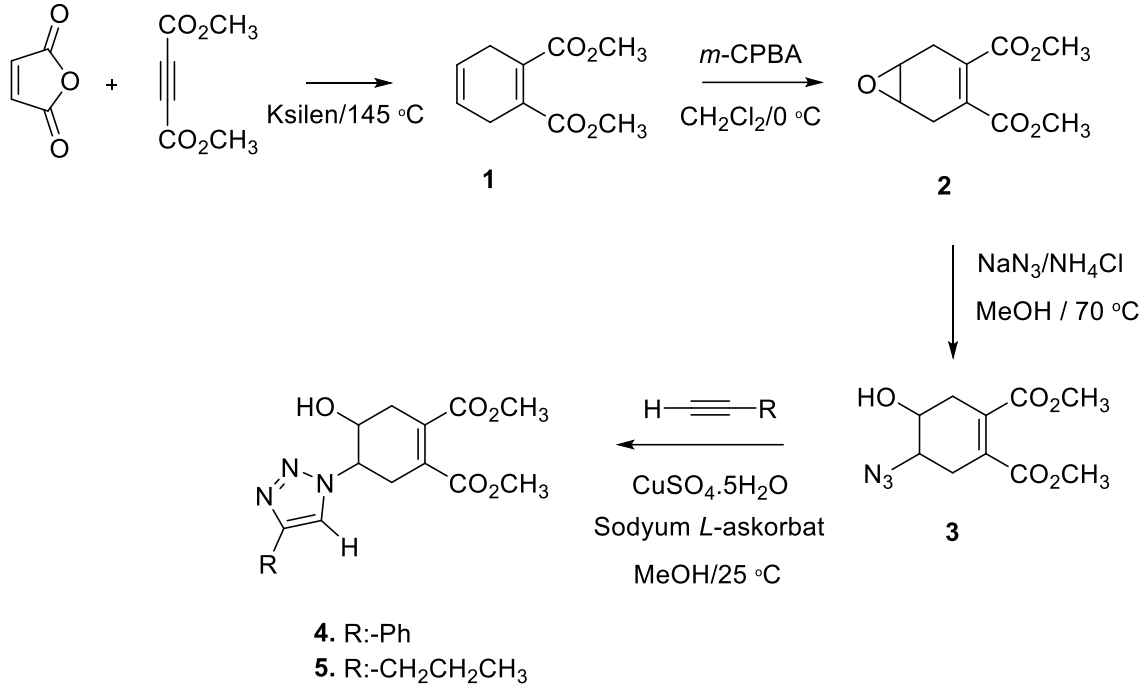
Yapılan bu çalışma kapsamında, 1,2,3-triazol yapısını içeren organik moleküllerin güçlü biyolojik özellik göstermeleri ve XO enzim inhibisyonu için duyulan etkili ilaç gereksiniminden yola çıkılarak, ılıman reaksiyon şartlarında, literatürde henüz bilinmeyen yeni 1,2,3-triazol bileşiklerinin (4 ve 5) sentezi, karakterizasyonu ve bu bileşiklerin XO inhibisyon etkisi incelendi. Ayrıca moleküler doking çalışması yapılarak 3D enzim-molekül etkileşimleri belirlendi.

2. Materyal ve Metot

2.1. 4 ve 5 bileşiklerinin sentezi

1,2,3-triazol türevi olan 4 ve 5 bileşiklerinin sentezi için, öncelikle sentezi literatürde bilinen 1 [17] bileşiği, bütadien sülfon ile dimetil asetlen dikarboksilatın ksilen ortamında, 145 °C'de 2 saat süren [4+2] siklokatalma reaksiyonu ile sentezlendi [17] (Şekil 2). 1 bileşiğinin *m*-CPBA[18] ile CH₂Cl₂ ortamında 0 °C'de 6 saat süren epoksidasyon reaksiyonu ile tek ürün olarak literatürde bilinen 2 [19, 20] bileşiği elde edildi (Şekil 2). Bir sonraki kademedede, 2 bileşiğinin NaN₃ [21] ile NH₄Cl varlığında, MeOH içerisinde 70 °C'de epoksit açılma reaksiyonu gerçekleştirildi (Şekil 2). Bu reaksiyon ile 1,2,3-triazol sentezi için kilit rol oynayan, literatürde henüz bilinmeyen, hidroksi-azido yapısında yeni 3 bileşiği sentezlendi.

3 bileşiğinin daha sonra sırasıyla fenil asetlen ve 1-pentin ile Cu(I) katalizörlüğünde 1,3-dipolar siklokatalma reaksiyonu [22, 23] gerçekleştirilerek literatürde olmayan, yeni 1,2,3-triazol türevi 4 ve 5 bileşikleri sentezlendi (Şekil 2).



Şekil 2. Triazol türevlerinin (4 ve 5) sentez basamakları

2.2. Spektrel Analiz

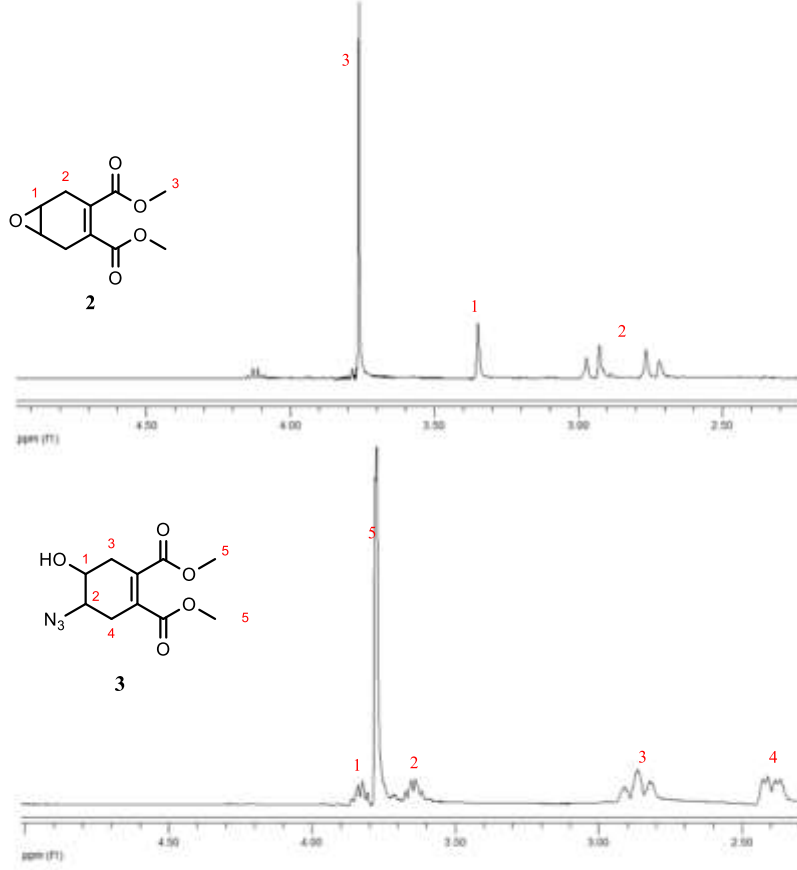
2 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 3.8$ (6H) ppm'deki kimyasal kayma değeri OCH₃ protonlarını, $\delta = 3.4$ (2H) ppm'deki singlet sinyal epoksit grubunun bağlı olduğu -O-C-H* protonlarının varlığını, $\delta = 2.9$ (2H) ppm ve 2.7 (2H) ppm'deki kimyasal kayma değerleri ise siklohekzen halkasındaki CH₂ protonlarını göstermektedir (Şekil 3). Hidroksi-azido yapısındaki **3** bileşiğine ait IR spektrumunda; $\nu = 3453.57$ cm⁻¹'de gözlemlenen gerilme titreşimleri OH grubuna, $\nu = 2103.57$ cm⁻¹'de gözlemlenen gerilme titreşimleri ise karakteristik azido (-N₃) N-N gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4). **3** bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, **2** bileşiğinin $\delta = 3.4$ ppm deki epoksitin -O-C-H* protonlarına ait sinyalin, $\delta = 3.8$ ppm (1H) ve 3.6 ppm'de (1H) iki multiplere ayrılması epoksit halkasının azit grubu ile açıldığı bir diğer göstergesidir, $\delta = 2.8$ (2H) ppm ve 2.4 (2H) ppm'deki kimyasal kayma değerleri de siklohekzen halkasındaki CH₂ protonlarına aittir (Şekil 3).

Azit-alkin 1,3-dipolar siklokatalizasyonunun gerçekleştiği 1,2,3-triazol halkasındaki N-C=C-H protonuna ait singlet sinyal ile kolaylıkla belirlenebilmektedir. Bu sinyaller, **4** bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda fenil grubunun aromatik sinyalleri ile çakışırken, **5** bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda $\delta = 7.3$ ppm'deki singlet sinyal net olarak görülmektedir. 1,2,3-triazol halkasındaki kuartern karbon atomunun (N-C*=C-H) sinyalleri ¹³C NMR spektrumunda **4** ve **5** bileşiği için sırasıyla $\delta = 146.4$ ppm ve 147.2 ppm'de gözlemlenmiştir. **5** bileşiğinin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5); siklohekzen halkasındaki HO-C-H* ve N-C-H protonları sırasıyla $\delta = 4.5$ (1H) ppm ve 4.4 (1H) ppm'de ester grubuna ait OCH₃ protonları $\delta = 3.8$ (3H) ppm, 3.7 (3H) ppm'de sinyal verirken, triazol halkasına bağlı CH₂ protonları ile siklohekzen halkasındaki CH₂ protonları çakışık halde $\delta = 3.1$ (3H) ppm ve 2.5 (3H) ppm'de sinyal vermiştir.

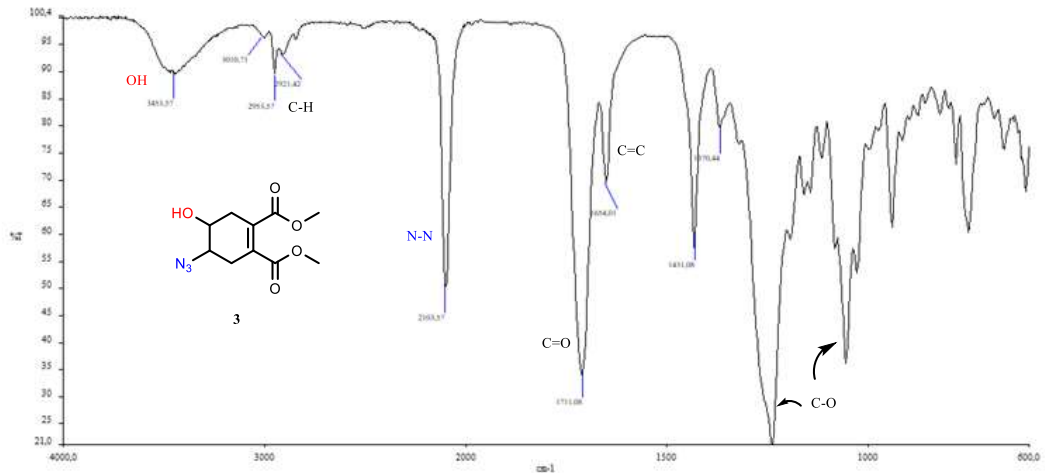
5 bileşiğine ait OH grubu sinyalleri, IR spektrumunda $\nu = 3275.00$ cm⁻¹'deki gerilme titreşimleri ile karakterize edildi. Yine triazol halkasına bağlı diğer alkil protonları sırasıyla $\delta = 1.6$ (2H, CH₂) ppm, 0.9 (3H, CH₃) ppm'deki sinyaller ile karakterize edildi. **4** bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda fenil grubuna ait sinyaller $\delta = 7.7 - 7.3$ (5H) ppm arasında gözlemlenirken, diğer protonlar **5** bileşiğinin ¹H NMR spektrumu ile benzer sinyaller vermiştir.

5 bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5); $\delta = 167.5$ ppm ve 166.8 ppm'deki sinyaller karbonil karbonuna (C=O), $\delta = 134.5$ ppm ve 131.1 ppm'deki sinyaller siklohekzen halkasındaki çift bağ karbonlarına (C=C), $\delta = 121.8$ ppm deki sinyal triazol halkasındaki N-C-H

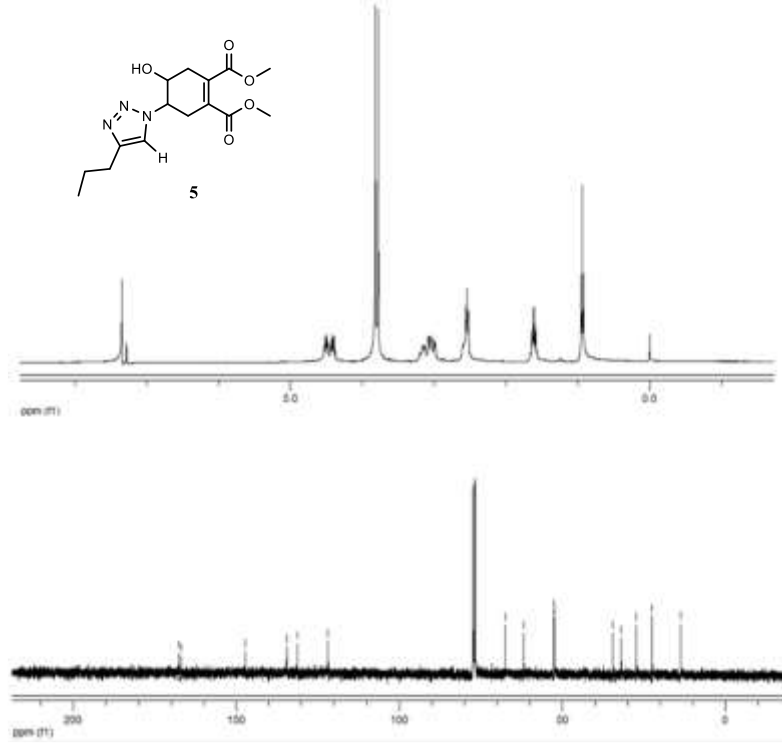
karbonuna, $\delta = 67.5$ ppm'deki sinyal siklohekzen halkasındaki C-OH, ve $\delta = 61.8$ ppm'de ve C-N-N karbonuna aitken, sırasıyla $\delta = 34.5$ ppm ve 31.9 ppm'deki sinyaller siklohekzen halkasındaki CH₂ karbonlarına, $\delta = 52.56$ ppm ve 52.52 ppm'deki sinyaller ester grubundaki metil karbonlarına (OCH₃), $\delta = 27.4$ (CH₂) ppm, 22.4 (CH₂) ppm, 13.8 (CH₃) ppm'deki sinyaller triazol halkasına bağlı alkil zincirinin karbonlarına aittir. **4** bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik sinyaller hariç diğer sinyaller **5** bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu ile benzerdir.



Şekil 3. **2** ve **3** bileşiklerinin ¹H NMR spektrumu (400 MHz)



Şekil 4. **3** bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 5. 5 bileşiğine ait ^1H NMR (400 MHz) ve ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz)

2.3.4 ve 5 bileşiklerinin Ksantin Oksidaz (XO) Enzimi Üzerine *İn Vitro* İnhibisyon Etkilerinin İncelenmesi

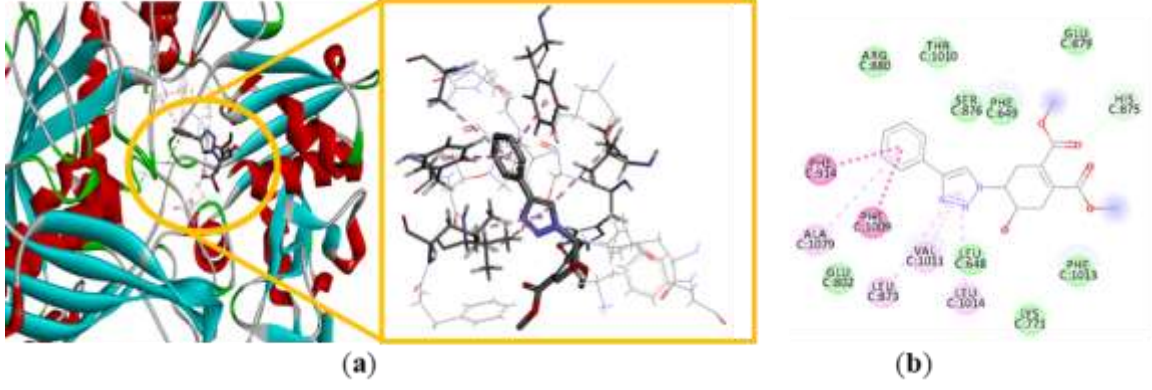
4 ve 5 bileşiklerinin Ksantin Oksidaz enzimi üzerine *in vitro* inhibisyon deneyi, XO inhibisyonu için ilaç olarak kullanılan allopurinol ile kıyaslanarak gerçekleştirildi. 4, 5 ve allopurinol için IC_{50} değerleri hesaplandı (Tablo 1). Sonuçlara göre inhibisyon aktiviteleri $4 > 5 >$ allopurinol sırasında değişmektedir.

Tablo 1. Ksantin oksidaz enzim inhibisyonunun IC_{50} değerleri.

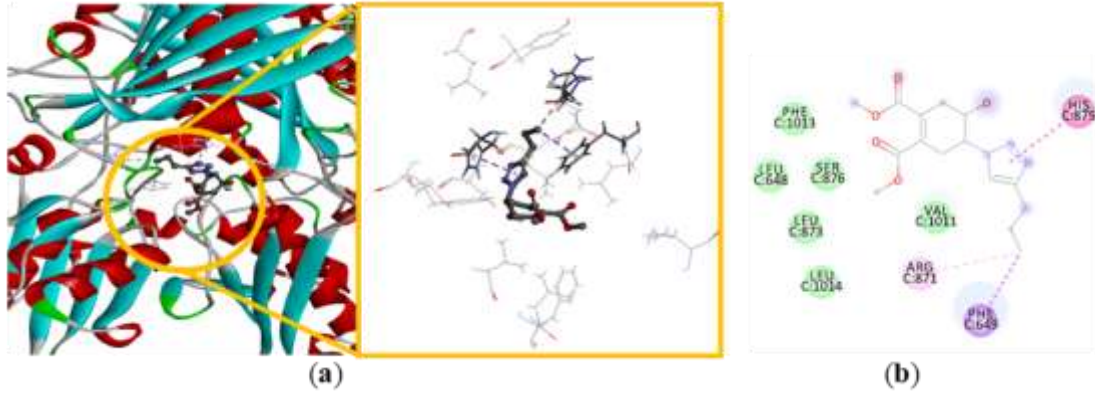
Bileşik	IC_{50} (μM)	R^2
4	0.609 ± 0.006	0.987
5	0.901 ± 0.031	0.976
Allopurinol	1.143 ± 0.019	0.989

2.4. Moleküler Doking

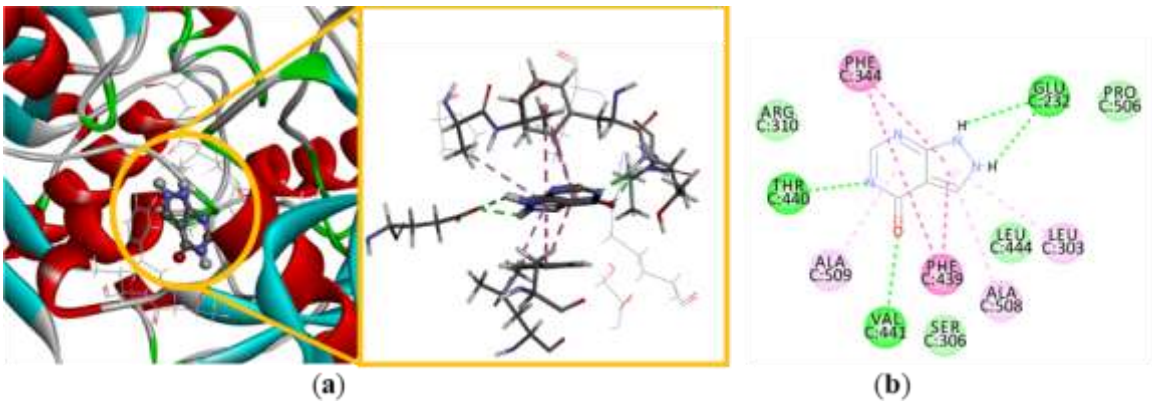
Allopurinol, 4 ve 5 bileşiklerinin deneysel enzim inhibisyon sonuçlarını teorik olarak desteklemek üzere moleküler doking çalışması gerçekleştirildi. Reseptör proteinin C zinciri üzerinde yapılan doking çalışmalarına göre; 4 ve 5 bileşiklerinin proteinin aktif kısmı ile H-bağı yapmadığı, hidrofobik etkileşim yaptığı görüldü (Tablo 2). Allopurinolün, 4 ve 5 bileşiklerinin aksine GLU232, THR440, VAL441 ile konvansiyonel H-bağı, PHE344, PHE439 ile yoğun pi-pi etkileşimi ve ALA509, ALA508, LEU303 ile pi-alkil etkileşimi, ARG310, SER306, LEU444, PRO506 ile van der Waals etkileşimi yaptığı görüldü (Şekil 8)[24]. 4 bileşiğinin, ARG880, THR1010, SER876, PHE649, GLU879, GLU802, LEU648, LYS771, PHE1013 ile van der Waals etkileşimi, HIS875 ile C-H bağı, PHE914, PHE1009 ile yoğun pi-pi etkileşimi, ALA1079, VAL1011, LEU1014, LEU873 ile zayıf pi-pi etkileşimi yaptığı görüldü (Şekil 6). 5 bileşiğinin, HIS875 ile yoğun pi-pi etkileşimi, PHE649 ile pi-sigma etkileşimi, ARG871 ile alkil etkileşimi, PHE1013, LEU648, SER876, LEU873, VAL1011, LEU1014 ile van der Waals etkileşimleri yaptığı görüldü (Şekil 7).



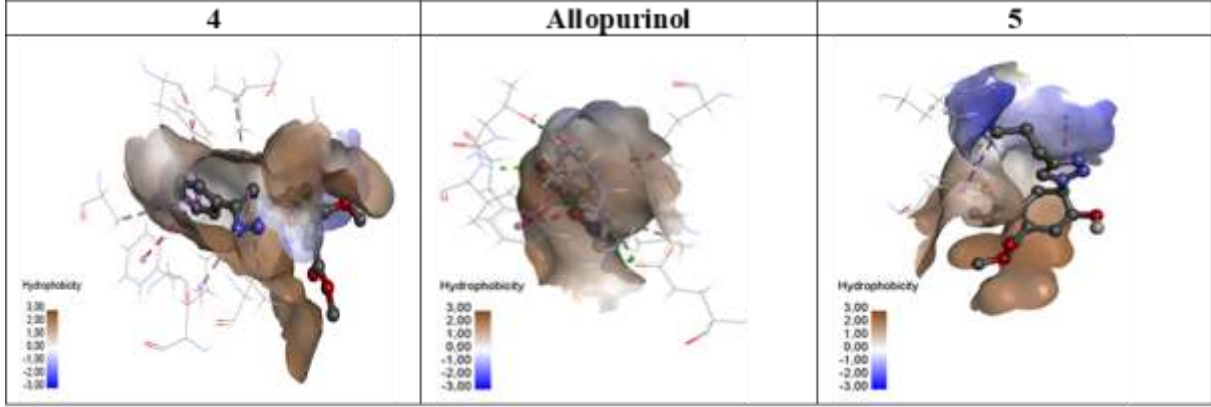
Şekil 6. 4 bileşiğinin Ksantin oksidaz (PDB ID:3NVY) ile a) bağlanma modu ve reseptör-ligand etkileşimi 3D gösterimi (4 bileşiği top-çubuk görünümde, proteinin etkileşim yaptığı kısımlar ise çizgi ve çubuk gösterimi ile belirtilmiştir), b) reseptör-ligand etkileşiminin 2D gösterimi



Şekil 7. 5 bileşiğinin Ksantin Oksidaz (PDB ID:3NVY) ile a) bağlanma modu ve reseptör-ligand etkileşimi 3D gösterimi (5 bileşiği top-çubuk görünümde, proteinin etkileşim yaptığı kısımlar ise çizgi ve çubuk gösterimi ile belirtilmiştir), b) reseptör-ligand etkileşimi 2D gösterimi



Şekil 8. Allopurinol bileşiğinin Ksantin Oksidaz (PDB ID:3NVY) ile a) bağlanma modu ve reseptör-ligand etkileşimi 3D gösterimi (Allopurinol bileşiği top-çubuk görünümde, proteinin etkileşim yaptığı kısımlar ise çizgi ve çubuk gösterimi ile belirtilmiştir), b) reseptör-ligand etkileşimi 2D gösterimi

Tablo 2. 4, 5 ve allopurinol bileşiklerinin Ksantin Oksidaz enzimi aktif kısmı ile yaptığı hidrofobik etkileşim

3. Bulgular

3.1. Sentez

Bütün reaktif ve soventler Sigma-Aldrich'ten satın alınmış ve saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Bruker 400 MHz spektrofotometresi ile alındı. IR spektrumları Perkin Elmer Spektrometresi ile ATR başlık kullanılarak alındı, 4000-600 cm^{-1} arası esas alındı. Erime noktası tayini için Thermo Scientific Melting Point cihazı kullanıldı. Kütle spektrumları Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS ile alındı.

Dimetil siklohekza-1,4-dien-1,2-dikarboksilat (1)

Bütadien sülfon (0.5 g, 4.23 mmol) 5 ml ksilen içerisinde çözüldü ve karışıma dimetil asetlen di karboksilat (1.2 g, 8.46 mmol) ilave edilerek ortamın sıcaklığı 145 $^{\circ}\text{C}$ 'ye getirildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi, 2 saat sonra durduruldu. Çözücüsü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile % 5 EtOAc/*n*-Hekzan çözücü sisteminde saflaştırıldı. **1** bileşiği % 50 (0.41 g, 2.09 mmol) verimle viskoz, renksiz sıvı olarak elde edildi [17].

Dimetil 7-oksabisiklo[4.1.0]hept-3-en-3,4-dikarboksilat (2)

1 bileşiği 0 $^{\circ}\text{C}$ 'de (0.5 g, 2.54 mmol) 10 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözüldü. Reaksiyon ortamına *m*-CPBA (0.5 g, 3.05 mmol) ilave edildi. 0 $^{\circ}\text{C}$ 'de başlayan reaksiyon, oda sıcaklığında devam ettirildi. Reaksiyon İTK ile takip edildi, 6 saat sonra durduruldu. Karışım, önce %10'luk 10 mL NaHCO_3 çözeltisi ile nötralize edildi, ardından 10 mL CH_2Cl_2 ve 3x10 mL su ilave edilerek ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulup, çözücüsü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile %15 EtOAc/*n*-Hekzan çözücü sisteminde saflaştırıldı. **2** bileşiği %80 (0.42 g, 2 mmol) verimle viskoz, açık sarı, sıvı olarak elde edildi. ^1H NMR (δ , ppm, 400 MHz, CDCl_3): 3.8 (s, 6H, OCH_3), 3.4 (s, 2H), 2.9 (d, AB sisteminin A kısmı, $J = 17.6$ Hz, 2H), 2.7 (d, AB sisteminin B kısmı, $J = 19.2$ Hz, 2H), ^{13}C NMR (δ , ppm, 100 MHz, CDCl_3): 167.9, 130.2, 52.3, 49.8, 26.5

Dimetil 4-azido-5-hidroksisikloheks-1-en-1,2-dikarboksilat (3)

2 bileşiği (0.5 g, 2.35 mmol) 20 mL MeOH içerisinde çözüldü, karışıma (0.45 g, 7.05 mmol) NaN_3 ve NH_4Cl (0.37 g, 7.05) ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 70 $^{\circ}\text{C}$ 'ye getirildi. Reaksiyon İTK ile takip edildi ve 24 saat sonra durduruldu. Çözücüsü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Karışım, 20 mL EtOAc ve 3x10 mL su ilave edilerek ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulup, ham ürün kolon kromatografisi ile %10 EtOAc/*n*-Hekzan çözücü sisteminde saflaştırıldı. **3** bileşiği %80 (0.48 g, 1.88 mmol) verimle viskoz, açık sarı sıvı olarak elde edildi. ^1H NMR (δ , ppm, 400 MHz, CDCl_3): 3.8 (m, 1H), 3.7 (s, 6H, OCH_3), 3.6 (m, 1H), 2.8 (td, $J = 4, 8$ Hz, AB sisteminin A kısmı, 2H), 2.4 (ddd, $J = 4, 8, 21.2$ Hz, AB sisteminin B kısmı, 2H), ^{13}C NMR (δ , ppm, 100 MHz, CDCl_3): 167.7, 167.1, 133.5,

131.2, 68.2, 60.9, 52.5, 33.2, 30.2, IR (cm⁻¹): 3453.57, 3010.71, 2953.57, 2921.42, 2103.57, 1711.08, 1654.01, 1431.08, 1370.44, HR-ESI-MS: 256.09138 [M+H]⁺, hesaplanan:256.09335 [M+H]⁺)

Dimetil 4-hidroksi-5-(4-fenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)sikloheks-1-en-1,2-dikarboksilat (4)

3 bileşiği (0.44 g, 1.72 mmol) 10 mL MeOH içerisinde çözüldü. Oda sıcaklığında, karışıma sırasıyla, 5 mL suda çözülmüş sodyum L-askorbat (0.034 g, 0.172 mmol) ve 5 mL suda çözülmüş CuSO₄.5H₂O (0.042 g, 0.172 mmol) ilave edildi. Homojen karışıma fenil asetilen (0.19 mL, 1.72 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon İTK ile takip edildi ve 24 saat sonra durduruldu. Karışım, 10 mL EtOAc ilave edilerek ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile % 50 EtOAc/*n*-Hekzan çözücü sisteminde saflaştırıldı. **4** bileşiği %90 (0.55 g, 1.55 mmol) verimle, mat beyaz renkli, katı kristal olarak elde edildi. E.N: 159 °C, ¹H NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃): 7.7 (s, 1H), 7.5 (m, 2H), 7.3 (m, 3H), 4.5 (m, 1H), 4.4. (s, 1H), 3.8 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.29 (m, 1H), 3.09 (m, 2H), 2.6 (m, 1H), ¹³C NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl₃):167.6, 166.8, 146.4, 134.6, 131.1, 29.4, 128.6, 128.04, 125.1, 121.2, 67.8, 62.6, 52.5, 52.5, 34.6, 31.4, IR (cm⁻¹): 3432.14, 3128.57, 3014.28, 2953.57, 2903.57, 1720.00, 1657.57, 1486.36, 1461.40, 1427.51, HR-ESI-MS: 358.14222 [M+H]⁺, hesaplanan: 358.14030 [M+H]⁺)

Dimetil 4-hidroksi-5-(4-propil-1H-1,2,3-triazol-1-il)sikloheks-1-en-1,2-dikarboksilat (5)

3 bileşiği (0.44, 1.72 mmol) 10 mL MeOH içerisinde çözüldü. Oda sıcaklığında, karışıma sırasıyla, 5 mL suda çözülmüş sodyum L-askorbat (0.034 g, 0.172 mmol) ve 5 mL suda çözülmüş CuSO₄.5H₂O (0.042 g, 0.172 mmol) ilave edildi. Homojen karışıma 1-pentin (0.17 mL, 1.72 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında, İTK ile takip edildi ve 24 saat sonra durduruldu. Karışım, 10 mL EtOAc ilave edilerek ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile % 50 EtOAc/*n*-Hekzan çözücü sisteminde saflaştırıldı. **5** bileşiği % 95 (0.53 g, 1.63 mmol) verimle, parlak sarı renkli, katı kristal olarak elde edildi. E.N: 118 °C, ¹H NMR (δ, ppm, 400 MHz, CDCl₃): 7.3 (s, 1H), 4.5 (m, 1H), 4.4 (m, 1H), 3.8 (s, 3H), 3.7 (s, 3H), 3.1 (m, 3H), 2.5 (m, 3H), 1.6 (p, J = 7.6 Hz, 2H), 0.9 (t, J = 7.6 Hz, 3H), ¹³C NMR (δ, ppm, 100 MHz, CDCl₃): 167.5, 166.8, 147.2, 134.5, 131.1, 121.8, 67.5, 61.8, 52.56, 52.52, 34.5, 31.9, 27.4, 22.4, 13.8, IR (cm⁻¹): 3275.00, 2964.28, 2928.57, 2875.00, 1725.35, 1709.29, 1646.87, 1547.00, 1434.64, HR-ESI-MS: 324.15707 [M+H]⁺, hesaplanan: 324.15595 [M+H]⁺)

3.2. 4 ve 5 bileşiklerinin Ksantin Oksidaz (XO) inhibisyon etkilerinin *in vitro* ölçümü

In vitro XO inhibisyon analiz metodu, Sweeney ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [25]. Enzim aktivitesi, ürik asit oluşumunun, 37 °C'de, 294 nm'de Shimadzu UV-1601 spektrofotometre ile ölçülmesiyle test edildi. XO inhibisyonunun IC₅₀ değerinin hesaplanması için reaksiyon karışımına farklı konsantrasyonlarda allopurinol, **4** ve **5** bileşikleri eklendi. Kısaca, enzim tahlil protokolü; fosfat tamponu (50 mM, pH = 7.4), XO (0.2 U) ve ksantin (1 mM) içerir. Enzim, test edilen bileşiklerle (10 dakika) önceden inkübe edildi, daha sonra reaksiyon karışımına ksantin ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. Test edilen bileşikler DMSO içinde çözüldü, sonra fosfat tamponu ile seyreltildi, reaksiyon karışımındaki son DMSO konsantrasyonu, (% 0.01 h / h)'den daha düşüktü ve bu oran, enzim tahlili ile etkileşime girmez [26]. Tüm deneyler üç tekrar halinde gerçekleştirildi ve değerler üç deney sonucu olarak ifade edildi. Allopurinol pozitif kontrol olarak kullanıldı. Tüm bileşiklerin IC₅₀ değerleri, XO inhibisyonunun, inhibitör yokluğunda ürün oluşumuna kıyasla, ürik asit oluşumundaki azalma açısından incelenerek ölçüldü. XO aktivitesinin IC₅₀ inhibisyon yüzdesi aşağıdaki şekilde hesaplandı:

$$\text{İnhibisyon (\%)} = (A-B) / A \times 100$$

A = Test bileşiği olmadan 294 nm'de alınan absorbans değeri,

B = Test bileşiği ile 294 nm'de alınan absorbans değeri.

3.3. Moleküler doking Çalışması

Moleküler doking analizleri, hedef protein ile bir inhibitör molekül arasındaki etkileşimi keşfetmek için kullanılan en uygun yaklaşımdır [27-30]. Doking çalışmaları UCSF Chimera (1.13.1) programı ile gerçekleştirildi. Protein 3D kristalografik yapısı Protein Data Bank'tan (www.rcsb.org), (PDB ID:3NVY) indirildi [31]. Bileşiklerin (4, 5 ve allopurinol) 2D yapıları ChemDraw Ultra 12.0 ile çizildi. Avogadro software [32] ile 2D çizimleri optimize edildi. Bağlanma için proteinin su ve diğer kalıntıları UCSF Chimera (1.13.1) ile silindi [33]. UCSF Chimera (1.13.1) araçlarından Dock Prep ile polar hidrojenler ve Gasteiger yükleri eklendi. Autodock Vina [34] ile Grid kutusu hazırlandı. Grid kutusu merkez değerleri X:36 Å, Y:22 Å, Z:18 Å (hacim: 20 Å³) olarak belirlendi. UCSF Chimera doking sonuçları, Discovery Studio Visualizer [35] ile görüntüldü.

4.Sonuç

Uzun yıllardır XO enzim inhibisyonu için kullanılan etkin ilaç allopurinoldür. Ancak, allopurinolün yapısal olarak pürin ihtiva etmesi ve ciddi yan etkilerinin [5] olması bu ilacın kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle allopurinole alternatif, pürin içermeyen yeni ilaçların keşfine ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan bu çalışma ile allopurinolden daha aktif ve pürin içermeyen yeni 1,2,3-triazol (4 ve 5) bileşikleri sentetizlendi. Yapılan moleküler doking çalışmaları ile ksantin oksidaz enziminin aktif kısmı ile 4, 5 ve allopurinol bileşiklerinin bağlanma modları belirlendi. Bu etkileşimlere göre; 4 ve 5 bileşikleri yapısal olarak incelendiğinde aromatik grupların bağlanmada daha etkili olduğu görüldü.

Teşekkür

Çalışmalarında desteğini esirgemeyen Sayın Samir Abbas Ali Noma'ya, değerli hocalarım Prof. Dr. Burhan ATEŞ ve Prof. Dr. Yunus KARA'ya, aynı zamanda Atatürk Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Yazarların Katkısı

Bu makale tek isimli bir çalışma olup, tüm katkı yazara aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. Araştırma etik kurul izni gerektirmemektedir.

Kaynaklar

- [1] Mehta S.K., Nayeem N. 2014. Natural xanthine oxidase inhibitors for management of gout: a review. Research and reviews: journal of medical and health sciences, 3: 4-13.
- [2] Borges F., Fernandes E., Roleira F. 2002. Progress towards the discovery of xanthine oxidase inhibitors. Current medicinal chemistry, 9: 195-217.
- [3] Kıbrız İ.E., Saçmacı M., Yıldırım İ., Abbas Ali Noma S., Taşkın T.T., Ateş B. 2018. Xanthine oxidase inhibitory activity of new pyrrole carboxamide derivatives: In vitro and in silico studies. Archiv der pharmazie, 351 (10): 1800165.
- [4] Pacher P., Nivorozhkin A., Szabo C. 2006. Therapeutic effects of xanthine oxidase inhibitors: renaissance half a century after the discovery of allopurinol. Pharmacological reviews, 58: 87-114.
- [5] Baldwin J., Kasinger P., Novello F., Sprague J., Duggan D. 1975. 4-trifluoromethylimidazoles and 5-(4-pyridyl)-1, 2, 4-triazoles, new classes of xanthine oxidase inhibitors. Journal of medicinal chemistry, 18: 895-900.

- [6] Wang S., Yan J., Wang J., Chen J., Zhang T., Zhao Y., Xue M. 2010. Synthesis of some 5-phenylisoxazole-3-carboxylic acid derivatives as potent xanthine oxidase inhibitors. *European journal of medicinal chemistry*, 45: 2663-2670.
- [7] Ishibuchi S., Morimoto H., Oe T., Ikebe T., Inoue H., Fukunari A., Kamezawa M., Yamada I., Naka Y. 2001. Synthesis and structure–activity relationships of 1-phenylpyrazoles as xanthine oxidase inhibitors. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 11: 879-882.
- [8] Shukla S., Kumar D., Ojha R., Gupta M.K., Nepali K., Bedi P.M. 2014. 4, 6-diaryl/heteroarylpyrimidin-2 (1h)-ones as a new class of xanthine oxidase inhibitors. *Archiv der pharmazie*, 347: 486-495.
- [9] Song J.U., Choi S.P., Kim T.H., Jung C.-K., Lee J.-Y., Jung S.-H., Kim G.T. 2015. Design and synthesis of novel 2-(indol-5-yl) thiazole derivatives as xanthine oxidase inhibitors. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 25: 1254-1258.
- [10] Phatak P.S., Bakale R.D., Dhumal S.T., Dahiwade L.K., Choudhari P.B., Krishna V.S., Sriram D., Haval K.P. 2019. Synthesis, antitubercular evaluation and molecular docking studies of phthalimide bearing 1,2,3-triazoles. *Synthetic communications*, 49: 2017-2028.
- [11] Rajasekar S., Anbarasan P. 2019. A general proline catalyzed synthesis of 4, 5-disubstituted n-sulfonyl-1, 2, 3-triazoles from 1, 3-dicarbonyl compounds and sulfonyl azide. *Chemistry-an asian journal*, <https://doi.org/10.1002/asia.201901015>.
- [12] Kushwaha K., Kaushik N., Jain S.C. 2014. Design and synthesis of novel 2H-chromen-2-one derivatives bearing 1, 2, 3-triazole moiety as lead antimicrobials. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 24: 1795-1801.
- [13] Wang G., Peng Z., Wang J., Li J., Li X. 2016. Synthesis and biological evaluation of novel 2, 4, 5-triarylimidazole–1, 2, 3-triazole derivatives via click chemistry as α -glucosidase inhibitors. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 26: 5719-5723.
- [14] Li L.-T., Zhou L.-F., Li Y.-J., Huang J., Liu R.-H., Wang B., Wang P. 2012. Facile synthesis of 1, 2, 3-triazole analogs of SGLT2 inhibitors by ‘click chemistry’. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 22: 642-644.
- [15] Röhrig U.F., Majjigapu S.R., Grosdidier A.I., Bron S., Stroobant V., Pilotte L., Colau D., Vogel P., Van den Eynde B.J., Zoete V. 2012. Rational design of 4-aryl-1, 2, 3-triazoles for indoleamine 2, 3-dioxygenase 1 inhibition. *Journal of medicinal chemistry*, 55: 5270-5290.
- [16] González-Olvera R., Espinoza-Vázquez A., Negrón-Silva G., Palomar-Pardavé M., Romero-Romo M., Santillan R. 2013. Multicomponent click synthesis of new 1, 2, 3-triazole derivatives of pyrimidine nucleobases: Promising acidic corrosion inhibitors for steel. *Molecules*, 18: 15064-15079.
- [17] DiFrancesco D., Pinhas A.R. 1986. The nickel-promoted 1, 3-migration of an sp² center; ring expansion of a vinylcyclobutene. *The Journal of organic chemistry*, 51: 2098-2102.
- [18] Kuhn T., Tamm C., Riesen A., Zehnder M. 1989. Stereoselective hydrolysis of the dimethyl 4, 5-epoxy-1, 2-cis-cyclohexanedicarboxylates with pig liver esterase (PLE). *Tetrahedron letters*, 30: 693-696.
- [19] Hudlicky T., Fan R., Reed J.W., Gadamasetti K.G. 1992. Divinylcyclopropane-cycloheptadiene rearrangement. *Org. React.*, (Hoboken, NJ, U. S.) 41: No pp. given.
- [20] Voskresenskii V.A., Shakirzyanova S.S., Byl'ev V.A. 1962. Some regularities in the plasticizing of poly(vinyl chloride) with oxides of tetrahydrophthalates. *Izv. vyssh. uchebn. zaved., khim. khim. tekhnol.*, 5: 322-325.
- [21] Acquaaah-Harrison, G. 2010. Antibacterial agents: 1, 4-disubstituted 1, 2, 3-triazole analogs of the oxazolidinone. Doctor of philosophy, The faculty of the college of arts and sciences of Ohio University.
- [22] Himo F., Lovell T., Hilgraf R., Rostovtsev V.V., Noodleman L., Sharpless K.B., Fokin V.V. 2005. Copper (I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *Journal of the american chemical society*, 127: 210-216.
- [23] Worrell B.T., Malik J.A., Fokin V.V. 2013. Direct evidence of a dinuclear copper intermediate in Cu (I)-catalyzed azide-alkyne cycloadditions. *Science*, 340: 457-460.
- [24] Tan A. 2020. Novel 1, 2, 3-triazole compounds: Synthesis, In vitro xanthine oxidase inhibitory activity, and molecular docking studies. *J. Mol. Struct.*, 128060.

- [25] Sweeney A.P., Wyllie S.G., Shalliker R.A., Markham J. 2001. Xanthine oxidase inhibitory activity of selected Australian native plants. *Journal of ethnopharmacology*, 75 (2-3): 273-277.
- [26] Nile S.H., Kumar B., Park S.W. 2013. In vitro evaluation of selected benzimidazole derivatives as an antioxidant and xanthine oxidase inhibitors. *Chemical biology & drug design.*, 82: 290-295.
- [27] Hassan M., Ashraf Z., Abbas Q., Raza H., Seo S.-Y. 2018. Exploration of novel human tyrosinase inhibitors by molecular modeling, docking and simulation studies. *Interdisciplinary sciences: computational life sciences*, 10: 68-80.
- [28] Hassan M., Abbas Q., Ashraf Z.A. Moustafa A., Seo S.-Y. 2017. Pharmacoinformatics exploration of polyphenol oxidases leading to novel inhibitors by virtual screening and molecular dynamic simulation study. *Computational biology and chemistry*, 68: 131-142.
- [29] Langham J. 2014. Ranking small molecules by how much they preferentially inhibit the growth of cancer cell lines with either BRAF or KRAS oncogene mutations. *Peer J PrePrints*, 2: e532v1.
- [30] Maroli N., Kolandaivel P., 2019. Comparative study of stability and transport of molecules through cyclic peptide nanotube and aquaporin: A molecular dynamics simulation approach. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1-14.
- [31] Berman H., Westbrook J., Feng Z., Gilliland G., Bhat T., Weissig H., Shindyalov I., Bourne P. 2000. The protein data Bank nucleic acids research, 28: 235-242. URL: www.rcsb.org Citation.
- [32] Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. 2012. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4 (1): 17.
- [33] Pettersen E.F., Goddard T.D., Huang C.C., Couch G.S., Greenblatt D.M., Meng E.C., Ferrin T. E. 2004. UCSF Chimera—a visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of computational chemistry*, 25 (13): 1605-1612.
- [34] Trott O., Olson A.J. 2010. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of computational chemistry*, 31: 455-461.
- [35] Biovia D.S. 2017. Discovery studio visualizer, Release 2017, San Diego: Dassault Systèmes, 2016. to be found under <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-discovery-studio/visualization-download.php> (accessed: 12.12.2017).

Araştırma Makalesi / Research Article

***Drassodes lacertus* (O. Pickard- Cambridge, 1872) Türünün
Sitogenetik Özelliklerinin Araştırılması**

Hatice POYRAZ^{1*}, Zübeyde KUMBIÇAK²

¹Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Nevşehir

²Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Nevşehir
(ORCID: 0000-0001-7453-3342) (ORCID: 0000-0001-5949-1092)

Öz

Bu çalışmada, farklı lokaliteler dikkate alınarak Nevşehir ilinden toplanan Gnaphosidae familyasına ait *Drassodes lacertus* türünün karyolojik özellikleri ilk kez araştırılmıştır. Kromozom preparatlarının elde edilmesinde, Pekâr ve Krâl (2001) yöntemine göre klâsik giemsa boyama protokolü uygulanmıştır. Türün diploid kromozom sayısı $2n=22♂$ ve eşey kromozom sistemi X_1X_20 'dır. Otozomların ve eşey kromozomların morfolojisi telosentrik tipte bulunmuştur. Otozomal kromozomların relatif uzunlukları % 9,46- % 6,90 arasında kademeli olarak bir azalış gösterirken; eşey kromozomlarının relatif uzunlukları $X_1=$ % 10,76 ve $X_2=$ % 6,67 olarak tespit edilmiştir. Karyotipte X_1 'in en büyük kromozom olduğu, X_2 'nin ise en küçük kromozom olduğu belirlenmiştir. Mayoz bölünmenin profaz 1 ve metafaz 1 evresinde eşey kromozomları pozitif heteropiknotik özellik gösterirken; mayoz bölünmeye ait diğer evrelerde ise izopiknotik özellik göstermektedir. Mayoz bölünmeye ait evrelerin değerlendirilmesiyle birlikte *D. lacertus* türünün kiyazmatik mayoz özelliği taşıdığı saptanmıştır. Sonuç olarak günümüze kadar elde edilen sitogenetik çalışmalarla birlikte; bu çalışmada, *Drassodes lacertus*'a ait elde edilen ilk karyolojik bulgular, *Drassodes* cinsi için yeni veriler sunmakta ve Gnaphosidae familyasına ait türlerin sitogenetiğine katkılar sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: Gnaphosidae, kromozom, mayoz.

**Investigation of Cytogenetic Properties of *Drassodes lacertus*
(O. Pickard- Cambridge, 1872)**

Abstract

In this study, karyological characteristics of *Drassodes lacertus* belong to Gnaphosidae family collected from Nevşehir province take into account different localities were investigated for the first time. In order to obtain chromosome preparations, classical giemsa staining protocol was applied according to the method of Pekâr and Krâl (2001). The diploid chromosome number of the species is $2n=22♂$ and the sex chromosome system is X_1X_20 . Morphology of autosomes and sex chromosomes was found to be of telocentric type. While the relative length of autosomal chromosomes gradually decreased between % 9,46 and % 6,90; the relative lengths of sex chromosomes were determined as $X_1=$ % 10,76 and $X_2=$ % 6,67. It was determined in the karyotype that X_1 is the largest chromosome and X_2 is the smallest chromosome. In the prophase 1 and metaphase 1 stage of the meiotic division, the sex chromosomes show positive heteropiknotic features; in other phases meiosis, it shows isopiknotic properties. With the evaluation of the phases of meiosis division, *D. lacertus* species has been determined a chiasmatic meiosis. As a result, with the cytogenetic studies obtained to date; in this study, these first karyological finding of *Drassodes lacertus* will provide new data about the *Drassodes* genus and contribute to the cytogenetics of the species belonging to the Gnaphosidae family.

Keywords: Gnaphosidae, chromosome, meiosis.

*Sorumlu yazar: hp.poyraz@gmail.com

Geliş Tarihi: 08.11.2019, Kabul Tarihi: 08.04.2020

1. Giriş

Dünya’da bilinen hayvan türlerinin çoğunluğunu örümceklerin de dâhil olduğu Arthropoda (Eklembacaklılar) şubesi oluşturmaktadır. Örümcekler dünya üzerinde 120 familyada, 4163 cinsten, toplamda ise 48410 türle temsil edilmektedir [1].

Hayvanlar âlemi arasında en çeşitli ve en bol karasal predatör olan örümcekler [2]; zehir üretebilen, avlarını yakalayabilmek için tuzaklar kurabilen, kamuflaj ustası olan Araneae takımına ait canlılardır. Örümcekler; Mesothelae, Mygalomorf ve Araneomorf olmak üzere üç temel monofiletik kökene ayrılmaktadır [3]. Tür sayısının fazla olması nedeniyle karyolojik bilgilerin, haplojin ve entelejin olarak iki alt gruba ayrılan Araneomorf örümcekler üzerinde yoğunlaştığı bilinmektedir.

Örümceklerde eşey kromozom sistemini ve karyotipini belirlemeye yönelik ilk sitogenetik çalışmalar 1900’lü yıllarda başlamıştır [4]. Daha sonraki yapılan çalışmalarla birlikte, günümüze kadar taksonomisi bilinen 48394 tür örümcekte sadece 868’i sitogenetik açıdan incelenmiştir. Yeryüzünde doğal bir yayılış alanına sahip olan ve sistematik açıdan 158 cins ve 2525 türle temsil edilen gnafozidlerin; sitogenetik olarak sadece 22 cins içerisinde 54 türü çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda *Berinda* (Roewer, 1928); *Berlandina* (Dalmás, 1922); *Callilepis* (Westring, 1874); *Cesonia* (Simon, 1893); *Civizelotes* (Senglet, 2012); *Drassodes* (Westring, 1851); *Drassyllus* (Chamberlin, 1922); *Gnaphosa* (Latreille, 1804); *Haplodrassus* (Chamberlin, 1922); *Nomisia* (Dalmás, 1921); *Poecilochroa* (Westring, 1874); *Pterotricha* (Kulczynski, 1903); *Scotopheus* (Simon, 1893); *Trachyzelotes* (Lohmander, 1944); *Urozelotes* (Mello-Leitao, 1938); *Zelotes* (Gistel, 1848) cinslerinin bazı türlerinde diploid sayı ve eşey kromozom sistemi ortaya konulmuştur. *Nomisia*, *Haplodrassus* ve *Zelotes* cinsleri ise en çok çalışılan gruplardır [5].

Örümceklerde diploid kromozom sayısı (Orsolobidae familyasında) $2n=5♂$ ve (Caponiidae familyasında) $2n=136♂$ [6] arasında değişiklik göstermektedir. Örümcek karyotiplerinin karakteristik özelliklerinden birisi de çoklu eşey sisteminin baskınlığını belirtmesidir. Örümcekler üzerinde yapılan karyolojik çalışmaların birçoğunda $X_1X_20♂$ ve $X_1X_1X_2X_20♀$ şeklinde eşey kromozomları mevcut olmasına rağmen $X_1X_2X_30$, XY, X0, X_1X_2Y , $X_1X_2X_3...X_{13}0$ çeşitlilikte de eşey kromozomları görülebilmektedir [5].

Yapılan çalışmalarda gnafozid örümceklerde diploid sayının $2n=21-30♂$ arasında olduğu tespit edilmiştir. Familyada diploid sayı $2n=21♂$ *Drassodes lutescens* (C. L. Koch, 1839) [7] ve *Urozelotes rusticus* (L. Koch, 1872) [8]’da kaydedilirken; $2n=24♂$ *Scotophaeus blackwalli* (Thorell, 1871) [9]’de ve $2n=30♂$ ise *Scotophaeus domesticus* (Tikader, 1962) [8]’de bulunmuştur.

Bu çalışmada ülkemizde doğal yayılış alanına sahip Gnaphosidae familyasına ait *Drassodes lacertosus* (O. Pickard- Cambridge, 1872) türünün sitogenetik özelliklerinin (diploid kromozom sayısı, eşey kromozom sistemi, kromozomların mayoz bölünme sırasındaki davranışları ve kromozom morfolojisi) araştırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyallerin toplanması

Çalışmada kullanılan *Drassodes lacertosus* (O. Pickard- Cambridge, 1872) türüne ait örnekler, Nevşehir ilinden Mart-Mayıs (2014) ayları arasında yapılan arazi çalışmaları sonucunda, farklı lokalite ve habitatlar dikkate alınarak taş altlarından elle ya da aspiratör kullanılarak canlı olarak toplanmıştır (Tablo 1).

Taksonomik çalışmalarda morfolojik karakterler kadar karyolojik karakterler de son derece önemlidir. Çünkü yükseklik, bitki örtüsü, toprak yapısındaki farklılıklar ve iklim gibi ekolojik faktörler; morfolojik düzeyde de farklılıklara sebep olabilmektedir. Ancak bu değişikliklerden genetik yapı çok daha az etkilendiğinden karyolojik karakterler, taksonların sistematik kategorilerinin belirlenmesinde önemli veriler sunmaktadır [10-11].

Tablo 1. Çalışmada kullanılan örneklerin toplandığı lokalitelerin koordinatları

Tür	Örnek Sayısı	Koordinat Bilgileri
<i>Drassodes lacertosus</i> (O. Pickard- Cambridge, 1872)	1♂	Göre, Nevşehir; 38°35'48.84" K ve 34°43'40.60" D
	1♂	Acıgöl, Nevşehir; 38°32'22.60" K ve 34°32'55.93" D
	2♂♂	Mazı, Nevşehir; 38°27'56.04" K ve 34°50'20.39" D

2.2. Deneysel çalışmalar ve örümceklerde kromozom inceleme

Arazi çalışmaları sırasında örümceklere hiçbir işlem yapılmamış ve örümcekler 5-10 cm ebatlarındaki tüplere alınarak canlı bir şekilde laboratuvara getirilmiştir. Tüpler içerisine nemli pamuk konulmuştur. Örümcekler diseksiyon yapıncaya kadar canlı olarak bekletilmiş ve sirke sinekleri ile haftada iki kez beslenmiştir.

Günümüze kadar yapılan mevcut çalışmalarda örümcekler için metafaz kromozomların incelenmesi amacıyla uygun doku olarak gonadlar kullanılmaktadır. Çünkü gonadlar bölünmekte olan çok sayıda hücre içermektedir [12].

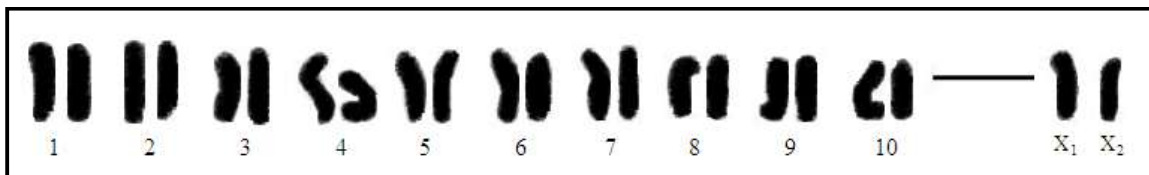
Kromozom preparatlarının yapılması Pekâr ve Krâl (2001) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir [13]. Laboratuvara getirilen canlı hâldeki ergin erkek örümcekler seçilerek, pens yardımıyla prosoma bölgesinden sıkılarak öldürülmüştür. Örümceklerin gonadları stereomikroskop altında fizyolojik tuz çözeltisi içerisinde diseksiyon yapılarak çıkarılmıştır. Gonadlar saf su içerisinde 20 dk. bekletilerek hücrelerin şişmesi sağlanmıştır (Hipotonik uygulama). Daha sonra dokular, 3:1 oranında hazırlanmış etanol/asetik asit çözeltisi içerisinde 10 dk. ve 20 dk. olmak üzere iki kez fikse edilmiştir.

% 96'lık etanolde 60 dk. bekletilerek temizlenen lamaların üzerine birkaç damla % 60'lık asetik asit damlatılarak hazırlanan karışım bir iğne yardımıyla ısıtıcı tabla (42°C) üzerinde yayılarak gonadların eritilmesi sağlanmıştır. Hazırlanan preparatlar, ardından fosfat tampon içeren (ph=6,8) Giemsa boyasıyla 50 dk. boyanmıştır.

Preparatlardaki kromozomların mitotik ve mayotik evreleri ışık mikroskopundaki 10X büyütmede tespit edilmiş ve kromozomların ayrıntılı olarak incelenmesi 100X büyütmede gerçekleştirilmiştir. Kromozom fotoğrafları CellSens programı (BX53 Olympus ışık mikroskobu 100X büyütmede) ile çekilmiş ve relatif uzunlukları ise mikrometrik (µm) olarak CellSens programı ile ölçülerek her bir kromozom çiftinin % değeri hesaplanmıştır. Karyotip fotoğrafı ise Adobe Photoshop CS3 programı kullanılarak hazırlanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada *Drassodes lacertosus* türünün erkek bireylerde diploid kromozom sayısı ve eşey kromozom sistemi tespit edilmiştir. Karyotip hazırlanırken otozomlar relatif uzunluklarına göre büyükten küçüğe doğru sıralanmış ve eşey kromozomları ise bu sıralamanın en sonunda yer almıştır. Türe ait diploid kromozom sayısı $2n=22♂$, eşey kromozom sistemi X_1X_20 , kromozom morfolojisi ise telosentrik tipte ve karyogramı ise şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. *D. lacertosus*'a ait karyogram (Ölçüm=10µm)

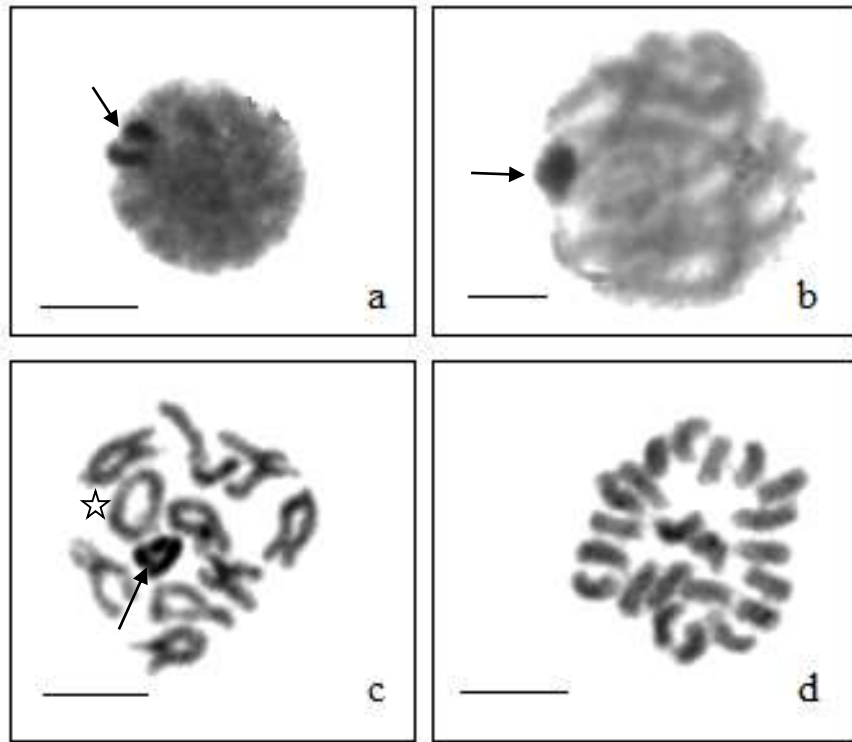
Otozomal çiftlerin toplam relatif uzunlukları kademeli bir azalış göstererek % 9,49- % 6,90 arasında değişiklik göstermektedir. Karyotipte en büyük kromozom olan X_1 'in relatif uzunluğu % 10,76 ve en küçük kromozom olan X_2 'nin relatif uzunluğu ise % 6,67 olarak bulunmuştur (Tablo 2).

Mayoz bölünmeye ait profaz evresinde (zigoten ve pakiten safhasında) eşey kromozomları otozomlardan daha fazla kısalıp kalınlaştığı için daha koyu boyanmasıyla birlikte pozitif heteropiknotik özellik sergilemektedir (Şekil 2-a ve Şekil 2-b).

Mayotik diptoten evresinde ise 10 otozomal bivalent (bivalentler bir ya da iki kiyazmaya sahiptir)- X_1 , X_2 olmak üzere iki adet univalent mevcuttur. Ayrıca diptoten evresinde ring (halka) bivalentler de görülebilmektedir (Şekil 2-c). Türün diploid sayısının belirlenmesi ve karyotip hazırlanması amacıyla 10 spermatogonial metafaz evresi incelenmiştir. Metafaz evresinde kromozomlar tam olarak sayılabilmekte ve türe ait diploid sayı ise $2n=22♂$ ($20+ X_1X_2$) şeklindedir (Şekil 2-d).

Tablo 2. Çalışılan türün kromozomal kol uzunlukları, relatif uzunlukları ve kromozom morfolojisi

Kromozom çifti	Toplam uzunluk (Uzun kol+ kısa kol)	Relatif uzunluk (%)	Kromozom morfolojisi
1	5,25	9,46	Telosentrik
2	5,06	9,12	Telosentrik
3	4,80	8,65	Telosentrik
4	4,71	8,49	Telosentrik
5	4,67	8,41	Telosentrik
6	4,59	8,27	Telosentrik
7	4,36	7,86	Telosentrik
8	4,30	7,75	Telosentrik
9	4,25	7,66	Telosentrik
10	3,83	6,90	Telosentrik
X_1	5,97	10,76	Telosentrik
X_2	3,68	6,67	Telosentrik



Şekil 2. *D. lacertosus*'a ait a) Zigoten evresi, b) Pakiten evresi, c) Diptoten evresi, d) Metafaz evresi ($2n=22♂$; ok işareti ile gösterilenler eşey kromozomları, yıldız işareti ile gösterilen ise halka bivalenttir)

Bu çalışmada, *D. lacertosus* türünün mayoz bölünme özellikleri ve karyotip verileri ilk kez çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlarla birlikte Gnaphosidae familyasına ait diğer türlerin çoğunluğunun diploid kromozom sayısının $2n=22$ olarak bulunması, familya içerisinde bu sayının korunduğunu düşündürmektedir. Bu nedenle bu familyaya ait türlerde taksonomik sorunlarla karşılaşıldığında, sitogenetik karakterler önemli yer tutacaktır.

4. Sonuç ve Öneriler

Yer örümcekleri olarak da bilinen gnafozid örümcekler, ülkemizde 32 cins ve 147 türle temsil edilmektedir. Bunlardan 10 tanesi ise *Drassodes* cinsine ait taksonlardır (*Drassodes bifidus* Kovblyuk & Seyyar, 2009; *Drassodes cupreus* (Blackwall, 1834); *Drassodes difficilis* (Simon, 1878); *Drassodes lacertosus* (O. Pickard-Cambridge, 1872); *Drassodes lapidosus* (Walckenaer, 1802); *Drassodes lutescens* (C. L. Koch, 1839); *Drassodes pubescens* (Thorell, 1856); *Drassodes serraticHELIS* (Roewer, 1928); *Drassodes similis* Nosek, 1905; *Drassodes villosus* Thorell, 1856) [14].

Gnafozid örümcekler mayoz bölünme davranışları açısından değerlendirildiğinde; telosentrik ya da akrosentrik tipte kromozom morfolojisine sahip olması ve $X_1X_2♂/ X_1X_1X_2X_2♀$ şeklinde eşey sisteminin görülmesi dikkat çekmektedir. Bunun yanında $X0♂/ XX♀$ eşey sistemine de rastlanılmıştır. $X0$ eşey sisteminde, X kromozomunun X_1 ve X_2 'nin sentrik füzyon sonucu oluştuğu önerilmektedir [4]. Ayrıca mayoz bölünmenin profaz 1 evresinde (leptotenden diyakineze kadar) eşey kromozomları otozomlardan ayırt edilerek pozitif heteropiknotik özellik göstermesi, anafaz 1, profaz 2 ve metafaz 2 evrelerinde eşey kromozomlarının izopiknotik özellikte olması familya için genel karakteristik özellikleri yansıtmaktadır. Bununla birlikte araneomorf örümceklerde kiyazmatik mayoz özelliğinin sıklıkla görüldüğü ve diploten, diyakinez ve metafaz 1 evresinde bivalentlerin genelde tek kiyazmaya sahip oldukları tespit edilmiştir [15].

Yapılan literatür taramalarında ise *D. lacertosus* türüne ait karyolojik verilere rastlanılmamıştır. *Drassodes* cinsine ait karyotipi yapılan türler tablo 3'te gösterilmiştir. Bu çalışmamızda *D. lacertosus*'a ait diploid sayının $2n=22$ olması, mayoz bölünmenin profaz 1 evresinde (Zigoten, pakiten ve diploten evresinde) eşey kromozomların otozomlardan ayırt edilmesi (pozitif heteropiknotik özellik göstermesi), diploten evresinde 10 otozomal bivalent ve iki univalent eşey kromozomlarının görülmesi ve kiyazmatik mayoz özelliğini yansıtmaması familya içerisindeki uyumu göstermektedir.

Tablo 3. *Drassodes* cinsine ait karyotipi yapılan türler

Tür adı	Diploid sayı	Eşey kromozom sistemi	Referans
<i>Drassodes lapidosus</i> (Walckenaer, 1802)	$2n=22♂$	X_1X_20	Hackman, 1948 [16]; Azgın, 2015 [17]
<i>Drassodes pubescens</i> (Thorell, 1856)	$2n=22♂$	X_1X_20	Kumbıçak et al., 2009 [18]
<i>Drassodes lutescens</i> (C. L. Koch, 1839)	$2n=21♂$	X0	Kumbıçak et al., 2014 [7]
<i>Drassodes</i> sp.	$2n=22♂$	X_1X_20	Suzuki, 1864 [19]
<i>Drassodes</i> sp.	$2n=21♂$	X0	Srivastava & Shukla, 1986 [8]
<i>Drassodes serraticHELIS</i> (Roewer, 1928)	$2n=22♂$	X_1X_20	Kumbıçak ve Poyraz, 2020 [20]
<i>Drassodes bifidus</i> (Kovblyuk ve Seyyar, 2009)	$2n=22♂$	X_1X_20	Kumbıçak ve Poyraz, 2020 [20]

Sonuç olarak; *D. lacertosus* türünün diploid sayısı, eşey kromozom sistemi, kromozom morfolojisi ve mayotik bölünme sırasındaki davranışları sitogenetik açıdan ilk kez araştırılmıştır. Tür sayısının fazla olmasına rağmen sadece %1,8'lik kısmının sitogenetik olarak incelenmesi, bu alandaki çalışmalarının henüz istenilen düzeye ulaşmadığını göstermektedir. Böylece elde edilen bu verilerle birlikte, Araneomorf örümceklerle ilgili karyolojik çalışmaların artırılması gerektiği düşünülmektedir.

Teşekkür

Arazi çalışmaları ve laboratuvar çalışmaları sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ümit KUMBIÇAK'a ve doktora öğrencisi Şeyma CİVAN'a teşekkür ederim.

Yazarların Katkısı

Yazarlar arazi çalışmalarında, deneysel çalışmalarda ve makale yazımında eşit katkı sağlamıştır. Ayrıca makalenin gerekli düzenlemelerin yapılmasında Doç. Dr. Zübeyde KUMBIÇAK yüksek katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. Bu araştırma etik kurul izni gerektirmemektedir.

Kaynaklar

- [1] Platnick N.I. 2020. World Spider Catalog, Versiyon 21.0. Natural History Museum Bern., doi: 10.24436/2, online at <http://wsc.nmbe.ch> (Erişim tarihi: 08.04.2020).
- [2] Coddington J.A., Levi H.W. 1991. Systematics and Evolution of Spiders (Araneae). *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 22 (1): 565-592.
- [3] Bayram A., Allahverdi H. 1999. Tarımsal Ekosistemlerde Örümceklerin Habitat Tercihleri Üzerine. *Cent. Ent. Stud. Misc.*, 58: 1-7.
- [4] Araujo D., Schneider M.C., Paula-Neto E.P., Cella M.D. 2012. Sex Chromosomes and Meiosis in Spiders, A Review. In A. Swan (ed.), *Meiosis-Molecular Mechanisms and Cytogenetic Diversity*, In Tech, Rijeka, Croatia, pp. 87-109, doi:10.5772/31612.
- [5] Araujo D., Schneider M.C., Paula-Neto E., Cella D.M. 2020. The Spider Cytogenetic Database, online at www.arthropodacytogenetics.bio.br/spiderdatabase (Erişim tarihi: 08.04.2020).
- [6] Král J., Forman M., Korinkova T., Reyes Lerma A.C., Haddad C.R., Musilova J., Rezac M., Avila Herrera I.M., Thakur S., Dippenaar Schoeman A.S., Marec F., Horova L., Bures P. 2019. Insights into the Karyotype and Genome Evolution of Haplogyne Spiders Indicate a Polyploid Origin of Lineage with Holokinetic Chromosomes. *Scientific Reports*, 9 (1): 3001.
- [7] Kumbıçak Z., Ergene S., Kumbıçak Ü., Ekiz E. 2014. A Chromosomal Analysis of Five Spider Species (Araneae: Gnaphosidae, Miturgidae and Philodromidae) from Turkey. *Caryologia*, 67 (2): 155-159.
- [8] Srivastava M., Shukla S. 1986. Chromosome Number and Sex- Determining Mechanism in Forty-Seven Species of Indian Spiders. *Chromosome Information Service*, 41: 23-26.
- [9] Mittal O.P. 1967. Karyological Studies on the Indian Spiders VII. Mitosis and Meiosis in Two Species Belonging to the Family Gnaphosidae. *Genetica*, 38 (4): 516-520.
- [10] Aydın Ö.S., Dirmenci T. 2004. Endemik *Nepeta nuda l. subsp. lydiae ph davis* Alt Türünün Morfoloji ve Karyolojisinin İncelenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6 (1): 26-32.
- [11] Poyraz H. 2017. Gnaphosidae Familyasına Ait Bazı Örümcek Türleri Üzerinde Sitogenetik Araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.
- [12] Kumbıçak Z. 2010. Kumbıçak Z. 2010. Türkiye'de Bazı Örümceklerde Karyotip ve Eşey Kromozomlarının Belirlenmesi Üzerine Araştırmalar. Doktora Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.
- [13] Pekâr S., Král J. 2001. A Comparative Study of the Biology and Karyotypes of Two Central European Zodariid Spiders (Araneae, Zodariidae). *Journal of Arachnology*, 29 (3): 345-353.

- [14] Bayram A., Kunt K.B., Danışman T. 2019. The Checklist of the Spiders of Turkey. Version 19.5, online at <http://www.spidersofturkey.info> (Erişim tarihi: 08.04.2020).
- [15] Kumbıçak Z. 2019. First Cytogenetic Analysis of *Eratigena agrestis* (Araneae: Agelenidae) from Turkey. *Journal of Insect Science*, 19 (5): 1-4.
- [16] Hackman W. 1948. Chromosomenstudien an Araneen Mit Besonderer Berücksichtigung Der Geschlechtschromosomen. *Acta Zoologica Fennica*, 54: 1-101.
- [17] Azgın E. 2015. Bazı Yer Örümceklerinin (Arachnida: Araneae) Karyotip Analizlerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- [18] Kumbıçak Z., Ergene S., Saygıdeğer S. 2009. Chromosomal Data on Six Araneomorph Spiders Belonging to the Families Lycosidae and Gnaphosidae (Araneae: Araneomorphae). *Zoology in the Middle East*, 48 (1): 89-96.
- [19] Suzuki S. 1954. Cytological Studies in Spiders III. Studies on the Chromosomes of Fifty-Seven Species of Spiders Belonging to Seventeen Families with General Considerations on Chromosomal Evolution. *Journal of Science of the Hiroshima University*, 15 (2): 23-136.
- [20] Kumbıçak Z., Poyraz H. 2020. A Cytogenetical Study on Two Ground Spider Species (Gnaphosidae: *Drassodes*) from Nevşehir District. *Pakistan J. Zool.*, 52 (2): 513-517.

Araştırma Makalesi / Research Article

Etkili Aktif Karbon Destekli CdS Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Uygulamaları

Mehmet Sait İZGİ^{1*}, Cihan ZÖRER²,
Orhan BAYTAR¹, Sabit HOROZ³, Ömer ŞAHİN¹

¹*Siirt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye*

²*Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt, Türkiye*

³*Siirt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü Siirt, Türkiye*
(ORCID: 0000-0003-3685-3219) (ORCID: 0000-0002-7620-6529) (ORCID: 0000-0002-2915-202x)
(ORCID: 0000-0002-3238-8789) (ORCID: 0000-0003-4575-3762)

Öz

Farklı aktif karbon konsantrasyonları (%5, %10 ve %20) kullanılarak aktif karbon destekli CdS fotokatalizörler hidrotermal tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen %5, %10 ve %20 aktif karbon destekli CdS fotokatalizörler sırasıyla CdS_1, CdS_2 ve CdS_3 şeklinde isimlendirilmiştir. Fotokatalitik deneylerin birinci aşamasında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olan fotokatalizör belirlendi. Daha sonra bu fotokatalizör varlığında, katalizör miktarı ve boya konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasını nasıl etkilediği incelenmiştir. Çalışmanın son kısmından en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olan fotokatalizörün yapısal, morfolojik ve elementel özellikleri sırasıyla x-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı x-ışını (EDX) cihazları ile karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, fotokatalitik, karakterizasyon, sentezleme, yarıiletken

Photocatalytic Applications of Effective Activated Carbon Supported Cds Photocatalysts

Abstract

Activated carbon supported CdS photocatalysts with different activated carbon concentrations (5%, 10% and 20%) were synthesized using hydrothermal technique. The synthesized activated carbon (5%, 10% and 20%) supported CdS photocatalysts were named as CdS_1, CdS_2 and CdS_3, respectively. In the first step of photocatalytic experiments, the photocatalyst having the best photocatalytic activity was determined in the photocatalytic degradation of methylene blue. Then, in the presence of this photocatalyst, it was investigated how different parameters such as catalyst amount and dye concentration affect the photocatalytic degradation of methylene blue. In the last part of the study, the structural, morphological and elemental properties of the photocatalyst having the best photocatalytic activity were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersing x-ray (EDX) devices, respectively.

Keywords: Activated carbon, photocatalytic, characterization, synthesis, semiconductor

1. Giriş

Son birkaç on yıl boyunca tekstil endüstrisinden salınan atık su, kirletici maddeler olarak boya içeren zorlu bir çevre sorunu olarak ortaya çıkmıştır. Bu kirletici maddelerin doğal bozulması her ne ise zor bir iş olarak görülmektedir [1-3]. Birkaç araştırma grubu[4-6] bu sorunla başa çıkmak için çalışmalar yapmıştır. Buna göre, araştırmacıların suda mevcut olan kirleticilerin doğal bozundurulması için yarı

*Sorumlu yazar: saitizgi@gmail.com

Geliş Tarihi: 20.11.2019, Kabul Tarihi: 08.04.2020

iletken fotokatalizörler, araştırmacıların önemli bir şekilde dikkatini çekmiştir. Bu tür yarı iletken fotokatalizörler arasında, TiO_2 [7], ZnO [8] ve SnO_2 [9]'ler, düşük toksite, yüksek fotokatalitik aktivite ve stabiliteye sahip olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmıştır. Bu özelliklere rağmen, geniş bir bant boşluğuna sahip olan metal oksitlerin aktiviteleri sadece UV bölgesinde incelenmiştir. Görünür bölgedeki spektral aralık ile yakından eşleşen, 2.4 eV [10]'lik bant aralığı enerjisine sahip olan CdS'nin oldukça aktif bir fotokatalizör olduğu iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, sulu ortamdaki foto korozyon etkisi ve CdS'deki yüksek elektron-boşluk çiftinin rekombinasyon hızı, CdS' nin fotokatalitik aktivitesini sınırlandırmaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için (a) metallerle katkılama [11], (b) metal oksitlerle çiftleştirme [12] ve (c) karbon bazlı malzemelerle destekleme [13] gibi farklı stratejiler geliştirilmiştir. CdS'nin karbon nanotüpler (CNT'ler), azaltılmış grafen oksitler [14], fulleren (C60) [15] ve karbon küreleri [16] gibi karbon bazlı malzemelere yüklenmesi sonucunda, onun fotokatalitik aktivitesinde kayde değer bir artış gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, bu destekleyici malzemelerin yüksek piyasa maliyeti nedeniyle yüklü CdS'nin ticarileştirilmesi mümkün olamamıştır. Karbon bazlı malzemeler arasında, aktif karbon; yüksek yüzey alanı, iyi kimyasal stabilite, üstün ışık tepki yeteneği ve mükemmel elektronik özellikler sayesinde birçok alanda potansiyel olarak uygulanmıştır [17, 18]. Yüksek yüzey alanı ve düşük maliyeti nedeniyle, aktif karbonlar, yarı iletken fotokatalizörler için destek malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbon üzerine yükleme, fotokatalizörün boya bozunum verimliliğinin yanı sıra yüzey alanında da önemli bir gelişme sağlamaktadır [19].

Huang ve arkadaşları [20], aktif karbon destekli CdS fotokatalizör varlığında Rhodamine B'nin fotokatalitik bozundurulmasını incelemiştir. Bu katalizörün yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmasına rağmen tekrar kullanılabilirlik açısından yetersiz olduğu rapor edilmiştir. Guo ve arkadaşları [21], mikro gözenekli karbonlu destek nedeniyle yüksek yüzey alanına sahip CdS yüklü kömür bazlı aktif karbon nano fiberleri başarıyla sentezlemişlerdir. Benzer şekilde Hu ve arkadaşları [22], mikrodalga destekli sentez ile kolloidal karbon küresinin CdS nanopartikülleriyle kaplanmasını incelemişlerdir. Bununla birlikte, her iki durumda da, bu fotokatalizörün ticarileştirilmesi, pahalı destekleyici malzemeler nedeniyle zor olmaktadır. Bu çalışmada, basit hidrotermal yöntem kullanarak, aktif karbona CdS kristallerini başarıyla yükledik ve daha az partikül boyutu, homojen dağılım ve yüksek saflık avantajları [23-25] elde ettik. Genel olarak, fotokatalizörler, sulu ortam içinde yüzey alanlarını azaltan topaklaşma sergilerken, aktif karbon üzerine yükleme, topaklaşma olmadan muntazam bir dağılım sağlamaktadır. Buna ek olarak, aktif karbonun yüksek adsorpsiyon kapasitesi, organik kirlenmeler ile fotokatalizör arasındaki teması ve fotokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Ayrıca, kullanılan fotokatalizör basit filtrasyon işlemi ile kolayca geri kazanılmaktadır.

Bu çalışmada, farklı aktif karbon konsantrasyonlarındaki aktif karbon destekli CdS fotokatalizörleri hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Farklı aktif karbon konsantrasyonlarında aktif karbon destekli CdS fotokatalizörlerine ait metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma etkinliği UV-C lambasının varlığında incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Sentezleme sırasında aktif karbon, kadmiyum asetat, tiyoüre ve etilen-diamin gibi kimyasallar Sigma Aldrich şirketinden ticari olarak sağlanmıştır. Tüm kimyasallar analitik derecede olup farklı saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Ayrıca fotokatalizörlerin sentezlenmesinde di-iyonize su kullanılmıştır.

2.2. Metot

Farklı aktif karbon konsantrasyonları (%5, %10 ve %20) kullanılarak aktif karbon destekli CdS fotokatalizörler hidrotermal tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. 40 ml'lik di-iyonize suda sırasıyla 2.76 g kadmiyum asetat ve 1.67 g tiyoüre eklenerek karıştırma işlemi 30 dakika boyunca sürdürülmüştür. Daha sonra karışım üzerine 2.6 ml'lik etilen-diamin eklenmiştir. Ağırlıkça %5'lik aktif karbon CdS karışımı üzerine eklenerek %5 aktif karbon destekli CdS fotokatalizörün elde edilmesi sağlanmıştır. Elde edilen bu karışım 2 saat kuvvetlice karıştırıldı ve daha sonra Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav içine aktararak ve 12 saat 180° C'de olacak şekilde etüv içerisinde tutuldu. Reaksiyonun

tamamlanmasından sonra, otoklav oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen zeytin renkli toz vakumda 70 °C'de kurutuldu.

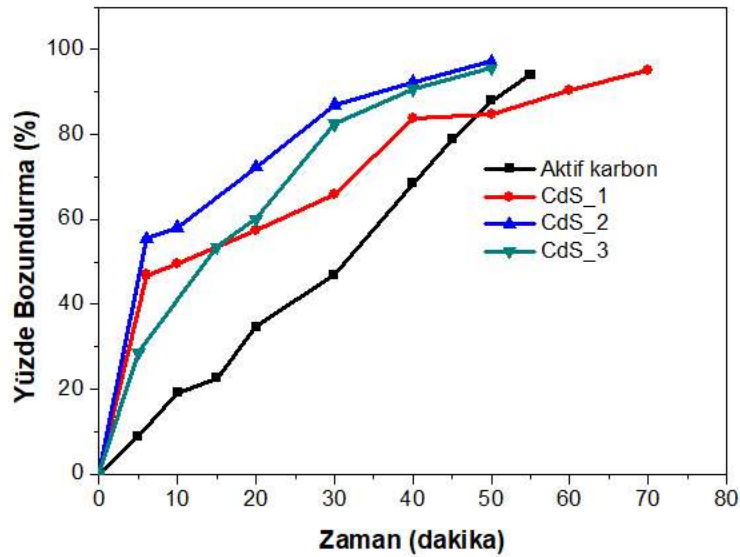
Benzer sentezleme işlemleri %10 ve %20 aktif karbon destekli CdS fotokatalizörlerin elde edilmesinde uygulandı. Sentezlenen %5, %10 ve %20 aktif karbon destekli CdS fotokatalizörler sırasıyla CdS_1, CdS_2 ve CdS_3 şeklinde isimlendirilmiştir.

CdS_1, CdS_2 ve CdS_3 fotokatalizörler kullanılarak metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulması UV-C lambasının varlığında incelenmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma testleri için kullanılan parametreler sırasıyla 22 ml'lik çözelti, 25 mg'lık katalizör, 20 ppm'lik boya konsantrasyonudur. Fotokatalitik deneylerin birinci aşamasında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olan fotokatalizör belirlendi. Daha sonra bu fotokatalizör varlığında, katalizör miktarı ve boya konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasını nasıl etkilediği incelenmiştir. Çalışmanın son kısmından en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olan fotokatalizörün yapısal, morfolojik ve elementsel özellikleri sırasıyla x-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı x-ışını (EDX) cihazları ile karakterize edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. En iyi aktif karbon/CdS oranının tespiti

CdS_1, CdS_2 ve CdS_3 fotokatalizör varlığında metilen mavisinin bozundurulmasında en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olan aktif karbon/CdS oranını tespit etmek için fotokatalitik bozundurma deneyleri 22 mL çözelti hacmi, 20 ppm metilen mavisi konsantrasyonu ve 25 mg katalizör miktarı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen zaman-yüzdellik bozundurma eğrileri Şekil 1'de gösterilmektedir.

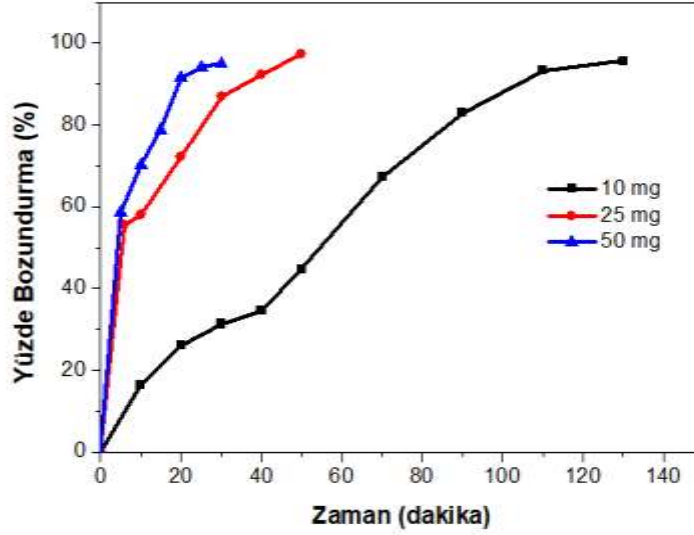


Şekil 1. Aktif karbon, CdS_1, CdS_2 ve CdS_3 fotokatalizöre ait zaman-yüzdellik bozundurma eğrileri.

Şekil 1'den görüldüğü gibi aktif karbon/CdS oranı % 5'den % 10'a artırıldığında fotokatalizör aktivitesinin arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni düşük aktif karbon/CdS oranlarında CdS yeterli olmadığı ve yüksek aktif karbon/CdS oranlarında ise CdS üst üste gelip aktiviteyi azalttığı düşünülmektedir. Aktif karbon/CdS oranının en aktif oranının % 10 olduğu belirlenmiş bundan sonraki parametrelerde CdS_2 fotokatalizörü kullanılmıştır.

3.2. Katalizör miktarı etkisi

En aktif aktif karbon/CdS oranı belirlendikten sonra; 22 mL çözelti hacmi ve 20 ppm metilen mavisi konsantrasyonu şartlarında ve CdS_2 fotokatalizörü varlığında farklı katalizör miktarları için metilen mavisinin zaman-yüzdeler bozundurma eğrileri Şekil 2’de verilmektedir.

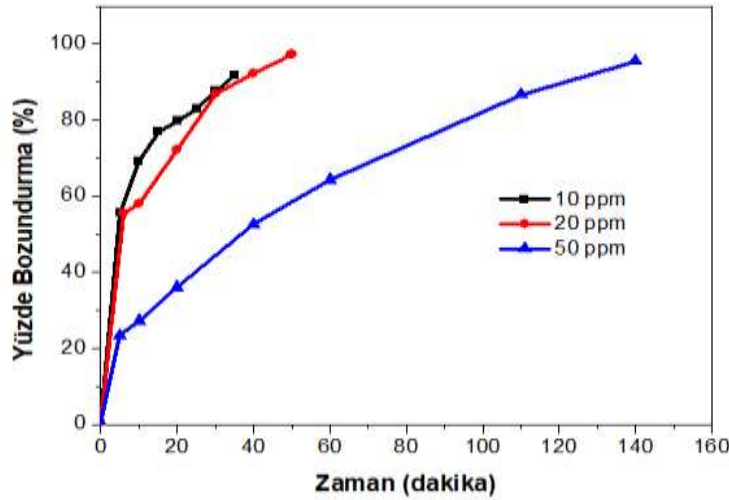


Şekil 2. CdS_2 fotokatalizörü varlığında farklı katalizör miktarları için metilen mavisinin zaman-yüzdeler bozundurma eğrileri.

Şekil 2’de görüldüğü gibi katalizör miktarının 10 mg’den 50 mg’a artmasıyla yüzde bozundurma artmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni artan katalizör miktarıyla birlikte aktif bölgelerin artması sonucu katalizör yüzeyinde ışık adsorpsiyonu ve OH⁻ radikallerinin oluşması artacağından dolayı boyar madde giderim yüzdesi de artacaktır.

3.3. Metilen mavisi konsantrasyonu etkisi

22 mL çözelti hacmi ve 25 mg CdS_2 fotokatalizörü varlığında farklı metilen mavisi konsantrasyonu için metilen mavisinin zaman-yüzdeler bozundurma eğrileri Şekil 3’de gösterilmektedir.



Şekil 3. CdS_2 fotokatalizörü varlığında farklı metilen mavisi konsantrasyonu için metilen mavisinin zaman-yüzdeler bozundurma eğrileri.

Şekil 3’de görüldüğü gibi metilen mavisinin konsantrasyonunun artmasıyla yüzde bozundurma azaldığı görülmektedir. Örneğin 10 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu 35 dakika’da bozunurken 50 ppm çözelti başlangıç konsantrasyonu 140 dakika’da bozunmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni artan metilen mavisi konsantrasyonu katalizör yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden katalizör yüzeyinde oluşan OH⁻ adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonunu azaltmakta ve bunun sonucunda OH⁻ oluşumundaki azalış renk giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır.

3.4. Metilen mavisinin bozundurma kinetiği

Metilen mavisinin CdS₂ fotokatalizörü varlığında fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci ve ikinci derece kinetik model ile incelenmiştir. Birinci ve ikinci derece kinetik model denklemleri aşağıda sırasıyla Eşitlik (1) ve Eşitlik (2) şeklinde verilmiştir.

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_1 \cdot t \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 \cdot t \quad (2)$$

C_t : t anındaki çözelti derişimi (mg/l)

C_0 : Başlangıç çözelti derişimi (mg/l)

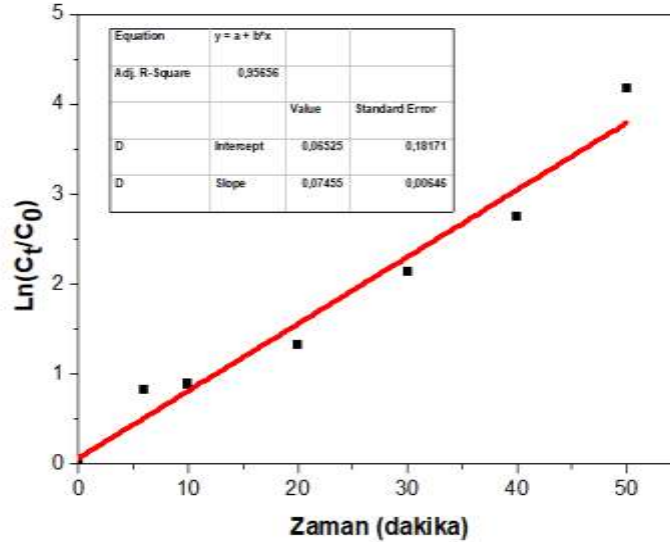
k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk.⁻¹)

k_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (l/(mg dk.))

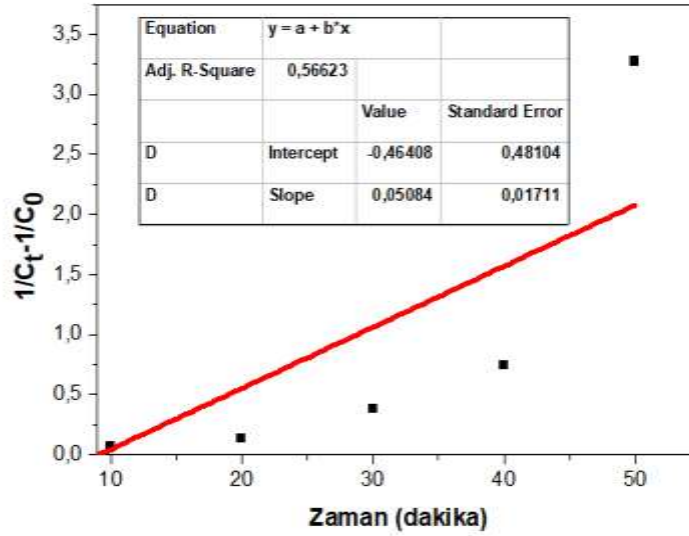
t : Adsorpsiyon süresi (dk.)

Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak hem birinci dereceden hem de ikinci dereceden kinetik modeller için elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 4a ve Şekil 4b’de verilmiştir.

Her iki şekilden açıkça görüleceği gibi metilen mavisinin CdS₂ fotokatalizörü varlığında fotokatalitik bozundurma kinetiği birinci derecedendir. Bu sonuç metilen mavisinin fotokatalitik bozundurmasının zaman kontrollü olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4a. CdS₂ fotokatalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği: birinci derece kinetik model.



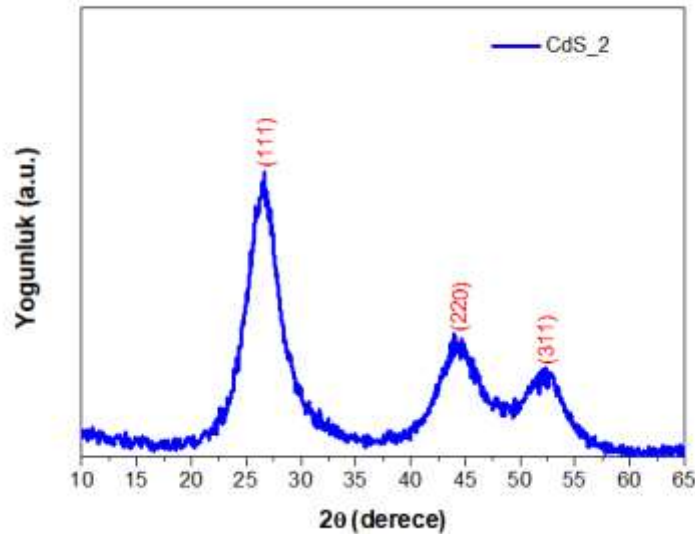
Şekil 4b. CdS₂ fotokatalizörü varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetik grafiği: ikinci derece kinetik model.

3.5. CdS₂ fotokatalizörünün karakterizasyonu

CdS₂ fotokatalizörünün kristal yapısını karakterize etmek için XRD tekniği kullanılmıştır. CdS₂ fotokatalizörü için elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 5 'te gösterilmektedir. Şekilde gösterilen üç geniş kırınım desenlerinin sırasıyla (111), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu durum sentezlenen CdS₂ fotokatalizörünün kübik yapıda olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuç CdS'ye ait standart JCPDS dosyasıyla (JCPDS- 75-1546) örtüşmektedir. Ayrıca, CdS₂ fotokatalizörüne ait kristalit boyutu, aşağıda verilen Scherrer formülü (Eşitlik 3) kullanılarak 3 nm olarak hesaplandı;

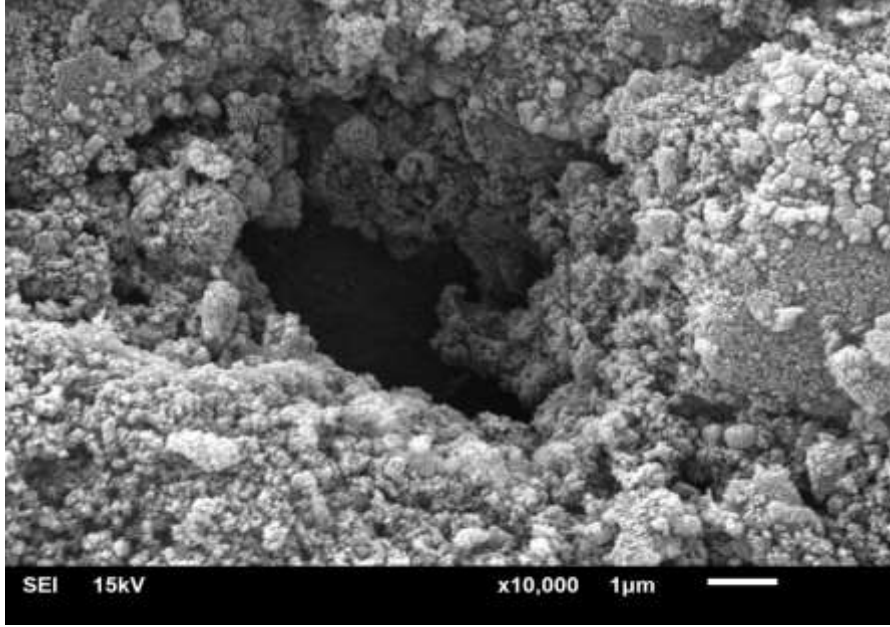
$$d = \frac{0,9*\lambda}{\beta*cos\theta} \quad (3)$$

Burada d : CdS₂ fotokatalizörünün kristalit boyutu, λ : XRD cihazının dalga boyu, β : radyan olarak yarı yükseklikteki tam genişliği (FWHM) ve θ : Bragg'ın kırınım açısıdır.



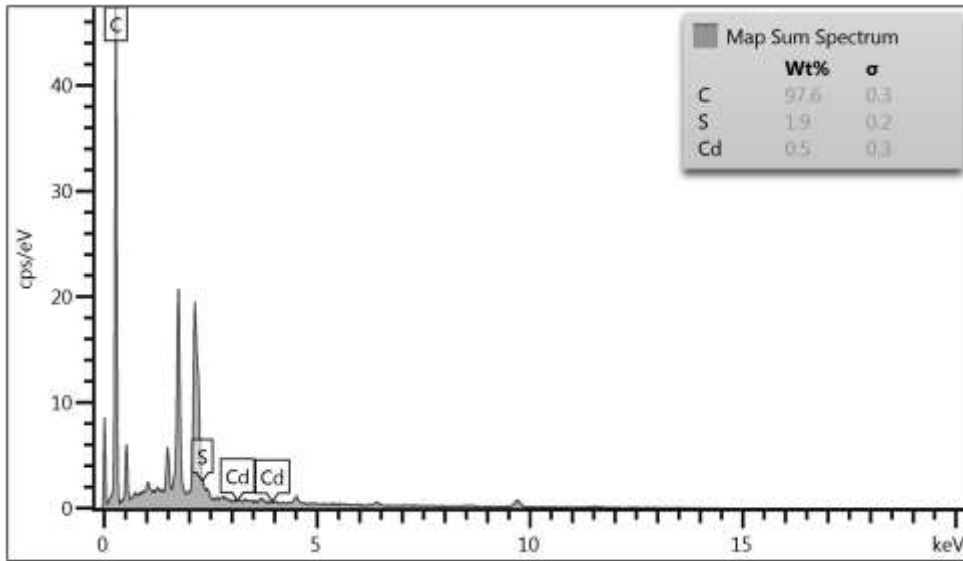
Şekil 5. CdS₂ fotokatalizörüne ait XRD kırınım desenleri.

Şekil 6'da CdS₂ fotokatalizörüne ait kaydedilen bir SEM görüntüsü gösterilmektedir. Görüntüden anlaşılacağı gibi CdS₂ örneğinin topak (bulk) şeklinde oluştuğu, bu topakların bir araya gelmesiyle de yüzey üzerinde öbekler oluştuğu görülmüştür. Ayrıca oluşan öbeklerden dolayı sentezlenen CdS₂ fotokatalizörünün farklı boyutlarda olduğu gözlemlenmiştir. Başka bir deyişle aynı öbek içinde farklı boyutlarda parçacıklar tespit edilebilmektedir.



Şekil 6. CdS₂ fotokatalizörüne ait kaydedilen bir SEM görüntüsü.

Sentezlenen CdS₂ fotokatalizörünün başarılı bir şekilde sentezlenip sentezlenmediğini tespit edebilmek için sıklıkla kullanılan yöntemlerden bir tanesi EDX ölçümü yapmaktır. EDX ölçümü sonucunda elde edilen spektruma bakılarak istenilen elementin gözlenip gözlenmediğini tespit etmek mümkündür. Bu bilgi ışığında sentezlenen CdS₂ fotokatalizörüne ait elementsel analizi inceleyebilmek için EDX ölçümü gerçekleştirilmiş ve fotokatalizör için elde edilen EDX spektrumu Şekil 7'de gösterilmiştir. Spektrumda Cd, S ve C elementlerinin gözlemlenmesi CdS₂ fotokatalizörünün başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir göstergesidir.



Şekil 7. CdS₂ fotokatalizörüne ait EDX spektrumu.

4. Sonuç

Mevcut çalışmada ağırlıkça farklı aktif karbon konsantrasyonlarına sahip aktif karbon destekli CdS (CdS_1, CdS_2 ve CdS_3) fotokatalizörler hidrotermal tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. CdS_1, CdS_2 ve CdS_3 fotokatalizörlerin varlığında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma verimliliği UV-C lambasının varlığında incelenmiştir. CdS_2 fotokatalizörünün en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu fotokatalitik bozundurma deneyleri sonucunda tespit edilmiştir. Sonuç olarak, aktif karbonun bir destek olarak kullanılmasıyla ilgili şu anki çalışmamızın malzeme bilimleri alanında önemli bir yaklaşım olarak hizmet etmesi gerektiğini düşünüyoruz.

Teşekkür

Bu çalışma Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2019-SİÜFEB-005 projesi kapsamında desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Makale için hipotezin oluşturulmasına ve gerekli düzenlemelerin takip edilmesine Prof. Dr. Ömer ŞAHİN katkı sağlamıştır. Çalışmanın deney yürütümü Doç. Dr. Orhan BAYTAR ve Cihan ZÖRER katkı sağlamıştır. Yürütülen teorik hesaplamalardaki sonuçların sunumuna, fotokatalizörlerin karakterizasyon yorumları, literatürün araştırılmasına ve makalenin yazımına Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ ve Doç. Dr. Sabit HOROZ katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Baytar O., Sahin O., Kılıçvuran H., Horoz S. 2018 Synthesis, structural, optical and photocatalytic properties of Fe-alloyed CdZnS nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(6): 4564-4568.
- [2] Anis P., Eren H. 2002. Comparison of Alkaline Scouring of Cotton vs. Alkaline Pectinase Preparation. *AATCC Review*, 12 (2): 22-26
- [3] Horoz S. Baytar O., Şahin Ö., Kılıçvuran H. 2018. Photocatalytic degradation of methylene blue with Co alloyed CdZnS nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2): 1004-1010.
- [4] Das S., Mahalingam H. 2019. Dye degradation studies using immobilized pristine and waste polystyrene-TiO₂/rGO/g-C₃N₄ nanocomposite photocatalytic film in a novel airlift reactor under solar light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (5): 103289.
- [5] Hussein A.A., Alzuhairi M., Aljanabi N.H. 2018. Degradation and depolymerization of plastic waste by local bacterial isolates and bubble column reactor. *AIP Conference Proceedings*, 1: 030081.
- [6] Salami J., Crews C.M. 2017. Waste disposal-An attractive strategy for cancer therapy. *Science*, 355 (6330): 1163.
- [7] Reddy K.R., Karthik K.V., Benaka Prasad S.B., Soni S.K. Jeong H.M., Raghu A.V. 2016. Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts. *Polyhedron*, 120: 169-174.
- [8] Taghavi Fardood S., Ramazani A., Moradi S., Asiabi A.A. 2017. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using arabic gum and photocatalytic degradation of direct blue 129 dye under visible light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (18): 13596-13601.

- [9] Abbasi S., Hasanpour M. 2017. The effect of pH on the photocatalytic degradation of methyl orange using decorated ZnO nanoparticles with SnO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2): 1307-1314.
- [10] Horoz S., Sahin O. 2017. Synthesis, characterizations and photovoltaic properties of Cr-doped CdS QDs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (23): 17784-17790.
- [11] Park H., Choi W., Hoffmann M.R. 2008. Effects of the preparation method of the ternary CdS/TiO₂/Pt hybrid photocatalysts on visible light-induced hydrogen production. *Journal of Materials Chemistry*, 18 (20): 2379-2385.
- [12] Jia X., Tahir M., Pan L., Huang Z.F., Zhang X., Wang L., Zou J.J. 2016. Direct Z-scheme composite of CdS and oxygen-defected CdWO₄: An efficient visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198: 154-161.
- [13] Neelgund G.M., Oki A. 2011. Photocatalytic activity of CdS and Ag(2)S quantum dots deposited on poly(amidoamine) functionalized carbon nanotubes. *Applied catalysis. B, Environmental*, 110: 99-107.
- [14] Li Q., Guo B., Yu J., Ran J., Zhang B., Yan H., Gong J.R. 2011. Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (28): 10878-10884.
- [15] Cai Q., Hu Z., Zhang Q., Li B., Shen Z. 2017. Fullerene (C₆₀)/CdS nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and stability. *Applied Surface Science*, 403: 151-158.
- [16] Wang Q., Lian J., Ma Q., Zhang S., He J., Zhong J., Li J., Huang H., Su B. 2017. Preparation of carbon spheres supported CdS photocatalyst for enhancement its photocatalytic H₂ evolution. *Catalysis Today*, 281: 662-668.
- [17] Liu S.X., Chen X.Y., Chen X. 2007. A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (1): 257-263.
- [18] Wang X., Liu Y., Hu Z., Chen Y., Liu W., Zhao G. 2009. Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1): 1061-1067.
- [19] Laohasurayotin K., Pookboonmee S. 2013. Multifunctional properties of Ag/TiO₂/bamboo charcoal composites: Preparation and examination through several characterization methods. *Applied Surface Science*, 282: 236-244.
- [20] Huang H.-B., Wang Y., Cai F.Y., Jiao W.B., Zhang N., Liu C., Cao H.L., Lü J. 2017. Photodegradation of Rhodamine B over Biomass-Derived Activated Carbon Supported CdS Nanomaterials under Visible Irradiation. *Frontiers in Chemistry*, 5 (123): 1-10.
- [21] Guo J., Guo M., Jia D., Song X., Tong F. 2016. CdS loaded on coal based activated carbon nanofibers with enhanced photocatalytic property. *Chemical Physics Letters*, 659: 66-69.
- [22] Hu Y., Liu Y., Qian H., Li Z., Chen J. 2010. Coating Colloidal Carbon Spheres with CdS Nanoparticles: Microwave-Assisted Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity. *Langmuir*, 26 (23): 18570-18575.
- [23] Balushi B., Marzouqi F.A., Wahaibi B., Kuvarega A.T., Kindiy S., Kim Y., Selvaraj R. 2018. Hydrothermal synthesis of CdS sub-microspheres for photocatalytic degradation of pharmaceuticals. *Applied Surface Science*, 457 (1): 559-565.
- [24] Tian Z., Yu N., Cheng Y., Wang Z., Chen Z., Zhang L. 2017. Hydrothermal synthesis of graphene/TiO₂/CdS nanocomposites as efficient visible-light-driven photocatalysts. *Materials Letters*, 194: 172-175.
- [25] Zou S., Fu Z., Xiang C., Wu W., Tang S., Liu Y., Yin D. 2015. Mild, one-step hydrothermal synthesis of carbon-coated CdS nanoparticles with improved photocatalytic activity and stability. *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (7): 1077-1085.

Araştırma Makalesi / Research Article

J.S. Bach'ın BWV 784 La Minör Envansiyon Adlı Müzik Eserinin Rasyonel Bézier Eğrileri İle Oluşturulan Görsel Modeli

Filiz YAĞCI^{1*}, Rasim Erol DEMİRBAĞIR², Rıdvan EZENTAŞ³

¹Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Bursa

²Bursa Uludağ Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, GSB. Müzik Eğitimi A.B.D, Bursa

³Bursa Uludağ Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik Eğitimi A.B.D, Bursa

(ORCID: 0000-0001-5574-9922) (ORCID: 0000-0002-9472-3001) (ORCID: 0000-0001-8619-8334)

Öz

Bézier eğrisi, bilgisayar grafikleri ve ilgili alanlarda sıklıkla kullanılan parametrik eğri biçimidir. Müzik, en temel ögesinden en karmaşık ögesine kadar, çeşitli matematiksel yapıları içermekte olup, müzik ile matematik pek çok açıdan birbiriyle ilişkili iki disiplindir. Müzik eserlerinin matematiksel boyutta kodlanıp incelenmesi, bilgisayar destekli yazılımlar aracılığıyla eserlerin analizlerinin yapılması, farklı yaklaşımların üretilmesi ve disiplinler arası çalışma olanaklarının sağlanması bakımından önemli görülmektedir. Bu çalışmanın amacı, müzik sanatının matematik dehası olarak bilinen en önemli bestecilerinden J.S. Bach'ın BWV 784 la minör iki sesli envansiyonunu meydana getiren seslerin matematiksel kodlama yoluyla Rasyonel Bézier eğrileri kullanılarak görsel modelinin oluşturulmasıdır. Polifonik tarzda bestelenen eseri oluşturan sağ ve sol el partilerinin ses yükseklikleri ile süre değerleri matematiksel olarak kodlanmıştır. Bu yolla elde edilen verilerin kullanıldığı bilgisayar programı yazılarak, Rasyonel Bézier eğrilerinin görsel modeli oluşturulmuştur.

Anahtar kelimeler: Müzik ve Matematik, J.S. Bach, Matematiksel Kodlama, Rasyonel Bézier Eğri.

Visual Model of Bach's BWV 784 La Minör Envansiyon of Musical Work Formed by Rational Bézier Curves

Abstract

The Bézier curve is a parametric curve format commonly used in computer graphics and related fields. Music includes various mathematical structures, from the basic element to the most complex element, and music and mathematics are two related disciplines in many respects. It is considered important in terms of coding and analyzing music works in mathematical dimension, analysis of the works through computer aided software, producing different approaches and interdisciplinary work opportunities. The aim of this study is to form a visual model of Rational Bézier curves by means of mathematical coding of the voices that make up BWV 784 la minor two-voice envansiyon of J.S. Bach's who is one of the most important composers of music art known as mathematical genius. The sound levels and duration values of the right and left hand parties, which are composed in polyphonic style, are mathematically coded. A visual model of the rational Bézier curves was formed by writing a computer program using the data obtained in this way.

Keywords: Music and Mathematics, J.S. Bach, Mathematical Coding, Rasyonel Bézier Curve.

1. Giriş

Günümüze kadar birçok filozof, matematik ve müzik insanı tarafından bu iki disiplin arasındaki ilişki üzerine araştırmalar yapılmış, müziğin matematiksel yapısı anlaşılmasına çalışılmıştır. “Genellikle diziler, aralıklar, ritim, ölçü, form, melodi, akorlar, oktav eşdeğerliği, doğuşkanlar, tını, akustik, eşit aralıklı ses sistemi ve akordun alternatif yöntemleri vb gibi bazı müziksel kavramların matematiksel olarak izahı yapılmıştır” [18].

*Sorumlu yazar: gfiliz@uludag.edu.tr

Geliş Tarihi: 25.11.2019, Kabul Tarihi: 08.04.2020

Müzik ile matematik pek çok açıdan birbiriyle ilişkili iki disiplindir. Bu iki disiplin üzerine ilk akademik çalışmaların MÖ 6. yüzyılda Yunan filozof ve matematikçi Pisagor ile başladığı düşünülmektedir. Pisagor'un seslerin frekansları arasındaki çeşitli sayısal oranları keşfiyle ortaya koyduğu sesler arasındaki ilişkilerin sistematik yapısı, müzik kuramının temelini oluşturmaktadır [16]. Bu da müzik, gizli bir aritmetik alıştırmadır diyen Leibniz'in haklılığını göstermektedir [14].

19. yüzyılda matematikçi J. Fourier tarafından müzikal seslerin niteliği incelenmiş, insandan ve müzik aletinden çıkan seslerin matematiksel ifadelerle tanımlanabileceğini göstermiştir. Çıkan seslerin bir sinüs fonksiyonu ile ifade edilebileceğini ispatlamıştır [14]. Piyano tuşları İtalyan matematikçi L. Fibonacci'nin oluşturduğu Fibonacci dizisi (1,1,2,3,5,8,13,21,34,...) ile müzik arasındaki bağlantının görsel açıklamasına olanak sağlar [12]. "Fibonacci dizisinde ardışık iki sayının oranı yaklaşık olarak $Q=1.61804$ olarak hesaplanır ve bu değere Altın Oran denir. Altın Oran uyum ve güzellik ölçütü olarak sanat ve estetiğin vazgeçilmez kriterlerinden biridir. Ayrıca Mozart, Beethoven, Bach, Chopin, Bela Bartok gibi birçok ünlü bestecinin eserlerinde Fibonacci Dizisi ve Altın Oran'ı kullandığı varsayılmış ve ispat edilmeye çalışılmıştır. Örneğin Mozart Sonatı'ndaki No1.K.279, No2.K.280, No7.K.309, No10.K.330, No15.K.545, No16.K.570 eserlerinde Altın Oran'ı kullandığı ispatlanmıştır. Bunun yanında, Fibonacci dizisini bilinçli olarak kullanan ve bunu belirten besteciler de bulunmaktadır" [13]. B. Taylor, titreşimi temsil eden bir diferansiyel denklem çözümünün bir sinus eğrisi olduğunu bulmuştur. D'Alembert ve L. Euler gibi matematikçiler titreşim dizisini bir diferansiyel denklem olarak ifade etmişler ve J. B. Fourier, titreşim dalgalarını trigonometrik fonksiyonları kullanarak tanımlamıştır [6]. 1869'da, müzik teorisini A.V. Oettingen, 20. yüzyılın müzik dünyasında, çığır açtığı harmoniklik teorisini kurmuştur [14]. Mandelbrot, (1983) birçok bilim dalında kullanılan fraktal geometrisini tanımlamıştır. Campbell (2004) ve Wright (2009) fraktal geometrisini müzikte ilk kullanmışlardır [5,19].

Bilgisayar ile geometrik modelleme yöntemlerinin kullanımı son yirmi yılda büyük bir hızla ilerlemektedir. Bilgisayar destekli olarak yapılan tasarım, yapının görsel olarak sunulmasını, veri hazırlanmasını, analiz yazılımlarının kullanılmasından sonra sonuçların değerlendirilmesini ve bilgisayar destekli üretimde kullanılmasını sağlar. Genel olarak iki boyutlu (2D) geometrik eğri modelleme ve üç boyutlu (3D) geometrik yüzey modelleme, bilgisayar grafikleri, bilgisayar destekli tasarım ve üretim teknolojileri alanlarının hızlı bir şekilde gelişmesinde temel etkenlerden biridir.

Bézier eğrisi ilk olarak Paul de Castel'au (1959) tarafından ileri sürülmüştür. Fransız mühendis Pierre Bézier (1974), tarafından otomobillerin tasarımında kullanılmasıyla tanınmıştır. Bézier eğrisi ile yüzeylerin tasarımı ve programlanması daha kolay hale gelmiştir. Bu tür özelliklerinden dolayı Bézier eğrisi, şimdilerde vektör temelli çizim, font tasarımı, endüstriyel ve bilgisayar destekli tasarım, ve 3D modelleme gibi bir çok alanda kullanılmaktadır [10]. Battey (2004), perde-sürekli melodik ekspresyonlar ve süslemelerin bezier spline modellemesini incelemiştir. Bu çalışmada sürekli ekspresyon verilerinin Bezier eğri modellemesi, ister analitik ister kompozisyon amaçlı olsun, perde-sürekli melodik malzemelerin manipüle edilmesi ve işlenmesi zorluğunun ele alınması için uygun bir araç sağladığı sonucuna varmıştır [1].

Johann Sebastian Bach (1685-1750) dünyaca ünlü Alman barok müzik bestecisi ve orgcusudur. Envansiyon 'buluş' anlamına gelmektedir. Kısa bir form türü olarak envansiyon, kontrpuan biçiminin özgürce işlenmesi ile bestelenir. Kontrpuan yöntemiyle yazılan büyük füg formunun hazırlayıcısı olarak tanımlanabilir. Her biri farklı yapıda olan envansiyona taklitli yazı hâkimdir. Envansiyon formunda birden fazla motif, ara müziklerle tonal ilişkileri ve geçişleri kurar. [8]'de envansiyon, bir müzikal fikrin veya motifin serbest kontrpuan kurallarına göre işlenmesidir. Bu kısa form Bach'la doruğa ulaşmıştır. Polifonik türün en sade ve gevşek dokudaki yazısı olan envansiyonda motifin işlenmeye uygun yapıda ve tonaliteyi belirtecek niteliklere sahip olması gerekir. Motif, her ses partisinde tekrarlanır ve taklit edilir. Motifle birlikte kontrpunal bir eşlik partisidir. Motifin bulunmadığı yerlerde ara müziği yer alır.

"Bach'ın 1723 yılında, Köthen yıllarında bestelediği iki ve üç sesli envansiyonlar, çoğunlukla eğitime yöneliktir. Bu envansiyonlar, 'Aufrichtige Anleitung' (Doğru Yönlendirme) başlığıyla 30 ayrı parçadan oluşmaktadır. Parçalar, teknik becerinin gelişimi için bestelenmiştir. Envansiyon kolay bir biçim olarak görünse de, aslında gelecek zor eserlere hazırlık olarak tasarlanmıştır. Bu parçaların 15'i iki sesli, 15'i ise üç seslidir. İki ve üç sesli envansiyonlarda tonalite düzeni aynıdır ve do majör-do minör; re majör-re minör; mi bemol majör- mi minör; fa majör-fa minör; sol majör-sol minör; la majör-la minör; si bemol majör-si minör dizilimiyle yazılmıştır" [3]. "Eserler incelendiğinde her birinin çok farklı bir

yapıya sahip olduğu görülür. Her parçada motiflerin, ara müziklerin ve tonal ilişkilerin oluşturduğu kurgu birbirinden farklıdır. Envansiyon olgusu, çalma tekniğindeki buluşlarla sınırlı kalmayıp, sanki her parçanın yapısal özelliklerinde de gizli gibidir” [6]. Çokseslilik (polifoni), kanonik yapı, birden fazla süsleme ve motifin eşzamanlı yer alması, bestecinin üslupsal özelliğini ortaya koymaktadır.

Bilgisayarlar ile geometrik modelleme yöntemlerinin kullanımı son yirmi yılda büyük bir hız ile ilerlemektedir. Birçok materyalin geometrik modelinin oluşturulmasında Bézier eğri ve yüzey modelleme yöntemlerinin kullanıldığı bilinmektedir [8]. Müzik eserlerinin matematiksel boyutta kodlanıp incelenmesi, bilgisayar destekli yazılımlar aracılığıyla eserlerin analizlerinin yapılması, farklı yaklaşımların üretilmesi ve disiplinler arası çalışma olanaklarının sağlanması bakımından yararlı görülmektedir. Bu anlamda soyut boyutta olan seslerin geometrik ortama aktarılarak somut hale dönüştürülmesi, eserleri oluşturan seslerin yükseklik ve süre değerlerinin farklı kombinasyonlarda ele alınarak yapısal analizlerinin gerçekleştirilme çalışmaları yenilikçi bir yaklaşım olarak görülmektedir. Bu çalışmada, J.S. Bach’ın piyano için yazdığı BWV 784 la minör iki sesli envansiyonunu meydana getiren seslerin matematiksel kodlama yoluyla Rasyonel Bézier eğrileri kullanılarak görsel modelinin oluşturulması ve bu modelle eserin sağ ve sol partilerinin ses yükseklik değerleri ile süre değerleri ve kullanım sayılarına uyumlu grafiği çizilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada seçilen eserin nota ses yükseklikleri ve nota ses sürelerinin matematiksel kodları kullanılarak Rasyonel Bézier eğrileri tasarlama yöntemi ile görsel model oluşturulmuştur. Çalışma verileri eserin bütününe oluşturan sağ ve sol el partilerinde yer alan seslerin yükseklik ve süre değerleriyle elde edilmiştir. Bilgisayar grafiklerinin önemli bir uygulaması olan Bézier eğrisi, poligonun köşeleri ile birebir ilişkilidir. Poligonunda sadece ilk ve son köşeleri eğri üzerinde bulunur ve diğer köşeler ise eğrinin şeklini ve derecesini tanımlamaktadır. Bézier eğrisi açık veya kapalı poligon olarak tanımlanabilir. Burada poligonların kontrol noktalarındaki değişiklikler eğrideki değişikliğe neden olmaktadır. Kullanıcı köşelerin kullanımı sayesinde görsel olarak ulaşabileceği sonuçları önceden fark edebilmektedir [8]. Şekil 1’de gösterildiği gibi, Bézier eğrileri kontrol noktalarını içeren bir konveks çokgen içerisinde tanımlı Bernstein polinomlarından oluşan parametrik bir eğri çeşididir. Tasarımda kullanım kolaylığı açısından oldukça yaygın bir biçimde tercih edilen Bézier eğrileri içinde buldukları konveks çokgenin başlangıç ve bitiş noktalarının değiştirilmesi ile eğrinin genel olarak değişimini sağlamaktadır. Bu nedenle Bézier eğrisinin uç noktalarındaki teğet ve eğrilik hesapları geometrik açıdan önemlidir.

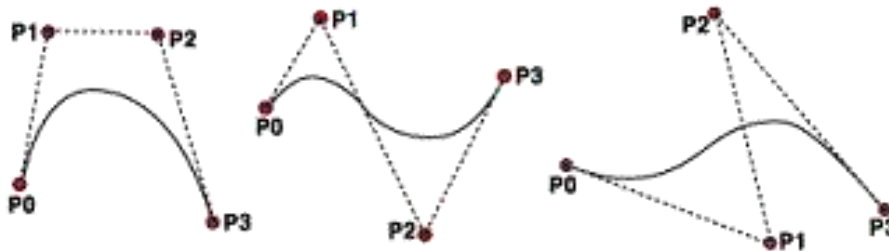
Bézier eğrileri, girdi olarak kullanılan kontrol noktaları ve bir dizi polinom fonksiyonlarıyla tanımlanır. n . dereceden, $n+1$ adet B_i kontrol noktasına sahip bézier eğrisinin parametrik denklemi; Bernstein polinomları olarak bilinen katsayılar $J_{n,i}(t) = \binom{n}{i} t^i (1-t)^{n-i}$ olmak üzere,

$$P(t) = (X(t), Y(t)) = \sum_{i=0}^n B_i J_{n,i}(t), \quad 0 \leq t \leq 1 \quad (1)$$

şeklinde tanımlanır. Bézier eğrisi üzerindeki herhangi bir noktanın koordinatı,

$$x(t) = \sum_{i=0}^n x_i J_{n,i}(t), \quad y(t) = \sum_{i=0}^n y_i J_{n,i}(t) \quad (2)$$

formülleri ile hesaplanır [17].

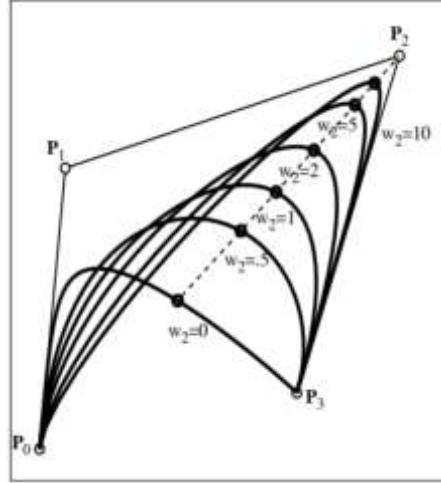


Şekil 1. Bézier Eğrilerine Örnekler

Rasyonel Bézier eğrileri, konik kesitlerin incelenmesinde pratik kullanımı açısından oldukça avantajlı bir eğri üretme tekniğidir [8]. Şekil 2’de görüldüğü gibi hepsi birden sıfır olmayan w_i skaler ağırlıklı n. dereceden Rasyonel Bézier eğrisi

$$P(t) = (x(t), y(t)) = \frac{\sum_{i=0}^n B_i J_{n,i}(t) w_i}{\sum_{i=0}^n w_i J_{n,i}(t)} \quad (3)$$

şeklinde tanımlanır.



Şekil 2. Rasyonel Bézier eğrisi

Bilgisayar destekli geometrik modelleme yöntemleri vasıtasıyla, eğri veya yüzey oluşturmak için matematiksel ifadeleri ve bunların uygulanması için gerekli algoritmalar mevcuttur. Bilgisayar destekli olarak yapılan tasarım bize tasarımın görsel olarak sunulmasını, veri hazırlanmasını, analiz yazılımlarının kullanılmasından sonra sonuçların değerlendirilmesini sağlamaktadır. Rasyonel Bézier eğrileri tasarlama yöntemi öncelikle kontrol noktaları seçilir. İlk ve son kontrol noktası, eğrinin başlangıç ve bitiş noktalarını, diğer noktalar ise eğrinin yapısını belirlemek için kullanılır. Bu kontrol noktalarının oluşturduğu poligonalsal bölge konveks çokgen (Convex Hull) olarak isimlendirilir. Konveks çokgenin bir köşesinin konumu değiştirildiğinde eğrinin tümü değil sadece belli bir kısmı değişir. Daha sonra belirlenen kontrol noktalarıyla Rasyonel Bézier eğrilerinin parametrik denklemi bulunur. Denklemi bulunan bu eğrinin görsel modeli bir programlama dili aracılığıyla oluşturulur [8].

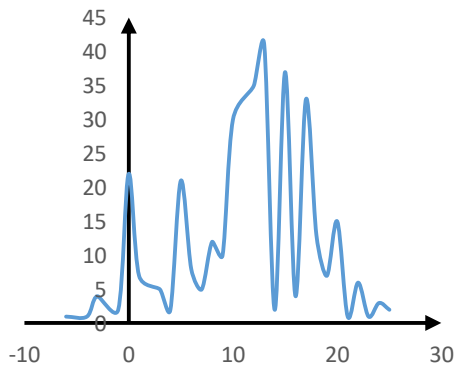
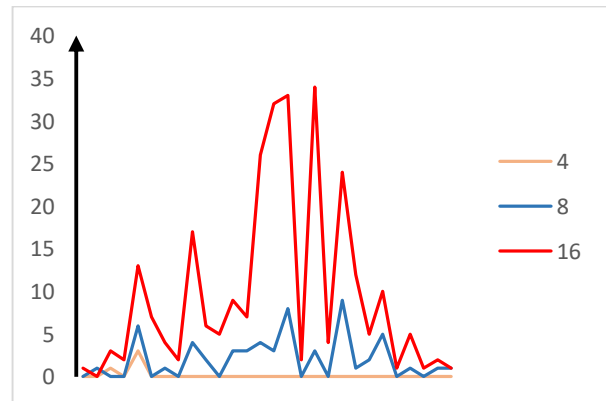
Bach’ın BWV 784, la minör iki sesli envansiyonun temel motifi, iki vuruş boyunca onaltılık notalardan oluşmaktadır. İlk ölçüde görülen A motifi ve üçüncü ölçüden itibaren motifin hareketleriyle oluşan B motifi hemen hemen eserin sonuna kadar duyulmaktadır. Arada olan diğer kontrpuan partileri figür oluşturarak temaları birbirine bağlar. Bu envansiyonun her kesitinde motiflerin düzeni, sol el ve sağ el paylaşımı açısından bir düzen oluşturur ve kendi içerisinde bir kurgu yaratır. Eser boyunca bu iki parti, sürekli olarak işlenir ve birbirini taklit eder [3].

Bu çalışmanın verileri, seçilen müzik eserinin ses yükseklik ve nota ses süre değerlerinin kodlama tabloları yardımıyla matematiksel ortama aktarılmasıyla elde edilmiştir. Eseri oluşturan sesler [-39,49] aralığında ve seslerin nota çalınma süre değerleri [1,32] aralığında tanımlanmıştır. Eseri oluşturan seslerin kodlamaları sağ ve sol el partileri için ayrı ayrı yapılmış, SPSS istatistik programı yardımıyla elde edilen verilerin çapraz tabloları oluşturulmuştur. Sağ ve sol el partileri için çapraz tablolar Tablo 1 ve Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 1. Eserin sağ el partisinin ses yükseklik ve süre değerlerinin çapraz tablosu

Sağ el partis ses yükseklik değerleri	Sağ el partis ses süre değerleri			Toplam	
	4	8	16	N	%
-6	0	0	1	1	0,3
-4	0	1	0	1	0,3
-3	1	0	3	4	1,2
-1	0	0	2	2	0,6
0	3	6	13	22	6,6
1	0	0	7	7	2,1
3	0	1	4	5	1,5
4	0	0	2	2	0,6
5	0	4	17	21	6,3
6	0	2	6	8	2,4
7	0	0	5	5	1,5
8	0	3	9	12	3,6
9	0	3	7	10	3,0
10	0	4	26	30	9,0
12	0	3	32	35	10,6
13	0	8	33	41	12,4
14	0	0	2	2	0,6
15	0	3	34	37	11,2
16	0	0	4	4	1,2
17	0	9	24	33	10,0
18	0	1	12	13	3,9
19	0	2	5	7	2,1
20	0	5	10	15	4,5
21	0	0	1	1	0,3
22	0	1	5	6	1,8
23	0	0	1	1	0,3
24	0	1	2	3	0,9
25	0	1	1	2	0,6
Toplam	4	58	268	330	100

Tablo 1 incelendiğinde eserin sağ el partisine ait ses yüksekliklerinin tanım aralığı [-6,25] ve toplam 29 adet ses kombinasyonu oluşturularak toplam 330 nota kullanılmıştır. Bu seslerin 268 tanesi 16'lık, 58 tanesi 8'lik ve 4 tanesi ise 4'lük notalardan oluşmuştur. En yüksek sağ el partis ses yükseklik değerleri sırasıyla 13, 15, 12 ve 17 ve buna karşılık gelen ses sürelerinin frekansları 41(%12,4), 37(%11,2), 35(%10,6) ve 33(%10,0) iken en düşük sağ el nota ses yükseklikleri ise -6, -4, 21 ve 23 ve buna karşılık gelen ses sürelerinin frekansı 1(%0,3) olduğu görülmektedir. Şekil 3'de eserin ağ el partis ses yükseklik ve frekans dağılımı; Şekil 4'de ise sağ el partis ses yükseklik ve süre değerlerinin dağılımı verilmiştir.

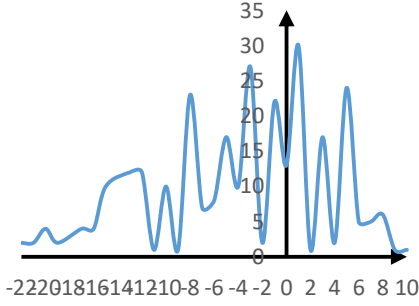
**Şekil 3.** Sağ el partis ses yükseklik ve frekans dağılımı**Şekil 4.** Sağ el partis ses yükseklik ve ses süre değerlerinin dağılımı

Şekil 3’de eserin sağ el partisini oluşturan seslerin yükseklik ve frekans dağılımı görülmektedir. Eserin sağ el partisinde kullanılan toplam 330 notanın ses skalası [-6,25] aralığındaki seslerden oluşmakta iken kullanım sıklığı en yüksek değer 41, en düşük değer ise 1’dir. Şekil 4’de bir önceki grafikte yer alan ses yüksekliklerine göre ses sürelerinin dağılımı görülmektedir. Eserin 16’lık ses süre değerinin 268 defa, 8’lik ses süre değerinin 58 defa ve dörtlük ses süre değerinin 4 defa kullanıldığı görülmektedir. Bu durum eserin yoğunlukla 16’lık süre değerini içeren seslerle işlendiğini göstermektedir. Buna göre eserin 16’lık ses süre değerinin, ses yükseklik değerleri 1 ile 34 ve 8’lik ses süre değerinin, ses yükseklik değerleri 1 ile 8 arasında dağılırken, 4’lük ses süre değerinin, ses yükseklik değerleri 0 ile 3 arasında yer almıştır.

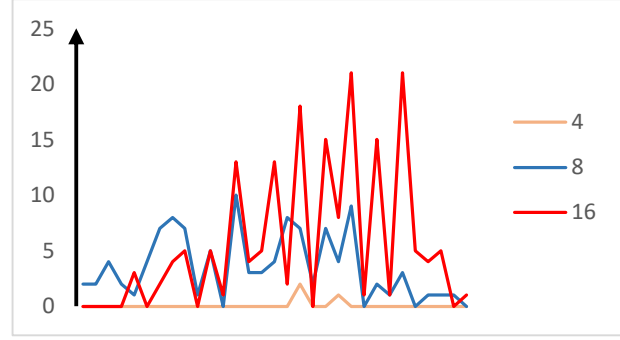
Tablo 2. Eserin sol el partisinin ses yükseklik ve süre değerlerinin çapraz tablosu

Sol el partis ses yükseklik değerleri	Sağ El Ses Süreleri			Toplam	
	4	8	16	N	%
-22	0	2	0	2	0,7
-21	0	2	0	2	0,7
-20	0	4	0	4	1,4
-19	0	2	0	2	0,7
-17	0	1	3	4	1,4
-16	0	4	0	4	1,4
-15	0	7	2	10	3,6
-13	0	8	4	12	4,3
-12	0	7	5	12	4,3
-11	0	1	0	1	0,4
-10	0	5	5	10	3,6
-9	0	0	1	1	0,4
-8	0	10	13	23	8,2
-7	0	3	4	7	2,5
-6	0	3	5	8	2,9
-5	0	4	13	17	6,1
-4	0	8	2	10	3,6
-3	2	7	18	27	9,3
-2	0	2	0	2	0,7
-1	0	7	15	22	7,9
0	1	4	8	13	7,9
1	0	9	21	30	10,4
2	0	0	1	1	0,4
3	0	2	15	17	6,1
4	0	1	1	2	0,7
5	0	3	21	24	7,2
6	0	0	5	5	1,8
7	0	1	4	5	1,8
8	0	1	5	6	2,2
9	0	1	0	1	0,4
10	0	0	1	1	0,4
Toplam	3	109	172	285	100

Tablo 2’de eserin sol el partisini oluşturan seslerin yüksekliklerinin tanım aralığı [-22,10] ve toplam 33 adet ses kombinasyonu oluşturularak toplam 285 nota kullanıldığı görülmektedir. Bu notaların 172 tanesi 16’lık, 109 tanesi 8’lik ve 3 tanesi ise 4’lük notalardan oluşmuştur. En yüksek sol el nota ses değerleri sırasıyla 1, -3 ve -8 ve buna karşılık gelen ses sürelerinin frekansları 30(%10,4), 27(%9,3) ve 23(%8,2) iken; en düşük sol el nota ses yükseklikleri ise -9, 2, 9 ve 10 ve buna karşılık gelen ses sürelerinin frekansı 1(%0,4) olduğu görülmektedir. Eserin sol el partis ses yükseklik ve frekans dağılımı Şekil 5’de ve sol el partis ses yükseklik ve ses süre değerlerinin dağılımı Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 5. Sol El Partisi Ses Yükseklik ve Frekans dağılımı



Şekil 6. Sol El Partisi Ses Yükseklik ve Ses Süre dağılımı

Şekil 5’de eserin sol el partisini oluşturan seslerin yükseklik ve frekans dağılımı görülmektedir. Eserin sol el partisinde kullanılan toplam 285 notanın ses skalası [-22,10] aralığındaki seslerden oluşmakta iken kullanım sıklığı en yüksek değer 21, en düşük değer ise 1’dir. Şekil 6’da bir önceki grafikte yer alan ses yüksekliklerine göre ses sürelerinin dağılımı görülmektedir. Eserin 16’lık ses süre değerinin 172 defa, 8’lik ses süre değerinin 109 defa ve dörtlük ses süre değerinin 3 defa kullanıldığı görülmektedir. Bu durum eserin yoğunlukla 16’lık süre değerini içeren seslerle işlendiğini göstermektedir. Buna göre eserin 16’lık ses süre değerinin, ses yükseklik değerleri 0 ile 21 ve 8’lik ses süre değerinin, ses yükseklik değerleri 2 ile 10 arasında dağılırken, 4’lük ses süre değerinin, ses yükseklik değerleri 0 ile 2 arasında yer almıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada bilgisayar destekli eğri tasarımında kullanılan ve $x(t) = \sum_{i=0}^n x_i J_{n,i}(t)$, $y(t) = \sum_{i=0}^n y_i J_{n,i}(t)$ ve $P(t) = (x(t), y(t)) = \frac{\sum_{i=0}^n B_i J_{n,i}(t) w_i}{\sum_{i=0}^n w_i J_{n,i}(t)}$ denklemi ile temsil edilen Rasyonel Bézier eğri tasarımı yöntemi kullanılmıştır. Rasyonel Bézier eğri denklemleri birer polinom fonksiyondur. Rasyonel Bézier eğri parametrik denkleminde x_i , Envansiyonun ses yükseklikleri, y_i , ses değerleri ve w_i , ise frekans değerleri ile gösterilmiştir. Seçilen eserin sağ ve sol partilerini temsil eden Rasyonel Bézier eğri denklemini ve grafiklerinin bulmak için de genel amaçlı matematiksel problem çözüm yazılımları içinde matematiksel hesaplama, programlama, modelleme yazılımı olarak dünyaca en güvenilir yazılımlardan biri olan Maple 13 kullanılmıştır. Seçilen eserin kodlamalarına göre Maple 13 için oluşturulan program aşağıda verilmiştir.

Sağ el partisinin maple programı;

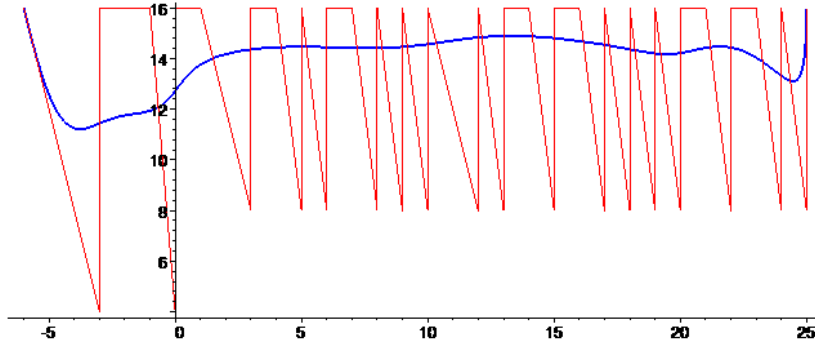
```
> #Sağ El
> k1:=Matrix([[[-6,16],[4,8],[3,4],[3,16],[1,16],[0,4],[0,8],[0,16],[1,16],[3,8], [3,16], [4,16], [5,8], [5,16],
[6,8], [6,16], [7,16], [8,8],[8,16], [9,8],[9,16],[10,8],[10,16],[12,8],[12,16],[13,8],[13,16], [14,16], [15,8],
[15,16], [16,16], [17,8], [17,16], [18,8],[18,16],[19,8],[19,16], [20,8], [20,16],[21,16], [22,8], [22,16],[23,16],
[24,8], [24,16], [25,8], [25,16]]]);
> w1:=Matrix([[1,1,1,3,2,3,6,13,7,1,4,2,4,17,2,6,5,3,9,3,7,4,26,3,32,8,33,2,3,34,4,9,24,1,12,2,5,5,10, 1, 1, 5,
1,1,2,1,1]]);
> m,n:=Dimension(k1);
> b:=m-1;x:=0:y:=0:binomx:=0:binomy:=0:
> for i from 0 to b do
> x:=x+w1[1,i+1]*binomial(b,i)*(t^i)*(1-t)^(b-i)*k1[i+1,1];
> y:=y+w1[1,i+1]*binomial(b,i)*(t^i)*(1-t)^(b-i)*k1[i+1,2];
> binomx:=binomx+w1[1,i+1]*binomial(b,i)*(t^i)*(1-t)^(b-i);
> binomy:=binomy+w1[1,i+1]*binomial(b,i)*(t^i)*(1-t)^(b-i);
> end do:
> x1:=x/binomx:
> y1:=y/binomy:
> egr1:=plot([x1(t),y1(t), t=0..1], color=green, thickness=1,scaling=CONSTRAINED);
> k1_poligon:=plot(k1,scaling=CONSTRAINED);
> display({egr1,k1_poligon});
```

olup, bu programın çalıştırılması ile elde edilen ve sağ el partisini temsil eden Rasyonel Bézier eğrisinin parametrik denklemleri:

$$x(t) = \frac{a_1(1-t)^{44} + a_2t(1-t)^{43} + a_3t^2(1-t)^{42} + \dots + a_{43}t^{43}(1-t) + a_{44}t^{44}}{b_1(1-t)^{44} + b_2t(1-t)^{43} + b_3t^2(1-t)^{42} + \dots + b_{43}t^{43}(1-t) + b_{44}t^{44}}$$

$$y(t) = \frac{c_1(1-t)^{44} + c_2t(1-t)^{43} + c_3t^2(1-t)^{42} + \dots + c_{43}t^{43}(1-t) + c_{44}t^{44}}{d_1(1-t)^{44} + d_2t(1-t)^{43} + d_3t^2(1-t)^{42} + \dots + d_{43}t^{43}(1-t) + d_{44}t^{44}}$$

şeklinde bulunmuş ve bu denklemlerin oluşturduğu eğrinin grafiği Şekil 7’de verilmiştir. Burada katsayılar büyük reel sayılardan oluşması nedeniyle $a_1, a_2, a_3, \dots, a_{43}, a_{44}, b_1, b_2, b_3, \dots, b_{43}, b_{44}, c_1, c_2, c_3, \dots, c_{43}, c_{44}, d_1, d_2, d_3, \dots, d_{43}$ ve d_{44} şeklinde alfabetik olarak yazımı tercih edilmiştir.



Şekil 7. Bach'ın İki Sesli Envansiyonunun Sağ Partisinin Rasyonel Bézier Eğrisinin Görsel Modeli

Parametrik denklemleri 44. dereceden birer eğrisinin grafiği Şekil 7’ de çizilmiştir. Bu eğrinin x eksenini tanımlayan aralığı [-6,25] olan sağ el nota yükseklikleri, y eksenini ise sağ el ses süreleri ile kodlanmıştır. Grafikte anlaşıldığı gibi eserde [-6,-1] aralığında kullanılan pes seslerin [1,25] aralığında tiz seslere daha az kullanıldığı tespit edilmiştir. Bulunan Rasyonel Bézier eğrisinin grafiği aracılığıyla sağ partinin görsel modelinin oluşturulmuştur.

Envansiyonun sol partisinden maple programı;

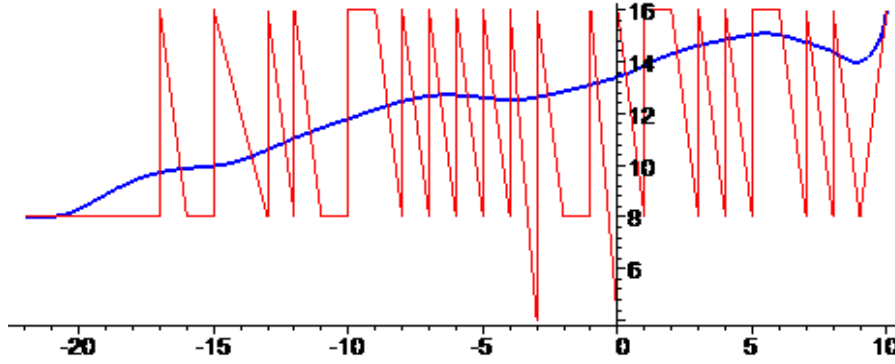
```
> #Sol El
> k2:=Matrix([[-22,8],[-21,8],[-20,8],[-19,8],[-17,8],[-17,16],[-16,8],[-15,8],[-15,16],[-13,8], [-13,16], [-12,8], [-12,16], [-11,8], [-10,8], [-10,16], [-9,16], [-8,8], [-8,16],[-7,8], [-7,16],[-6,8],[-6,16],[-5,8],[-5,16],[-4,8],[-4,16],[-3,4], [-3,8],[-3,16], [-2,8], [-1,8],[-1,16], [0,4], [0,8], [0,16],[1,8],[1,16],[2,16],[3,8], [3,16], [4,8], [4,16], [5,8],[5,16], [6,16], [7,8],[7,16],[8,8],[8,16],[9,8],[10,16]]);
> w2:=Matrix[2,2,4,2,1,3,4,7,2,8,4,7,5,1,5,5,1,10,13,3,4,3,5,4,13,8,2,2,7,18,2,7,15,1,4,8,9,21,1,2,15,1,1,3,21,5,1,4,1,5,1,1]]);
> m,n:=Dimension(k2);b2:=m-1;x:=0;y:=0;binomx:=0;binomy:=0;
> for i from 0 to b2 do
> x:=x+w2[1,i+1]*binomial(b2,i)*(t^i)*(1-t)^(b2-i)*k2[i+1,1];
> y:=y+w2[1,i+1]*binomial(b2,i)*(t^i)*(1-t)^(b2-i)*k2[i+1,2];
> binomx:=binomx+w2[1,i+1]*binomial(b2,i)*(t^i)*(1-t)^(b2-i);
> binomy:=binomy+w2[1,i+1]*binomial(b2,i)*(t^i)*(1-t)^(b2-i);
> end do;
> x2:=x/binomx;
> y2:=y/binomy;
> egri2:=plot([x2(t),y2(t), t=0..1], color=green, thickness=1,scaling=CONSTRAINED);
> k2_poligon:=plot(k2,scaling=CONSTRAINED);
> display({egri2,k2_poligon});
```

olup, bu programın çalıştırılması ile elde edilen ve sağ partiyi temsil eden Rasyonel Bézier eğrisinin parametrik denklemleri;

$$x(t) = \frac{a_1(1-t)^{51} + a_2t(1-t)^{50} + a_3t^2(1-t)^{49} + \dots + a_{50}t^{50}(1-t) + a_{51}t^{51}}{b_1(1-t)^{51} + b_2t(1-t)^{50} + b_3t^2(1-t)^{49} + \dots + b_{50}t^{50}(1-t) + b_{51}t^{51}}$$

$$y(t) = \frac{c_1(1-t)^{51} + c_2t(1-t)^{50} + c_3t^2(1-t)^{49} + \dots + c_{50}t^{50}(1-t) + c_{51}t^{51}}{d_1(1-t)^{51} + d_2t(1-t)^{50} + d_3t^2(1-t)^{49} + \dots + d_{50}t^{50}(1-t) + d_{51}t^{51}}$$

şeklinde bulunmuş ve bu denklemlerin oluşturduğu eğrinin grafiği Şekil 8'de verilmiştir. Burada katsayılar oldukça büyük reel sayılardan oluşması nedeniyle $a_1, a_2, a_3, \dots, a_{50}, a_{51}, b_1, b_2, b_3, \dots, b_{50}, b_{51}, c_1, c_2, c_3, \dots, c_{50}, c_{51}, d_1, d_2, d_3, \dots, d_{50}$ ve d_{51} şeklinde alfabetik olarak yazımı tercih edilmiştir.



Şekil 8. Bach'm İki Sesli Envasiyonunun Sağ Partisinin Rasyonel Bézier Eğrisinin Görsel Modeli

Şekil 8'de parametrik denklemleri 51. dereceden birer polinom fonksiyon olan $P(t) = (x(t), y(t))$ ile tanımlı Rasyonel Bézier eğrisinin grafiği çizilmiştir. Bu eğrinin x eksenini tanımlayan aralığı $[-22, 10]$ olan sol el nota yükseklikleri, y eksenini ise sol el ses süreleri ile kodlanmıştır. Bulunan Rasyonel Bézier eğrisinin grafiği aracılığıyla eserin sağ partisinin görsel modeli oluşturulmuştur. Bu modelle de eserin sağ partisinin $[1, 10]$ aralığında kullanılan tiz seslerin $[-22, -1]$ aralığında pes seslere daha az kullanıldığı tespit edilmiştir.

Envasiyonun sağ ve sol partilerinin maple programı;

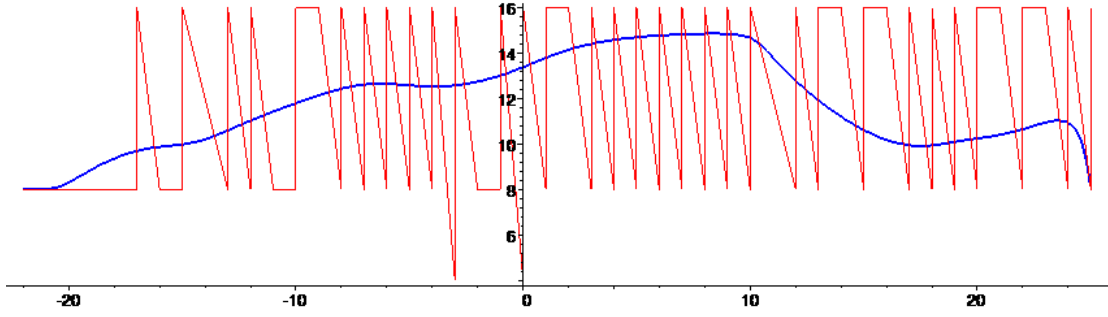
```
> #Sağ-Sol El
> k3:=Matrix([[-22,8],[ -21,8],[ -20,8],[ -19,8],[ -17,8],[ -17,16],[ -16,8],[ -15,8],[ -15,16],[ -13,8], [ -13,16], [ -12,8], [ -12,16], [ -11,8], [ -10,8], [ -10,16], [ -9,16], [ -8,8], [ -8,16],[ -7,8], [ -7,16],[ -6,8],[ -6,16],[ -5,8],[ -5,16],[ -4,8],[ -4,16],[ -3,4], [ -3,8],[ -3,16], [ -2,8], [ -1,8],[ -1,16], [ 0,4], [ 0,8], [ 0,16], [ 1,8],[ 1,16],[ 2,16],[ 3,8], [ 3,16], [ 4,8], [ 4,16], [ 5,8],[ 5,16],[ 6,8], [ 6,16], [ 7,8],[ 7,16],[ 8,8],[ 8,16],[ 9,8],[ 9,16],[ 10,8],[ 10,16],[ 12,8],[ 12,16],[ 13,8],[ 13,16], [ 14,16], [ 15,8], [ 15,16], [ 16,16], [ 17,8], [ 17,16], [ 18,8],[ 18,16],[ 19,8],[ 19,16], [ 20,8], [ 20,16],[ 21,16], [ 22,8], [ 22,16],[ 23,16], [ 24,8], [ 24,16], [ 25,8], [ 25,16]]);
> w3:=Matrix([2,2,4,2,1,3,4,7,2,8,4,7,5,1,5,5,1,10,13,3,4,3,6,4,13,9,2,3,7,21,2,7,17,4,10,21,9,28,1,3,19,1,3,7,38, 2,11,1,9,4,14,4,7,4,27,3,32,8,33,2,3,34,4,9,24,1,12,2,5,5,10, 1,1, 5, 1,1,2,1,1]);
> m,n:=Dimension(k3);
> b:=m-1;x:=0;y:=0;binomx:=0;binomy:=0;
> for i from 0 to b do
> x:=x+w3[1,i+1]*binomial(b,i)*(t^i)*(1-t)^(b-i)*k3[i+1,1];
> y:=y+w3[1,i+1]*binomial(b,i)*(t^i)*(1-t)^(b-i)*k3[i+1,2];
> binomx:=binomx+w3[1,i+1]*binomial(b,i)*(t^i)*(1-t)^(b-i);
> binomy:=binomy+w3[1,i+1]*binomial(b,i)*(t^i)*(1-t)^(b-i);
> end do;
> x3:=x/binomx;
> y3:=y/binomy;
> egri3:=plot([x3(t),y3(t),t=0..1], color=blue, thickness=2,scaling=CONSTRAINED);
> k3_poligon:=plot(k3,scaling=CONSTRAINED);
> display({ egri3,k3_poligon });
```

olup, bu programın çalıştırılması ile elde edilen ve tüm partileri temsil eden Rasyonel Bézier eğrisinin parametrik denklemleri;

$$x(t) = \frac{a_1(1-t)^{78} + a_2t(1-t)^{77} + a_3t^2(1-t)^{76} + \dots + a_{77}t^{77}(1-t) + a_{78}t^{78}}{b_1(1-t)^{78} + b_2t(1-t)^{77} + b_3t^2(1-t)^{76} + \dots + b_{77}t^{77}(1-t) + b_{78}t^{78}}$$

$$y(t) = \frac{c_1(1-t)^{78} + c_2t(1-t)^{77} + c_3t^2(1-t)^{76} + \dots + c_{77}t^{77}(1-t) + c_{78}t^{78}}{d_1(1-t)^{78} + d_2t(1-t)^{77} + d_3t^2(1-t)^{76} + \dots + d_{77}t^{77}(1-t) + d_{78}t^{78}}$$

şeklinde bulunmuş ve bu denklemlerin oluşturduğu eğrinin grafiği Şekil 9'da verilmiştir. Burada katsayılar oldukça büyük reel sayılardan oluşması nedeniyle $a_1, a_2, a_3, \dots, a_{77}, a_{78}, b_1, b_2, b_3, \dots, b_{77}, b_{78}, c_1, c_2, c_3, \dots, c_{77}, c_{78}, d_1, d_2, d_3, \dots, d_{77}$ ve d_{78} şeklinde alfabetik olarak yazımı tercih edilmiştir.



Şekil 9. Bach'ın İki Sesli Envasiyonunun Sağve sol Partilerinin Rasyonel Bézier Eğrisinin Görsel Modeli

Şekil 9'da parametrik denklemleri 78. dereceden birer polinom fonksiyon olan $P(t) = (x(t), y(t))$ ile tanımlı Rasyonel Bézier eğrisinin grafiği çizilmiştir. Bu eğrinin x eksenini tanımlayan aralığı $[-22, 25]$ olan sol el nota yükseklikleri, y eksenini ise sol el ses süreleri ile kodlanmıştır. Bulunan Rasyonel Bézier eğrisinin grafiği aracılığıyla eserin sol partisinin görsel modeli oluşturulmuştur. Bu modelle de eserin sol partisinin pes sesleri temsil eden $[-22, -1]$ aralığında artarak seyrederek iken tiz seslerin yer aldığı $[1, 25]$ aralıkta daha stabil olduğu tespit edilmiştir.

4. Sonuç

Matematik ve müzik, bilimin ve sanatın iki önemli disiplindir. Bu iki disiplin antik devirlerden itibaren karşılaştırılmış ve ilişkilendirilmiştir. Matematikğin iç disiplini ve uyumunda estetik ve güzellik vardır. Matematikte işlemler arasında renkler, notalar ve sözcükler gibi uyumlu bir düzen bulunmaktadır. Problemin ya da teoremin ispatındaki orijinallik, sıra dışılık ve çözüme ulaşabilme deki düşünme şekli matematikğin estetiğidir. Matematikğin estetiğini rahatlıkla fark edilebilecek bu çalışmada J.S. Bach'ın piyano için yazdığı BWV 784 la minör iki sesli envansiyonunu meydana getiren seslerin matematiksel kodlama yoluyla Rasyonel Bézier eğrileri kullanılarak görsel modeli oluşturulmuştur. Rasyonel Bézier Eğri parametrik denkleminde ses yükseklikleri, ses değerleri ve frekans değerleri olarak kullanılmış ve buna bağlı müzik eserinin sağ ve sol partilerini temsil eden polinom fonksiyonların grafikleri çizilmiştir. Bu polinomların grafikleri ile eserin görsel modeli elde edilmiştir. Çizilen bu grafikler eserin ses yükseklikleri ile süre değerleri ve kullanım sayılarına göre eserin görsel modelini oluşturmuştur.

Yazarların Katkısı

Yazarların makaleye katkısı eşittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Battey B. 2004. Bézier spline modeling of pitch-continuous melodic expression and ornamentation. *Computer Music Journal*, 28 (4): 25-39.
- [2] Bigerelle M., Alain I. 2000. Fractal dimension and classification of music. *Chaos Solitons & Fractals*, 11: 2179-2192.
- [3] Büke A. 2005. *Bach Yaşamı ve Eserleri*. Kabalcı Yayınevi, İstanbul.
- [4] Büke A., Altinel İ.M. 2006. *Müziği Yaratınlar Barok Dönem*. Globous Dünya Basımevi, İstanbul.
- [5] Campbell P. 1986. The music of digital computers. *Nature*, 324: 523-528.
- [6] Devlin K. 2000. *The math gene: How mathematical thinking evolved and why numbers are like gossip*. Basic Books. Great Britain.
- [7] Dönmez B.M., Atan A. 2016. Johann Sebastian Bach'ın Klavsen Eserlerinde Anlatım Üslubu. *İnönü Üniversitesi Sanat ve Tasarım Dergisi*, 6 (13): 211-233.
- [8] Farin G. 1997. *Curves and Surfaces for Computer-Aided Geometric Design*. Academic Press, London.
- [9] Feridunoğlu L. 2004. *Müziğe Giden Yol*, İnkılap Yayınevi. İstanbul.
- [10] Gökler M. 2015. *Bilgisayarda Geometrik Modelleme*. ODTÜ Makina Mühendisliği, ODTÜ CAD/CAM Merkezi.
- [11] Guerino M. 2002. *The Topos of Music: Geometric Logic of Concepts, Theory, and Performance*. Birkhauser Verlag, Basel, Boston, Berlin.
- [12] Koshy T. 2001. *Fibonacci and Lucas Numbers with Applications*. Wiley-Interscience Publication, Canada.
- [13] Lehmann I., Alfred P. 2007. *The (Fabulous) Fibonacci Numbers*. Prometheus Books, New York.
- [14] Orhan C. 1995. Matematik ve Müzik. *Matematik Dünyası*, 5 (1): 6-7.
- [15] Rehding. A. 2003. *Hugo Riemann and the birth of Modern Musical Thought*. Cambridge University Press. London.
- [16] Riedweg C. 2005. *Pythagoras: His Life, Teaching and Influence*. Cornell University Press. New York.
- [17] Rogers D.F, Adams J.A. 1990. *Mathematical Elements for Computer Graphics*. McGraw-Hill Publishing, New York.
- [18] Stolzenburg F. 2009. A Periodicity-Based Theory for Harmony Perception and Scales. *Proceedings of the 10th International Society for Music Information Retrieval Conference*, pp87-92, October 26-30, Kobe, Japan.
- [19] Wright D. 2009. *Mathematics and Music*. American Mathematical Society, USA.
- [20] Schroeder H. 1994. *Fractale, Chaos und Selbstähnlichkeit: Spektrum Akademischer Verlag*, Berlin.
- [21] Demirbatır R.E., Yağcı F., Ezentaş R. 2018. Matematiksel Kodlama Yoluyla A. Adnan Saygun'un "İnci" Adlı Piyano Parçasının Geometrik Modellemesi. *Uluslararası Necatibey Eğitim ve Sosyal Bilimler Araştırmaları Kongresi, Tam Metin Bildiri Kitabı*, pp483-492, 26-28 Ekim 2018, Balıkesir.

Araştırma Makalesi / Research Article

On a Closed Subspace of $L^{p(\cdot)}(\Omega)$

Yasin KAYA*

*Dicle Üniversitesi, Matematik Bölümü, Diyarbakır
(ORCID: 0000-0002-7779-6903)*

Abstract

In this study, we first give a description of $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ spaces. These spaces are an important generalization of classical Lebesgue spaces. We mention their various applications in engineering and physics fields. Thereafter, as it is naturally, one of the main task in $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ spaces is to generalize known properties classical Lebesgue spaces $L^p(\Omega)$ to $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ spaces. Provided that measure of the set Ω is finite, we extend a theorem which about a closed subspace of $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ space, from constant exponent to variable exponent. Our proof method based on embedding between $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ - $L^p(\Omega)$ spaces and the proof of constant case. The essence of the method is to take advantage of properties of Hilbert space $L^2(\Omega)$, and also based on the use of the closed graph theorem and finite measure of the set Ω .

Keywords: Variable Exponent, Lebesgue Space, Closed Subspace.

$L^{p(\cdot)}(\Omega)$ nin Kapalı Bir Alt Uzayı Üzerine

Öz

Bu çalışmada önce $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ uzaylarını tanıtıyoruz. Bu uzaylar klasik Lebesgue uzaylarının önemli bir genelleştirmesidir. Bunların mühendislik ve fizikte bulunan çeşitli uygulamalarına değiniyoruz. Sonra, doğal olarak beklenildiği gibi, $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ uzaylarındaki en önemli işlerden biri $L^p(\Omega)$ klasik Lebesgue uzaylarının bilinen özelliklerini $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ uzaylarına genelleştirmektir. Ω kümesinin ölçümü sonlu olmak koşulluyla, $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ nin bir kapalı alt uzayı ile ilgili bir teoremi sabit üslüden değişken üslüye genişletiyoruz. İspatımızın yöntemi $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ - $L^p(\Omega)$ uzayları arasındaki gömülmeye ve sabit durumun ispatına dayanmaktadır. Yöntemin esası $L^2(\Omega)$ Hilbert uzayının özelliklerinin avantajlarından yararlanmak ayrıca kapalı grafik teoremi ve Ω kümesinin sonlu ölçümlü olmasına dayanmaktadır.

Anahtar kelimeler: Değişken Üs, Lebesgue Uzayı, Kapalı Alt Uzay.

1. Introduction

The variable exponent Lebesgue function spaces $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ are a quite important and very useful generalization of the classical Lebesgue function spaces $L^p(\Omega)$. $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ spaces are obtained by

*Sorumlu yazar: ykaya@dicle.edu.tr

Geliş Tarihi: 26.11.2019, Kabul Tarihi: 09.04.2020

substituting the variable exponent $p(\cdot)$ for constant exponent p . The variable Lebesgue spaces are not only important for purely theoretical reasons but have broad applications, e.g. partial differential equations, the calculus of variations [1-4], in the context of engineering and physical: the modeling of electrorheological fluids [5], (electrorheological fluids are substances whose flow properties vary when subjected to an electric field), hydromechanics of quasi-Newtonian fluids [6], analysis of fluid flow in porous media [7], magnetostatics problems [8], and image reconstruction [9]. The basics on $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ spaces may be seen in the crucial articles by Kováčik and Rákosník [10], and Fan and D. Zhao [11]. Also, for a monograph treatment and a general discussion of $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ spaces we refer the reader to [2,3].

Let $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ be a measurable set. An variable exponent function $p(\cdot)$ is defined to be a bounded measurable function satisfying $p(\cdot): \Omega \rightarrow [1, \infty)$. Let $E \subset \Omega$ some notations about $p(\cdot)$ defined as follows

$$p_E^+ = \text{ess sup}_{x \in E} p(x), \quad p_E^- = \text{ess inf}_{x \in E} p(x), \quad p^+ = p_\Omega^+, \quad p^- = p_\Omega^-.$$

We will always impose $p^+ < \infty$ restriction to exponents without even mentioning it, in other words, we always assume that $p^+ < \infty$. We use the notation $|E|$ for the measure of the a Lebesgue measurable set $E \subset \Omega$. We will usually need to distinguish between variable and constant exponents, therefore, variable exponent function will be shown by $p(\cdot)$

Definition of variable exponent Lebesgue spaces $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ and that of $L^p(\Omega)$ spaces look alike. $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ is the space of all measurable functions $u: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ whose modular functional satisfy

$$\rho_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}(u) = \int_{\Omega} |u(x)|^{p(x)} dx < \infty$$

condition. We give a norm (called the Luxemburg norm) on $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ function space by setting

$$\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)} = \inf \left\{ \lambda > 0 : \rho_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}\left(\frac{u}{\lambda}\right) \leq 1 \right\}.$$

This norm makes $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ space a Banach space [10]. One labour-saving property of these spaces is that [10]

$$\rho_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}(u_n) \rightarrow 0 \Leftrightarrow \|u_n\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)} \rightarrow 0.$$

If $u \equiv 0$, then it is not hard to see the value of norm is 0, but we can not replace $\lambda = 0$. Therefore, apart from special case $u \equiv 0$, the infimum in the definition of Luxemburg norm can always be obtained. In other words, given Ω and $p(\cdot)$, then

$$\rho_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}\left(\frac{u}{\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}}\right) = 1$$

for all $u \in L^{p(\cdot)}(\Omega)$ except $u \equiv 0$ [2].

Also, when $p(x) = p$, a positive constant, the space $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ coincides with the classical Lebesgue space $L^p(\Omega)$ and the norm $\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}$ reduces to the standard $\|u\|_{L^p(\Omega)} = \left(\int_{\Omega} |u(x)|^p dx\right)^{\frac{1}{p}}$ norm in $L^p(\Omega)$ space. We recall some more essential properties of variable Lebesgue spaces. We will use some of them even without any mention since they are basic tools of $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ spaces. Similar to constant case, for given $p(\cdot)$, conjugate variable exponent $p'(\cdot)$ can be defined by setting

$$\frac{1}{p(x)} + \frac{1}{p'(x)} = 1, x \in \Omega.$$

Given $p(\cdot)$, $u \in L^{p(\cdot)}(\Omega)$ and $v \in L^{p'(\cdot)}(\Omega)$. Then the product uv is an element of $L^1(\Omega)$ and Hölder type inequality

$$\int_{\Omega} uv dx \leq 2 \|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)} \|v\|_{L^{p'(\cdot)}(\Omega)}$$

holds [10].

In [10,11], given $p(\cdot)$ and Ω , then the following advantageous relations between norm and modular hold

- i) $\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)} < 1 (= > 1) \Leftrightarrow \rho_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}(u) < 1 (= > 1)$
- ii) $\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)} > 1$ then $\left(\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}\right)^{p^-} \leq \rho_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}(u) \leq \left(\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}\right)^{p^+}$
- iii) $\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)} < 1$ then $\left(\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}\right)^{p^+} \leq \rho_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}(u) \leq \left(\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}\right)^{p^-}$

Lemma 1.1. [2,10] Let Ω be a measurable set satisfying $|\Omega| < \infty$ and given exponents $p(\cdot)$, $q(\cdot)$ such that $p(x) \leq q(x)$. Then the inclusion $L^{q(\cdot)}(\Omega) \subset L^{p(\cdot)}(\Omega)$ holds. We also have the following inequality

$$\|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)} \leq (1 + |\Omega|) \|u\|_{L^{q(\cdot)}(\Omega)}. \tag{1}$$

We also need to recall the well-known result from functional analysis as known closed graph theorem: Let B_1 and B_2 be any two Banach spaces. If $H : B_1 \rightarrow B_2$ is any closed linear map, then H is bounded.

Lemma 2.1. Let $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k$ be pairwise orthogonal vectors in an inner product space. Then

$$\left\| \sum_{j=1}^k \phi_j \right\|^2 = \sum_{j=1}^k \|\phi_j\|^2$$

holds [12].

2. Main Results

The constant exponent case of the following theorem was proved in [13], (see also [12]). In fact, our proof of the following theorem based on latter.

Theorem 2.1. Let $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ be a measurable set such that $|\Omega| < \infty$. If V is a closed subspace of variable Lebesgue space $L^{p(\cdot)}(\Omega)$ that satisfying $V \subset L^\infty(\Omega)$. Then the space V is finite dimensional.

Proof. Let define map $I : V \rightarrow L^\infty(\Omega)$ by $I(u) = u$. Given a sequence $\{u_n\}$ in V such that $u_n \rightarrow u$ in V and $I(u_n) = u_n \rightarrow \varphi$ in $L^\infty(\Omega)$. Since $\|u_n(x) - \varphi(x)\|_{L^\infty(\Omega)} \rightarrow 0$ and modular convergence and norm convergence are equivalent, so there is a positive integer N such that for all $n \geq N$ we have the following inequality

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} |u_n(x) - \varphi(x)|^{p(x)} dx &\leq \int_{\Omega} \left(\|u_n(x) - \varphi(x)\|_{L^\infty(\Omega)} \right)^{p^-} dx \\ &= \left(\|u_n(x) - \varphi(x)\|_{L^\infty(\Omega)} \right)^{p^-} |\Omega|. \end{aligned}$$

Then we have $\int_{\Omega} |u_n(x) - \varphi(x)|^{p(x)} dx \rightarrow 0$ as $n \rightarrow \infty$. Hence from the uniqueness of limit $u = \varphi$ a.e. on Ω . This indicates that the graph of map I is closed. Therefore, by the closed graph theorem there is a constant $a > 0$ such that for all $u \in V$ we have

$$\|u\|_{L^\infty(\Omega)} \leq a \|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)}. \tag{2}$$

From (1) and (2) we have for all $u \in V$

$$\|u\|_{L^\infty(\Omega)} \leq a \|u\|_{L^{p(\cdot)}(\Omega)} \leq a(1 + |\Omega|) \|u\|_{L^{p^+(\cdot)}(\Omega)}.$$

Since p^+ is a constant, from argument that used in the proof of classical case [see 12, Theorem 13.34] there exists a constant $b > 0$ such that

$$\|u\|_{L^{p^+(\cdot)}(\Omega)} \leq b \|u\|_{L^2(\Omega)}. \tag{3}$$

Hence we have

$$\|u\|_{L^\infty(\Omega)} \leq ba(1 + |\Omega|) \|u\|_{L^2(\Omega)}. \tag{4}$$

(The rest proof of the theorem is same as classical case but for sake of completeness we write it here.) Now we have replaced V inside $L^2(\Omega)$. By considering various advantages features of $L^2(\Omega)$ we can prove that V must be finite dimensional. Let $\{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ be a set of linearly independent functions in V ; without loss of generality, we can accept that these functions are orthonormal in $L^2(\Omega)$ space. Hence

$$\int_{\Omega} v_i(x)v_j(x)dx = \begin{cases} 0, & \text{if } i \neq j, \\ 1, & \text{if } i = j. \end{cases}$$

We will show that $n \leq (ba(1+|\Omega|))^2 |\Omega|$. For each rational numbers $r = (r_1, r_2, \dots, r_n)$ such that $\sum_{i=1}^n (r_i)^2 \leq 1$. Consider a function

$$H_r = \sum_{i=1}^n r_i v_i.$$

Since V is a vector space, we have $H_r \in V$. By lemma 2.1. we have

$$\|H_r\|_{L^2(\Omega)} = \left\| \sum_{i=1}^n r_i v_i \right\|_{L^2(\Omega)} = \left(\sum_{i=1}^n (r_i)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \leq 1.$$

By (4) we have

$$\|H_r\|_{L^\infty(\Omega)} \leq ba(1+|\Omega|)\|H_r\|_{L^2(\Omega)} \leq ba(1+|\Omega|).$$

Hence there is a set of $|A_r| = 0$ such that

$$\left| \sum_{i=1}^n r_i v_i(x) \right| \leq ba(1+|\Omega|)$$

for all $x \in \Omega \setminus A_r$. Let A represent the union of the countable collection of all sets E_r taken over all rational numbers $r = (r_1, r_2, \dots, r_n)$ such that $\sum_{i=1}^n (r_i)^2 \leq 1$. Then we obtain

$$\left| \sum_{i=1}^n r_i v_i(x) \right| \leq ba(1+|\Omega|) \tag{5}$$

for all $x \in \Omega \setminus A$ and any choice of rational numbers $r = (r_1, r_2, \dots, r_n)$ such that $\sum_{i=1}^n (r_i)^2 \leq 1$. By continuity, inequality (5) is valid for every real numbers $r = (r_1, r_2, \dots, r_n)$ such that $\sum_{i=1}^n (r_i)^2 \leq 1$. But, for any x satisfying this relation, we must have

$$\sum_{i=1}^n |v_i(x)|^2 \leq (ba(1+|\Omega|))^2. \quad (6)$$

Moreover, this inequality is valid a.e. on Ω . From (6) we have

$$\int_{\Omega} \sum_{i=1}^n |v_i(x)|^2 dx \leq \int_{\Omega} (ba(1+|\Omega|))^2 dx.$$

Then, by taking integration, we obtain $n \leq (ba(1+|\Omega|))^2 |\Omega|$. This complete the proof.

Author's Contributions

This paper entirely belongs to me.

Statement of Conflicts of Interest

No potential conflict of interest was reported by the author.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- [1] Acerbi E., Mingione G. 2002. Regularity Results for Stationary Electro-rheological Fluids. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 164 (3): 213-259.
- [2] Cruz-Urbe D.V., Fiorenza A. 2013. *Variable Lebesgue Spaces "Foundations and Harmonic Analysis"*. Springer Science & Business Media.
- [3] Lars D., Harjulehto P., Hästö P., Růžička M. 2011. *Lebesgue and Sobolev Spaces with Variable Exponents*. Springer.
- [4] Akgül A., Akgül E.K., Korhan S. 2020. New reproducing kernel functions in the reproducing kernel Sobolev spaces. *AIMS Mathematics*, 5 (1): 482.
- [5] Růžička M. 2000. *Electrorheological Fluids "Modeling and Mathematical Theory"*. Springer-Verlag, Berlin.
- [6] Zhikov V.V. 1997. Meyer-Type Estimates for Solving the nonlinear Stokes System. *Differential Equations*, 33 (1): 108-115.
- [7] Amaziane B., Pankratov L., Piatnitski A. 2009. Nonlinear Flow Through Double Porosity Media in Variable Exponent Sobolev Spaces. *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, 10 (4): 2521-2530.
- [8] Cekic B., Kalinin A.V., Mashiyev R.A., Avci M. 2012. $L^{p(x)}(\Omega)$ -Estimates of Vector Fields and Some Applications to Magnetostatics Problems. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 389 (2): 838-851.
- [9] Blomgren P., Chan T.F., Mulet P., Wong C.K. 1997. Total Variation Image Restoration: Numerical methods and Extensions. In *Proceedings of International Conference on Image Processing*, 3: 384-387.
- [10] Kováčik O., Rákosník J. 1991. On Spaces $L^{p(x)}$ and $W^{k,p(x)}$. *Czechoslovak Math. J.*, 41: 592-618.
- [11] Fan X., Zhao D. 2001. On the Spaces $L^{p(x)}(\Omega)$ and $W^{m,p(x)}(\Omega)$. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 263 (2): 424-446.
- [12] Bruckner A., Bruckner J., Thomson B. 1997. *Real analysis*. Prentice-Hall, N.J.

- [13] Grothendieck A. 1954. Sur Certains Sous-espaces Vectoriels de L^p . Canadian Journal of Mathematics, 6: 158-160.

Araştırma Makalesi / Research Article

Palynomorphological Studies on some *Asperula* and *Galium* (Rubiaceae) Taxa

Birol BAŞER^{1*}, Serap AKDENİZ², Murat KURŞAT¹

¹University of Bitlis Eren, Faculty of Science and Art, Department of Biology, Bitlis

²University of Bitlis Eren, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Biology, Bitlis
(ORCID: 0000-0002-9305-8759) (ORCID: 0000-0002-3300-4345) (ORCID: 0000-0002-0861-4213)

Abstract

In this research, the genera *Asperula* L., *Galium* L.; *Asperula xylorrhiza* Nábelek (siirt belumotu), *Asperula orientalis* Boiss. & Hohen. (gökçe belumotu), *Asperula arvensis* L. (tarla belumotu), *Galium humifusum* M. Bieb. (çimen iplikçiği), *Galium consanguineum* Boiss. (altın iplikçik), *Galium incanum* L. subsp. *elatus* (Boiss.) Ehrend. (gür iplikçik), *Galium consanguineum* Boiss. (altın iplikçik), *Galium mite* Boiss. & Hohen. (süpürge iplikçiği), *Galium spurium* L. subsp. *spurium* (arsız iplikçik) of the family Rubiaceae, have been studied in terms of palynological properties. Examples of these taxa were collected in the field studies. 9 taxa light microscopy (LM) and scanning electron microscopy (SEM) belonging to this family were studied. As a result of this study some common traits of the taxa found out such as zonocolpate, perforate and scabrate.

Keywords: *Asperula*, *Galium*, Rubiaceae, Pollen morphology, SEM.

Asperula ve *Galium*'un (Rubiaceae) Bazı Taksonlarının Palinomorfolojik Çalışmaları

Öz

Bu araştırmada Rubiaceae familyasından *Asperula* L., *Galium* L. cinslerine ait; *Asperula xylorrhiza* Nábelek (siirt belumotu), *Asperula orientalis* Boiss. & Hohen. (gökçe belumotu), *Asperula arvensis* L. (tarla belumotu), *Galium humifusum* M. Bieb. (çimen iplikçiği), *Galium consanguineum* Boiss. (altın iplikçik), *Galium incanum* L. subsp. *elatus* (Boiss.) Ehrend. (gür iplikçik), *Galium consanguineum* Boiss. (altın iplikçik), *Galium mite* Boiss. & Hohen. (süpürge iplikçiği), *Galium spurium* L. subsp. *spurium* (arsız iplikçik) taksonları palinolojik özellikleri açısından incelenmiştir. Bu taksonlara ait örnekler yapılan arazi çalışmalarında toplanmıştır. Bu familyaya ait 9 takson ışık mikroskobu (LM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda zonokolpat, perforat ve skabrat, olması gibi bazı ortak özellikler bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: *Asperula*, *Galium*, Rubiaceae, Polen morfolojisi, SEM.

1. Introduction

Rubiaceae family is a tropical cosmopolitan family represented by about 615 genera and 13200 species in the world [1]. In Turkey, it is represented by 10 genera and approximately 170 species [2]. The genus *Galium*, belonging to Rubiaceae family is represented by 116 taxa included in 10 sections in Flora of Turkey [3-5]. Together with new species (*G. babadaghense* Yıld., *G. cankirense* Yıld., *G. nigdeense* Yıld., *G. tuncelianum* Yıld., *G. shinasii* Yıld.) added in recent years and one subspecies (*G. canum* subsp. *ulukislaense* Yıld.), the taxa of *Galium* genus in Turkey have increased to 122 and 61 of them are endemic. The number of *Asperula* taxa spread throughout the world is 358. The total number of *Asperula* taxa together with the subspecies and varieties in Turkey is 57 and 30% of them are endemic [6]. There are many studies on pollen morphological characteristics of Rubiaceae family and the family has been described as eurypalinous [7-16]. Dessein et al., [15] have suggested that the palynological data of Rubiaceae family may reveal the evolutionary relations between different taxa and they may be used to

*Sorumlu yazar: baser2007@gmail.com

Geliş Tarihi: 28.11.2019, Kabul Tarihi: 14.02.2020

support or reject taxonomic data. Erdtman [8] determined the pollen characteristics of 230 species of 120 genera. Huysmans et al., [13] studied on 6 *Rubiaceae* genera (*Asperula*, *Crucianella*, *Cruciata*, *Galium*, *Rubia* and *Sherardia*) spreading throughout Northwestern Europe. In the study including a total of 29 species, pollen morphology was examined using light microscope and electron microscope. Perveen and Qaiser [17] defined the pollen morphology of 50 species of *Rubiaceae* family in Pakistan. On the other hand, Verellen et al., [16] revealed the pollen characteristics of the taxa of the tribes Naucleaeae and Hymenodictyeae [18]. In Egypt, the pollen morphological examination of eleven species and one subspecies of *Galium* L. genus was performed using light microscope (LM) and electron microscope (SEM). The pollen morphology of 9 taxa of *Asperula* and *Galium* genera in *Rubiaceae* family, using the plant samples, collected in the field studies in Elazığ and Bitlis provinces, was examined using light microscope and SEM in detail.

The present study aimed to describe the pollen morphology of 9 taxa belonging to *Galium* and *Asperula* genus belonging to *Rubiaceae*.

2. Materials and Methods

In this study, the plant samples used are taxa belonging to *Asperula* and *Galium* genera collected from Elazığ and Bitlis provinces.

Specimens investigated:

Asperula xylorrhiza Nábelek: B8-Bitlis, eastern slopes of Mount Kambos, 03.07.2013, 38° 19' 29.58" K, 42° 00' 33.33" D, 1400-1600m, M. Karatas 1051. *Asperula orientalis* Boiss. & Hohen. B8-Bitlis, eastern slopes of Mount Kambos 23.04.2014, 38° 19' 29.58" K, 42° 00' 33.33" D, 1400-1600m, M. KARATAS 1633. *Asperula arvensis* L. B8-Bitlis, Ağaçköprü village, 02.05.2014, 38° 20' 11.95" K, 42° 00' 10.88" D, 1350-1450m, M. Karatas 1694. *Galium humifusum* M. Bieb. B8-Bitlis, Kambos Eastern Slopes of Mount Kambos, 08.07.2013, 38° 19' 29.58" K, 42° 00' 33.33" D, 1400-1600m, M. KURSAT 1147. *Galium consanguineum* Boiss. B8-Bitlis, northern slopes of Mount Kambos, 01.07.2014, 38° 19' 23.26" K, 41° 59' 42.29" D, 1800-1950m, M. Kursat 2197. *Galium mite* Boiss. & Hohen. B8-Bitlis, eastern slopes of Mount Kambos, 08.07.2013, 38° 19' 29.58" K, 42° 00' 33.33" D, 1400-1600m, M. Kursat 1123. *Galium spurium* L. subsp. *spurium*. B8-Bitlis, South of Mount Kambos, 25.05.2014, 38° 17' 52.83" K, 41° 59' 15.31" D, 1240-1650 m, M. Kursat 1857. *Galium incanum* L. subsp. *elatius* (Boiss.) Ehrend. B7. Elazığ, Baskil, Kayabeyli Village, north of Belhan hamlet, slopes 1750-1900m. 04/07/2002 M. Kursat 3208. *Galium galiopsis* (Hand. - Mazz.) Ehrend. (Endemic) B7. Elazığ. Kamışlık Mountain, Tarlatepe Village area, slopes 1450-1760m. M. Kursat 04/07/2002.

For light microscopy, the pollen grains were prepared for light (LM) by the standard methods described by Wodehouse [19] The following parameters, as which pollen size (Polar axis (P) and Equatorial axis (E), P/E ratio, exine, colpi long axis, colpi short axis, apocolpium and Amb diameter, exine thickness, and intine thickness were measured. Average of about 35 pollens were taken to determine the size of pollen. Photomicrographs were made with a Olympus BX-31 binocular light microscope. For scanning electron microscopy investigations, the pollens were put on stubs, sputter-coated with gold plate. The SEM examination was carried out a ZEISS supra 55 electron microscope. Pollen terminology was adopted from Hesse et al. [20] and Punt et al. [21, 22].

3. Results

3.1. *Asperula* L.

Asperula orientalis Boiss. & Hohen.; Monad, isopolar symmetry, prolate-spheroidal shape. 6-zonocolpate (3%), 7-zonocolpate (59%) and 8- zonocolpate (38%). Morphological characteristics of pollen depending on SEM examine; Exine structure; tectate, ornamentation; scabrate-perforate. The average number of scabrae at 1 μm^2 : 19.25, the average number of perforae at 1 μm^2 : 2.41, the width of the scabrae: 0.14 μm , the length of the scabrae: 0.14 μm . The colpus membrane are scabrate (fig. 1-a, b, fig. 2-a, fig. 3-a, b)

Asperula arvensis L.; Monad, isopolar symmetry, oblate-spheroidal shape. 6-zonocolpate (35%), 7-zonocolpate (45%) and 8- zonocolpate (20%). Morphological characteristics of pollen depending on

SEM examine; Exine structure; tectate, ornamentation; scabrate-perforate. The average number of scabrae at $1 \mu\text{m}^2$: 10.31, the average number of perforae at $1 \mu\text{m}^2$: 1.71, the width of the scabrae: 0.21 μm , the length of the scabrae: 0.13 μm . The colpus membrane are scabrate (fig.1-c, d, fig. 2-b, fig. 3-c, d).

***Asperula xyloorrhiza* Nábelek;** Monad, isopolar symmetry, prolate-spheroidal shape. 5-zonocolpate (5.1%), 6-zonocolpate (87.2%) and 7- zonocolpate (7.7%). Morphological characteristics of pollen depending on SEM examine; Exine structure; tectate, ornamentation; scabrate-perforate. The average number of scabrae at $1 \mu\text{m}^2$: 19.30, the average number of perforae at $1 \mu\text{m}^2$: 3.77, the width of the scabrae: 0.14 μm , the length of the scabrae: 0.11 μm . The colpus membrane are scabrate (fig.1-e, f, fig.2-c, fig. 3-e, f).

3.2. *Galium* L.

***Galium consanguineum* Boiss.;** Monad, isopolar symmetry, prolate-spheroidal shape. 6-zonocolpate (42%) and 7-zonocolpate (58%), (Table 1). Morphological characteristics of pollen depending on SEM examine; Exine structure; tectate, ornamentation; scabrate-perforate. The average number of scabrae at $1 \mu\text{m}^2$: 10.1, the average number of perforae at $1 \mu\text{m}^2$: 2.22, the width of the scabrae: 0.09 μm , the length of the scabrae: 0.13 μm . The colpus membrane are scabrate (fig.1-g, h, fig.2-d, fig. 3-g, h).

***Galium mite* Boiss. & Hohen.;** Monad, isopolar symmetry, oblate-spheroidal shape. 6-zonocolpate (52%) and 7-zonocolpate (48%). Morphological characteristics of pollen depending on SEM examine; Exine structure; tectate, ornamentation; scabrate-perforate. The average number of scabrae at $1 \mu\text{m}^2$: 9.61, the average number of perforae at $1 \mu\text{m}^2$: 3.27, the width of the scabrae: 0.17 μm , the length of the scabrae: 0.19 μm . The colpus membrane are scabrate (fig.1-i, j, fig.2-e, fig. 3-i, j).

***Galium galiopsis* (Hand. - Mazz.) Ehrend.;** Monad, isopolar symmetry, oblate-spheroidal shape. 6-zonocolpate (1.5%), 7-zonocolpate (46%) and 8 -zonocolpate (48%) and 9-zonocolpate (4.5%). Morphological characteristics of pollen depending on SEM examine; Exine structure; tectate, ornamentation; scabrate-perforate. The average number of scabrae at $1 \mu\text{m}^2$: 10.1, the average number of perforae at $1 \mu\text{m}^2$: 2.00, the width of the scabrae: 0.14 μm , the length of the scabrae: 0.17 μm . The colpus membrane are scabrate (fig.1-k, n, fig.2-f, fig. 3-k, l).

***Galium humifusum* M. Bieb.;** Monad, isopolar symmetry, oblate-spheroidal shape. 6-zonocolpate (28%), 7-zonocolpate (72%). Morphological characteristics of pollen depending on SEM examine; Exine structure; tectate, ornamentation; scabrate-perforate. The average number of scabrae at $1 \mu\text{m}^2$: 14.25, the average number of perforae at $1 \mu\text{m}^2$: 2.30, the width of the scabrae: 0.15 μm , the length of the scabrae: 0.12 μm . The colpus membrane are scabrate (fig.1-n, o, fig.2-g, fig. 3-m, n).

***Galium incanum* L. subsp. *elatus* (Boiss.) Ehrend.;** Monad, isopolar symmetry, oblate-spheroidal shape. 6-zonocolpate (88%), 7-zonocolpate (8%) and 8-zonocolpate (4%). Morphological characteristics of pollen depending on SEM examine; Exine structure; tectate, ornamentation; scabrate-perforate. The average number of scabrae at $1 \mu\text{m}^2$: 10.66, the average number of perforae at $1 \mu\text{m}^2$: 1.62, the width of the scabrae: 0.17 μm , the length of the scabrae: 0.15 μm . The colpus membrane are scabrate (fig.1-p, r, fig.2-h, fig. 3-o, p).

***Galium spurium* L. subsp. *spurium*;** Monad, isopolar symmetry, oblate-spheroidal shape. 6-zonocolpate (6%), 7-zonocolpate (64%) and 8 -zonocolpate (30%). Morphological characteristics of pollen depending on SEM examine; Exine structure; tectate, ornamentation; scabrate-perforate. The average number of scabrae at $1 \mu\text{m}^2$: 12.33, the average number of perforae at $1 \mu\text{m}^2$: 6.38, the width of the scabrae: 0.10 μm , the length of the scabrae: 0.10 μm . The colpus membrane are scabrate (fig.1-s, t, fig.2-j, fig. 3-r, s).

Table 1. Pollen morphological parameters of *Asperula* and *Galium* taxa

Taxon	P (µm)	E (µm)	P/E ratio	Ex (µm)	In (µm)	clg (µm)	clt (µm)	Or
<i>Asperula orientalis</i>	20.53 ±2.67	20.02±2.86	P-s	1.61±0.47	0.72±0.22	15.40±2.19	1.09±0.11	Sc-per
<i>A. arvensis</i>	18.70 ±1.52	18.80±2.16	O-s	1.82±0.43	0.86±0.22	13.20±1.38	1.38±0.49	Sc-per
<i>A. xylorrihza</i>	17.03 ±1.18	18.41±2.27	O-s	1.58±0.44	0.73±0.25	12.41±1.37	0.95±0.17	Sc-per
<i>Galium consanguineum</i>	17.80 ±1.72	17.88±2.13	O-s	1.39±0.44	0.67±0.22	13.72±1.63	1.19±0.38	Sc-per
<i>G. mite</i>	17.10 ±0.86	18.94±1.65	O-s	1.73±0.42	0.85±0.21	12.21±1.07	1.41±0.49	Sc-per
<i>G. galiopsis</i>	14.21 ±1.14	15.33±2.91	O-s	1.84±0.36	0.93±0.18	9.11±1.20	0.97±0.23	Sc-per
<i>G. humufisum</i>	14.35 ±2.08	12.07±2.63	S	1.50±0.47	0.59±0.17	9.89±2.05	0.87±0.22	Sc-per
<i>G. incanum</i> subsp. <i>elatus</i>	18.68 ±1.93	16.86±2.36	P-s	1.73±0.49	0.83±0.26	12.92±2.02	1.12±0.27	Sc-per
<i>G. spurium</i> subsp. <i>spurium</i>	15.27 ±1.67	15.93±2.19	O-s	1.53±0.49	0.73±0.25	10.42±2.03	1.14±0.34	Sc-per

P: Polar axis, **E:** Equatorial axis, **P-s:** Prolate-spheroidal, **O-s:** Oblate- spheroidal, **S:** Subprolate, **clg:** Colpus longitude (length), **clt:** Coplus latitude (width), **Ex:** Exine thickness, **In:** Intine thickness, **Or:** Ornamentation, **Sc-per:** Scabrate-perforate

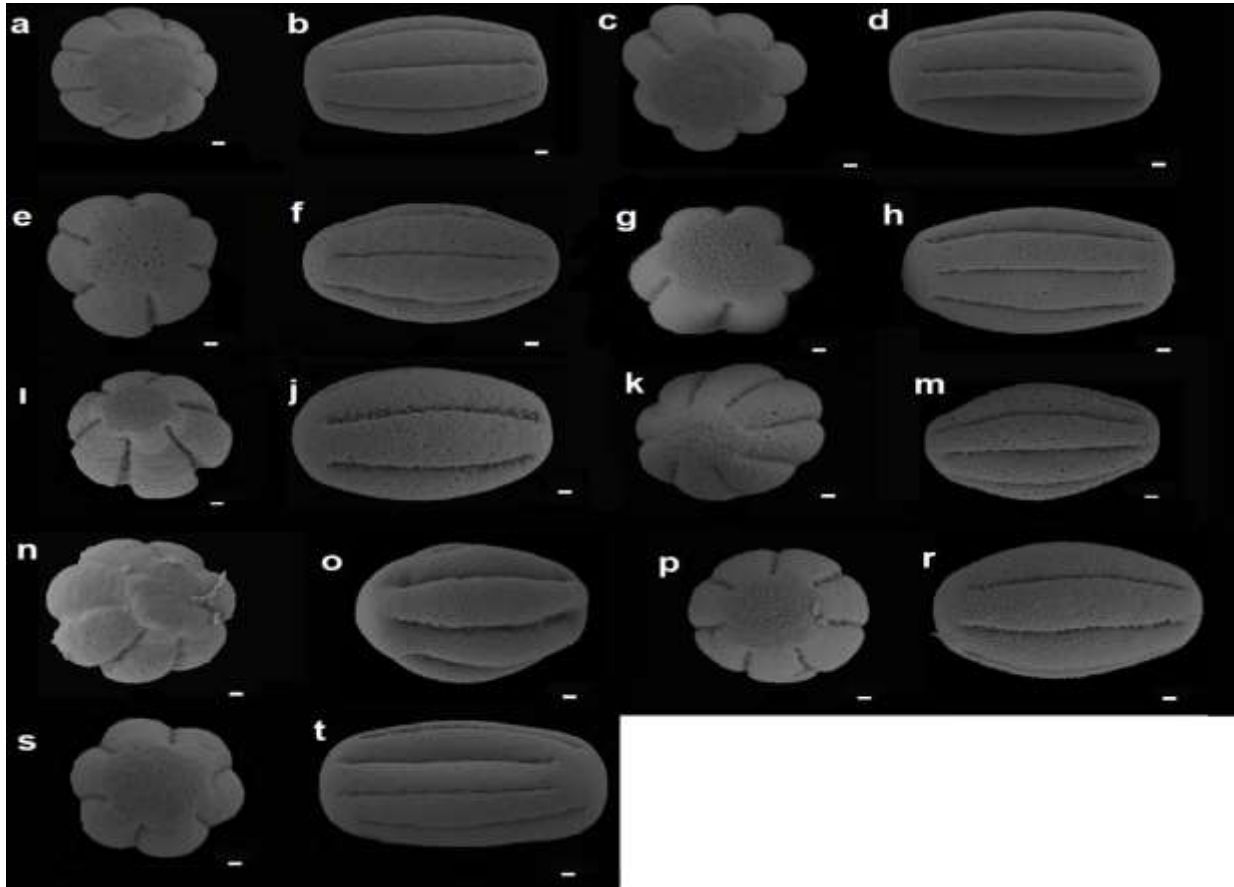


Figure 1. SEM micrograph of *Asperula* and *Galium*; Polar and Equatorial view: **a-b:** *Asperula orientalis*. **c-d:** *A. arvensis*, **e-f:** *A. xylorrihza*, **g-h:** *Galium consanguineum*, **i-j:** *G. mite*, **k-l:** *G. galiopsis*, **m-n:** *G. humufisum*, **o-p:** *G. incanum*, **q-r:** *G. spurium*. (Scale bar: 1 µm)

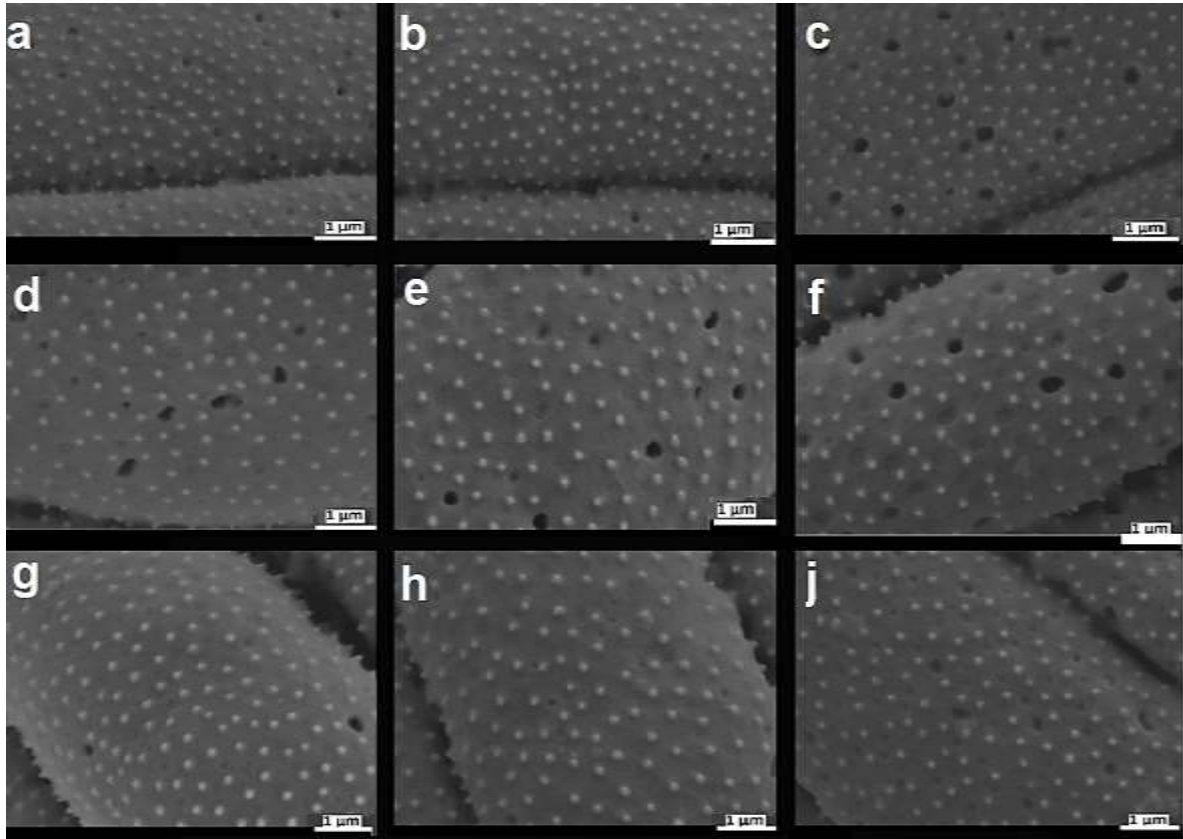


Figure 2. SEM micrograph of *Asperula* and *Galium*; Ornamentation **a:** *Asperula orientalis*, **b:** *A. arvensis*, **c:** *A. xylorrhiza*, **d:** *Galium consanguineum*, **e:** *G. mite*, **f:** *G. galiopsis*, **g:** *G. humufisum*, **h:** *G. incanum*, **j:** *G. spurium*

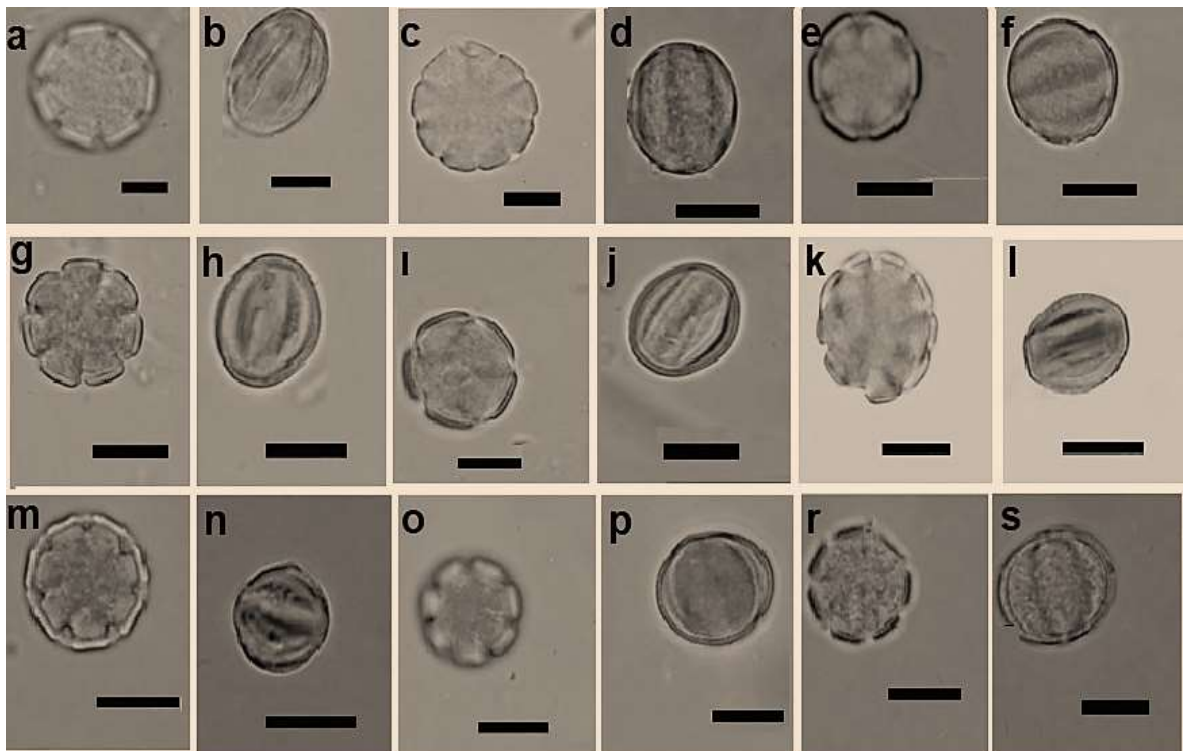


Figure 3. LM micrograph of the pollen of *Asperula* and *Galium*. Polar view and Equatorial view: **a-b:** *Asperula orientalis*, **c-d:** *A. arvensis*, **e-f:** *A. xylorrhiza*, **g-h:** *Galium consanguineum*, **i-j:** *G. mite*, **k-l:** *G. galiopsis*, **m-n:** *G. humufisum*, **o-p:** *G. incanum*, **r-s** *G. spurium*. (Scale bar: 10 µm)

4. Conclusions

The pollen morphology of 9 taxa of *Asperula* L. and *Galium* L. genera in Rubiaceae family, using the plant samples, collected in the field studies in Elazığ and Bitlis provinces, was examined using light microscope and SEM in detail (Table 1; Figs 1-2-3).

As a result of the studies conducted on this family, the pollen was determined to be isopolar, pollen shapes with radial symmetry, suboblate, oblate-spheroidal, subprolate, and prolate-spheroidal. More common ones are subprolate and prolate-spheroidal, apertures of pollen range between colpate and 3-11 colpate and 6-7 colpate is found more frequently. Ornamentation type is scabrate, microechinate, rugulate and reticulate [7, 23-25]. In the previous studies conducted on *Asperula* species, the number of colpi was given to be 6-7 [26]. In the present study, the colpus number of the pollen of *Asperula* and *Galium* genera included in Rubiaceae family varied between 5 and 9 and also the shape of the pollen was determined to be prolate-spheroidal, oblate-spheroidal and subprolate (Table 1). At this point, the present study is compatible with the studies by Utzschneider [23]; Erdtman, [7]; Perveen and Qaiser [27]; Abdel Khalik et al., [18]; Minareci et al., [26]. In the study conducted by Huymans et al., [13] using acetolysis method, they stated that the pollen characteristics of 6 genera (*Asperula*, *Galium*, *Crucianella*, *Cruciata*, *Rubia* and *Sherardia*) of the tribe *Rubieae* included in Rubiaceae family were unique since these pollens have apertures with several colpate, perforate-microechinate ornamentation, small size, no endoapertures, a thick exine layer under ectocolpi and no orbiculi. They adapted the idea that these genera had similar pollen characteristics, there was no evolutionary change among the genera, and the main characteristics in the pollen structure were preserved. As a result of the study conducted with light microscope, it was determined that *Asperula* species had oblate-spheroidal and prolate-spheroidal pollen shapes and their ornamentation was reticulate, the exine layer thickness of the pollens was in the range of 1.44-2.25 μm , intine layer of the pollen was in the range of 0.48-1.08 μm , polar axis length was 15.85-23.20 μm , equatorial axis length was 16.14-22.88 μm , colpus length was 11.04-17.59 μm , and colpus width was 0.78-1.87 μm (Table 1). Minareci and Yıldız [27] conducted studies on the pollen morphology of five species included in *Asperula*. They found that pollen shapes was spheroidal, polar axis was 15.5-20.1 μm , equatorial axis was 15.8-20.1 μm , ornamentation of pollen was perforate-microechinate, number of colpi was 6-8, colpus height was 10.4-14.6 μm , and colpus width was 0.09-0.39. They measured the perforae number of the pollen of the species examined as 12-36 in 5 μm^2 .

Asperula is a stenopalynous genus, characterized by having monads and isosymmetric, very small, 5-8 zonocolpate and oblate-spheroidal, prolate-spheroidal. Exine ornamentation is scabrate-perforate and the aperture membrane is scabrate. In the studies performed on SEM microphotos, we determined that the scabrae number of *Asperula* genus in 1 μm^2 was within the range of 9-25, perforae number was within the range of 1-5 and the length of scabrae was within the range of 0.11-0.14 μm , and the width of scabrae was within the range of 0.14-0.21 μm (Figure 2 a-c).

In the previous pollen studies conducted on *Asperula* species in Turkey, there are some differences such as the maximum pollen length of 19 μm and mesocolpium of 6.4-6.6 μm [26]. In the present study, the pollen length of *Asperula* species was within the range of 20.87-25.66 μm , mesocolpium was within the range of 22.22-24.60 μm , and apocolpium was within the range of 2.51-2.90 μm (Table 1).

Galium L. is a stenopalynous genus, characterized by having monads and isosymmetric, very small, 6-9 zonocolpate, oblate-spheroidal and prolate-spheroidal. Exine ornamentation is scabrate-perforate and the aperture membrane is scabrate (Table 1). It was determined in the present study that the number of scabrae in 1 μm^2 was within the range of 7-16, the number of perforae in 1 μm^2 was within the range of 1-9 and the length of scabrae was within the range of 0.10-0.19 μm , and the width of scabrae was within the range of 0.10-0.17 μm (figure 2 d-j). In the study conducted in Egypt, the pollen of 12 taxa of *Galium* L. genus were examined using light microscope (LM) and electron microscope (SEM). Colpus number was in the range of 5-10 and pollen shapes varied from prolate-spheroidal to oblate-spheroidal. As also seen in *G. aparine* L., *G. canum* Req. ex DC., the most common shape of *Galium* L. genus was spheroidal. The remaining ones were spheroidal or suboblate. These results are compatible with the results of Huysmans et al., [13] on pollen shape. Pollen size range of many species was considered to be in conformity with each other but *G. aparine* L. may be distinguished with relatively bigger pollens compared to the other species. It was stated that the colpus number of pollen was within

the range of 5-10. The pollen shapes were prolate-spheroidal, oblate-spheroidal, suboblate; the polar axis of pollens were within the range of 13.10-20.62 μm and the equatorial axis of pollens were within the range of 13.19-20.55 μm . This study conducted in Egypt proved the value of the pollen morphological characteristics of some species of *Galium* genus in systematic applications using light and electron microscope [18]. Abdel Khalik et al., [18] stated in their study on the species of *Galium* genus that the ornamentation of pollens was perforate-microechinate, their colpus number was within the range of 5-9, pollen shapes were spheroidal, prolate-spheroidal, oblate-spheroidal, sub-oblate, the length of polar axis was within the range of 13.1-20.62 μm , length of equatorial axis was within the range of 13.19-21.51 μm , and pollen were radial symmetric and isopolar. As a result of the examinations, they determined that the pollen of *G. murale* L., *G. parisiense* Pall. species was relatively larger, had less microspines and they were distinguished from the other species in terms of the density of scabrae. They revealed that the pollens of *G. aparine* species had 7-9 colpi, the pollens of *G. spurium* had 6-8 colpi, the pollens of *G. ceratopodium* species had 6-8 colpi, and the pollens of *G. tricornutum* Dandy species had 8-9 colpi.

Huymans et al., [13] stated that the pollens of *G. parisiense* species had 8 colpi but the pollens of *G. murale* and *G. setaceum* Lam. species had 6-7 colpi. It was determined that the pollen shapes of the species of *Galium* genus were oblate-spheroidal, subprolate, and prolate-spheroidal and their ornamentation was perforate-scabrate, their colpi number were 6-8 and rarely 9. Polar axis length of the pollens was 20.96-42.37 μm and length of equatorial axis was 19.72-30.26 μm . While the perforate number of the pollen in 1 μm^2 was between 1-5, *G. spurium* species had perforates between 4-9 in 1 μm^2 unlike the others (Table 1, Figs. 1-2-3). Robbrecht [24] considered the shape, number, and ornamentation of apertures in determining the morphological differences of pollens and determined that the pollen of taxa in the tribe Pavetteae of Rubiaceae family was 3-zonocolporate, their polar axis were 15-42 μm , their equatorial axis were 16-42 μm , they varied from oblate-spheroidal to prolate-spheroidal, and rarely as sub oblate and sub prolate in equatorial appearance and ectocolpus may be distinguished prominently with its width of 1-4.5 μm in equator. In the present study, the polar axis length of the pollens of *A. xylorrhiza* species was 20.87 μm and the polar axis length of the pollens of *G. humifusum* species was 42.37 μm . The polar axis length of the other species studied was within the range of 20.87-42.37 μm . The equatorial axis length of the pollen grains of *G. incanum* species was 19.72 μm and the equatorial axis length of the pollen grains of *G. humifusum* species was 30.26 μm . The equatorial axis length of the other species studied was within the range of 19.72-30.26 μm (Table 1).

We obtained a correlation between our results and the classification of *Asperula* and *Galium* taxa, that is, pollen features, especially pollen size, the number of scabrae and perforae counted per 1 μm^2 proved to be the most useful characters for the systematics of these taxa

Authors' Contributions

Birol BAŞER as corresponding author contributed 60% to this study, Serap AKDENİZ contributed 20%, Murat KURŞAT contributed 20%.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- [1] Ruhsam M., Govaerts R.H.A., Davis A.P. 2008. Nomenclatural changes in preparation for a World Rubiaceae checklist. Botanical Journal of the Linnean Society, 157 (1): 115-124.
- [2] Seęmen Ö., Gemci Y., Leblebici E., Gök G., Bekat L. 1995. Tohumlu Bitkiler Sistematigi. Ege Üniv. Fen Fak. Kitaplar Serisi, No: 116, İzmir.

- [3] Davis P.H. 1982. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Volume 7. Edinburgh: Edinburgh University Press, 722-767.
- [4] Davis P.H., Mill R.R., Tan K. 1988. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Volume 10, suppl. 1, Edinburgh Univ. Press. Edinburgh.
- [5] Özhatay N. 2000. Flora of Turkey and the east Aegean Islands. Volume 11, suppl. 2, Edinburgh Univ. Press. Edinburgh.
- [6] Güner A., Aslan S., Ekim T., Vural M., Babaç M.T. 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). Flora Araştırmaları Derneği ve Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayını, İstanbul.
- [7] Erdtman G. 1952. Pollen morphology and plant taxonomy angiosperms. Chronica Botanica Co., Waltham, Massachusetts.
- [8] Erdtman G. 1971. Pollen morphology and plant taxonomy: Angiosperms. Hafner, New York.
- [9] Bremekamp C.E.B. 1952. The African species of *Oldenlandia* L. sensu Hiern et K. Schuman. Verh. Kon. Ned. Akad. Wetensch., Afd. Natuurk., Tweed Sect., 48: 1-297.
- [10] Lobreau-Callen D. 1978. L'aperture composé des Rubiaceae. Extr. Ann. Mines Belg., 2: 167-173.
- [11] Van Campo M. 1978. La face interne de l'exine. Rev. Palaeobot. Palynol., 26: 301-311.
- [12] Muller J. 1981. Fossil Pollen records of Extant angiosperms. Bot. Rev. (Lancaster), 47: 1-142.
- [13] Huysmans S., Dessein S., Smets E., Robbrecht E., 2003. Pollen morphology of NW European representatives confirms monophyly of Rubieae (Rubiaceae). Review of Palaeobotany and Palynology, 127: 219-240.
- [14] Dessein S., Huysmans S., Robbrecht E., Smets E. 2002. Pollen of African Spermaceoce Species (Rubiaceae) morphology and evolutionary aspects. Grana, 41: 69-89.
- [15] Dessein S., Ochoterena H., De Block H., Lens F., Robbrecht E., Schols P., Smets E., Vinckier S., Huysmans S. 2005. Palynological characters and their phylogenetic signal in Rubiaceae. Bot. Rev., 71 (3): 354-414.
- [16] Verellen J., Dessein S., Razafimandimbison S.G., Smets E., Huysmans S. 2007. Pollen morphology of the tribes Naucleaeae and Hymenodictyeae (Rubiaceae–Cinchonoideae) and its phylogenetic significance. Botanical Journal of the Linnean Society, 153: 329-341.
- [17] Perveen A., Qaiser M. 2007. Pollen flora of Pakistan-Liv Rubiaceae. Pakistan Journal of Botany, 39: 999–1015.
- [18] Abdel Khalik K., Abd El-Ghani M.M., Elkordy A. 2007. A palynological study of *Galium* L. (Rubiaceae) in Egypt and its systematic implication. Article in Feddes Repertorium·December, 317: 311-326.
- [19] Wodehouse R.P. 1935. Pollen Grains. M.C. Graw, Hill N.Y.
- [20] Hesse M., Halbritter H., Zetter R., Weber M., Buchner R., Frosch-Radivo A., Ulrich S. 2009. Pollen Terminology, An illustrated handbook. pp. 15-23. Springer-Verlag/Wien, Austria.
- [21] Punt W., Blackmore S., Nilsson S., Le Thomas A. 1994. Glossary of Pollen and Spore Terminology. LPP Foundation, Utrecht, 1-246.
- [22] Punt W., Hoen P.P., Blackmore S., Nilsson S., Le Thomas A. 2007. Glossary of Pollen and Spore Terminology. Rev Palaeobot Palynol. 143: 1-81.
- [23] Utzschneider R. 1947. Der Fruchtknotenbau der *Rubiaceeen* mit besonderer Berücksichtigung der Cinchonoideen. Ph.D. Dissertation, University of Munich.
- [24] Robbrecht E. 1982. Pollen morphology of the tribes Anthospermeae and Paederieae (Rubiaceae) in relation to taxonomy. Bull. Jard. Bot. Nat. Bel., 52: 349-366.
- [25] Qaiser M., Perveen A. 1997. A Palynological survey of flora of Pakistan, In M. Ozturk, O. Secmen and G. Gork (Eds.), Proceedings of Int. Symp. On Plant life of South West Asia and Central Asia.
- [26] Minareci E., Yıldız K., Çırpıcı A. 2010. Comparative morphological and palynological study on poorly known *Asperula serotina* and its closest relative *A. purpurea* subsp. *apiculata*. Scientific Research and Essays, 5: 2472-2479.
- [27] Minareci E., Yıldız K. 2010. *Asperula pseudochlorantha* var. *antalyensis* comb. et stat. nov. (Rubiaceae). Ann. Bot. Fennici, 47: 121-128.

Araştırma Makalesi / Research Article

Circularly Polarized Light on Graphene with Trigonal Warping

Defne AKAY*

*Department of Physics, Faculty of Sciences, Ankara University, 06100, Ankara, Turkey
(ORCID: 0000-0001-8990-007X)*

Abstract

In this article, we theoretically investigate the electronic band structure of monolayer graphene in the presence of trigonal warping and photo-induced effects. The total Hamiltonian of the system has been written and the optical absorption of circularly polarized light for the high frequency regime have been modelled by the Haldane interaction. The relation between trigonal warp aspects and optical absorption of circularly polarized light has been overviewed through the model. Additionally, theoretically analyzed the versatile electronic properties of trigonal warped-graphene under circularly polarized light. We have concluded that photo-induced effect which induced circularly polarized light leads to the opening of energy gap between valance and conduction bands while raises electron-hole asymmetry in the system.

Keywords: Circularly Polarized Light, Graphene, Trigonal Warp.

Üçgensel Eğrilikli Grafende Dairesel Polarize Işık

Öz

Bu makalede tek tabakalı grafenin elektronik bant yapısını üçgensel eğrilik ve foto-kaynaklı etkiler varlığında teorik olarak araştırdık. Sistemin toplam Hamiltoniyeni yazılmış ve yüksek frekans rejimi için dairesel polarize ışığın optik absorpsiyonu Haldane etkileşimi ile modellenmiştir. Üçgensel eğrilik bakış açısı ile dairesel polarize ışığın optik absorpsiyonu arasındaki ilişki model üzerinden genel olarak incelenmiştir. Ayrıca, dairesel polarize ışık altındaki üçgensel eğrilikli grafenin çok yönlü elektronik özelliklerini teorik analiz edildi. Dairesel polarize ışığı indükleyen foto-kaynaklı etkinin, sistemde elektron boşluk asimetrisi üretirken, valance ve iletken bantlar arasında enerji boşluğunun açılmasına yol açtığı sonucuna varıldı.

Anahtar kelimeler: Dairesel Polarize Işık, Grafen, Üçgensel Eğrilik.

1. Introduction

Graphene is a one-atom-thick layer of carbon atoms which is forming a two-dimensional honeycomb lattice. The structure has a variety of unusual electronic properties. For a long time graphene has been considered as a theoretically but later on it became an attractive research area by the experimental fabrication of the structure. Pristine graphene has low energy excitations which are defined by a two dimensional massless Dirac equation [1-4] and its charge carriers have low energy spectrum. The charge carriers have a conical band structure and preserve the valley degeneracy. In this material, iso-energetic band dispersion has circular forms [5] but in the presence of trigonal distorsion, iso-energetic band dispersion is modified. The circular forms tend to be trigonal forms due to the lattice symmetry and changed the topology of low energy bands at the K and K' valley points in the Brillouin zone of graphene. This phenomenon is called as a trigonal warping (TW) (or distorsion) effect. This feature cause a noticeable results on low energy properties of the graphene, e.g. modifies nature of the conductivity near the Dirac points of graphene and its transport characteristic which has been investigated experimentally [6] and many aspects of theoretically [7-9]. Trigonal warping, also drastically changes the minimal conductivity value that is predicted to be $\sigma \cong 12e^2/\pi^2\hbar$ in the presence

*Sorumlu yazar: dakay@science.ankara.edu.tr

Geliş Tarihi: 17.07.2019, Kabul Tarihi: 05.12.2019

of bilayer graphene [10]. For an all-inclusive investigation of the transport properties of monolayer graphene and bilayers, see [11,12]. In 1988 Haldane [13] introduced a model which exhibited striking properties on the graphene. The effects of photo-irradiation induced by Haldane interaction is quite interesting [14,15]. This interaction corresponds to the integer quantum Hall (IQH) effect [16] because it has two bands separated by two fold given potential [17,18]. The potential represented by the mass term which is related to the parity anomaly substantiation in (2+1) dimensional relativistic field theory. Haldane's model can be implemented by realization a periodic magnetic field but which has no net magnetic flux per unit cell and in this model spins violate of time reversal (TR) symmetry which is equal to the model for spinless electrons. Hence, IQH effect can be generalized to cases without an applied magnetic field by a TR symmetry breaking term in the Hamiltonian and this exemplify the Chern insulators and which give rise to an opposite sign at points of K' and K . To the best of our knowledge there has not been an informant on the circularly polarized light on the trigonal distorted monolayer graphene, yet. In this paper, we have performed analytical study on the Landau level structure of the monolayer graphene to figure out circularly polarized light effect on the trigonal distorted graphene. In particular, we have focused on the analysis with the existence of both effects (the gap opening term Haldane interaction and trigonal warping term) and we have presented how to modify the Landau levels and Fermi lines topology of the graphene.

2. Material ve Methods

In a graphene, Fermi surface comprises two points. The point states are labelled by the direction of a wave vector K and a unit cell contains two carbon atoms identified as A and B. Dirac equation for the effective low-energy quasi-particle states in the presence of trigonal warping and photo-induced effect, in the vicinity of the K -point of the Brillouin zone, can be written as,

$$H = \begin{pmatrix} \Delta^\tau & H_1 + H_2 \\ -H_1^\dagger + H_2^\dagger & -\Delta^\tau \end{pmatrix}. \quad (1)$$

The effective Hamiltonian is given by Eq.(1), where H_1 represents the electronic part, can be given by

$$H_1 = \gamma(k_x - ik_y) \quad (2)$$

where $\gamma = \hbar v_F$ is the band parameter and k is the wave vector. This Hamiltonian contains two different kind of bands, the σ and π bands. Mechanical properties of graphene are formed by the σ bands while unique electronic properties are formed by the π bands which are created by the π bonds between the out-of-plane p_z -orbitals. π bands has cone-like dispersion relation are described by the Dirac-type 2×2 Hamiltonian in the vicinity of the inequivalent points, i.e., K' and K valleys. The spectrum of this Hamiltonian $\varepsilon = \sigma \hbar v_F k$. H_2 term introducing a trigonal distortion known as trigonal warping which breaks the isotropy of dispersion relation at low energy and this can be also important since it changes the topology of the energy bands close to the Dirac point.

$$H_2 = \gamma \bar{\beta} \exp(3i\eta)(k_x + ik_y)^2 \quad (3)$$

Here $\bar{\beta}$ is described as $\bar{\beta} = \beta a_{cc}/4\hbar$ and here, a_{cc} is the lattice constant of graphene. β is a constant of the unity order, which can be ensured by a tight binding model[19], the values of β is 1. For $\beta = 0$ there is no trigonal warping. This parameter have been also evaluated in metallic carbon nanotubes[20]. According to theoretical and experimental data, it is clearly known that band dispersion of graphene and carbon nanotubes show similarity [21]. η represents the chiral angle that specifies the material. If $\eta = 0$ is selected, graphene can be described as a zigzag graphene, while $\eta = \pi/6$ is selected, graphene can be described as an armchair graphene. Photo-irradiation effect is included circularly polarized light and modeled Haldane potential, we have to take into account the edge states. But in this situation effective-energy term characterizing the impacts of circularly polarized light, which renormalized the mass of the Dirac fermions can be described as $\Delta = (\hbar v_F)^2 A^2 / \hbar \Omega$. Where A is the defining the intensity of light with frequency $\Omega = 3500 \text{ THz}$ [22].

$$\Delta^\tau = \tau \Delta \quad (4)$$

here, τ is the valley index which acts differently on the inequivalent K and K' points. Additionally, it also depends on the application direction of the light. If circular polarization applied on structure, the band gap is reduced in K' valley and increased in the K valley while for other-side application of circular polarization, the result can be reversed. The normalized eigenvector of the system in K valley can be obtained as,

$$\Psi^K = \frac{1}{\sqrt{2E^K(E^K+\Delta)}} \begin{pmatrix} \Delta + E_v^K \\ \gamma k_+ + \gamma \bar{\beta} \exp(-3i\eta) k_- \end{pmatrix} \quad (5)$$

The energy bands defined by the application of $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ eigenvalue equation and analytically calculated eigenvalue result can be obtained as,

$$E^K(\mathbf{k}) = \sqrt{\Delta^2 + \gamma^2 k^2 + \gamma^2 \bar{\beta}^2 k^4 + 2\gamma^2 \bar{\beta} k^3 \cos 3[\eta + \theta]} \quad (6)$$

$$E_v^K(\mathbf{k}) = vE^K(\mathbf{k})$$

here v is the band index, Eq.(6) is the band dispersion, i.e., energy eigenvalues of the system. The band dispersion of K' can be easily obtained by just rotating θ by amount of $\pi/3$ and the $k \cdot p$ equation for K' point can be obtained by the replacement of H_1 with $-H_1^\dagger$ and H_2 with $-H_2^\dagger$. Haldane term Δ^τ have must replace with $-\Delta^\tau$. So this means that the consideration only one of the Dirac valley is enough to evaluate the energy band dispersion relation of graphene in the presence of both Haldane interaction and trigonal warp effects. Circularly polarized light have been exemplified for germanene and its band structure have been analyzed in the high frequency regime [23]. Ezawa [24], has also investigated the effects of Haldane potential to show the photo-induced effects result of topological phase(TP) transition from a topological insulator to another topological insulator by irradiating circular polarized light in silicene. So it can easily understand that photo-induced effect changes the topological class of topological insulators. Additionally, Liu et al. [25] have also gave a brief overview of the quantum Hall-insulator property on silicene. Drummond et al. [26] have examined the photoinduced topological phase transition and showed that the effect has been controlled by applying the electric field perpendicular to the material sheet. Considering the values and analyzed of these studies, there is not yet an exact clarification for all nano-based structures and devices. Taking into account of this investigations, we have adopted circularly polarized light on the band structure of graphene within the k.p model in the high frequency regime. For this reason, we would like to contribute to the literature with possible explanations. Fermi lines topology which are close to the Dirac points with trigonal warping, see Fig. 1(a) and 1(b), K and K' valley of the graphene are related to each other by TR symmetry. According to this figure, trigonal distortion strongly effects the circular band structure of graphene and each the Fermi line about K and K' is broken. In Figure 1(a) and 1(b), we have examined the difference of these energies with K and K' valley of the graphene by the use of the expression of $\Delta E(\mathbf{k}) = E^K(\mathbf{k}) - E^{K'}(\mathbf{k})$ and $\Delta E(\mathbf{k}) = E^{K'}(\mathbf{k}) - E^K(\mathbf{k})$, respectively. In the figures Haldane interaction strength is accepted as a zero to see the only effect of TW. Fermi lines analyzed $k_x = k_y$ condition so this gives the symmetric effect on the Dirac points. One switches on the circularly polarized light the structure, see Fig.(1a) and Fig.(1b), the band gap reduces in one of the graphene valley, while it increases in the other, i.e., the two valley reflecting opposite signs of the effective mass term. In short, it can be easily seen that K' and K valley of the graphene affected by an opposite effect. Figures 2 exhibit the topology of the Fermi contour lines that are close to the K valley of the graphene in the presence of combined effects of Haldane type (mass) interaction and trigonal warping. In these figures, we have compared the Figure 2(a) ($\Delta = 4 \times 0.0037 \text{meV}$), Figure 2(b) ($\Delta = 0.0037 \text{meV}$) in the K valley of the graphene. It is seen that the strength of the photo-irradiation highly effects the energy level of Fermi lines of the graphene. For a better understanding of the energy level changes with photo-irradiation, we also provided plots in Fig.3 in the K' valley of the graphene. From these figures, it is easy to see how the level spacing increases by increasing the strength of Haldane mass term as in the Figures 2. As presented in Figures 2 and Figures

3, the low energies of the trigonal band structure show an anisotropic behavior on the two valley. When the interaction amplitude of polarized light expands from $\Delta = 0.0037\text{meV}$ to $\Delta = 4 \times 0.0037\text{meV}$ in Fig. 2(a) for the K valley ($\Delta = 0.0037\text{meV}$ to $\Delta = 4 \times 0.0037\text{meV}$ in Fig.2(a) for the K' valley) showing that the contour splits at low energy. We can see from that photo-induced effect treats like a homogeneous magnetic on the structure and the band gap shows the nontrivial edge states, which demonstrates a TP transition.

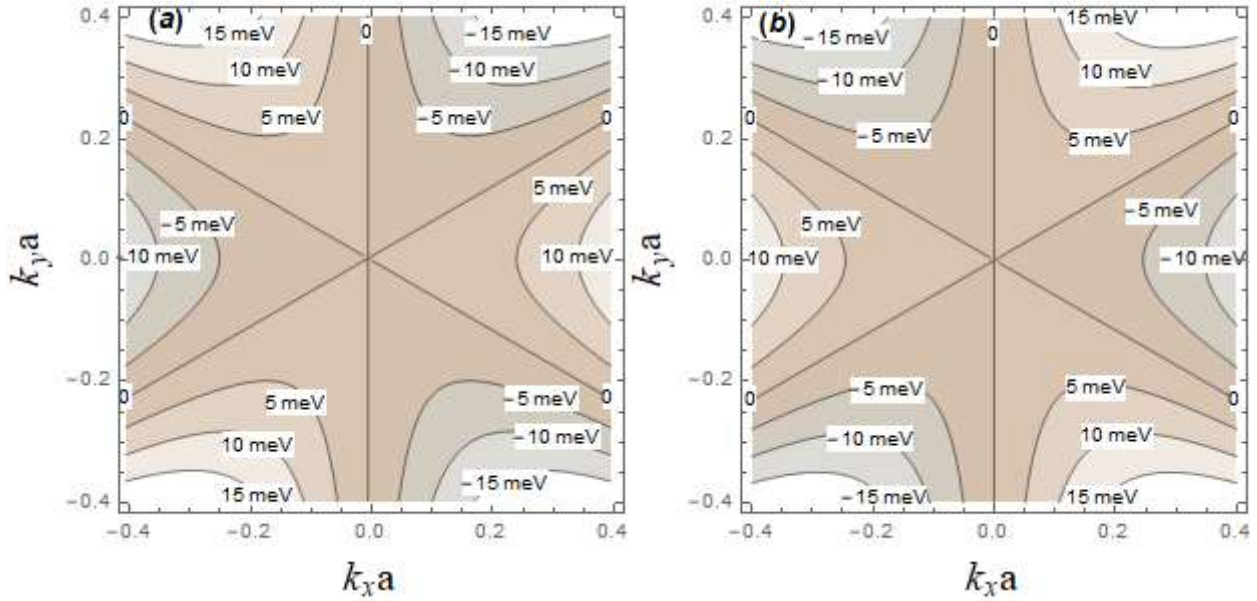


Figure 1. (Color online) Fermi lines topology, which are near to the Dirac points with TW (a) K and (b) and K' valley of the graphene are pertinent to each other by time reversal symmetry. Numbers of the contours indicate the energy in unit

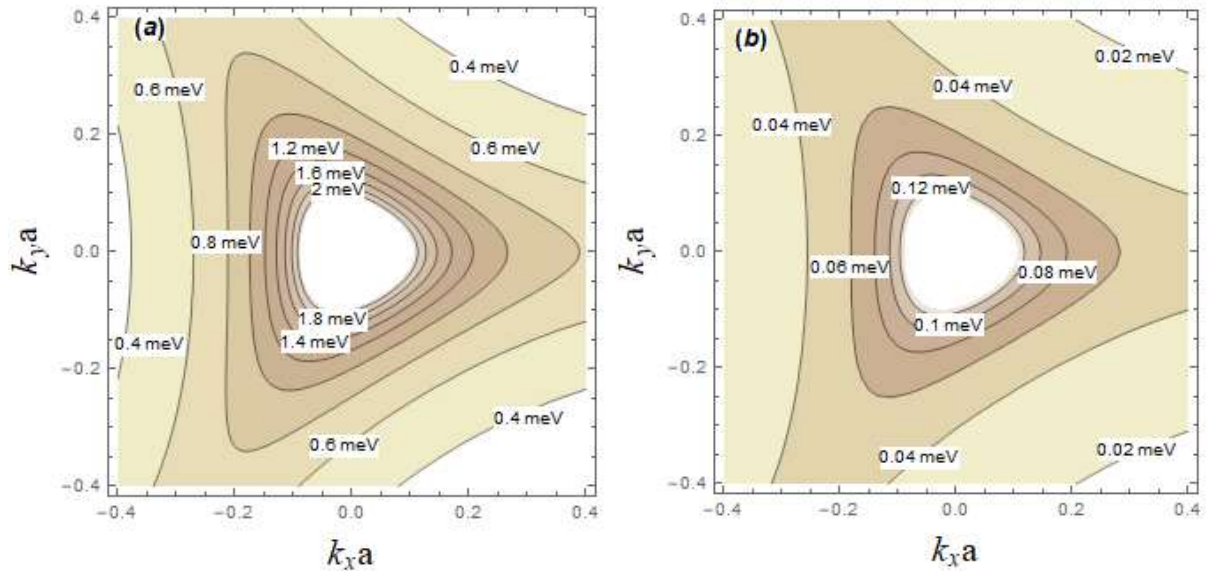


Figure 2. (Color online) Fermi lines topology which are close to the K valley of the graphene for different values of Haldane mass term (a) $\Delta = 4 \times 0.0037 \text{ meV}$, (b) $\Delta = 0.0037 \text{ meV}$. (Numbers of the contours indicate the energy difference in unit)

3. Summary and Conclusions

The outcomes of the present study allow us to draw a conclusion that the photo-induced effect and trigonal warping on the graphene provides us an effective tool for tuning the topology of the Fermi lines which are near to the Dirac cones. Trigonal warping causes a significant modifications to the single electron dispersion because a trigonal distortion that breaks the $k \rightarrow -k$ symmetry of the Fermi lines, i.e., produces asymmetry of the dispersion at each valley $E(K, k) \neq E(K, -k)$. We have been investigated a photo-induced TP transition from a topological insulator to another because the band structure is altered by the dressing of circular photon, where the topological property is modified. Based on the presented study, the application of controlling the topology of the Fermi lines can be also applicable for graphene in the presence of a homogeneous magnetic field. Thus, the energy splitting has been compared with photo-induced effects and magnetic fields because we see that the contour splitting in the presence of Haldane mass. Additionally, the effects of trigonal distortion on the multilayer graphene [27-29] more effective than the monolayer graphene. The simultaneous effects of these two potentials can be analyzed on the multilayer graphene by taking into account of interlayer relation. A large and growing body of literature can be extended with spin-orbit interactions which corresponding to the homogeneous electric field and also be exert together with intrinsic spin-orbit interaction.

Author's Contributions

All contribution (resources, data collection and/or processing, analysis, literature search and writing manuscript) belongs to the author.

Statement of Conflicts of Interest

No potential conflict of interest was reported by the author.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- [1] Wallace P.R. 1947. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.*, 71: 622.
- [2] Semenof G.W. 1984. Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. *Phys. Rev. Lett.*, 53: 2449.
- [3] Geim A.K., Novoselov K.S. 2007. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 6: 183.
- [4] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. 2009. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81: 109.
- [5] Abergel D., Berashevich J., Ziegler Z., Chakraborty T. 2010. Properties of graphene: a theoretical perspective. *Adv. Phys.*, 59 (4): 261-482.
- [6] Zhang Y., Tan Y.-W., Stormer H.L., Kim P. 2005. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438: 201.
- [7] Cserti J., Csordás A., D'avid G. 2007. Role of the Trigonal Warping on the Minimal Conductivity of Bilayer Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 99: 066802.
- [8] Moghaddam A.G., Zareyan M. 2009. Anisotropic minimal conductivity of graphene bilayers. *Phys. Rev. B*, 79: 073401.
- [9] Koshino M., Ando T. 2006. Transport in bilayer graphene: Calculations within a self-consistent Born approximation. *Phys. Rev. B*, 73: 245403.
- [10] Cserti J. 2007. Minimal longitudinal dc conductivity of perfect bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 75: 033405.
- [11] Peres N.M.R. 2010. Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction. *Rev. Mod. Phys.*, 82: 2673.
- [12] Das Sarma S., Adam S., Hwang E.H., Rossi E. 2011. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 83: 407.

- [13] Haldane F.D.M. 1988. Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly". *Phys. Rev. Lett.*, 61: 2015.
- [14] Ryu S., Mudry C., Hou C-Y, Chamon C. 2009. Masses in graphenelike two-dimensional electronic systems: Topological defects in order parameters and their fractional exchange statistics. *Phys. Rev. B*, 105: 205319.
- [15] Ezawa M. 2015. Photo-Induced Topological Superconductor in Silicene, Germanene, and Stanene. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 28: 1249.
- [16] Novoselov K.S., Jiang Z., Zhang Y., Morozov S.V., Stormer H.L., Zeitler U., Maan J.C., Boebinger G.S., Kim P., Geim A.K. 2007. Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315: 1379.
- [17] Ezawa M. 2013. Single Dirac-cone state and quantum Hall effects in a honeycomb structure. *EPLA.*, 104: 27006.
- [18] Kitagawa T., Oka T., Brataas A., Fu L., Demler E. 2011. Transport properties of nonequilibrium systems under the application of light: Photoinduced quantum Hall insulators without Landau levels. *Phys. Rev. B*, 84: 235108.
- [19] Ajiki H., Ando T. 1996. Energy Bands of Carbon Nanotubes in Magnetic Fields. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65: 1255.
- [20] Akimoto K., Ando T. 2004. Effects of Trigonal Warping on Perfect Channel in Metallic Carbon Nanotubes. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73: 2194.
- [21] Fathi D. 2011. Review of Electronic Band Structure of Graphene and Carbon Nanotubes Using Tight Binding. Hindawi Publishing Corporation *Journal of Nanotechnology*, Article ID 471241, 6 p.
- [22] Zhou X., Xu Y., Jin G. 2015. Anomalous thermomagnetic effects in an epitaxial and irradiated graphene monolayer. *Phys. Rev. B*, 92: 235436.
- [23] Tahir M., Zhang Q.Y., Schwingenschlögl U. 2016. Floquet edge states in germanene nanoribbons. *Sci Rep.* 6: 31821.
- [24] Ezawa M. 2013. Photoinduced topological phase transition and a single Dirac-cone state in silicene. *Phys Rev Lett.*, 110 (2): 026603.
- [25] Liu C.-C., Jiang H., Yao Y. 2011. Low-energy effective Hamiltonian involving spin-orbit coupling in silicene and two-dimensional germanium and tin. *Phys. Rev. B*, 84: 195430.
- [26] Drummond N.D., Zólyomi V., Fal'ko V.I. 2012. Electrically tunable band gap in silicene. *Phys. Rev. B*, 85: 075423.
- [27] McCann E., Fal'ko V.I. 2006. Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, 96: 086805.
- [28] McCann E., Koshino M. 2009. Trigonal warping and Berry's phase $N\pi$ in ABC-stacked multilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 80: 165409.
- [29] McCann E., Smirnov D., Bao W., Jing L., Velasco J., Lee Y., Liu G., Tran D., Standley B., Aykol M., Cronin S. B., Koshino M., Bockrath M., Lau C. N. 2011. Stacking-dependent band gap and quantum transport in trilayer graphene. *Nat. Phys.*, 7: 948.

Araştırma Makalesi / Research Article

Evaluation of Soil Radon Gas and Earthquake on the Fault Zone

Sultan ŞAHİN BAL^{1*}, Mahmut DOĞRU²

¹University of Bitlis Eren, Department of Physics, Bitlis

²University of Fırat, Department of Physics, Elazığ
(0000-0001-7896-0771) (0000-0002-0015-0629)

Abstract

Four radon monitoring stations are located on the Sivrice Fault Zone of the East Anatolia Fault System (DAFS) which is one of the most important active fault systems that creates big earthquakes in Turkey. Soil radon measurements were performed by using a sensing system that includes a Nuclear Spectroscopic system located at certain monitoring stations which have been placed on the fault zone and by applying passive sensors method using plastic detectors (CR-39) at these same locations. In this study, the soil radon gas values from the monitoring stations were analyzed with different topics and the results: (i) Station II is located on the southern part of the Sivrice Fault Zone that has a higher seismic activity, (ii) There is a relationship between the alterations of soil radon expansion and the occurrence of earthquakes, however, it has been seen that some other parameters (temperature, humidity and pressure) also have an effect on radon expansion, (iii) The radon gas change according to the active and passive detection systems is parallel at each monitoring station but it is different in comparison with other monitoring stations.

Keywords: Radon, CR-39, Earthquake, Fault Zone.

Fay Zonunda Toprak Radon Gazı ve Deprem Değerlendirilmesi

Öz

Türkiye'de büyük depremler yaratan en önemli aktif fay sistemlerinden biri olan Doğu Anadolu Fay Sisteminin (DAFS) Sivrice Fay Zonu üzerinde dört radon istasyonu bulunmaktadır. Toprak radon ölçümleri, fay bölgesine yerleştirilmiş belirli istasyonlarda bulunan bir Nükleer Spektroskopik sistem içeren bir algılama sistemi kullanılarak ve aynı yerlerde plastik detektörler (CR-39) kullanılarak pasif sensörler yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada istasyonlardan elde edilen toprak radon gazı değerleri farklı konular ile analiz edilmiş ve sonuçlar: (i) II. İstasyon Sivrice Fay Zonunun daha yüksek sismik aktiviteye sahip güney kısmında yer almaktadır, (ii) toprak radon gazı çıkışlarındaki değişiklikler ile depremlerin meydana gelmesi arasındaki ilişki, diğer bazı parametrelerin (sıcaklık, nem ve basınç) radon çıkışına da etki ettiği görülmüştür, (iii) Radon gazı aktif ve pasif algılama sistemleri her istasyonda paraleldir ancak diğer istasyonlara göre farklıdır.

Anahtar kelimeler: Radon, CR-39, Deprem, Fay Zonu.

1. Introduction

Sivrice Fault Zone, which is a part of the East Anatolia Fault System (EAFS) is an active fault that produced earthquakes in several magnitudes and some of them were destructive.

Radon isotopes are formed by the disintegration of radium in minerals and all isotopes are also a natural member of a chain decay that begins with ²³⁸U, ²³⁵U or ²³²Th. The primary source of radon is earth, groundwater and building materials. ²²²Rn is in a gas form and is about seven times heavier than air and dissolves in water. ²²²Rn naturally occurs during the period of radioactive disintegration reactions and is very important in terms of human health [1,2].

²²²Rn is a naturally occurring and α -emitting radioactive noble gas and is ubiquitous at the Earth's surface. It is a daughter of ²²⁶Ra in the ²³⁸U series. It is estimated that the average concentration of uranium in soil is 3 ppm or 35 Bq kg⁻¹ [3,4]. ²²²Rn has a half-life of 3.8 d and is the most important

*Sorumlu yazar: ssahin@beu.edu.tr

Geliş Tarihi: 20.01.2020, Kabul Tarihi: 03.03.2020

among the radon isotopes. Owing to their short half-lives ^{220}Rn and ^{219}Rn have lower levels. The major source of human exposure to radon and its daughters are buildings, because of the radon emanation from building materials and from the ground below [5].

Atmospheric radon concentration could have significant alterations depending on the seasons and different geological structures. It is generally accepted that surface radon concentration level is high during autumn and in the first half of the winter, and is low during spring. It is estimated that the annual radon emanation from soil is about 9×10^{19} Bq [6]. Radon transition from the rocks to groundwater system increases because of the expansions that occur due to deformations in the earth's crust and stretching in epicenter zones or on the near rocks [7]. Alpha particles emitted by radon gas produces a track on the plastic detectors. By counting the tracks over a given time the radon concentration (Bq/m^3) is calculated [6,8]. In these observations, it is accepted that there is a natural balance between radon and its other products.

Plastics are the most delicate of all known nuclear track detectors. The same sensing capability goes for CR-39 (allyl diglycol carbonate polymer or in other words poli-dietilen glycol-bis) track detectors and several detectors of cellulose nitrate. All cellulose nitrates can save alpha particles (depending on etched conditions, within a certain energy range). Scraped tracks, during the enlargement period, are made apparent under an optical microscope that has specific properties (has 10x-40x zoom). The amount of damage, the magnitude of scraped track and the level of being etched, depends on the amount of linear energy transfer rather than the way it is tracked by the charged particle. The total amount of energy lost by the particle in the environment plays an essential role in determining the magnitude of scraped blank on detector depending on applied etched conditions [6,8].

2. Material and Methods

2.1. Geology of the area

The Sivrice Fault Zone (SFZ) is a 2-6 km wide, 180 km long and NE trending sinistral strike-slip fault zone located between the district of Palu in the northeast and the district of Yarpuzlu in the southwest (Figure 1). The SFZ also contains the master fault of the EAFS, and consists of three fault sets (Gezin-Sivrice fault set, Kartaldere-Gölaradı fault set, Uslu-Karaçalı fault set) and a number of isolated faults of dissimilar size, nature and lengths [9].

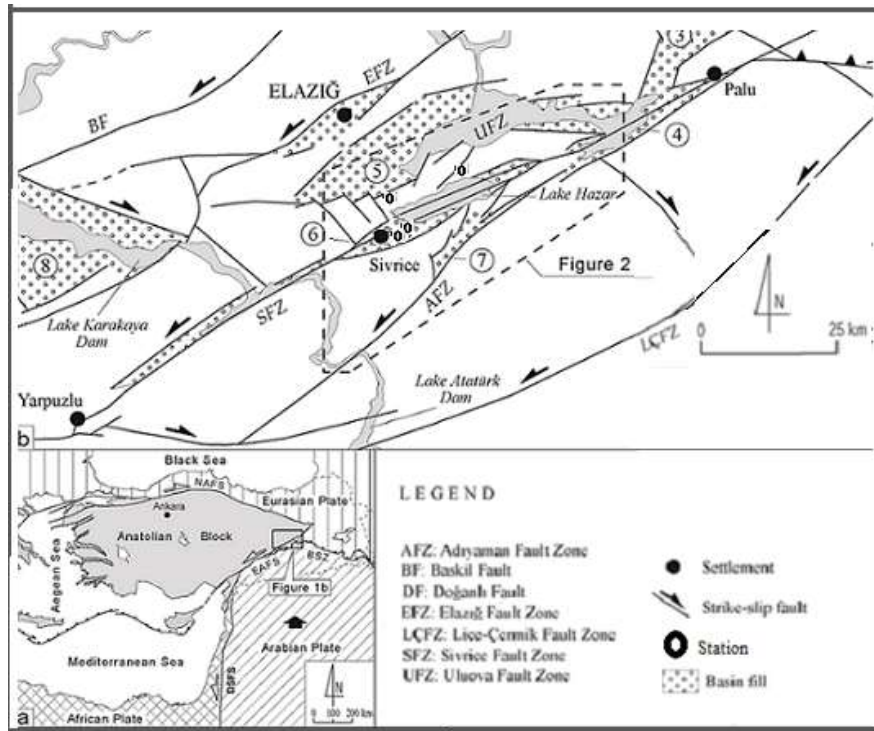


Figure 1. Simplified map showing location of the study area; (b) simplified neotectonic map showing the East Anatolian Fault System (EAFS) [9].

In terms of geological structure, the study area (Hazar Complex and Maden Complex) consists of volcano-sedimentary rocks, limestone, andesite, basalt, volcanic breccia and diabase dikes cutting them [10,11]. Hazar Complex is formed from layers of conglomeratic features of the Ceftan: sandstone, mudstone and Simaki, pink and gray pelagic limestone and rarely volcanic features of the Gehroz. Simaki of the formation is represented by sandstone, mudstone and shale. The Maden Complex is formed from volcano-sedimentary rocks, limestone, andesite, basalts, and volcanic breccia and diabase dikes cutting those [10].

2.2. Active detection method

The active measurement system is formed by Nuclear Spectroscopy. Silisium detector was used as a radon detector inside the spectroscopic system. The system is equipped with a cylindrical pipe that is approximately 30 cm long and with a 5cm radius. The detector was mounted about 8cm below the end of the pipe (see Fig. 2). At the top of the space at the bottom of the device (Alphameter 611, Figure 3), there is a silicon (diffused junction) detector located within steel tube, that has a measuring range of 400 mm² and it is sensitive to energy greater than 1.5 MeV. The alpha particles emitted to the medium from the decomposition of radon gas is relatively determined by the detector and it is recorded to a built-in memory at 15 minute intervals with date information [12,13].

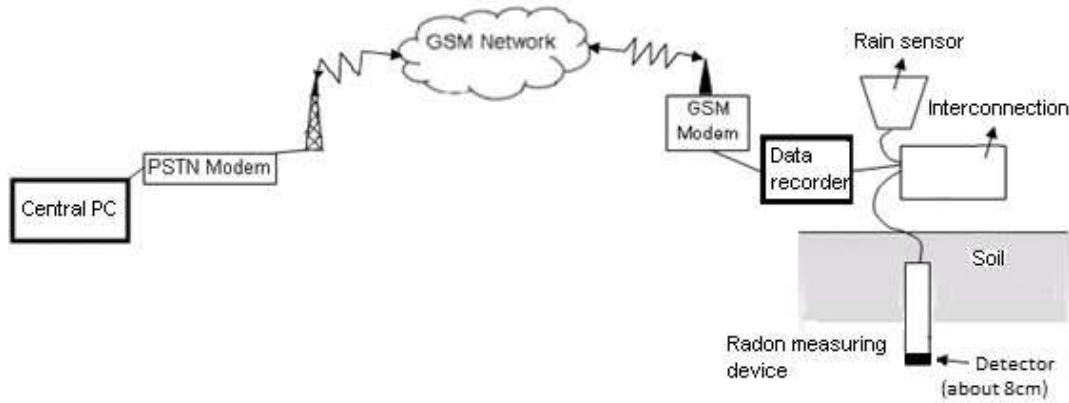


Figure 2. Active radon measuring system.



Figure 3. (a) Alphaspector 611 model, (b) Prepared to bury the Alphaspector probe.

Four monitoring stations (see Fig. 4) were placed along the fault zone to obtain the active measurements. The data have been collected at every fifteen minutes and stored to be transferred for the analysis. The system also allows the data transfer to the laboratory to be made via on-line system over GSM or fixed telephone line by using remote data transfer systems. The data collected by AlphaMeter 611 sensors are given in counts per 15 min integration time. Calibration by the manufacturer provides for the conversion of the count rates into radon activity. For example, 10 counts per 15 min of integration time recorded by the AlphaMeter equals to about 20 kBq/m³ soil gas [12].

2.3. Active detection method

The passive detection has been practiced by using CR-39 detectors. To get the average values, three passive detectors were embedded in earth about 15-20 cm over the surface, around each active monitoring stations. The passive detectors were cut into 2cmx2cm pieces, and were inserted into plastic radon diffusion cups with 4,5cm x 9cm dimensions. The measurements have been obtained by the track counting caused by alpha particles, emitted by radon decay, which interacted with the passive detector. Number of tracks, which occur due to the interaction between the detector and the alpha particles that has arisen from radioactive disintegration of radon into the diffusion cup, and this is proportionate to radon concentration that has entered into the cup [14].

The activity concentration of radon has been calculated by using;

$$C_{Rn} = \frac{\rho}{\eta T} \quad (1)$$

Here, C_{Rn} is the radon concentration in (kBq/m³) units, ρ is the track density (track/cm²), η is the detection efficiency (0,089 (track cm⁻² day⁻¹)/(Bq m⁻³)) and T is the period during which the detector is exposed to radon [15].

3. Results and Discussion

The radon variations obtained from four monitoring stations (see Fig. 4) are illustrated in Figure 5.



Figure 4. Radon monitoring stations locations on the Sivrice Fault Zone.

It is can be easily seen at Figures 5 and Table 1 that the radon variations are not the same for all locations. It is assumed that the difference in the variations is the result of being founded on faults of the Sivrice Fault Zone that have seismic activities different from each other. Station II is located on the southern part of the Sivrice Fault Zone that has a higher seismic activity (considering Hazar Lake) [16].

Through the active fault zones, deformations in the earth's crust and secondary fractures and cracks in rocks that make up the earth's crust are increasing; this increase is accelerating the exit of radon. Higher seismic activity causes more radon emanation in the area. The increase of emission of soil

radon in period of earthquakes that occur at short intervals is lower according to in period of earthquakes that occur at long intervals. This situation indicates that the fault and fractures, which occur on the rocks of this zone before an earthquake, are controlled by the movement of the fault [17].

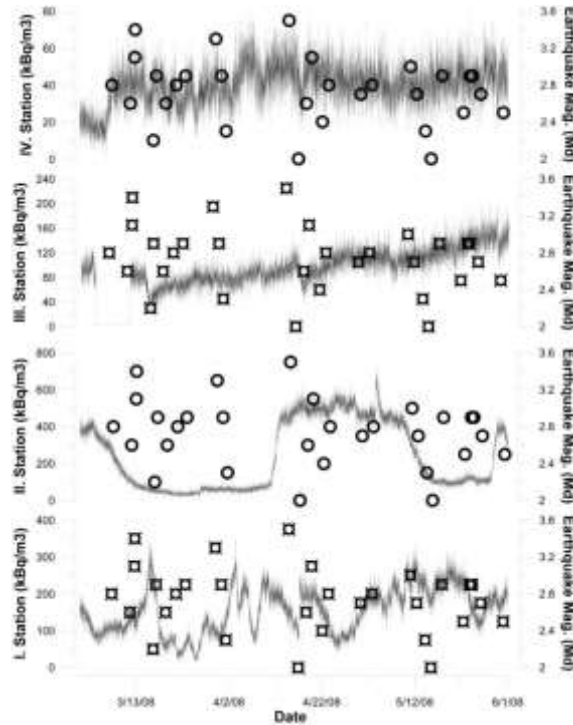


Figure 5. Radon concentration in soil and earthquake versus time.

Table 1. The relevant information with earthquakes that occurred within a radius of 150 km centered Sivrice at March - May 2008.

Date (dd.mm.yyyy)	I-Station Radon (kBq/m ³)	II-Station Radon (kBq/m ³)	III-Station Radon (kBq/m ³)	IV-Station Radon (kBq/m ³)	Latitude (N)	Longitude (E)	Depth of Earthquake (km)	Magnitude of Earthquake (Mw)
01.03.2008	154	358	68	30	38.3105	39.1960	07.0	2.8
05.03.2008	80	372	-	18	38.4065	39.1280	07.0	2.3
06.03.2008	90	320	-	20	38.2598	38.7397	07.0	3.1
06.03.2008	106	342	-	12	38.2478	38.7500	07.0	2.5
06.03.2008	108	302	-	16	38.3323	38.6955	05.6	3.4
10.03.2008	106	144	-	34	38.6843	39.0722	07.0	2.2
11.03.2008	116	140	-	30	38.2837	38.8605	07.0	2.9
12.03.2008	110	100	62	30	38.3560	39.0558	07.0	2.8
17.03.2008	204	52	66	42	38.3025	38.2715	07.0	2.4
18.03.2008	82	46	46	48	38.2455	38.8090	07.0	2.9
20.03.2008	74	44	68	40	38.4013	39.1053	07.0	2.3
25.03.2008	66	30	82	42	38.4215	39.1225	07.3	3.3
27.03.2008	96	60	88	38	38.3145	38.7115	05.5	2.3
11.04.2008	176	80	90	44	38.5215	39.6757	16.3	3.5
13.04.2008	204	458	112	42	38.3258	38.9747	07.0	2.0
16.04.2008	140	484	98	44	38.4743	38.9840	07.1	3.1
09.05.2008	202	426	110	32	38.3023	38.9990	07.0	2.3
10.05.2008	230	318	106	38	38.7578	40.0485	23.5	3.3
13.05.2008	228	188	124	28	38.3510	38.9890	07.0	2.0
16.05.2008	222	98	122	40	38.6747	39.7728	06.9	2.9
18.05.2008	242	100	132	36	38.3920	39.2598	07.0	2.4
22.05.2008	214	104	136	44	38.8810	40.0535	10.4	2.9
30.05.2008	168	392	162	40	38.7490	39.0375	07.0	2.5

When soil radon emanation alterations obtained from the monitoring stations and from similar studies [7,12] in the literature are examined in terms of the relationship of the earthquake with the soil radon emissions, it was seen that almost all the earthquakes during the time period of the study occurred in the decrease of radon period following the increase of radon (Figure 6). This situation can be explained with the increase of secondary fractures that increase the permeability of rocks before the earthquake, as deformations cause an accumulation of energy throughout the fault zone. After the accumulation of stretching reaches the maximum value, the increase in radon concentration or emission stops and the earthquake occurs at the following decrease period.

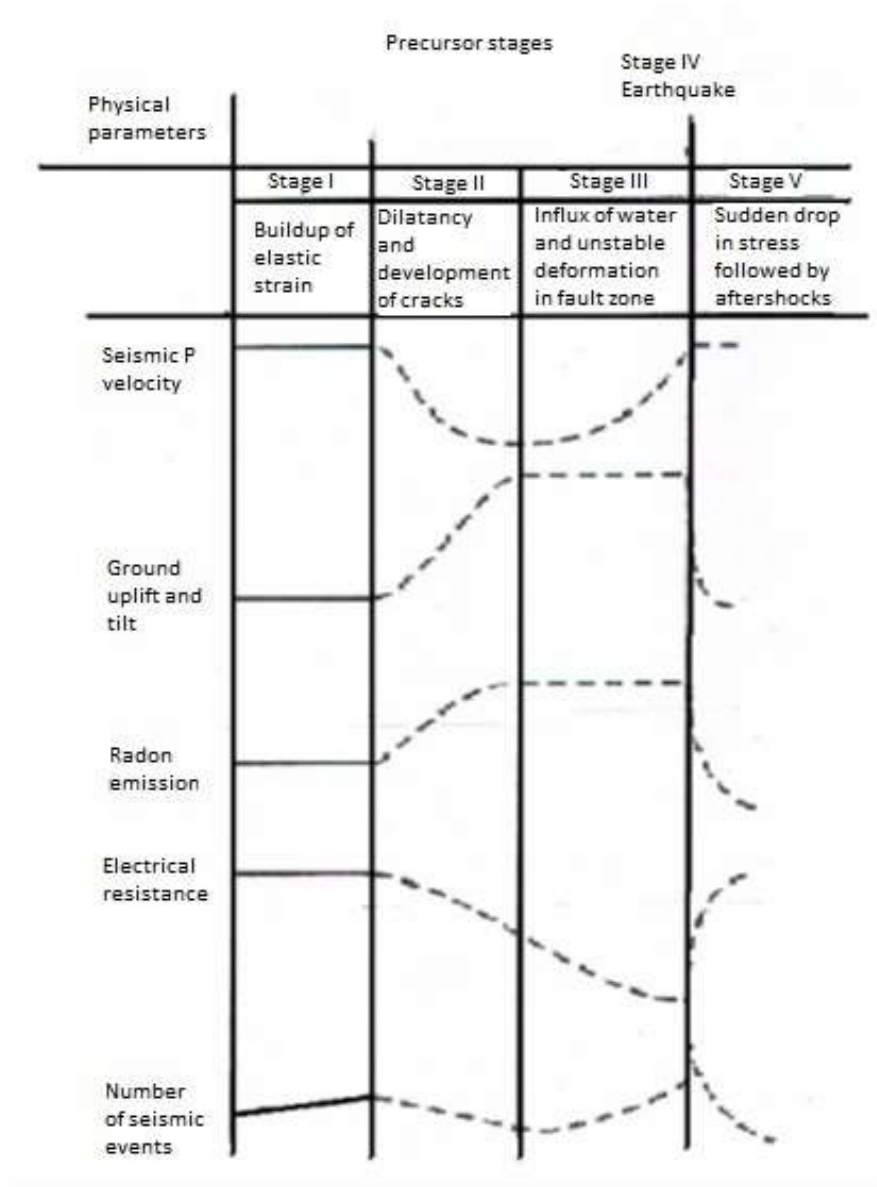


Figure 6. Changes of some physical parameters in pre-earthquake [17].

When Figure 7, in which radon activity concentration of soil samples from different three points of each four monitoring stations are represented is examined; I-3 sample has the lowest radon expansion in 2.9 ± 0.4 kBq/m³ value and IV-2 sample has the highest radon expansion in 5.1 ± 1.2 kBq/m³ value. It is seen that radon expansion values of the soil samples from station IV are more than the values obtained from the soil samples from the other monitoring stations.

In consequence of both measurements, it is obvious that radon expansions of station I are lowest (3.2 ± 1.0 kBq/m³ of average) and expansions of station IV are highest (5.0 ± 0.4 kBq/m³ of average). The average radon concentration values collected from stations II and III are 4.0 ± 0.5 kBq/m³ and 4.2 ± 0.1 kBq/m³, respectively.

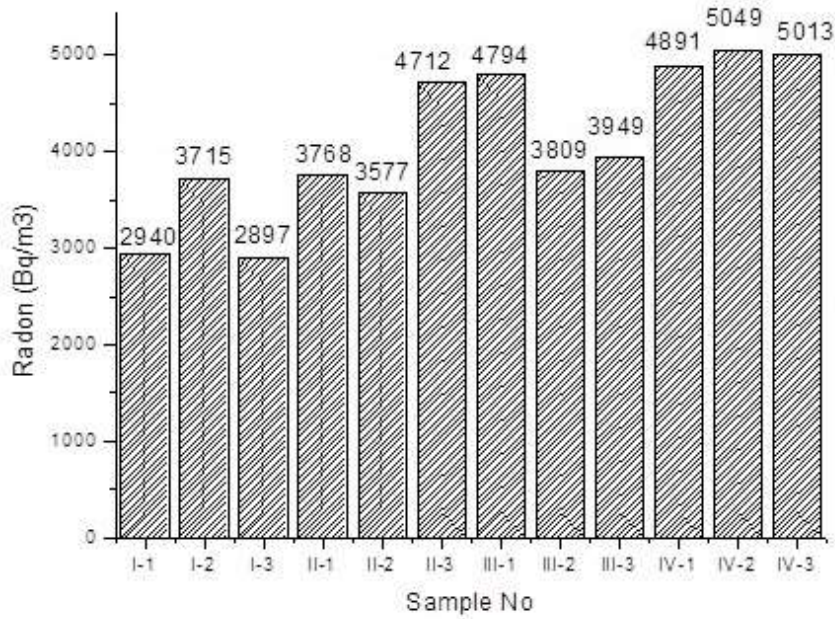


Figure 7. Changes of radon emissions by CR-39 in soil samples taken from monitoring stations.

4. Conclusion

It has been concluded that soil radon alteration can be used as an important parameter for earthquake prediction if it is founded at frequent intervals, by taking into consideration the character of the fault on the fault system and rock and soil that are surfacing throughout the fault zone, through continuous observation at long periods.

Whilst earthquakes occur, due to movement of rocks falling down or rising, an increase or a decrease occurs at radon expansion that accumulated underground. Through the data acquired in this study, some alterations have been seen at soil radon expansion and when it has been compared with the data from AFAD, it has been observed that these alterations are parallel to earthquakes that occur at small or severe levels in general [7,18]. There is a relationship between the alterations of soil radon expansion and the occurrence of earthquakes, however, it has been seen that some other parameters (temperature, humidity and pressure) also have an effect on radon expansion. Nevertheless, it is indicated that alterations at soil radon expansion can be used as an important parameter for earthquake predictions.

Acknowledgements

The author would like to thank Professor Soner ÖZGEN, Department of Physics, Faculty of Arts & Sciences, and Professor Ercan AKSOY, Faculty of Engineering, Department of Geological Engineering, for their help in defining the geological features of the studied area. This work was supported by TÜBİTAK with the project number 104Y158 and FÜBAP with the project number 1404.

Author's Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest among the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- [1] Radon Protection Element. 2008. www.nj.gov/dep/rpp/radon/download/jgainv4 (Access date: 15.08.2008).
- [2] Şahin S., Kuluöztürk M.F., Doğru M. 2009. Radon Gas Expansion on Sivrice (Elazığ) Fault Zone. X. Int. Nuc. Sci. and Tech. Congress., 308-311.
- [3] UNSCEAR. 2000. Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations, New York.
- [4] Erees F.S., Yener G., Salk M., Özbal O. 2006. Measurements of radon content in soil gas and in the thermal waters in Western Turkey. Rad. Meas., 41: 354-361.
- [5] Baykara O. 2005. Natural Radioactivity Transportation at Intersection Zone of North Anatolia and East Anatolia Fault Lines. Doctoral Thesis, Fırat University, Elazığ.
- [6] Şahin S. 2009. Radon Emission on Sivrice Fault Zone and Natural Radioactivity. Doctoral Thesis, Fırat University, Elazığ.
- [7] Durrani S.A., Ilić R. 1997. Radon Measurements by Etched Track Detectors. World Sci. Pub. Co. Pte Ltd., Singapore.
- [8] Aksoy E., İnceöz M., Koçyiğit A. 2007. Lake Hazar Basin: A Negative Flower Structure on the East Anatolian Fault System (EAFS), SE Turkey. Turkish J. Earth Sci., 16: 319-338.
- [9] Gürocak Z. 1993. Geology of Sivrice (Elazığ) Environmental. Master Thesis, Fırat University, Elazığ.
- [10] Güzel S. 1997. Geologic Features of the East Anatolian Fault Zone between Kürkköy (Sivrice)-Karakaya Dam Lake. Master Thesis, Fırat University, Elazığ.
- [11] İnan S., Akgül T., Seyis C., Saatçılar R., Baykut S., Ergintav S., Bas M. 2008. Geochemical monitoring in the Marmara region (NW Turkey): A search for precursors of seismic activity. J Geophys. Res., B03401: 113.
- [12] Thomas D.M., Cotter J.M., Holford D. 1992. Experimental Design For Soil Gas Radon Monitoring. J Radioanal. Nuc. Chem., 161: 313-323.
- [13] Fişne A., Ökten G., Çelebi N. 2004. Investigation into the radon gas emanation in TTK underground mines in Turkey. Proceedings of the 14th Turkish Coal Congress, Zonguldak.
- [14] Baykara O., Doğru M., Taşdemir B. 2006. Determination of Radium and Radon Concentrations in Some Rock Samples. e-J New World Sci. Aca., 1: 2.
- [15] Doğru M., Bingöl A.F., Aksoy E., İnceöz M., Baykara O., Kulahcı F., Şahin S. 2008. Tracking of Radon Gas Movements on East Anatolia Fault System (DAFS). TÜBİTAK (Scientific and Technological Research Council of Turkey) Project, 104Y158.
- [16] Doğru M., Bingöl A.F., Aksoy E., Özgen S., İnceöz M., Baykara O., Kulahcı F., Şahin S., Karatepe Ş. 2006. Tracking of Radon Gas Movements around Palu of East Anatolia Fault Zone (DAFZ), FÜBAP Project, 915.
- [17] Bolt B. A. 1993. Earthquake and Geological Discovery. W.H. Freeman and Comp., New York.
- [18] Disaster and Emergency Management Directorate Earthquake Department Directorate (AFAD). www.deprem.gov.tr (Access date: 14.04.2008).

Araştırma Makalesi / Research Article

Ornithofauna of Ardahan Province (Turkey)

Erkan AZİZOĞLU^{1*}, Özdemir ADİZEL²

¹Hakkari Üniversitesi, Çölemerik Meslek Yüksek Okulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Hakkâri

²Van Yüzcüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Van
(ORCID: 0000-0002-4895-4298) (ORCID: 0000-0002-0432-0277)

Abstract

In this research, bird species in Ardahan Province were examined. The research which kept nearly two years occurred between February 2017 and June 2018. Consequently on the observations 175 species and 2 subspecies were listed in 43 families. It was discovered that 40,7% (sp:72) of these species were resident, 27,7% (sp: 49) were summer visitors, 9,0% (sp: 16) were winter visitors and 22,6% (sp:40) were transit migrant species. Last assessment of these bird species considering to IUCN criteria; it was seen that 1 species were EN (Endangered), 9 species were NT (Near Threatened), 5 species were VU (Vulnerable), 159 species were LC (Least concern) and 3 species was not in scope. In addition, important bird areas (Kura River, Çıldır Lake, Aktaş Lake, Putka (Sazara) Lake, Kuşçmaz Lake, Lavaş Lake, Göle Plain and Ardahan Forests) were observed in Ardahan Province.

Keywords: Ardahan, Birds, Ornithofauna, Wetland.

Ardahan İli Ornitofaunası (Türkiye)

Özet

Bu araştırmada, Ardahan (Türkiye) İli'nin kuş türleri incelenmiştir. Yaklaşık iki yıl süren araştırma Şubat 2017-Haziran 2018 ayları arasında gerçekleştirildi. Gözlemler sonucunda 43 familyaya ait 175 tür ve 2 alttür listelendi. Bu türlerin % 40,7 (Tür: 72) Yerli, % 27,7 (Tür: 49) Yaz ziyaretçisi, % 9,0 (Tür: 16) Kış ziyaretçisi, % 22,6 (Tür: 40) Transit göçer olduğu belirlendi. Bu kuş türlerinin IUCN kriterlerine göre değerlendirilmesi sonucunda; 1 türün tehlike altında (EN-Endangered), 9 türün tehlikeye açık (NT-Near threatened), 5 türün Hassas (VU-Vulnerable), 159 türün düşük riskli (LC-Least concern) statüsünde ve 3 türün kapsamda olmadığı görüldü. Ayrıca Ardahan İli için kuşların yoğun görüldüğü önemli kuş alanları (Kura Nehri, Çıldır Gölü, Aktaş Gölü, Putka (Sazara) Gölü, Kuşçmaz Gölü, Lavaş Gölü, Göle Ovası ve Ardahan Ormanları) da tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Ardahan, Kuşlar, Ornitofauna, Sulak alan.

1. Introduction

Anatolia is highly rich in biodiversity due to the diverse geographical characteristics and the habitats. The endemism phenomenon, in addition to the rich diversity, enables the natural structure of Anatolia even more attractive. The diversity in natural structures causes Anatolia having a continental characteristic [1, 2].

Turkey, constituting a part of the Palearctic region, serves as the bridge between Europe, Asia and Africa on bird migration routes. Our country has a great importance for bird fauna because of having different climatic conditions and different habitats due to the geographical location. Turkey is quite rich also in terms of important bird habitats. Therefore, our country has a very important place for bird species [3].

Ornithological researches conducted in Anatolia date back to the 1880s. The general characteristics of the species observed in our country had been discussed in the study titled "Important Developments in Anatolian Birds", and the general species list was prepared in this report [4]. The first study in our country is "Turkey Birds" which has served as a valuable source for many years to the

*Sorumlu yazar: erknazizoglu@hakkari.edu.tr

Geliş Tarihi: 05.02.2020, Kabul Tarihi: 13.03.2020

ornithologists [5]. Different numbers reported on various dates for the bird list of Turkey is noteworthy. The number of bird species in 1990 was 421, while this number including the random species in 2015 was increased up to 513 [6-9]. Studies on the habitats of conservation and survival of the species increased with the acceleration of ornithological studies and a book titled "Turkey's Important Bird Areas" was published. The information on 79 Important Bird Habitats (IBH) within the boundaries of Turkey was presented in this study which was updated in 2004 [10,11].

Ardahan province has several wetlands that birds frequently visit. Çıldır Lake, Aktas Lake and Ardahan Forests which are among the Important Natural Habitats (INH), are located within the borders of Ardahan province and host many bird species [12]. Many sources indicated that Aktas Lake is the only habitat in the country where *Pelicanus crispus* (Dalmatian pelican) and *Pelecanus onocrotalus* (Great white pelican) breed together [13, 14]. The region provides feeding and breeding opportunities to the species due the hosting many habitat types located in the transition zone of migratory birds. Thus, the region becomes one of the most frequently visiting places of birds. Therefore, the wetland potential and the bird species of the region have been considered worthy to investigate.

2. Material ve Methods

This study was conducted in Ardahan province between February 22, 2017 and June 26, 2018 (Figure 1). A total of 40 days of field study was carried out. The research material was the bird species living in the Ardahan province. The list of bird species for Ardahan province was prepared, and the migration status, IUCN criterion, Bern and CITES statuses of each identified species were also investigated. In addition, the important habitats and threats for birds within the province were also identified.

The methods used in detecting the birds of the area were Squares (Raster Carding) [15] and Observation along a Line Transect-Point Observation Method (Point Counts) [16]. Topographic map (scale 1: 25.000), land observation cards, binoculars, telescope, numerator, camera, GPS (Global Positioning System), marsh garments and diagnostic books were used in the studies [9, 18].

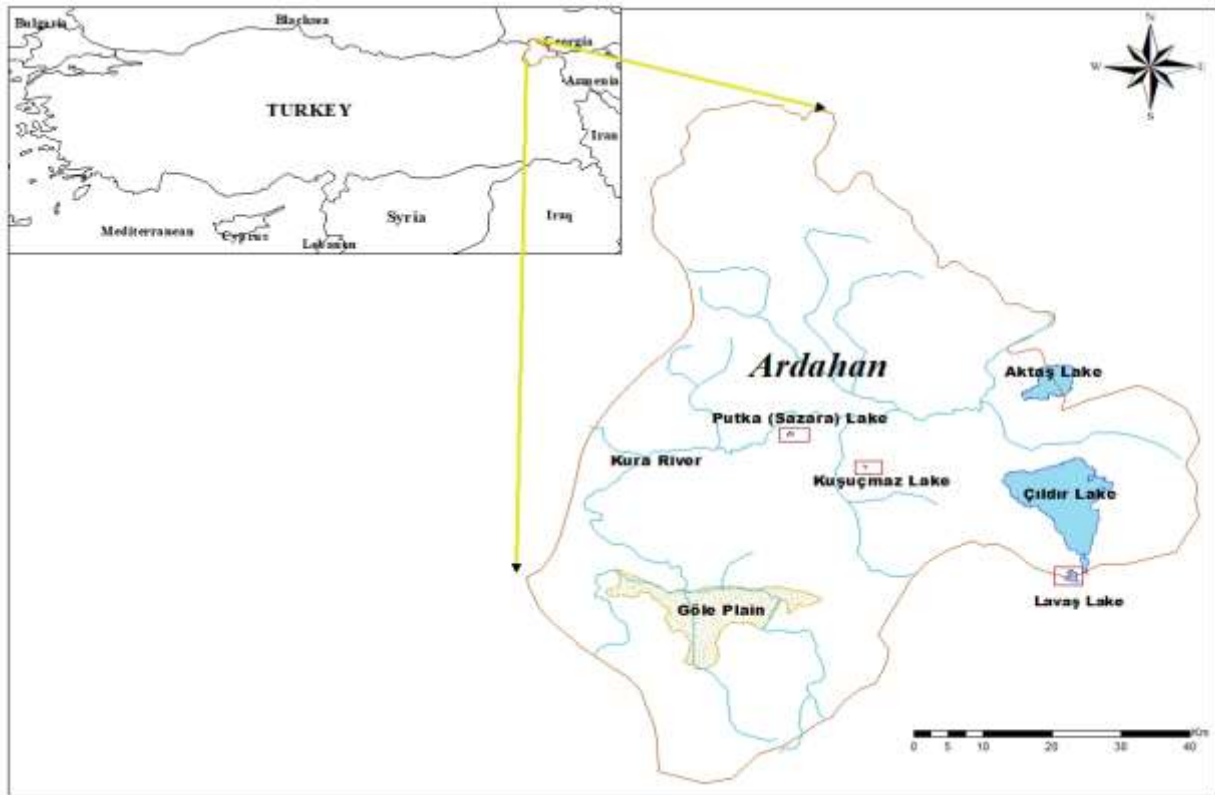


Figure 1. Important bird areas in Ardahan province

3. Results

A total of 177 birds, including 175 bird species belonging to 43 families and 2 (*Buteo buteo vulpinus*-Steppe Buzzard, *Motacilla flava feldegg*-Masked wagtail) subspecies were identified in the study area. The species determined in the study area composed of Residents 40.7%, (n: 72), Summer Visitors 27.7% (n: 49), Winter Visitors 9.0% (n: 16) and Transit Migrants 22.6% (n: 40).

The status of species according to IUCN criteria were identified as follows; 1 species is EN (*Neophron percnopterus*-Egyptian vulture), 4 species is VU (*Aythya ferina*- Common pochard, *Aquila heliaca*- Eastern Imperial Eagle, *Streptopelia turtur*- European turtle-dove, *Branta ruficollis*, Red-breasted goose) 10 species is NT (*Pelecanus crispus*- Dalmatian pelican, *Aythya nyroca*- Ferruginous duck, *Gypaetus barbatus*- Lammergeier, *Aegyptius monachus*- Cinereous vulture, *Falco vespertinus*- Red-footed falcon, *Lyrurus mlokosiewiczii*- Caucasian grouse, *Haematopus ostralegus*-Eurasian oystercatcher, *Vanellus vanellus*-Northern lapwing, *Larus armenicus*-Armenian gull, *Anthus pratensis*-Meadow pipit) and 159 species is LC. Three species (*Buteo buteo vulpinus*- Steppe buzzard, *Motacilla flava feldegg*-Masked wagtail, *Corvus cornix*-Carrion crow) could not listed according to IUCN criteria (Table 1).

Table 1. Bird species and their status determined in Ardahan province

Family	Scientific Species Name	English Species Name	IUCN	CITES	Region Status
Podicipedidae	<i>Tachybaptus ruficollis</i>	Little Grebe	LC	Out of Scope	R
	<i>Podiceps cristatus</i>	Great Crested Grebe	LC	Out of Scope	R
	<i>Podiceps grisegena</i>	Red-necked Grebe	LC	Out of Scope	SV
	<i>Podiceps nigricollis</i>	Black-necked Grebe	LC	Out of Scope	R
	<i>Ixobrychus minutus</i>	Little Bittern	LC	Out of Scope	T
	<i>Ardeola ralloides</i>	Squacco Heron	LC	Out of Scope	SV
Ardeidae	<i>Nycticorax nycticorax</i>	Black-crowned Night-heron	LC	Out of Scope	T
	<i>Bubulcus ibis</i>	Cattle Egret	LC	Out of Scope	R
	<i>Egretta garzetta</i>	Little Egret	LC	Out of Scope	WV
	<i>Ardea alba</i>	Great Egret	LC	Out of Scope	T
	<i>Ardea cinerea</i>	Grey Heron	LC	Out of Scope	R
	<i>Ardea purpurea</i>	Purple Heron	LC	Out of Scope	T
Pelecanidae	<i>Pelecanus onocrotalus</i>	Great White Pelican	LC	Out of Scope	SV
	<i>Pelecanus crispus</i>	Dalmatian Pelican	NT	Annex I	R
Phalacrocoracidae	<i>Phalacrocorax carbo</i>	Great Cormorant	LC	Out of Scope	WV
Threskiornithidae	<i>Plegadis falcinellus</i>	Glossy Ibis	LC	Out of Scope	R
Ciconiidae	<i>Ciconia nigra</i>	Black Stork	LC	Annex II	T
	<i>Ciconia ciconia</i>	White Stork	LC	Out of Scope	SV
Anatidae	<i>Anser albifrons</i>	Greater White-fronted Goose	LC	Out of Scope	T
	<i>Anser anser</i>	Greylag Goose	LC	Out of Scope	SV
	<i>Branta ruficollis</i>	Red-breasted Goose	VU	Annex II	T
	<i>Tadorna ferruginea</i>	Ruddy Shelduck	LC	Out of Scope	SV
	<i>Mareca strepera</i>	Gadwall	LC	Out of Scope	R
	<i>Anas crecca</i>	Common Teal	LC	Out of Scope	R
	<i>Anas platyrhynchos</i>	Mallard	LC	Out of Scope	R
	<i>Anas acuta</i>	Northern Pintail	LC	Out of Scope	T
	<i>Spatula querquedula</i>	Garganey	LC	Out of Scope	SV
	<i>Spatula clypeata</i>	Northern Shoveler	LC	Out of Scope	SV
	<i>Aythya ferina</i>	Common Pochard	VU	Out of Scope	R
	<i>Aythya nyroca</i>	Ferruginous Duck	NT	Out of Scope	R
Accipitridae	<i>Aythya fuligula</i>	Tufted Duck	LC	Out of Scope	R
	<i>Aythya marila</i>	Greater Scaup	LC	Out of Scope	WV
	<i>Milvus migrans</i>	Black Kite	LC	Annex II	T
	<i>Gypaetus barbatus</i>	Lammergeier	NT	Annex II	R
	<i>Neophron percnopterus</i>	Egyptian Vulture	EN	Annex II	R

Family	Scientific Species Name	English Species Name	IUCN	CITES	Region Status
	<i>Gyps fulvus</i>	Griffon Vulture	LC	Annex II	R
	<i>Aegypius monachus</i>	Cinereous Vulture	NT	Annex II	R
	<i>Circaetus gallicus</i>	Short-toed Snake-eagle	LC	Annex II	SV
	<i>Circus aeruginosus</i>	Western Marsh-harrier	LC	Annex II	R
	<i>Circus cyaneus</i>	Northern or Hen Harrier	LC	Annex II	T
	<i>Circus pygargus</i>	Montagu's Harrier	LC	Annex II	SV
	<i>Accipiter gentilis</i>	Northern Goshawk	LC	Annex II	R
	<i>Accipiter nisus</i>	Eurasian Sparrowhawk	LC	Annex II	R
	<i>Buteo buteo</i>	Common Buzzard	LC	Annex II	R
	<i>Buteo buteo vulpinus</i>	Steppe Buzzard	NL	Out of Scope	SV
	<i>Buteo rufinus</i>	Long-legged Buzzard	LC	Annex II	R
	<i>Buteo lagopus</i>	Rough-legged Hawk	LC	Annex II	R
	<i>Clanga pomarina</i>	Lesser Spotted Eagle	LC	Annex II	SV
	<i>Aquila heliaca</i>	Eastern Imperial Eagle	VU	Annex I	T
	<i>Aquila chrysaetos</i>	Golden Eagle	LC	Annex II	R
	<i>Hieraetus pennatus</i>	Booted Eagle	LC	Annex II	SV
	<i>Falco naumanni</i>	Lesser Kestrel	LC	Annex II	SV
Falconidae	<i>Falco tinnunculus</i>	Common Kestrel	LC	Annex II	R
	<i>Falco vespertinus</i>	Red-footed Falcon	NT	Annex II	T
	<i>Falco subbuteo</i>	Eurasian Hobby	LC	Annex II	SV
	<i>Lyrurus mlokosiewiczi</i>	Caucasian Grouse	NT	Out of Scope	R
Phasianidae	<i>Alectoris chukar</i>	Chukar Partridge	LC	Out of Scope	R
	<i>Perdix perdix</i>	Grey Partridge	LC	Out of Scope	R
Rallidae	<i>Gallinula chloropus</i>	Common Moorhen	LC	Out of Scope	R
	<i>Fulica atra</i>	Common Coot	LC	Out of Scope	R
Gruidae	<i>Grus grus</i>	Common Crane	LC	Annex II	T
	<i>Himantopus himantopus</i>	Black-winged Stilt	LC	Out of Scope	R
Recurvirostridae	<i>Charadrius dubius</i>	Little Ringed Plover	LC	Out of Scope	SV
	<i>Charadrius alexandrinus</i>	Kentish Plover	LC	Out of Scope	SV
	<i>Vanellus vanellus</i>	Northern Lapwing	NT	Out of Scope	SV
	<i>Calidris minuta</i>	Little Stint	LC	Out of Scope	T
	<i>Calidris alpina</i>	Dunlin	LC	Out of Scope	WV
	<i>Philomachus pugnax</i>	Ruff	LC	Out of Scope	SV
	<i>Limosa limosa</i>	Black-tailed Godwit	NT	Out of Scope	WV
Scolopacidae	<i>Tringa totanus</i>	Common Redshank	LC	Out of Scope	SV
	<i>Tringa ochropus</i>	Green Sandpiper	LC	Out of Scope	T
	<i>Tringa glareola</i>	Wood Sandpiper	LC	Out of Scope	T
	<i>Actitis hypoleucos</i>	Common Sandpiper	LC	Out of Scope	SV
	<i>Tringa stagnatilis</i>	Marsh Sandpiper	LC	Out of Scope	T
	<i>Tringa nebularia</i>	Common Greenshank	LC	Out of Scope	T
	<i>Larus ridibundus</i>	Black-headed Gull	LC	Out of Scope	WV
Laridae	<i>Larus armenicus</i>	Armenian Gull	NT	Out of Scope	R
	<i>Gelochelidon nilotica</i>	Gull-billed Tern	LC	Out of Scope	R
	<i>Sterna hirundo</i>	Common Tern	LC	Out of Scope	T
	<i>Columba livia</i>	Rock Pigeon	LC	Out of Scope	R
Columbidae	<i>Columba palumbus</i>	Common Wood-pigeon	LC	Out of Scope	SV
	<i>Streptopelia decaocto</i>	Eurasian Collared-dove	LC	Out of Scope	R
	<i>Streptopelia turtur</i>	European Turtle-dove	VU	Out of Scope	SV
Cuculidae	<i>Cuculus canorus</i>	Common Cuckoo	LC	Out of Scope	T
	<i>Otus scops</i>	Common Scops-owl	LC	Annex II	SV
Strigidae	<i>Bubo bubo</i>	Eurasian Eagle-owl	LC	Annex II	R
	<i>Athene noctua</i>	Little Owl	LC	Annex II	R

Family	Scientific Species Name	English Species Name	IUCN	CITES	Region Status
	<i>Asio otus</i>	Long-eared Owl	LC	Annex II	R
	<i>Asio flammeus</i>	Short-eared Owl	LC	Annex II	R
Apodidae	<i>Apus apus</i>	Common Swift	LC	Out of Scope	SV
	<i>Tachymarptis melba</i>	Alpine Swift	LC	Out of Scope	T
Meropidae	<i>Merops apiaster</i>	European Bee-eater	LC	Out of Scope	T
Coraciidae	<i>Coracias garrulus</i>	European Roller	LC	Out of Scope	T
Upupidae	<i>Upupa epops</i>	Eurasian Hoopoe	LC	Out of Scope	SV
Picidae	<i>Dendrocopos syriacus</i>	Syrian Woodpecker	LC	Out of Scope	R
	<i>Melanocorypha calandra</i>	Calandra Lark	LC	Out of Scope	R
	<i>Melanocorypha bimaculata</i>	Bimaculated Lark	LC	Out of Scope	R
Alaudidae	<i>Galerida cristata</i>	Crested Lark	LC	Out of Scope	R
	<i>Lullula arborea</i>	Wood Lark	LC	Out of Scope	WV
	<i>Alauda arvensis</i>	Eurasian Skylark	LC	Out of Scope	WV
	<i>Eremophila alpestris</i>	Horned Lark	LC	Out of Scope	R
	<i>Riparia riparia</i>	Sand Martin	LC	Out of Scope	SV
	<i>Ptyonoprogne rupestris</i>	Eurasian Crag	LC	Out of Scope	SV
Hirundinidae	<i>Hirundo rustica</i>	Barn Swallow	LC	Out of Scope	SV
	<i>Delichon urbicum</i>	Northern House-martin	LC	Out of Scope	SV
	<i>Cecropis daurica</i>	Red-rumped Swallow	LC	Out of Scope	SV
	<i>Anthus campestris</i>	Tawny Pipit	LC	Out of Scope	SV
	<i>Anthus pratensis</i>	Meadow Pipit	NT	Out of Scope	T
	<i>Anthus cervinus</i>	Red-throated Pipit	LC	Out of Scope	SV
	<i>Anthus spinoletta</i>	Water Pipit	LC	Out of Scope	R
Motacillidae	<i>Motacilla flava</i>	Yellow Wagtail	LC	Out of Scope	SV
	<i>Motacilla flava feldegg</i>	Masked Wagtail	NL	Out of Scope	SV
	<i>Motacilla citreola</i>	Citrine Wagtail	LC	Out of Scope	T
	<i>Motacilla cinerea</i>	Grey Wagtail	LC	Out of Scope	WV
	<i>Motacilla alba</i>	White Wagtail	LC	Out of Scope	R
Cinclidae	<i>Cinclus cinclus</i>	White-throated Dipper	LC	Out of Scope	R
Troglodytidae	<i>Troglodytes troglodytes</i>	Winter Wren	LC	Out of Scope	T
Prunellidae	<i>Prunella modularis</i>	Hedge Accentor	LC	Out of Scope	R
	<i>Muscicapa striata</i>	Spotted Flycatcher	LC	Out of Scope	T
	<i>Cercotrichas galactotes</i>	Rufous-tailed Scrub-robin	LC	Out of Scope	T
	<i>Erithacus rubecula</i>	European Robin	LC	Out of Scope	T
	<i>Luscinia megarhynchos</i>	Common Nightingale	LC	Out of Scope	SV
	<i>Phoenicurus ochruros</i>	Black Redstart	LC	Out of Scope	WV
Muscicapidae	<i>Phoenicurus phoenicurus</i>	Common Redstart	LC	Out of Scope	SV
	<i>Saxicola rubetra</i>	Whinchat	LC	Out of Scope	T
	<i>Saxicola torquatus</i>	Common Stonechat	LC	Out of Scope	WV
	<i>Oenanthe isabellina</i>	Isabelline Wheatear	LC	Out of Scope	SV
	<i>Oenanthe oenanthe</i>	Northern Wheatear	LC	Out of Scope	T
	<i>Oenanthe hispanica</i>	Black-eared Wheatear	LC	Out of Scope	SV
	<i>Monticola saxatilis</i>	Rufous-tailed Rock-thrush	LC	Out of Scope	R
	<i>Turdus torquatus</i>	Ring Ouzel	LC	Out of Scope	R
Turdidae	<i>Turdus merula</i>	Eurasian Blackbird	LC	Out of Scope	R
	<i>Turdus viscivorus</i>	Mistle Thrush	LC	Out of Scope	R
	<i>Acrocephalus schoenobaenus</i>	Sedge Warbler	LC	Out of Scope	SV
Acrocephalidae	<i>Acrocephalus scirpaceus</i>	Eurasian Reed-warbler	LC	Out of Scope	SV
	<i>Acrocephalus arundinaceus</i>	Great Reed-warbler	LC	Out of Scope	T
	<i>Sylvia melanocephala</i>	Sardinian Warbler	LC	Out of Scope	T
Sylviidae	<i>Sylvia curruca</i>	Lesser Whitethroat	LC	Out of Scope	T
	<i>Sylvia communis</i>	Common Whitethroat	LC	Out of Scope	T

Family	Scientific Species Name	English Species Name	IUCN	CITES	Region Status
	<i>Sylvia atricapilla</i>	Blackcap	LC	Out of Scope	WV
Phylloscopidae	<i>Phylloscopus collybita</i>	Common Chiffchaff	LC	Out of Scope	R
	<i>Phylloscopus trochilus</i>	Willow Warbler	LC	Out of Scope	T
Paridae	<i>Parus ater</i>	Coal Tit	LC	Out of Scope	R
	<i>Cyanistes caeruleus</i>	Blue Tit	LC	Out of Scope	R
	<i>Parus major</i>	Great Tit	LC	Out of Scope	R
Sittidae	<i>Sitta krueperi</i>	Krueper's Nuthatch	LC	Out of Scope	R
	<i>Sitta europaea</i>	Wood Nuthatch	LC	Out of Scope	T
Certhiidae	<i>Sitta neumayer</i>	Western Rock-nuthatch	LC	Out of Scope	R
	<i>Certhia brachydactyla</i>	Short-toed Treecreeper	LC	Out of Scope	R
Laniidae	<i>Lanius excubitor</i>	Great Grey Shrike	LC	Out of Scope	WV
	<i>Lanius collurio</i>	Red-backed Shrike	LC	Out of Scope	SV
	<i>Lanius minor</i>	Lesser Grey Shrike	LC	Out of Scope	SV
	<i>Lanius senator</i>	Woodchat Shrike	LC	Out of Scope	T
Corvidae	<i>Garrulus glandarius</i>	Eurasian Jay	LC	Out of Scope	R
	<i>Pica pica</i>	Black-billed Magpie	LC	Out of Scope	R
	<i>Corvus monedula</i>	Eurasian Jackdaw	LC	Out of Scope	R
	<i>Corvus frugilegus</i>	Rook	LC	Out of Scope	R
	<i>Corvus cornix</i>	Carrion Crow	NL	Out of Scope	R
Sturnidae	<i>Corvus corax</i>	Common Raven	LC	Out of Scope	R
	<i>Sturnus vulgaris</i>	Common Starling	LC	Out of Scope	WV
Passeridae	<i>Pastor roseus</i>	Rosy Starling	LC	Out of Scope	SV
	<i>Passer domesticus</i>	House Sparrow	LC	Out of Scope	R
	<i>Petronia petronia</i>	Rock Sparrow	LC	Out of Scope	R
	<i>Montifringilla nivalis</i>	White-winged Snowfinch	LC	Out of Scope	SV
Fringillidae	<i>Fringilla coelebs</i>	Eurasian Chaffinch	LC	Out of Scope	R
	<i>Fringilla montifringilla</i>	Brambling	LC	Out of Scope	T
	<i>Chloris chloris</i>	European Greenfinch	LC	Out of Scope	R
	<i>Carduelis carduelis</i>	European Goldfinch	LC	Out of Scope	R
	<i>Linaria cannabina</i>	Eurasian Linnet	LC	Out of Scope	R
	<i>Carpodacus erythrinus</i>	Common Rosefinch	LC	Out of Scope	SV
	<i>Pyrrhula pyrrhula</i>	Eurasian Bullfinch	LC	Out of Scope	WV
	<i>Emberiza citrinella</i>	Yellowhammer	LC	Out of Scope	WV
Emberizidae	<i>Emberiza cia</i>	Rock Bunting	LC	Out of Scope	SV
	<i>Emberiza hortulana</i>	Ortolan Bunting	LC	Out of Scope	SV
	<i>Emberiza buchanani</i>	Grey-necked Bunting	LC	Out of Scope	T
	<i>Emberiza melanocephala</i>	Black-headed Bunting	LC	Out of Scope	SV
	<i>Emberiza calandra</i>	Corn Bunting	LC	Out of Scope	R

R: Residant, WV: Winter Visitors, SV: Summer Visitors, T: Transit Göçer, LC: Least Concern, NT: Near Threatened, VU: Vulnerable, EN: Endangered NL: Not Listed

The results indicated 8 important habitats in Ardahan province that are frequently visited by the birds. These areas are Kura River, Çıldır Lake, Aktaş Lake, Putka (Sazara) Lake, Kuşçmaz Lake, Lavaş Lake, Göle Plain and Ardahan Forests (Figure 1). The species identified use these areas for resting, safety, breeding, feeding and daily displacement activities. In addition, factors threatening both these areas and the livings in these areas were also investigated.

4. Discussion and Conclusion

In this study 177 bird species were identified in the study area. The population of little vulture (*Neophron percnopterus*) and the Dalmatian pelican (*Pelecanus crispus*) bird species is globally decreasing according to IUCN list. Common pochard (*Aythya farina*), Turtle dove (*Streptopelia turtur*) and Siberian goose (*Branta ruficollis*) included in VU status (Vulnerable), are hunted in the region. These species are

under a heavy hunting pressure. Eastern Imperial Eagle (*Aquila heliaca*) is another rarely observed endangered species. One hundred twenty one of the 177 bird species identified in the area breed within the province borders.

Eight habitats were determined as commonly preferred areas of the birds in Ardahan province. Dalmatian pelican and Great White pelican species incubate together on a small island in Aktaş Lake which is one of the commonly preferred areas of birds in Ardahan. Since both species usually breed in different locations, this is a rarely encountered situation. The simultaneous incubation of two species on the island can be explained by the safety of the island. Wetlands, which are very active in summer, are completely covered by snow in winter months.

Aktaş Lake has been reported as the breeding place especially for the Dalmatian pelicans (*Pelecanus crispus*) and that 20 to 35 couples are reported constantly breeding [12-14]. Our study confirmed the importance of Aktaş Lake for pelican species once more. Pelicans were observed breeding on islands in the lake and spreading throughout the lake basin.

The number of bird species recently has increased highly with the acceleration of ornithological studies in Turkey. The number of bird species in Turkey ornitofauna was initially reported as 421 in 1990. The number has increased to 513 bird species including the most recent random species due to the increasing number reports of from researchers [6-9]. The species obtained in our study completely coincide with the species reported in the previous studies. However, some differences in distribution and status have also been encountered. In addition, the number of bird species is expected to increase with the future studies conducted in Ardahan province.

Many living species are threatened with extinction worldwide due to various reasons. Habitat problems are the primary causes for the extinction of living species. The degraded or weakened habitat characteristics and habitat losses accelerate the extinction process. Therefore, the bird species identified within the borders of Ardahan province should be conserved together with their habitats. Greater attention should be given to the habitats where endangered species live. The results revealed that Kura River, Çıldır Lake, Aktaş Lake, Putka (Sazara) Lake, Kuşuçmaz Lake, Lavaş Lake, Göle Plain and Ardahan Forests are the important habitats within the province and need to be carefully conserved.

The influence of an important bird migration route and containing the habitats attracting birds reveals the ornithological importance of Ardahan province. The regions where the population of birds and other wild animals are dense are mostly under human and domestic animal pressure. Hunting, agricultural activities, reed cutting, grazing, drainage and drying were as identified as the major elements of destruction in the study area.

Acknowledgement

This study was summarized from the “Ardahan Province Terrestrial and Inland Water Ecosystems Biological Diversity and Inventory Monitoring Project” carried out by the Republic of Turkey, Ministry of Agriculture and Forestry, General Directorate of Nature Conservation and National Parks. We would like to thank for their contributions.

Author's Contributions

Erkan AZİZOĞLU and Özdemir ADİZEL designed the study, performed identification of bird species, data analysis and writing of the manuscript.

Statement of Conflicts of Interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- [1] Kizirođlu İ. 2001. Ekolojik Potpuri. TAKAV Mat. Yay. A.Ş. 391s, Ankara.
- [2] Meriç B.T., Çığarankaya S. 2013. Sulak Alanlar, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Doğa Koruma ve Milli Parklar Genel Müdürlüğü, Hassas Alanlar Daire Başkanlığı, Sulak Alanlar Şube Müdürlüğü, Ankara.
- [3] Kaya M., Yurtsever S., Kurtoner C. 1999. Trakya Ornito-faunası üzerine araştırmalar I. Turkish Journal of Zoology, 23 (Ek Sayı 3): 781-790.
- [4] Danfort Ch. G. 1880. A Further Contribution to the Ornithology of Asia Minor. Ibis, IV: 81-89.
- [5] Ergene S. 1945. Türkiye Kuşları. İst. Ün. Fen Fak. Monogafileri, İstanbul, 4: 361.
- [6] Turan L. 1990. Türkiye'nin Av ve Yaban Hayvanları/Kuşlar. Eğitim Daire Başkanlığı, Yayın ve Tanıtma Şube Müdürlüğü, Ankara,
- [7] Kasperek M., Bilgin C. 1996. Kuşlar (Aves): Türkiye Omurgalılar Tür Listesi. Tübitak, Ankara, 26-87.
- [8] Kirwan G., Demirci B., Welch H., Boyla K.A., Özen M., Castell P., Marlow T. 1998. The Birds of Turkey. Christopher Helm, London, 312s.
- [9] Kizirođlu İ. 2015. Türkiye Kuşları Cep Kitabı. Sarıyıldız Ofset ve Matbaacılık, Ankara, 577s.
- [10] Yarar M., Magnin G. 1997. Türkiye'nin Önemli Kuş Alanları. Doğal Hayatı Koruma Derneği, İstanbul, 313s.
- [11] Kılıç T.D., Eken G. 2004. Türkiye'nin Önemli Kuş Alanları. Doğa Derneği, Ankara, 133-134s.
- [12] Eken G., Bozdoğan M., Isfendiariođlu S., Kiliç D.T., Lise Y. 2006. Türkiye'nin önemli doğa alanları [Key Biodiversity Areas of Turkey]. Doğa Derneği, Ankara.
- [13] Yarar M. 1995. Akta Gölü: a new pelican breeding site on the Turkish-Georgian border. Bulletin of the Ornithological Society of the Middle East, 35: 46-48.
- [14] Onmuş O., Sıkı M., Sarıgöl G., Crivelli A.J. 2011. Status and development of the population of the globally threatened Dalmatian Pelican, *Pelecanus crispus*, in Turkey. Zoology in the Middle East, 54 (1): 3-17.
- [15] Dobinson H.M. 1976. Bird Count, Keztrel Books. Published by Penguin Books Ltd, Harmondsworth, İstanbul, 55s.
- [16] Bibby C.J., Burgess N.D. 1992. Bird Census Techniques. Academic Pres Limited, NW1 7DX, London, 257s.
- [17] Sevnsson L., Mullarney K., Zatterström D. 2009. Collins Bird Guide. Harper Collins Publishers Ltd., Fulham Palace Road, London, 77-85s.

Araştırma Makalesi / Research Article

Kendiliğinden Yerleşen Betonun İşlenebilirliğine ve Yüksek Sıcaklık Direncine Polipropilen Lifin Etkisi

Muhammet ADAR^{1*}, Ahmet Ferhat BİNGÖL¹, Elanur ADAR²

¹Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum

²Artvin Çoruh Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Artvin
(ORCID: 0000-0002-0490-6518) (ORCID: 0000-0002-8798-8343) (ORCID: 0000-0002-9609-0439)

Öz

Konvansiyonel betona kıyasla yüksek işlenebilirlik, düşük işçilik maliyeti ve yüksek dayanım gibi avantajlar sağlayan kendiliğinden yerleşen beton (KYB) yüksek performanslıdır. Bu çalışma ile kendiliğinden yerleşen betonlarda, polipropilen lif miktarının (0,25; 0,50; 0,75 ve 1,00 kg/m³) taze betonun işlenebilirliği ve sertleşmiş betonların da bazı mekanik dayanım özellikleri üzerindeki etkisi belirlenerek; farklı sıcaklıkların (25, 250, 500 ve 750 °C) sertleşmiş KYLB'lar üzerindeki etkilerinin araştırılması amaçlanmaktadır. Sertleşmiş numuneler 25, 250, 500 ve 750°C sıcaklıklarına tabi tutulmuştur. Ayrıca, numunelerin boşluk yapıları hakkında fikir edinmek için ultrases geçiş hızı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, polipropilen lif miktarının artması ile kendiliğinden yerleşen betonun akıcılığının olumsuz yönde etkilendiği, basınç dayanımının değişmediği ve çekme dayanımının olumlu yönde değiştiği gözlenmiştir. 500°C ve üzeri sıcaklıklarda, beton basınç dayanımının ve ultrases geçiş hızlarının azaldığı tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça polipropilen liflerin eridiği ve bunun sonucu olarak betonda oluşan boşlukların artması ile dayanımının azaldığı gözlenmiştir. 750 °C'de en fazla mukavemet kaybı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Kendiliğinden Yerleşen Beton, Yüksek Sıcaklık, Uçucu Kül, Polipropilen Lif, Ultrases Geçiş Hızı, Sertleşmiş Beton Deneçleri.

Effect of Polypropylene Fiber on Workability and High Temperature Resistance of Self-Compacting Concrete

Abstract

Self-consolidating concrete (SCC) that provides advantages such as high workability, low labor cost and high strength compared to conventional concrete has high performance. The aim of this study is to determine the effect of polypropylene fiber amount (0.25; 0.50; 0.75 and 1.00 kg/m³) on the workability and strength properties of fiber reinforced self-consolidating concretes. Hardened samples were subjected to temperatures of 25, 250, 500 and 750 °C. In addition, ultrasound pulse velocity measurements were performed to obtain an idea about the void structures of the samples. As a result of the study, it was observed that as the amount of polypropylene fiber increased, the fluidity of the self-consolidating concrete negatively affected, the compressive strength did not change and the tensile strength changed positively. It was determined that the concrete compressive strength and ultrasound transition velocities decreased in the temperatures of 500°C and above. It has been observed that as the temperature increased, the polypropylene fibers melted and as a result of which, with the increase of gaps in concrete, its strength decreases. The highest loss of strength was observed at 750°C.

Keywords: Self-consolidating Concrete, High Temperature, Fly Ash, Polypropylene Fiber, Ultrasound Pulse Rate, Hardened Concrete Tests.

1. Giriş

En çok tüketilen yapı malzemelerinden betonun kalitesi yüksek olmalıdır. Çünkü Türkiye gibi deprem bölgesi olan bölgelerdeki binalar için yüksek kaliteli beton kullanımı önemlidir. Betonun kalitesinde,

*Sorumlu yazar: adarmuhammet@gmail.com

Geliş Tarihi: 30.05.2019, Kabul Tarihi: 30.07.2019

dayanımı, dayanıklılığı ve işlenebilirliği önemlidir. Deprem bölgesi ya da sağlam olmayan zeminlere inşa edilen yapılardaki kolon, kiriş, döşeme gibi yapı elemanlarında yoğun donatı kullanılması gerekmektedir. Bu gibi yerlerde betonun yerleşme ve sıkışmasının iyi yapılamaması betonun dayanımını azaltacaktır [1]. Betonun kalitesini artırmak için katkı maddeleri (kimyasal ve mineral) kullanılmaktadır. Kendiliğinden yerleşen beton (KYB), yoğun donatılı, dar ve derin kesitlerde homojenliğini ve stabilitesini (ayırışma, terleme vb. olmadan) koruyan ve iç-dış vibrasyon gerektirmeden kendi ağırlığı ile yerleşip sıkışabilen akıcı kıvamlı bir beton türüdür [2]. Vibrasyon gerektirmemesi daha az enerji harcanmasını ve gürültüsüz çalışmayı sağlar. Bu ise gece beton dökümü ve iş güvenliği açısından gürültü kirliliğini azaltmayı sağlar. Konvansiyonel betonun kullanılamayacağı yerlerde (tamir, bakım ve yenileme işleri, sık donatılı ve dar kesit özelliklerine sahip büyük boyutlu inşaatlar, özel kalıp gerektiren tünel gibi yapılar vb.) KYB'ler tercih edilmektedir [3, 4]. Özellikle de deprem gibi afetlerde zarar görmüş binaların güçlendirilmesinde kendiliğinden yerleşen betonun kullanılması çok büyük kolaylıklar ve avantajlar (yüksek dayanım, dar alana döküm, az işçilik, az hata vb.) sağlamaktadır. KYB'deki bileşenler, betonun yerleşebilirlik gibi özelliklerini etkilemektedir. KYB'ler de yüksek akıcılık ve yüksek ayırışma direnci, toz malzeme ve süper akışkanlaştırıcılar ile sağlanır. Toz malzemeler; 0,125 mm'den daha küçük çaptaki malzemelerdir. Örneğin, mikrofiller malzemeler, çimento, kırma kum, silis dumanı ve öğütülmüş yüksek fırın cürufudur [5, 6]. Lif ilavesi de gevrek betonun yapısını daha sünek hale getirmektedir. Betonda lif malzemesi olarak çelik, sentetik, karbon ve cam kullanılabilir. En yaygın kullanılanları çelik ve sentetik liflerdir. Sentetik lifler, çelik liflere kıyasla daha az miktarda tercih edilmektedir [1]. Betonda liflerin görevi mukavemeti, darbe dayanımını ve durabiliteyi artırmaktır [7].

Yangına maruz kalan binalar ya kısmen zarar görmekte ya da tamamen kullanılamaz hale gelmektedir. Yangının betona etkisini belirlemek için, farklı karışım ve mukavemetteki konvansiyonel betonların farklı sıcaklıklardaki mekanik özelliklerinin değişimi hakkında çeşitli çalışmalar yürütülmüştür [8]. Yüksek sıcaklıkta mukavemet kayıplarını azaltmak için polipropilen lifler, hava sürükleyiciler, büyük boyutlu elemanlar ve düşük ısıl genleşmeye sahip agregalar ilave edilmektedir.

Bazı araştırmacılar KYB'de lif katkısının betonun işlenebilirlik özelliğini olumsuz yönde etkilediğini gözlemişlerdir [9-11]. Betona lif ilavesi optimum işlenebilirlik sağlamamasına rağmen betona lif ilave edilerek dayanım ve süneklik kapasitesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bazı çalışmalarda farklı tip lif, farklı dozaj ve narinlik oranı ile elde edilen KYLB'larda basınç, yarmada çekme ve eğilme dayanımlarının arttığı belirlenmiştir [12, 13]. Sıcaklığın kendiliğinden yerleşen beton özelliklerine etkisini veya yangına karşı dayanıklılığını belirlemek için bazı araştırmacılar [14-20] tarafından çalışmalar yapılmıştır. Bu araştırmacılar lif malzemesi olarak çelik [15, 17, 18, 20] veya polipropilen [14, 15, 17, 19] kullanmışlardır. Uysal [14] lifli KYB'lerin özelliklerine farklı mineral katkı maddelerin (kireçtaşı, bazalt ve mermer) ve farklı yüksek sıcaklıkların (200, 400, 600 ve 800°C) etkilerini araştırmıştır. Çalışma sonucunda da 600°C üzeri sıcaklıklara maruz bırakılan tüm KYLB karışımlarında önemli basınç kaybı olduğu ve lifli betonlarda patlayarak dağılma olmadığı gözlenmiştir. Zhang vd. [17] çalışmasında lifli KYB'lerde (mikro polipropilen, makro polipropilen, çelik lif ve bunların karması) boşluk basıncının değişimini araştırmışlardır. Çalışmada, mikro polipropilen liflerin makro polipropilen liflere kıyasla boşluk basıncını azaltmada daha etkili olduğu ve çelik liflerin etkisinin daha az olduğu tespit edilmiştir. Yangın esnasında, makro polipropilen lif (PPL) sığ bölgelerde daha iyi bir etkiye sahip iken çelik lifin daha derin bölgelerde boşluk basıncını azaltmada etkili olduğu ifade edilmiştir. Abdulhaleem [20] çelik lif içeren KYB'lerin mekanik özelliklerine yüksek sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Polipropilenli KYB'lerde ısıtma süresince patlama riskinin olmadığı ve çelik lif katkısının yüksek sıcaklıklarda KYB'nin mekanik özelliklerini oldukça iyileştirdiğini, betonarme kısa konsolların yük taşıma kapasitesini ve sünekliğini olumlu yönde etkilediğini aktarmıştır.

Bu çalışmanın amacı, mineral katkı olarak uçucu kül içeren KYB karışımlarına farklı miktarlarda eklenen polipropilen lifin taze betonun özelliklerine etkisini ve sertleşmiş betonda farklı yüksek sıcaklıkların basınç ve eğilmede çekme dayanımlarına etkisini incelemektir. Ek olarak, üretilen betonun boşluk yapıları hakkında fikir edinmek için ultrases geçiş hızı ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlar, yüksek sıcaklık direnci açısından yorumlanmıştır.

2. Malzemeler ve Yöntem

2.1. Kullanılan Malzemeler

Erzurum'da bulunan Aşkale Çimento Fabrikası'ndan TS EN 197-1 standardına uygun R tipi Portland Çimentosu (CEM I 42,5 R) temin edilmiştir. Kullanılan çimentonun kimyasal özellikleri Tablo 1'de, fiziksel ve mekanik özellikleri ise Tablo 2'de verilmiştir. Bu veriler Aşkale Çimento Fabrikası'ndan alınmıştır.

Tablo 1. CEM I 42,5 R çimentonun kimyasal özellikleri

Kimyasal Özellikler	
Madde	Miktar (%)
SiO ₂	18,10
Al ₂ O ₃	4,48
Fe ₂ O ₃	3,09
CaO	63,65
MgO	2,50
SO ₃	2,84
Kızdırma kaybı	3,90
Na ₂ O	0,21
K ₂ O	0,62
Toplam alkali oksit; Na ₂ O+0,658* K ₂ O	0,62
Cl ⁻	0,015
Toplam	100,00
CaO (Serbest Kireç)	0,44
Çözünmeyen Kalıntı	0,55

Tablo 2. CEM I 42,5 R çimentonun fiziksel ve mekanik özellikleri

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	
İncelik 45µm elek üstü (%)	7,15
Özgül Ağırlık	3,12
Özgül Yüzey (cm ² /g)	3698
Priz Başı (Saat-dakika)	2 sa-31 dk
Priz Sonu (Saat-dakika)	3 sa-11 dk
Hacim Genleşmesi (mm)	1,00
Basınç Dayanımı 2 Gün (MPa)	27,90
Basınç Dayanımı 28 Gün (MPa)	58,00
Su İhtiyacı (%)	29,50

Uçucu kül, Zonguldak İli, Kilimli İlçesi, Çatalağzı bölgesinde bulunan Zonguldak Eren Termik Santrali'nden temin edilmiştir. TS EN 197-1 (2002), ASTM C 618 (2012) ve TS EN 450-1/2 (2013/2008) standartlarındaki koşullara uygun olan F tipi malzemedir. Uçucu külün kimyasal özellikleri Tablo 3'te, mekanik ve fiziksel özellikleri Tablo 4'te verilmiştir. Bu veriler Zonguldak Eren Termik Santrali tarafından sağlanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan doğal kum ve çakıl, Erzurum ili sınırları içerisindeki Aras nehrinden temin edilmiştir. Temin edilen agreganın maksimum tane çapı 15 mm'dir. Agregalar 0-7 ve 7-15 mm aralıklarında kullanılmıştır. İnce ve iri agregalar için elek analizi yapılmıştır ve uygun tane dağılımının sağlanması için granülometri eğrisi çizilmiştir. Çizilen granülometri eğrisinden (Şekil 1) karışımlarda %60 ince ve %40 iri agrega kullanılacağına karar verilmiştir. İnce ve iri agregaların doygun kuru yüzey yoğunlukları sırasıyla 2,63 ve 2,67 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

Beton karışımlarını hazırlamak için kullanılan su, Atatürk Üniversitesi içme suyu şebekesinden alınmıştır. Kimyasal katkı malzemesi olan ADVA Flow 330, Sancak Kimya firmasından ve polipropilen lif Tekno Yapı Kimyasalları A.Ş.'den temin edilmiştir. ADVA Flow 330 1,069 g/mL yoğunluğa sahip, pH değeri 6,1 olan polikarboksilat esaslı süper akışkanlaştırıcıdır. Beton karışımlarına, toplam bağlayıcı miktarının yaklaşık %1,87'si kadar süper akışkanlaştırıcı ilave edilmiştir. Üretici firmadan alınan

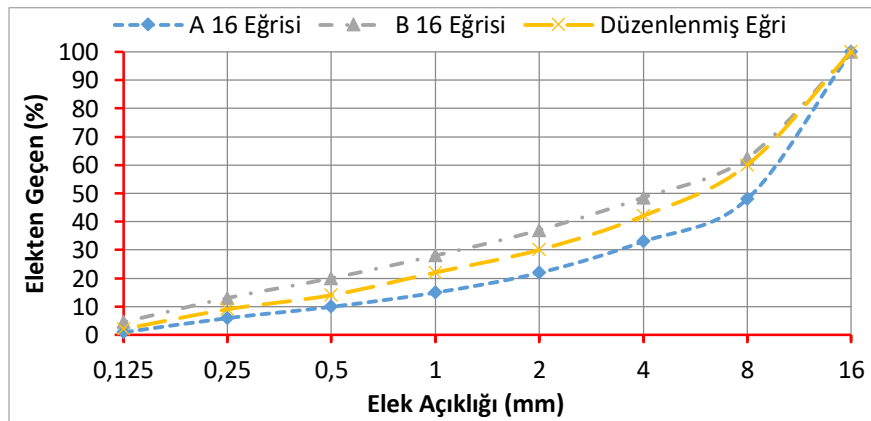
polipropilen lifin çekme dayanımı, yumuşama noktası, ergime noktası, özgül yoğunluğu, rengi ve fiber uzunluğu sırasıyla 350 MPa, 140°C, 165-170°C, 0,91 kg/L, doğal beyaz ve 19 mm'dir.

Tablo 3. Uçucu külün kimyasal özellikleri

Kimyasal Özellikler	
Madde	Miktar (%)
SiO ₂	60,61
Çözünmeyen Kalıntı	89,19
Al ₂ O ₃	20,81
Fe ₂ O ₃	7,36
CaO	2,44
MgO	1,64
SO ₃	0,51
K ₂ O	1,91
Na ₂ O	0,56
Toplam alkali oksit; (Na ₂ O+0,658* K ₂ O)	1,82
Cl ⁻	0,0067
Reaktif SiO ₂	40,90
Reaktif CaO	0,00
Serbest CaO	0,14
Kızdırma kaybı	2,71
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	88,80

Tablo 4. Uçucu külün mekanik ve fiziksel özellikleri

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	
İncelik 45 µm elek üstü (%)	29,30
İncelik 200 µm elek üstü (%)	0,80
Özgül Ağırlık	2,30
Özgül Yüzey (cm ² /g)	2475
Piriz Başlangıcı (saat)	1,30
Aktivite İndeksi (28 gün) (%)	88
Aktivite İndeksi (90 gün) (%)	91



Şekil 1. Karışımda kullanılan agreganın granulometri eğrisi

2.2. Metot

Kontrol grubu KYB karışımları portland çimentosu, uçucu kül, agrega, su ve kimyasal katkı maddesi ilave edilerek hazırlanmıştır. Tablo 5'te 1 m³ betonun karışım miktarları verilmiştir. KYB karışımlarında bağlayıcı dozajı, uçucu kül ve su/bağlayıcı oranı sabit tutulmuştur. Mineral katkı malzemesi ve toz madde olan uçucu kül sabit tutulmuştur ve çimento miktarının ağırlıkça %20'si oranında (80 kg/m³)

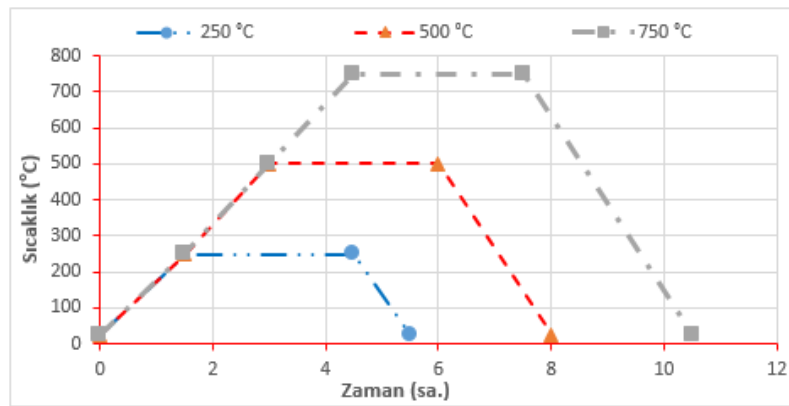
ilave edilmiştir. Süper akışkanlaştırıcı da tüm karışımlarda sabit olup toplam bağlayıcı miktarının yaklaşık %1,87'si kadar kullanılmıştır. Sabit dozaj ve su/çimento oranı dikkate alınarak karışım suyu miktarı 216 kg olarak hesaplanmıştır. Su miktarlarına, bağlayıcı hacmi ve bütün karışımlar için seçilen %1 hava hacmi eklenmiştir.

Tablo 5. 1 m³ beton karışım miktarı (kg/m³)

Karışım Adı	Kontrol	PPL 0,25	PPL 0,50	PPL 0,75	PPL 1,00
Su/Bağlayıcı	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Bağlayıcı Malzeme	480	480	480	480	480
Çimento	400	400	400	400	400
Uçucu Kül	80	80	80	80	80
Agrega Büyüklüğü					
0-7 (mm)	367	367	367	367	367
7-15 (mm)	244	244	244	244	244
ADVA Flow 330	9	9	9	9	9
Polipropilen Lif	---	0,25	0,50	0,75	1,00

Lifli KYB'ler üretmek için lifsiz KYB'lere, 0,25; 0,50; 0,75 ve 1,00 kg/m³ miktarlarında polipropilen eklenilmiştir. Beş farklı beton serisi için 120 adet numune hazırlanmıştır. Taze beton numunelerinde; çökme-yayılma, V hunisi ve L kutusu deneyi EFNARC (2005) [21]'e göre, ultrases geçiş hızı ölçümü ise TS EN 12504-4 [22]'e göre gerçekleştirilmiştir. Ultrases geçiş hızı boyuna doğrultuda ölçülmüştür.

Numunelerde homojen bir karışımın olması için lif el ile düzgün olarak dağıtılmıştır. Her bir seri için 12 şer adet küp ve prizma numune üretilmiştir. Her bir seri içindeki numune 1-12 arası numaralandırılmıştır. 28 gün su kürüne tabi tutulmuştur ve kurutulduktan sonra farklı sıcaklıklara maruz bırakılmıştır. 1-3 arası numuneler kontrol numunesi 25°C'de (oda sıcaklığı), 4-6 arası numuneler 250°C'de, 7-9 arası numuneler 500°C'de ve 10-12 arası numaralı numuneler ise 750°C'de 3 saat bekletilmiştir ve daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar fırın içerisinde bekletilerek kendi kendilerine soğumaları sağlanmıştır. Soğuyan küp numunelerde önce ultrases geçiş hızı ölçümleri ardından basınç dayanımı deneyi gerçekleştirilmiştir. Prizma numunelerde ise eğilme çekme deneyi gerçekleştirilmiştir. Üç noktalı eğilme deneyleri uygulanmıştır. Şekil 2'de çalışmada kullanılan yüksek sıcaklık fırınının ısıtma-soğutma rejim grafiği verilmiştir.



Şekil 2. Yüksek sıcaklık fırını ısıtma-soğutma rejim grafiği

3. Bulgular ve Tartışma

Uçucu kül içeriğine sahip farklı oranlarda lif içeren taze beton numunelerinde gerçekleştirilen deney sonuçları ve farklı yüksek sıcaklıklarda sertleşmiş beton numunelerinde gerçekleştirilen deney sonuçları değerlendirilmiştir. Ek olarak, ultrases geçiş hızı ölçümleri sonuçları ile basınç ve eğilme dayanımı değerleri arasındaki belirlenmiştir.

3.1. Taze Beton Deneyleri

Tüm serilerde EFNARC (2005) [21]'e uygun olarak gerçekleştirilen çökme-yayılma deneyinden elde edilen yayılma çapı ve 50 cm'ye yayılma süresi (T_{50}) değerleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Çökme-yayılma deney sonuçları

Karışım	Yayılma miktarı (cm)	EFNARC'a göre yayılma çapı sınıfı	T_{50} süresi (s)	EFNARC'a göre viskozite sınıfı
Kontrol	70	SF2	2,0	VS2
PPL 0,25	68	SF2	2,1	VS2
PPL 0,50	67	SF2	2,5	VS2
PPL 0,75	65	SF1	2,7	VS2
PPL 1,00	60	SF1	3,0	VS2

Tüm numunelerde elde edilen yayılma ve T_{50} sonuçları EFNARC (2005) [21] sınır değerleri arasında kalmıştır. PPL 1,00 grubunda en düşük yayılma çapı (60 cm) ölçülürken kontrol grubunda en yüksek yayılma çapı (70 cm) elde edilmiştir. Yayılma çapı sınıfı olarak ise kontrol, PPL 0,25 ve PPL 0,50 grup numuneleri SF2, diğer grup numuneleri ise SF1 sınıfında olduğu görülmektedir. T_{50} süresi yani viskozite süresi tüm numunelerde 2,0-3,0 s arasında değiştiği ve hepsinin VS2 sınıfında olduğu tespit edilmiştir. Polipropilen miktarı arttıkça kendiliğinden yerleşen lifli betonun (KYL B'nin) yayılma çapının azaldığı, T_{50} süresinin ise arttığı görülmektedir (Tablo 6). Polipropilenin çok az miktarı bile, çökme-yayılma değerlerinde önemli derecede azalma yaratmıştır. Mazeheripour vd. [23], %0,3 polipropilen lif ilavesiyle betonun yayılma çapında %40'a varan azalma gözlemlenmiştir.

Taze beton numunelerinde EFNARC (2005) [21] standardına uygun 10 litre kapasiteli V şekilli huni ile V-hunisi akış süresi deneyi yürütülmüştür. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. V-hunisi deney sonuçları

Karışım	t (s)	EFNARC'a göre viskozite sınıfı
Kontrol	5,8	VF1
PPL 0,25	5,9	VF1
PPL 0,50	8,2	VF1
PPL 0,75	9,1	VF2
PPL 1,00	11,1	VF2

Tablo 7'den de görüldüğü gibi en düşük viskozite yani akış süresi kontrol grubunda (5,9 s) iken, PPL 1,00 grubunda 11,1 s ile en yüksek akış değeri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tüm gruplarda bloklanma riski olmadığı söylenebilir. EFNARC (2005) [21]'e göre de grupların viskozite sınıfları VF1 (kontrol, PPL 0,25 ve PPL 0,50) ve VF2 (PPL 0,75 ve PPL 1,00) dir. Polipropilen lif arttıkça KYLB'nin akış süresi de artmıştır. Mazeheripour vd. [23]'ün çalışmalarında da aynı sonuç elde edilmiştir.

EFNARC (2005) [21] standardına göre L kutusu bloklanma oranı (H_2/H_1) hesaplanmıştır. Bu hesap için betonun donatılar arasından geçerek L kutusu ucundaki beton yüksekliği (H_2) ve kapağın hemen önündeki beton yüksekliği (H_1) belirlenmiştir. Elde edilen bloklanma oranı sonuçları Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. L-kutusu deney sonuçları

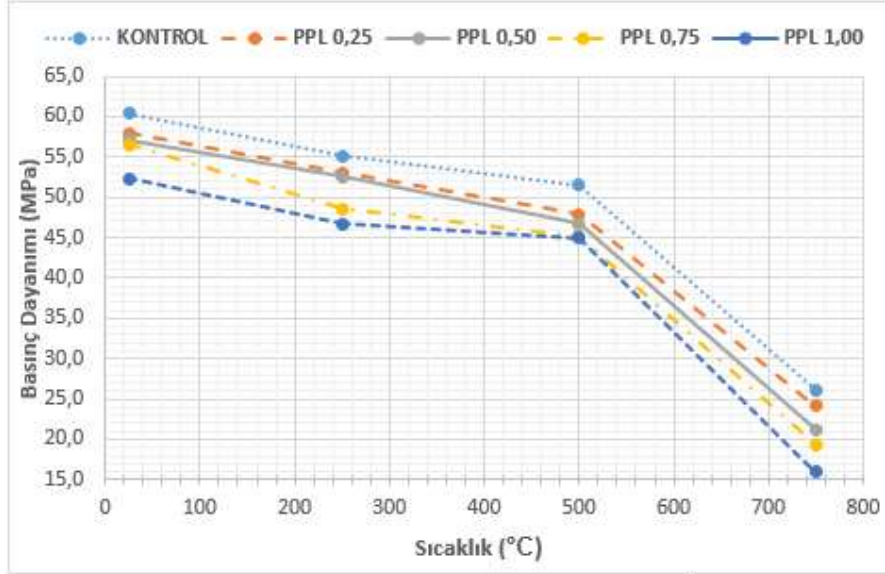
Karışım	H_2/H_1	EFNARC'a göre geçme yeteneği sınıfı
Kontrol	0,9	PA2
PPL 0,25	0,9	PA2
PPL 0,50	0,8	PA2
PPL 0,75	0,8	PA2
PPL 1,00	0,7	PA2

Grup numunelerinde bloklanma oranı 0,7-0,9 arasında değiştiği gözlenmiştir. EFNARC (2005) [21]'te belirtilen bloklanma sınır değerleri 0,8-1,0 olup kontrol, PPL 0,25 ve PPL 0,50 H_2/H_1 oranı 0,8-1 arasında iken, PPL 0,75 ve PPL 1,00 grubu ise 0,8'den küçük elde edilmiştir. 3 donatı engelli deney aleti kullanılan bu çalışmada beton gruplarının geçme yeteneği sınıfı EFNARC (2005) [21]'e göre

PA2'dir. Tablo 8 deki verilere göre, polipropilen lif oranı arttıkça KYLB'nin L-kutusu deney kabındaki bloklanma oranının (H_2/H_1) azaldığı görülmüştür. Başka çalışmada da benzer sonuç elde edilmiştir [23].

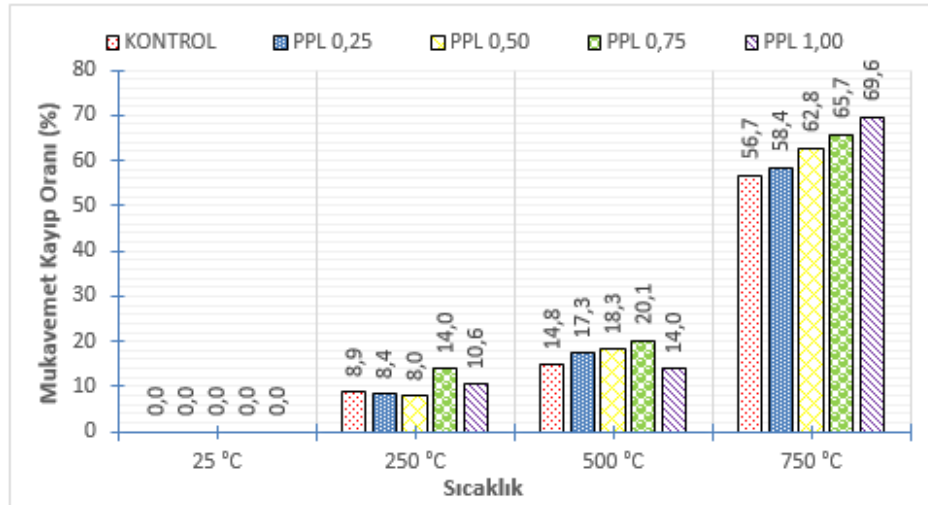
3.2. Sertleşmiş Beton Deneyleri

Sertleşmiş numunelerde kullanılan farklı polipropilen lif miktarının ve farklı sıcaklıkların basınç dayanım üzerindeki etkileri ve basınç dayanımlarındaki kayıp miktarları sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir. Oda sıcaklığına ulaşan küp numunelerde 28 günlük basınç dayanımları belirlenmiştir. Polipropilen lifli KYLB'lerin basınç dayanımları Şekil 3 ve basınç dayanımlarındaki kayıp ise Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan sertleşmiş numunelerin basınç dayanımları

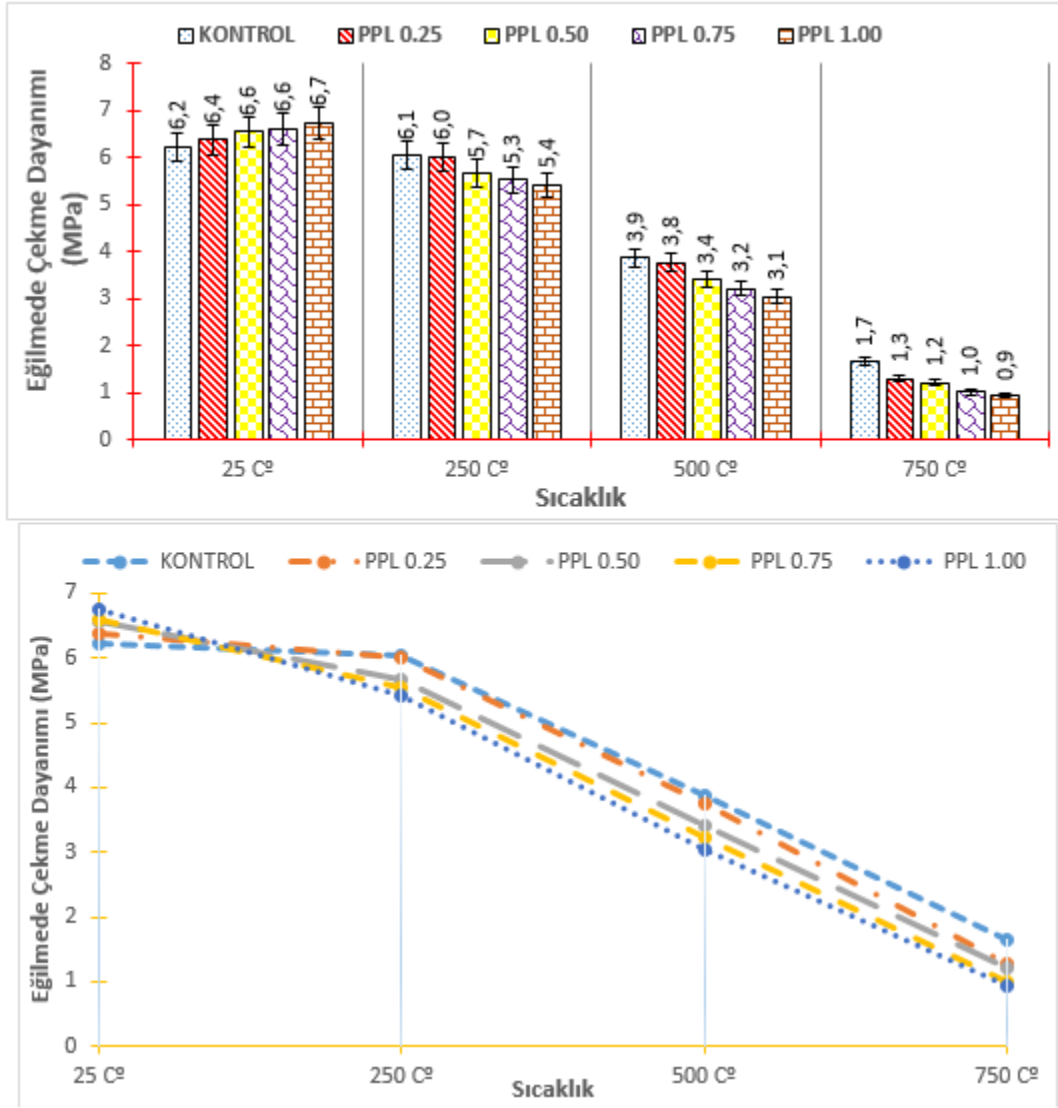
Şekil 3'ten de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile polipropilen lifli KYLB'lerde basınç dayanım kaybı artmaktadır. 500 °C üzeri sıcaklıklarda yaklaşık %49-65 oranında basınç dayanım kaybı olduğu söylenebilir. Lif oranı arttıkça KYB'nin basınç dayanımını önemli oranda etkilemediği görülmektedir. Uysal [14] yaptığı çalışmada 400°C üzerindeki sıcaklıklarda KYB'lerin basınç dayanımlarının önemli ölçüde azaldığını ve PPL ilavesinin basınç dayanımını üzerine olumsuz etki ettiğini ifade etmiştir. Bunun sebebinin ise PPL ilavesi ile beton içerisinde kapiler gözenek yapısının oluşması olarak açıklamıştır.



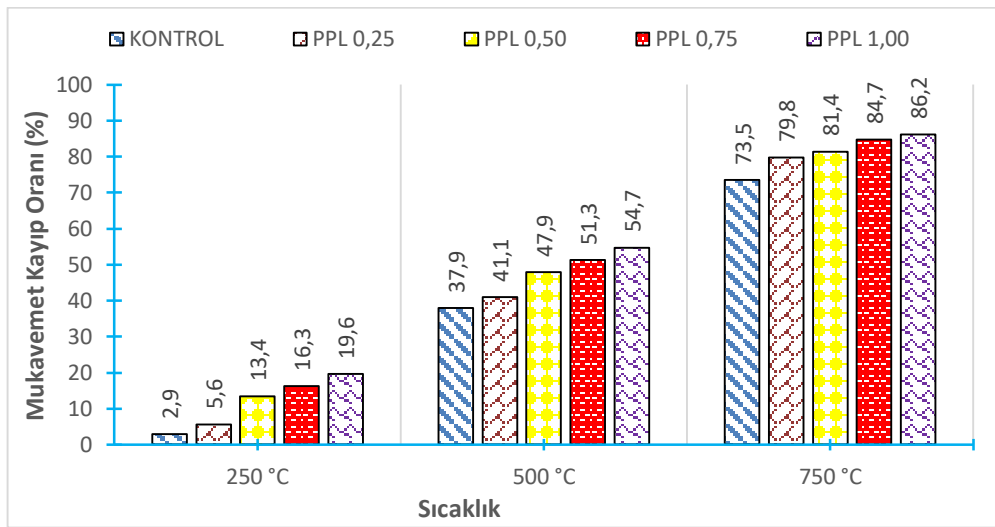
Şekil 4. Kontrol grubuna göre sıcaklık değişimine ve lif oranına bağlı olarak basınç dayanımlarındaki kayıp oranları (%)

250°C sıcaklıkta sertleşmiş numunelerde basınç dayanımındaki kayıp yaklaşık %8-14 arasındadır. PPL 0,75 grubunda en yüksek kayıp oranı (%14,0) ve PPL 0,50 grubunda ise en düşük kayıp oranı (%8,0) görülmüştür. 500°C sıcaklıkta sertleşmiş numunelerde basınç dayanımı kaybı %14-20 arasında olduğu, en yüksek kayıp oranının %20,1 ile PPL 0,75 grubunda ve en düşük kayıp oranının ise %14,0 ile PPL 1,00 grubunda olduğu gözlenmiştir. 750°C'de sertleşmiş numunelerde basınç dayanımı kaybı yaklaşık %60-70 arasında gerçekleştiği, en yüksek kayıp %69,6 ile PPL 1,00 grubunda en düşük kaybın ise %58,4 değeri ile PPL 0,25 grubunda gerçekleştiği görülmüştür. 250 ve 500°C'de sertleşmiş numunelerdeki mukavemet kaybının dalgalanma göstermesinin sebebi lifin beton içerisindeki homojen dağılımından, sıcaklık fırınındaki numunelerin dizilimi gibi farklı parametrelerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. 750°C'de dalgalanma görülmemesinin sebebi ise yüksek sıcaklıkta tüm numunelerdeki PPL'lerin erimesinden dolayı boşluk olmasıdır. PPL miktarı ile doğru orantılı olarak mukavemet kaybı görülmüştür. Şekil 3-4'teki verilerden, 25-500 °C sıcaklıklarında mukavemet kaybının az, 750°C'de mukavemet kaybının önemli miktarda arttığı gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda lif içeriği basınç değişimine fazla etki göstermezken yüksek sıcaklıklarda artan lif içeriği ile mukavemet kaybı da artmıştır. Fares vd. [24] KYB'nin performansı üzerine farklı sıcaklıkların (150, 300, 450 ve 600°C) etkilerini araştırmışlardır. Numunelerde, 20 ile 150°C sıcaklıklarında dayanım kayıplarının başladığı, 150-300°C sıcaklıklarında az da olsa bir dayanım artışının olduğu, 300-600°C sıcaklıklarında dayanımın kayında artış olduğu ve 600°C üzerinde ise ani dayanım kayıplarının olduğu söylenmiştir. Atashafrazeh [15] ise yüksek sıcaklık altında betonun zarar görebileceği ve istenmeyen yapısal kusurların olabileceğinden bahsetmiştir. Bu kusurların azaltılması için de polipropilen liflerin ilave edilebileceğini söylemiştir. Yüksek sıcaklıklara maruz kalan numunelerde, çubuk polipropilen liflerin yünsü türlerine göre daha yüksek dayanıma sahip olduğu gözlenmiştir. Lif ilave edilmeyen kontrol numunelerinde ise 600°C üzeri sıcaklıklarda hem çubuksu hem de yünsü liflere göre daha yüksek dayanıma sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun sebebinin ise 500°C üzeri sıcaklıklarda polipropilen liflerin erimesi sonucu boşluklu yapı oluşmasının olduğu ifade edilmiştir. Khatip [25] ise çalışmasında, farklı KYB karışımlarının özellikle 600°C'ye maruz kaldıklarında önemli ölçüde dayanımlarının azaldığını gözlemlemiştir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan KYB'ler, aynı su/çimento oranı ve dayanım sınıfındaki konvansiyonel betonlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek tahribata uğradığı vurgulanmıştır ve bu durum daha sıkı mikro yapıya sahip KYB'lerin yüksek sıcaklıkta yüksek iç basınçlarına sahip olmalarından dolayı artan buhar basıncı ile açıklanmıştır [25]. 200°C üzerinde bağlı basınç dayanımında azalmanın ise çimentonun içeriğindeki alüminyum ve demir oksitlerdeki bağlı suyun kaybindan dolayı olabileceğine yorumlanmıştır [25]. Sıcaklık arttıkça da normal şartlarda veya düşük sıcaklıklarda buharlaşmayan bağlı suların uçması tahribatın derecesini artırarak basınç dayanımın azalmasına neden olabilmektedir [25]. Ca(OH)₂ çimento hamurunda bulunan bir bileşik olup sönmemiş kirece dönüşümü (CaO) 400°C civarı sıcaklıklarda olmaktadır. Sönmüş kirecin sönmemiş kirece dönüşmesi sonucu yaklaşık %33 civarında bir büzülme meydana gelebilmektedir. Bu parazit büzülme ve gerilmeler tahribatın derecesini artırmaktadır. 400°C civarındaki sıcaklıklarda C-S-H'ler tahrip olmaya başlamakta ve beton dayanımı hızla azalmakta, 900°C civarında ise C-S-H yapısı tamamen parçalanmaktadır. KYB üretiminde çimento ile uçucu külün birlikte kullanılmasının sebebi, yüksek sıcaklıkta diğer mineral katkılara göre daha iyi performans/dayanım göstermesidir. Bunun sebebi, yüksek sıcaklık ve basınçta uçucu kül ve kirecin reaksiyona girerek tobermolit jelin oluşmasıdır. Bu jel ise C-S-H jeline kıyasla iki ya da üç kat daha dayanıklıdır [26]. Polipropilen lif ilave edilmiş KYB'lerde eğilme dayanımı deneyi, 7×7×28 cm'lik prizma numunelerde basit kiriş metodu ile gerçekleştirilmiştir. Prizma numunelerin 28 günlük eğilme dayanımları Şekil 5'te verilmiştir.

Şekil 5'te 25 °C'ye maruz bırakılan numunelerde lif miktarının eğilme dayanımını olumlu yönde etkilediği ve daha sünek kırıldıkları gözlenmiştir. Prizma numunelerde, kontrol grubu göz önünde bulundurularak diğer grupların sıcaklık ve lif değerlerine göre 28 günlük eğilme dayanımlarındaki kayıp oranları % olarak Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 5. Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan sertleşmiş numunelerin eğilme dayanımları



Şekil 6. Kontrol grubuna göre sıcaklık değişimi ve lif oranına bağlı olarak numunelerin eğilme dayanımlarındaki kayıp oranları (%)

Şekil 6'dan da görüldüğü gibi eğilme dayanımındaki kayıplar, sıcaklık ve lifin miktarının artması ile artış göstermiştir. 250°C sıcaklığında sertleşmiş numunelerde yaklaşık %3-20 arasında kaybın olduğu ve en büyük eğilme dayanım kaybı PPL 1,00 grubunda gerçekleştiği görülmüştür. Sıcaklık 500 °C'ye çıkarıldığında ise kayıpların %38-55 arasında gerçekleştiği ve yine en büyük dayanım kaybının PPL 1,00 grubunda olduğu, lif miktarının artması ile de değişimin arttığı görülmektedir. Yaklaşık %73-86 değerleri ile en büyük değişim ise 750°C sıcaklığa maruz bırakılan numunelerde gerçekleşmiştir. Lif içeriği arttıkça da kaybın arttığı ve lif miktarından ziyade sıcaklığın eğilme kaybı üzerinde daha önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda da sıcaklığın, lif miktarından daha önemli bir parametre olduğu belirtilmiştir. Öz [27] yürüttüğü çalışmada ise yüksek sıcaklığa maruz bırakılan lifli betonlarda PPL miktarı arttıkça dayanım kaybında da artışların olduğu ve 600°C'de tüm numunelerde önemli ölçüde dayanım kaybı olduğu açıklanmıştır.

Şekil 5-6'dan da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça eğilmede çekme dayanım sürekli azalmaktadır. Polipropilen lif yaklaşık 170°C'de erimeye başladığı göz önünde bulundurulursa 250, 500 ve 750°C sıcaklıklarına maruz bırakılan betonlarda liflerin erimesinden dolayı kılcal boşlukların oluştuğu söylenebilir. Bu boşluklar ise artan sıcaklıkla eğilme dayanımının düşmesine, büzülme çatlaklarının ve termal hasarların oluşmasına ve matrisin bozulmasına neden olmaktadır. Yangına maruz kalma ihtimali yüksek olan beton/betonarme binalarda polipropilen lif kullanımının uygun olacağı ve özellikle boşluksuz ve yüksek basınç dayanımına sahip betonlarda buhar basıncı sonucu oluşabilecek patlamayla parçalanma riskinin azalabileceğini söyleyebiliriz.

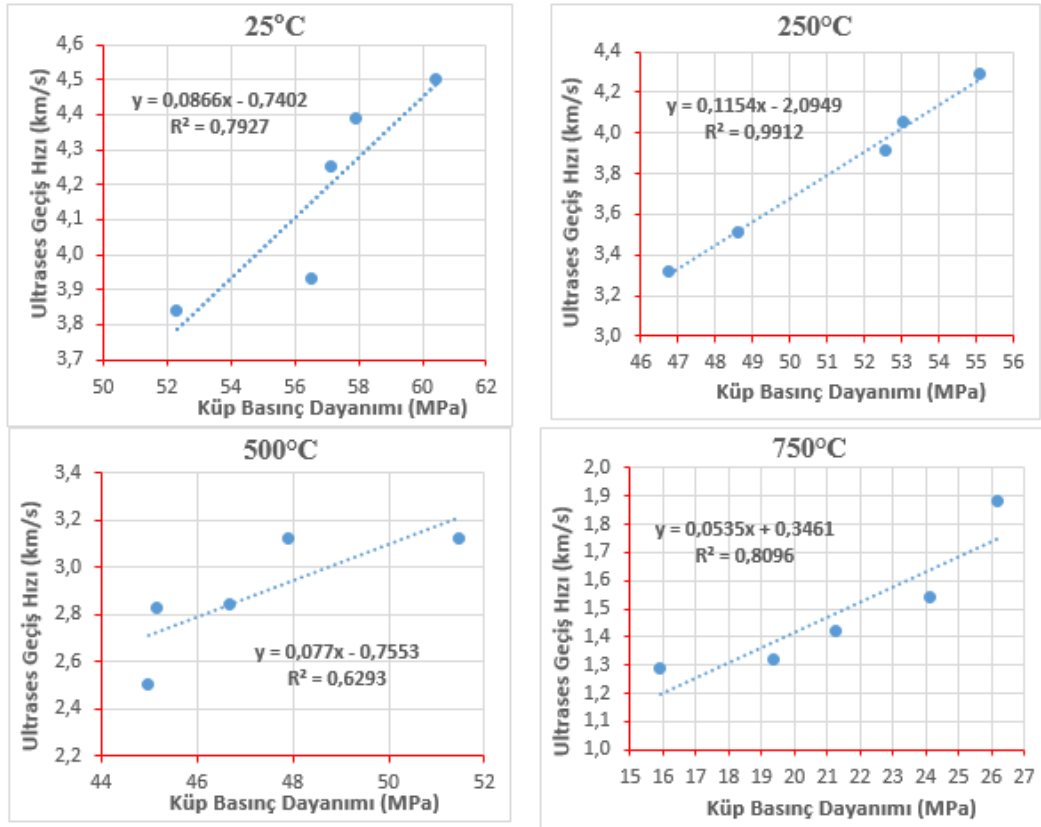
28 günlük 15×15×15 cm'lik küp numunelerde ultrases geçiş hızı (UPV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçülen ultrases geçiş hızları basınç dayanımları ile Tablo 9'da verilmiştir. Ayrıca her bir sıcaklık için UPV-basınç dayanımı ilişkisi kurulmuştur ve Şekil 7'de verilmiştir. Sıcaklık ile UPV ilişkisi ise Şekil 8 ve 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Ultrases geçiş hızı ve basınç dayanımı

Karışım	25°C		250°C		500°C		750°C	
	Küp Basınç Dayanımı (MPa)	Ultrases Geçiş Hızı (km/s)	Küp Basınç Dayanımı (MPa)	Ultrases Geçiş Hızı (km/s)	Küp Basınç Dayanımı (MPa)	Ultrases Geçiş Hızı (km/s)	Küp Basınç Dayanımı (MPa)	Ultrases Geçiş Hızı (km/s)
Kontrol	60,4	4,5	55,1	4,3	51,5	3,1	26,2	1,9
PPL 0,25	57,9	4,4	53,0	4,1	47,9	3,1	24,1	1,5
PPL 0,50	57,1	4,3	52,6	3,9	46,7	2,8	21,3	1,4
PPL 0,75	56,5	3,9	48,6	3,5	45,1	2,8	19,4	1,3
PPL 0,10	52,3	3,8	46,8	3,3	45,0	2,5	15,9	1,3

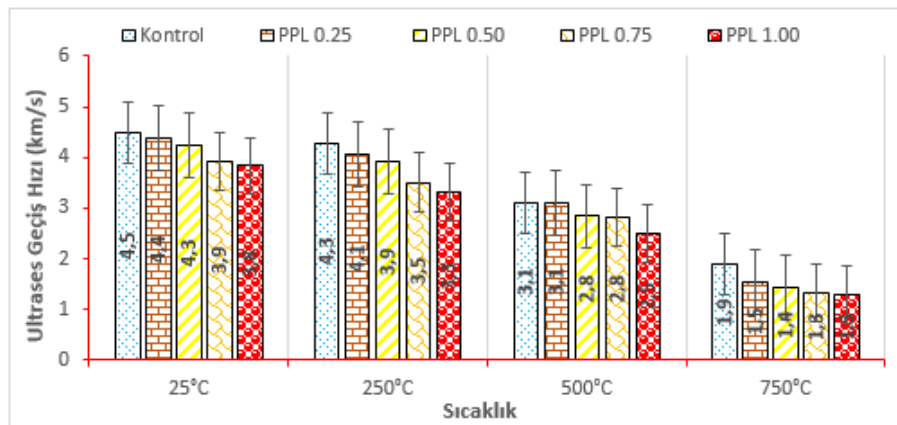
İki veya daha fazla değişken arasındaki ilişkinin varlığı, bu ilişkinin yönü ve şiddeti regresyon analizi ile belirlenir. Dört farklı sıcaklık grubundaki betonlarda UPV ve basınç dayanımı ilişkisini belirlemek için regresyon analizi ile R^2 değerleri elde edilmiştir. Şekil 7'den de görüleceği üzere R^2 değerlerinin 1'e yakın olduğu ve iyi bir tahminleyici olduğu görülmektedir. Basınç dayanımı ile ultrases geçiş hız ölçümleri arasında doğru orantılı bir ilişkinin olduğunu söyleyebiliriz. 250°C'de R^2 değeri en yüksek elde edilmiştir. Diğer sıcaklıklardan ise 25 ve 750°C'de yaklaşık 0,80 elde edilmiştir.

Şekil 7 ve Tablo 9'da KYB'lerde lif içeriği ve sertleşmiş numunelerin maruz kaldığı sıcaklık arttıkça ultrases geçiş hızında azalma olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile liflerin erimesi ile betonlardaki boşluk yapının artmasının sonucu olarak basınç dayanımları da azalmıştır. Celep [28] sıcaklık artışı ile lifli betonlarda ultrases geçiş hızlarının daha fazla azaldığı ve bu azalmanın lif miktarı ile doğru orantılı olduğunu açıklamıştır. Ayrıca artan sıcaklık ile polipropilen liflerin erimesi sonucunda da betonda boşluklu yapıların oluştuğu gözlenmiştir.

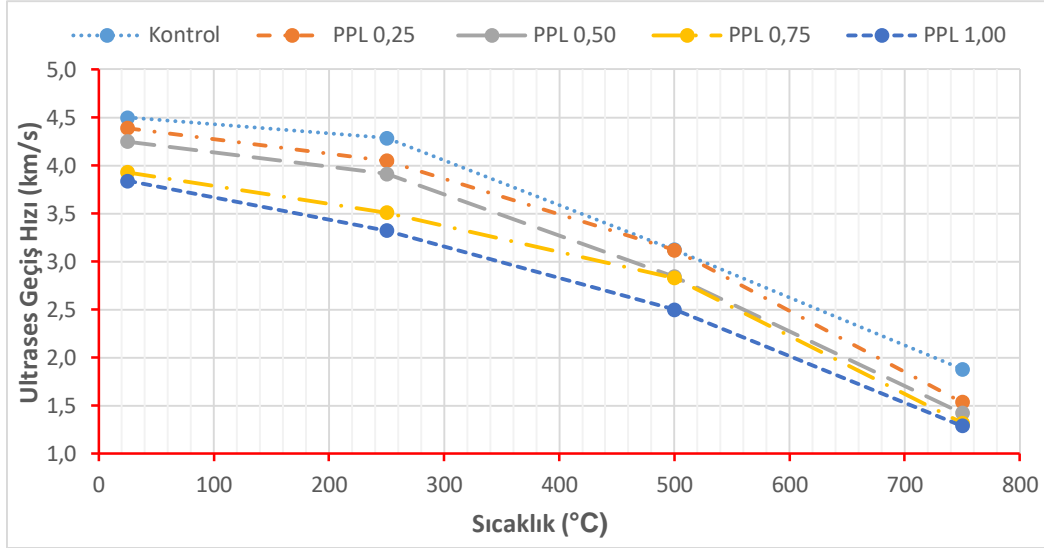


Şekil 7. Farklı sıcaklıkta numunelerin UPV – basınç dayanımı ilişkisi

Şekil 8-9'da, sıcaklık ve lif miktarı arttıkça ultrases dalgalarının geçiş hızında azalma olduğu, azalmanın 250°C'den sonra hızlı olduğu görülmektedir. Ultrases geçiş hızındaki azalma, lif miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak doğru orantılı olarak artmıştır. Farklı çalışmalarda da ultrases geçiş hızlarında azalmalar görülmüştür ve azalmanın sebeplerinin ise beton bünyesindeki boşluk yapıları ve yüksek sıcaklıktan dolayı olduğu açıklanmıştır. Boşluk çapı ve miktarının ise sıcaklığa göre değiştiği ifade edilmiştir [14, 29, 30]. Özellikle de 400°C üzerindeki sıcaklıklarda azalma daha belirginleşmiştir [14]. Bu sonuçlardan ultrases geçiş hızı, yüksek sıcaklıkta oluşan çatlaklardan, boşluklardan etkilendiğini göstermektedir. Ayrıca sıcaklığın artışı ile oluşan çatlaklardaki ilerlemeden dolayı UPV'de azalmaktadır. Lifsiz betonlara kıyasla PPL'li KYB'lerin UPV'lerinin daha küçük olduğu, lif ilavesinin UPV'yi olumsuz etkilediği ifade edilmiştir [30]. UPV azalma mekanizması, betondaki mikro çatlakların ses dalgalarının geçişini azaltması ile ilgilidir. Yüksek sıcaklığa maruz bırakılmayan betonlarda ise lif oranı arttıkça UPV azalmıştır. Bu ise lifin özgül ağırlığının KYB'li beton özgül ağırlığından daha düşük olmasıdır. Lif ilavesinin numunelerde boşluk oluşumuna neden olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 8. Sıcaklık – ultrases geçiş hızı ilişkisi



Şekil 9. Ultrases geçiş hızının sıcaklığa göre değişimi

4. Sonuç ve Öneriler

Mineral katkı olarak uçucu kül içeren KYB'ye farklı miktarlarda PPL ilave edilerek üretilen KYLB'lerde ve kontrol numunelerinde, taze beton deneyleri (yayılma çapı, T_{50} süresi, V-hunisi akma süresi, bloklanma oranı vb.) ve üretilen sertleşmiş numuneler 4 farklı sıcaklığa maruz bırakılarak basınç ve eğilme dayanımları ile ultrases geçiş hızı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda numunelerde lif miktarı arttıkça, KYLB'nin yayılma çapının azaldığı, T_{50} süresinin uzadığı, betonun işlenebilirliğinin azaldığı ve H2/H1 bloklanma oranlarının da azaldığı gözlenmiştir. Sertleşmiş numunelerde ise, sıcaklık ve lif miktarı arttıkça basınç-eğilmede çekme dayanımlarında ve ultrases geçiş hızlarında azalma olduğu ve dayanım kayıplarının arttığı görülmüştür. Bunun sebebi ise liflerin erimesi ile oluşan boşluk yapılarının sıcaklık artması ile de boşluk miktarının artmasıdır. Boşluk miktarına bağlı olarak da dayanım kayıplarının arttığı düşünülmektedir. Beton basınç dayanımına, hem lif miktarının hem de yüksek sıcaklıkların olumsuz etkisi olduğu ve dayanım kayıplarına sıcaklığın, lif miktarına göre daha önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır. 750°C 'de basınç dayanımının kaybının en fazla olduğu ve %57-70 oranlarına ulaştığı gözlenmiştir. Ultrases geçiş hızı ve basınç dayanımı arasındaki ilişkiyi belirlemek için gerçekleştirilen regresyon analizinde R^2 değerlerinin 250°C 'de 1'e yakın olduğu ve 25 ile 750°C 'de ise yaklaşık 0,80 olarak elde edilmiştir.

Elde KYLB'lerin 500°C üzerindeki sıcaklıklara karşı dayanımlarının azaldığı gözlenmiştir. PPL ilavesi ne yüksek sıcaklık direncini arttırmış ne de mekanik özelliklere fayda sunmuştur. Ayrıca işlenebilirlik düşmüştür. Polipropilen lif yüksek sıcaklık altında erimesi sonucu oluşan kanallar beton içerisindeki, buharın bir kısmının tahliyesini sağlayarak buhar basıncını azaltmakta ve patlayarak dağılmaları engellemektedir. Bu çalışmada kontrol karışımında sıcaklığa bağlı patlama şeklinde parçalanma görülmemiştir. Bu sebeple de beton karışımlarında polipropilen lif kullanımı gerekli olmayabilir. Ancak bu çalışmadaki numuneler ince kesitlidir, kalın kesitli numunelerde ihtiyaç olabilir.

Sonuç olarak, gelecek çalışmalarda çelik gibi farklı lif türleri kullanılarak üretilen KYLB'lerin yüksek sıcaklıklara dayanımları araştırılabilir. Taze ve sertleşmiş beton özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırılması yanı sıra renk değişimi ve kırılma şekilleri gibi fiziksel parametrelerde incelenerek daha detaylı çalışmalar yapılabilir.

Yazarların Katkısı

Çalışma Muhammet ADAR'ın yüksek lisans tezinden üretilmiştir. Prof. Dr. Ahmet Ferhat BİNGÖL, Muhammet ADAR'ın tez danışmanıdır. Muhammet ADAR deneysel çalışmaları danışmanla yapılan planlamaya göre gerçekleştirmiştir. Dr. Elanur ADAR çalışmanın yazımına ve makalenin son aşamaya gelinceye kadar düzeltmelerin yapılmasına katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Korkut F., Türkmenoğlu Z.F., Taymuş R.B., Güler S. 2017. Çelik ve Sentetik Liflerin Kendiliğinden Yerleşen Betonların Taze ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 6 (2): 560-570.
- [2] Beycioğlu A., 2013. Kendiliğinden Yerleşen Betonlarda Beton ile Donatı Aderansı İlişkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [3] Özkul M.H. 2002. Beton Teknolojisinde Bir Devrim: Kendiliğinden Yerleşen-Sıkışan Beton. THBB Hazır Beton Dergisi, 52: 64-71.
- [4] Saf M.O. 2015. Sentetik C-S-H Bileşiklerinin Kendiliğinden Yerleşen Betonların Taze ve Sertleşmiş Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Felekoğlu B., Yardımcı M.Y., Baradan B. 2006. Uçucu Külün ve Taş Tozunun Kendiliğinden Yerleşen Betonda Aşınma Direncine Etkileri. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, 19 (1).
- [6] Sertbaş B. 2006. Kendiliğinden Yerleşen Betonlarda Polipropilen Lif Kullanımının İşlenebilirliğe Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] Şimşek O. 2009. Beton ve Beton Teknolojisi. Seçkin Yayıncılık, Ankara.
- [8] Bingöl A.F. 2008. Beton-Donatı Aderansına Yüksek Sıcaklıkların Etkisi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [9] Gencel O., Özel C., Brostow C., Martínez-Barrera G. 2011. Mechanical Properties of Self-Compacting Concrete Reinforced with Polypropylene Fibres. Materials Research Innovations, 15: 216-225.
- [10] Akçay B., Taşdemir M.A. 2012. Mechanical Behaviour and Fibre Dispersion of Hybrid Steel Fibre Reinforced Self-Compacting Concrete. Construction and Building Materials, 28: 287-293.
- [11] Hossain K., Lachemi M., Sammour M., Sonebi M. 2012. Influence of Polyvinyl Alcohol, Steel, and Hybrid Fibers on Fresh and Rheological Properties of Self Consolidating Concrete. ASCE Journal of Civil Engineering, 24: 1211-122.
- [12] Al-Ameeri A. 2013. The Effect of Steel Fiber on Some Mechanical Properties of Self Compacting Concrete, American Journal of Civil Engineering, 1: 102-110.
- [13] Anand S., Khan M.A., Kumar A. 2016. Effect of Steel Fiber on Self Compacting Concrete: A Review, International Research Journal of Engineering and Technology, 3: 507-510.
- [14] Uysal M. 2012. Self-Compacting Concrete Incorporating Filler Additives: Performance at High Temperatures. Construction and Building Materials, 26: 701-706.
- [15] Atashafraze M. 2013. Polipropilen Lif Takviyeli Betonların Yüksek Sıcaklık Etkilerinden Sonra Basınç Dayanımlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [16] Lotfy A., Hossain K.M., Lachemi M. 2016. Durability Properties of Lightweight Self-Consolidating Concrete Developed with Three Types of Aggregates. Construction and Building Materials, 106: 43-54.
- [17] Zhang C., Ding Y., Cao, M. 2016. Pore Pressure Test for Fiber-Reinforced Self-Consolidating Concrete Exposed to High Temperature. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, 39: 35-40.
- [18] Dener M. 2017. Öğütülmüş Pomza Kullanılarak Üretilen Kendiliğinden Yerleşen Lifli Betonlarda Yüksek Sıcaklık Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [19] Cingi R. 2017. Çimento Esaslı Lifli Kompozitlerin Yüksek Sıcaklık ve Yangın Etkisinde Davranışı. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- [20] Abdulhaleem K.N. 2018. Lif Takviyeli Kendiliğinden Yerleşen Betonun Yüksek Sıcaklıklardaki Mekanik Davranışı. Doktora Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.
- [21] EFNARC 2005. Specifications and Guidelined for Self Compacting Concrete Specification, Production and Use. The European Federation of Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems, Farnham, UK, 68.
- [22] TS EN 12504-4, 2004. Beton Deneyleri, Bölüm 4: Ultrases Geçiş Hızının Tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [23] Mazheripour H., Ghanbarpour S., Mirmoradi S.H., Hosseinpour I. 2011. The Effect of Polypropylene Fibers on the Properties of Fresh and Hardened Lightweight Self-Compacting Concrete. *Construction and Building Materials*, 25: 351-358.
- [24] Fares H., Noumowe A., Remond S., 2009. Self-Consolidating Concrete Subjected to High Temperature: Mechanical and Physicochemical Properties. *Cement and Concrete Research*, 39 (12): 1230-1238.
- [25] Khatip J.M. 2008. Performance of Self-Compacting Concrete Containing Fly Ash. *Construction and Building Materials*, 22: 1963-1971.
- [26] Delikurt B.C., Sevim U.K., 2015. Sugözü Uçucu Külünün Betonun Mekanik ve Durabilite Özelliklerine Etkisi. *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 4 (1): 47-58.
- [27] Öz A. 2014. Uçucu Kül İçeren Kendiliğinden Yerleşen Hibrid Lifli Betonların Bazı Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [28] Celep G. 2010. Polipropilen Lifli Betonların Isıl Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [29] Alonso C., Andrade C., Houry G.A. 2003. Porosity and Microcracking. *Course on Effect of Heat on Concrete*, Udine/Italy.
- [30] Yang H., Lin Y., Hsiao C., Liu J.Y. 2009. Evaluating residual compressive strength of concrete at elevated temperatures using ultrasonic pulse velocity. *Fire Safety J.*, 44: 121-130.

Araştırma Makalesi / Research Article

Tek Silindirli Dizel Bir Motorun Performans ve Emisyonları Üzerinde Biodizel Karışımli Yakıtların Etkisinin Deneysel ve Sayısal İncelenmesi

İlker TEMİZER*, Bünyamin ESKİCİ

*Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Sivas
(ORCID: 0000-0003-1170-3898) (ORCID: 0000-0001-5713-0840)*

Öz

Bu çalışmada, direkt enjeksiyonlu dizel bir motorda belirli oranlarda kullanılan kanola yağı metil ester/motorin karışımli yakıtların motor performans, emisyon ve yanma parametreleri deneysel olarak araştırılmıştır. Ayrıca, çalışmada kullanılan yakıtların motor üzerindeki etkisi sayısal olarak da incelenmiştir. Sayısal çalışma AVL-FIRE yazılımının ESE-Diesel kısmında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan motor ve farklı yakıtlar sayısal olarak modellenmiştir. Motor karakteristik özelliklerinin incelendiği deneysel çalışmada, biodizel karışımli yakıtlar motor performansını çok az da olsa düşürmüştür. Aynı zamanda biodizel karışımli yakıtlar motorda CO ve HC gibi emisyonların azalmasına neden olmuştur. Hem deneysel hem de sayısal yanma analizlerine bakıldığında, biodizel/motorin karışımli yakıtların silindir içi maksimum basınçların ve ısı salınımlarının artmasına neden olduğu görülmektedir. Ek olarak bu çalışmada, AVL-FIRE yazılımında yanma odası içerisindeki CO oluşumu farklı krank açılarında incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yanma analizi, Dizel motor, Biodizel, AVL-FIRE

Experimental and Numerical Investigation of Biodiesel Mixed Fuels Effect on Performance and Emissions of Single Cylinder Diesel Engine

Abstract

In this study, the engine performance, emission and combustion parameters of canola oil methyl ester/diesel mixed fuels used certain proportions indirect injection the diesel engine has been investigated experimentally. In addition, the effect on the engine of the fuels used in the study has been examined numerically. The numerical study was performed in ESE-Diesel part of AVL-FIRE software. The engine and different fuels used in the experimental study were modeled numerically. In the experimental study examining the engine characteristics, biodiesel mixed fuels have slightly reduced engine performance. However, these fuels have led to reduced engine emissions such as CO and HC. When looking at both the experimental and numerical combustion analyzes, It is seen that biodiesel/diesel mixed fuels led to increase of the cylinder maximum pressures and heat releases. In addition, in the AVL-FIRE software, CO formation in the combustion chamber was examined at different crank angles.

Keywords: Combustion analysis, Diesel engine, Biodiesel, AVL-FIRE

1. Giriş

Artan petrol fiyatları ve tükenen fosil yakıt rezervleri biodizel yakıtlarının motorlarda daha yoğun kullanılacağına işaret etmektedir. Özellikle dizel motorlarda sorun çıkarmadan doğrudan kullanımları ve bazı emisyonların iyileştirilmesine katkı sunması, araştırmacıları farklı geliştirilecek biodizel kaynaklarına yönlendirmektedir [1-5]. Biodizel yakıtlarının dizel motorlarının yakıt sistemlerinde herhangi bir değişiklik gerektirmeden doğrudan kullanımı, kimyasal yapısında ihtiva ettiği oksijen içeriği, yerel kaynaklardan üretilebilir olması, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilebilir olması bu yakıtların en önemli üstünlükleridir [6-8]. Özellikle dizel motorlardan salınan

*Sorumlu yazar: itemizer@cumhuriyet.edu.tr

Geliş Tarihi: 13.06.2019, Kabul Tarihi: 09.08.2019

emisyonlar önemli bir sağlık ve çevre problemidir. Bu problemin azaltılmasına yönelik yapılan çalışmada, dizel/biodizel/etanol ve dizel/biodizel/metanol karışımlarına Di-Etil Eter (DEE) ilave edilerek motorun NO_x ve is emisyonları düşürülmüştür. Ancak yapılan bir çok çalışmada, biodizel yakıtlarının sahip oldukları oksijen içeriği ve beraberinde artan silindir içi sıcaklıkların NO_x emisyonlarını arttırdığı vurgulanmıştır [9-13]. Bununla birlikte, bu yakıtların motorine kıyasla %15-%18 daha düşük ısıl değere sahip olmalarının motorlarda özgül yakıt tüketim değerlerinin artmasına neden olduğu bildirilmiştir [14-15]. Literatür incelendiğinde, biodizel yakıtlarının motordaki yanma ve emisyonlar üzerindeki etkisini araştıran birçok çalışmaya rastlanmaktadır [16-20]. Bütün bu çalışmaların genelinde, biodizel yakıtlarının özellikle CO ve HC gibi bazı emisyon değerlerini azalttığı vurgulanmaktadır [21-22]. Dizel motorlarda biodizel yakıt kullanımının motorin yakıtına kıyasla daha düşük miktarlarda HC emisyonlarına neden olduğu yapılan çalışmalarda görülmektedir [16,18,23].

D.Qi vd. soya fasulyesi yağından elde ettikleri biodizelin sıkıştırma ateşlemeli dizel bir motorun performans ve emisyonları üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Biodizel yakıtının kullanımı ile motor gücünün neredeyse dizel yakıt ile aynı olduğunu, egzoz emisyonlarında ise CO, HC, NO_x ve is değerlerinin azaldığını vurgulanmıştır [24]. Karahan, kanola yağından elde edilmiş biodizel yakıtını direkt püskürtmeli dizel bir motorda kullanarak motor performans ve egzoz emisyonlarını deneysel ve sayısal olarak incelemiştir. Yapılan çalışma sonucunda, motorin kullanılan motorda özellikle 2400-3000 devirleri arasında tork ve gücün biodizele göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, biodizel yakıtının kullanıldığı motorda özgül yakıt tüketiminin, CO₂ ve NO emisyonlarının ise daha yüksek olduğu belirtilmektedir [25]. Motor performans ve emisyonları dışında, biodizel yakıtlarının motorlarda kullanılabilirliğinin bir başka göstergesi ise motorda oluşan titreşim yoğunluğu ve seviyesidir. Özellikle silindir içi yanma parametrelerine bağlı olarak gelişen titreşimler biodizel/motorin karışımları içerisindeki karışım yüzdelere bağlı olarak değiştiği vurgulanmıştır [26].

Lee ve Huh soya yağından üretilen soya yağı metil ester biodizel/motorin yakıt karışımları için püskürtme ve yanma olayını araştırmıştır. Çalışmada, farklı yakıtların motor performans ve emisyonlar üzerine etkisi incelenmiştir. Üç farklı oranda (%20, %60 ve %100) motorin yakıtına katılan biodizel yakıtlı çalışmalarda motorun az da olsa yanma sonu basınç değerlerinde azalmalar yaşanırken, NO emisyonları artış göstermiştir [27]. Saad vd. biodizel yakıtı kullanılan bir dizel motorunda silindir içi türbülans oluşumunu incelemişlerdir. Çalışmada, ANSYS-CFX yazılımı kullanarak üç boyutlu sayısal model oluşturulmuştur. Karışımın iyileşmesi ile biodizel yakıtlarının yanma verimini arttıracakları görülmüştür [28]. Bir başka çalışmada ise biodizel ve motorin yakıtları kullanılan bir dizel motorunun performans ve egzoz emisyon analizleri deneysel olarak araştırılmış, aynı zamanda sonuçlar hesaplamalı akışkan dinamikleri (CFD) yazılımı olan AVL FIRE sayısal sonuçları ile kıyaslanmıştır [29]. KIVA4-CHEMKIN kodlarının kullanıldığı bir başka çalışmada ise 5 farklı biodizel yakıtı, 3 farklı motor yükünde denenmiştir. Yapılan analizlerde yakıtların doymamışlık seviyesine göre değişen viskozite ve oksijen içerikleri gibi birçok etkenin CO ve NO_x emisyonları üzerinde etkili olduğu vurgulanmıştır [30]. Biodizel yakıtlarının silindir içi ısı ve akış davranışlarının incelendiği bir başka çalışmada, yüksek çözünürlükte kamera kullanılarak yakıt enjeksiyonu ve silindir içi akış davranışları incelenmiştir. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar, AVL FIRE 3D CFD yazılımı kullanılarak elde edilen simülasyon sonuçları ile kıyaslanmıştır [31]. Bu alandaki bir başka çalışmada, Jatropha biodizeli ile mineral dizel yakıtının Diesel-RK yazılımı kullanılarak motor sonuçları oluşturulmuştur. Dizel yakıtı ve saf biodizel yakıtlarının motorda kullanımı ile motor verimleri bakımından, deneysel ve sayısal veriler arasındaki benzerlik dikkat çekmektedir [32].

Bu çalışmada, dünyada kullanımı en yaygın olarak kabul edilen kanola yağı metil ester yakıtının motorine belirli oranlarda katılmasıyla, motor performans ve emisyon değişimi deneysel ve sayısal yanma analizleri ile birlikte incelenmiştir. Yanma ve emisyon analizleri hem deneysel hem de sayısal gerçekleştirilerek, elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan deney motorunun yanma odası, püskürtme sistemi ve kullanılan test yakıtları sayısal olarak modellenmiştir. Bu çalışma aynı zamanda, biodizel yakıtları gibi alternatif motor yakıtların motorlarda sayısal olarak modellenmesi ve yanma yorumlarının daha da genişletilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

2. Materyal ve Metot

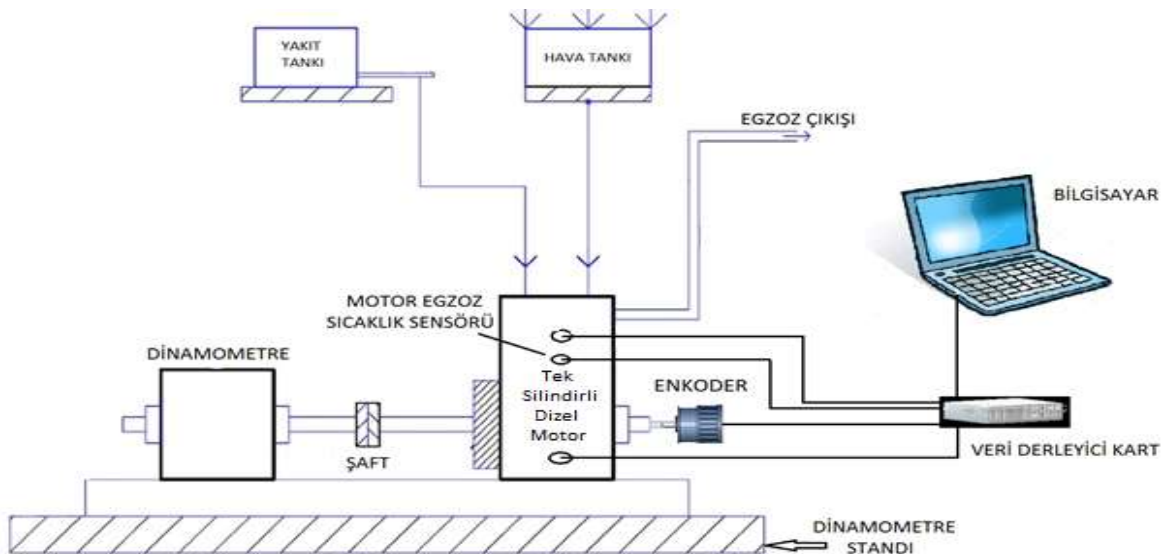
Çalışmada, kanola yağından elde edilen kanola yağı metil esteri (KYME) ve referans kabul edilen motorin (M) yakıtı kullanılmıştır. Tek silindirli direkt enjeksiyonlu dizel motor, Cumhuriyet

Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında bulunan ANKA marka elektrikli motor dinamometresine bir şaft aracılığı ile bağlanmıştır. Silindir içi basınç OPRANT marka optik sensör yardımıyla, krank açışı ise KUBLER marka enkoder tarafından ölçülerek veriler anlık olarak Febris Yanma Analiz programına aktarılmıştır. Şekil 1, Febris yanma analizi yazılımındaki motor özellikleri ekranını göstermektedir. Elde edilen veriler, bir veri derleyici kart aracılığı ile bilgisayar ortamına aktarılarak, sonuçlar kayıt altına alınmıştır.



Şekil 1. Febris yanma analizi yazılımında motor özellikleri ekranı

Deneylerde %100 motorin (M100), hacimsel olarak %90 motorin- %10 kanola yağı metil ester (KYME10), %80 motorin- %20 kanola yağı metil ester (KYME20) ve %70 motorin - %30 kanola yağı metil ester (KYME30) yakıtları kullanılmıştır. Bu yakıtların kullanıldığı motora ait güç, tork, özgül yakıt tüketimi, motor egzoz gaz sıcaklığı değişimleri 1250, 1500, 1750, 2000 ve 2250 d/d aralıklarında tam gaz ve tam yükte incelenmiştir. Egzoz emisyon değerlerinin tespiti Bosch Marka BAE350 Model egzoz emisyon cihazı ile yapılmıştır. Motor kararlı rejime geldikten sonra alınan ölçümlerde CO, HC ve NO emisyonları 5 farklı motor devri için kaydedilmiştir. Tablo 1’de deney motoruna ait teknik özellikler, Şekil 2’de ise deney düzeneğinin şematik yapısı görülmektedir.



Şekil 2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

Tablo 1. Deney motorunun teknik özellikleri

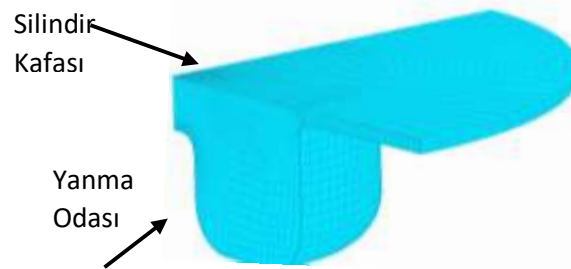
Deney Motoruna ait Teknik Özellikler	
Motor Adı	Antor 3LD 510
Motor Tipi	4- zamanlı, direkt enjeksiyonlu dizel motor
Silindir Sayısı	1
Silindir Hacmi-cm ³	510
ÇapxStrok mm x mm	85 x 90
Sıkıştırma Oranı	17,5:1
Maksimum Güç (kW)	8,8@3000
Maksimum Tork (Nm)	32,8@2000
Püskürtme Açısı	126°

Sayısal çalışma, AVL-FIRE yazılımının ESE-DIESEL kısmında gerçekleştirilmiştir. Modellemede ilk olarak, motor ve deney yakıtlarının özellikleri sisteme tanımlanmıştır. Literatürde en çok kabul gören Püskürtme modeli olarak WAVE modeli, türbülans modeli olarak k-zeta-f modeli ve yanma modeli olarak EFCM-3Z modeli kullanılmıştır [24]. Tablo 2, motorun sayısal modellenmesinde sisteme girilen sınır şartlarını göstermektedir. Deneysel ve sayısal çalışmada, piyasada satışı bulunan ve motorin yakıtı olarak adlandırılan Dizel EN590 yakıt türü seçilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Test yakıtlarına ait özellikler Tablo 3’de sunulmaktadır.

Tablo 2. Sınır Şartları

Başlangıç ve Sınır Koşulları	
Motor Hızı	2000 d/d
Hava giriş sıcaklığı	293,15 K
Hava giriş basıncı	1 Bar
Yakıt püskürtme sıcaklığı	330,15 K
Silindir kafası sıcaklığı	575,15 K
Silindir duvar sıcaklığı	475,15 K
Püskürtme aralığı	-20-0 KA
Yakıt tüketimi	1.9 lt/h

Şekil 3’de tek silindirli deney motoruna ait yanma odası geometri örgüsü görülmektedir. Hesaplamalar bu çalışmada ideal kabul edilen 50000 hücre için gerçekleştirilmiştir.

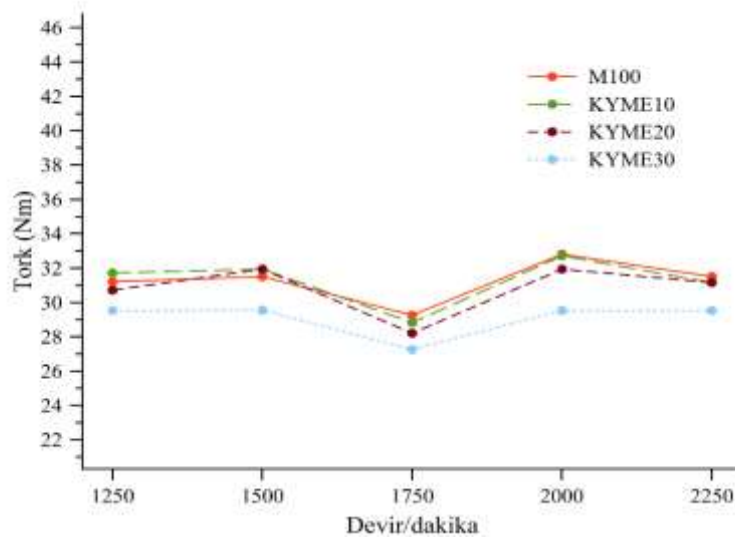
**Şekil 3.** Yanma odası geometrisi

Tablo 3. Dizel yakıtı ve kanola yağı metil ester yakıtlarının özellikleri [33,34].

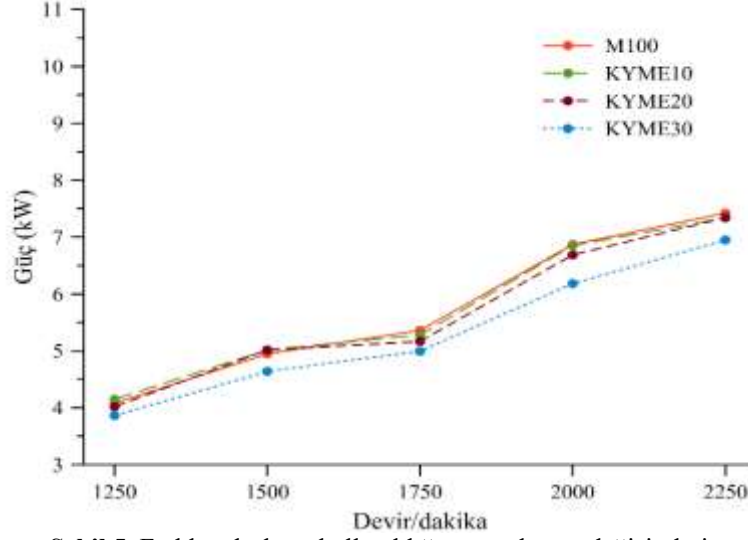
Özellikler	Dizel	Kanola Yağı Metil Ester
Yoğunluk (g/cm ³)	0.8424	0.881
Viskozite (mm ² /s)	3.4301	4.44
Akma Noktası (°C)	-6	-10.0
Donma Noktası (°C)	-	-12.9
Parlama noktası (°C)	58	135.7
Asit değeri (mg KOH/g)	0.15	0.72
Bakır şerit korozyonu (3 h 50 °C)	No 1A	No 1A
Setan indeksi (%)	57.8	47.2-55
Kalorifik Değer (Mj/kg)	43	37.5
Kükürt içeriği	0.154	0

3. Bulgular ve Tartışma

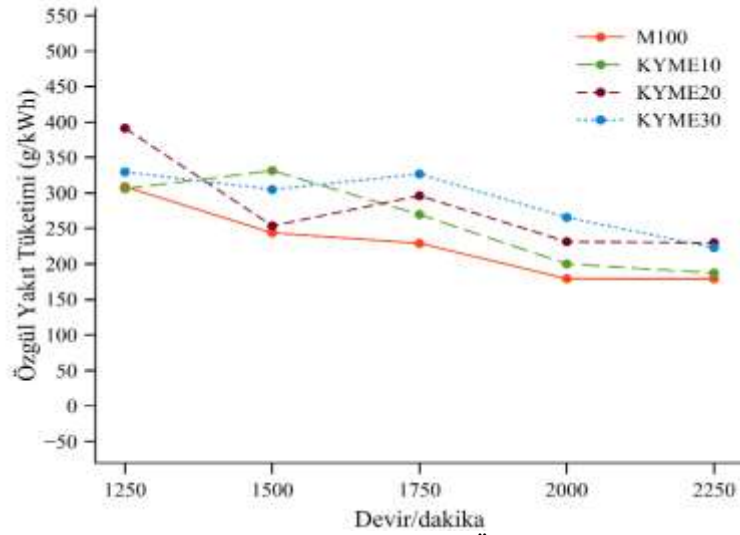
İçten yanmalı motorlarda performans ve emisyon karakteristikleri birçok bileşene bağlı olarak değişir [13, 25]. Özellikle dizel motorlarda tutuşma gecikmesi süresi, silindir içi yakıt hava hareketliliği, enjektör basıncı ve püskürtme açısı, yakıtın setan sayısı, viskozitesi ve bağ yapısı gibi birçok parametre yanma olayı ile yakından ilişkilidir. Şekil 4, motorin/kanola yağı metil ester karışımlarının kullanıldığı motor ait tork değerleri görülmektedir. Şekil incelendiğinde, bütün test yakıtları için maksimum motor torku 2000 d/d için elde edilmiştir. Özellikle KYME10 ve KYME20 yakıtlarının kullanıldığı motorda ki tork değerleri, M100 yakıtının kullanıldığı motorun tork değerlerine yakın olduğu görülmektedir. Ancak KYME30 yakıtı diğer yakıtlara kıyasla, motor torkunda yaklaşık olarak % 14,7 oranında azalmaya neden olmuştur. Maksimum motor torku M100 yakıtı kullanılan motorda elde edilmiştir. Referans kabul edilen M100 yakıtlı çalışmalara kıyasla, KYME yakıtının düşük ısıl değerleri motor torkunun azalmasına neden olmaktadır. Şekil 5, farklı yakıtlara ait hesaplanan motor güç parametrelerini, Şekil 6 ise motora ait ÖYT değerlerini göstermektedir. Motor tork grafiğine benzer durum burada da görülmektedir. Özellikle 2000 d/d 'da KYME10 VE KYME20 yakıtları referans kabul edilen M100 yakıtına yakın sonuçlar oluştursa da, KYME30 yakıtı ile motor gücünde %14,3 oranında bir azalma gerçekleşirken, ÖYT değerlerinde % 40 oranında bir artış gözlemlenmiştir. Motorda devir sayısının artmasıyla birlikte çevrim başına püskürtülen yakıt miktarlarındaki artışlar bütün test yakıtları için motor gücünü arttırmıştır. Referans kabul edilen motorin yakıtına belirli oranlarda ilave edilen KYME yakıtı motor gücünde azalmalara neden olmuştur. Karışım yakıtları içerisinde KYME oranının artmasına paralel olarak karışımın sahip olduğu düşük ısıl değer ve artan yakıt viskozitesi atomizasyon problemlerini beraberinde oluşturur. Biodizel yakıtlarının kimyasal yapısında ihtiva ettikleri oksijen molekülleri yakıtın kalorifik değerlerini azaltır. Bu azalma sonucunda, Şekil 6'da görüldüğü gibi, karışım oranının artmasına paralel olarak ÖYT değerleri de artırmaktadır.



Şekil 4. Farklı yakıtların kullanıldığı motorda tork değişimleri

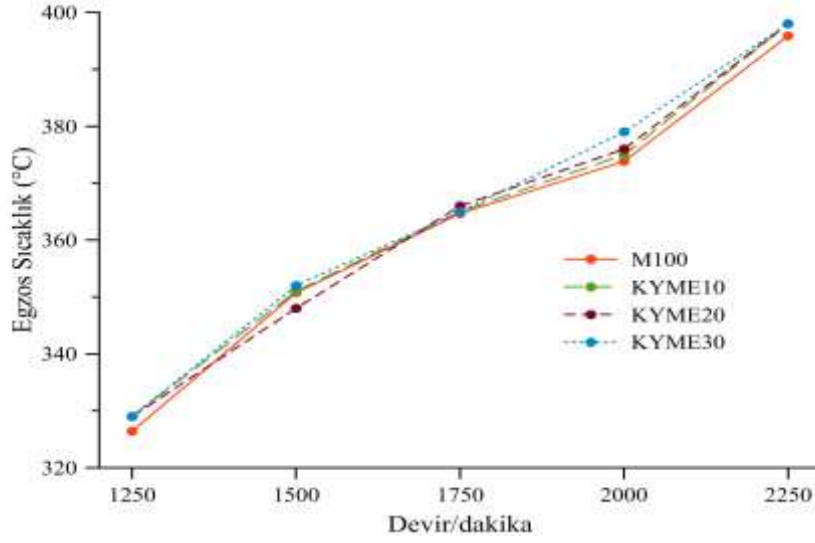


Şekil 5. Farklı yakıtların kullanıldığı motorda güç değişimleri



Şekil 6. Farklı yakıtların kullanıldığı motorda ÖYT değerindeki değişimler

Şekil 7, farklı motor devirleri ve yakıtlar için egzoz gazlarının sıcaklık değişimini göstermektedir. Bütün motor devirlerinde KYME karışimli yakıtlar motorin yakıtına kıyasla, egzoz gazı sıcaklıklarını arttırmıştır. Bilindiği gibi, motorlarda yanma sonu sıcaklıkları birçok değişkene bağlı gelişen bir parametredir. Özellikle KYME karışimli yakıtların sahip oldukları oksijen içeriği, silindir içerisinde yanmanın gelişmesine olumlu katkı sağlamıştır. KYME30 yakıtının motorda kullanımı ile maksimum egzoz gaz sıcaklıkları elde edilmiştir. Bu artışın bir başka nedeni ise, yakıtların sahip oldukları yoğunluk farkıdır. Bu durum, her bir çevrimde silindir içerisine püskürtülen yakıt miktarları değiştirmektedir. Çünkü biodizel yakıtlarının motorin yakıtlarına kıyasla sahip oldukları yüksek yoğunluk, birim hacimde daha fazla yakıtın silindir içerisine püskürtülmesine neden olur. Bu faktöründe gaz sıcaklıklarının yükselmesinde etkili olduğu söylenebilir.

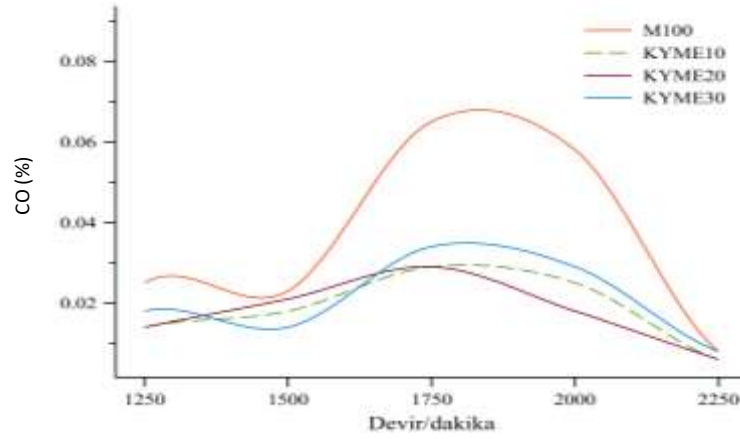


Şekil 7. Farklı yakıtların kullanıldığı motorda egzoz gaz sıcaklıklarındaki değişimler

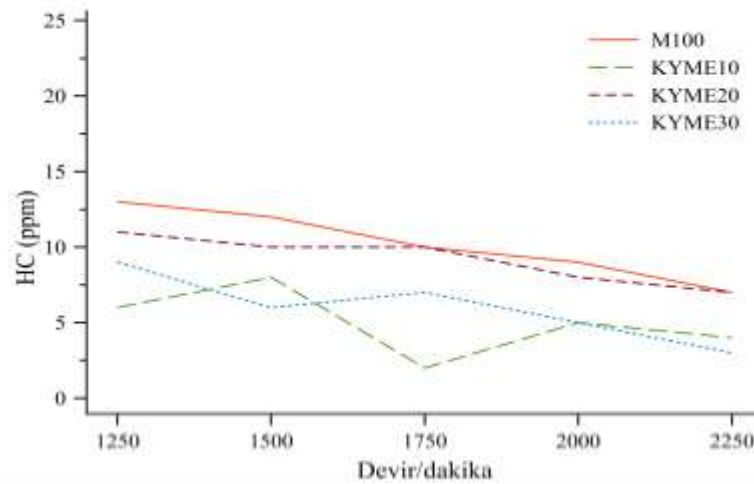
Son derece zehirleyici ve ölümcül bir gaz olan CO emisyonu, motorlu taşıtlardan kaynaklanan zararlı bir emisyon türüdür. Motorlarda hava fazlalık katsayısının bir fonksiyonu olarak değişen bu emisyonun temel oluşum sebebi oksijen yetersizliğidir. CO emisyonunun farklı motor devirlerinde ve farklı yakıt kullanımına bağlı olarak değişimi Şekil 8’de görülmektedir. Özellikle 1750-1800 d/d sonrasında silindir içi artan sıcaklıklar ve hava hareketliliği, CO emisyonlarının bütün test yakıtlarında azalmasına neden olmuştur. KYME karışimli yakıtlar incelendiğinde, M100 yakıtına kıyasla CO emisyonlarında ciddi azalmaların olduğu tespit edilmiştir. Özellikle yanmanın idealleşme eğilimi gösterdiği 2000-2250 d/d aralıklarında bütün test yakıtlarında CO emisyonlarında azalmalar görülmüştür. Aynı zamanda, karışım içerisindeki KYME oranının artışına paralel olarak da CO emisyonu azalmaktadır. Bu azalma biodizel yakıtlarının sahip oldukları oksijen içeriğinin bir sonucu olarak değerlendirilmektedir. M100 yakıtı ile kıyaslandığında 2000 d/d için, KYME karışimli yakıtlar CO emisyonlarında yaklaşık % 38-60 oranlarında bir azalmaya neden olmaktadır. Eksik yanma ürünlerinden biri olarak kabul edilen HC emisyonundaki değişim, farklı motor devirleri ve yakıtlar için Şekil 9’da görülmektedir. Genel olarak bütün test yakıtlarında, artan devir sayısı ile HC emisyonları azalmaktadır. M100 yakıtına kıyasla, KYME karışimli yakıtların oksijen içeriği ve artan gaz sıcaklıkları HC emisyonlarının yaklaşık %10-%35 gibi oranlarda azalmasına neden olmuştur. Bilindiği gibi, HC emisyonları silindir içi sıcaklıkların bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Dizel motorlarda bir başka önemli emisyon ise NO’dur. NO emisyonları silindir içi sıcaklık, yanma süreleri ve hava fazlalık katsayısının bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Bu çalışmada özellikle NO emisyonlarının pik yaptığı 1750 d/d için, M100 yakıtına kıyasla KYME karışimli yakıtlar NO emisyonlarının yaklaşık % 4-%10 oranlarında artmasına neden olmuştur. Özellikle KYME30 yakıtlı çalışmada en yüksek NO değeri tespit edilmiştir. Bu artışların temelinde artan gaz sıcaklıklarının olduğu söylenebilir. Şekil 10, farklı devir sayıları ve farklı yakıtlarla motorda oluşan NO değişimini göstermektedir.

Motorlardaki yanma ve emisyon analizleri, birtakım silindir içi parametrelerin elde edilmesi ile mümkündür. Bu parametrelerden ikisi, motor krank mili dönme açısını ölçen enkoder ve silindir içi basınç değişimini tespit eden optik basınç sensörleridir. Bu çalışmada, test yakıtlarının motor performans ve emisyon değişimlerinin yanı sıra, silindir içi basınç/krank açısındaki değişimleri ve ısı salınım oranları da hesaplanmıştır. Şekil 11’de, farklı yakıtlar kullanılan motora ait silindir içi basınç/krank açısındaki değişimler görülmektedir. Deneysel gerçekleştirilen bu ölçümlerde bütün test yakıtları için 200 çevrimin ortalama hesabı yapılarak hata payının en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Referans kabul edilen M100 yakıtına kıyasla, KYME10, KYME20 ve KYME30 yakıtlı çalışmalarda motorun silindir içi maksimum basınç değerleri çok az da olsa artmaktadır. Özellikle biodizel yakıtlarının yoğunluğunun motorine kıyasla fazla olması, enjektörden daha fazla yakıt kütlelerinin yanma odasına transferi anlamına gelmektedir. Bu durum KYME karışimli yakıt çalışmalarında, maksimum

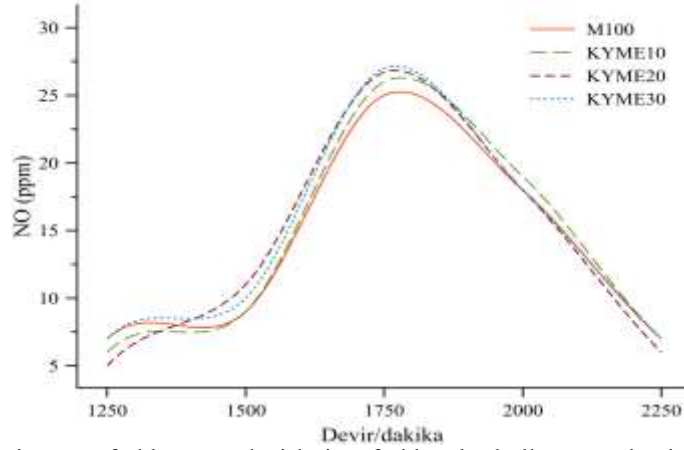
basınçların artmasının nedenlerinden biri olabilir. Bir başka etken ise biodizel yakıtlarının kimyasal yapısında buldukları oksijen içeriğidir. Oksijenin yanma olayına katılması ve pozitif katkısı, silindir içi sıcaklıkları arttırarak maksimum basınçların da bir miktar yükselmesine neden olmuştur. Nitekim bu sonuçlar AVL-FIRE progmanında yapılan yanma analizleriyle de örtüşmektedir. Farklı oranlarda biodizel yakıtlarla yapılan deneysel çalışmaların sayısal çalışmalarla olan benzerliği, test yakıtlarının sayısal sonuçlarını da geçerli kılmaktadır. Silindir içi basınç/krank açısı değişimlerinde dikkat çeken bir başka durum ise, biodizel karışımı yakıt çalışmalarında yanma fazında oluşan kaymadır. M100 yakıtının KYME karışımı test yakıtlarına kıyasla daha iyi buharlaşması ve hava ile kolay karışım oluşumu, bu yakıtın daha kolay tutuşmasını sağlar. Biodizel karışımı yakıtların yüksek viskozitesi ve düşük buharlaşma eğilimi, bu yakıtların karışım oluşumunu zorlaştırmaktadır. Şekil 12, farklı test yakıtlarının kullanıldığı motora ait net silindir içi ısı salınım oranı/krank açısı değişimini göstermektedir. Özellikle motorine KYME ilavesi, yakıtın yanmasıyla açığa çıkan maksimum enerji seviyesini arttırmaktadır. Isı salınım oranı aynı zamanda, yakıtın yanmasıyla oluşan toplam ısı salınım oranıdır. Toplam ısı salınım oranı yanma hakkında birtakım bilgiler sağlar. KYME karışımı yakıtların silindir içi basınç ve sıcaklık artışına paralel olarak, ısı salınım oranları da artmaktadır. Özellikle yakıtların tutuşma gecikmesi sürelerindeki artışların maksimum ısı salınım oranları üzerinde etkisi büyüktür. Bu duruma paralel olarak, silindir içi maksimum sıcaklıklarda artış göstermiştir.



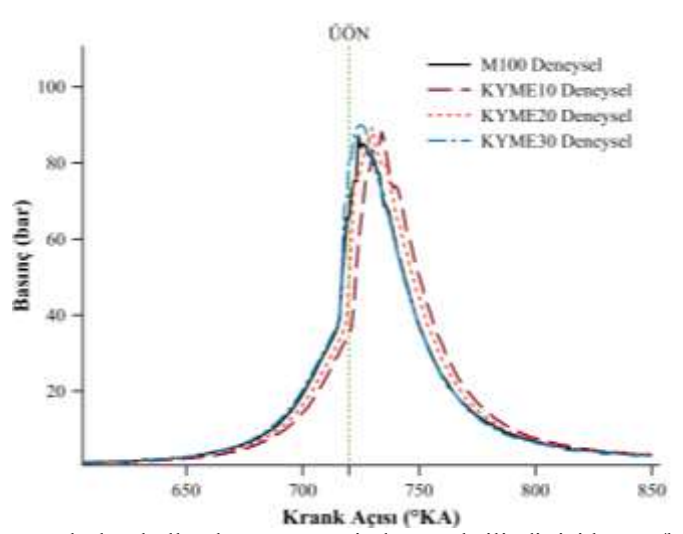
Şekil 8. CO emisyonunun farklı motor devirleri ve farklı yakıt kullanımına bağlı olarak değişimi



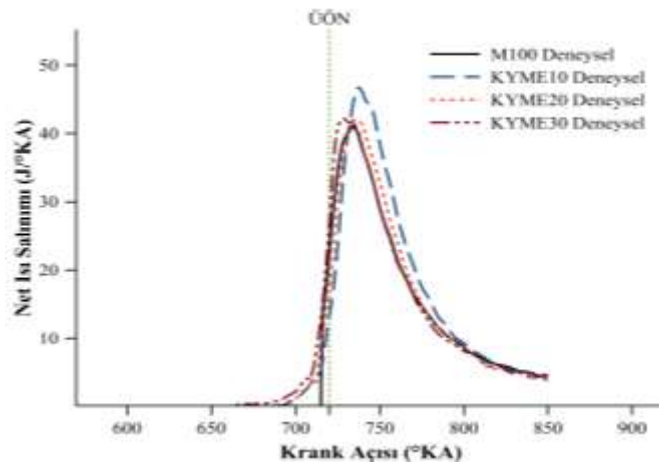
Şekil 9. HC emisyonunun farklı motor devirleri ve farklı yakıt kullanımına bağlı olarak değişimi



Şekil 10. NO emisyonunun farklı motor devirleri ve farklı yakıt kullanımına bağlı olarak değişimi



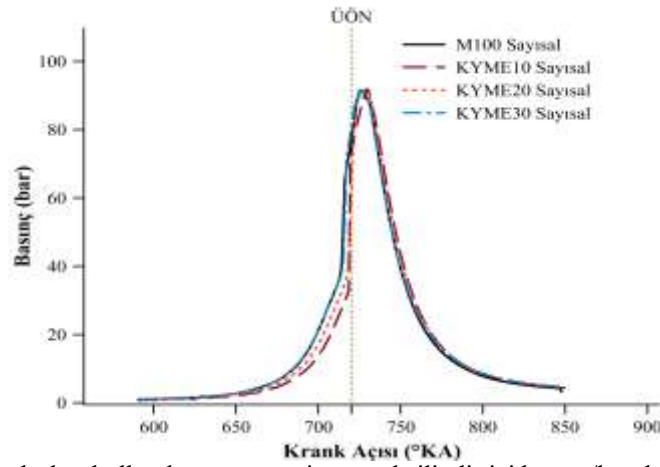
Şekil 11. Farklı test yakıtları kullanılan motora ait deneysel silindir içi basınç/krank açısı değişimi



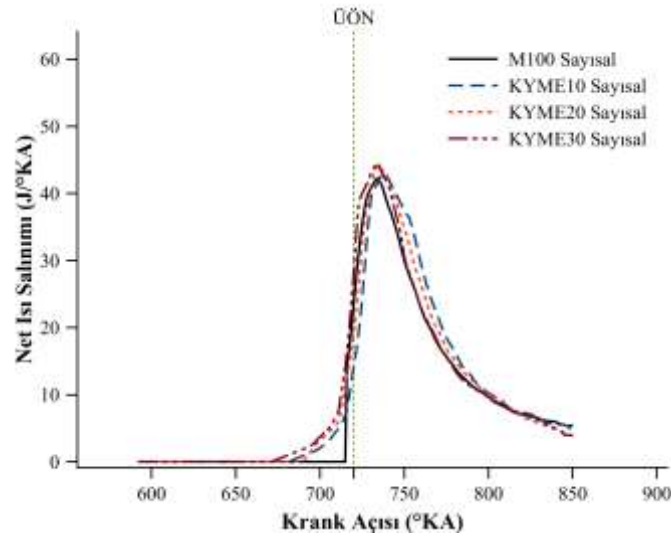
Şekil 12. Farklı test yakıtları kullanılan motora ait deneysel net ısı salınım oranı/krank açısı değişimi

AVL kütüphanesinde bulunan KYME yakıtının seçildiği numerik çalışmada, tıpkı deneysel çalışmada olduğu gibi hacimsel olarak M yakıtına belirli oranlarda KYME yakıtı dahil edilmiştir. Sayısal gerçekleştirilen bu çalışmada elde edilen sonuçlar incelendiğinde, deneysel veriler ile olan benzerlik dikkat çekmiştir. Sayısal çalışmada elde edilen bu başarı tamamıyla dinamik bir modellemenin gerçekleştirilmiş olunmasıdır. Gerek motor üreticisinden alınan teknik veriler (yanma odası geometrisi, püskürtme açısı, subap zamanlaması vb.), gerekse deneysel çalışmada elde edilen sınır şartlarının

belirlenmesi sayısal modellemedeki en önemli adımlar olmuştur. Sayısal ve deneysel çalışmada elde edilen silindir içi basınç/krank açısı değerleri arasındaki benzerlik tüm test yakıtlarında görülmektedir. Örneğin deneysel olarak gerçekleştirilen çalışmada silindir içi maksimum basınçlar, M100 yakıtı için 87,11 bar, KYME10 için 88,09 bar, KYME20 için 89,21 bar, KYME30 yakıtı için ise 90,73 bar olarak ölçülmüştür. Sayısal çalışmada ise bu değerler sırasıyla 88 bar, 88,1 bar, 88,7 bar, 90,2 bar olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre %98-%99 gibi bir benzerlik oranı elde edilmiştir. Bu çalışmada, deneysel çalışmada kullanılan motorun yanma odası geometrisi, enjeksiyon zamanlaması, miktarı, püskürtme açısı, nozul çapları, subapların açılma-kapanma zamanlaması gibi birçok teknik veri AVL-FIRE programında birebir modellenmiştir. Böylece bu çalışmadaki elde edilen deneysel ve sayısal sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuş, sayısal modelin geçerliliği de tespit edilmiştir. Şekil 13’de, M100 ve KYME10, KYME20, KYME30 yakıtlarının kullanıldığı motora ait silindir içi basınç/krank açısı değişimi sayısal olarak görülmektedir. Aynı zamanda Şekil 14 ise M100, KYME10, KYME20 ve KYME30 yakıtlarının kullanıldığı motora ait ısı salınım oranı/krank açısı değişimi görülmektedir.



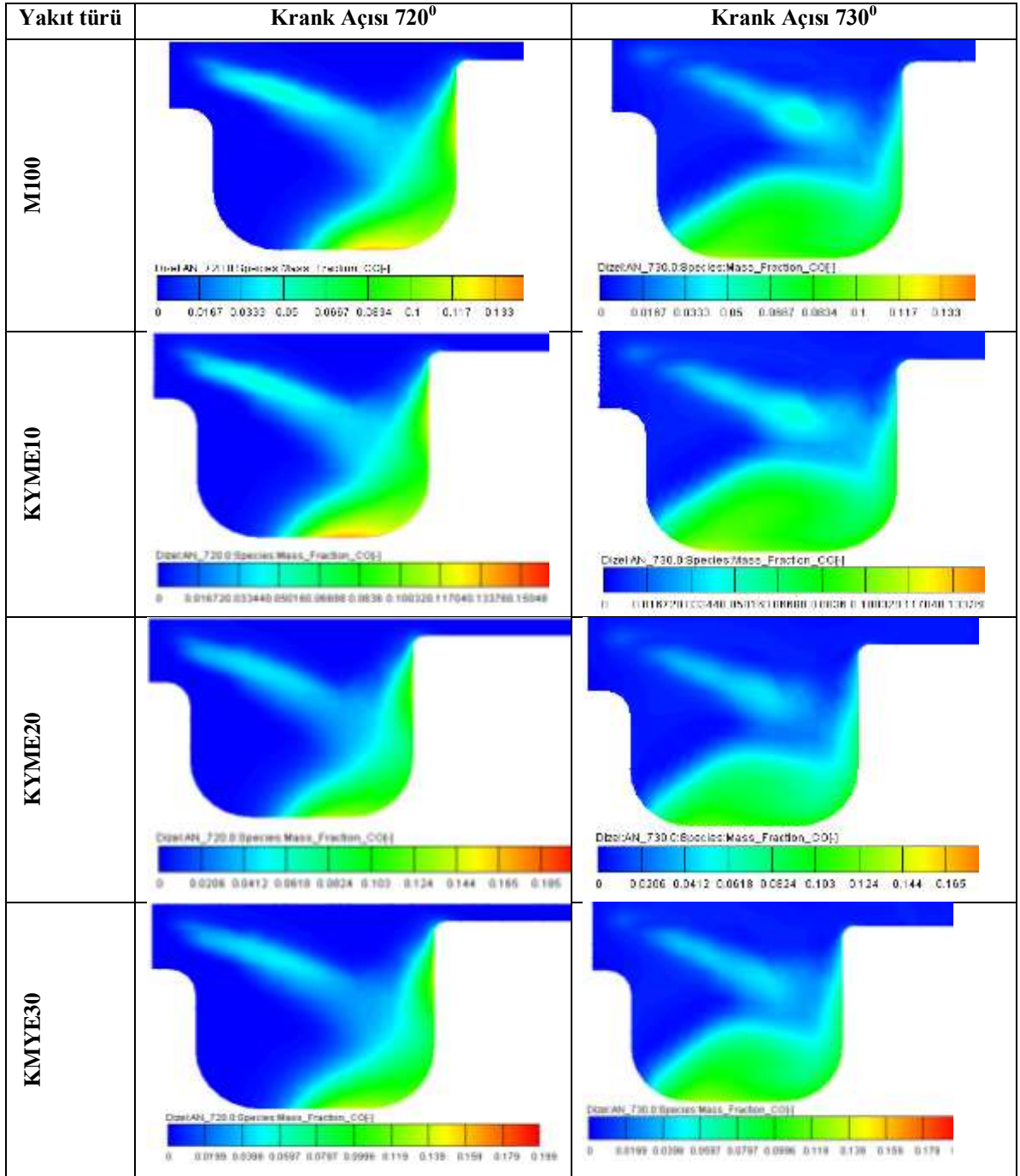
Şekil 13. Farklı test yakıtları kullanılan motora ait sayısal silindir içi basınç/krank açısındaki değişimler



Şekil 14. Farklı test yakıtları kullanılan motora ait sayısal net ısı salınım oranı/krank açısı değişimi

Sayısal analizlerde ayrıca, 4 farklı yakıt türüne ait CO oluşumu, 2 farklı krank açısında incelenmiştir. Sayısal çalışmada, kanola yağı metil esteri için hacimsel olarak %10, %20 ve %30 oranları belirlenmiştir. Silindir içi hava hareketliliği, oksijen konsantrasyonu ve sıcaklık gibi farklı parametrelere bağlı olarak gelişen CO oluşumu Şekil 15’de görülmektedir. Yakıtın püskürtüldüğü alan bölgesinde daha fazla geliştiği ve krank açısındaki artışla artan silindir içi hava hareketliliği ile daha fazla oksijenle bağ yaparak CO seviyesinin azaldığı görülmektedir. Özellikle enjektör tarafından yanma odası oyuklarına yapılan püskürtme, bu bölgelerde bulunan yakıtın duvar ile etkileşimini geliştirmiş ve yakıtın

daha hızlı buharlaşmasını ve yanmasını sağlamıştır. CO zehirleyici ve eksik yanma sonucunda oluşan zararlı bir emisyon türüdür. Büyük oranda hava/yakıt oranının bir fonksiyonu olarak değişir. Silindir içerisinde farklı krank açılarındaki oluşan CO emisyon oluşumu bütün test yakıtları için ayrı ayrı elde edilmiştir. Motorda üst ölü nokta olarak kabul edilen 720 krank açısından önce ve sonra gerçekleşen CO emisyon oluşumları 720° ve 730° olmak üzere 2 farklı krank açısında incelenmiştir. Şekil 15 incelendiğinde, en yüksek CO oluşumu %100 motorin kullanılan çalışmada elde edilmiştir. Biodizel yakıtlarının bünyesinde ihtiva ettikleri oksijen içeriğinin yanmayı iyileştiren bir etken olarak düşünülmektedir. Biodizel yakıtın oranının artmasıyla birlikte, yanmanın iyileşmesinin bir sonucu olarak CO emisyonları azalmıştır. Bütün test yakıtlarında, silindir içi sıcaklık ve basınç artışına paralel olarak yakıtın buharlaşması ve devamında hava ile karışımı 720° krank açısında daha net görülmektedir. Püskürtmenin devam ettiği 730° krank açısında ise yanma odasında yanma etkisinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 15. Farklı krank açılarındaki CO oluşum

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, motorin ve biodizel/motorin karışımli yakıtların motor performans, emisyon ve yanma analizleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçları maddeler halinde sıralamak gerekirse;

a) Motor performans deneyleri sonucunda, KYME10, KYME20 ve KYME30 yakıtlarının kullanımıyla birlikte motor tork ve güç değerlerinin azaldığı, ÖYT değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Özellikle maksimum momentin elde edildiği 2000 d/d incelendiğinde, KYME karışımli yakıtlar motor torkunda yaklaşık %14,7 oranında, motor gücünde %14,3 oranında azalmalara, ÖYT değerlerinde ise karışım oranına bağılı olarak %40 'lara varan artışlara neden olmuştur.

b) Egzoz emisyon ölçümlerinde M100 yakıtlı çalışma ile kıyaslandığında, KYME10, KYME20 ve KYME30 yakıtlarının motorda kullanımıyla CO emisyonlarında %38-60 oranlarda, HC emisyonlarında %10-%35 gibi değişen oranlarda azalmalar, NO emisyonlarının ise yine karışım oranına bağılı olarak % 4-%10 gibi değişen oranlarda artışlar görülmüştür.

c) Hem deneysel hem de sayısal gerçekleştirilen yanma analizlerinde, KYME karışımli yakıtların silindir içi maksimum basınç ve ısı salınım oranlarını arttırdığı gözlemlenmiştir.

d) Sayısal yanma analizlerinde silindir içi basınç ve ısı salınım oranlarındaki değişimler ile deneysel veriler ile arasında büyük bir benzerlik tespit edilmiştir.

e) Hem deneysel hem de sayısal sonuçlar incelendiğinde, biodizel yakıtlarının motorin yakıtına kıyasla yüksek viskozite ve düşük buharlaşma derecesinin silindir içi basınç ve ısı salınım oranları üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

f) M100 yakıtına kıyasla, biodizel karışımli yakıtların yanma odasında varlığını daha uzun süre devam ettirdiği AVL FIRE programında gerçekleştirilen sayısal çalışmasında görülmüştür.

g) Farklı çalışma şartları ve yakıtlar kullanılarak, deneysel ve sayısal motor yanma analizleri gerçekleştirilebilir.

Teşekkür

Bu çalışmayı, TEKNO.020 No'lu proje kapsamında maddi olarak destekleyen CÜBAP'a ve çalışanlarına teşekkürlerimizi sunarız.

Yazarların Katkısı

Yazarların makaleye katkısı eşittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Acharya N., Nanda P., Panda S., Acharya S. 2017. Analysis of properties and estimation of optimum blending ratio of blended mahua biodiesel. Engineering Science and Technology, an International Journal, 20: 511-517.
- [2] Milano J., Ong H.C., Masjuk H.H., Silitonga A.S., Chen W.H., Kusumo F., Dharma S., Sebayang A.H. 2018. Optimization of biodiesel production by microwave irradiation-assisted transesterification for waste cooking oil-Calophyllum inophyllum oil via response surface methodology. Energy Conversion and Management, 158: 400-415.
- [3] Murillo S., Miguez J.L., Porteiro J., Granada E., Moran J.C. 2007. Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. Fuel, 86 (12): 1765-1771.

- [4] Hwang J., Qi D., Jung Y., Bae C. 2014. Effect of injection parameters on the combustion and emission characteristics in a common-rail direct injection diesel engine fueled with waste cooking oil biodiesel. *Renewable Energy*, 63: 9-17.
- [5] Damanik N., Ong H.C., Chong W.T., Silitonga A.S. 2017. Biodiesel production from *Calophyllum inophyllum*_palm mixed oil. *Energy Source Part A*, 39: 1283-1289.
- [6] Ibrahim A. 2018. An experimental study on using diethyl ether in a diesel engine operated with diesel-biodiesel fuel blend. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 21: 1024-1033.
- [7] Agarwal A.K, Shrivastava A., Prasad R.K. 2016. Evaluation of toxic potential of particulates emitted from *Jatropha* biodiesel fuelled engine. *Renewable Energy*, 99: 564-572.
- [8] Ozener O., Yuksek L., Ergenc A.T., Ozkan M. 2014. Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. *Fuel*, 115: 875-883.
- [9] An H., Yang W.M., Maghbouli A., Li J., Chou S.K., Chua K.J. 2013. Performance, combustion and emission characteristics of biodiesel derived from waste cooking oils. *Applied, Energy*, 112: 493-499.
- [10] Chellam S., Kulkarni P., Fraser M.P. 2005. Emissions of organic compounds and trace metals in fine particulate matter from motor vehicles: a tunnel study in Houston, Texas. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55 (1): 60-72.
- [11] Zhang Y., Boehman A.L. 2007. Impact of biodiesel on NOx emissions in a common rail direct injection diesel engine. *Energy Fuels*, 21 (4): 2003.
- [12] Szybist J.P., Boehman A.L., Taylor J.D, McCormick R.L. 2005. Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NOx effect. *Fuel Process Technology*, 86 (10): 1109-1126.
- [13] Ozturk E. 2015. Performance, emissions, combustion and injection characteristics of a diesel engine fuelled with canola oil-hazelnut soap stock biodiesel mixture. *Fuel Process Technology*, 129: 183-191.
- [14] InWong K., Wong P.K., Cheung C.S., Vong C.M. 2013. Modeling and optimization of biodiesel engine performance using advanced machine learning methods. *Energy*, 55: 519-528.
- [15] Chiatti G., Chiavola O., Palmieri F., Albertini S. 2014. Combustion and emissions characterization of biodiesel blends in a city-car engine. *Energy Fuels*, 28 (8): 5076-5085.
- [16] Wei L., Cheung C.S., Ning Z. 2017. Influence of waste cooking oil biodiesel on combustion, unregulated gaseous emissions and particulate emissions of a direct-injection diesel engine. *Energy*, 127: 175-185.
- [17] An H., Yang W.M., Maghbouli A., Li J., Chou S.K., Chua K.J., Wang J.X., Li L. 2014. Numerical investigation on the combustion and emission characteristics of a hydrogen assisted biodiesel combustion in a diesel engine. *Fuel*, 120: 186-194.
- [18] Şanlı H., Canakçı M., Alptekin E., Turkcan A., Ozsezen A.N. 2015. Effects of waste frying oil based methyl and ethyl ester biodiesel fuels on the performance, combustion and emission characteristics of a DI diesel engine. *Fuel*, 159: 179-187.
- [19] Chauhana B.S., Kumara N., Chob H.K. 2012. A study on the performance and emission of a diesel engine fueled with *Jatropha* biodiesel oil and its blends. *Energy*, 37: 616-622.
- [20] Ghobadian B., Rahimi H., Nikbakht A.M., Najafi G., Yusaf T.F. 2009. Diesel engine performance and exhaust emission analysis using waste cooking biodiesel fuel with an artificial neural network. *Renewable Energy*, 34: 976-982.
- [21] Cetinkaya M., Ulusoy Y., Tekin Y., Karaosmanouğlu F. 2005. Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 46: 1279-1291.
- [22] Petranović Z., Bešenić T., Vujanović M., Duić N. 2017. Modelling pollutant emissions in diesel engines, influence of biofuel on pollutant formation. *Journal of Environmental Management*, 203: 1038-1046.
- [23] Attia A.M., Hassaneen A.E. 2016. Influence of diesel fuel blended with biodiesel produced from waste cooking oil on diesel engine performance. *Fuel*, 167: 316-328.
- [24] Qi D. H., Geng L. M, Chen H., Bian Y. Z., Liu J., Ren X.C. 2009. Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil. *Renewable Energy*, 34 (12): 2706-2713.

- [25] Karahan Ş. 2011. Biodiesel ile çalışan diesel motorunda ECFM-3Z (Extended Coherent Flame Model-3 Zones) modelinin performans ve emisyon simülasyonuna yaklaşım. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] Alisarei A.T., Ghobadian B., Hashjin T.T., Mohtasebe S.S. 2012. Vibration analysis of a diesel engine using biodiesel and petrodiesel fuel blends. *Fuel*, 102: 414-422.
- [27] Lee Y., Huh K.Y. 2013. Numerical study on spray and combustion characteristics of diesel and soy-based biodiesel in a CI engine. *Fuel*, 113: 537-545.
- [28] Saad I., Bari S, Hossain S. N. 2013. In-cylinder air flow characteristics generated by guide vane swirl and tumble device to improve air-fuel mixing in diesel engine using biodiesel. *Procedia Engineering*, 56: 363-368.
- [29] Hassan N.M.S, Rasul M.G., Harch C.A. 2015. Modelling and experimental investigation of engine performance and emissions fuelled with biodiesel produced from Australian Beauty Leaf Tree. *Fuel*, 150: 625-635.
- [30] Li H., Yang W., Zhou D., Yu W. 2018. Numerical study of the effects of biodiesel unsaturation on combustion and emission characteristics in diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, 137: 310-318.
- [31] Lešnik L., Vajda B., Žunič Z., Škerget L., Kegl B. 2013. The influence of biodiesel fuel on injection characteristics, diesel engine performance, and emission formation. *Applied Energy*, 111: 558-570.
- [32] Paul G., Datta A., Mandal B.K. 2014. An Experimental and Numerical Investigation of the Performance, Combustion and Emission Characteristics of a Diesel Engine Fueled with Jatropa Biodiesel. *Energy Procedia*, 54: 455-467.
- [33] Boz N., Kara M., Sunal O., Alptekin E., Değirmenbaşı N. 2009. Investigation of the fuel properties of biodiesel produced over an alumina-based solid catalyst. *Turkish Journal of Chemistry*, 33: 433-442.
- [34] Elkelawya M., Bastawissia H.A., Esmaeila K.K., Radwana A.M., Panchalb H., Sadasivunic K.K, Ponnammac D., Walvekard R. 2019. Experimental studies on the biodiesel production parameters optimization of sunflower and soybean oil mixture and DI engine combustion, performance, and emission analysis fueled with diesel/biodiesel blends. *Fuel*: 255: 115791.

Araştırma Makalesi / Research Article

Developing Prediction System for Solar Power Plant Using Machine Learning Algorithms

Yusuf UZUN*

*Necmettin Erbakan University, Faculty of Seydisehir A.C. Engineering, Department of Computer Engineering,
Konya, Turkey
(ORCID: 0000-0002-7061-8784)*

Abstract

The use of renewable energy sources in the production of electricity has become inevitable in order to reduce the greenhouse gases left in the atmosphere that cause the Earth to warm up. Although countries on a national basis have implemented a number of policies to support electricity generated from renewable energy sources, investments to produce electricity without a license on a local basis are not desirable. According to the climatic conditions of the power plant of 1 MW installed founded in Konya and power plant production data are monitored. Machine learning is a sub-branch of artificial intelligence that deals with the design and development of algorithms that allow computers to develop their behavior based on experimental data. In this study, Naive Bayes, Decision Tree, CN2 Rule Induction, Random Forest, Support Vector Machine, k-Nearest Neighbor, Artificial Neural Network, Logistic Regression and AdaBoost machine learning algorithms are used for prediction and classification. Generally, energy investors are curious about the return on their investment. It is very important for energy providers to predict how much electricity will be generated from existing solar power plants and accordingly determine the measures they will take to meet the electricity demand in the future. ROC analyzes were performed for machine learning models and performance evaluation was performed. In this study, the best performance estimation value obtained from the solar power plant depending on the weather conditions was obtained with 92.24% accuracy.

Keywords: Renewable sources, machine learning, ROC analysis.

Makine Öğrenmesi Algoritmalarını Kullanarak Güneş Enerjisi Santrali İçin Tahmin Sistemi Geliştirme

Öz

Dünya'nın ısınmasına neden olan atmosfere bırakılan sera gazlarını azaltmak için elektrik üretiminde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması kaçınılmaz hale gelmiştir. Ulusal bazda olan ülkeler, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektriği desteklemek için bir dizi politika uygulamış olsalar da, yerel olarak lisanssız elektrik üretmek için yatırım yapılması istenmemektedir. Konya'da kurulan 1 MW'lık santralin iklim koşullarına göre santral üretim verileri izlenmektedir. Makine öğrenmesi, bilgisayarların deneysel verilere dayalı davranışlarını geliştirmelerine izin veren algoritmaların tasarımı ve geliştirilmesi ile ilgilenen yapay zekânın alt koludur. Bu çalışmada Naive Bayes, Karar Ağacı, CN2 Kural İndüksiyonu, Rastgele Orman, Destek Vektör Makinesi, k-En Yakın Komşu, Yapay Sinir Ağı, Lojistik Regresyon ve AdaBoost makine öğrenme algoritmaları, tahmin ve sınıflandırma işlemleri için kullanılmıştır. Genel olarak, enerji yatırımcıları yatırımlarının geri dönüşünü merak etmektedirler. Enerji tedarikçileri için mevcut güneş enerji santrallerinden ne kadar elektrik üretileceğini tahmin etmek ve buna bağlı olarak gelecekte elektrik talebini karşılamak için alabilecekleri önlemleri belirlemek çok önemlidir. Makine öğrenmesi modelleri için ROC analizleri ve performans değerlendirmesi yapıldı. Bu çalışmada, hava şartlarına bağlı olarak güneş enerjisi santralinden elde edilen en iyi performans tahmin değeri % 92,24 doğrulukla elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Yenilenebilir kaynaklar, makine öğrenmesi, ROC analizi.

*Sorumlu yazar: yuzun@erbakan.edu.tr

Geliş Tarihi: 18.06.2019, Kabul Tarihi: 05.12.2019

1. Introduction

Since electric energy is easily transformed into energy types, it is one of the most widely used energy types today. As a result of the use of coal and petroleum-based energy sources used in electricity generation, greenhouse gases released to the atmosphere cause global warming. In global warming, floods in some parts of the country due to climate change are seen as global problems such as drought in some regions and desertification in the world. The constant increase of the human population and the widespread use of electric energy cause these problems to grow even more. Energy supply companies are trying to meet this increasing energy demand. For the energy supply companies, the change in the production amounts due to the climate conditions in the power plants that generate electricity from the solar, wind and wave energy is an important problem. Accurate estimation of the amount of energy produced by these plants before production is very important in terms of network reliability. Inaccurate estimation of the amount of energy produced by renewable energy sources, voltage drop in the network, frequency change etc. causes undesirable situations. Machine learning is a discipline related to learning and extracting rules from data. It is used to enable computers to learn information by using a set of experiences. These methods used in machine learning include concept learning from data. Researchers grouped machine learning techniques into three categories. These categories are active learning through interaction method, learning by using previous knowledge and learning step by step [1]. Machine learning is the operation of a number of numerical methods in order to improve system performance by gaining knowledge from the experiences obtained [2]. Yumurtaci suggested an ANN controller approach to provide energy management and performance of a hybrid system including hydrogen, wind and solar energy technologies [3]. Kulaksiz et al., presented a Genetic Algorithm (GA) method to improve the maximum power point tracing capacity of a photovoltaic system [4]. Sharma et al., proposed an optimal power point tracking and control method for a hybrid renewable energy system under an independent environment [5]. Raju et al., suggested the application of the improved distributed energy management system and request management of a solar microgrid using a multiagent system coordination method [6].

Researchers working in the field of machine learning are working on a number of methods to obtain accurate and understandable rules and to achieve high accuracy estimates. In this study, a prediction system will be developed by obtaining correct, understandable and valid rules using Naive Bayes, Decision Tree, CN2 Rule Induction, Random Forest, Support Vector Machine, k-Nearest Neighbor, Artificial Neural Network, Logistic Regression and AdaBoost machine learning algorithms. ROC analyzes were performed for machine learning models and performance evaluation was performed. Estimation and rule extraction will be carried out on the dataset obtained from the solar power plant.

2. Material and Methods

2.1. Machine learning algorithms

In this study, Naive Bayes, Decision Tree, CN2 Rule Induction, Random Forest, Support Vector Machine (SVM), k-Nearest Neighbor (kNN), Artificial Neural Network (ANN), Logistic Regression and AdaBoost machine learning algorithms were used to develop the prediction system.

Naive Bayes is a simple and fast statistical machine learning algorithm that uses a simplified version of the Bayes rule to calculate the probability of categorical attribute values given as input in a dataset. The previous probability states and conditional attributes in the categories are estimated from the frequency values calculated from the training data [7]. In the Decision Tree, which is commonly used in classification processes, the aim is to create a decision model that predicts the value of the class attribute based on the input attributes in the dataset. A decision tree model is similar to a tree. Here, each branch specifies the result value of the comparison operation on the previous node, and after each calculation of the attribute values, each sheet node indicates a class label. The paths from root to leaf represent classification rules [8]. The CN2 Rule Induction is a machine learning algorithm of classification and estimation developed for efficient and efficient extraction of simple, understandable rules in the form of "if - then - class" [9]. The Random Forest algorithm proposed by Ho is a learning method used in a number of tasks such as classification, regression and prediction. Random Forest was created by combining decision tree models. The structure of each tree in the model was developed from

a boot sample taken from the training data [10]. The kNN algorithm is used for estimation problems such as classification and regression. The k in the sample area is a method that searches for the nearest educational samples and uses their averages in prediction procedures. The nearest neighbors to K is a method used to find the closest point k to a given data point at a given metric value [11]. SVM is a popular machine learning algorithm that performs classification tasks by creating hyperplanes in a multidimensional area that separates the status of different class labels. SVM is used for both regression and classification operations with large-scale continuous or categorical values [12]. ANN is a very popular method which has been developed by inspiring from the neural networks in the brain. The backpropagation algorithm for the calculation of the weights to be used in the ANN was used. Basically, ANN consists of a single input layer, at least one hidden layer, a single output layer, and weighted interconnection that connect the nodes in those layers. The number of nodes used in the input and output layers depends on the type of problem [13]. AdaBoost, the abbreviation of Adaptive Boost algorithm, is a machine learning algorithm created by combining several weak classifiers. This is a meta algorithm and can be used with many other learning algorithms to improve their performance. AdaBoost is sensitive to noisy data and outliers. Otherwise, the problem of over-learning is less sensitive than most learning algorithms [14].

2.2. Solar power plant

The use of renewable energy sources is increasing day by day and the infrastructure of the production system is shifting from the central network to many small capacity production centers called as distributed network. As of June 2, 2015, 3152.7 GWh energy was generated from the installation of the solar power plant in the KONYA Organized Industry. For example, on June 16, 2015, 5137 KWh was produced and on June 16, 2016, approximately 5943 KWh was produced in daily energy production. The cost of the installed solar power plant is approximately 1.1 million dollars and the income obtained in 16 months is 409859 dollars. According to our calculations, the cost of the plant can be met in approximately 4 years. The ground floor of the power plant is approximately 19000 quadrat meters and the floor costs about 800000 dollars.

A representative view of the solar power plant in Konya is shown in Figure 1 (a). 1 MW grid connected solar power plant has a surface area of 20000 m². SPP location has 37 degrees north latitude and 32 degrees east longitude. Sunshine duration is 2640 hour/year and annual solar radiation is 1311 kWh/m² year. Solar power plant has 4200 solar panels having 240 W power rating and 55 solar inverters having 20 kW power output. Solar panels with stainless steel structure have 20 degrees angle on the South-East direction. The solar power plant field has about 0.5 km distance from the center of the power distribution substation. The single line diagram of the solar power plant is shown in Figure 1 (b).



Figure 1. (a) Representative view of solar power plant in Konya region. (b) Solar power plant single line scheme.

2.3. Dataset

The Solar Power Plant dataset obtained from the 1 MW solar power plant in Konya was used for the development of the estimation system and the rule extraction by using machine learning algorithms. The SPP dataset with two class values consists of 776 samples and contains 7 attributes. Before starting the

experimental study, missing and inconsistent data were extracted from the SPP dataset. The attribute names, and data type (continuous/categorical) of attributes are shown in Table 1.

Table 1. SPP dataset.

Attributes	Data type
Datetime	Continuous
Energy Generation	Continuous
Tilted Irradiation	Continuous
Average Time to Sun	Continuous
Average Humidity	Continuous
Average Wind Speed	Continuous
Performance (Class)	Categorical

The continuous values of the performance class attribute of the SPP dataset were converted to 2-class categorical values with 0 and 1 format.

3. Results and Discussion

In this study, classification, estimation and rule extraction were performed by using machine learning algorithms using SPP data set. In order to determine the success of the results, ROC analysis method was applied to test procedures. The confusion matrix is frequently used to compare the estimates of the target (class) attribute and the actual values in order to assess the performance of the classification models used in machine learning. The sample confusion matrix of a data set with "yes", "no" class values were shown in Figure 2.

		PREDICTED		TOTAL
		NO	YES	
ACTUAL	NO	TN 100	FP 20	120
	YES	FN 10	TP 200	210
TOTAL		110	220	

Figure 2. Confusion matrix structure.

Each row of the matrix represents the instances in an actual class while each column represents the instances in a predicted class. Where the classification estimates will have one of the following four evaluations [15].

- True Positive (TP): The algorithm output "yes", in the actual case "yes".
- False Positive (FP): The algorithm outputs "yes", but the actual status is "no".
- False Negative (FN): The algorithm outputs "no", but the actual status is "yes".
- True Negative (TN): The algorithm output "no", in the actual case "no".

These evaluations were used for calculate the sensitivity, specificity, selectivity and accuracy values. Confusion matrix diagrams which are used in ROC analysis of machine learning algorithms were calculated and were shown in Figure 3.

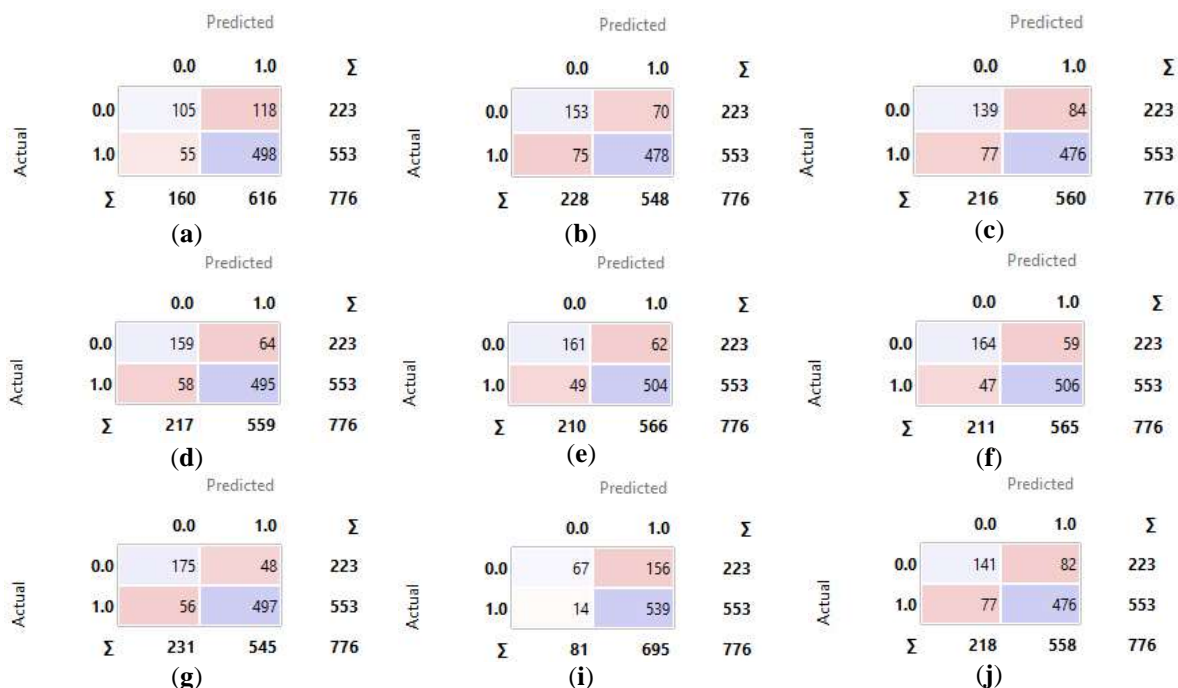


Figure 3. (a) Confusion matrix for Naive Bayes. (b) Confusion matrix for Decision Tree. (c) Confusion matrix for CN2 Rule Inducer. (d) Confusion matrix for Random Forest. (e) Confusion matrix for kNN. (f) Confusion matrix for SVM. (g) Confusion matrix for ANN. (i) Confusion matrix for Logistic Regression. (j) Confusion matrix for AdaBoost.

The performance evaluation of the used machine learning algorithms has been carried out by performing ROC (Receiver Operating Characteristics) analysis. The ROC curve results from the ratio of the sensitivity value to the precision value when the threshold value used to differentiate in binary classification systems differs. In simple terms, it can be expressed as the ratio of right positive to false positives. In this analysis, it is aimed to use a variable (continuous variable) that takes continuous values in a certain definition range as a diagnostic test. The ROC curves of the machine learning algorithms revealed according to the state of the class values were shown in Figure 4.

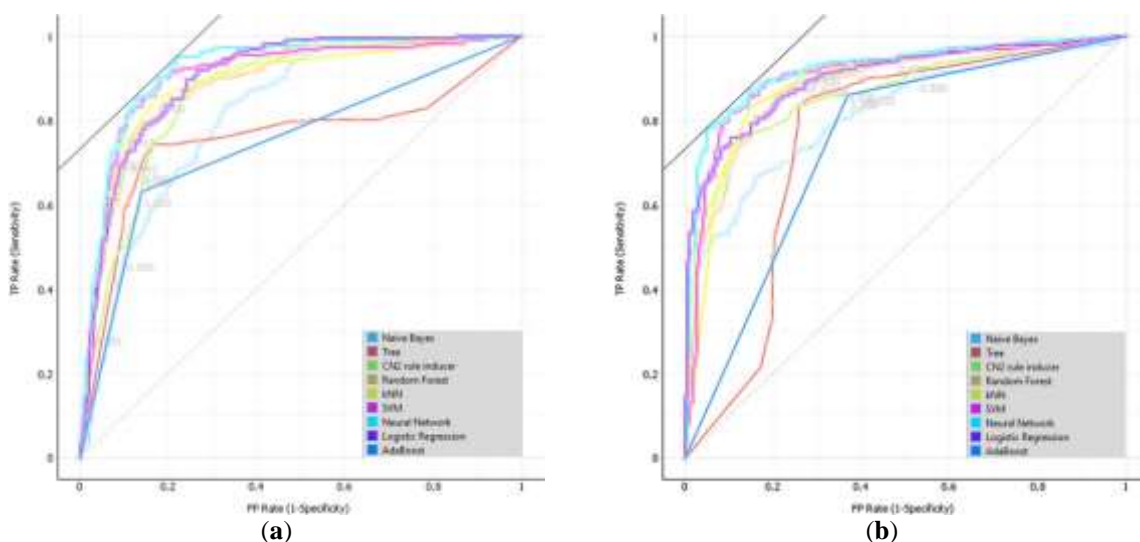


Figure 4. (a) ROC curves of machine learning algorithms according to the state of class value 0. (b) ROC curves of machine learning algorithms according to the state of class value 1.

The ROC curve was drawn by placing the coordinate system on sensitivity to the ordinate and false positivity (1-selectivity) on the abscissa. The size of the area under the ROC curve determines the degree of accuracy of the classification. This size is between 0.50 and 1.00 and the closer to 1.00, the better the classification is made. A score of 1.00 indicates perfect classification. Sensitivity and

specificity concepts were used to determine the accuracy of the estimates. Equations 1, 2, 3 and 4 were used to calculate the sensitivity, specificity, selectivity and accuracy values.

$$\text{Sensitivity} = \frac{TP}{TP + FN} \quad (1)$$

$$\text{Specificity} = \frac{TN}{TN + FP} \quad (2)$$

$$\text{Selectivity} = \frac{TP}{TP + FP} \quad (3)$$

$$\text{Accuracy} = \frac{\text{Sensitivity} + \text{Specificity}}{2} \quad (4)$$

After the ROC curves were drawn, the areas (Area Under Curve - AUC) under the curves were calculated. The higher the AUC value, the better is the predictive test.

Cross-validation test was used to determine the accuracy of the methods in the evaluation of machine learning algorithms. The criterion value was selected as 10 in the cross-validation of the data set. Here, the data set was divided into 10 randomly equal parts by the learning algorithm and each piece was used as a test and the remaining 9 parts were used for training. The mean value of the obtained results was calculated and the total classification result was obtained. Performance values of Machine Learning algorithms are shown in Table 2.

Table 2. Performance values for machine learning algorithms.

Methods	AUC	CA	F1	Precision	Recall
CN2 Rule Inducer	0.865	0.793	0.792	0.791	0.793
Naive Bayes	0.829	0.777	0.765	0.765	0.777
Random Forest	0.880	0.843	0.842	0.842	0.843
SVM	0.907	0.863	0.862	0.862	0.863
Decision Tree	0.752	0.813	0.814	0.814	0.813
kNN	0.889	0.857	0.856	0.855	0.857
Neural Network	0.924	0.866	0.867	0.868	0.866
Logistic Regression	0.906	0.781	0.742	0.790	0.781
AdaBoost	0.747	0.795	0.794	0.794	0.795

Where AUC is area under ROC curve, CA (Classification Accuracy) is accuracy classification score, F1 is a weighted harmonic mean of precision and recall, precision is the proportion of true positives among instances classified as positive and recall is the proportion of true positives among all positive instances in the data. Equation 5 was used to calculate F1.

$$F1 = 2 \times \frac{\text{Selectivity} \times \text{Sensitivity}}{\text{Selectivity} + \text{Sensitivity}} \quad (5)$$

When the areas under the ROC curve (AUC) were examined in Table 1, the neural network machine learning algorithm had the best test with a value of 0.924. All other algorithms were found to have AUC values above 0.5. When the classification accuracy (CA) was examined, the neural network machine learning algorithm performed the best classification with a value of 0.866. The SVM and Logistic Regression algorithms provided a classification success which was very close to the neural network method with a value of 0.863. When the other classification qualifications were examined, the best classification test showed the neural network algorithm.

A total of 156 rules were obtained with the CN2 rule inducer algorithm. Some of the rules in the "if-then" structure obtained by the CN2 rule inducer algorithm from the SPP dataset were shown in Table 3. The rules obtained from the dataset were used to develop the estimation system.

Table 3. The example rules obtained by the CN2 rule inducer algorithm.

Rules
If Energy Generation ≥ 0.732 and Datetime ≥ 0.433 then Performance = 1
If Tilted Irradiation ≥ 0.466 and Energy Generation ≤ 0.362 and Datetime ≥ 0.366 then Performance = 0
If Tilted Irradiation ≥ 0.624 and Datetime ≥ 0.833 and Energy Generation ≥ 0.545 then Performance = 0
If Tilted Irradiation ≤ 0.555 and Energy Generation ≥ 0.403 and Average Time to Sun ≥ 0.286 then Performance = 1
If Average Wind Speed ≥ 0.239 and Energy Generation ≥ 0.601 then Performance = 0

In another method used in rule extraction, the decision tree is the algorithm. The structure of the decision tree with 5 depth levels used in this study was shown in Figure 5.

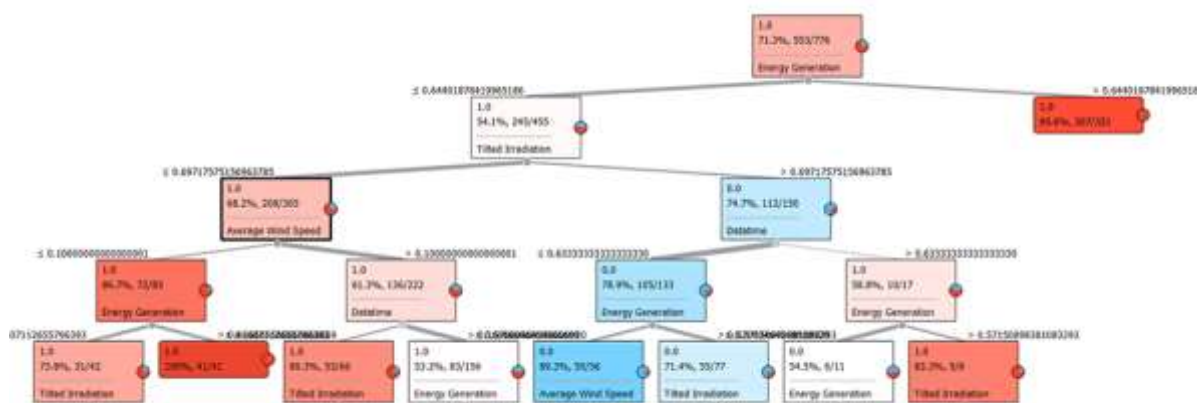


Figure 5. Structure of decision tree with 5 depth levels.

In the decision tree method, the rules were obtained by moving from the root to the leaves. In this method, the rules of the "if-then" structure were extracted from the SPP dataset. The rules obtained from the dataset were used to develop the estimation system.

Rapid and unpredictable changes can be observed due to instant weather events in electricity generation from renewable energy sources. During the increase in demand, fossil fuel-powered power plants are put into operation in order to keep the mains voltage and frequency at the required values and to meet the energy demand. Due to the nature of such resources, the differences between the estimated production values and real-time production amounts vary and are uncertain. As a result of these volatility and uncertainties, the need for network flexibility regarding network planning and management appears. In the event that large-scale renewable energy sources are disconnected or connected to the network, it is difficult to respond to changes in demand in minutes in peak time. In order to ensure that this rapid descent and output is provided by the system, the generation plants outside of the renewable energy sources must be available in such a way as to be able to capture these accelerations. In this study, we investigated how estimation and rule learning process can be improved by machine learning algorithms using solar power plant data. In the rule learning study, a more effective and efficient working environment was provided by using machine learning methods. Researchers working on solar power plants can achieve the necessary estimates and inferences easily and quickly with this application.

4. Conclusion

The impact of renewable energy sources, which are headed by solar and wind energy, on the electricity grid is increasing day by day. Network flexibility is an important parameter in real-time electrical network operations. In systems with low flexibility, integration of new wind and solar plants into the grid reduces system durability, leads to high costs and makes it difficult to incorporate sustainable energy into the system. Having more reserve power plants increase the cost of unit energy. Failure to have as many spare power plants as necessary may result in loss of energy balance, undesirable changes

in network frequency, and often service disruptions. This study is the first step of obtaining the data required for predetermining network requirements by predicting the energy that can be produced depending on the weather conditions of any solar power plant. In this study, SPP datasets were evaluated with different machine learning methods and ROC analysis was performed to verify the accuracy of the tests. With the proposed methods, it is also aimed to create a substructure that allows estimation of auxiliary power plants and forces to be kept backup by estimating the production values of the existing other solar plants. This study investigated whether it is beneficial to use defined methods to perform performance estimation by using machine learning algorithms in some data obtained from solar power plant. Our study shows that it can benefit the researchers by providing an interactive, interesting and unique study experience. This study provides experimental support for estimation and optimization of solar power plant environments for existing literature. In the future, we plan to make more efficient and realistic studies by adapting the metaheuristic methods to some machine learning algorithms. We plan to increase the motivation of the researchers by preparing more realistic and interactive models in future studies. Through this system, companies producing energy can realize their commitments against companies that demand by estimating the value of electricity they will produce in a more planned and responsible way. Because production depends on natural conditions, prediction is very important. Investors may be able to anticipate the potential energy to be generated based on weather forecasts, so that they can be informed in advance about the procedures required to manage their financial resources. In this study, energy provider companies will be able to make weekly, monthly and annual energy planning by using the predicted data from their own renewable energy power plants depending on the weather conditions. Again, with the help of a software that they can develop, they will be able to create this work in a more profitable way. By making the predictions correctly, the network reliability will be stabilized, thus preventing unnecessary operation of the power plants, resulting in a significant increase in the rate of profitability. The aim of this study is to improve and develop with different methods in the future.

In this study, Orange software was used to realize machine learning algorithms. The algorithms were run on a computer with i7 processor and 16 GB memory configuration. When the success rates of the test results given in Table 2 are examined, it can be said that the most successful machine learning methods are Neural Network, SVM and Logistic Regression algorithms. To obtain the ROC analysis graph, the confusion matrix values specified in the figure were calculated. When the area under the ROC curve (AUC) is calculated in Figure 4, Neural Network, SVM and Logistic Regression algorithms are more successful. The higher the AUC value, the better is the prediction test. However, it is not correct to make decisions based on the results of only training and testing procedures on important topics such as forecasting. The results to be drawn from the ROC curves and the sensitivity value should be high. As a result, ROC analysis; where the diagnostic process will take a long time, high cost, special method-equipment and qualified manpower will be required; it is an analysis method that will make a significant contribution to the decision-making process by determining the appropriate cutting points for the easily available markers in a short time.

Author's Contributions

All contribution belongs to myself in the article.

Statement of Conflicts of Interest

No potential conflict of interest was reported by the author.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- [1] Mitchell T.M. 1997. Machine Learning. McGraw-Hill Science.

- [2] Langley P., Simon P. 1995. Applications of machine learning rule induction. *Communications of the ACM*, 38 (11): 11-46.
- [3] Yumurtaci R. 2013. Role of energy management in hybrid renewable energy systems: case study-based analysis considering varying seasonal conditions. *Turk J Elec Eng & Comp Sci*, 21 (4): 1077-1091.
- [4] Kulaksiz A.A., Akkaya R. 2012. Training data optimization for ANNs using genetic algorithms to enhance MPPT efficiency of a stand-alone PV system. *Turk J Elec Eng & Comp Sci.*, 20: 1-14.
- [5] Sharma R., Suhag S. 2017. Novel control strategy for hybrid renewable energy-based standalone system. *Turk J Elec Eng & Comp Sci.*, 25 (3): 2261-2277.
- [6] Raju L., Sakaya M., Mahadevan S. 2017. Implementation of energy management and demand side management of a solar microgrid using a hybrid platform. *Turk J Elec Eng & Comp Sci.*, 25 (3): 2219-2231.
- [7] John G., Cleary E., Leonard E. 1995. K*: An instance-based learner using an entropic distance measure. In: *12th International Conference on Machine Learning*, pp. 108-114.
- [8] Quinlan J.R. 1986. Induction of decision trees. *Machine Learning*, 1: 81-106.
- [9] Clark P., Niblett T. 1989. The CN2 induction algorithm. *Machine Learning*, 3 (4): 261-283.
- [10] Ho T.K. 1995. Random decision forests. *Proceedings of the 3rd International Conference on Document Analysis and Recognition, Montreal, QC*. pp. 278-282.
- [11] Garcia S., Derrac J., Cano J., Herrera F. 2012. Prototype selection for nearest neighbor classification: Taxonomy and empirical study. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 34 (3): 417-435.
- [12] Steinwart I., Christmann A. 2008. *Support Vector Machines*. Springer-Verlag, New York.
- [13] Uzun Y., Arıkan H., Tezel G. 2016. Rule extraction from training artificial neural network using variable neighbourhood search for wisconsin breast cancer. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST)*, 3 (8): 5452-5458.
- [14] Freund Y., Schapire R.E. 1997. A decision-theoretic generalization of on-line learning and an application to boosting. *Journal of Computer and System Sciences*, 55: 119-139.
- [15] Metz C.E. 1978. Basic principles of ROC analysis. *Sem Nuc Med.*, 283-298.

Araştırma Makalesi / Research Article

Memristor Based Filter Design and Implementation for ECG Signal

Muhammet Emin ŞAHİN¹, Barış KARAKAYA^{2*}, Hasan GÜLER², Arif GÜLTEN²,
Serdar Ethem HAMAMCI³

¹Bozok University, Department of Electrical Electronics Engineering, Yozgat, Turkey

²Firat University, Department of Electrical Electronics Engineering, Elazığ, Turkey

³Inonu University, Department of Electrical Electronics Engineering, Malatya, Turkey

(ORCID: 0000-0001-7729-990X) (ORCID: 0000-0001-7995-390) (ORCID: 0000-0002-9917-3619)

(ORCID: 0000-0002-9652-2625) (ORCID: 0000-0002-1868-6843)

Abstract

This paper presents memristor based filter implementation for a real time biomedical signal. The significance of this study is that the passive circuit element called memristor is completely linear in both experimental and simulation studies at high frequencies and becomes indistinguishable from normal resistance. The variation of the memristance value gives possibility to tune the cut-off frequency of the filter circuit. For this purpose, memristor based high-pass and low-pass filter circuits are constructed by simply replacing resistor with memristor emulator circuit in well-known R-C filter structures. The filter circuits are constituted on board and firstly sine wave is applied as input signal. Then, Electrocardiographic (ECG) signal is applied as input for M-C filter circuits. The results are obtained and analyzed in real-time. In the implementation stage of study, LabVIEW platform and DAQ card are used to obtain real-time data. The results show that memristor can be used quite easily to sort out biomedical signal processing applications and shows better performance.

Keywords: ECG, Filter, LabVIEW, Memristor.

Memristör Tabanlı Filtre Tasarımı ve EKG Sinyali için Uygulanması

Öz

Bu çalışma memristör tabanlı filtrenin gerçek zamanlı bir biyomedikal sinyal için uygulanmasını göstermektedir. Bu çalışmanın önemi, pasif bir devre elemanı olan memristörün yüksek frekanslarda hem deneysel hem de benzetim çalışmalarında tamamen doğrusal ve normal dirençten farksız olmasıdır. Memristans değerindeki değişim, filtre devresinin kesim frekansının ayarlanabilmesine olanak sağlamaktadır. Bu amaçla, sık kullanılan R-C filtre yapıları ile memristör tabanlı yüksek-geçiren ve alçak-geçiren filtre devreleri basitçe rezistör elemanı yerine memristör taklitçi devresinin yerleştirilmesiyle oluşturulmaktadır. Filtre devreleri board üzerinde kurularak ilk önce girişine sinüs işareti uygulanmaktadır. Ardından, Elektrokardiyogram (EKG) sinyali M-C filtrenin girişine uygulanmaktadır. Sonuçlar gerçek zamanlı elde edilip analiz edilmektedir. Çalışmanın uygulama aşamasında LabVIEW ara yüzü ve DAQ kartı kullanılmaktadır. Filtreleme işlemi sonucunda memristörün biyomedikal sinyal işleme uygulamalarında kolaylıkla kullanılabilceği görülmektedir.

Anahtar kelimeler: EKG, Filtre, LabVIEW, Memristör.

1. Introduction

For many years, only resistor, inductor and capacitor have been known as passive circuit elements. Memristor (contraction for memory-resistor) which is the fourth fundamental passive circuit element was theorized in 1970's by L. Chua [1]. Memristor reveals the missing relation between charge flowing and flux across it. Although memristive behavior was reported in several publications, it was not until 2008 when Stanley Williams from the Hewlett-Packard scientific laboratories invented the first physical

*Sorumlu yazar: bkarakaya@firat.edu.tr

Geliş Tarihi: 26.06.2019, Kabul Tarihi: 24.09.2019

prototype of the memristor which acts as a memristive solid state device [2, 3]. Memristor consists of two sub-layers of titanium dioxide, sandwiched among two platinum electrodes. The resistance of memristor changes due to the integration of current passing through on it. Therefore, memristor can be considered as a time varying resistor [4-6]. If the current flowing through the memristor is zero, summation of current passing through on it becomes constant. In this situation, memristive resistance remains unchanged. This property indicates that the memristor has non-volatile memory component [7].

Many research results and simulations from the memristor investigation have been made in the last few years. Memristor characteristic is suitable for both analogue and digital implementations. Analogue applications of memristor such as programmable amplifiers, oscillators, controllers and chaotic sources which have increased significantly have attracted many researchers attention recently [8].

Previously studied on memristor-based filter applications are remarkable application areas [8-12]. When voltage pulses are implemented the boundary between the doped and undoped regions of memristor, the equivalent resistance of the element changes. This event could be used in some adjustable circuits like electronic oscillators, amplifiers and filters.

In the present study, a memristor-based circuit including high-pass (HP) and low-pass (LP) filter characteristics are examined in real time results by using memristor emulator circuit which behaves like memristor. A series capacitor with a memristor emulator is used for high-pass and low pass filter. Then, a biomedical Electrocardiographic (ECG) signal is implemented these circuits to filter unwanted frequencies of the input signal. The main purpose of this study is to demonstrate real time implementation of memristor based filtering process using LabVIEW platform.

Herewith this introduction, TiO_2 memristor model and memristor emulator circuit are represented in Section 2. Moreover, memristor-based high-pass and low high-pass filter topologies are introduced, dynamical models are given and also their analytical models are derived. These models are modelled LabVIEW and Multisim platforms. ECG signal is applied to these filters. Results are represented in Section 3. At the end, final section concludes the paper.

2. Analysis of Methods

2.1. Memristor and its emulator circuit

The first physical model of memristor by HP is based on two regions of TiO_2 [6]. There is a two-layer thin film of TiO_2 : One layer consists of intact TiO_2 and the other layer consists of TiO_{2-x} , which lacks of a small amount of oxygen. Figure 1 shows the structure of TiO_2 memristor model. The boundary line between the TiO_2 and TiO_{2-x} layers moves when any voltage or current is implemented to the memristor. As a consequence, it is possible that resistance between two layers occurred by memristor is altered.

The formation of these thin-films TiO_2 memristor which is constituted by compressing between two platinum electrodes are set to show low and high resistances which are caused of a stoichiometric layer of TiO_2 and an oxygen deficient layer, respectively. Briefly, the resistance of film depends on the amount of its charges which might become the current direction reversed [1-6]. Figure 2 illustrates the two terminal basic memristor which has doped and undoped region. Device length and dopant region length are symbolized as D and W .

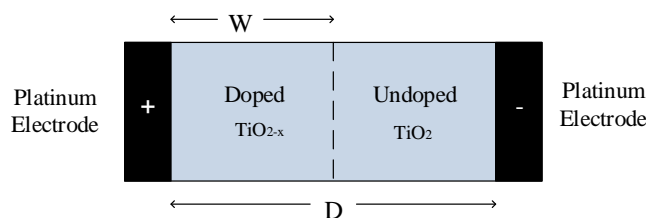


Figure 1. The formation of the TiO_2 memristor

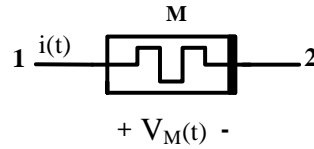


Figure 2. Memristor model with two terminals

The charge-flux relationship of memristor gives the memductance characteristic while the memristance (M) is obtained as electrical characteristic of memristor. Equation (1) shows the formula between electric charge (q) and magnetic flux (φ) of memristor. The memristance is the same as resistance, while resistive unit is shown as inverse of resistance unit. As it can be seen from equations given below (2) and (3), the memristor can be modelled in two ways as using relationship of flux with charge and charge with flux.

$$d\varphi = Mdq \tag{1}$$

$$W(\varphi) = \frac{dq(\varphi)}{d\varphi} \tag{2}$$

$$M(q) = \frac{d\varphi(q)}{dq} \tag{3}$$

In order to verify the previous argument and provide the memristor which is absent on the market commercially, emulator circuit of memristor is considered with its circuit simulation in this part.

A memristor emulator is memristive system and also represents the features of memristor. Chua described exactly this system and Figure 3 shows his memristor emulator circuit which has experimental flux integrator circuit and charge characteristics [4]. It consists of a large number of circuit elements and its application process seems time-consuming structure. Thereby, a model composing this emulator circuit in literature was used [13-15].

The memristor emulator circuit consists of seven resistors, one capacitor and an analogue multiplier AD633 symbolized as U2 in Figure 3. The values of resistors are $R_1 = R_3 = 33 \text{ k}\Omega$, $R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = 470 \text{ k}\Omega$ and $R_6 = 22 \text{ k}\Omega$. The value of capacitor is 100 nF .

Herewith, Figure 4 and 5 show the relation between current and voltage, and also between input voltage and output current in the emulator circuit at frequency of 20 Hz .

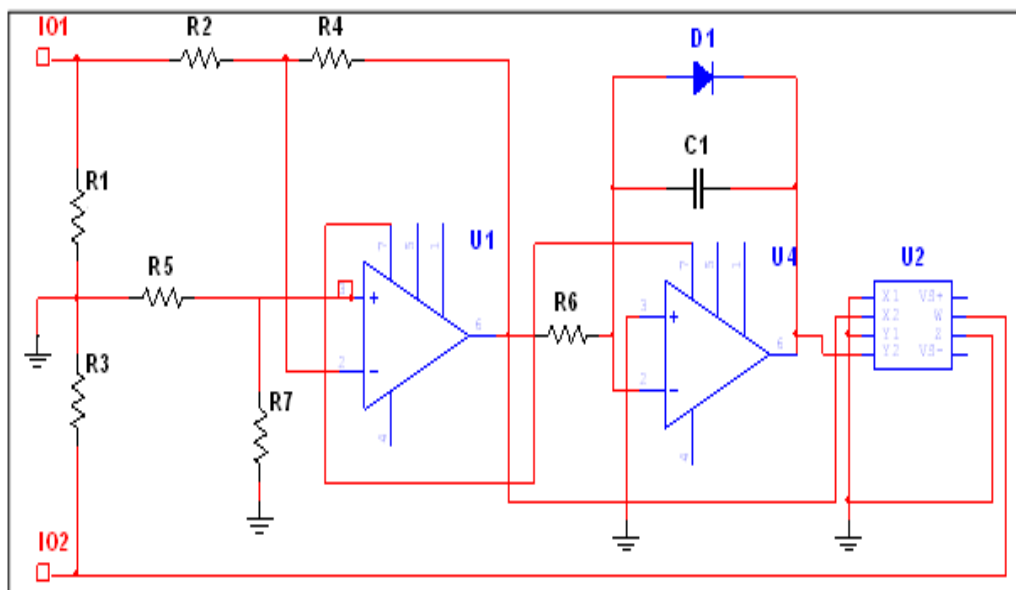


Figure 3. Memristor emulator circuit

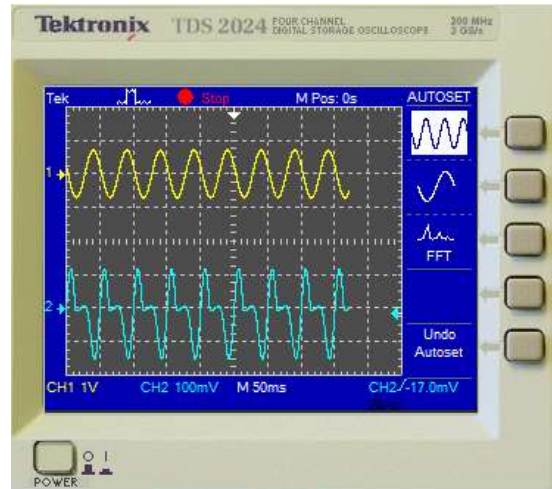


Figure 4. Input voltage and output current ($f=20$ Hz)

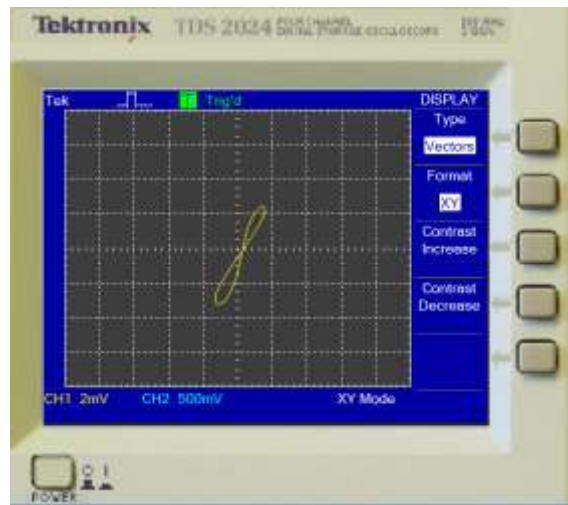


Figure 5. Relation between memristive current and memristive voltage

The presence of a pinched hysteresis was likely to be performed by the $i - v$ pinched hysteresis loop characteristic. It is the most important feature of memristor. For this feature, Chua clearly emphasized that ‘If it is pinched, it is a memristor’ [14].

2.2. Memristor based filter structures

It is simply considered how to compose basic memristor based filter and it might be obtained by modifying well-known 1st-order both R-C (Resistor-Capacitor) high-pass and low-pass filter where its resistors are replaced with a memristor. The resultant circuitries mostly indicate an M-C (Memristor-Capacitor) high-pass and low pass filters. Passive first-order R-C filter is also called one pole filter [8, 16, 17].

Basically, a low pass filter enables to pass signals with a lower frequency and block the signals with high frequency while a high pass filter is exact opposite. The main point of study is that the memristance value can tune the cut-off frequency of filter structure. This property of memristor based filter circuit can demonstrate itself when the cut-off frequencies are determined. R-C low-pass, M-C low-pass, R-C high-pass and M-C high-pass filter circuits are given in Figure 6. (a), (b), (c) and (d), respectively. It is also clearly seen in the figure that M-C form of both filters are created by replacing linear resistor with memristor and taking account of polarity of the memristor.

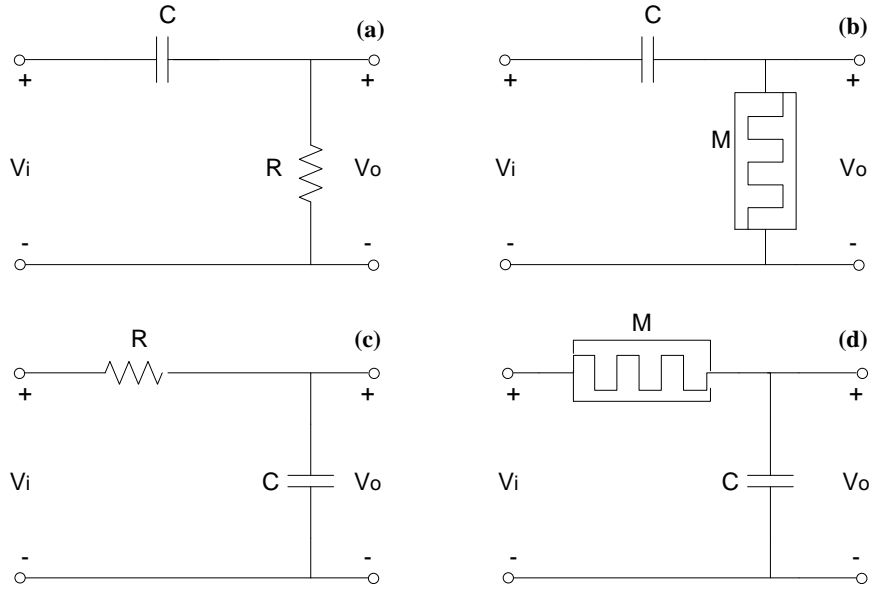


Figure 6. a) R-C high-pass filter, b) M-C high-pass filter, c) R-C low-pass filter d) M-C low-pass filter

The filter transfer functions and cut-off frequency are given equations below. The transfer function of low-pass R-C circuit is:

$$\frac{V_{out}(s)}{V_{in}(s)} = \frac{1/RC}{s + 1/RC} \quad (4)$$

where, V_i is filter input voltage, V_o is filter output voltage. The cut-off frequency of R-C circuit can be represented as:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \quad (5)$$

Phase function for R-C low-pass filter is:

$$\vartheta = -\arctan(2\pi fRC) \quad (6)$$

The transfer function of low-pass M-C circuit is:

$$H_{MC}(s) = \frac{1/MC}{s + 1/MC} \quad (7)$$

The cut-off frequency of M-C circuit can be expressed as:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi MC} \quad (8)$$

Generally, the simplest R-C high-pass is analysed as the ratio of output voltage to input voltage which is named as transfer function in s-domain:

$$\frac{V_{out}(s)}{V_{in}(s)} = \frac{s}{s + 1/RC} \quad (9)$$

Phase function for R-C high-pass filter is:

$$\vartheta = \frac{\pi}{2} - \arctan(2\pi fRC) \quad (10)$$

The transfer function of high-pass M-C circuit is:

$$H_{MC}(s) = \frac{s}{s + 1/MC} \tag{11}$$

The transfer functions can be enlarged by using Laplace expression of memristance which is depicted in [18] as follow.

$$Z(s) = M \left[1 + \frac{w_M^2}{2(s^2 + sw_M + w_M^2)} - \frac{w_M^2}{2(s^2 - sw_M + w_M^2)} \right] \tag{12}$$

$$\frac{V_{out}(s)}{V_{in}(s)} = \frac{1 / \left(M \left[1 + \frac{w_M^2}{2(s^2 + sw_M + w_M^2)} - \frac{w_M^2}{2(s^2 - sw_M + w_M^2)} \right] \right) C}{(s + 1) / \left(M \left[1 + \frac{w_M^2}{2(s^2 + sw_M + w_M^2)} - \frac{w_M^2}{2(s^2 - sw_M + w_M^2)} \right] \right) C} \tag{13}$$

$$\frac{V_{out}(s)}{V_{in}(s)} = \frac{s}{(s + 1) / \left(M \left[1 + \frac{w_M^2}{2(s^2 + sw_M + w_M^2)} - \frac{w_M^2}{2(s^2 - sw_M + w_M^2)} \right] \right) C} \tag{14}$$

The transfer function of low-pass M-C circuit can be transformed as depicted in [18] and the transfer function of high-pass M-C circuit can be transformed as depicted in [18]. The transfer functions structures are the same as R-C filter circuits. These similar properties can be used for filtering applications with memristor emulator circuit. In the literature, there are remarkable studies about filtering applications using memristor [19-21]. Memristance has adjustable value and varies regarding to its applied energy. Therefore, the cut-off frequency in memristive filter applications is tunable [20].

2.3. ECG signal

The Electrocardiographic (ECG) signal is nothing but the recording of the heart electrical activity. ECG signal is frequently exposed to noise from various resources such as 50/60 Hz power line interference, motion artefact from the electrode–skin interface, muscle activities etc. [22].

In this study, memristor based low-pass and high-pass filters are used to eliminate noise of raw ECG signal data. The reason of selecting ECG signal is that ECG signal has very low amplitudes and it is very hard to eliminate unwanted frequencies. The raw ECG signal data is obtained from FBI open ECG system. The data is created with LabVIEW platform and converted to analogue data.

3. Experimental Setup and Results

In the implementation stage of study, memristor behavior was examined. Memristor emulator circuit was set up on board. The input voltage was arranged as 100 mV sine signal and 20 Hz frequency. The x-y form of the input voltage and output current signal is given in Figure 7. It can be derived that emulator circuit acts as memristor in real time application. The results show that emulator circuit works as desired.

This circuitry was managed to constitute M-C low-pass and high-pass filter structure by connecting capacitor before emulator circuit for low-pass filter and after emulator circuit for high-pass filter structure like Figure 6.(b) and (d) respectively. The capacitor value is set to 1 µF for both filter circuits. Figure 8 illustrates the input signal and output signal of M-C low-pass filter while Figure 9 illustrates the same signals for M-C high-pass filter structures. The input signals are at the bottom of scope screens.

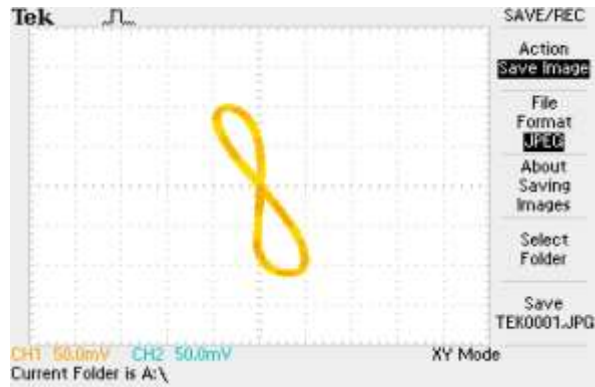


Figure 7. The x-y form of input voltage and output current of emulator circuit

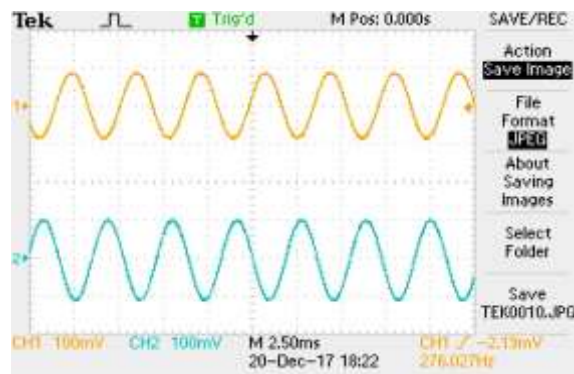


Figure 8. The input and output signals of M-C low-pass filter circuit

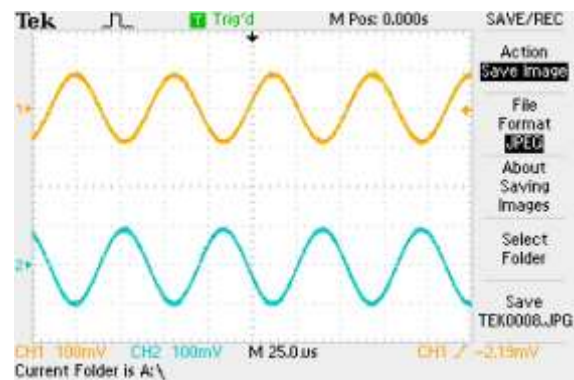


Figure 9. The input and output signals of M-C high-pass filter circuit

In the ECG signal filtering stage of study, ECG signal data [23] is extracted from a text file by using LabVIEW platform. Also, the ECG data is normalized to -1.5 to 1.5 in amplitude. The normalized ECG signal is applied to the memristor based high-pass and low-pass filters via LabVIEW NI 6009 DAQ card, respectively. Figure 10 illustrates the normalized ECG signal. ECG signal is applied to memristor based high-pass after than low-pass filter circuits respectively. The capacitor value is $1 \mu\text{F}$. The critical frequencies are determined as 15.1 Hz for high-pass filter and 31.8 Hz for low-pass filter. The last outcome signal of filtering process is sent to DAQ card and the filtered signal is submitted in Figure 11.

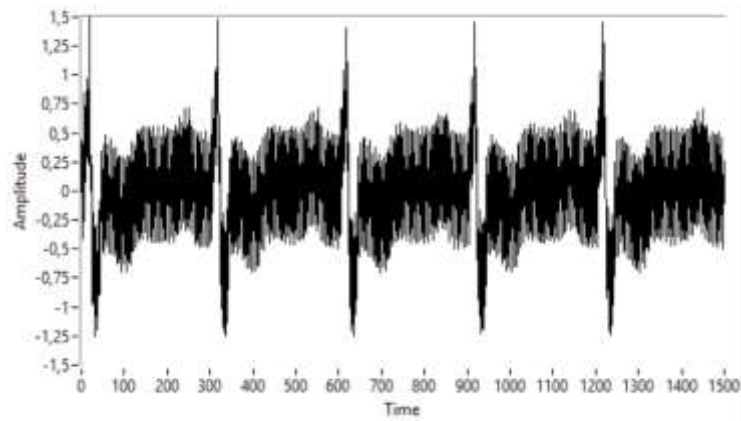


Figure 10. The normalized ECG signal

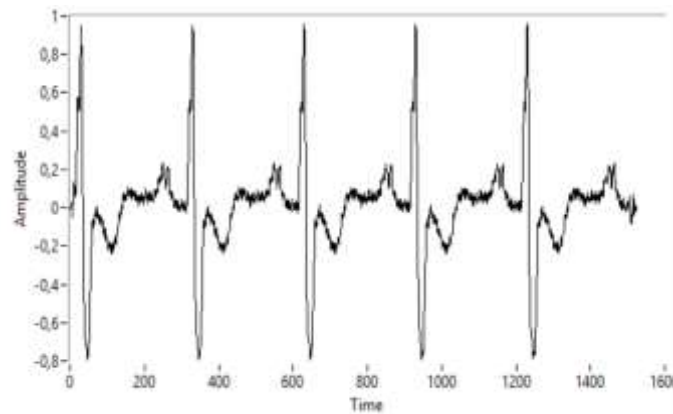


Figure 11. The filtered ECG signal

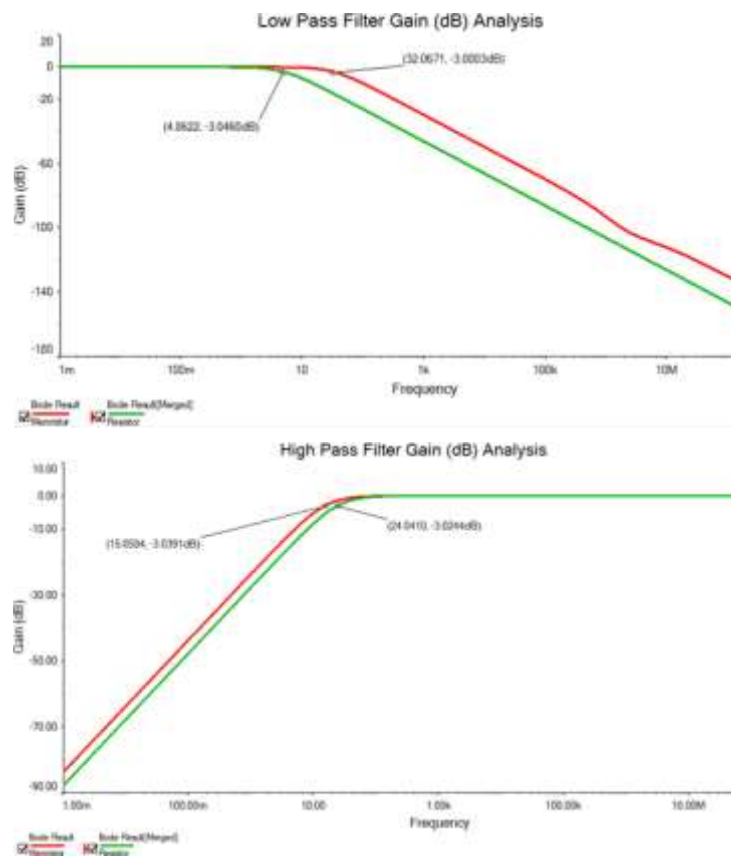


Figure 12. Comparison of gain responses of filter structures

In addition to these results, in order to demonstrate how effectively memristor can be used in filtering applications, frequency and magnitude responses of filter structures designed in this study are given with Bode plots by using Multisim platform. The Bode results indicates that the memristor emulator circuitry can be successfully used instead of resistance. Also, memristor based filter structures gives better response rather than resistor based filters at the meaning of gain values of cut-off frequency region. Figure 12 shows bode gain plots for low and high pass filter respectively.

4. Conclusion

In this study, memristor is used instead of resistor in memristor emulator circuit while creating low-pass and high-pass filters. The behavior and effects of the memristor in these filter circuits is investigated for filtering biomedical signal. ECG signal is firstly filtered by memristor based high-pass and low-pass filters and then results are analyzed. Thus, it is understood from the results that the memristor based high-pass and low-pass filters provide the same filtration effects like R-C filters. Also, these filters can behave as a viable replacement for the resistors. It is possible to say that the implementation of memristor in conventional circuits and new applications will increase day by day. Furthermore, the variation of the memristance value gives possibility to tune the cut-off frequency of the filter circuit. This study can also be performed for other memristor models such as non-linear dopant drift memristor emulator.

Author's Contributions

All authors performed the experiments and took role on writing the manuscript.

Statement of Conflicts of Interest

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- [1] Chua L.O. 1971. Memristor-the missing circuit element. *IEEE Trans. On Circuit Theory*, 18: 507-519.
- [2] Strukov D., Snider G., Stewart D., Williams R. 2008. The missing memristor found. *Nature*, 453: 80-83.
- [3] Williams R.S. 2008. How we found the missing memristor. *IEEE Spectrum*, 45 (12): 28-35.
- [4] Chua L.O., Kang S. 1976. Memristive devices and systems. *Proceedings of the IEEE*, 64 (2): 209-223.
- [5] Sahin M.E., Guler H., Kaya T. 2016. LabVIEW Model of Memristor with Nonlinear Dopant Drift. *European Journal of Technic*, 6 (2): 124-130.
- [6] Kirilov S.M., Yordanov R.S., Mladenov V.M. 2013. Analysis and synthesis of band-pass and notch memristor filters. 17th WSEAS International Conference on CIRCUITS (part of CSCC'13), 74-77.
- [7] Olumodeji O.A., Gottardi M. 2016. Emulating the physical properties of HP memristor using an arduino and a digital potentiometer. *IEEE 12th Conference on Ph. D. Research in Microelectronics and Electronics (PRIME)*.
- [8] Yener S.C., Mutlu R., Kuntman H.H. 2014. A new memristor-based high-pass filter/amplifier: Its analytical and dynamical models. 24th IEEE International Conference Radioelektronika, DOI: 10.1109/Radioelek.2014.6828420.
- [9] Driscoll T., Quinn J., Klein S., Kim H.T., Kim B.J., Pershin Yu.V., Ventra M.Di., Basov D.N. 2010. Memristive adaptive filters. *Applied Physics Letters*, 97 (9).
- [10] Lee T.W., Nickel J.H. 2012. Memristor resistance modulation for analog applications. *IEEE Electron Device Letters*, 33 (10): 1456-1458.

- [11] Berdan R., Prodromakis T., Toumazou C. 2012. High precision analogue memristor state tuning. *Electronics Letters*, 48 (18): 1105-1107.
- [12] Yener S.C., Mutlu R., Kuntman H.H. 2014. Analysis of Filter Characteristics Based On PWL Memristor. *Istanbul University-Journal of Electrical & Electronics Engineering*, 14 (1): 1709-1719.
- [13] Karakaya B. Şahin M.E. Güler H. Gülten A. 2017. Memristör Tabanlı Kaotik Devre Modelinin FPGA Ortamında Tasarımı ve Gerçeklenmesi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 29 (2): 39-44.
- [14] Mutlu R., Karakulak E. 2010. Emulator circuit of TiO₂ memristor with linear dopant drift made using analog multiplier. *IEEE National Conference on Electrical, Electronics and Computer Engineering (ELECO)*.
- [15] Kim H., Sah M.Pd., Yang C., Cho S., Chua L.O. 2012. Memristor emulator for memristor circuit applications. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, 59 (10): 2422-2431.
- [16] Muthuswamy B. 2010. Implementing memristor based chaotic circuits. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 20 (5): 1335-1350.
- [17] Ascoli A., Tetzlaff R., Corinto F., Mirchev M., Gilli M. 2013. Memristor-based filtering applications. *14th Latin American Test Workshop (LATW)*.
- [18] Kubendran R. 2012. Electromagnetic and Laplace domain analysis of memristance and associative learning using memristive synapses modelled in SPICE. *ICDCS*, 622-626.
- [19] Sozen H., Cam U. 2014. First-Order Memristor-Capacitor Filter Circuits Employing Hp Memristor. *Journal of Circuits, Systems and Computers*, 23 (8): 1450116, 16 p.
- [20] Sehra K., Shakya G.K., Kasturi P., Wagh M.A., Saxena M. 2016. Simulation and Experimental Demonstration of Low-/High-Pass Filter using Memristors. *DU Journal of Undergraduate Research and Innovation*, 2 (1): 98-108.
- [21] Sahin M.E., Guler H. 2017. The Design of Memristor Based High Pass Filter Circuit. *The 24th IEEE International Conference on Electronics, Circuits and Systems (ICECS)*, 494-497, DOI: 10.1109/ICECS.2017.8292108.
- [22] Sahin M.E., Ucar Y., Temurtas F. 2015. An implementation of analog portable EEG signal extraction system. *IEEE 9th International Conference on Electrical, Electronics and Computer Engineering (ELECO)*, DOI: 10.1109/ELECO.2015.7394436.
- [23] Goldberger A.L., Amaral L.A.N., Glass L., Hausdorff J.M., Ivanov P.C.H., Mark R.G., Mietus J.E., Moody G.B., Peng C.-K., Stanley H.E. 2000. PhysioBank, PhysioToolkit, and PhysioNet: Components of a New Research Resource for Complex Physiologic Signals. *Circulation*, 101 (23): 215-220.

Araştırma Makalesi / Research Article

Etriyesiz Dış Kiriş-Kolon Birleşim Bölgesi için Kesme Dayanımı Tahmini

Eren YAĞMUR*

*Abdullah Gül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye
(ORCID: 0000-0001-5938-0501)*

Öz

Çerçeve türü yapıların sismik yük altında sünek davranış sergilemesi kiriş-kolon birleşim bölgelerinin depremden kaynaklı olarak açığa çıkan reaksiyon kuvvetlerini sağlıklı bir şekilde aktarmasına bağlıdır. Ancak yüksek kesmeye maruz kalan birleşim bölgelerinde etriye sıklaştırması yapılırken çeşitli sorunlarla karşılaşmakta ve bu sebeple de etriyeler gerektiği gibi yerleştirilememektedir. Sonuç olarak pek çok yapıda kiriş-kolon birleşim bölgesinde yetersiz etriye miktarı sebebi ile hasarlar meydana gelmektedir. Mevcut çalışmada, etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgelerinin kesme dayanımlarının belirlenmesi amacıyla yapılmış olan deney verileri derlenmiş ve bu verilere bağlı olarak birleşim bölgesinin kesme dayanımına etki eden temel parametreler belirlenmiştir. Bu parametreler: efektif birleşim bölgesi genişliği, beton silindirik basınç dayanımı, eksenel kuvvet oranı ve kiriş efektif alanının kolon efektif alanına oranıdır. Söz konusu parametrelerden yola çıkılarak etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgelerinin kesme dayanımını hesaplamak amacıyla bir denklem önerilmiştir. Önerilen denklem literatürde yer alan ve aynı amaçla üretilmiş denklemlerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Önerilen denklemin diğer denklem sonuçlarına kıyasla deney sonuçları ile daha uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Kiriş-Kolon, Birleşim Bölgesi, Deprem, Kesme Dayanımı, Etriye.

Shear Strength Prediction for Exterior Beam-Column Joint

Abstract

The ductile behavior of frame structures under seismic load is due to the healthy transfer of which reaction forces generated by the earthquake in the beam-column joints. However, in the joint areas which are exposed to high shear, various problems are encountered while concentrating the stirrups and therefore the stirrups cannot be placed properly. As a result, damages occur in many structures due to insufficient amount of stirrups in the beam-column joint areas. In the present study, the experimental data which was made in order to determine the shear strength of the external beam-column joint areas without stirrups were compiled and the basic parameters affecting the shear strength of the joint area were determined. These parameters are: the effective joint area width, the concrete cylinder compressive strength, the axial force ratio, and the ratio of the effective area of beam to the column effective area. Based on these parameters, an equation has been proposed in order to calculate the shear strength of the external beam-column joint areas without stirrup. The proposed equation has been compared with the results of the equations produced in the literature for the same purpose. It was found that the proposed equation gave results more consistent with the results of the experiments compared to the results of other equations.

Keywords: Beam-Column, Joint, Earthquake, Shear Strength, Stirrup.

1. Giriş

Deprem yükü altındaki bir yapının sünek davranış sergilemesi beklenmektedir, ancak çerçeve türü yapılarda elemanların tekil olarak gerekli şartları sağlaması bunun için yeterli olmamaktadır. Bu tür yapılarda, deprem yükünden kaynaklı olarak kiriş-kolon birleşim bölgelerinde yüksek oranda kesme kuvveti açığa çıkmakta ve söz konusu bölgeler önemli ölçüde zorlamalara maruz kalmaktadır. Birleşim bölgesinde oluşacak ciddi bir hasar yapının rijitliğinin aniden düşmesine sebep olmaktadır. Ülkemiz geçmişte pek çok yüksek şiddetli depreme maruz kalmıştır (Erzincan, 1992; Dinar, 1995; Adana, 1998;

*Sorumlu yazar: eren.yagmur@agu.edu.tr

Geliş Tarihi: 26.06.2019, Kabul Tarihi: 23.10.2019

Kocaeli, 1999; Düzce, 1999; Bingöl, 2003; vd.) ve bu depremler sonrasında hasar alan yapılar incelendiğinde kiriş-kolon birleşim bölgesi hasarlarının yaygın olarak ortaya çıktığı görülmüştür.

Bir kiriş-kolon birleşim bölgesinin çerçevedeki temel işlevi, kiriş uçlarında açığa çıkacak olan gerilmeleri kolona aktarmaktır. Kuvvetli kolon-zayıf kiriş uygulaması da bu aktarımın sağlanabilmesi için gerekli şartlardan birisidir. Bu uygulamanın temel amacı, yapının yatay yükler altında göreceği hasar miktarının düşük düzeylerde kalması için herhangi bir kolonun göçmeye maruz kalması tüm yapıyı doğrudan ilgilendireceğinden, kolonlardan önce kirişlerin deformasyona uğramasının istenmesidir [1]. Birleşim bölgesinde elemanlar arasında gerilme aktarımının sağlanabilmesi için söz konusu bölgelerde yüksek miktarda kesme donatısı kullanımı gerekmektedir. Ancak yönetmeliğin gereklerini bu tip bölgelerde yerine getirmek oldukça zordur. Kiriş-kolon birleşim bölgelerinin sismik aktivite sonrasındaki davranışlarının değerlendirilmesi sonucunda betonun sıkıştırılması sırasında kullanılan tekniklere bağlı olarak birleşim bölgesinde yer alan etriye düzeninin bozulduğu ve bu bölgelerde betonlama miktarının yetersiz şekilde yapıldığı sonuçlarına varılmıştır [2]. Bununla birlikte, deprem sonrası hasar alan yapılara bakıldığında, etriye yerleştirilmesinin zorluğundan dolayı bazı yapılarda kiriş-kolon birleşim bölgelerinde hiç etriye kullanılmamış olması ile dahi karşılaşılabilmektedir.

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de çerçeve türü yapı stoğu oldukça fazladır. Buna karşın kiriş-kolon birleşim bölgelerine gereken önemin verilmesi yakın bir geçmişe sahiptir. Pek çok ülkede 1970 öncesi yönetmeliklerde birleşim bölgelerinde donatı detayının göz ardı edilmiş olduğu bilinen bir gerçektir. Türkiye’de düğüm noktası kesme güvenliğine ilk olarak 1968 Deprem Yönetmeliğinde [3] yüzeysel olarak yer verilmiştir. 1975 Deprem Yönetmeliğinde [4] ise birleşim bölgesine özellikle değinilmiş ve konu şekillerle desteklenerek daha kapsamlı olarak açıklanmaya başlanmıştır. Ülkemizde son olarak yürürlüğe giren 2019 Deprem Yönetmeliğinde [5] ise kiriş-kolon birleşim bölgelerinin kesme dayanımı hesap esaslarına ve donatılardırma koşullarına ayrıntılı olarak yer verilmiştir. Ancak, Türkiye’de betonarme uygulamalar 1906’da Saint Antuan kilisesi ile başlamış ve günümüze kadar da hızla artarak devam etmiştir. Türkiye’de 1906-1968 yılları arasında inşa edilen pek çok betonarme yapı hala kullanım durumundadır.

Çalışma kapsamında, literatürde yer alan etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgesi deney verileri toplanmış, söz konusu elemanlara etki eden parametreler belirlenmiş, bu parametrelere bağlı olarak yeni bir kesme dayanımı hesap denklemi önerilmiştir. Önerilen denklem, farklı hasar durumları için, geçerliliği gösterilmiş mevcut denklem sonuçları ve deneysel çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

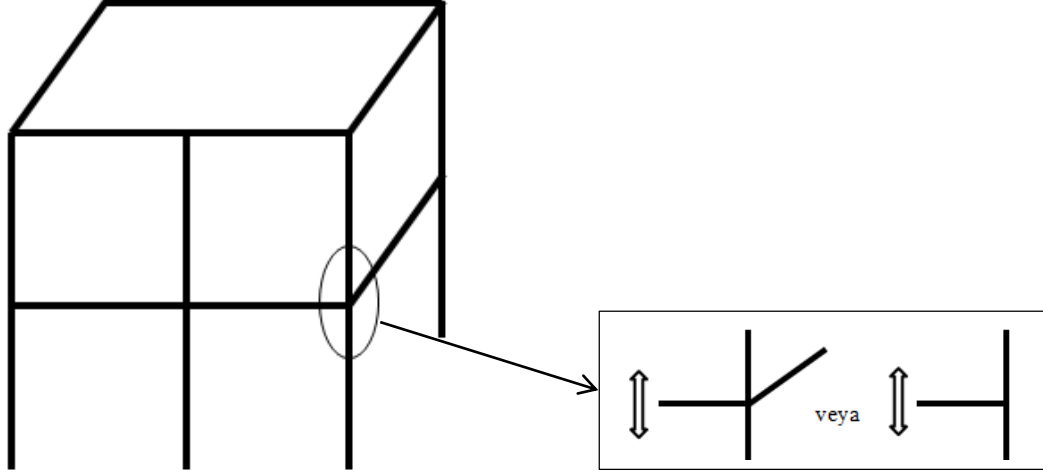
Çalışma kapsamında etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgelerinin kesme dayanımlarını hesaplamak amacıyla bir adet formül önerilmiştir. Bu sebeple literatürde yer alan 25 farklı çalışmadan 68 adet etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgesi deney verisi derlenmiş ve özellikleri Tablo 1’de verilmiştir. Kullanılan verilerin büyük çoğunluğu Park ve Mosalam [6]’ın çalışmalarında kullandıkları verilerle benzerlik göstermektedir. Önerilen formülden elde edilen sonuçların karşılaştırılması amacı ile literatürde yer alan ve aynı amaç için üretilmiş formüller kullanılmıştır.

2.1. Deneysel Veri Tabanı

Belli bir amaç için oluşturulan denklemlerin geçerliliğini göstermek için deneysel veri tabanlarının oluşturulması ve sonuçların karşılaştırılması önemlidir. Bu amaçla 25 farklı çalışmadan 68 adet etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgesi deney verisi toplanmıştır. Dikkate alınan eleman tipleri Şekil 1’de gösterildiği gibidir.

Numune özellikleri Tablo 1’de verilmiştir. Tabloda yer alan elemanlar, sismik yük etkisi altında denenmiştir ve elemanlarda dökeme yer almamaktadır. Tablo 1’de verilen parametreler silindirik beton basınç dayanımı ($18.0 \leq f_c \leq 104.0$ MPa), efektif birleşim bölgesi genişliği ($125.0 \leq b_j \leq 431.8$ mm), kolon yüksekliği ($150 \leq h_c \leq 457.2$ mm), kiriş yüksekliği ($200 \leq h_b \leq 762$ mm), ve kolon eksenel yükünün (P) beton basınç dayanımı ve kolonun kesit alanına ($A_g = b_c h_c$) oranıdır ($0 \leq \frac{P}{f_c A_g} \leq 0.86$). Deneyler sonucunda görülen hasar durumları ise;

- (B) birleşim bölgesinde kiriş donatısında akma meydana gelmeden açığa çıkan kesme hasarı,
 (BK) birleşim bölgesinde kiriş donatısında akma meydana geldikten sonra açığa çıkan kesme hasarı,
 (KE) kirişte eğilme kırılması,
 (CE) kolonda eğilme kırılması,
 (KS) kiriş donatısındaki sıyrılmadan kaynaklı hasar durumu,
 (H) kiriş boyuna donatısının bükülme şeklinden kaynaklı hasar durumudur.



Şekil 1. Kiriş-kolon bağlantı şekilleri

Tablo 1. Etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgesi veri tabanı

Referans	Numune	f_c (MPa)	b_j (mm)	h_c (mm)	h_b (mm)	$\frac{P}{f_c A_g}$	V (kN)	Hasar Tipi
Hanson ve Conner [7]	V	22.8	342.9	381.0	508.0	0.86	615.7	B
Uzumeri [8]	SP1	30.8	342.9	381.0	508.0	0.41	626.8	BK
	SP2	31.1	342.9	381.0	508.0	0.41	609.0	BK
	SP5	31.9	381.0	381.0	508.0	0.43	608.1	BK
Kanada vd. [9]	U20L	26.7	280.0	300.0	380.0	0.00	188.7	H
	U40L	24.3	280.0	300.0	380.0	0.00	266.2	B
	B101	31.9	280.0	300.0	380.0	0.00	348.4	B
Sarsam ve Phipps [10]	EX-2	52.5	154.5	272.0	305.0	0.13	176.3	BK
Hoffschild vd. [11]	-	26.3	177.5	190.0	200.7	0.10	148.7	B
Ortiz [12]	BCJ1	34.0	200.0	300.0	400.0	0.00	306.0	B
	BCJ3	33.0	200.0	300.0	400.0	0.00	322.0	B
	BCJ5	38.0	200.0	300.0	400.0	0.08	314.0	B
	BCJ6	35.0	200.0	300.0	400.0	0.09	315.0	B

Tablo 1. Etriyersiz dış kiriş-kolon birleşim bölgesi veri tabanı (Devamı)

Referans	Numune	f_c (MPa)	b_j (mm)	h_c (mm)	h_b (mm)	$\frac{P}{f_c A_g}$	V (kN)	Hasar Tipi
Parker ve Bullman [13]	4a	39.0	275.0	300.0	500.0	0.00	198.6	CE
	4b	39.0	275.0	300.0	500.0	0.09	232.3	B
	4c	39.0	275.0	300.0	500.0	0.16	286.1	B
	4d	39.0	275.0	300.0	500.0	0.00	252.4	B
	4e	39.0	275.0	300.0	500.0	0.09	269.3	B
	4f	39.0	275.0	300.0	500.0	0.17	308.0	B
Scott ve Hamil [14]	C4ALN0	42.4	130.0	150.0	210.0	0.05	110.5	KE
	C4ALH0	104.0	130.0	150.0	210.0	0.02	188.2	KE
	C6LN0	51.0	130.0	150.0	210.0	0.04	104.1	B
	C6LH0	101.0	130.0	150.0	210.0	0.02	157.3	B
Wilson [15]	J1	32.0	154.0	300.0	300.0	0.30	261.9	B
Clyde vd. [16]	01	33.1	406.4	406.4	406.4	0.15	859.4	B
	02	33.1	406.4	406.4	406.4	0.03	798.8	B
	03	34.0	406.4	406.4	406.4	0.10	815.9	B
	04	34.0	406.4	406.4	406.4	0.25	901.9	B
	05	31.7	406.4	406.4	406.4	0.10	857.0	B
	06	31.7	406.4	406.4	406.4	0.25	862.8	B
Pantelides vd. [17]	02	46.2	304.8	457.2	406.4	0.10	951.7	B
	04	37.0	304.8	457.2	406.4	0.25	929.4	B
	05	40.1	304.8	457.2	406.4	0.25	982.5	B
	06	41.0	304.8	457.2	406.4	0.10	940.5	B
Ghobarah ve Said [18]	T-1	30.8	250.0	400.0	400.0	0.19	503.8	BK
	T-2	30.8	250.0	400.0	400.0	0.10	503.8	BK
Gençoğlu ve Eren [19]	RCNH1	30.0	125.0	200.0	300.0	0.13	48.4	KS
El-Amoury ve Ghobarah [20]	T0	30.6	200.0	400.0	400.0	0.20	393.1	BK
Tsonos ve Stylianidis [21]	L1	18.0	200.0	199.9	299.7	0.20	142.4	B
	L2	18.0	200.0	199.9	299.7	0.20	163.1	B
	O1	18.0	200.0	199.9	299.7	0.20	142.4	B
Woo [22]	Model 5	26.5	167.0	167.0	200.0	0.00	72.1	BK
Antonopoulos ve Triantafillou [23]	C-1	19.5	200.0	200.0	300.0	0.06	108.6	B
	C-2	23.7	200.0	200.0	300.0	0.05	107.7	B
	T-C	24.6	200.0	200.0	300.0	0.05	124.9	B
Hwang vd. [24]	OT0	67.3	370.0	420.0	450.0	0.02	997.0	BK
Wong [25]	BS-L	30.9	280.0	300.0	450.0	0.15	315.5	B
	BS-U	31.0	280.0	300.0	450.0	0.15	341.2	B
	BS-L-LS	31.6	280.0	300.0	450.0	0.15	344.9	B
	BS-L-300	34.1	280.0	300.0	300.0	0.15	505.0	BK
	BS-L-600	36.4	280.0	300.0	600.0	0.15	283.9	B
	BS-L-V2T10	32.6	280.0	300.0	450.0	0.15	398.8	B
	BS-L-V4T10	28.3	280.0	300.0	450.0	0.15	402.9	B
	JA-NN03	44.8	280.0	300.0	400.0	0.03	304.2	BK
	JA-NN15	46.0	280.0	300.0	400.0	0.15	325.1	BK
JB-NN03	47.4	280.0	300.0	300.0	0.03	317.0	BK	
Liu [26]	RC-1	19.4	215.0	230.0	330.0	0.00	130.5	BK
Sağbaş [27]	ED1	31.1	342.9	381.0	508.0	0.00	596.4	BK
Salim [28]	S1	34.0	165.1	180.1	299.7	0.10	123.5	B
Engindeniz vd. [29]	SP1-NS	25.8	330.5	356.0	508.0	0.02	362.2	CE
	SP1-EW	25.8	330.5	356.0	508.0	0.02	401.9	CE
	SP2-NS	34.6	330.5	356.0	508.0	0.02	408.0	B
	SP2-EW	34.6	330.5	356.0	508.0	0.02	431.0	B
Karayannis vd. [30]	A0	31.6	200.0	200.0	300.0	0.05	81.2	BK
	B0	31.6	200.0	300.0	300.0	0.05	197.6	BK
	C0	31.6	200.0	300.0	300.0	0.05	204.3	BK
Park [31]	UJ2-EW	27.3	431.8	457.2	762.0	0.20	748.3	B
	UJ2-NS	29.6	431.8	457.2	762.0	0.20	742.5	B

2.2. Birleşim Bölgesi Kesme Dayanımı Denklemleri

Literatürde etriyesiz kiriş-kolon birleşim bölgelerinin kesme dayanımını tahmin etmek amacı ile çeşitli araştırmacılar tarafından önerilmiş denklemler mevcuttur, ancak bu denklemlerden bir kısmı [10, 13, 24, 32, 33] daha önceki çalışmalarda karşılaştırma amacı ile kullanılmıştır [6, 34] ve deneylerden elde edilen kesme değerleri ile göz ardı edilemeyecek derecede uzak sonuçlar verdikleri istatistiksel ve grafiksel olarak gösterilmiştir. Mevcut çalışmada karşılaştırma amacıyla kullanılacak olan denklemler aşağıda yer almaktadır.

Hassan ve Moehle [34], κ değerine bağlı olarak aşağıdaki denklemi önermiştir. κ , kolon eksenel basınç parametresidir.

$$V_n = 0.91 \sqrt{\frac{h_c}{h_b}} \kappa \left(\frac{b_c + b_b}{2} \right) h_c \sqrt{f_c'} \quad (1)$$

$$\kappa = 1 + \frac{4}{9} \left[\frac{P}{f_c' A_g} - 0.15 \right]$$

$$1 \leq \kappa \leq 1.2$$

Tsonos [35] temel gerilme-şekil değiştirme bağıntılarından faydalanarak Denklem 2’de yer alan eşitliği önermiştir.

$$\left[\frac{h_b V_n}{2b_j h_c^2 f_c'} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4}{\left(\frac{h_b}{h_c} \right)^2}} \right) \right]^5 + \frac{5h_b V_n}{b_j h_c^2 f_c'} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{\left(\frac{h_b}{h_c} \right)^2}} - 1 \right) = 1 \quad (2)$$

Vollum ve Newman [36] kafes-kiriş yöntemini kullanarak etriyeli ve etriyesiz birleşim noktalarının kesme dayanımlarını belirleyebilmek amacı ile aşağıdaki denklemi (Denklem 3) önermişlerdir. Burada ζ birleşim bölgesindeki donatının bükülme şeklini hesaba katan bir katsayıdır ve Tablo 1’de yer alan elemanlar için $\zeta = 1$ alınmıştır.

$$V_n = 0.642 \zeta \left[1 + 0.555 (2 - h_b / h_c) \right] \left(\frac{b_c + b_b}{2} \right) h_c \sqrt{f_c'} \quad (3)$$

3. Önerilen Etriyesiz Dış Kiriş-Kolon Birleşim Bölgesi Kesme Dayanımı Hesap Denklemi

Yapılan çalışma kapsamında, etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgesinde açığa çıkacak olan kesme dayanımı üzerinde etkili olan en önemli parametreler: efektif birleşim bölgesi genişliği, beton basınç dayanımı, kiriş efektif alanının kolon efektif alanına oranı ve eksenel yük oranı olarak belirlenmiştir.

Birleşim bölgesinde etkili olacak beton basınç alanının belirlenebilmesi için efektif birleşim bölgesi genişliğinin (b_j) gerçekçi şekilde hesaplanması gereklidir. Bu parametrenin hesabı için yönetmelikler ve araştırmacılar farklı hesap yöntemleri önermektedir. 1997 Türkiye Deprem Yönetmeliği [37]’nde Şekil 2’de verilen deprem doğrultusu ve eleman boyutlarına bağlı olarak b_j ’nin hesabı için Denklem 4 önerilmiştir. Bu denklemde birleşim bölgesinde deprem yönüne paralel olan kirişlerden genişliği (b_{w1} , b_{w2}) küçük olanı esas alınarak hesaplama yapılmaktadır. b_1 ve b_2 , genişliği küçük olan kirişin düşey ekseninin kolon kenarlarına olan uzaklığıdır. Efektif birleşim bölgesi genişliği bu iki uzaklıktan küçük olanın iki katı olarak alınmıştır. Ancak bu değer dikkate alınan kiriş genişliği ile kolon genişliğinin (h) toplamından küçük ve/veya eşit olması zorunluluğu vardır.

$$b_{w1} < b_{w2} \text{ için } b_j = 2 \min(b_1; b_2); b_j \leq (b_{w1} + h) \quad (4)$$

2007 ve 2019 Türkiye Deprem Yönetmeliklerinde [38, 5] Denklem 4'e ek bir durum dikkate alınmıştır. Eğer deprem doğrultusundaki kirişlerin her ikisinin genişliği de kolonun aynı doğrultudaki genişliğinden (b) büyük ve/veya eşit ise efektif birleşim bölgesi genişliği için doğrudan kolonun genişliğinin alınması durumu eklenmiştir (Denklem 5).

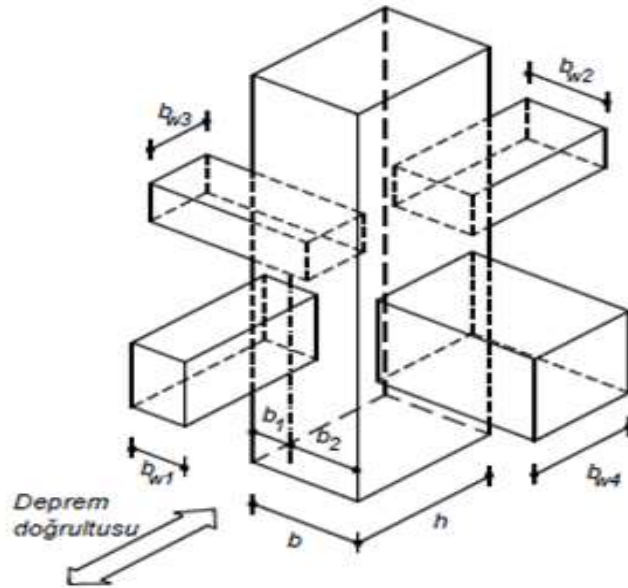
$$\left. \begin{array}{l} b_{w1} \text{ ve } b_{w2} \geq b \text{ için } b_j = b \\ b_{w1} \text{ ve } b_{w2} < b \text{ için } b_j = 2 \min(b_1; b_2) \\ b_{w1} < b_{w2} \text{ için } b_j \leq (b_{w1} + h) \end{array} \right\} \quad (5)$$

ACI-352 [39]'de ise Denklem 6'da yer alan denklemlerden elde edilen en küçük sonucu kullanılması önerilmektedir. Burada m sabit bir değerdir ve kiriş eksenini ile kolonun ağırlık merkezi arasındaki sapmanın kolon genişliğinin sekizde birini ($b_c/8$) aşması durumunda $m = 0.3$, diğer tüm durumlarda ise $m = 0.5$ alınmaktadır. Dikkat edilmesi gereken nokta, ikinci denklemde, deprem doğrultusunda kolona birleşen tüm kirişlerin hesaba katılması gerekliliğidir.

$$b_{w1} \leq b_{w2} \text{ için } \left\{ \begin{array}{l} b_j = \frac{b_{w1} + b}{2} \\ b_j = b_{w1} + \sum \frac{m \times h}{2} \\ b_j = b \end{array} \right. \quad (6)$$

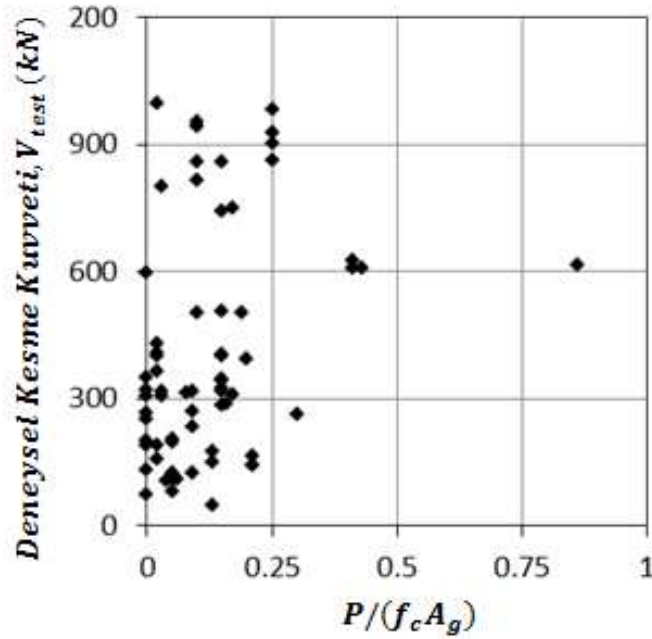
Zhang ve Jirsa [40] kiriş-kolon birleşim bölgesi deneyleri sonucunda, birleşim bölgesinde oluşan basınç bölgesinin kolon ve kiriş genişliklerinden ziyade iki değer arasında bir değere sahip olduğunu belirtmişler ve aşağıdaki denklemi önermişlerdir (Denklem 7). Bu denklem ACI-352 [39]'de de kullanılmaktadır (Denklem 6). Mevcut çalışmada da b_j değerleri Denklem 7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$b_j = \frac{b_{w\min} + b}{2} \quad (7)$$



Şekil 2. Türkiye Deprem Yönetmeliği kuşatılmış birleşim bölgesi gösterimi [39]

Eksenel yükün, kiriş-kolon birleşim bölgesinin kesme dayanımı üzerindeki etkisi literatürde yer alan pek çok çalışmanın konusu olmuştur. Bazı çalışmalar [16, 17, 41] eksenel yükün artması ile birlikte birleşim bölgesi kesme dayanımının arttığını öne sürerken, tam tersini savunan [42] veya herhangi bir değişime sebep olmadığı doğrultusunda görüşler bildiren çalışmalar da mevcuttur [43]. Bu tip farklı sonuçların ortaya çıkması, birleşim bölgesinde yer alan elemanların durumlarına göre değişebilmekte ve oluşabilecek farklı kesme dayanımı mekanizmalarından ileri gelebilmektedir. Zayıf kolon-güçlü kiriş durumunda kolon eksenel yükünün dengeli duruma kadar artırılması ile birleşim bölgesinin kesme dayanımı artabilirken güçlü kolon-zayıf kiriş durumlarında eksenel yükün artmasının bu durum üzerinde hem pozitif hem de negatif etkileri görülebilir [6]. Tablo 1’de yer alan elemanların eksenel yük oranının kesme kuvvetine etkisini yansıtan dağılım Şekil 3’te verildiği gibidir. Söz konusu dağılıma bakıldığında, mevcut datalar için kolon eksenel yük oranının 0.25’ten büyük olduğu durumlarda birleşim bölgesinin kesme dayanımı üzerindeki etkisi daha net görülmektedir, ancak böyle bir sınırlama getirebilmek için daha fazla deney verisi gerekmektedir. Bu sınır farklı çalışmalarda 0.2 olarak verilmiştir [6, 34]. Burada P : eksenel kuvvet, f_c : silindir beton basınç dayanımı, A_g ise kolon en kesit alanıdır ($h_c \times b_c$).



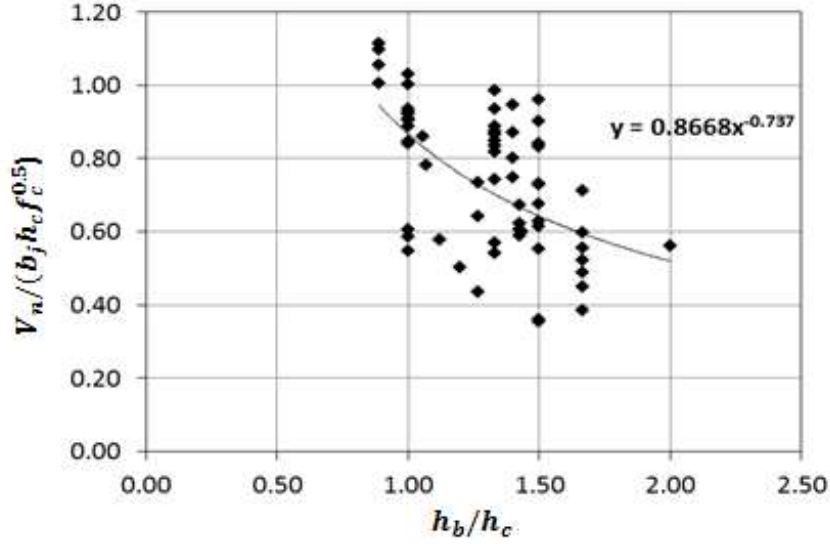
Şekil 3. Eksenel yük oranının kesme kuvvetine etkisi

Etriyersiz kiriş-kolon birleşim bölgesinin kesme dayanımını tahmin etmek için öncelikle efektif birleşim bölgesinin katkısı dikkate alınmıştır (Denklem 8). Bu kullanım Denklem 1 ve Denklem 3’te de aynı şekilde kullanılmıştır.

$$V_{model} = b_j \sqrt{f_c} h_c \quad (8)$$

Çalışma kapsamında dikkate alınan numunelere bakıldığında göz önüne alınan deprem doğrultusundaki kiriş ve kolon efektif en kesit alanlarının oranının (h_b/h_c) artması ile birleşim bölgesi kesme dayanımının azaldığı görülmüştür (Şekil 4). Bu sebeple Şekil 4’teki dağılımdan yola çıkılarak h_b/h_c ’ye bağlı olarak aşağıdaki denklem elde edilmiştir (Denklem 9).

$$V_{model} / (b_j \sqrt{f_c} h_c) = 0.8668 (h_b / h_c)^{-0.737} \quad (9)$$

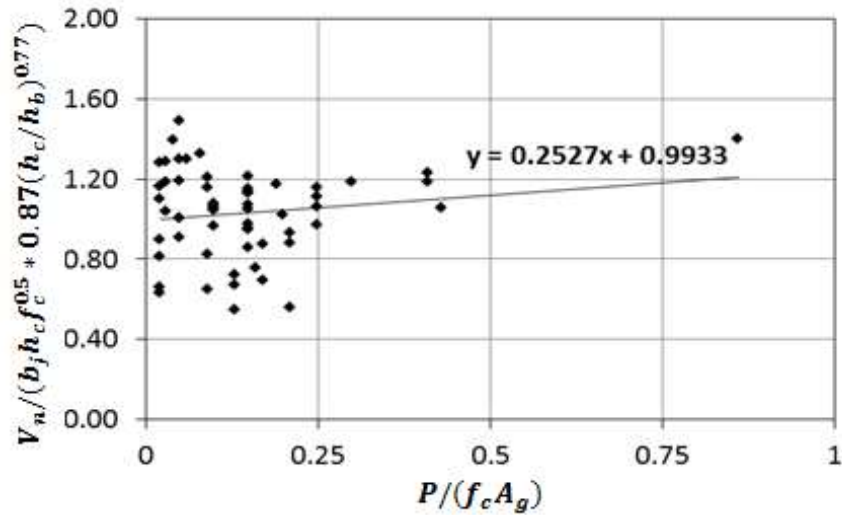


Şekil 4. Kiriş efektif alanının kolon efektif alanına oranının birleşim bölgesi kesme dayanımı üzerindeki etkisi

Kullanım kolaylığı açısından 0.8668 değeri yerine 0.87; 0.737 değeri yerine ise 0.74 kullanılmıştır ve Denklem 8 aşağıdaki formu almıştır (Denklem 10).

$$V_{model} = b_j \sqrt{f_c} h_c \times 0.87 \left(\frac{h_c}{h_b} \right)^{0.74} \quad (10)$$

Birleşim bölgesi kesme dayanımı üzerinde etkili olduğu kabul edilen bir diğer parametre de eksenel yük oranı $\left(\frac{P}{f_c A_g} \right)$ olarak belirlenmiştir. Denklem 10'a bağlı olarak hesaplanan kesme dayanımlarının Tablo 1'de de yer alan eksenel yük oranlarına bağlı değişimini veren dağılım Şekil 5'te verildiği gibidir. Dağılımdan elde edilen denkleme bağlı olarak Denklem 10'un eksenel yük oranına göre değişimini yansıtan denklem Denklem 11'de verilmiştir.



Şekil 5. Eksenel yük oranının birleşim bölgesi kesme dayanımı üzerindeki etkisi

$$V_{model} / (b_j \sqrt{f_c} h_c \times 0.87 \left(\frac{h_c}{h_b} \right)^{0.74}) = 0.2527 \frac{P}{f_c A_g} + 0.9923 \quad (11)$$

Denklem 11’de yer alan 0.2527 değeri yerine 0.25; 0.9923 yerine ise 1.0 kullanılarak elde edilen ve mevcut çalışma kapsamında etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgesi kesme dayanımı hesabı için kullanımı öngörülen denklemin son hali Denklem 12’de verildiği gibidir:

$$V_{model} = b_j \sqrt{f_c} h_c \times 0.87 \left(\frac{h_c}{h_b} \right)^{0.74} \times \left(0.25 \frac{P}{f_c A_g} + 1.0 \right) \quad (12)$$

4. Bulgular ve Tartışma

4.1. Sonuçların Karşılaştırılması

Çalışma kapsamında, etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgelerinin kesme dayanımını hesaplayabilmek için Denklem 12 önerilmiştir. Önerilen denklemin (Denklem 12) kullanılabilirlik durumunu belirleyebilmek amacı ile deney sonuçları ve literatürden derlenen denklemlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Karşılaştırmalar yapılırken yüzdesel ortalama mutlak hata (ORT. M. H. (%)) (Denklem 13), ortalama (ORT.) (Denklem 14), V_{model}/V_{test} için dağılımlardan elde edilen minimum (MİN.) ve maksimum (MAKS.) değerler kullanılmıştır.

$$ORT. M. H. (\%) = \left| \frac{\sum_{i=1}^n (V_{test} - V_{model})}{V_{test}} \right| \times 100 \quad (13)$$

$$ORT. = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{V_{test}}{V_{model}} \quad (14)$$

Burada V_{test} ve V_{model} sırasıyla deneysel ve hesaplanan kesme dayanımlarıdır. n ise veritabanında yer alan numune sayısını göstermektedir.

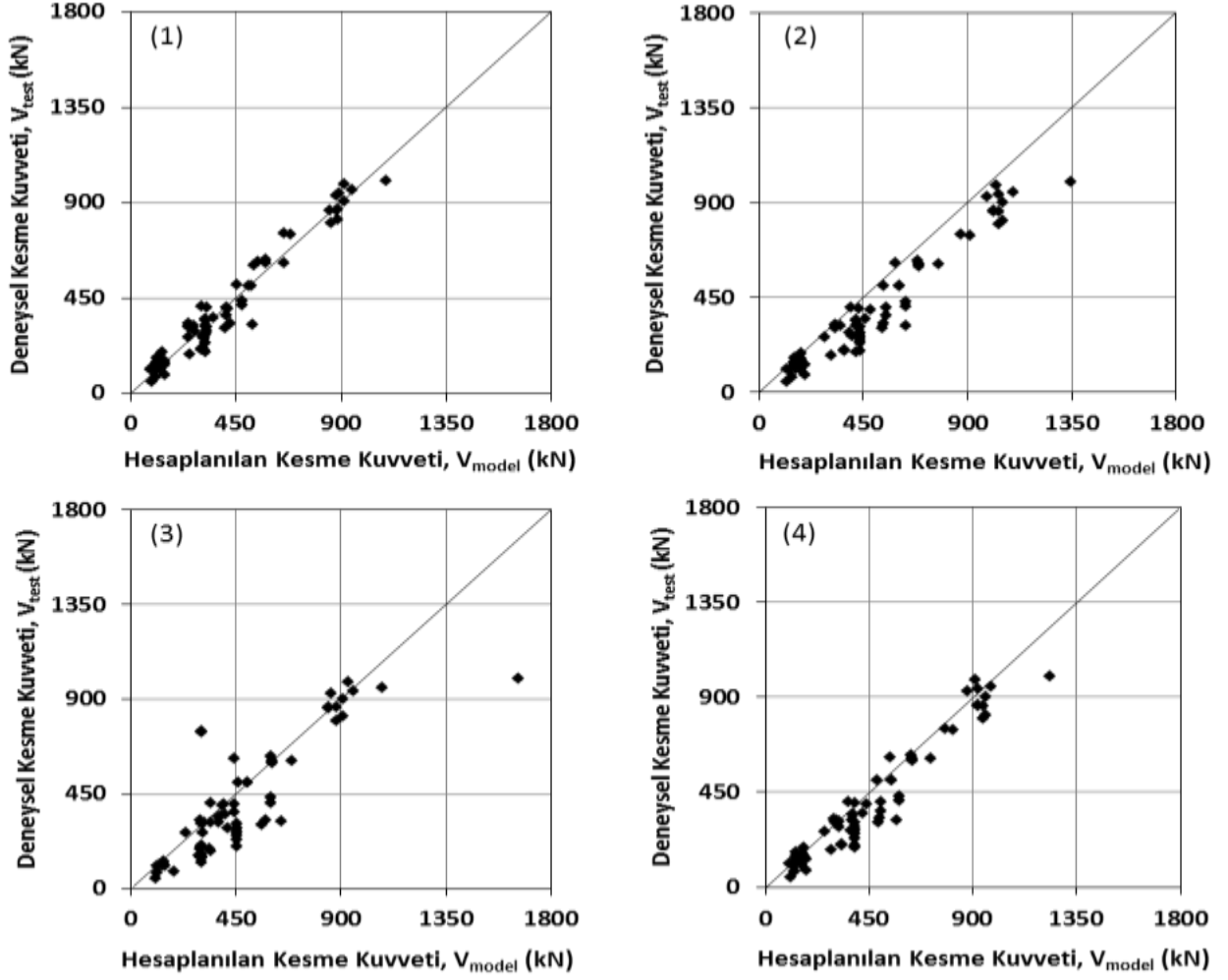
Tablo 2. Hesaplardan elde edilen sonuçlar

Denklem	ORT. M. H. (%)	ORT.	MİN.	MAKS.
Hassan ve Moehle [34]	37.66	0.77	0.40	1.08
Tsonos [35]	40.36	0.85	0.40	2.44
Vollum ve Newman [36]	27.98	0.84	0.43	1.17
Önerilen Denklem	18.00	1.00	0.53	1.42

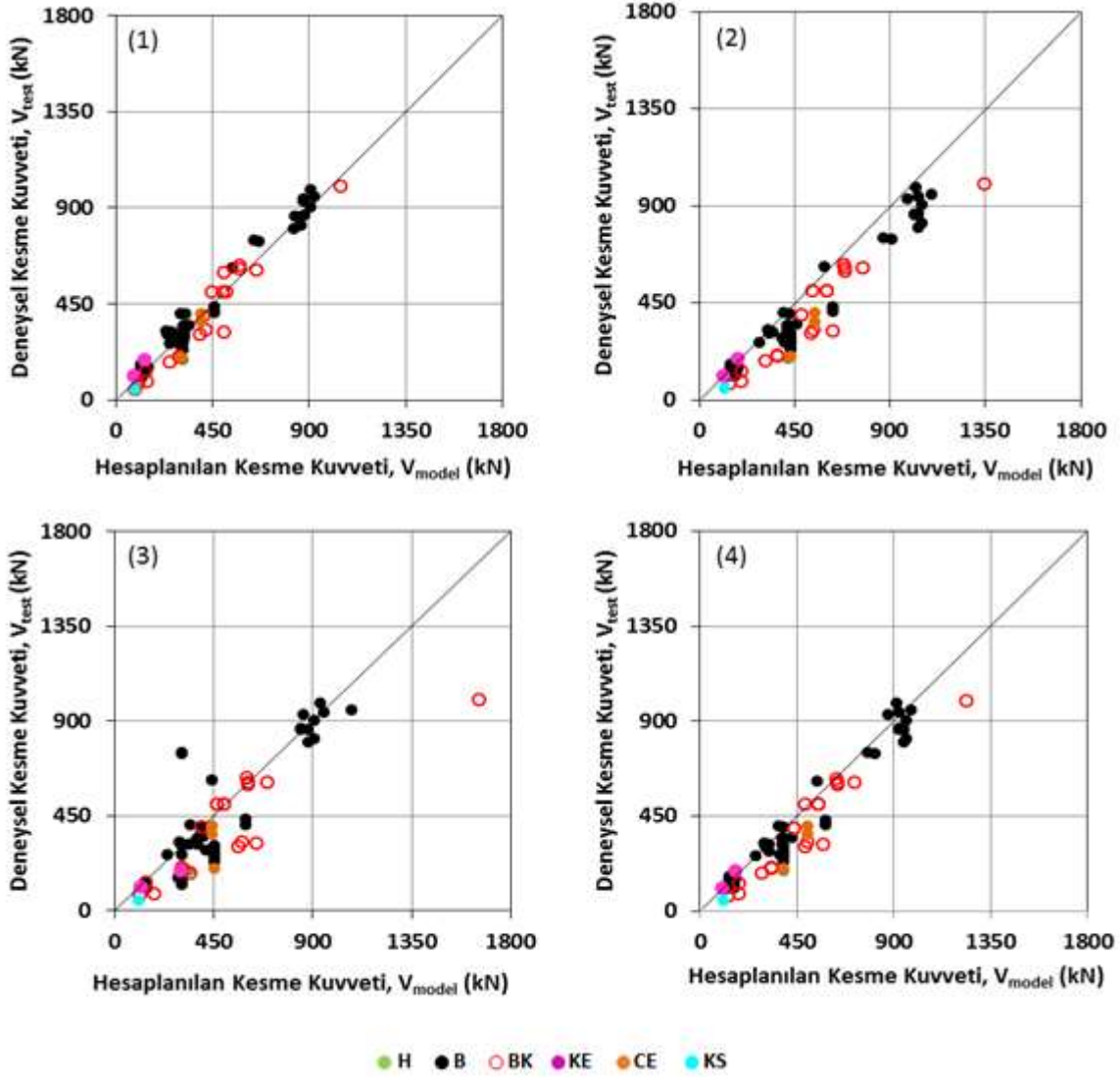
Söz konusu elemanlar (Tablo 1) için yapılan karşılaştırmalardan elde edilen sayısal değerler Tablo 2’de, dağılımlar ise Şekil 6’da verilmiştir. Tablo 2’deki MAKS. değerlerine bakıldığında Tsonos [35]’un önermiş olduğu denklemin (Denklem 2) sonucu 2.44 ile diğer tüm değerlerden büyük çıkmıştır. Ancak MAKS. ve MİN. değerleri sadece birer noktayı işaret ettiği için diğer değerlere de bakmak gerekliliği vardır. Söz konusu denklemin (Denklem 2) ORT. M. H. (%) değeri de (40.36) MAKS. değerinde olduğu gibi diğer denklemlere göre oldukça yüksek bir değere sahiptir. Hassan ve Moehle [34]’nin önermiş olduğu denklemin (Denklem 1) 37.66’lık ORT. M. H. (%) ve 1.08’lik MAKS. değerleri ile her ne kadar Tsonos [35]’un sonuçlarına göre deney sonuçlarına daha yakın sonuçlar vermiş olsa da 0.77’lik ORT. değeri ile deney sonuçlarına yeterince yaklaşmadığı görülmektedir. Şekil 6’daki (2) numaralı grafik de Hassan ve Moehle [34]’nin deney sonuçlarının büyük çoğunluğunu küçük tahmin ettiğini göstermektedir. Vollum ve Nevman [36]’ın denkleminin (Denklem 3) ile önerilen denklemin (Denklem 12) MAKS. sonuçları karşılaştırıldığında 1.17 ile Vollum ve Nevman [36]’ın sonucu 1.42 olan önerilen denklemin sonucuna göre çok daha kabul edilebilir görünmektedir, ancak bu değer tek bir noktayı işaret etmesinden dolayı diğer sonuçların da karşılaştırılması gerekmektedir. Bu iki denklem için (Denklem 3, 12) ORT. M. H. (%) (27.98, 18.00), ORT. (0.84, 1.00) ve MİN. (0.43, 0.53) değerleri karşılaştırıldığında önerilen denklemin (Denklem 12) diğer denklemden (Denklem 3) daha iyi sonuç verdiği anlaşılmaktadır. Tablo 2’deki sonuçlar ve Şekil 6’daki dağılımlar karşılaştırıldığında önerilen

denklemin (Denklem 12) dikkate alınan diğer denklemlere göre deney sonuçlarını daha iyi tahmin ettiği görülmektedir.

Şekil 7’de ise sonuçların hasar durumlarına göre dağılımları verilmiştir. Grafiklerden görüleceği gibi, özellikle en sık rastlanan hasar durumu olan birleşim bölgesinde giriş donatısında akma meydana gelmeden açığa çıkan kesme hasarı (B) için önerilen denklem (Denklem 12) deney sonuçları ile en yakın sonuçları vermektedir. Bu durumun diğer hasar durumları için de geçerli olduğu grafiklerden anlaşılabilir.



Şekil 6. Hesaplanan kesme kuvvetleri ile deneysel kesme kuvvetlerinin karşılaştırması 1) Önerilen Denklem (12); 2) Hassan ve Moehle (Denklem 1); 3) Tsonos (Denklem 2); 4) Vollum ve Newman (Denklem 3)



Şekil 7. Sonuçların hasar biçimlerine göre karşılaştırılması 1) Önerilen Denklem (12); 2) Hassan ve Moehle (Denklem 1); 3) Tsonos (Denklem 2); 4) Vollum ve Newman (Denklem 3)

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, literatürde yer alan 25 farklı çalışmadan 68 adet etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgesi verisi derlenmiş ve bu verilere dayanılarak etriyesiz dış kiriş-kolon birleşim bölgesinin kesme dayanımına etki eden parametreler: efektif birleşim bölgesi genişliği, beton basınç dayanımı, kiriş efektif alanının kolon efektif alanına oranı ve eksenel yük oranı olarak belirlenmiştir. Söz konusu parametrelere bağlı olarak yeni bir kesme dayanımı denklemi önerilmiştir ve literatürdeki denklemlerle karşılaştırılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen bulgular:

- 1) Kolon eksenel yük oranının 0.25'i geçmesi durumunda eksenel yükün birleşim bölgesinin kesme dayanımı üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür, ancak bu durumun daha fazla deney sonucu ile doğrulanması gerekmektedir.
- 2) Efektif kolon enkesit alanının efektif kiriş enkesit alanına oranı birleşim bölgesi kesme dayanımını artırmaktadır.
- 3) Önerilen denklem herhangi bir malzeme dayanımı, kesit boyutu ve yük sınırı içermediğinden dikkate alınan özellikteki birleşim bölgelerinde kullanıma uygundur. Önerilen denklem literatürde yer alan üç farklı denklemle karşılaştırılmış ve sonuçlar sayısal (Tablo 2) ve grafiksel (Şekil 6) olarak verilmiştir. Denklem sonuçları yüzdesel ortalama mutlak hata (ORT. M. H. (%), Denklem 13), ortalama (ORT., Denklem 14), MİN. ve MAKS. değerleri açısından

karşılaştırılmıştır. Önerilen denklemin ORT. M. H. (%) değeri 18.00 ile diğer sonuçlardan daha küçüktür (37.66, 40.36, 27.98). Ayrıca önerilen denklemin 1.00 olarak elde edilen ORT. değeri ile deney sonuçlarına diğer denklem sonuçlarından (0.77, 0.85, 0.84) daha çok yakınsadığı görülmüştür.

- 4) Tablo 1’de verilen datalar için gözlenen hasar durumları arasında en sık rastlanan hasar durumunun (B) birleşim bölgesinde kiriş donatısında akma meydana gelmeden açığa çıkan kesme hasarı olduğu görülmektedir. Bu sebeple akma gerilmesine doğrudan bağlı bir denklem önerilmemiştir. Yine Şekil 7’den de görüleceği gibi önerilen formül, birleşim bölgesinde kiriş boyuna donatısının akması neticesinde oluşan hasar durumu (BK) dahil tüm hasar durumları için diğer formüllerle karşılaştırıldığında deney sonuçlarına en yakın sonuçları vermektedir.

Yazarların Katkısı

Makalede tüm katkı şahsıma aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Işık E., Özdemir M. 2016. Betonarme Yapılarda Güçlü Kiriş-Zayıf Kolon Durumunun Yapı Performansına Etkisi, 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC), pp 1-10, 26-28 Ekim, Adana.
- [2] Eyyubov C., Şahin A., Uğur Y. 2005. Yıkıcı Depremler Süresince Betonarme Binaların Kolon-Kiriş Birleşimlerinin Davranışlarının İncelenmesi, Antalya Yöresinin İnşaat Mühendisliği Sorunları Kongresi, İmo İnşaat Mühendisleri Odası, e-kütüphane.
- [3] Yönetmelik, Afet Bölgelerinde Yapılacak Yapılar Hakkında. 1968. İmar ve İskan Bakanlığı, Deprem Araştırma Dairesi, 17s, Ankara.
- [4] Yönetmelik, Afet Bölgelerinde Yapılacak Yapılar Hakkında. 1975. İmar ve İskan Bakanlığı, Deprem Araştırma Dairesi, 37s, Ankara.
- [5] Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği. 2019. Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı, 395s, Ankara.
- [6] Park S., Mosalam K.M. 2012. Parameters for Shear Strength Prediction of Exterior Beam-Column Joints without Transverse Reinforcement, Engineering Structures, 36 (2012): 198-209.
- [7] Hanson N.W., Conner H.W. 1967. Seismic Resistance of Reinforced Concrete Beam-Column Joints, Journal of Structural Division, Journal of the Structural Division, 93 (5): 533-560.
- [8] Uzumeri S.M. 1977. Strength and Ductility of Cast-in-Place Beam-Column Joints. American Concrete Institute Annual Convention, Symposium on Reinforced Concrete Structures in Seismic Zones, pp 293-350, San Francisco.
- [9] Kanada K., Kondo G., Fujii S., Morita S. 1984. Relation Between Beam Bar Anchorage and Shear Resistance at Exterior Beam-Column Joints, Transaction of the Japan Concrete Institute, 6: 433-440.
- [10] Sarsam K.F., Phipps M.E. 1985. The Shear Design of in Situ Reinforced Beam-Column Joints Subjected to Monotonic Loading, Magazine of Concrete Research, 37 (130): 16-28.
- [11] Hoffschild T.E., Prion H.G.L., Cherry S. 1995. Seismic Retrofit of Beam-to-Column Joints with Grouted Steel Tubes, Proceedings, Tom Paulay Symposium on Recent Development in Lateral Force Transfer in Buildings, pp 397-425, Detroit, Michigan.
- [12] Reys De Otiz I. 1993. Strut-and-Tie Modeling of Reinforce Concrete Short Beams and Beam-Column Joints, University of Westminster, PhD thesis, Department of Civil Engineering, London, UK.

- [13] Parker D.E., Bullman P.J.M. 1997. Shear Strength within Reinforced Concrete Beam-Column Joints, *Structural Engineer*, 75 (4): 53-57.
- [14] Scott R.H., Hamill S.J. 1998. Connection Zone Strain in Reinforced Concrete Beam Column Connection, In: *Proceedings of the 11th International Conference on Experimental Mechanics*, pp 65-69, 1-4 February, Oxford.
- [15] Wilson I.D. 1998. SIFCON Joints in Pre-cast Concrete Structures, In: *Proceedings of the 8th BCA Annual Conference on Higher Education and the Concrete Industry*, pp 227-239, July, Southampton.
- [16] Clyde C., Pantelides C.P., Reaveley L.D. 2000. Performance-Based Evaluation of Exterior Reinforced Concrete Building Joints for Seismic Excitation, PEER Report 2000/05, Berkeley: Pacific Earthquake Engineering Research Center, University of California.
- [17] Pantelides C.P., Hansen J., Nadauld J., Reaveley L.D. 2002. Assessment of Reinforced Concrete Building Exterior Joints with Substandard Details, PEER Report 2002/18, Berkeley: Pacific Earthquake Engineering Research Center, University of California.
- [18] Ghobarah A., Said A. 2002. Shear Strengthening of Beam-Column Joints, *Engineering Structures*, 24 (7): 881-888.
- [19] Gencoğlu M., Eren I. 2002. An Experimental Study on the Effect of Steel Fiber Reinforced Concrete on the Behavior of the Exterior Beam-Column Joints Subjected to Reversal Cyclic Loading, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 26 (6): 493-502.
- [20] El-Amoury T., Ghobarah A. 2002. Seismic Rehabilitation of Beam-Column Joints Using GFRP Sheets, *Engineering Structures*, 24 (11): 1397-1407.
- [21] Tsonos A.G., Stylianidis K. 2002. Seismic Retrofit of Beam-to-Column Joints with High-Strength Fiber Jackets, *European Earthquake Engineering*, 16 (2): 56-72.
- [22] Woo S.W. 2003. Seismic Performance of RC Frames in a Low to Moderate Seismicity Region, PhD thesis, Korea University, Department of Civil Engineering, Seoul, Korea.
- [23] Antonopoulos C.P., Triantafyllou T.C. 2003. Experimental Investigation of FRP-Strengthened RC Beam-Column Joints, *Journal of Composites for Construction*, 7 (1): 39-49.
- [24] Hwang S.J., Hung-Jen L., Liao T.F., Kuo-Chou Wang., Tsai H.H. 2005. Role of Hoops on Shear Strength of Reinforced Concrete Beam-Column Joints, *ACI Structural Journal*, 102 (3): 445-453.
- [25] Wong H.F. 2005. Shear Strength and Seismic Performance of Non-Seismically Designed Reinforced Concrete Beam-Column Joints, PhD thesis, The Hong Kong University of Science and Technology, Department of Civil Engineering, Clear Water Bay, Hong Kong.
- [26] Liu C. 2006. Seismic Behavior of Beam-Column Joint Assemblies Reinforced with Steel Fibers, MSc thesis, University of Canterbury, Department of Civil Engineering, Christchurch, Canterbury, New Zealand.
- [27] Sagbas G. 2007. Nonlinear Finite Element Analysis of Beam-Column Subassemblies, MSc thesis, University of Toronto, Department of Civil Engineering, Toronto, Kanada.
- [28] Salim I.B. 2007. The Influence of Concrete Strengths on the Behavior of the External Beam-Column Joints, PhD thesis, Universiti Teknologi Malaysia, Johor Bahru, Malaysia.
- [29] Engindeniz M., Kahn L.F., Zureick A.H. 2008. Performance of an RC Corner Beam-Column Joint Severely Damaged under Bidirectional Loading and Rehabilitated with FRP Composites, *Seismic Strengthening of Concrete Building Using FRP Composites*, 25.
- [30] Karayannis C.G., Chalioris C.E., Sirkelis G.M. 2008. Local Retrofit of Exterior RC Beam-Column Joints Using Thin RC Jackets-An Experimental Study, *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, 37 (5): 727-746.
- [31] Park S. 2010. Experiential and Analytical Studies on Old Reinforced Concrete Buildings with Seismically Vulnerable Beam-Column Joints, PhD thesis, UC Berkeley, Berkeley, America.
- [32] Bakir P.G., Boduroğlu H.M. 2002. A New Design Equation for Predicting the Joint Shear Strength of Monotonically Loaded Exterior Beam-Column Joints, *Engineering Structures*, 24 (8): 1105-1117.
- [33] Hegger J., Sherif A., Roeser W. 2003. Nonseismic Design of Beam-Column Joints, *Structural Journal*, 100 (5): 654-664.
- [34] Hassan W.M., Moehle J.P. 2018. Shear Strength of Exterior and Corner Beam-Column Joints without Transverse Reinforcement, *ACI Structural Journal*, 115 (6): 1719-1727.

- [35] Tsonos A.D.G. 2010. Performance Enhancement of R/C Building Columns and Beam-Columns Joints through Shotcrete Jacketing, *Engineering Structures*, 32 (3): 726-740.
- [36] Vollum R.L., Newman J.B. 1999. Strut and Tie Models for Analysis/Design of External Beam-Column Joints, *Magazine of Concrete Research*, 51 (6): 415-425.
- [37] Yönetmelik, Afet Bölgelerinde Yapılacak Yapılar Hakkında. 1997. Bayındırlık ve İskan Bakanlığı, 86s, Ankara.
- [38] Yönetmelik, Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında. 2007. Afet İşleri Genel Müdürlüğü, Deprem Araştırma Dairesi, 156s, Ankara.
- [39] Recommendations for Design of Beam-Column Connections in Monolithic Reinforced Concrete Structures, 2002. ACI-ASCE Committee 352, American Concrete Institute, 37s. Farmington Hills.
- [40] Zhang L., Jirsa J.O. 1982. A Study of Shear Behavior of Reinforced Concrete Beam-Column Joints, PMFSEL Report No. 82-1, University of Texas at Austin.
- [41] Barnes M., Jigoral S. 2008. Exterior Non-Ductile Beam Column Joints PEER/NEESREU Research Report, University of California, Berkeley.
- [42] Vecchio F.J., Collins M.P. The Modified Compression-Field Theory for Reinforced Concrete Elements Subjected to Shear, *ACI Structural Journal*, 83 (2): 219-231.
- [43] Pantazopoulou S., Bonacci J. 1993. Consideration of Questions about Beam-Column Joints, *Structural Journal*, 89 (1): 27-36.

Araştırma Makalesi / Research Article

Bitlis'teki Tüketicilerin Gıda Güvenliği ve Gıda Hijyeni Konusundaki Bilgi ve Tutumları

Seda OĞUR*

*Bitlis Eren Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
(ORCID: 0000-0002-2041-0790)*

Öz

Bu çalışmada, Bitlis il merkezinde ikamet eden tüketicilerin gıda güvenliği ve gıda hijyeni konusundaki bilgi ve tutumlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. 2015 yılının Şubat ayında yürütülen çalışmada, gelişigüzel örnekleme yöntemiyle seçilen 405 katılımcının yaş, cinsiyet, eğitim düzeyi ve meslek bilgileri ile gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili ürünü satın almadan tüketinceye kadar dikkate almaları gereken 40 ifadeden oluşan bir anket formu uygulanmıştır. Elde edilen veriler IBM SPSS 20® programında sıklık, bağımsız T-testi ve Pearson Ki-kare (χ^2) testleriyle değerlendirilmiştir. Ankete katılan tüketicilerin yaş ortalamalarının 30.62 ± 9.45 , %53.6'sının kadın, %46.4'ünün erkek, %67.4'ünün üniversite mezunu, %20.7'sinin lise mezunu, %9.9'unun ilköğretim mezunu, %32.3'ünün büro memuru ve %16.3'ünün ev hanımı olduğu belirlenmiştir. Tüketicilerin %84.0'u gıda ürünlerini satın alırken son kullanma tarihlerine dikkat ettiğini, %87.2'si ambalajsız gıda ürünü alırken tazeliğine, temizliğine dikkat ettiğini, %90.1'i sebze ve meyveleri temiz ve bol su ile yıkadığını, %49.9'u markalı ürünlerin her zaman kaliteli ve güvenilir olduğuna kısmen katıldığını, %69.6'sı yemekleri pişirirken ya da tekrar ısıtırken uygun sıcaklıkta olduğunu anlamak için termometre kullanmadığını, %45.7'si reklamların ürün hakkında gerekli bilgileri verdiğine katılmadığını ifade etmiştir. Tüketicilerin cinsiyetleri ile gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumlarını belirleyen ifadelerle (14.-26. ifadeler) verdikleri yanıtlar arasındaki farkın ve eğitim düzeyleri ve meslekleri ile "Satın aldığım gıda ürünlerinin etiket bilgilerini okurum." ve "Yiyeceklerin protein ve vitamin içeriklerini bilirim, bilmediklerimi öğrenmeye gayret ederim." ifadelerine verdikleri yanıtlar arasındaki farkın anlamlı ($P < 0.05$) olduğu bulunmuştur. Gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili olarak en önemli olduğunu düşündüğümüz bilgiler ve uygulamalar konusunda; katılımcıların doğru bilgi veya doğru alışkanlık sahibi olmaları ile eğitim seviyesi arasındaki ilişkinin beklenildiği şekilde anlamlı olmadığı gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Gıda güvenliği, gıda hijyeni, tüketici, bilgi, tutum.

Knowledge and Attitudes of Consumers in Bitlis about Food Safety and Food Hygiene

Abstract

This study aimed to determine the level of knowledge and attitudes of consumers residing in the province of Bitlis center about food safety and food hygiene. The study was conducted in February 2015, a questionnaire consisting of informations related to gender, age, education level, profession and 40 questions related to food safety and food hygiene (during from buying until consumption) was applied to 405 individuals, selected by randomly sampling method. Data obtained were analyzed by the IBM SPSS 20® program with frequency, independent T-test and Pearson chi-square (χ^2) tests. It was determined that age average of consumers participating in the survey was 30.62 ± 9.45 , 53.6% of them were female, 46.4% of them were male, 67.4% of them were university graduate, 20.7% of them were high school graduate, 9.9% of them were elementary school graduate, 27.9% of them were government official and 16.3% of them were housewife. 84.0% of consumers stated that they pay attention to expiration dates when purchasing food products; 87.2% of them stated that they consider the freshness and cleanliness when purchasing food products; 90.1% of them stated that they wash fruits and vegetables with clean and abundant water; 49.9% of them stated that they agree partially with branded products are always quality and reliable; 69.6% of them stated that they do not use thermometer to understand whether the meal in appropriate temperature when cooking or reheat; 45.7% of them stated that they do not agree with ads give the necessary

*Sorumlu yazar: ogursd@gmail.com

Geliş Tarihi: 26.06.2019, Kabul Tarihi: 18.10.2019

information about product. A significant difference ($P<0.05$) was found between gender and read the label information of the food I buy” and of “I know protein and vitamin contents of foods and try to learn what I don’t know”. In terms of information and practices that we think are most important related with food safety and food hygiene, it was observed that the relationship between the participants' having the right information or having the right habits and the education level was not significant as expected. Responses given to expressions (14.-26. expressions) that determine their attitudes about preparing and storing the foods under hygienic conditions, and between education level, profession and responses given to expressions of “I read the label information of the food I buy” and of “I know protein and vitamin contents of foods and try to learn what I don’t know”. In terms of information and practices that we think are most important related with food safety and food hygiene, it was observed that the relationship between the participants' having the correct information or having the right habits and the education level was not significant as expected.

Keywords: Food safety, food hygiene, consumer, knowledge, attitude.

1. Giriş

Gıda güvenliği; amaçlandığı biçimde hazırlandığında, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri itibarı ile tüketime uygun ve besin değerini kaybetmemiş gıda maddesi üretmek olarak tanımlanmaktadır [1]. Gıda hijyeni ise; insan tüketimine uygun gıda üretebilmek için, gıdanın kullanım amacı dikkate alınarak; tehlikelerin kontrol altına alınması ve üretim aşamalarında gerekli kurallara uyulması ve önlemlerin alınmasıdır [2].

Gıda güvenliğinin yoksunluğu ülkesel ve küresel sorunlara neden olmaktadır [3]. Gıda kaynaklı enfeksiyonlar hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerin en önemli halk sağlığı sorunları arasında yer almaktadır. FAO ve WHO Gıda Güvenliği Uzman Komitesi, kontamine gıda tüketiminden doğan gıda kaynaklı hastalıkların dünyadaki en sık görülen sağlık sorunu olduğunu işaret etmektedir [4].

Her türlü bozulma ve bulaşmaya yol açan etkenden arındırılarak tüketime uygun hale getirilmiş gıda, güvenli gıda olarak nitelendirilmektedir. Gıdanın güvenli olması için üretiminden tüketilinceye kadar her aşamada hijyen kurallarına uyulması tüketicilerin sağlığının korunması için kaçınılmaz bir unsurdur. Bu hususta en büyük sorumluluk devletten ve üreticilerden çok tüketicilere düşmektedir. Çünkü bilinçli bir tüketicinin ürünü satın alması ile başlayan, ürünü pişirinceye ya da hazırlayınca kadar muhafaza etmesi, ürünü hazırladıktan ya da pişirdikten sonra tüketinceye kadar saklaması ve tüketmesi ile devam eden süreçte uyması ya da dikkat etmesi gereken gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili kurallara riayet etmemesi durumunda sağlığı olumsuz etkilenebilmektedir [5-7]. Çeşitli araştırmalarda [8-11] tüketicilerin ve gıda sektörü çalışanlarının yiyecek hazırlama güvenliği açısından bilgi eksikliği ve ihmalleri ortaya çıkarılmıştır.

Tüketicilerin gıda kaynaklı tehlikelere karşı kendilerini koruyabilmeleri için karşılaşılabilecekleri risklerle ilgili yeterli bilgiye sahip olmaları gerekmektedir. Bilinçli tüketici; satın aldığı hizmet ve maldan bir yarar sağlamayı amaç edinmiş, güvenli, sağlıklı, kaliteli, çevreye zararı olmayan ürün seçiminde bulunan kişiye denmektedir. Teknolojinin gelişmesi, internet, televizyon, radyo vb. iletişim araçları sayesinde tüketicilerin güvenli gıda ürünü hakkında bilinç düzeyleri de gelişmiştir. Tüketiciler bu konuda bilinçli hale geldikçe tüketicinin satın alma davranışında değişimler meydana gelmiş ve sonuçta ürün tercihlerinde farklılıklar ortaya çıkmıştır. Toplumdaki bilinçli tüketici sayısının artmasıyla beraber tüketici davranışları kavramının önemi ve bu konuda yapılan araştırmalar oldukça artmıştır [12].

Günümüz koşullarında, büyük şehirlerdeki yoğun ve hızlı yaşam akışı içinde, sağlıklı bir hayat sürdürebilmek için tüketicilerin bu konularda doğru bilgi edinmeleri ve bunları her zaman doğru şekilde uygulamaya özen göstermeleri büyük öneme sahiptir. Çocukluk çağından itibaren bu konulardaki bilgi, kural ve uygulamalara eğitim sistemi içinde bilgilendirici seminerler veya fen, sağlık veya biyoloji ders müfredatı içinde yer verilmeli, her alanda olduğu gibi bu konularda da eğitimin önemi unutulmamalıdır [6, 13].

Gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili olan, gerekli bilgi ve uygulamaların doğrusu öğrenilmeli ve öğrenilen bilgi ve uygulamalar alışkanlık haline getirilerek sürdürülebilirliği sağlanmalıdır.

Yürütülen çalışmada Bitlis il merkezinde ikamet eden tüketicilerin gıda ürünü satın almadan, evlerinde hazırlayıp tüketmelerine kadar geçen sürede uymaları veya dikkat etmeleri gereken, gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili bazı önemli faktörler hakkındaki bilgi düzeyleri ve bu konulardaki

asıl tutum ve davranışlarının cinsiyet, eğitim düzeyi ve meslek değişkenlerine göre belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Araştırmaya başlanmadan önce Bitlis Eren Üniversitesi Etik Kurul Başkanlığından Etik Kurul İzni (Tarih: 12.02.2015, Sayı: 2094) alınmıştır. Kesitsel araştırma olarak planlanan, 2015 yılının Şubat ayında yürütülen çalışmanın evrenini Bitlis il merkezinde ikamet eden, 18 yaş üzeri bireyler oluşturmuştur. Gelişigüzel örnekleme yöntemiyle seçilen, 405 gönüllü katılımcıya çalışmanın amacı ve kapsamı anlatılarak; kendileri bilgilendirildikten sonra onayları alınmış ve yaş, cinsiyet, eğitim düzeyi ve meslek bilgileri ile gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili ürünü satın almadan tüketinceye kadar uymaları veya dikkat etmeleri gereken 40 ifadeden oluşan bir anket formu yüz yüze görüşülerek uygulanmıştır. Anketler Bitlis Eren Üniversitesi çevresindeki okullar, valilik, belediye, emniyet müdürlüğü, hastane, sağlık ocağı gibi resmi kurumlarda çalışan ve yakın mahallelerdeki evlerde ikamet eden kişilerle gerçekleştirilmiştir.

Ankette yer alan 40 ifadede gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili 4 faktör ele alınmıştır. Bu faktörler şunlardır: 1. Tüketicilerin gıda ürünü satın almadaki bilinç düzeyleri (1.-10. ifadeler), 2. Tüketicilerin gıda ürünü satın almada etkilendikleri unsurlar (11.-13. ifadeler), 3. Tüketicilerin gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumları (14.-26. ifadeler), 4. Tüketicilerin gıda güvenliği ile ilgili konulardaki bilgi düzeyleri ve davranışları (27.-40. ifadeler). Ankette 3 dereceli likert bir ölçek (kesinlikle katılıyorum, kısmen katılıyorum, kesinlikle katılmıyorum) kullanılmıştır.

Anketlerin uygulanmasından sonra elde edilen veriler IBM SPSS 23® programında sıklık, bağımsız T-testi ve Pearson ki-kare (χ^2) testleriyle değerlendirilmiş, $P < 0.05$ düzeyi istatistiki açıdan anlamlı kabul edilmiştir. Tüketicilerin gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili bilgi ve tutumlarının cinsiyet, eğitim düzeyi ve meslek değişkenine göre farklılık gösterip göstermediği belirlenmeye çalışılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Tüketicilerin yaş ortalamalarının 30.62 ± 9.45 olduğu tespit edilmiş ve bazı sosyodemografik özellikleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Tüketicilerin bazı sosyodemografik özellikleri

Cinsiyet	s	%
Bayan	217	53.6
Erkek	188	46.4
Eğitim Düzeyi		
Eğitimi yok	8	2.0
İlköğretim mezunu	40	9.9
Lise mezunu	84	20.7
Üniversite mezunu	273	67.4
Meslek		
Büro memuru	131	32.3
Ev hanımı	66	16.3
Öğrenci	43	10.6
Hemşire	32	7.9
Tekniker	15	3.7
Özel güvenlik	14	3.5
Öğretim üyesi	13	3.2
Öğretmen	12	3.0
Mühendis	12	3.0
İşçi	11	2.7
Serbest meslek	11	2.7
Diğerleri*	45	11.1

*Sayıları 10’un altında olan diyetisyen, sosyolog, ebe, eczacı, fizyoterapist, psikolog, sosyal hizmet uzmanı, araştırma görevlisi, doktor, peyzaj mimarı, şoför, elektrik teknisyeni, emekli, veteriner hekim, patoloj, laborant ve acil tıp teknisyeni mesleklerinin toplamından oluşan kişiler

Tüketicilerin %53.6'sının bayan, %46.4'ünün erkek, %67.4'ünün üniversite mezunu, %32.3'ünün büro memuru ve %16.3'ünün ev hanımı olduğu belirlenmiştir (Tablo 1). Anketler daha çok Bitlis Eren Üniversitesi çevresindeki okullar, valilik, belediye, emniyet müdürlüğü, hastane, sağlık ocağı gibi resmi kurumlarda gerçekleştirildiği için katılımcı büro memurlarının oranı yüksek olmuştur.

Tüketicilerin gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili ifadelerine verdikleri yanıtların dağılımı Tablo 2'de verilmiştir. Tüketicilerin gıda ürünü satın almadaki bilinç düzeyleri ile ilgili ifadelerine verdikleri yanıtlara bakıldığında; "Gıda ürünlerini satın alırken son kullanma tarihlerine kesinlikle dikkat ederim." ifadesine; tüketicilerin %84.0'ü kesinlikle katıldığını, %14.8'i kısmen katıldığını, %1.2'si kesinlikle katılmadığını belirtmiştir (Tablo 2). Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %39.6 olarak bulunmuştur. Tüketicilerin %45.2'si "Açıkta satılan yiyecekleri kesinlikle satın almam." ifadesine; "kesinlikle katılıyorum", %45.4'ü "kısmen katılıyorum", %9.4'ü "kesinlikle katılmıyorum" yanıtını vermiştir (Tablo 2).

İşlenmemiş gıda ürünlerini taze halde, işlenmiş gıda ürünlerini ise proses sonrası özelliklerini koruyup istenildiği kalitede tüketiciye ulaştırmayı sağlayan çeşitli ambalaj malzemelerinden faydalanılmaktadır. Ambalaj, gıdaları koruma fonksiyonunu yerine getirmenin yanında, üzerinde bulunan etiket aracılığıyla gıdanın özellikleri, içeriği ve muhafaza şartları ile ilgili tüketicinin bilgilendirilmesini de sağlamaktadır [15]. Alpuğuz ve ark., [16] tarafından yürütülen çalışmada öğrencilerin %64.2'si sadece ambalajlı gıdaları tercih ettiğini ifade ederken, öğrencilerin %5.9'u açıkta satılan gıda ürünlerini tercih ettiğini belirtmiştir. Ambalajlı gıda ürünlerini tercih etme oranı kız öğrencilerde %70.1 iken, erkek öğrencilerde %56.2 olmuştur ($P < 0.05$) [16]. İncedal Sonkaya ve ark. [17]'nin çalışmasında "Açıkta satılan besinleri alırım." ifadesine "hiç" yanıtını veren yükseköğretim öğrencilerinin oranı %22.3 olarak belirlenmiştir. Diğer öğrenciler "nadiren", "bazen", "sık sık" veya "her zaman" açıkta satılan besinleri aldığını belirtmiştir [17]. Çalık [18], Eskişehir'de 800 tüketiciyle yürüttüğü çalışmada tüketicilerin %41.8'inin "çoğunlukla", %47.5'inin "sürekli" ambalajlı gıda ürünlerini tercih ettiklerini saptamıştır.

Etiket, herhangi bir ürünün kalitesiyle ilgili özelliklerini belirtmek için ambalajın üzerine yazılan grafik ve yazı olarak tanımlanmaktadır [19]. Etiketleme aracılığıyla üretici firma ve ürün ile ilgili bilgiler (firma adı, kalite belgesiyle ilgili bilgiler, ürünün adı, içeriği) belirtilmektedir. Son yıllarda tüketicilerin etiket üzerinde yer alan bilgileri daha dikkatlice izlediği görülmektedir [20]. Etiketler, ürünün menşei, fiyatı, bileşimi, kullanma süresi, son kullanma tarihi ve besleyicilik değeri ile ilgili bilgileri bulundurması nedeniyle tüketicilerin bilinçli bir şekilde sağlıklı olan gıda ürünü seçmesini kolaylaştırmaktadır [21].

Tüketicilerin etiket üzerindeki bilgileri okumalarının satın alma kararlarında oldukça önemli etkisi olmaktadır [22]. Avustralya ve Yeni Zelanda'daki tüketiciler ile yapılmış olan bir çalışmada etiket kullanılmasının tüketicilerin sağlıklı ve bilinçli seçim yapmasında etkili olduğu belirlenmiştir [23]. "Satın aldığım gıda ürünlerinin etiket bilgilerini okurum." ifadesine tüketicilerin %64.0'ü "kesinlikle katılıyorum" yanıtını vermiştir (Tablo 2). Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında ise, aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %52.1 olarak bulunmuştur.

Alpuğuz ve ark., [16]'nin çalışmasında öğrencilerin ambalajlı gıda alırken dikkat ettikleri hususlar sorulduğunda "son kullanma tarihi"nin işaretlenme oranı %60.7 olmuştur. Öğrencilerin %51.3'ü ambalajlı gıda satın alırken etiket bilgilerini "her zaman" okuduklarını ifade etmiş, okumadığını belirten öğrencilerin oranının (%48,7) ise, bu değere oldukça yakın olduğu görülmüştür. Etiket bilgilerini okuyan kız öğrencilerin oranı (%55.8) erkek öğrencilerin oranından (%45.0) anlamlı derecede yüksek çıkmıştır ($P < 0.05$) [16]. Onurlubaş ve Gürler [12]'in çalışmasında ambalajın üzerinde ya da etiketinde bulunduğu takdirde "son kullanma tarihi"ni "daima" okuyanların oranı %53.9, "raf ömrü"nü "daima" okuyanların oranı %22.2, "fiyat"ı "daima" okuyanların oranı %53.4 olarak bulunmuştur.

Yaman ve Özgen [24]'in çalışmasında tüketicilerin %24.3'ünün etiket bilgilerini "her zaman", %75.7'sinin ise "bazen" okuduğu saptanmıştır. Bu çalışmada, tüketicilerin %78.4'ünün son kullanma tarihini, %76.9'unun üretim tarihini, %57.5'inin fiyatını ve %49.4'ünün de ambalajlı gıdalarda raf ömrünü "her zaman" okuduklarını belirlediklerini bildirmişlerdir [24]. Yurdağül [25], 523 tüketici ile gerçekleştirdiği çalışmada tüketicilerin %66.3'ünün etiket bilgilerini okumadıklarını saptamıştır.

Tablo 2. Tüketicilerin gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili ifadelere verdikleri yanıtların dağılımı

İfadeler	Kesinlikle katılıyorum s (%)	Kısmen katılıyorum s (%)	Kesinlikle katılmıyorum s (%)
Gıda ürünü satın almadaki bilinç düzeyleri ile ilgili ifadeler			
Satın aldığım gıda ürünlerinin etiket bilgilerini okurum.	259 (64.0)	127 (31.4)	19 (4.7)
Gıda ürünlerini satın alırken son kullanma tarihlerine dikkat ederim.	340 (84.0)	60 (14.8)	5 (1.2)
Ürünü satın alırken ambalajın sağlam olup olmadığına dikkat ederim.	325 (80.2)	65 (16.0)	15 (3.7)
Ambalajın gıda ürününe zarar vermeyecek malzemenin yapılmasına dikkat ederim.	218 (53.8)	148 (36.5)	39 (9.6)
Satın aldığım ürünün insan sağlığına olumsuz etkisi olup olmadığına dikkat ederim.	268 (66.2)	117 (28.9)	20 (4.9)
Yiyecek maddelerinin satıldığı yerin koşullarına (temizlik, hijyen, rutubet) dikkat ederim.	325 (80.2)	74 (18.3)	6 (1.5)
Açıkta satılan yiyecekleri satın almam.	183 (45.2)	184 (45.4)	38 (9.4)
Dondurulmuş ürün satın alırken çözünmemiş olmasına, içinde buz kristalleri olmamasına dikkat ederim.	246 (60.7)	130 (32.1)	29 (7.2)
Teneke konserve alırken alt ve üst kapakları şişkin olanları, kutusu hasar görmüşleri satın almam.	329 (81.2)	54 (13.3)	22 (5.4)
Ambalajsız gıda ürünü alırken tazeliğine, temizliğine dikkat ederim.	353 (87.2)	41 (10.1)	11 (2.7)
Gıda ürünü satın almadaki etkilendikleri faktörler ile ilgili ifadeler			
Gıda ürününün fiyatı karar vermemde önemlidir.	184 (45.4)	168 (41.5)	53 (13.1)
İndirimli veya promosyonlu olan ürünler satın almamda etkilidir.	156 (38.5)	199 (49.1)	50 (12.3)
İnternette ve medyadan edindiğim bilgiler ürünleri satın almamda etkilidir.	131 (32.3)	180 (44.4)	94 (23.2)
Gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumları ile ilgili ifadeler			
Ürünleri saklarken ya da pişirirken ambalajdaki talimatlara uyarırım.	233 (57.5)	136 (33.6)	36 (8.9)
Dondurulmuş gıdayı buzdolabında çözündürürüm.	125 (30.9)	161 (39.8)	119 (29.4)
Yemek hazırlamada kullandığım tezgah ve araç-gereçleri dezenfekte ederim.	284 (70.1)	100 (24.7)	21 (5.2)
Yemeği karıştırdığım keçeyle yemeğin tadına bakmam.	192 (47.4)	144 (35.6)	69 (17.0)
Çiğ ve pişmiş gıdayı yan yana saklamam.	258 (63.7)	106 (26.2)	41 (10.1)
Çiğ ve pişmiş etleri, sebze ve meyveleri hazırlarken farklı bıçak ve kesme tahtası kullanırım.	201 (49.6)	136 (33.6)	68 (16.8)
Et ürünlerini (tavuk, balık, kırmızı et) pişirinceye kadar buzdolabında saklarım.	339 (83.7)	52 (12.8)	14 (3.5)
Yemek hazırlamada bakır veya alüminyum kap kullanmam.	187 (46.2)	161 (39.8)	57 (14.1)
Yiyecekleri plastik kaplarda uzun süre bekletemem.	234 (57.8)	134 (33.1)	37 (9.1)
Sebze ve meyveleri bol ve temiz su ile yıkarım.	365 (90.1)	30 (7.4)	10 (2.5)
Pişmiş yemekleri soğuduktan sonra buzdolabında saklarım, dışarıda bırakmam.	322 (79.5)	66 (16.3)	17 (4.2)
Buzdolabından çıkardığım yemeği yemeden önce en az 75 °C'ye kadar ısıtırım.	147 (36.3)	174 (43.0)	84 (20.7)
Yemekleri pişirirken ya da tekrar ısıtırken uygun sıcaklıkta olduğunu anlamak için termometre kullanırım.	61 (15.1)	62 (15.3)	282 (69.6)
Gıda güvenliği ile ilgili konulardaki bilgi düzeyleri ve davranışları ile ilgili ifadeler			
Gıda ürünlerinin ambalajı üzerinde beslenmeyle ilgili daha fazla bilgi olmasını isterim.	288 (71.1)	100 (24.7)	17 (4.2)
Dengeli öğünler hazırlamaya gayret ederim.	204 (50.4)	165 (40.7)	36 (8.9)
Yiyeceklerin protein ve vitamin içeriklerini bilirim, bilmediklerimi öğrenmeye gayret ederim.	168 (41.5)	171 (42.2)	66 (16.3)
Yiyecekleri yıkamada veya yemek hazırlamada kullandığım suyun temizliğine dikkat ederim.	340 (84.0)	51 (12.6)	14 (3.5)
Deterjan ve dezenfektanları mutfakta saklamam.	168 (41.5)	175 (43.2)	62 (15.3)
Satın aldığım bir ürün bozursa iade ederim.	289 (71.4)	94 (23.2)	22 (5.4)
Gıda ürünlerinde katkı maddesi kullanılmaması önemlidir.	329 (81.2)	66 (16.3)	10 (2.5)
Ürünün lezzetinden çok besleyici olması önemlidir.	209 (51.6)	166 (41.0)	30 (7.4)
Besin değeri iyi olan gıdalar daha pahalıdır.	182 (44.9)	153 (37.8)	70 (17.3)
Hormonsuz gıda ürünleri için fazla para ederim.	199 (49.1)	152 (37.5)	54 (13.3)
Kaliteli ve güvenilir gıda ürünleri kolay bulunabilir.	106 (26.2)	164 (40.5)	135 (33.3)
Markalı ürünler her zaman kaliteli ve güvenilirdir.	94 (23.2)	202 (49.9)	109 (26.9)
Büyük market ve alışveriş merkezlerinde satılan gıda ürünleri kalitelidir.	87 (21.5)	213 (52.6)	105 (25.9)
Reklamlar ürün hakkında gerekli bilgileri verir.	77 (19.0)	143 (35.3)	185 (45.7)

Sağlık [26]'ın yürütmüş olduğu araştırmada tüketicilerin %75'inin etiket bilgilerini "kısmen" okuduğu, %25'inin "hiçbir zaman" okumadıkları belirlenmiştir. Purutcuoğlu ve Bayraktar [27], gerçekleştirdikleri çalışmada lise öğrencilerinin ambalajlı gıda ürünlerinde son kullanma tarihini ve üretim tarihini okuduklarını tespit etmiştir. Baysan [28]'in çalışmasında etiket bilgilerini okumayı onaylayan tüketicilerin oranı %79.3 iken, son kullanma tarihine dikkat etme %94.3 oranında onaylanmıştır.

İncedal Sonkaya ve ark. [17]'nin çalışmasında "Ambalajlı ürün alırken etiket bilgilerini okur musunuz?" sorusuna yükseköğretim öğrencilerinin %19.6'sı "sık sık", %18.3'ü "daima" yanıtını vermiştir. Salıcık ve Yıldırım Kumral [29]'in çalışmasında etiket bilgisini okuyan tüketicilerin oranı %76.0 iken,

satın alma sırasında son kullanma tarihi en önemli (%30) etiket bilgisi olarak ifade edilmiştir. Daha önce yapılan birçok araştırmanın sonuçlarına göre de gıda ürünü satın almada dikkat edilen en önemli kriterin son kullanma tarihi olduğu belirlenmiştir [12, 30-32, 34]. Çalık [18]'in yürüttüğü araştırmanın bulgularına göre tüketicilerin %24.6'sının “çoğunlukla”, %46.5'inin ise “her zaman” son kullanım tarihine dikkat ettikleri tespit edilmiştir. Schucker ve ark. [34] tüketicilerin satın alma tutumlarını inceledikleri, 2 yıl süren araştırmaları sonucunda aile fertlerinden birinin özel bir diyet uyguladığı müşteriler (%62) arasında ve 25 yaş altı gençlerde (%52) etiket okuma alışkanlığının yaygın olduğu gözlemlenmiştir. Yiyeceklerin üzerinde bulunan etiketlerin süpermarketten alışveriş yapan tüketicilerin satın alma tutumlarını etkilediği ve onları bazı ürün kategorilerinde daha sağlıklı seçimlere yönelttiği belirlenmiştir [34].

Mitchel ve ark. [35] Kuzey Virjinya'da kadınlarla gerçekleştirdikleri çalışmada gıda ürünü satın alırken katılımcıların %31'inin “bazen”, %58.0'inin “hemen hemen her zaman” yiyeceklerin etiket bilgisini okudukları saptanmıştır. Şanlıer ve Şeren [36] tarafından Ankara'daki değişik semtlerde bulunan süpermarketlerden alışveriş yapan 185 tüketici ile yapılan çalışmada, gıda ambalajı üzerindeki etiket bilgilerini tüketicilerin %39.4'ünün “bazen”, üretim tarihini ise tüketicilerin %60.0'mın “her zaman” okuduğu belirlenmiştir. Akdevelioğlu ve ark. [37]'nin çalışmasında üniversite öğrencilerinin %46.6'sının ambalajlı gıda satın alırken son kullanma tarihini “daima” okuduğu saptanmıştır.

Özgül ve Aksulu [20]'nin İzmir ilinde yürüttükleri çalışmada, son kullanma tarihi ve üretim tarihinin en önemli bilgi olma özelliğini korudukları belirlenmiştir. Aras Okumuş ve Bulduk [38] tarafından Konya ilinin merkezindeki tüketicilerle gerçekleştirilen çalışmada, gıda ürünü satın alırken tüketicilerin en fazla son kullanma tarihini okudukları, ikinci olarak sağlığa uygun olup olmadığına dikkat ettikleri saptanmıştır. Yılmaz ve ark. [39] tarafından Trakya Bölgesinde yaşayan tüketici ailelerle yürütülen çalışmada ailelerin gıda alırken etiket üzerindeki bilgilerden öncelikle üretim tarihine ve son kullanma tarihine dikkat ettikleri belirlenmiştir.

Ankara ilinde 324 tüketiciyle Albayrak [40] tarafından yapılan anket çalışması sonucunda, gıda maddeleri satın alırken, tüketicilerin en çok dikkat ettikleri etkenlerin gıda ürününün ambalajı, üretim ve son kullanma tarihi olduğu belirtilmiştir. Uzunöz ve ark. [41]'nin araştırmasında ise satın aldıkları ürünlerin son kullanma tarihine dikkat eden katılımcıların oranının %90.47 olduğu tespit edilmiştir. Gözener ve ark. [42]'nin yürüttüğü çalışmada öğrencilerin %90.38'inin gıda etiketlerinde öncelikle son kullanma tarihine dikkat ettiği, üretim tarihine dikkat edenlerin oranının %45.67, içindekiler kısmına dikkat edenlerin oranı %45.19, logolara dikkat edenlerin oranı %12.98, ağırlığına dikkat edenlerin oranı ise %9.13 olduğu belirlenmiştir. Kılıç [31] tarafından gerçekleştirilen çalışmada gıda satın alırken son kullanma tarihine dikkat eden tüketicilerin oranının %22.0 olduğu ortaya konmuştur. İncedal Sonkaya ve ark. [17]'nin çalışmasında gıda alışverişinde son kullanma tarihine dikkat etmenin “önemli” ve “oldukça önemli” olduğunu belirten yükseköğretim öğrencilerinin oranı sırasıyla; %16.8 ve %79.6 olarak bulunmuştur.

“Ürün satın alırken ambalajın sağlam olup olmadığına dikkat ederim.” ifadesine tüketicilerin %80.2'si “kesinlikle katılıyorum” yanıtını vermiştir (Tablo 2). Onurlubaş ve Gürler [12]'in araştırmasında “gıda ürünlerinin ambalajının sağlamlığını kontrol etmek” tutumunun tüketicilerin %50.4'ü için “çok önemli” olduğu görülmüştür. Topuzoğlu ve ark. [14]'nin araştırmasında satın almada gıda ürününün ambalajının sağlamlığına dikkat etme tutumu, katılımcıların en fazla (%92.8) önemsendiği tutum olarak ortaya çıkmıştır. Baysan [28]'in çalışmasında katılımcıların %95.5'i ürün alırken ambalajın sağlamlığını dikkat etme tutumuna katıldığını belirtmiştir. İncedal Sonkaya ve ark. [17]'nin çalışmasında “Besinleri satın alırken ambalajının bozulmamış-yırtılmamış olmasına dikkat ederim.” ifadesine “sık sık” ve “her zaman” yanıtını veren yükseköğretim öğrencilerinin oranı sırasıyla; %23.4 ve %61.7 olarak belirlenmiştir.

Albayrak [40]'in araştırmasında tüketicilerin gıda ambalajının geri dönüşümlü olup olmadığına, ambalajın kalitesine ve ambalaj malzemesinin cinsine dikkat ettikleri tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızda da “Ambalajın gıda ürününe zarar vermeyecek malzemedan yapılmasına dikkat ederim.” ifadesine kesinlikle katılan tüketicilerin oranı %53.8 olmuştur. Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %64.7 olarak bulunmuştur. Baysan [28]'in çalışmasında katılımcıların ambalajın gıda ürününe zarar vermeyecek maddeden yapılması faktörüne dikkat etme tutumuna bakıldığında %76.7'sinin buna dikkat ettiği görülmüştür.

“Satın aldığım ürünün insan sağlığına olumsuz etkisi olup olmadığına dikkat ederim” ifadesine tüketicilerin %66.2'si “kesinlikle katılıyorum”, %28.9'u “kısmen katılıyorum” yanıtını vermiştir (Tablo

2). Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %51.8 olarak bulunmuştur. Onurlubaş ve Gürler [12]'in araştırmasında “Gıda ürünlerinde kullanılan ambalajların sağlığa zararlı olmaması” tutumunun tüketicilerin %66.6’sı için “çok önemli”, %28.7’si için “önemli” olduğu görülmüştür.

Gülse Bal ve ark. [43]'nin çalışmasında Tokat ilindeki tüketicilere gıda ürünü satın alırken öncelikli olarak dikkat ettikleri özellikler sorulduğunda, tüketicilerin %86.36’sının birinci tercihinin ürünün sağlık açısından güvenli oluşu olduğu tespit edilmiştir. Onurlubaş ve Gürler [12]'in çalışmasında “Satın aldığınız ürünlerin sağlık riskini göz önünde bulundurma” tutumunun tüketicilerin %53.9’u için “çok önemli”, %36.2’si için “önemli” olduğu görülmüştür.

“Yiyecek maddelerinin satıldığı yerin koşullarına (temizlik, hijyen, rutubet) dikkat ederim.” ifadesine kesinlikle katıldığını belirten tüketicilerin oranı %80.2 iken (Tablo 2), Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %92.2 olarak bulunmuştur. Salıcık ve Yıldırım Kumral [29]'in çalışmasında “Yiyecek maddelerinin satıldığı yerin hijyen koşulları çok önemlidir.” ifadesine “katılıyorum” diyenlerin oranı %95.0 olarak bulunmuştur.

Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında, tüketicilerin büyük çoğunluğunun gıda maddelerinin üretildiği yerlerin hijyeni ve temizliği, yiyecek maddelerinin satıldığı yerin koşulları, ürün ambalajının sağlam olup olmaması, fiyat, lezzet gibi faktörlere dikkat edildiği ve önem verildiği tespit edilmiştir [14].

Modjuszka ve Caswell [44] gıda ürünlerinde tüketici tercihlerini ve tüketicilerin beslenme bilgisini sorguladıkları çalışmada etiket ve beslenme bilgisi kullanımının talebi önemli derecede etkilemediği sonucuna ulaşılmıştır.

Kızılaslan ve Kızılaslan [45]'in Tokat ilindeki tüketicilerle yürüttüğü çalışmasında gıda ürünü satın alma aşamasında tüketicilerin marka, ambalaj, satış ve üretim yeri hijyeni, üretim ve son kullanma tarihi, besin değeri, besleyicilik, doyuruculuk, sağlıklı olma faktörlerini öncelikle göz önünde bulundukları tespit edilmiştir. Üniversite öğrencilerinin gıda ürünlerindeki etiket ile ilgili tutumlarının incelendiği, Çınar ve Özer [46]'in çalışmasında öğrencilerin en çok son kullanma tarihine ve imal tarihine, ikinci olarak fiyatına, üçüncü sırada ürünün içeriği ile ilgili bilgilere ve en son olarak kullanım şartlarına dikkat ettikleri saptanmıştır.

Tüketicilerin gıda ürünü satın almadaki etkilendikleri faktörler ile ilgili ifadelere verdikleri yanıtlar incelendiğinde; “İnternette ve medyadan edindiğim bilgiler ürünleri satın almamda etkilidir.” ifadesine; %32.3’ü kesinlikle katıldığını, %44.4’ü kısmen katıldığını, %23.2’si kesinlikle katılmadığını ifade etmiştir (Tablo 2).

Alpuğuz ve ark. [16]'nin çalışmasında gıda ürünü satın almada reklamlardan etkilendiğini dile getiren öğrencilerin oranı %0.4 olarak tespit edilirken, Demirağ ve ark. [47]'nin araştırmasında gıda ürünü satın almada reklamlardan etkilendiğini belirten tüketicilerin oranı %45 olarak bulunmuştur. Araştırmacılar tüketicilerin yaşları ve eğitim düzeyinin artması ile birlikte gıda reklamlarını inandırıcı bulma oranının giderek düştüğünü saptamışlardır [49]. Onurlubaş ve Gürler [12]'in çalışmasında gıda satın almada etkilenen araçlar arasında “televizyon reklamları” %62.7 ile en çok işaretlenme oranına sahip olmuştur. “İndirim günleri”nin işaretlenme oranı %53.4, “promosyonlu satışlar”ın işaretlenme oranı %42.1, “internet reklamları”nın işaretlenme oranı %12.7 olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada “promosyon, ürün kampanyaları gibi satış arttırıcı kampanyalar”ın tüketicilerin %30.4’ü için “çok önemli”, %36.7’si için “önemli” olduğu saptanmıştır.

Kolodinsky ve ark. [48] tarafından 110 üniversite öğrencisi ile yürütülen çalışmada, gıda satın alma davranışlarında fiyatın etkili olduğu tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızda “Gıda ürününün fiyatı karar vermeye önemlidir.” ifadesine tüketicilerin %45.4’ü “kesinlikle katılıyorum”, %13.1’i ise “kesinlikle katılmıyorum” yanıtını vermiştir (Tablo 2). Salıcık ve Yıldırım Kumral [29]'in çalışmasında “Satın alacağım ürünlerin fiyatı karar vermeye etkilidir.” ifadesine evet diyen tüketicilerin oranı %58.0 olarak bulunmuştur. Gülse Bal ve ark. [43]'nin çalışmasında Tokat ilindeki tüketicilerin %15.65’inin gıda ürünü satın alırken öncelikle ürünün fiyatına baktığı tespit edilmiştir. Onurlubaş ve ark. [49]'nin yaptığı çalışmada, tüketicilerin alışveriş yaparken fiyat araştırması yaptığı ve fiyatın en uygun olduğu yerden alışveriş yaptığı belirlenmiştir.

Salıcık ve Yıldırım Kumral [29]'in çalışmasında, gıda ürünü satın alınırken dikkat edilen en önemli tercih nedeni öncelikli olarak tazelik (%21), daha sonra fiyat (%16) ve ambalaj (%13) olmuştur. Farklı çalışmalarda ise doğallık ve tazelik en önemli kriter olarak tespit edilirken, gelir düzeyine bağlı olarak fiyatın ikinci önemli kriter olduğu belirlenmiştir [33, 41, 39]. Onurlubaş ve Gürler [12]'in

çalışmasında “gıda ürünlerini satın alırken düşük fiyatlı olması”nın tüketicilerin %20.9’u için “çok önemli”, %25.4’ü için “önemli” olduğu saptanmıştır. İncedal Sonkaya ve ark. [16]’nin çalışmasında “gıda alışverişinde fiyata dikkat etme”nin “önemli” ve “oldukça önemli” olduğunu belirten yükseköğrencilerinin oranı sırasıyla; %27.9 ve %63.2 olarak belirlenmiştir. Mojduska ve Caswell [44] gıda ürünlerinde tüketici tercihlerini ve tüketicilerin beslenme bilgisini sorguladıkları çalışmada reklam, indirimler, damak zevkleri ve fiyatın talepte önemli etkiye sahip olduğu ortaya konulmuştur.

Tüketicilerin gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumları ile ilgili ifadelerle verdikleri yanıtlara bakıldığında; “Dondurulmuş gıdayı buzdolabında çözündürürüm.” ifadesine; %39.8’i kısmen katılmış, %29.4’ü kesinlikle katılmamıştır. “Çiğ ve pişmiş etleri, sebzeleri hazırlarken farklı bıçak ve kesme tahtası kullanırım.” ifadesine; tüketicilerin %49.6’sının “kesinlikle katılıyorum”, %33.6’sının “kısmen katılıyorum”, %16.8’sinin “kesinlikle katılmıyorum” yanıtını verdiği tespit edilmiştir. “Yemekleri pişirirken ya da tekrar ısıtırken uygun sıcaklıkta olduğunu anlamak için termometre kullanırım.” ifadesine; tüketicilerin %15.1’i kesinlikle katıldığını, %15.3’ü kısmen katıldığını, %69.6’sı kesinlikle katılmadığını belirtmiştir (Tablo 2).

Salıcık ve Yıldırım Kumral [29]’in çalışmasında “Et için kullandığım tahtada sebze-meyve de keserim.” ifadesine “evet” diyenlerin oranı %49.0 olarak ve “Çiğ yiyecekler için kullanılan bıçak, tahta pişmiş yiyecekler için kullanılabilir.” ifadesine evet diyenlerin oranı %23.0 olarak belirlenmiştir.

“Çiğ ve pişmiş gıdayı yan yana saklamam.” ifadesine kesinlikle katıldığını belirten tüketicilerin oranının %63.7 olması (Tablo 2), Salıcık ve Yıldırım Kumral [29]’in çalışmasında “Pişmiş yiyeceklerle pişmemişlerin temas etmemesini sağlarım.” ifadesine “evet” diyenlerin oranının %70.0 olarak bulunmasıyla benzerdir. İncedal Sonkaya ve ark. [17]’nin çalışmasında “Çiğ besinlerle pişmiş besinlerin temasını engelleyecek şekilde dolaba yerleştiririm.” ifadesine “sık sık” ve “her zaman” yanıtını veren yükseköğrencilerinin oranı sırasıyla; %21.5 ve %40.2 olarak belirlenmiştir.

“Pişmiş yemekleri soğuduktan sonra buzdolabında saklarım, dışarıda bırakmam.” ifadesine “kesinlikle katılıyorum” yanıtını veren tüketicilerin oranı %79.5 olarak saptanmıştır (Tablo 2). Salıcık ve Yıldırım Kumral [29]’in çalışmasında ise; “Sıcak yemekleri soğumasını beklemeden buzdolabına koyarım.” ifadesine “hayır” diyenlerin oranı %85 olarak tespit edilmesi çalışmamızın ilgili sonucuyla oldukça benzer bulunmuştur.

“Dondurulmuş gıdayı buzdolabında çözündürürüm.” ifadesine kesinlikle katılıyorum yanıtını verenlerin oranı %30.9 (Tablo 2) iken, Salıcık ve Yıldırım Kumral [30]’in çalışmasında “Dondurulmuş et oda sıcaklığında çözündürülebilir.” ifadesine “evet” diyenlerin oranı %64.0 olarak tespit edilmiştir. Jay ve ark. [50] Avusturya’da yaptıkları çalışmada katılımcıların %40.0’ının eti oda sıcaklığında çözdürdüklerini tespit etmişlerdir.

“Ürünleri saklarken ya da pişirirken ambalajdaki talimatlara uyarım.” ifadesine “kesinlikle katılıyorum” yanıtını veren tüketicilerin oranının %57.5 olduğu saptanmıştır (Tablo 2). Topuzoğlu ve ark. [14]’nin çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %67.1 olarak bulunmuştur. Akdevelioğlu ve ark. [37]’nin çalışmasında ise üniversite öğrencilerinin %36.5’inin gıda ambalajlarındaki kullanma ve saklama koşullarını “daima” okuduğu belirlenmiştir. Onurlubaş ve Gürler [12]’in çalışmasında ambalajın üzerinde ya da etiketinde bulunduğu takdirde “buz çözme talimatı”nı “daima” okuyanların oranı %11.0, “pişirme talimatı”nı “daima” okuyanların oranı %20.0, “saklama talimatı”nı “daima” okuyanların oranı %26.9 olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada “Gıda ürünlerini talimatlara uygun şekilde pişirip saklanması” tutumunun tüketicilerin %36.9’u için “çok önemli”, %47.7’si için ise “önemli” olduğu belirlenmiştir. Baysan [28]’in çalışmasında ürünleri saklarken veya pişirirken gıdanın ambalajı üzerinde yer alan talimata göre hareket etme tutumuna katılımcıların %86.7’sinin katıldığı görülmektedir.

Tüketicilerin gıda güvenliği ile ilgili konulardaki bilgi düzeyleri ve davranışları ile ilgili ifadeler incelendiğinde; “Yiyecekleri yıkamada veya yemek hazırlamada kullandığım suyun temizliğine dikkat ederim.” ifadesine; %84.0’ü kesinlikle katılırken, %12.6’sı kısmen katılmış, %3.5’i kesinlikle katılmamıştır. “Gıda ürünlerinde katkı maddesi kullanılmaması önemlidir.” ifadesine; tüketicilerin %81.2’si “kesinlikle katılıyorum”, %16.3’ü “kısmen katılıyorum”, %2.5’i oranında “kesinlikle katılmıyorum” yanıtını vermiştir (Tablo 2). Topuzoğlu ve ark. [14]’nin çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %77.2 olarak bulunmuştur. Baysan [28]’in çalışmasında hemşirelerin %86.0’sının aynı ifadeye katıldığı veya kesinlikle katıldığı görülmüştür.

Tüketicilerin %19.0’u “Reklamlar ürün hakkında gerekli bilgileri verir.” ifadesine kesinlikle katıldığını, %35.3’ü kısmen katıldığını, %45.7’si kesinlikle katılmadığını dile getirmiştir (Tablo 2).

Topuzoğlu ve ark. [14]'nın çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %18.0 olarak bulunmuştur.

“Yiyeceklerin protein ve vitamin içeriklerini bilirim, bilmediklerimi öğrenmeye gayret ederim.” ifadesine tüketicilerin %41.5'i “kesinlikle katılıyorum” yanıtını verirken, Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranının %52.7 olduğu ortaya çıkmıştır. Onurlubaş ve Gürler [12]'in çalışmasında etiketteki “yağ-protein içeriği”ni “daima” okuduğunu belirten tüketicilerin oranı %19.5, “vitamin veya mineral içeriği”ni “daima” okuduğunu belirten tüketicilerin oranı %12.7 olarak tespit edilmiştir.

Salicik ve Yıldırım Kumral [29]'in çalışmasında “Gıda ürünlerinde katkı maddesi kullanılması önemlidir.” ifadesine tüketicilerin %72.0'si “katılmıyorum” yanıtını vermiştir.

“Markalı ürünler her zaman kaliteli ve güvenilirlerdir.” ifadesine tüketicilerin %26.9'u “kesinlikle katılmıyorum” şeklinde yanıt vermiştir (Tablo 2). “Markalı ürünler her zaman güvenlidir.” ifadesine Salicik ve Yıldırım Kumral [29]'in çalışmasında “katılıyorum” yanıtını veren tüketicilerin oranı %28.0, “Markalı ürünler her zaman kalitelidir.” ifadesine Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında katılan tüketicilerin oranı %55.7 olarak saptanmıştır. Gülse Bal ve ark. [43]'nin çalışmasında ise Tokat ilindeki tüketicilerin %16.16'sının bir gıda ürünü alırken öncelikle markasına baktığı belirlenmiştir.

Alpuğuz ve ark. [16]'nin çalışmasında ambalajlı gıdalardaki etiket bilgilerini yetersiz bulan öğrencilerin oranı %24.3, Albayrak [40]'in araştırması kapsamında ambalajlı gıdalardaki etiket bilgilerini yetersiz bulan tüketicilerin oranı %37.7, İncedal Sonkaya ve ark. [17]'nin çalışmasında etikette yazılan bilgileri yüksek okul öğrencilerinin %7.7'si “hiç” yeterli bulmazken, bizim çalışmamızda “Gıda ürünlerinin ambalajı üzerinde beslenmeyle ilgili daha fazla bilgi olmasını isterim.” ifadesine katılan tüketicilerin oranı %71.1 olarak bulunmuştur (Tablo 2).

“Hormonsuz gıda ürünleri için fazla para öderim.” ifadesine kesinlikle katılan tüketicilerin oranı %49.1, kısmen katılan tüketicilerin oranı %37.5 (Tablo 2) iken, Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %67.1 olarak bulunmuştur. Baysan [28]'in çalışmasında hemşirelerin %23.0'ü hormonsuz ürünlere fazladan ödeme yapmaya razı olmayacağını belirtmiştir. Salicik ve Yıldırım Kumral [29]'in çalışmasında “Hormonsuz gıda ürünlerini almaya dikkat ederim.” ifadesine “evet” diyenlerin oranı %80.0 olarak saptanmıştır.

“Büyük market ve alışveriş merkezlerinde satılan gıda ürünleri kalitelidir.” ifadesine tüketicilerin %25.9'u “kesinlikle katılmıyorum” yanıtını verirken, %52.6'sı kısmen katıldığını belirtmiştir (Tablo 2). Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %46.7 olarak bulunmuştur. Salicik ve Yıldırım Kumral [29]'in çalışmasında “Büyük market ve AVM'lerde satılan gıda ürünleri güvenlidir.” ifadesine tüketicilerin %27.0'si “katılıyorum”, %43.0'ü ise “kararsızım” yanıtını vermiştir. Bruhn ve Scutz [51]'un gerçekleştirdiği araştırmada Kaliforniya'lı tüketicilerin %17.0'si süpermarketlerden alınan gıda ürünlerini “tamamen”, %69.0'u ise “oldukça” güvenilir olarak bulmuştur.

“Satın aldığım bir ürün bozursa iade ederim.” ifadesine tüketicilerin %71.4'ü “kesinlikle katılıyorum” yanıtını vermiştir (Tablo 2). Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında aynı ifadeye katılan tüketicilerin oranı %83.2 olarak bulunmuştur. Baysan [28]'in çalışmasında hemşirelerin %22.3'ünün bozuk ürünü iade etme tutumunu göstermediği ortaya çıkmıştır. Salicik ve Yıldırım Kumral [29]'in çalışmasında tüketicilerin %66.0'si alınan ürün bozursa ürünü iade etmeyi, %73.0'ü ise evde bozulmuşsa kullanmadan atmayı tercih etmiştir.

“Ürünün lezzetinden çok besleyici olması önemlidir.” ifadesine tüketicilerin %51.6'sı “kesinlikle katılıyorum”, %41.0'i “kısmen katılıyorum” yanıtını vermiştir. Topuzoğlu ve ark. [14]'nin çalışmasında “Yiyeceklerin lezzetinden çok besleyici olması önemlidir.” ifadesine katılan tüketicilerin oranı %71.9 olarak bulunmuştur. Baysan [28]'in çalışmasında katılımcıların %76.4'ü yiyeceklerin daha çok besleyici olmasını ön planda tutmuştur. Onurlubaş ve Gürler [12]'in araştırmasında “gıda ürünleri alırken lezzetli olması” tüketiciler tarafından %41.4 oranında “çok önemli”, %46.1 oranında “önemli” olarak kabul edilmiştir. Aynı çalışmada “satın aldığınız gıda ürünlerinin besinsel değeri”nin tüketicilerin %59.1'i için “çok önemli”, %34.2'si için “önemli” olduğu belirlenmiştir [12].

Ukraynalı tüketiciler ile gerçekleştirilen sağlıklı beslenmeyle ilgili tutumların incelendiği bir araştırmada ise tüketicilerin fazla kalite ve tazeliğe önem verdikleri, bunların ardından gıda ürününün lezzetine ve fiyatına dikkat ettikleri tespit edilmiştir [52]. Mitchel ve ark. [35] tarafından gerçekleştirilen çalışmada alışveriş yapan kadın katılımcıların %75'i gıda ürünü satın alma aşamasında lezzet faktörünü “en önemli” olarak belirtmiş, bunun yanında ürünün sağlıklı olmasının ve beslenme bilgisinin de

“önemli” olduğunu ifade etmişlerdir. Baysan [28]’ın çalışmasında katılımcıların %97.0’si yiyecek bir ürün satın alırken öncelikli olarak yiyecek maddesinin lezzetli olmasını tercih etmişlerdir.

İncedal Sonkaya ve ark. [17]’nin çalışmasında gıda alışverişinde tadı ve lezzetine dikkat etmenin “önemli” ve “oldukça önemli” olduğunu belirten yükseköğretim öğrencilerinin oranı sırasıyla; %25.1 ve %73.0, besin değerine dikkat etmenin “önemli” ve “oldukça önemli” olduğunu belirten yükseköğretim öğrencilerinin oranı sırasıyla; %39.1 ve %36.4 olarak bulunmuştur.

Tüketicilerin 1. (8., 9. ve 10. ifadeler), 3. (14., 18. ve 26. ifadeler) ve 4. (30., 34. ve 36. ifadeler) faktörlere verdikleri yanıtların cinsiyete göre değişimi Tablo 3’te verilmiştir.

Tablo 3. Tüketicilerin 1. (8., 9. ve 10. ifadeler), 3. (14., 18. ve 26. ifadeler) ve 4. (30., 34. ve 36. ifadeler) faktörlere verdikleri yanıtların cinsiyete göre değişimi (P<0.05)

İfadeler	Cinsiyet	Kesinlikle katılıyorum s (%)	Kısmen katılıyorum s (%)	Kesinlikle katılmıyorum s (%)
Gıda ürünü satın almadaki bilinç düzeyleri ile ilgili ifadeler				
Dondurulmuş ürün satın alırken çözünmemiş olmasına, içinde buz kristalleri olmamasına dikkat ederim.	Kadın	144 (66.4)	58 (26.7)	15 (6.9)
	Erkek	102 (54.3)	72 (38.3)	14 (7.4)
Teneke konserve alırken alt ve üst kapakları şişkin olanları, kutusu hasar görmüşleri satın almam.	Kadın	186 (85.7)	26 (12.0)	5 (2.3)
	Erkek	143 (76.1)	28 (14.9)	17 (9.0)
Ambalajsız gıda ürünü alırken tazeliğine, temizliğine dikkat ederim.	Kadın	200 (92.2)	15 (6.9)	2 (0.9)
	Erkek	153 (81.4)	26 (13.8)	9 (4.8)
Gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumları ile ilgili ifadeler				
Ürünleri saklarken ya da pişirirken ambalajdaki talimatlara uyarım.	Kadın	137 (63.1)	61 (28.1)	19 (8.8)
	Erkek	96 (51.1)	75 (39.9)	17 (9.0)
Çiğ ve pişmiş gıdayı yan yana saklamam.	Kadın	158 (72.8)	45 (20.7)	14 (6.5)
	Erkek	100 (53.2)	61 (32.4)	27 (14.4)
Yemekleri pişirirken ya da tekrar ısıtırken uygun sıcaklıkta olduğunu anlamak için termometre kullanırım.	Kadın	28 (12.9)	22 (10.1)	167 (77.0)
	Erkek	33 (17.6)	40 (21.3)	115 (61.2)
Gıda güvenliği ile ilgili konulardaki bilgi düzeyleri ve davranışları ile ilgili ifadeler				
Yiyecekleri yıkamada veya yemek hazırlamada kullandığım suyun temizliğine dikkat ederim.	Kadın	193 (88.9)	19 (8.8)	5 (2.3)
	Erkek	147 (78.2)	32 (17.0)	9 (4.8)
Ürünün lezzetinden çok besleyici olması önemlidir.	Kadın	108 (49.8)	101 (46.5)	8 (3.7)
	Erkek	101 (53.7)	65 (34.6)	22 (11.7)
Hormonsuz gıda ürünleri için fazla para öderim.	Kadın	91 (41.9)	90 (41.5)	36 (16.6)
	Erkek	102 (54.3)	72 (38.3)	14 (7.4)

Cinsiyete göre, tüketicilerin gıda ürünü satın almadaki bilinç düzeyleri ile ilgili ifadelerle verdikleri yanıtlara bakıldığında; “Ambalajsız gıda ürünü alırken tazeliğine, temizliğine dikkat ederim.” ifadesine kadınların %92.2’sinin “kesinlikle katılıyorum”, %6.9’unun “kısmen katılıyorum”, %0.9’unun “kesinlikle katılmıyorum” cevabını verdiği saptanmıştır. Erkeklerin ise %81.4’ü kesinlikle katıldığını, %13.8’i kısmen katıldığını, %4.8’i kesinlikle katılmadığını belirtmiştir (P<0.05) (Tablo 3).

Sağlık [26]’ın çalışmasında etiket bilgilerini okuma ile cinsiyet arasında ilişki olduğu tespit edilmiş ve etiket bilgilerini okuyan kadınların oranının erkeklerden daha çok olduğu saptanırken, bizim çalışmamızda “Satın aldığım gıda ürünlerinin etiket bilgilerini okurum.” ifadesine verilen yanıtlar ile cinsiyet arasındaki farkın anlamlı olmadığı (P>0.05) görüldüğünden tablolaştırılmamıştır. Purutcuoğlu ve Bayraktar [27]’in yürüttüğü çalışmada da lise öğrencilerinin ambalajlı gıda ürünlerinde son kullanma tarihi ve üretim tarihini okuma tutumu ile cinsiyet arasında anlamlı farklılık olduğu bulunmuştur (P<0.05).

Cinsiyete göre, tüketicilerin gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumları ile ilgili ifadelerle verdikleri cevaplar incelendiğinde; “Çiğ ve pişmiş gıdayı yanyana saklamam.” ifadesine; kadınların %72.8’i (n=158) kesinlikle katılırken; %20.7’si kısmen katılmış, %6.5’i kesinlikle katılmamıştır. Erkeklerin ise, %53.2’si “kesinlikle katılıyorum”, %32.4’ü “kısmen katılıyorum”, %14.4’ü “kesinlikle katılmıyorum” cevabını vermiştir (P<0.05). “Ürünleri saklarken ya da pişirirken ambalajdaki talimatlara uyarım.” ifadesine kadın tüketicilerin %63.1’i, erkek tüketicilerin ise %51.1’i “kesinlikle katılıyorum” yanıtı vermiştir (Tablo 3). Baysan [28]’ın çalışmasında cinsiyet ile arasında anlamlı farkın çıktığı tek tutum “ürünleri saklarken ya da pişirirken üzerindeki talimata uyma” (t= -3.500, P<0.01) olmuştur.

Cinsiyete göre, tüketicilerin gıda güvenliği ile ilgili konulardaki bilgi düzeyleri ve davranışları ile ilgili ifadelerine verdikleri yanıtlara bakıldığında; “Ürünün lezzetinden çok besleyici olması önemlidir.” ifadesine kadınların %49.8’i kesinlikle katıldığını, %46.5’i kısmen katıldığını, %3.7’si kesinlikle katılmadığını ifade etmiştir. Sözkonusu ifadeye erkeklerin ise %53.7’sinin kesinlikle katıldığı, %34.6’sının kısmen katıldığı, %11.7’sinin kesinlikle katılmadığı bulunmuştur ($P<0.05$) (Tablo 3).

Cinsiyete göre, tüketicilerin gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili bilgi ve tutumlarını ölçmeye yarayan ifadelerine verdikleri yanıtlar arasında anlamlı fark olup olmadığı analiz edildiğinde; sadece 9 ifade dışında diğer ifadelerine verdikleri yanıtlar arasında anlamlı fark olmadığı bulunması katılımcıların gıda güvenliği ve hijyen konusunda doğru bilgi veya doğru alışkanlık sahibi olmaları ile cinsiyet arasındaki ilişkinin beklenildiği şekilde olmadığı belirlenmiştir.

Tüketicilerin 1. (1. ve 6. ifadeler), 2. (11. ve 12. ifadeler) 3. (14., 18. ve 25. ifadeler) ve 4. (29., 36. ve 38. ifadeler) faktörlere verdikleri yanıtların eğitim düzeyine göre değişimi ($P<0.05$) Tablo 4’te verilmiştir. Eğitimi olmayan kişilerin sayısı <30 olduğu için ilköğretim mezunu, lise mezunu ve üniversite mezunu kişilerin yanıtları karşılaştırılmıştır.

Tüketicilerin eğitim düzeyine göre, gıda ürünü satın almadaki bilinç düzeyleri ile ilgili ifadeler incelendiğinde; “Satın aldığım gıda ürünlerinin etiket bilgilerini okurum.” ifadesine üniversite mezunlarının %68.5’i, ilköğretim mezunlarının ise %47.5’i kesinlikle katıldığını belirtmiştir ($P<0.05$) (Tablo 4).

Tüketicilerin eğitim düzeyine göre, gıda ürünü satın almadaki etkilendikleri faktörler ile ilgili ifadelerine bakıldığında; “İndirimli veya promosyonlu olan ürünler satın almamda etkilidir.” ifadesine üniversite mezunlarının %51.3’ü, lise mezunlarının %46.4’ü kısmen katılmıştır ($P<0.05$) (Tablo 4).

Eğitim düzeyinin gıda satın alma tercihlerini etkilediği bildirilmektedir. Eğitim düzeyi yüksek olan bir tüketici ile eğitim düzeyi düşük olan tüketici arasında gıda ürünü satın alma kararında önemli farklılıkların bulunduğu; eğitim düzeyi düşük olan tüketicilerin, eğitim düzeyi yüksek olan tüketiciler kadar marka, fiyat, promosyon ve reklam gibi satın alma kararında etkili olan faktörler hakkında aynı düzeyde bilgiye sahip olmadıkları belirtilmektedir [53, 54]. Cutura [55]’nin gerçekleştirdiği araştırmada, tüketicinin eğitim düzeyi ve yaşadığı çevrenin satın alma davranışlarında önemli bir yere sahip olduğu belirlenmiştir.

Onurlubaş ve Gürler [12]’in araştırmasında eğitim değişkeninin %1 düzeyinde istatistiksel olarak önemli olduğu bulunmuştur. Eğitim seviyesindeki 1 birimlik artışın tüketicilerin gıda güvenliği ile ilgili bilinç sahibi olma olasılığını 1.582 arttırdığı tespit edilmiştir [12]. Küçükköse [56]’nin yürüttüğü araştırmada ortaöğretim ve yükseköğretim düzeyindeki tüketicilerin, gıda satın alırken çoğunlukla ambalajın gıdaya uygunluğuna ve sağlam olmasına dikkat ettikleri saptanmışken, bizim çalışmamızda “Ürünü satın alırken ambalajın sağlam olup olmadığına dikkat ederim.” ifadesine verilen yanıtlar ile eğitim düzeyi arasındaki farkın anlamlı olmadığı ($P>0.05$) görüldüğünden tablolaştırılmamıştır.

Tüketicilerin eğitim düzeyine göre, gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumları ile ilgili ifadeler incelendiğinde; “Çiğ ve pişmiş gıdayı yan yana saklamam.” ifadesine üniversite mezunlarının %57.9’u lise mezunlarının 77.4’ü “kesinlikle katılıyorum” yanıtını vermiştir. “Hormonsuz gıda ürünleri için fazla para öderim.” ifadesine lise mezunlarının %41.7’si, ilköğretim mezunlarının %22.5’i kesinlikle katıldığını ifade etmiştir ($P<0.05$) (Tablo 4).

“Markalı ürünler her zaman kaliteli ve güvenilirdir.” ifadesine üniversite mezunlarının %30.0’u “kesinlikle katılmıyorum”, ilköğretim mezunlarının %37.5’i ise “kesinlikle katılıyorum” yanıtını vermiştir ($P<0.05$) (Tablo 4). Onurlubaş ve Gürler [12]’in araştırmasında eğitim seviyesi arttıkça markalı ürün satın alma tutumunda fiyatın önemli olmadığı tespit edilmiştir.

“İndirimli veya promosyonlu olan ürünler satın almamda etkilidir.” ifadesine üniversite mezunlarının %34.4’ü, ilköğretim mezunlarının %57.5’i “kesinlikle katılıyorum” yanıtını vermiştir ($P<0.05$) (Tablo 4). Onurlubaş ve Gürler [12]’in araştırmasında da “promosyon ve satış artırıcı kampanyaları” eğitim seviyesi düşük olan tüketicilerin eğitim seviyesi yüksek olan tüketicilerden daha önemli buldukları ortaya çıkmıştır. Unusan [57]’in 458 tüketici ile gerçekleştirdiği, evde gıda güvenliği bilgisi ve uygulamaları konusundaki çalışmasında eğitim düzeyinin artmasıyla beraber gıda güvenliği hakkındaki bilgilerin arttığı, ancak eğitim düzeyi ile gıda güvenliği ile ilgili davranışların olumlu olması arasında anlamlı bir ilişki olmadığı ($P>0.05$) ortaya konmuştur.

Tablo 4. Tüketicilerin 1. (1. ve 6. ifadeler), 2. (11. ve 12. ifadeler) 3. (14., 18. ve 25. ifadeler) ve 4. (29., 36. ve 38. ifadeler) faktörlere verdikleri yanıtların eğitim düzeyine göre değişimi (P<0.05)

İfadeler	Eğitim Düzeyi	Kesinlikle katılıyorum s (%)	Kısmen katılıyorum s (%)	Kesinlikle katılmıyorum s (%)
Gıda ürünü satın almadaki bilinç düzeyleri ile ilgili ifadeler				
Satın aldığım gıda ürünlerinin etiket bilgilerini okurum.	İlköğretim mezunu	19 (47.5)	15 (37.5)	6 (15.0)
	Lise mezunu	51 (60.7)	28 (33.3)	5 (6.0)
	Üniversite mezunu	187 (68.5)	83 (30.4)	3 (1.1)
Yiyecek maddelerinin satıldığı yerin koşullarına (temizlik, hijyen, rutubet) dikkat ederim.	İlköğretim mezunu	36 (90.0)	4 (10.0)	0 (0.0)
	Lise mezunu	60 (71.4)	24 (28.6)	0 (0.0)
	Üniversite mezunu	223 (81.7)	44 (16.1)	6 (2.2)
Gıda ürünü satın almadaki etkilendikleri faktörler ile ilgili ifadeler				
Gıda ürününün fiyatı karar vermemde önemlidir.	İlköğretim mezunu	25 (62.5)	15 (37.5)	0 (0.0)
	Lise mezunu	44 (52.4)	29 (34.5)	11 (13.1)
	Üniversite mezunu	112 (41.0)	120 (44.0)	41 (15.0)
İndirimli veya promosyonlu olan ürünler satın almamda etkilidir.	İlköğretim mezunu	23 (57.5)	16 (40.0)	1 (2.5)
	Lise mezunu	36 (42.9)	39 (46.4)	9 (10.7)
	Üniversite mezunu	94 (34.4)	140 (51.3)	39 (14.3)
Gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumları ile ilgili ifadeler				
Ürünleri saklarken ya da pişirirken ambalajdaki talimatlara uyarım.	İlköğretim mezunu	18 (45.0)	16 (40.0)	6 (15.0)
	Lise mezunu	43 (51.2)	29 (34.5)	12 (14.3)
	Üniversite mezunu	170 (62.3)	88 (32.2)	15 (5.5)
Çiğ ve pişmiş gıdayı yan yana saklamam.	İlköğretim mezunu	28 (70.0)	10 (25.0)	2 (5.0)
	Lise mezunu	65 (77.4)	15 (17.9)	4 (4.8)
	Üniversite mezunu	158 (57.9)	80 (29.3)	35 (12.8)
Buzdolabından çıkardığım yemeği yemeden önce en az 75 °C'ye kadar ısıtırım.	İlköğretim mezunu	8 (20.0)	18 (45.0)	14 (35.0)
	Lise mezunu	29 (34.5)	36 (42.9)	19 (22.6)
	Üniversite mezunu	109 (39.9)	117 (42.9)	47 (17.2)
Gıda güvenliği ile ilgili konulardaki bilgi düzeyleri ve davranışları ile ilgili ifadeler				
Yiyeceklerin protein ve vitamin içeriklerini bilirim, bilmediklerimi öğrenmeye gayret ederim.	İlköğretim mezunu	7 (17.5)	15 (37.5)	18 (45.0)
	Lise mezunu	37 (44.0)	38 (45.2)	9 (10.7)
	Üniversite mezunu	123 (45.1)	114 (41.8)	36 (13.2)
Hormonsuz gıda ürünleri için fazla para öderim.	İlköğretim mezunu	9 (22.5)	24 (60.0)	7 (17.5)
	Lise mezunu	35 (41.7)	34 (40.5)	15 (17.9)
	Üniversite mezunu	151 (55.3)	90 (33.0)	32 (11.7)
Markalı ürünler her zaman kaliteli ve güvenilirdir.	İlköğretim mezunu	15 (37.5)	14 (35.0)	11 (27.5)
	Lise mezunu	23 (27.4)	46 (54.8)	15 (17.9)
	Üniversite mezunu	54 (19.8)	137 (50.2)	82 (30.0)

Çelik ve Ünver [58]'in Ankara'da değişik kurumlarda çalışmakta olan erkek ve kadın tüketiciler ve ev hanımları ile yürüttüğü araştırmasında tüketicilerin eğitim seviyesi arttıkça gıda kontrolüyle ilgili bilgilerinin de arttığı belirlenmiştir.

Tüketicilerin eğitim düzeyine göre gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili bilgi ve tutumlarını ölçmeye yarayan ifadeler verdikleri yanıtlar arasında anlamlı fark olup olmadığı analiz edildiğinde; sadece 10 ifade dışında diğer ifadeler verdikleri yanıtlar arasında anlamlı fark olmadığı bulunması katılımcıların gıda güvenliği ve hijyen konusunda doğru bilgi veya doğru alışkanlık sahibi olmaları ile eğitim seviyesi arasındaki ilişkinin beklenildiği şekilde olmadığı saptanmıştır.

Tüketicilerin mesleklerine göre ifadeler verdikleri yanıtlar arasında anlamlı fark olup olmadığı değerlendirilirken; sayısı <30 olan meslekler dahil edilmemiş, büro memuru, ev hanımı, öğrenci ve hemşirelerin ifadeleri analiz edilmiştir. Tüketicilerin 1. (1., 3. ve 5. ifadeler), 3. (15., 17., 18., 19., 22. ve 24. ifadeler) ve 4. (29., 30., 35. ve 36. ifadeler) faktörlere verdikleri yanıtların bazı meslekler (büro memuru, ev hanımı, öğrenci ve hemşire) göre değişimi (P<0.05) Tablo 5'te verilmiştir.

Bazı tüketicilerin mesleklerine göre, gıda ürünü satın almadaki bilinç düzeyleri ile ilgili ifadeler incelendiğinde; "Ürünü satın alırken ambalajın sağlam olup olmadığına dikkat ederim." ifadesine büro memurlarının %82.4'ünün, hemşirelerin ise %78.1'inin "kesinlikle katılıyorum" yanıtını verdiği belirlenmiştir (P<0.05) (Tablo 5).

Bazı tüketicilerin mesleklerine göre, gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumları ile ilgili ifadeler incelendiğinde; “Yemeği karıştırdığım kepeyle yemeğin tadına bakmam.” ifadesine ev hanımlarının %9.1’i, öğrencilerin ise %20.9’u kesinlikle katılmadığını dile getirmiştir. “Çiğ ve pişmiş etleri, sebzeleri hazırlarken farklı bıçak ve kesme tahtası kullanırım.” ifadesine ev hanımlarının %60.6’sının, hemşirelerin ise %46.9’unun kesinlikle katıldığı görülmüştür ($P<0.05$) (Tablo 5).

Bazı tüketicilerin mesleklerine göre, gıda güvenliği ile ilgili konulardaki bilgi düzeyleri ve davranışları ile ilgili ifadeler incelendiğinde; “Besin değeri iyi olan gıdalar daha pahalıdır.” ifadesine büro memurlarının %15.3’ü, öğrencilerin ise %20.9’u kesinlikle katılmadığını ifade etmiştir ($P<0.05$) (Tablo 5).

Köse ve Yaman [32]’ın Kastamonu ili Merkez ilçesindeki 116 tüketici ile yaptıkları çalışmada tüketicilerin son kullanma tarihine verdikleri önemin mesleklere göre önemsenme tutumunun %66.7-%77.5 arasında olduğu tespit edilmiştir.

Tüketicilerin mesleklerine göre gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili bilgi ve tutumlarını ölçmeye yarayan ifadelerle verdikleri yanıtlar arasında anlamlı fark olup olmadığı analiz edildiğinde; sadece 12 ifade dışında diğer ifadelerle verdikleri yanıtlar arasında anlamlı fark olmadığı bulunmuş katılımcıların gıda güvenliği ve hijyen konusunda doğru bilgi veya doğru alışkanlık sahibi olmaları ile meslek arasındaki ilişkinin beklenildiği şekilde olmadığı gözlemlenmiştir.

Tablo 5. Tüketicilerin 1. (1., 3. ve 5. ifadeler), 3. (15., 17., 18., 19., 22. ve 24. ifadeler) ve 4. (29., 30., 35. ve 36. ifadeler) faktörlere verdikleri yanıtların bazı mesleklere (büro memuru, ev hanımı, öğrenci ve hemşire) göre değişimi ($P<0.05$)

İfadeler	Meslek	Kesinlikle katılıyorum s (%)	Kısmen katılıyorum s (%)	Kesinlikle katılmıyorum s (%)
Gıda ürünü satın almadaki bilinç düzeyleri ile ilgili ifadeler				
Satın aldığım gıda ürünlerinin etiket bilgilerini okurum.	Büro memuru	92 (70.2)	38 (29.0)	1 (0.8)
	Ev hanımı	26 (39.4)	29 (43.9)	11 (16.7)
	Öğrenci	27 (62.8)	16 (37.2)	0 (0.0)
	Hemşire	23 (71.9)	9 (28.1)	0 (0.0)
Ürünü satın alırken ambalajın sağlam olup olmadığına dikkat ederim.	Büro memuru	108 (82.4)	21 (16.0)	2 (1.5)
	Ev hanımı	52 (78.8)	12 (18.2)	2 (3.0)
	Öğrenci	33 (76.7)	5 (11.6)	5 (11.6)
	Hemşire	25 (78.1)	7 (21.9)	0 (0.0)
Satın aldığım ürünün insan sağlığına olumsuz etkisi olup olmadığına dikkat ederim.	Büro memuru	94 (71.8)	37 (28.2)	0 (0.0)
	Ev hanımı	34 (51.5)	25 (37.9)	7 (10.6)
	Öğrenci	28 (65.1)	11 (25.6)	4 (9.3)
	Hemşire	22 (68.8)	9 (28.1)	1 (3.1)
Gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumları ile ilgili ifadeler				
Dondurulmuş gıdayı buzdolabında çözündürürüm.	Büro memuru	38 (29.0)	48 (36.6)	45 (34.4)
	Ev hanımı	33 (50.0)	15 (22.7)	18 (27.3)
	Öğrenci	11 (25.6)	21 (48.8)	11 (25.6)
	Hemşire	8 (25.0)	16 (50.0)	8 (25.0)
Yemeği karıştırdığım kepeyle yemeğin tadına bakmam.	Büro memuru	59 (45.0)	42 (32.1)	30 (22.9)
	Ev hanımı	40 (60.6)	20 (30.3)	6 (9.1)
	Öğrenci	14 (32.6)	20 (46.5)	9 (20.9)
	Hemşire	14 (43.8)	15 (46.9)	3 (9.4)
Çiğ ve pişmiş gıdayı yan yana saklamam.	Büro memuru	76 (58.0)	35 (26.7)	20 (15.3)
	Ev hanımı	52 (78.8)	12 (18.2)	2 (3.0)
	Öğrenci	22 (51.2)	15 (34.9)	6 (14.0)
	Hemşire	25 (78.1)	5 (15.6)	2 (6.3)

Tablo 5 (devamı).

İfadeler	Meslek	Kesinlikle katılıyorum s (%)	Kısmen katılıyorum s (%)	Kesinlikle katılmıyorum s (%)
Gıdayı hijyenik şartlarda hazırlama ve saklama konusundaki tutumları ile ilgili ifadeler				
Yiyecekleri plastik kaplarda uzun süre bekletmem.	Büro memuru	62 (47.3)	40 (30.5)	29 (22.1)
	Ev hanımı	40 (60.6)	16 (24.2)	10 (15.2)
	Öğrenci	20 (46.5)	17 (39.5)	6 (14.0)
	Hemşire	15 (46.9)	17 (53.1)	0 (0.0)
Pişmiş yemekleri soğuduktan sonra buzdolabında saklarım, dışarıda bırakmam.	Büro memuru	79 (60.3)	38 (29.0)	14 (10.7)
	Ev hanımı	38 (57.6)	25 (37.9)	3 (4.5)
	Öğrenci	22 (51.2)	19 (44.2)	2 (4.7)
	Hemşire	13 (40.6)	12 (37.5)	7 (21.9)
Gıda güvenliği ile ilgili konulardaki bilgi düzeyleri ve davranışları ile ilgili ifadeler				
Yiyeceklerin protein ve vitamin içeriklerini bilirim, bilmediklerimi öğrenmeye gayret ederim.	Büro memuru	60 (45.8)	50 (38.2)	21 (16.0)
	Ev hanımı	14 (21.2)	29 (43.9)	23 (34.8)
	Öğrenci	17 (39.5)	21 (48.8)	5 (11.6)
	Hemşire	13 (40.6)	18 (56.3)	1 (3.1)
Yiyecekleri yıkamada veya yemek hazırlamada kullandığım suyun temizliğine dikkat ederim.	Büro memuru	108 (82.4)	19 (14.5)	4 (3.1)
	Ev hanımı	62 (93.9)	4 (6.1)	0 (0.0)
	Öğrenci	34 (79.1)	3 (7.0)	6 (14.0)
	Hemşire	27 (84.4)	4 (12.5)	1 (3.1)
Besin değeri iyi olan gıdalar daha pahalıdır.	Büro memuru	63 (48.1)	48 (36.6)	20 (15.3)
	Ev hanımı	26 (39.4)	25 (37.9)	15 (22.7)
	Öğrenci	20 (46.5)	14 (32.6)	9 (20.9)
	Hemşire	6 (18.8)	21 (65.6)	5 (15.6)
Hormonsuz gıda ürünleri için fazla para öderim.	Büro memuru	70 (53.4)	48 (36.6)	13 (9.9)
	Ev hanımı	17 (25.8)	38 (57.6)	11 (16.7)
	Öğrenci	18 (41.9)	16 (37.2)	9 (20.9)
	Hemşire	17 (53.1)	10 (31.3)	5 (15.6)

4. Sonuç ve Öneriler

Tüketicilerin gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili tutumlarını belirleyen ifadelerle verilen yanıtlara göre; eğitim düzeyi yüksek kişilerin doğru bilgi veya doğru alışkanlık sahibi olmaları arasında önceki çalışmalarda (Onurlubaş ve Gürler [12], Küçükköse [56], Çelik ve Ünver [58]) belirtildiği şekilde, beklenildiği düzeyde olumlu bir ilişkinin olmadığı anlaşılmıştır. Sağlık [26] ve Purutcuoğlu ve Bayraktar [27]'in çalışmalarından farklı olarak cinsiyet ile gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili ifadelerle verilen yanıtlar arasında, dokuz ifade dışında anlamlı fark olmadığı ($P>0.05$) belirlenmiştir. Cinsiyet ve eğitim düzeyi fark etmeksizin, bazı tüketicilerin hem doğru bilgiye sahip olma, hem de gıda güvenliği ve gıda hijyeni ile ilgili tutumlarında yanlış ve eksikliklerin olduğu görülmüştür.

Gıda güvenliği ve gıda hijyenini yeterince sağlayabilmek ve bunları sürdürmek için Dünya Sağlık Örgütü'nün 10 altın kuralını (1. Gıda işleme için güvenli gıda seçilmelidir, 2. Gıdalar tam olarak pişirilmelidir, 3. Pişmiş gıdalar vakit geçirmeksizin yenmelidir, 4. Pişirilmiş gıdalar dikkatlice saklanmalıdır, 5. Tekrar ısıtılan gıdanın her tarafının sıcaklığının en az 70 °C'ye ulaşması gerekmektedir, 6. Pişirilmiş gıdalar ile çiğ gıdaların birbirleri ile temasından kaçınılmalıdır, 7. Kişisel temizlik kurallarına uyulmalıdır, 8. Tüm mutfak yüzeyleri temiz tutulmalıdır, 9. Gıdalar böceklerden, kemirgenlerden ve diğer hayvanlardan korunmalıdır, 10. Güvenli ve temiz su kullanılmalıdır) asla unutmamak gerekmektedir. Gıda güvenliği ve gıda hijyeni konusunda, toplumun her kesimi bilgilendirilmeli, öğrenilen bilginin doğru şekilde uygulanması ve alışkanlık haline dönüştürülmesini sağlayacak farklı eğitim programları düzenlenmelidir.

Yazarların Katkısı

Yazar araştırmanın planlanması, anket sorularının düzenlenmesi, verilerin toplanması, verilerin değerlendirilmesi, bulguların yorumlanması ve makalenin yazımı olmak üzere bütün aşamaları kendisi yürütmüştür.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Bosi A.T. 2003. Gıda Güvenliği ve Güvencesi. Türk Belediyecilik Sempozyumu (SABEM). <http://www.sabem.saglik.gov.tr/kaynaklar/2989.pdf>. (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [2] Tayar M., Anar Ş., Soyutemiz E., Bostan K., Aksu H., Çıbık R. 2011. Hijyen ve Sanitasyon. Anadolu Üniversitesi, Yayın No: 2349, 218 s, Eskişehir.
- [3] Özçiçek Dölekoğlu C. 2003. Tüketicilerin İşlenmiş Gıda Ürünlerinde Kalite Tercihleri, Sağlık Riskine Karşı Tutumları ve Besin Bileşimi Konusunda Bilgi Düzeyleri (Adana Örneği). TEAE, Yayın No: 105, Ankara.
- [4] FAO/WHO 2002. Pan European Conference on Food Safety and Quality. <http://www.fao.org>. (Erişim Tarihi: 15.05.2019).
- [5] Kayaardı S. 2012. Gıda Hijyeni ve Sanitasyon. Sidas, 252s. İzmir.
- [6] Göktan D., Tunçel G. 2016. Temel Gıda Hijyeni. Sidas, 210s. İzmir.
- [7] Kutluay Merdol T., Beyhan Y., Ciğerim N., Sağlam F., Tayfur M., Baş M., Dağ A. 2003. Toplu Beslenme Yapılan Kurumlarda Çalışan Personel İçin Sanitasyon/Hijyen Rehberi. Hatipoğlu Yayınları, 142s. Ankara.
- [8] Rohs F.R., Langone C.A., Coleman, R.K. 2001. Response shift bias: a problem in evaluating nutrition training using self report measures. Society for Nutrition Education, 33 (3): 165-170.
- [9] Türk İncel E. 2005. Yetişkin tüketicilerin besin güvenliği konusundaki bilgi ve davranışları. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Beslenme ve Diyetetik Anabilim Dalı, Ankara.
- [10] Badrie N., Gobin A., Dookeran S., Duncan R. 2006. Consumer awareness and perception to food safety hazards in Trinidad West Indies. Food Control, 17 (5): 370-377.
- [11] Jevsnik M. Hlebec V., Raspor P. 2008. Consumers' awareness of food safety from shopping to eating. Food Control, 19 (8): 737-745.
- [12] Onurlubaş E., Gürlü A.Z. 2016. Gıda güvenliği konusunda tüketicilerin bilinç düzeyini etkileyen faktörler. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 33 (1): 132-141.
- [13] Tayar M., Kılıç V. 2014. Gıda Endüstrisinde Hijyen ve Sanitasyon. Dora Yayıncılık, 556s. Bursa.
- [14] Topuzoğlu A., Hıdıroğlu S., Ay P., Önsüz F., İkişik H. 2007. Tüketicilerin gıda ürünleri ile ilgili bilgi düzeyleri ve sağlık risklerine karşı tutumları. TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni, 6 (4): 253-258.
- [15] Üçüncü M. 2000. Gıdaların Ambalajlanması. Ege Üniversitesi Basımevi, 689s, İzmir.
- [16] Alpuğuz G., Erkoç F., Mutluer B., Selvi M. 2009. Gençlerin (14-24 Yaş) gıda hijyeni ve ambalajlı gıdaların tüketimi konusundaki bilgi ve davranışlarının incelenmesi. Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 66 (3): 107-115.
- [17] İncedal Sonkaya Z., Balcı E., Ayar A. 2018. Üniversite öğrencilerinin gıda okuryazarlığı ve gıda güvenliği konusunda bilgi, tutum ve davranışları "Amasya Üniversitesi Sabuncuoğlu Şerefeddin Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu örneği". Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 75 (1): 53-64.
- [18] Çalık N. 1999. Ürün, tüketici ve satış noktası özelliklerinin satın alma yeri ve satın alma şekli üzerindeki etkilerinin araştırılması gıda maddeleri ile ilgili bir uygulama. İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, 4. Ulusal Pazarlama Kongresi, pp16-24,18-20 Kasım, Ankara.
- [19] Kavas G., Kımık Ö. 2000. Gıdaların etiketlenmesi ve etiket standartlarına uygunluğunun incelenmesi. Gıda Dergisi, 10: 77-85.
- [20] Emeksiz F., Albayrak M., Güneş E., Özçelik A., Özer O.O., Taşdan K. 2005. Türkiye'de Tarımsal Ürünlerin Pazarlama Kanalları ve Araçların Değerlendirilmesi. Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3-7 Ocak, Ankara, 2: 1155-1171.

- [21] Özgül E., Aksulu İ. 2006. Ambalajlı gıda ürünlerinde tüketicilerin etiket duyarlılığındaki değişimler. *Ege Akademik Bakış Dergisi*, 6 (1): 1-9.
- [22] Kim S.Y., Nayga R., Capps O. 2001. Food label use, self-selectivity, and diet quality. *Journal of Consumer Affairs*, 35 (2): 346-363.
- [23] APBN 2003. Increased popularity of food labels among consumers. *Asia Pacific Biotech, Agriculture*, 7 (23): 1502-1503. https://www.asiabiotech.com/07/0723/1501_1506.pdf (Erişim Tarihi: 25.06.2019).
- [24] Yaman M., Özgen L. 2007. Üniversite öğrencilerinin yurtlarındaki besin hijyeni yaklaşımları ve besin hazırlama uygulamaları. *Gazi Üniversitesi Endüstriyel Sanatlar Eğitim Fakültesi Dergisi*, 20: 28-38.
- [25] Yurdagül M. 1991. Tüketicilerin gıda katkı maddeleri ile ilgili bilgi ve uygulamaları. *Beslenme ve Diyet Dergisi*, 20 (2): 199-208.
- [26] Çınar R., Sağlık E. 2006. Perakende gıda ürünlerinde etiketin önemi, tüketiciler üzerindeki etkileri ve Erzurum ölçeğinde bir alan araştırması. *Pazarlama Dünyası Dergisi*, 1-10.
- [27] Purutcuoğlu E., Bayraktar M. 2004. Investigating the need for consumer education among Turkish secondary school students. *International Journal of Consumer Studies*, 28 (5): 443-453.
- [28] Baysan F. 2009. Hemşirelerin Gıda Ürünleri ile İlgili Sağlık Risklerine Karşı Tutumları. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Halk Sağlığı Anabilim Dalı, Konya.
- [29] Salıcık D., Yıldırım Kumral A. 2017. Bursa ili kentsel alanında tüketicilerin güvenilir gıda tüketimine yönelik tutumlarının belirlenmesi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 31 (2): 69-82.
- [30] Kaptan M. 2007. Tüketicilerin Gıda Güvenliği Hakkındaki Bilgi Düzeylerinin Tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Çanakkale.
- [31] Kılıç D. 2008. Tüketicilerin Gıda Güvenliği ile İlgili Bilgi-Tutum ve Davranışları. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Eğitim Bilimleri Bölümü, Ankara.
- [32] Köse N., Yaman K. 2010. Tüketicilerin gıda maddelerinin son kullanma tarihine verdikleri önem üzerine bir araştırma: Kastamonu ili Merkez ilçe örneği. *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 18 (1): 233-240.
- [33] Kızılaslan H., Yalçın A. 2012. Tüketicilerin Gıda Güvenliği ile İlgili Tutum ve Davranışları Samsun İli Örneği. *Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü*, Yayın No: TEPGE: 213.
- [34] Schucker R.E., Levy A.S., Tenney J.E., Mathews O. 1992. Nutrition shelf-labeling and consumer purchase behavior. *Journal of Nutrition Education*, 24 (2): 75-81.
- [35] Mitchel P.M., Karlund M.K., Finan A., Johnson J. 1994. Food label reading habits of WIC clients. *Journal of Nutrition Education*, 26 (3): 146-148.
- [36] Şanlıer N., Şeren S. 2005. Tüketicilerin besin satın alma bilinçlerinin değerlendirilmesi. *Üçüncü Sektör Kooperatifçilik*, 149: 12-29.
- [37] Akdevelioğlu Y., Gümüş H., Şimşek I. 2013. University students' knowledge and practices of food safety, *The Anthropologist*, 16 (3): 677-684.
- [38] Aras Okumuş B., Bulduk S. 2003. Tüketicilerin süpermarketlerdeki alışveriş alışkanlıkları ve ürün seçimini etkileyen etmenler. *Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 5 (4): 70-83.
- [39] Yılmaz E., Oraman Y., İnan İ.H. 2009. Gıda ürünlerine ilişkin tüketici davranışı dinamiklerinin belirlenmesi: Trakya örneği. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6 (1): 1-10.
- [40] Albayrak M. 2000. Ankara İlinde Gıda Maddeleri Paketleme ve Etiketleme Bilgileri Hakkında Tüketicilerin Bilinç Düzeyinin Ölçülmesi, Gıda Maddeleri Alım Yerleri ve Ambalaj Tercihleri Üzerine Bir Çalışma. *Türkiye Ziraat Odaları Birliği, Burcu Ofset Matbaacılık*, 90s, Ankara.
- [41] Uzunöz M., Büyükbay E., Bal S. 2008. Kırsal kadınların gıda güvenliği ile ilgili bilinç düzeyleri. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (2): 35-46.
- [42] Gözener B., Büyükbay E.O., Sayılı M. 2009. Gıda güvenliği konusunda öğrencilerin bilgi düzeylerinin incelenmesi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2: 45-53.
- [43] Gülse Bal H.S., Göktolga Z.G., Karkacier O. 2006. Gıda güvenliği konusunda tüketici bilincinin incelenmesi (Tokat ili örneği). *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 12 (1): 9-18.

- [44] Modjuszka E., Caswell J. 2001. Consumer choice of food products and nutrition information. 71st Seminar of the European Association of Agricultural Economists, The Food Consumer in the Early 21st Century, 19-21 April, Zaragoza, Spain.
- [45] Kızılaslan N., Kızılaslan H. 2008. Tüketicilerin satın aldıkları gıda maddeleri ile ilgili bilgi düzeyleri ve tutumları (Tokat ili örneği). *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (2): 67-74.
- [46] Çınar R., Özer S. 1999. Gıda ürünlerinde etiketleme üniversite öğrencilerinin tutumları üzerine bir araştırma. *Pazarlama Dünyası*, 13 (74): 12-17.
- [47] Demirağ K., Ova G., Gölge E., Düşel D., Akın V. 2003. Gıda reklamlarının tüketici üzerine etkileriyle ilgili bir araştırma. *Dünya Gıda*, 9 (12): 71-75.
- [48] Kolodinsky J., Green J., Michahelles M., Harvey-Berino J.R. 2008. The use of nutritional labels by college students in a food-court setting. *Journal of American College of Health*, 57 (3): 297-302.
- [49] Onurlubaş E., Doğan H.G., Gürler A.Z. 2015. Türkiye’de ev dışı gıda tüketimin durumu ve tüketici eğilimleri. *Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi*, 8 (38): 917-924.
- [50] Jay L.S., Comar D., Govenlock L.D. 1999. National Australian food safety telephone survey. *Journal of Food Protection*, 62 (8): 921-928.
- [51] Bruhn Ç.M., Schutz H.G. 1999. Consumer food safety knowledge and practices. *Journal of Food Safety*, 19 (1): 73-87.
- [52] Biloukha O.O., Utermohlen V. 2001. Healthy eating in Ukraine: attitudes, barriers and information sources. *Public Health Nutrition*, 4 (2): 207-215.
- [53] Wilkie W. 1986. *Consumer Behaviour*. University of Florida, New York, USA.
- [54] Asseal H. 1992. *Consumer Behavior and Marketing Action*. New York University, PSW-Kent Publishing Company, Boston, USA.
- [55] Cutura M. 2006. The impacts of ethnocentrism on consumer evaluation processes and willingness to buy domestic vs. imported good in the case of Bosnia and Herzegovina. *South East European Journal of Economics and Business*, 1 (2): 54-63.
- [56] Küçükköse Ş. 2002. Farklı Öğrenim Düzeyindeki Tüketicilerin Süpermarketlerden Gıda Alışverişlerinde Etkilendikleri Faktörler. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Aile Ekonomisi ve Beslenme Anabilim Dalı, Ankara.
- [57] Unusan N. 2007. Consumer food safety knowledge and practices in the home in Turkey. *Food Control*, 18 (1): 45-51.
- [58] Çelik Ş., Ünver B. 1991. Tüketicilerin cinsiyet, eğitim, çalışma durumlarına göre gıda kontrolü hakkındaki bilgileri. *Gıda Dergisi*, 16 (5): 333-340.

Araştırma Makalesi / Research Article

Soğutma Sezonu için Yatay Toprak Kaynaklı Isı Pompası Ekserji Analizi: Sivas İli Örneği

Ferhat KILINÇ*, Dilara BAŞCIL

*Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Sivas
(ORCID: 0000-0003-2707-6438) (ORCID: 0000-0002-1132-8963)*

Öz

Kullanımı yaygınlaşan toprak kaynaklı ısı pompaları farklı iklim bölgeleri için uygulanabilen yenilenebilir enerji kaynağı sistemlerinden biridir. Toprak altı sıcaklığının birkaç metre derinlikte yıl boyunca fazla değişmemesi ve toprağın ısıyı depolama özellikleri bakımından çok iyi bir ısı kaynağı olması ısı pompası sistemlerinin başlıca üstünlükleridir. Yatay tip toprak kaynaklı ısı pompaları da uygulama kolaylığı sebebiyle tercih edilmektedir. Bu çalışmada, Sivas Cumhuriyet Üniversitesine kurulan deney düzeneği ile 51 m³ hacme sahip iki odanın toprak kaynaklı ısı pompası vasıtasıyla soğutulması amaçlanmıştır. Sistem 2.5 m sondaj derinliğine sahip toprak devresi, ısı pompası devresi ve radyatör devresi olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. Deneyler sırasında dış ortam sıcaklığı, iç ortam sıcaklığı, salamuranın yoğunlaştırucuya giriş ve çıkış sıcaklığı, soğutucu akışkan R410A'nın ısı pompası bileşenlerine giriş ve çıkış sıcaklıkları ve soğutma suyunun radyatörlere giriş ve çıkış sıcaklıkları ile farklı derinliklerde toprak sıcaklıklarının ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kompresör giriş ve çıkış basınçları ile salamuranın ve soğutma suyunun debisi ve güç tüketimleri ölçülmüştür. Deneysel veriler kullanılarak her bir sistem bileşeninin ekserji kaybı, ekserji kaybı oranı, termodinamik mükemmellik derecesi ve ekserji verimi incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda ısı pompası ve sistemin ekserji verimleri sırasıyla %41.90 ve %34.18 olarak elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ekserji, ekserji verimi, ekserji kaybı, ekserji kaybı oranı, termodinamik mükemmellik derecesi.

Exergy Analysis of Horizontal Ground Source Heat Pump for Cooling Season: Sivas Province Sample

Abstract

Ground source heat pumps, which are becoming widespread, are one of the renewable energy source systems that can be applied for different climatic zones. The main advantages of heat pump systems are that the underground temperature does not change much during the year at a depth of a few meters and that the soil is a very good source of heat storage properties. Horizontal type ground source heat pumps are also preferred due to their ease of application. In this study, it was aimed to cool two rooms with a volume of 51 m³ by means of ground source heat pump with the experimental setup established in Sivas Cumhuriyet University. The system consists of three main sections: ground circuit with a drilling depth of 2.5 m, heat pump circuit and radiator circuit. During the experiments, outdoor temperature, indoor temperature, inlet and outlet temperature of brine to condenser, inlet and outlet temperatures of refrigerant R410A, inlet and outlet temperatures of cooling water and radiators to different depths were measured. In addition, compressor inlet and outlet pressures, brine and cooling water flow and power consumption were measured. Using the experimental data, exergy loss, exergy loss rate, thermodynamic excellence degree and exergy efficiency of each system component were examined. As a result of the calculations, exergy efficiency of heat pump and system were obtained as 41.90% and 34.18%, respectively

Keywords: Exergy, exergy efficiency, exergy loss, exergy loss rate, thermodynamic perfect degree.

*Sorumlu yazar: fkilinc@cumhuriyet.edu.tr

Geliş Tarihi: 02.07.2019, Kabul Tarihi: 13.03.2020

1. Giriş

Günümüzde temel enerji sağlayıcı olarak kullanılan fosil yakıtların her geçen gün tükenmesi, değişen teknoloji ile enerji ihtiyaçlarının artması gibi birçok etken sebebiyle araştırmacılar alternatif enerji kaynakları arayışına yönelmişlerdir. Son yıllarda ülkemizde de hala araştırmaları ve uygulamaları devam eden ısı pompaları iyi bir enerji kaynağı alternatifi olarak ilgi çekmektedir. Isı pompası sistemleri hava, toprak, kuyu, göl, deniz gibi düşük sıcaklıktaki kaynaktan alınan ısıyı ısıtma mevsiminde istenilen ortama aktarmakta, soğutma mevsiminde ortamdaki çekilen ısı ise yüksek sıcaklık kaynağı olarak görev yapan toprak, hava, kuyu, göl ve denize aktarılmaktadır. Hava kaynaklı ısı pompalarının kullanımı daha yaygın olmasına karşın toprak kaynaklı ısı pompası uygulamaları da son dönemde kullanılmaya başlanmıştır.

Toprak kaynaklı ısı pompası (TKIP) uygulamaları ile alakalı sayısal ve deneysel birçok akademik çalışma mevcuttur. Esen tarafından gerçekleştirilen deneysel çalışmada Elazığ'da bulunan köy evinin bahçesine 30, 60 ve 90 m olmak üzere üç farklı derinlikte sondaj açılmıştır. Düşey tip toprak kaynaklı ısı pompası sisteminin ekserji verimleri, sondaj derinliğinin fonksiyonu olarak hem ısıtma mevsimi hem de soğutma mevsimi için belirlemiştir. Isı pompası ünite bazında 30, 60 ve 90 m'lik kuyular için ekserji verimleri sırasıyla %70, %78.3 ve %82.6 iken sistem bazında ise ekserji verimleri sırasıyla %68.4, %71.3 ve %75.8'dir. Ekserji kaybı değerleri, 30 m'lik sistem için kompresör, yoğunlaştırıcı, kılcal boru, buharlaştırıcı ve toprak ısı değiştiricisinde (TID) sırasıyla 0.358, 0.342, 0.2, 0.368 ve 0.233 olarak bulunmuştur. Aynı değerler 60 m'lik sistem için sırasıyla 0.328, 0.165, 0.018, 0.325 ve 0.347, 90 m'lik sistem için de 0.323, 0.702, 0.016, 0.309 ve 0.290 olarak bulunmuştur [1]. Batı Akdeniz Bölgesinde (Antalya, Burdur ve Isparta) bir ev için TKIP'nin sistem bileşenlerinin ve ısı pompası sisteminin enerji ve ekserji analizi yapılmıştır. Araştırmacılar çalışmalarını ısıtma mevsiminde gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak ekserji yıkım oranının en fazla kompresör ve kondensere ait olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Antalya ili için COP değeri 2.25-4.54 aralığında, Burdur ili için 5.4 ile 7.81 aralığında ve Isparta ili için 5.64 ile 7.89 aralığında bulmuşlardır [2]. Özdemir ve Özkaya, Ankara ilinde 20.7 m³ hacmindeki odayı ısıtmak ve soğutmak için deney düzeneği kurmuşlardır. Isı pompasının performans katsayısını (COP_{ip}) ısıtma mevsimi için 3.85, soğutma mevsimi için 3.12 olarak bulunmuştur. Sistemin performans katsayısını (COP_{sis}) ise ısıtma mevsiminde 3.45, soğutma mevsimi için 2.81 olarak bulunmuştur. Ayrıca ısıtma mevsiminde ısı pompasının ünite bazında ekserji verimi %77, soğutma mevsiminde %78.6 olarak saptanmıştır. Sistem bazında ise ısıtma mevsiminde %71 iken soğutma mevsiminde %70.8 olarak hesaplanmıştır [3]. Zhai vd., Şanghay Jiao Tong Üniversitesinde 180 m² kapalı alana sahip bir toplantı odasına ısı pompası sistemi kurmuşlardır. Isı pompasının nominal soğutma kapasitesi 5.3 kW, elektrik tüketimi ise 22.3 kW'tır. Isıtma modunda ise nominal ısıtma kapasitesi 29.5 kW, elektrik tüketimi ise 6.9 kW'dır. Deneysel inceleme hem soğutma modunda hem de ısıtma modunda gerçekleştirilmiştir. Deneysel incelemeye göre, ısıtma modunda COP değeri 3 ve soğutma modunda ise COP değerini 3.2 olarak bulmuşlardır [4]. Duman, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi yerleşkesinde bulunan enerji evi için ısıtma modunda enerji ve ekserji analizi yapmıştır. Çalışma sonucunda ekserji verimi kompresörde %44.4, yoğunlaştırıcı da %88.5, akümülyasyon tankında % 44.6, kısılma vanasında %88.2, buharlaştırıcıda %37, radyatörlerde %60.5, TID'de %52.6 olarak hesaplanmıştır [5]. Dikici vd. çalışmalarında konutları ısıtmak amacıyla kurulan güneş, hava ve toprak kaynaklı ısı pompası sistemlerinin performans özellikleri, enerji ve ekserji analizleri yapılmıştır. Deney düzeneği, Elazığ Fırat Üniversitesi'nde 60 m² taban alanı üzerinde bulunan bir test odasına kurulmuştur. Deneylerini ısıtma mevsiminde gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, güneş kaynaklı, hava kaynaklı ve toprak kaynaklı ısı pompası sistemlerinin her bir elemanı için ısıtma performans katsayıları, enerji ve ekserji analizleri yapılmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, hava kaynaklı ısı pompalarının performans katsayılarındaki düşüklük ve yüksek ekserji kaybı sebebiyle diğer ısı pompalarına göre daha az tercih edilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Ayrıca TKIP sisteminde ekserji kaybının düşük ve bakım maliyetinin az olması gibi nedenlerden dolayı konutunda toprak alanı yeterli ise kullanılmasının yatırım olarak faydalı olacağı belirtilmiştir [6]. Babacan, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi kampüsünde mevcut ısıtma sisteminin toprak kaynaklı ısı pompası sistemine dönüştürülmesi analiz etmiştir. Bu çalışma sonucunda, ilk yatırım maliyeti yüksek olsa da toprak kaynaklı ısı pompası diğer konvansiyonel sistemlere göre daha az işletme giderine sahip olduğu ve daha düşük enerji gerektirdiğini göstermiştir. Geri ödeme süresini ise 11 yıl olarak hesaplamıştır [7]. Bi vd., çalışmasında binanın hem ısıtma hem de soğutma modları için toprak kaynaklı ısı pompası sisteminin

ekserji analizini yapmışlardır. Ekserji verimliliği, ekserji kaybı, ekserji kaybı oranı, ekserji kaybı katsayısı ve termodinamik mükemmel derecesinin analitik formüllerini türetmişlerdir. Sonuç olarak, bina ısıtma modu için ekserji kaybının soğutma modundan daha büyük olduğunu göstermiştir. Çalışılan sistemdeki maksimum ekserji kaybının kompresörde olduğunu belirtmişlerdir [8]. Gao vd. çalışmalarında, R290/yağ kullanan adyabatik olmayan bir emici ile hava soğutmalı atık ısıyla tahrikli bir emme soğutma çevrimi sunmuşlardır. Simülasyon sonuçlarından, sistemin COP değerini 0.4696 olarak bulmuşlardır. Sistemde ısı eşanjörünün ve jeneratörün, sistemin toplam ekserji tahribatına en büyük katkısı sağladığını belirtmişlerdir [9]. Öztürk, Güneş enerjisi ile elektrik üretmekte olan bir sistemle kombine toprak kaynaklı ısı pompasının enerji ve ekserji verimliliklerini belirlemiştir. Isı pompası çevrimi için ekserji yıkım oranları, ekserji verimleri, sistem bileşenlerinin ve tüm sistemin ekserji kayıp oranları ile enerji ve enerji dışı performans katsayısı (COP) değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sistemin ekserji verimliliği, COP_{sys} ve COP_{ex} değerleri sırasıyla %74.72, %2.895 ve %0.39 olarak bulunmuştur [10]. Özsolak ve Esen Elazığ'da bulunan 12 m² alana sahip deney odasını TKIP ile ısıtmak amacıyla deneyler gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda sistemin COP değeri 2.88 ve ısı pompasının COP değeri 3.55 olarak bulunmuştur. COP_{sis} değeri buharlaştırıcıya giren su antifriz karışımının sıcaklığının artmasıyla arttığı görülmüştür [11]. Ünal çalışmasında, Mardin ili Midyat ilçesinde bulunan deney odasını güneş enerjisi destekli dikey tip toprak kaynaklı ısı pompası (DTKIP) ile ısıtma ve soğutma mevsimi için enerji, ekserji ve eksergoekonomik analizlerini gerçekleştirmiştir. Sonuç olarak ise soğutma mevsiminde kompresörün 3.704 kW'lık ısı kaybı 1.6539 kW'lık ekserji kaybı ve %27.26 ekserji kaybı oranı olduğunu belirtmiştir [12]. Esen çalışmasında, Elazığ ilinde bulunan toprak kaynaklı ısı pompasının enerji ve ekserji analizini yapmışlardır. 1 m derinlikteki TID ünitesinin enerji verimi 2.5 iken, 2 m derinlikteki TID ünitesinin ise 2.8'dir. Genel sistemin ekserji verimi ise 1m de % 53.1 iken, 2 m derinlikte % 56.3 olarak bulunmuştur [13]. Luo çalışmalarında, Güney Almanya'da toprak kaynaklı ısı pompasının termal performansını incelemişlerdir. Isı pompası sistemini Nürnberg şehrindeki bir ofis binasına kurmuşlardır. Sistem performansını değerlendirmek için sistemi 4 yıl boyunca sürekli izlemişlerdir. Sonuç olarak tipik bir yaz günü için enerji verimliliği oranı (EER) 8.0, tipik bir kış günü için performans katsayısı 3.9 olarak değerlendirilmiştir [14].

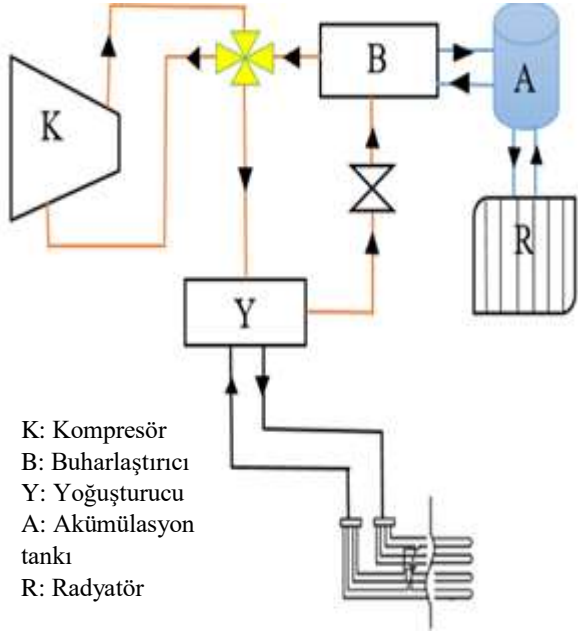
Bu çalışmada R410A soğutucu akışkanı kullanılan yatay tip toprak kaynaklı ısı pompası (YTKIP) sisteminin Sivas ili koşullarındaki kullanılabilirliği soğutma sezonunda deneysel olarak incelenmiştir. Literatür çalışmasında görüldüğü üzere bu konuda pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Ancak bu çalışmada Türkiye'nin en soğuk illerinden biri olan Sivas'ta toprak kaynaklı ısı pompasının kullanımının uygun olup olmayacağı deneysel olarak araştırılmıştır. Bu yönüyle tatmin edici performans katsayılarıyla ılıman iklim bölgeleri için uygunluğu kanıtlanmış ısı pompası uygulamasının, soğuk iklim bölgeleri için deneysel olarak nasıl davranış sergileyeceği incelenmiştir.

2. Deney Düzenegi

Kurulan deney düzenegi ile 51 m³ hacme sahip iki odanın toprak kaynaklı ısı pompası vasıtasıyla soğutulması amaçlanmıştır. Sistem 2.5 m sondaj derinliğine sahip toprak devresi, ısı pompası devresi ve radyatör devresi olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. Toprak devresinde salamura (antifriz-su), radyatör devresinde şebeke suyu ve ısı pompası devresinde ise R410A soğutucu akışkanı dolaştırılmıştır. Sistemin fotoğrafı ve şematik görünümü Şekil 1'de gösterilmiştir. Deneyler soğutma sezonunda 01 Temmuz - 01 Ağustos tarihleri arasında gerçekleşmiştir. Ancak bu makalede diğer günlere kıyasla en verimli gün olarak 26 Temmuz tarihi belirlenmiş ve 26 Temmuz tarihine ait veriler kullanılarak yapılan hesaplama sonuçları verilmiştir. Tablo 1'de ısı pompasının 1 Temmuz-1 Ağustos tarihleri için teknik değerleri verilmiştir.

Tablo 1. Isı pompasının teknik değerleri

SOĞUTMA	Nominal kapasite	8.5 kW
	EER	4.29
	Maksimum çıkış suyu sıcaklığı	7 °C
	Soğutucu akışkan	R410A
	Kompresör tipi	SCROLL
	Kompresör markası	DAIKIN



1 Isı pompası, 2 Sirkülasyon pompası, 3 Manometreler, 4 Genleşme tankı, 5 Akümülayon tankı

Şekil 1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi ve sistem görseli

2.1. Belirsizlik Analizi

Belirsizlik analizi verilen sonuçların hassasiyeti hakkında bilgi verir. Deneylerdeki belirsizlik ve hatalar; cihaz kalibrasyonu, cihaz seçimi, cihazın durumu, gözlem vb. durumlardan kaynaklanabilir. Belirsizlik analizi sonuçları daha önce aynı sistem üzerinde gerçekleştirilen çalışmadan alınmıştır [5]. Deneysel düzende kullanılan ölçüm cihazları için hassasiyet değerleri Tablo 2’de verilmiştir.

Sunulan çalışmada; sıcaklık, debi, elektrik güç değerleri ölçülmüştür. Kütsel debi sıcaklık ve elektrik gücü için toplam belirsizlikler için kaynakta belirtilen denklemler kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalarda; kütsel debi belirsizliği, rotametre okumasındaki belirsizlik (%), sistem sızıntılarıyla ilişkili belirsizlik (%), sıcaklık farklarıyla ilgili belirsizlik (%), sıcaklık için belirsizlikler, datalogger belirsizliği (%), termokupl belirsizliği (%), okuma hataları belirsizliği (%), elektrik gücü için belirsizlikler ve analizörün belirsizliği (%) verileri kullanılmıştır.

Tablo 2: Ölçüm cihazları için hassasiyet değerleri

Hacimsel debi	±%3.36
Isıl eleman çiftleri	±%1.43
Kompresör basıncı	±%4.55
Güç değerleri için	±%1.02

3. Teorik Analiz

3.1. Ekserji Analizi

Termodinamik bir sistemin ekserjisi, sistemin sadece çevresi ile etkileşimde olması halinde ve çevresi ile termodinamik olarak denge haline gelirken elde edilen maksimum iş miktarıdır.

Genel ekserji korunumu Denklem (1)’de verilmiştir.

$$\dot{E}x_k = \dot{E}x_g - \dot{E}x_c \quad (1)$$

Burada, $(\dot{E}x_g - \dot{E}x_c)$ ısı, iş ve kütle yoluyla olan net ekserji transferi miktarı ifade ederken, $\dot{E}x_k$ ekserji kaybı miktarı olup Denklem 2 ile ifade edilir.

$$\dot{E}x_k = \dot{E}x_{tsl} - \dot{E}x_{i\psi} + \sum \dot{E}x_{k\dot{u}t\dot{l}e,g} - \sum \dot{E}x_{k\dot{u}t\dot{l}e,\dot{c}} \quad (2)$$

Denklem 2 kullanılarak genel ekserji korunumu:

$$\sum \left(1 - \frac{T_0}{T_{kay}}\right) \dot{Q}_{kay} - \dot{W} + \sum \dot{m}_g \psi_g - \sum \dot{m}_\dot{c} \psi_\dot{c} - \dot{E}x_k \quad (3)$$

haline gelir ve ψ değeri:

$$\psi = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (4)$$

Burada \dot{Q}_{kay} kaynak bölgesinde T_{kay} sıcaklığında sınır boyunca olan ısı transferini, ψ akış ekserjisini, \dot{W} iş miktarını, h entalpiyi, s entropiyi ve sıfır alt indisi P_0, T_0 durumundaki ölü hal şartları göstermektedir. Sistem elemanlarında sadece kompresör için iş girişi olurken, diğer sistem elemanlarında iş girişi olmamaktadır.

3.2. Ekserji Verimi

Literatürde, ekserji verimi ile ilgili değişik ifadeler mevcuttur. Bunlar arasında yaygın olarak kullanılan ekserji verimi tanımı elde edilen ekserjinin sağlanan ekserjiye oranıdır [8].

$$\eta_{II} = \frac{\text{Elde edilen ekserji}}{\text{Sağlanan ekserji}} = 1 - \frac{\text{Ekserji yok oluşu}}{\text{Sağlanan ekserji}} \quad (5)$$

3.3. Termodinamik Mükemmellik Derecesi

Termodinamik mükemmellik derecesi; çıkan ekserjinin giren ekserjiye oranıdır [8].

$$\varepsilon = \frac{\text{çıkan ekserji}}{\text{giren ekserji}} \quad (6)$$

3.3. Ekserji Kaybı Oranı

Ekserji kaybı oranı sistemin herhangi bir elemanın ekserji kaybının tüm sistemdeki toplam ekserji kaybına oranıdır [8].

$$d = \frac{\dot{E}x_k}{\sum \dot{E}x_k} \quad (7)$$

Buharlaştırıcı ve yoğuşturucuya ait debi değerleri enerji dengesi ile bulunmuştur. Ekserji hesaplamalarında ölü hal sıcaklığı 25 °C ve basıncı 1,013 bar olarak seçilmiştir. Tablo 3’de soğutma mevsiminde belirlenen çeşitli fiziksel özellikler ve ekserji miktarları verilmiştir.

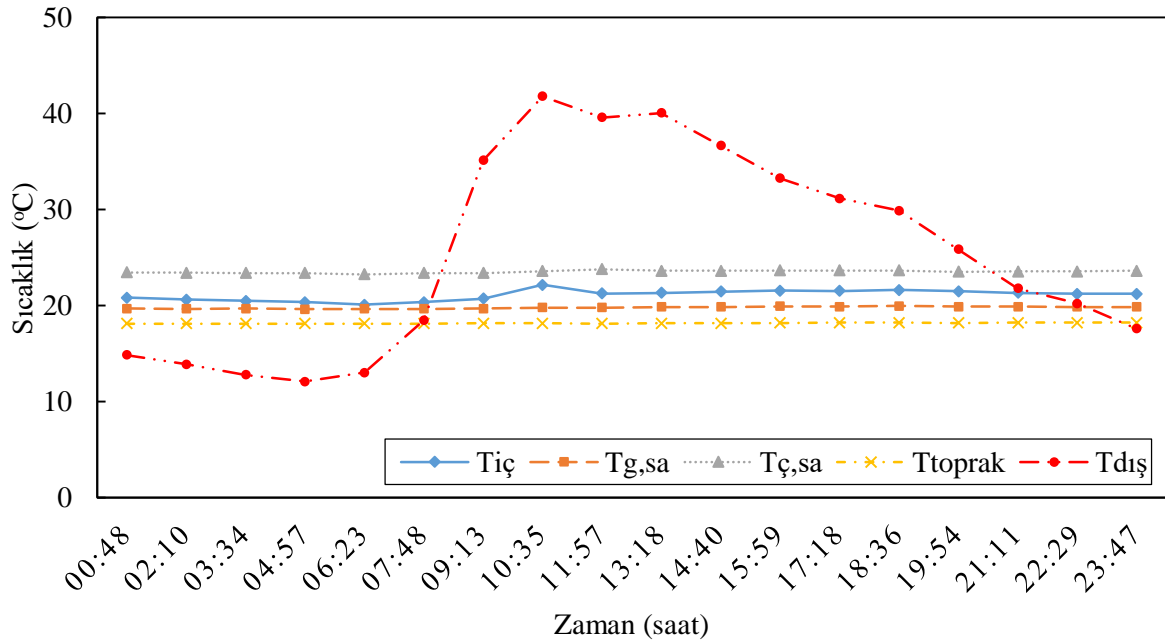
Sistemin performansını analiz edebilmek için deney sonuçlarının ortalamalarından yararlanılmıştır. Şekil 2’de toprak kaynaklı ısı pompası sisteminin çalıştırılması sonucunda ulaşılan iç ortam, dış ortam ve salamura giriş, çıkış sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi verilmiştir.

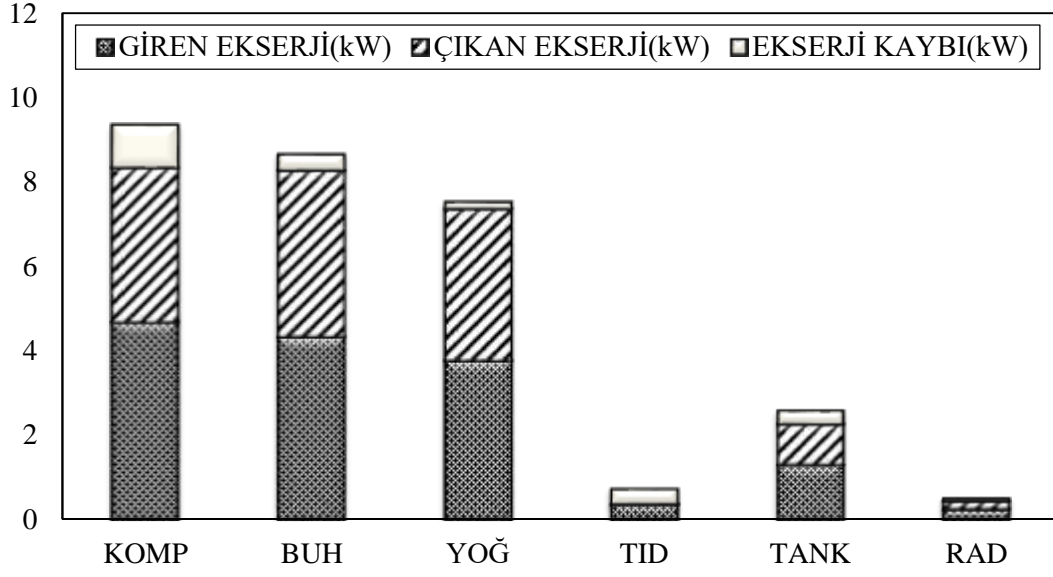
Şekil 3’te sistem elemanlarının günlük ekserji değerleri verilmiştir. Sistem elemanlarının ekserji kaybı değerleri kompresör de 1.014 kW, buharlaştırıcı da 0.373 kW, yoğuşturucu da 0.168 kW, toprak ısı değiştiricisinde (TID) 0.369 kW, akümülayon tankında 0.325 kW ve radyatör 0.05 kW olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada en büyük ekserji kaybının kompresörde olduğu gözlemlenmiştir. Sistem elemanlardaki ekserji kaybının dış ortam sıcaklığından etkilendiği düşünülmektedir.

Ekserji kaybı oranı iyileştirme yapılacak sistem bileşenini belirleme de yardımcı olmaktadır. Şekil 4’te sistem bileşenlerinin ekserji kaybı oranları verilmiştir. Ekserji kaybı oranı kompresörde % 38, buharlaştırıcıda %14, yoğuşturucuda %6, toprak ısı değiştiricisinde %14, akümülayon tankında %12 ve radyatörde %1,8 olarak bulunmuştur. Sistem elemanlarına bakıldığında ekserji kaybı oranının en yüksek kompresörde olduğu görülmektedir.

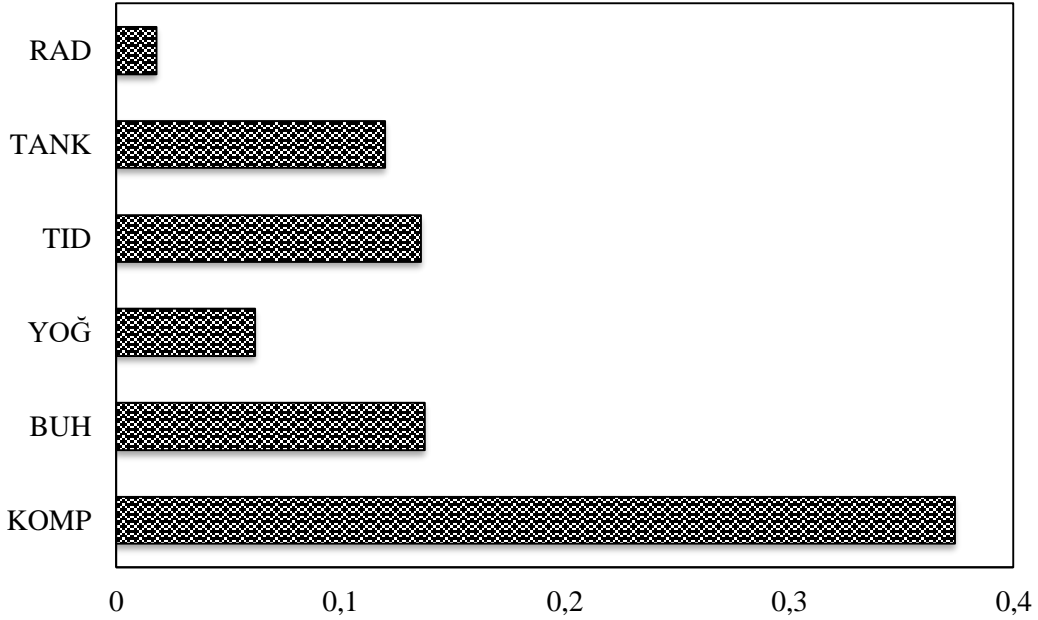
Tablo 3. Soğutma mevsiminde belirlenen çeşitli fiziksel özellikler ve ekserji miktarları

ELEMAN	AKIŞKAN	FAZ	SICAKLIK T(°C)	BASINÇ P,bar	DEBİ ṁ (kg/s)	ÖZGÜL ENTALPİ h (kJ/kg)	ÖZGÜL ENTROPİ s (kJ/kgK)	ÖZGÜL EKSERJİ ψ (kJ/kg)	EKSERJİ Ė _x =ṁ ψ (kW)
-	R410A	ÖLÜ HAL	25	1,013		455,81	2,15648		
-	SU	ÖLÜ HAL	25	1,013		104,13	0,36467		
Kompresör giriş	R410A	KIZGIN BUHAR	6,8146	8,41	0,0408	429,8383	1,8364	69,4685	2,8351
Kompresör çıkış	R410A	KIZGIN BUHAR	39,5040	17,3	0,0408	445,3822	1,8209	89,6107	3,6572
Yoğuşturucu giriş	R410A	KIZGIN BUHAR	36,5663	17,3	0,0408	442,3278	1,8111	89,4809	3,6519
Yoğuşturucu çıkış	R410A	SIVI	24,6061	17,3	0,0408	240,7761	1,1402	87,9726	3,5903
Buharlaştırıcı giriş	R410A	ISLAK BUHAR	7,7541	8,41	0,0408	212,21	1,0434	88,2618	3,6021
Buharlaştırıcı çıkış	R410A	BUHAR	7,8784	8,41	0,0408	430,7672	1,8397	69,4110	2,8328
Akümülyasyon tankı giriş	SU	SIVI	10,9391	1,5	0,7777	44,99	0,1615	1,4322	1,1137
Akümülyasyon tankı çıkış	SU	SIVI	13,6878	1,5	0,7777	56,46	0,2017	0,9225	0,7174
TID gidiş	SALAMURA	SIVI	24,3749	1,5	0,5727	101,5	0,3558	0,0056	0,0032
TID geliş	SALAMURA	SIVI	19,7889	1,5	0,5727	81,99	0,2898	0,1914	0,1096
Radyatör giriş	SU	SIVI	12,1163	1,5	0,2108	49,87	0,1787	1,1929	0,2515
Radyatör çıkış	SU	SIVI	14,0735	1,5	0,2108	58,06	0,2073	0,8528	0,1798

**Şekil 2.** İç/dış ortam, salamura giriş/çıkış ve toprak sıcaklıklarının zamana bağlı olarak değişimi



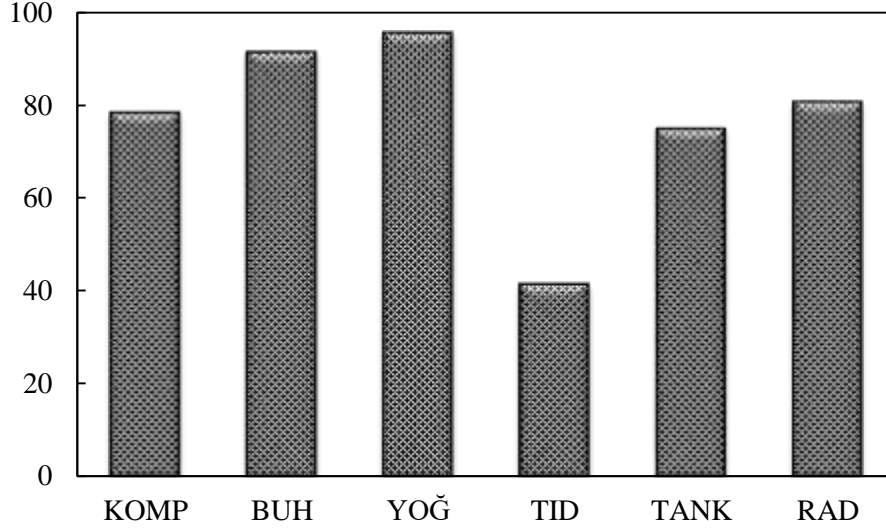
Şekil 3. Sistem elemanlarına ait giren, çıkan ve kayıp ekserji miktarları



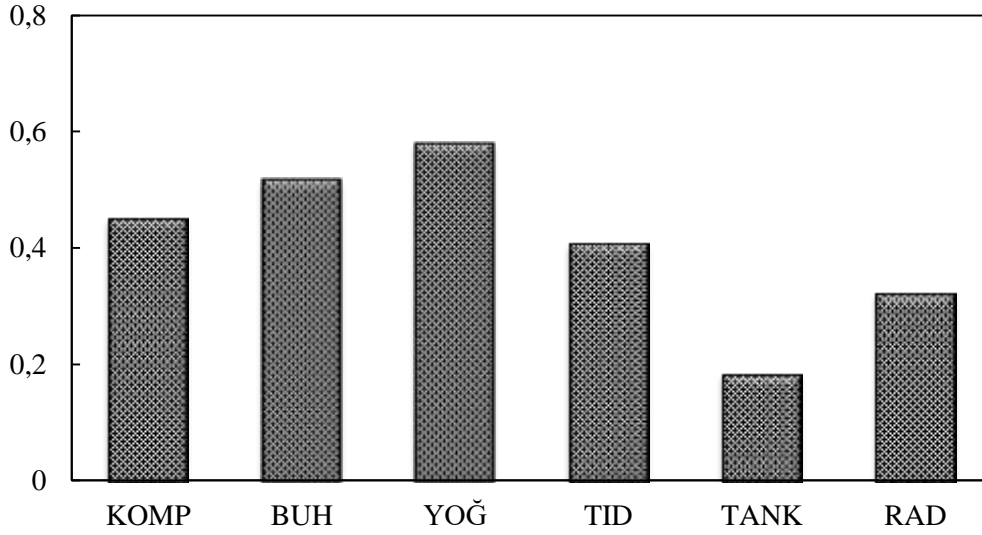
Şekil 4. Sistem elemanlarının ekserji kaybı oranları

Şekil 5'te sistem bileşenlerinin termodinamik mükemmellik dereceleri verilmiştir. Termodinamik mükemmellik derecesi kompresör %78, yoğuşturucuda %96, akümülayon tankında %75, radyatörlerde %81, buharlaştırıcıda % 91, TID'de %41 değerinde bulunmuştur. En düşük termodinamik mükemmellik derecesi toprak ısı değiştiricisine aittir.

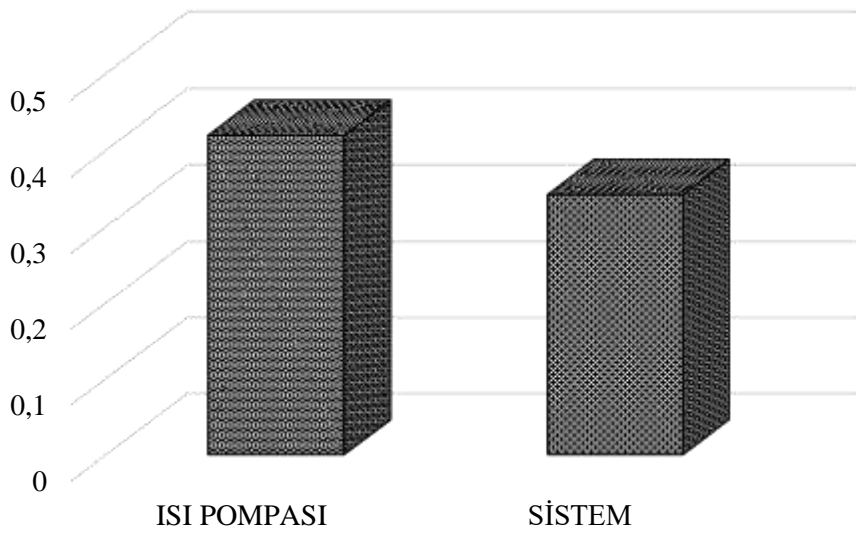
Şekil 6'da sistem elemanlarına ait ekserji verimleri verilmiştir. Şekil 7' de ise sistemin ve ısı pompasının ekserji verimleri verilmiştir. Soğutma mevsimi için yapılan ekserji analizi hesaplamalarından bulunan sonuçlara göre ısı pompası ekserji verimi % 41.90, sistemin verimi % 34.18 iken sistem elemanlarının ekserji verimleri kompresör de %45, buharlaştırıcı da %52, yoğuşturucu da %58, toprak ısı değiştiricisinde (TID) %41, akümülayon tankında %18 ve radyatör %32 olarak bulunmuştur.



Şekil 5. Sistem elemanlarının termodinamik mükemmellik derecesi



Şekil 6. Sistem elemanlarının ekserji verimi



Şekil 7. Sistemin ve ısı pompasının ekserji verimi

4. Sonuç ve Öneriler

Yatay toprak kaynaklı ısı pompasının Sivas ili için soğutma performansının araştırıldığı deneysel çalışmada; soğutma performansı için Temmuz ayına ait birer günlük veriler kullanılmıştır. Böylece ısı pompası uygulamasının Sivas ili için tipik yaz sezonu iklim özelliklerinin sergilenmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmada iki odadan oluşan toplam 51.3 m³ hacme ısı pompası uygulaması yapılmış ve yapılan hesaplamalar sonucunda en yüksek ekserji kaybının 1.014 kW ile kompresörde gerçekleştiği görülmüştür. Toprak ısı değiştiricisinin verimi ile termodinamik mükemmellik derecesi %41 olarak hesaplanmıştır. Aynı sonucun çıkması toprak ısı değiştiricisinde daha fazla iyileştirme yapamayacağımızı düşündürmektedir. Isı pompası ve sistemin ekserji verimleri ise sırasıyla %41.90 ve %34,18 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ısı pompası Sivas ili için soğutma mevsiminde kullanmaya elverişlidir.

Sivas ili için ısı pompasının yatay olarak uygulanması sonucu elde edilen veriler ışığında sistemdeki ekserji verimliliği çeşitli yollarla iyileştirilebilir. Bunun için sistem elemanlarının tersinmezlikleri azaltılmalıdır.

Son olarak toprağın ekolojik bir enerji kaynağı olması ve yıl boyunca toprak sıcaklığının stabil kalması ısı kaynağı olarak ısı pompalarını cazip hale getirmiştir. İlk yatırım maliyetinin fazla olmasına karşın, bakım maliyetlerinin düşük olması, hem ısıtma hem de soğutma da kullanılması toprak kaynaklı ısı pompalarının tercih sebebi olması için önemli özelliklerdendir. Toprak kaynaklı ısı değiştiricilerinin fiyatı ve sondaj kazı maliyetleri düşürülürse bu sistemlerin kullanımı hem ekonomik hem de çevresel açıdan yararlı olacaktır. Ayrıca Sivas ili için yatay tip ısı pompası uygulamasından elde edilen veriler ışığında gelecek çalışmalar için DTKIP kullanımı daha iyi olacaktır.

EK: Semboller

\dot{E}_x	Ekserji [kJ, kW]
\dot{E}_{x_k}	Ekserji kaybı [kW]
d	Ekserji kaybı oranı
η	Verim [%]
\dot{W}	Güç [kW]
S	Entropi [kJ/K]
s	Entropi, birim kütle için [kJ/kg.K]
T	Sıcaklık [K, °C]
ε	Termodinamik mükemmellik derecesi
ψ	Açık bir sistemde birim kütle için ekserji değişimi [kW]
\dot{m}	Kütleli debi [kg/s]
\dot{Q}	Çekilen/atılan ısı [kW]
h	Entalpi [kJ/kg]
$T_{g,sa}$	Salamura geliş sıcaklığı
$T_{ç,sa}$	Salamura gidiş sıcaklığı
YOĞ	Yoğuşturucu
BUH	Buharlaştırıcı
TANK	Akümülyasyon tankı
TID	Toprak ısı değiştiricisi
RAD	Radyatör
KOMP	Kompresör
TKIP	Toprak kaynaklı ısı pompası
TID	Toprak ısı değiştirici
DTKIP	Dikey Tip Toprak Kaynaklı Isı Pompası
YTKIP	Yatay tip toprak kaynaklı ısı pompası
0	Referans hali

Yazarların Katkısı

Bu çalışmada Ferhat KILINÇ kaynak ve cihaz sağlama, analiz, yorum ve makalenin yazımı konusunda; Dilara BAŞÇIL ise analiz, yorum, kaynak taraması ve makalenin yazımı konusunda katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Esen H. 2007. Düşey Borulu Toprak Kaynaklı Isı Pompasının Konut İklimlendirme Sistemlerinde Mevsimlik Davranışının Araştırılması. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [2] Öztürk M., Elbir A., Yakut A.K., Özek N. 2012. Güneş destekli ısı pompasının enerji ve ekserji analizi. Mühendis ve Makina Dergisi, 53 (626): 46-55.
- [3] Özdemir M.B., Özkaya M.G., 2015. Ankara ili şartlarında düşey tip toprak kaynaklı ısı pompası sisteminin enerji ve ekserji analizi. Politeknik Dergisi, 18 (4): 269-280.
- [4] Zhai X.Q., Cheng X.W., Wang R.Z. 2016. Heating and cooling performance of a minitype ground source heat pump system. Applied Thermal Engineering, 111: 1366-1370.
- [5] Duman N. 2018. Toprak Kaynaklı Isı Pompasının Sivas Şartlarında Kullanılabilirliğinin Deneysel Olarak Araştırılması. Doktora Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [6] Dikici A., Akbulut A., Gülçimen F. 2006. Güneş, hava ve toprak enerjisi kaynaklı ısı pompalarının Elazığ şartlarında kullanımının deneysel olarak araştırılması ve enerji ve ekserji analizleri. Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 25 (2): 49-61.
- [7] Babacan Z. 2008. Muğla Üniversitesi Kötekli Yerleşkesinde Toprak Kaynaklı Isı Pompası Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [8] Bi Y., Wang X., Liu Y., Zhang H., Chen L. 2009. Comprehensive exergy analysis of a ground-source heat pump system for both building heating and cooling modes. Applied Energy, 86: 2560-2565.
- [9] Gao Y., He G., Chen P., Zhao X., Cai D. 2019. Energy and exergy analysis of an air-cooled waste heat-driven absorption refrigeration cycle using R290 / oil as working fluid. Energy, 173: 820-832.
- [10] Öztürk M. 2014. Energy and exergy analysis of a combined ground source heat pump system. Applied Thermal Engineering, 73: 362-370.
- [11] Özsolak O., Esen M. 2011. Slinky toprak ısı değiştirgeçli toprak kaynaklı ısı pompasının deneysel olarak araştırılması. Technological Applied Sciences, 6 (3): 37-47.
- [12] Ünal F. 2014. Güneş Enerjisi Destekli Dikey Tip Toprak Kaynaklı Isı Pompasının Mardin İli İçin Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Esen H., İnallı M., Esen M., Pıhtılı K. 2007. Energy and exergy analysis of a ground-coupled heat pump system with two horizontal ground heat exchangers. Buildg and Environment, 42: 3606-3615.
- [14] Luo J., Rohn J., Bayer M., Priess A., Wilkmann L., Xiang W. 2015. Geothermics Heating and cooling performance analysis of a ground source heat pump system in Southern Germany. Geothermics, 53: 57-66.

Araştırma Makalesi / Research Article

Makine Öğrenmesi Algoritmaları Kullanılarak Kayısı İç Çekirdeklerinin Sınıflandırılması

Fatih Ahmet ŞENEL*

*Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Isparta
(ORCID: 0000-0003-1918-7277)*

Öz

Kayısı çekirdeği üretimi ve tüketimi fazla olan bir gıda ürünüdür. Kayısı iç çekirdeklerinin makine öğrenmesi algoritmaları kullanılarak, tatlı veya acı olarak sınıflandırılması bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Hem tatlı hem de acı kayısı iç çekirdeği için talep miktarı oldukça fazladır. Depolama şartları gibi nedenlerden dolayı kayısı iç çekirdekleri zaman zaman birbirine karışabilmektedir. Bu durum tüketiciler tarafından istenmeyen bir durumdur. Kayısı iç çekirdeğinin ayrıştırılması, gözle her zaman mümkün olmamaktadır. Bu çalışmanın amacı, insan faktörünü ortadan kaldıracak bir sınıflandırma yönteminin geliştirilmesidir. Bu sınıflandırma işlemi için k En Yakın Komşu, Destek Vektör Makinesi, Karar Ağacı, Rasgele Orman, Adaptive Boosting, Gaussian Naive Bayes ve Çok Katmanlı Algılayıcı algoritmaları kullanılmıştır. Yeterli sayıda öznitelik ile algoritmaların yarısından fazlası sınıflandırma işlemi %100 başarı ile elde edebilmektedir. En az sayıda öznitelik kullanarak en iyi başarı Rasgele Orman algoritması ile elde edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, kayısı iç çekirdeklerinin sınıflandırılması işlemi makine öğrenmesi algoritmaları ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

Anahtar kelimeler: Kayısı iç çekirdeği, makine öğrenmesi, sınıflandırma.

Classification of Apricot Kernels by using Machine Learning Algorithms

Abstract

Apricot kernel is a food product with high production and consumption. The classification of apricot kernels as sweet or bitter using machine learning algorithms is the subject of this study. The demand for both sweet and bitter apricot kernels are quite high. Due to reasons such as storage conditions, apricot kernels can get mixed from time to time. This situation is undesirable for consumers. The separation of apricot kernels is not always possible with the eyes. This study aims to develop a classification method that can eliminate the human factor. For this classification process, k Nearest Neighbor, Support Vector Machine, Decision Tree, Random Forest, Adaptive Boosting, Gaussian Naive Bayes and Multilayer Perceptron algorithms have been used. More than half of the algorithms with a sufficient number of attributes can achieve the classification process with 100% success. The best performance has been obtained by the Random Forest algorithm using the minimum number of features. The results show that the classification of apricot kernels can be carried out successfully with machine learning algorithms.

Keywords: Apricot kernels, classification, machine learning.

1. Giriş

Türkiye kayısı üretiminde dünyada birinci sırada yer almaktadır. Ülkemizin kayısı üretiminin yaklaşık olarak %60'lık kısmı Malatya'da üretilmektedir [1]. Kayısı ticaretine bakıldığında, kayısının birçok farklı formda ticaretinin yapıldığı görülmektedir. Sofralık kayısı ticaretinin yanı sıra kurutulmuş kayısı ticareti de en önemli aşamalarındandır. Bununla birlikte, kayısının iç çekirdeği de bu ticaretin bir parçasını oluşturmaktadır. Kayısı iç çekirdeği; acı ve tatlı olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Vitaminler bakımından zengin olması nedeniyle kayısı iç çekirdeği de günümüzde fazlaca

*Sorumlu yazar: fatihsenel@sdu.edu.tr

Geliş Tarihi: 03.07.2019, Kabul Tarihi: 20.04.2020

tüketilmektedir. Acı kayısı iç çekirdeği, kanser gibi bazı hastalıklara karşı tedavi amacıyla özellikle Çin gibi ülkelerde çokça tüketilmektedir [2]. Hem acı hem de tatlı kayısı iç çekirdekleri çoğunlukla farklı türde kayıslara ait olmasına karşın gerek depolanma ortamlarının aynı olması gerekse aynı ağaçlardan hem tatlı hem de acı kayısı iç çekirdeklerinin olması nedeniyle zaman zaman birbirlerine karışabilmektedir. Acı kayısı iç çekirdeğinin, hastalıklara iyi geldiği için tüketilmesinin yanı sıra, fazla tüketilmesinde de bazı sakıncalar ortaya çıkmaktadır [3,4]. Bu nedenle kayısı iç çekirdeğinin tüketilmesinde dikkatli davranmak gerekmektedir.

Yukarıda bahsedilen olumsuz durumlardan kaçınabilmek için, acı ve tatlı kayısı iç çekirdeklerinin birbirlerine karışmasının önüne geçmek gerekmektedir. Her ne kadar acı kayısı iç çekirdeği çoğu zaman daha açık renkli de olsa da birbirlerinden ayırt etmenin zor olacağı örnekler de bulunmaktadır. Ayrıca, insanlar tarafından bu ayırıştırma işleminin yapılması çok zahmetli olup, yorgunluğu bağlı dikkat bozulması gibi etkenlerden dolayı gözden kaçabilmektedir. Bu nedenle bu ayırıştırma işleminin bilgisayar ortamında görüntü işleme araçları ile tespitlerin yapılması ve ayırıştırılması en doğru yöntemdir. Günümüz bilgisayar teknolojisinin geldiği noktada artık görüntü işleme teknikleri ile çok daha hızlı ve yüksek doğrulukta sonuçlar elde edilebilmektedir.

Karhan ve arkadaşları [5], yaptıkları çalışmada görüntü işleme tekniklerini kullanarak kayısı üzerindeki yaprak delen hastalığının neden olduğu lekeleri tespit etmeyi amaçlamışlardır. Khojastehnazhand ve arkadaşları [6], kayısı meyvesini görüntü işleme tekniklerinden yararlanarak, olgunluk seviyesine göre üç farklı gruba sınıflandırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Her sınıflandırma işlemine ek olarak kayısların hacimlerinin tahmini işlemini de yapmışlardır. Hussain Hassan ve Nashat [7], görüntü işleme tekniklerinden yararlanarak zeytin meyvesi hastalık tespit ve sınıflandırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Alam ve arkadaşları [8], multispektral görüntüleri kullanarak kusurlu elmaları tanımlama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında %97'lik bir başarı oranı elde etmişlerdir. Ye ve arkadaşları [9], patateslerin üzerindeki çürük lekelerini hiperspektral görüntüleri kullanarak tespit etmeyi amaçlamışlardır. Çalışmalarında %100'lük bir başarı sonucu elde etmişlerdir. Wan ve arkadaşları [10], görüntü işleme tekniklerini kullanarak domateslerin olgunluk seviyelerini sınıflandırmışlardır. Sınıflandırma işlemi için geriye yayılım yapay sinir ağını kullanmışlardır. %99,31'lik bir başarı ile domatesleri doğru bir şekilde sınıflandırabilmişlerdir. Nasirahmadi ve Ashtiani [11], yaptıkları çalışmada kabuklu bademleri acı ve tatlı olarak sınıflandırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Badem resimlerinden yola çıkarak histogram özelliklerini kullanan Bag-of-Word yöntemi ile özneliklerini çıkarmışlardır. Çıkardıkları öznelikler ile üç farklı sınıflandırıcı kullanarak bademleri acı ve tatlı olarak sınıflandırmışlardır.

Thong ve arkadaşları [12], mango meyvesinin otomatik olarak sınıflandırıldığı ve yapay sinir ağları ile çalışan bir görüntü işleme sistemi geliştirmişlerdir. Mangoların renk, boyut, hasar görmüş gibi kriterlerini dikkate alarak sınıflandırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Görüntü üzerinden mangoların ağırlıklarını tahmin etmişlerdir. Luan ve arkadaşları [13], evrişimsel sinir ağlarını kullanarak ayçiçeği tohumunu sınıflandırmışlardır. Kullandıkları katmanlı mimari ile ağa girdi olarak ayçiçeği tohumlarının görüntülerini vererek, klasik sinir ağlarından daha iyi sonuçlar elde ettiklerini göstermişlerdir. Zeng ve arkadaşları armut meyvesinde bulunan yara ve ezikleri termal bir kameradan aldıkları görüntüler ile tespit etme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Evrişimsel sinir ağlarına termal kameradan aldıkları görüntüleri girdi olarak vermişler ve yaraları, ezikleri tespit etmişlerdir. %99.25'lik bir doğrulukla başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [14]. Zhao ve arkadaşları [15], nanegiller ailesinden olan sağlık ve gıda sektöründe kullanılan Perilla bitkisinin makine öğrenmesi ile sınıflandırılması işlemini gerçekleştirmişlerdir. Kamera ile aldıkları görüntülere bir matematiksel model geliştirerek modellemesini yapmışlardır. Elde ettikleri modeli kullanarak %93'lük bir doğru sınıflandırma sonucu elde etmişlerdir.

Bu çalışmada, makine öğrenmesi algoritmaları kullanılarak, kayısı iç çekirdeğinin sınıflandırılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Kayısı iç çekirdekleri acı ve tatlı olarak iki farklı sınıfta yer almaktadır. Kayısı iç çekirdeklerinde renk ve boyut olarak farklılıklar bulunmakta olduğu için özneliklerde boyut ve renk içerecek şekilde oluşturulmuştur. Özneliklerin belirlenmesinden sonra öznelik seçme işlemi gerçekleştirilerek sınıflandırma işlemine etkisi az olan veya etkisi olmayan öznelikler çıkarılarak sınıflandırma işlemi yapılmıştır.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde kullanılan yöntemler, öznelik oluşturma ve seçme işlemleri anlatılmıştır. Üçüncü bölümde araştırma bulgularına yer verilmiştir ve son bölümde ise elde edilen sonuçlar anlatılmıştır.

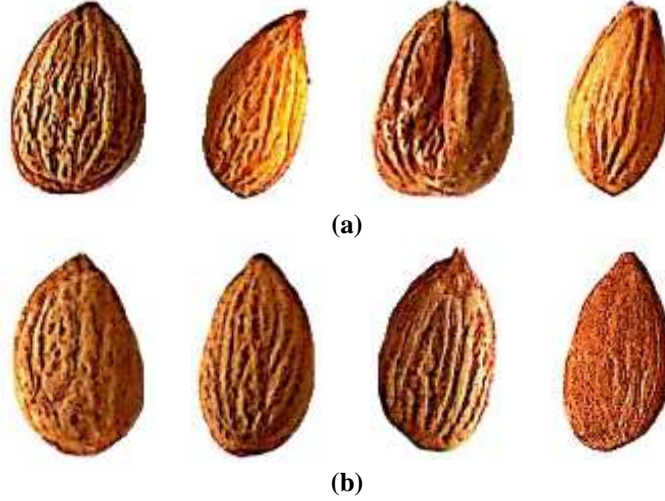
2. Materyal ve Metot

2.1. Veri Setinin Oluşturulması

Bu çalışmada kayısı iç çekirdeğinin sınıflandırılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Sınıflandırma işleminin ilk aşaması olan veri setinin oluşturulurken her iki sınıfa ait (hem acı hem de tatlı) kayısı iç çekirdeği fotoğrafları çekilmiştir. Veri setinde uzmanlar tarafından sınıflandırılmış, 98 adet acı kayısı iç çekirdeği, 135 adet tatlı kayısı iç çekirdeği olmak üzere toplamda 237 adet kayısı iç çekirdeği verisi bulunmaktadır.

2.2. Özniteliklerin Oluşturulması

Öznitelik, verilerin sınıflara ayrıştırılması işlemini gerçekleştirebilecek, veriye ait özellikleri ifade etmektedir. Bu çalışmada kullanılan kayısı iç çekirdekleri incelendiğinde, acı ve tatlı olarak sınıflandırılan çekirdeklerin renk ve boyut olarak farklılıklar gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 1). Bu nedenle öznitelikler oluşturulurken hem renk hem de boyut olarak özelliklerin belirlenmesi gerekmektedir. Boyut olarak incelendiğinde, fotoğrafların hem çekim açısı hem de büyüklük farklılıkları göz önünde bulundurulduğunda uzunluk olarak özelliklerin belirlenmesinin yanlışlıklara yol açacağı düşünülmüştür. Bu nedenle uzunluk olarak öznitelik belirlemek yerine oransal olarak özniteliklerin belirlenmesi daha doğru bir tercih olacaktır. Kayısı iç çekirdeğini çevreleyen ve alanı en az olan dikdörtgen bulunmuş, dikdörtgenin kısa kenarının uzun kenarına olan oranı öznitelik olarak belirlenmiştir. Boyut özneliğine ek olarak renk uzaylarına dönüşümler yapılarak toplamda 40 adet öznitelik kümesi oluşturulmuştur. Tablo 1’de çıkarılan öznitelikler verilmiştir.



Şekil 1. Örnek kayısı iç çekirdekleri görüntüsü (a) acı kayısı iç çekirdeği (b) tatlı kayısı iç çekirdeği

2.3. Öznitelik Seçme

Öznitelik seçme işlemi; çıkarılan öznitelik kümesinden, en iyi sonucu verecek bir öznitelik alt kümesinin oluşturulması aşamasıdır. Bu çalışmada özniteliklerin sonuca olan etkilerine göre skorlama işlemi yapılmış ve en güçlü öznitelikten en düşüğe doğru farklı sayılarda öznitelikler seçilmiştir. Bu çalışmada özniteliklerin skorlanması sonucunda en güçlüden en zayıfa doğru ilk 10 öznitelik Tablo 4’te verilmiştir. Öznitelik seçme işlemi yapılırken korelasyon tabanlı öznitelik seçme yöntemi uygulanmıştır. Uygulanan bu yöntemle, her bir öznitelik ile sınıf etiketi arasındaki korelasyonun maksimum olması ve seçilen özniteliklerin kendi aralarında ise minimum korelasyona sahip olmaları amaçlanmaktadır. Böylece seçilen öznitelik alt kümesi içinde sınıf etiketini tahmin ederken benzer özellikler gösteren özniteliklerden sadece bir tanesinin bulunması ve diğerlerinin elenmesi gerçekleştirilmiş olmaktadır. Seçilen öznitelik alt kümeleri için, sınıflandırma algoritmaları çalıştırılarak başarı sonuçları karşılaştırılmıştır.

2.4. Sınıflandırma Algoritmaları

Bu çalışmada, sınıflandırma işlemlerinin gerçekleştirilmesi için açık kaynak kodlu olup, Python programlama dili ile çalışan scikit-learn makine öğrenmesi kütüphanesi kullanılmıştır. Scikit-learn makine öğrenmesi kütüphanesi son zamanlarda popülerliği artmakta ve literatürde kullanımı artmaktadır [16,17]. Tüm sınıflandırma işlemleri Python'un 3.7.3 sürümü ve scikit-learn kütüphanesinin 0.20.3 sürümü ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan sınıflandırma yöntemleri Tablo 2'de verilmiştir.

AdaBoostClassifier: Adaptive Boosting algoritması, her bir öznelik için zayıf bir sınıflandırıcı oluşturarak, bu zayıf sınıflandırıcıların birleşiminden ortaya güçlü bir sınıflandırıcının çıkarılması esasına dayanan bir algoritmadır. En iyi sınıflandırma işlemi yapan zayıf sınıflandırıcılar tespit edilir ve iyileştirme işlemleri yapılır. Son olarak en iyi sınıflandırma yapan zayıf sınıflandırıcılar birleştirilerek sınıflandırma işlemi gerçekleştirilir.

MLPClassifier: Çok Katmanlı Algılayıcı algoritması, beyindeki öğrenme mekanizmasından esinlenilerek geliştirmiş ve literatürde sıklıkla kullanılan bir sınıflandırma algoritmasıdır. Nöron yapısının simule edildiği bu yöntemde, girdilere karşılık çıktığı en iyi şekilde sınıflandırabilecek bir ağ yapısı oluşturulmaktadır. Nöronlar arası geçişlerde kullanılan ağırlıkların optimum şekilde belirlenmesi ile sınıflandırma işlemleri gerçekleştirilebilmektedir.

Tablo 1. Sınıflandırma işlemi için çıkarılan öznelikler

Renk Uzayı	No	Öznelik	No	Öznelik	No	Öznelik
RGB Renk Uzayı R Değeri	1	MinR	2	MaxR	3	OrtR
RGB Renk Uzayı G Değeri	4	MinG	5	MaxG	6	OrtG
RGB Renk Uzayı B Değeri	7	MinB	8	MaxB	9	OrtB
HSV Renk Uzayı H Değeri	10	MinH	11	MaxH	12	OrtH
HSV Renk Uzayı S Değeri	13	MinS	14	MaxS	15	OrtS
HSV Renk Uzayı V Değeri	16	MinV	17	MaxV	18	OrtV
XYZ Renk Uzayı X Değeri	19	MinX	20	MaxX	21	OrtX
XYZ Renk Uzayı Y Değeri	22	MinY	23	MaxY	24	OrtY
XYZ Renk Uzayı Z Değeri	25	MinZ	26	MaxZ	27	OrtZ
YCbCr Renk Uzayı Y Değeri	28	Min_Y	29	Max_Y	30	Ort_Y
YCbCr Renk Uzayı Cb Değeri	31	MinCb	32	MaxCb	33	OrtCb
YCbCr Renk Uzayı Cr Değeri	34	MinCr	35	MaxCr	36	OrtCr
Gri Renk Uzayı	37	MinGri	38	MaxGri	39	OrtGri
Genişlik/Yükseklik Oranı	40	Oran				

SVC: Destek Vektör Makinesi algoritması, iki ya da daha fazla sınıfı birbirinden ayıran hiper-düzlemin belirlenmesine dayalı bir sınıflandırma algoritmasıdır. Sınıfları birbirinden ayırmak için sonsuz adet düzlem belirlenebilmektedir. Destek Vektör Makinesi algoritmasında amaç, sınıfları birbirinden ayıran ve sınıf örneklerinin hiper-düzleme olan mesafelerinin maksimum olduğu bir hiper-düzlemin belirlenmesidir.

DecisionTreeClassifier: Karar Ağaçları algoritması, sınıflandırma işlemi yaparken bir ağaç yapısı oluşturmaya dayanır. Oluşturulan ağaçların yaprakları sınıf etiketlerini temsil ederken, kökten yapraklara kadar giden yollar özneliklere göre dallanmaları temsil etmektedir.

KNeighborsClassifier: k-En Yakın Komşuluk algoritması, veri setindeki girdiler ve çıktıların dikkate alındığı bir danışmanlı öğrenme algoritmasıdır. Bu algoritmada, k adet en yakın komşuluğa bakılarak, gelen örneğin hangi sınıfa ait olduğunu tespit edilmektedir. Hızlı ve başarılı sonuçlar veren bir sınıflandırma yöntemidir.

GaussianNB: Olasılık tabanlı çalışan bir sınıflandırma yöntemidir. Bu yöntemde girdiler birbirlerinden bağımsız olarak düşünülerek, her bir girdinin çıktığı tahmin etme olasılığı hesaplanır. Eğitim verilerinden faydalanarak, yeni gelen girdilerin hangi sınıfa ait olduğunu hesaplamaya dayalı bir istatistiksel yöntemdir.

RandomForestClassifier: Rasgele Orman algoritması, birden fazla karar ağacının kullanıldığı ve mantık olarak Karar Ağaçları algoritması ile aynı şekilde çalışan bir algoritmadır. Birden fazla karar ağacı oluşturularak sınıflandırma başarısının artırılması amaçlanmaktadır.

Tablo 2. Sınıflandırma işlemi için kullanılan yöntemler

Scikit-learn Kütüphanesi Sınıflandırıcı	Açıklama
sklearn.neighbors.KNeighborsClassifier	<i>K</i> en yakın komşu sınıflandırma yöntemi
sklearn.svm.SVC	Destek vektör makinesi sınıflandırma yöntemi
sklearn.tree.DecisionTreeClassifier	Karar ağacı sınıflandırma yöntemi
sklearn.ensemble.RandomForestClassifier	Rasgele orman sınıflandırma yöntemi
sklearn.ensemble.AdaBoostClassifier	Adaptive Boosting sınıflandırma yöntemi
sklearn.naive_Bayes.GaussianNB	Gaussian Naive Bayes sınıflandırma yöntemi
sklearn.neural_network.MLPClassifier	Çok katmanlı algılayıcı sınıflandırma yöntemi

2.5. Karşılaştırma Ölçütleri

Bu çalışmada sınıflandırma başarısının ölçümünde hata matrisi kullanılmış ve toplamda beş farklı ölçüt kullanılmıştır. Hata matrisi sınıf etiketi kadar satır ve sütundan oluşan ve sınıflandırma başarısı hakkında bilgiler veren bir matristir. Tablo 3'te kullanılan hata matrisi verilmiştir.

Tablo 3. Kullanılan hata matrisi

		Tahmin Sınıfı	
		0	1
Gerçek Sınıf	0	Doğru Negatif (DN)	Yanlış Pozitif (YP)
	1	Yanlış Negatif (YN)	Doğru Pozitif (DP)

Tablo 3'te belirtilen parametreler, sınıflandırma hakkında bilgiler vermektedir. DN değeri, gerçekte acı sınıfa ait olan ve tahmin sonucu da acı olan örnek sayısını, YN değeri, gerçekte acı sınıfa ait olan ama tahmin sonucu tatlı olarak sınıflandırılan örnek sayısını, YP değeri, gerçekte tatlı sınıfta olan ve acı olarak tahmin edilen örnek sayısını, son olarak DP değeri ise, gerçekte tatlı sınıfta olan ve tahmin sonucunda da tatlı olarak sınıflandırılan örnek sayısını ifade etmektedir.

Doğruluk ("accuracy"): Bu ölçüt, doğru olarak sınıflandırılmış örnek sayısının toplam örnek sayısına olan oranını ifade etmektedir. Denklem 1'de doğruluk hesabı verilmiştir.

$$D = \frac{DN + DP}{DN + YN + YP + DP} \quad (1)$$

Kesinlik ("precision"): Kesinlik ölçütü, tahmin edilen pozitif değerler içinde doğru olarak sınıflandırılmış örnek sayısının, toplam tahmin edilen pozitif örnek sayısına olan oranını ifade etmektedir. Denklem 2'de kesinlik hesabı verilmiştir.

$$K = \frac{DP}{YP + DP} \quad (2)$$

Geriçağırım ("recall"): Geriçağırım ölçütü, gerçek pozitif değerler içinde doğru olarak sınıflandırılmış örnek sayısının, tüm gerçek pozitif örnek sayısına olan oranını ifade etmektedir. Denklem 3'te geriçağırım ölçüt hesabı verilmiştir.

$$G = \frac{DP}{YN + DP} \quad (3)$$

F₁ ölçütü ("F₁ score"): Kesinlik ve geriçağırım ölçütlerinin harmonik ortalamasını ifade eden ölçüttür. Denklem 4'te ifade edilmiştir.

$$2 * \frac{K * G}{K + G} \quad (4)$$

Ortalama Mutlak Hata-OMH (“*Mean Absolute Error*”): OMH ölçütü, gerçek değerler ile tahmin edilen değerler arasındaki farkların toplamının ortalaması olarak ifade edilmektedir. Denklem 5’te OMH hesabı verilmiştir.

$$OMH = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n |y_t - y'_t| \quad (5)$$

3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde, sınıflandırma algoritmaları ile veri seti üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Öznitelik seçimi aşamasında farklı sayılarda öznitelik alt kümeleri oluşturularak sonuçlara olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca kullanılan tüm yöntemler için hiper-parametre ayarlaması yapılarak, her bir yöntemden en iyi sonucu elde edebilecek parametreler belirlenerek başarı karşılaştırılması yapılmıştır.

Eğitim ve test verilerinin belirlenmesi, tüm yöntemlerde aynı şekilde olmak üzere “k katlamalı çapraz doğrulama” tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çapraz doğrulama tekniğinde k sayısı 10 olarak belirlenmiştir. Sınıflandırma işlemi yapılırken üç farklı sayıda öznitelik alt kümesi oluşturulmuştur. Sırasıyla 4, 10 ve 15 adet öznitelikten oluşan üç farklı sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu öznitelik sayıları, Rasgele Orman algoritmasının diğer algoritmalarından daha iyi olduğunu gösterdiği için seçilmiştir. Toplamda 40 adet öznitelik bulunan veri setinde düşük sayıda öznitelik ile başlayarak sınıflandırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Öznitelik seçim işlemi, sınıflandırma işlemine etkisi bakımından özniteliklerin güçlüden zayıfa doğru ilk 10 özniteliğin sıralaması Tablo 4’te verilmiştir. İlk sırada ise YCbCr Renk Uzayı S Değerinin MinCb özniteliği yer almaktadır. Renk bakımından sınıflandırma işlemi YCbCr Renk Uzayının önemi sonuçlardan anlaşılmaktadır. 40 nolu öznitelik yani kayısı iç çekirdeğinin genişlik/yükseklik oranı ikinci sırada yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar da boyutun önemli bir faktör olduğunu desteklemektedir.

Tablo 4. En güçlü ilk 10 özniteliğin sıralaması

Sıra No	Öznitelik No	Öznitelik Adı
1	31	MinCb
2	40	Oran
3	6	OrtG
4	30	Ort_Y
5	39	OrtGri
6	24	OrtY
7	21	OrtX
8	18	OrtV
9	3	OrtR
10	36	OrtCr

Tablo 5’te dört adet özniteliğin seçildiği sınıflandırma işlemi sonuçları verilmiştir. Seçilen öznitelik numaralarının hangi özniteliklere karşılık geldiği Tablo 1’den bakılabilir. Tablo 6 ve Tablo 7’de sırasıyla 10 ve 15 adet öznitelik kullanılarak elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 5. 6, 30, 31 ve 40 nolu öznitelikler kullanılarak elde edilen sonuçlar

Sınıflandırıcı	Doğruluk	Kesinlik	Geriçağırım	F ₁ ölçütü	OMH
KNeighborsClassifier	0,89	0,95	0,78	0,85	0,11
SVC	0,92	0,95	0,86	0,90	0,08
DecisionTreeClassifier	0,94	0,96	0,90	0,93	0,06
RandomForestClassifier	0,96	0,97	0,93	0,95	0,04
AdaBoostClassifier	0,90	0,89	0,87	0,88	0,10
GaussianNB	0,90	0,90	0,85	0,87	0,10
MLPClassifier	0,91	0,93	0,85	0,89	0,09

Tablo 6. 3, 6, 18, 21, 24, 30, 31, 36, 39 ve 40 nolu öznelikler kullanılarak elde edilen sonuçlar

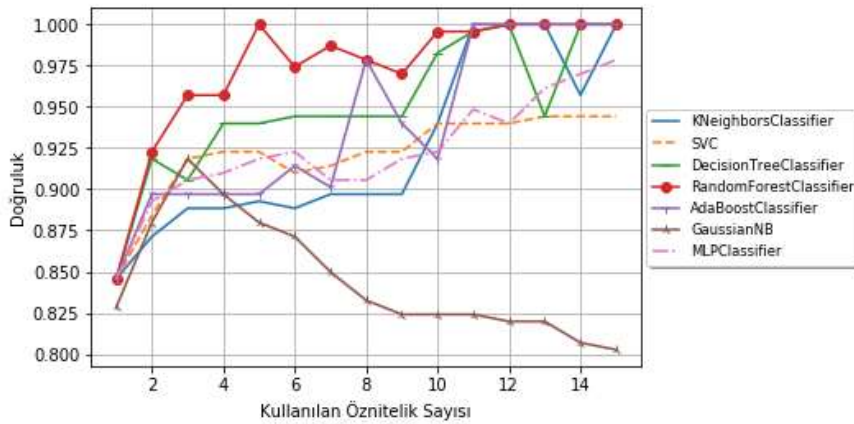
Sınıflandırıcı	Doğruluk	Kesinlik	Geriçağırım	F ₁ ölçütü	OMH
KNeighborsClassifier	0,94	0,96	0,90	0,93	0,06
SVC	0,94	0,96	0,90	0,93	0,06
DecisionTreeClassifier	0,98	1,00	0,96	0,98	0,02
RandomForestClassifier	1,00	1,00	0,99	0,99	0,00
AdaBoostClassifier	0,92	0,90	0,91	0,90	0,08
GaussianNB	0,82	0,84	0,72	0,78	0,18
MLPClassifier	0,92	0,92	0,90	0,91	0,08

Tablo 5, 6 ve 7 incelendiğinde en başarılı sınıflandırıcının Rasgele Orman algoritmasının olduğu görülmektedir. Dört öznelik kullanılarak yapılan sınıflandırma sonucunda Rasgele Orman algoritması 0.96'lık bir başarı oranı ile ilk sırada yer almaktadır. Öznelik sayısı artırıldıkça diğer sınıflandırıcılarında başarı oranının arttığı görülmektedir. Ancak daha az sayıda öznelik kullanarak daha iyi sonuç verebildiği için Rasgele Orman algoritması, bu çalışmada ele alınan problem için en başarılı yöntemdir.

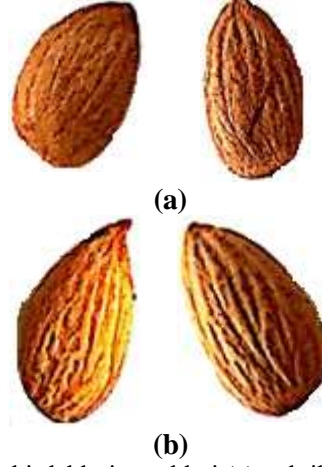
Şekil 2'de kullanılan sınıflandırma yöntemlerinin örnek bir çalıştırılma sonucunda, seçilen öznelik sayısına göre elde ettikleri başarılar verilmiştir. Yöntemlerin başarı karşılaştırmaları Şekil 2'den daha detaylı olarak görülebilmektedir. %100'lük bir başarı oranına ilk ulaşan yöntemin Rasgele Orman algoritmasının olduğu ve bu başarı için beş adet öznelik kullanmasının yeterli olduğu görülmektedir. Rasgele Orman algoritmasının performansının her durumda diğer algoritmalarından daha iyi olduğu anlaşılmaktadır. Adaptive Boosting, Karar Ağacı, k En Yakın Komşu algoritmalarının, Rasgele Orman algoritmasına ancak 10'dan fazla özneliği kullandığı durumda yetişebildiği de yine Şekil 2'den anlaşılmaktadır. Ayrıca kullanılan sınıflandırma yöntemleri içinde sadece Gaussian Naive Bayes sınıflandırıcının performansı öznelik sayısı arttıkça düşmekte iken diğer tüm yöntemlerin performansı artarak devam etmektedir.

Tablo 7. 3, 6, 9, 15, 18, 21, 22, 24, 27, 30, 31, 36, 37, 39 ve 40 nolu öznelikler kullanılarak elde edilen sonuçlar

Sınıflandırıcı	Doğruluk	Kesinlik	Geriçağırım	F ₁ ölçütü	OMH
KNeighborsClassifier	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
SVC	0,94	0,97	0,90	0,93	0,06
DecisionTreeClassifier	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
RandomForestClassifier	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
AdaBoostClassifier	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
GaussianNB	0,80	0,84	0,65	0,74	0,20
MLPClassifier	0,98	0,97	0,98	0,97	0,02

**Şekil 2.** Kullanılan öznelik sayısına göre algoritmaların karşılaştırılması

Şekil 3'te ise sınıflandırıcılar tarafından yanlış etiketlenen örnek kayısı iç çekirdekleri verilmiştir. Yanlış sınıflandırılan örnekler incelendiğinde boyut ve doku olarak sınıflar arası benzer olan örneklerin karıştırıldığı anlaşılmaktadır. Bu karışıklıkların engellenebilmesi için öznitelik çeşitliliğinin daha fazla artırılması gerektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Yanlış sınıflandırılan kayısı iç çekirdekleri örnekleri (a) tatlı iken acı olarak sınıflandırılan örnekler (b) acı iken tatlı olarak sınıflandırılan örnekler

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada kayısı iç çekirdeklerinin acı ve tatlı olarak görüntü işleme ve makine öğrenmesi algoritmaları kullanarak sınıflandırılması işlemi yapılmıştır. Yedi farklı makine öğrenmesi algoritması kullanarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve Rasgele Orman algoritmasının en başarılı sınıflandırıcı olduğu sonucuna varılmıştır. Az sayıda öznitelik ile en iyi sonucu veren Rasgele Orman algoritması yeterli sayıda öznitelik sayısına ulaşıncaya kadar yüzde yüz bir başarı ile sınıflandırma işlemi yapabilmektedir. Rasgele Orman algoritmasına alternatif olarak k en yakın komşu algoritması, karar ağacı algoritması ve Adaptive Boosting algoritması düşünülebilmektedir. Fakat en az sayıda öznitelik kullanılarak, en yüksek başarıyı Rasgele Orman algoritması elde edebilmektedir.

Gelecekteki çalışmalarda, kayısı iç çekirdeğinin derin öğrenme algoritmaları ile sınıflandırılması amaçlanmaktadır. Böylece öznitelik oluşturmakla kullanıcılar zaman kaybetmeden doğrudan resimleri kullanarak öznitelikler otomatik olarak derin öğrenme ağ yapısı ile oluşturulacak ve sınıflandırma işlemi gerçekleştirilecektir.

Yazarların Katkısı

Makalede tüm katkı şahsıma aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Öztürk N., Ulusoy M.R., Erkiş L., Bayhan S.Ö. 2004. Malatya ili kayısı bahçelerinde saptanan zararlılar ile avcı türler. Bitki Koruma Bülteni, 44 (1-4): 1-13.

- [2] Wen X., Jin F., Regenstein J.M., Wang F. 2018. Transglutaminase induced gels using bitter apricot kernel protein: Chemical, textural and release properties. *Food Bioscience*, 26: 15-22.
- [3] Kaya A., Okur M., Üstyoğ L., Temel H., Çaksen H. 2012. Kayısı çekirdeği yeme sonrası akut siyanür zehirlenme olgusu. *Türk Pediatri Arşivi*, 47 (2): 141-142.
- [4] Özcan M., Özcan F.B.T., Yaşartekin Y., Yavuz H., Sarıcı S.Ü. 2017. Kayısı çekirdeğine bağlı akut siyanür zehirlenmesi, *Cukurova Medical Journal*, 42(3): 600–601.
- [5] Karhan M., Oktay M.O., Karhan Z., Demir H. 2011. Morfolojik Görüntü İşleme Yöntemleri ile Kayıslarda Yaprak Delen (Çil) Hastalığı Sonucu Oluşan Lekelerin Tespiti. 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16–18 May, Elazığ, pp. 172-176.
- [6] Khojastehnazhand M., Mohammadi V., Minaei S. 2019. Maturity detection and volume estimation of apricot using image processing technique. *Scientia Horticulturae*, 251: 247-251.
- [7] Hussain Hassan N.M., Nashat A.A. 2019. New effective techniques for automatic detection and classification of external olive fruits defects based on image processing techniques. *Multidimensional Systems and Signal Processing*, 30 (2): 571-589.
- [8] Alam M.N., Pineda I., Lim J.G., Gwon O. 2018. Apple Defects Detection Using Principal Component Features of Multispectral Reflectance Imaging. *Science of Advanced Materials*, 10 (7): 1051-1062.
- [9] Ye D., Sun L., Tan W., Che W., Yang M. 2018. Detecting and classifying minor bruised potato based on hyperspectral imaging. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 177: 129-139.
- [10] Wan P., Toudeshki A., Tan H., Ehsani R. 2018. A methodology for fresh tomato maturity detection using computer vision. *Computers and electronics in agriculture*. 146: 43-50.
- [11] Nasirahmadi A., Ashtiani S-H.M. 2017. Bag-of-Feature model for sweet and bitter almond classification. *Biosystems Engineering*. 156. 51-60.
- [12] Thong N.D., Thinh N.T., Cong H.T. 2019. Mango Sorting Mechanical System Uses Machine Vision and Artificial Intelligence. *International Journal of Engineering and Technology*, 11 (5).
- [13] Luan Z., Li C., Ding S., Wei M., Yang Y. 2020. Sunflower seed sorting based on Convolutional Neural Network. In Eleventh International Conference on Graphics and Image Processing (ICGIP 2019), 11373: 113731K.
- [14] Zeng X., Miao Y., Ubaid S., Gao X., Zhuang S. 2020. Detection and classification of bruises of pears based on thermal images. *Postharvest Biology and Technology*, 161: 111090.
- [15] Zhao B., Wang Y., Fu J., Zhao R., Li Y., Dong X., Lv C., Jiang H. 2020. Online Measuring and Size Sorting for Perillae Based on Machine Vision. *Journal of Sensors*, 2020 (Özel Sayı): 1-8.
- [16] Kalaycı T.E. 2018. Comparison of Machine Learning Techniques for Classification of Phishing Web Sites. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24 (5): 870-878.
- [17] Aydın C. 2018. Makine Öğrenmesi Algoritmaları Kullanılarak İtfaiye İstasyonu İhtiyacının Sınıflandırılması. *European Journal of Science and Technology*, 14: 169-175.

Araştırma Makalesi / Research Article

Yıldırım Enerji Dağılımının S-Domeninde Analizi

Bilal TÜTÜNCÜ^{1*}, Asım KAYGUSUZ², Bülent URUL³

¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Van, Türkiye

²İnönü Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Malatya, Türkiye

³Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Isparta, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-7439-268X) (ORCID: 0000-0003-2905-1816) (ORCID: 0000-0003-2656-2450)

Öz

Fosil yakıtlarının çevreye verdiği zarar ve tükenmeye yüz tutmasıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim artmış ve dolayısıyla büyük bir enerji kaynağı olan yıldırım akımının kullanılması fikri de rağbet görmeye başlamıştır. Yıldırım enerjisinin direk olarak kullanılması şimdiye kadar mümkün olmamış fakat dolaylı olarak kullanımıyla ilgili çok sayıda fikir yürütülmüştür. Yıldırım akımının dolaylı olarak kullanımıyla ilgili olarak ileri sürülen yöntemlerden biri de indüklenmeyle yıldırımın düştüğü noktanın çevresinde oluşan gerilimin kullanılmasıdır. Yıldırım akımı düştüğü noktada bir enerji ürettiğinden, bu akımın kuplaj yoluyla çevresindeki iletkenlerde indüklediği bir voltaj vardır. Bu çalışmada bir iletken yıldırım düşmesiyle yakınındaki yere dik duran başka bir iletkende indüklediği gerilimin analizi için yeni bir yöntem geliştirilmiş ve MATLAB programı yardımıyla enerji dağılımının benzetimi yapılmıştır. Öncelikle iki iletkenin ortak empedans hesabı yapılmış ve daha sonra bu iletkenlerin arasındaki uzaklık ve iletkenlerin boyu üç farklı değerinde alınarak indüklenen gerilimin benzetimi yapılmıştır. Bu benzetim sonuçlarına göre iletkenlerin birbirine olan mesafesi ile ters orantılı olarak indüklenen gerilim değerinin değiştiği görülmüştür. Ayrıca ikinci iletkenin yüksekliği ile doğru orantılı olarak indüklenen gerilimin arttığı benzetim sonucunda görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Yıldırım enerji dağılımı, kuplaj, yenilenebilir enerji, MATLAB.

Analysis of Lightning Energy Distribution in S-Domain

Abstract

The trend towards renewable energy sources has increased as fossil fuels are harmful for environment and have started to run out and therefore the idea of using a lightning current, which is a major source of energy, has begun to be popular. The direct use of lightning energy has not been possible until now, but there are many ideas about the indirect use of this high energy. A method that is proposed for the use of lightning current indirectly is to use the induced voltage around the strike location. As the lightning current generates an energy at the point it drops, there is also a voltage that this current induces in the conductors around it by coupling. In this study, a new method was developed for analyzing the voltage that is induced by a lightning strike on a conductive rod and the energy distribution was simulated by the MATLAB simulation program. Initially, common impedance of two conductors is calculated and the distance between these conductors and the length of the conductors are taken at four different values to simulate the induced voltage. According to these simulation results, it is seen that the induced voltage value is inversely proportional to the distance between the conductors. Furthermore, as a result of the simulation, the induced voltage increases directly proportional to the height of the second conductor.

Keywords: Lightning energy distribution, coupling, renewable energy, MATLAB.

1. Giriş

Elektrik enerjisini besleme terminalinden sabit veya nispeten hareketli bir yüke, herhangi bir araç olmaksızın iletme düşüncesi yani kablosuz güç aktarım fikri ilk olarak 1904 yılında Nikola Tesla tarafından önerilmiştir [1]. Wardencliff Tower Tesisinde büyük Tesla Bobini kurarak elektrik alan

*Sorumlu yazar: bilaltutuncu@yyu.edu.tr
Geliş Tarihi: 19.07.2019, 22.03.2020

üzerinden kablosuz güç iletimi içeren ilk deneyi gerçekleştirdi fakat aktarılan enerji her yöne yayıldı ve Colorado Springs'teki herhangi bir uzak noktada önemli miktarda kullanılabilir gücün bulunup bulunmayacağı konusunda hiçbir veri toplanamadı. Daha sonra, 1964'te SPS (Solar Power Satellite-Güneş Enerji Uydusu) projesinde Peter Glaser tarafından büyük miktarda yenilenebilir ve saf güneş enerjisinin yer istasyonuna bir mikrodalga ışını olarak iletilmesi fikri öngörülmüştür [2]. 1990'ların başında SHARP (Stationary High Altitude Relay Platform- Sabit Yüksek İrtifa Röle Platformu) adlı programda, 22 Km irtifada sabit bir nokta etrafında uçan ve enerji yakıt ikmali, 2.45 GHz'lik bir mikrodalga ışını vasıtasıyla yerden aktarılan ilk insansız hava aracı tanıtılmıştır [3]. 2007'de Marin Soljacic ve meslektaşları tarafından MIT(Massachusetts Institute of Technology)'de yürütülen rezonans kuplaj deneyi dünya çapında büyük ilgi toplamıştır. Alıcı bobine bağlı bir 60 W ampul, başka bir verici bağlantı bobininden 2 m uzakta başarılı bir şekilde yakılmıştır [4]. Bu çalışma, pek çok başka araştırmacıya, kuplaj yoluyla kablosuz güç transferinin daha ayrıntılı anlaşılması ve daha geniş bir uygulama ile ele alınması için ilham vermiştir. Ayıca elektrik şebekelerinde kullanılan enerji depolama teknolojileri, yenilenebilir enerji kaynakları ile entegre edilip birincil kaynakların yetersiz kaldıkları noktalarda ve anlık tepe taleplerin karşılanmaması durumlarında yedek güç olarak kullanılması için çalışmalar da yapılmıştır [5].

Kablosuz güç aktarımının uygulamaları, taşınabilir tüketici elektroniğinden elektrikli araçların güçlendirilmesine kadar geniş bir yelpazenin yanı sıra sıklıkla şarj edilmesi gereken sensörler veya implante edilebilir biyomedikal cihazların şarj edilmesini de kapsar. Genel olarak, kablosuz güç iletimi dört kategoride sınıflandırılabilir: endüktif kuplaj rezonans kuplaj, mikrodalga ve lazer. Rezonans kuplaj yönteminin dezavantajı, güç enerji transferi yapılacak olan iki nesnenin aynı frekansta rezonansa ayarlanması zorunluluğudur. Mikrodalga ve lazer ile transferin dezavantajları ise sadece düşük güç ile uygulanabilir olmalarıdır [6].

Endüktif kuplaj ile kablosuz enerji transferinde besleme kaynağı olarak değerlendirilebilecek en güçlü enerji kaynaklarından biride hiç şüphesiz yıldırım enerjisidir. Yıldırımın elektriksel karakteristiği geçtiğimiz yüzyıla kadar bilinmiyordu. 20. yüzyıla gelindiğinde ise bu enerji kaynağının akımına bağlı olarak elektrik ve manyetik alanları, bulutun elektrostatığı, nasıl yüklendiği, yıldırımın fiziği, düşüş sıklığı, kutbiyeti, etkileri (iletim hatlarına ve çevreye) gibi birçok açıdan teknolojik imkânlar kullanılarak incelenmiştir [7-9]. Yıldırım darbeleri için kabul edilebilir ve doğru ölçümler ilk olarak Alman bilim adamı Pockels tarafından yıldırımın ortaya çıkardığı manyetik alan ölçümlerinin yıldırımın kendisi ile de ilişkili olduğu tespit edildikten sonra yapılabilmektedir. Zamanla fotoğraflar bireysel yıldırım çarpmalarının teşhis edilmesindeki deneylerde de kullanılmıştır. Yıldırım kanalının etrafında oluşturduğu elektrik alanı ölçerek bunu yıldırım fırtınalarının elektriksel yükü ve bunun akabinde ortaya çıkan yıldırım boşalmalarının yapısını tahmin etmekte kullanan ilk kişi C.T.R Wilson olmuştur [10]. 1960'a kadar devam eden bu çalışmalar uzay araçları, roket, uçak ve elektronik cihazların gelişmesi ve yıldırımdan zarar görmesi ve çeşitli şekilde etkilenmesiyle daha da aktif hale gelmiştir. 1967 senesinde yıldırım akımını ölçmek için Newman ilk olarak yıldırımı yapay yolla üretmeyi başarmıştır. Yine aynı sene Berger İsviçre'de şönt direnç ve çıkışına bağlı bir osiloskop kullanarak akım değerlerini ölçmüş ve bu görüntüleri kaydetmiştir. 1970'li yılların başında bu teknik Fransa, Amerika ve Japonya'da da kullanılmıştır [11].

Daha sonraki yıllarda Florida üniversitesinde Elektrik ve Bilgisayar mühendisliği bölümü bünyesinde uluslararası yıldırım araştırma merkezi (ICLR) kurulmuş ve Vladimir Rakov ve Martin Uman tarafından geniş çaplı araştırma, gözlem ve yapay tetiklemeli yıldırım deneyleri yapılmıştır [12]. Bugüne kadar yaklaşık 1000 defa denenilen bu tarz yıldırımların 300'e yakını Florida da Blanding kampında gerçekleştirilmiştir. Burada topraklanmış bakır bir kabloya bağlı bir küçük roket çubuğunun yukarıda yeterince yüklenmiş bir buluta doğru fırlatılmasıyla yıldırım tetiklenmiş ve bu yıldırım kanalının 0.1 ila 1.6 m'lik yatay bölgesindeki elektrik alan dalga şekilleri Pockel sensörleri yardımıyla ölçülmüş ve bu sayede birçok farklı yıldırım örneklerinin ölçülen elektrik alanlarına bağlı olarak enerji ve güç değerleri saptanmıştır [13].

1998 yılında Vladimir Rakov ve Martin Uman tarafından yıldırım deşarjı dört farklı formda modellenmiştir. Bunlar: Dinamik gaz modeli, Elektromanyetik Model, Dağılım Parametrelili Devre Modeli ve Mühendislik Modelidir [14]. Dinamik gaz modeli veya diğer adıyla fiziksel model kütle, momentum ve enerjinin korunumunu tanımlayan hidrodinamiğin denklemlerinden yola çıkarak, giriş parametresi zamanın bir fonksiyonu olarak tahmini yıldırım kanal akımı iken çıkış modeli ise sıcaklık, basınç ve radyal koordinat ve zamanın bir fonksiyonu olarak kütle yoğunluğudur. Elektromanyetik

model mantığı uzaktan elektrik ve manyetik alanları hesaplanabilen yıldırım kanalındaki akım dağılımını bulmak için Maxwell denklemlerinin sayısal çözümlerini içeriyordu. Dağılım parametrelili devre modelinde ise yıldırım; R birim kanal boyundaki direnç, L Endüktans ve C ise Kapasitans olacak şekilde bir dikey R-L-C iletim hattında geçici bir süreçteki elektriksel boşalma gibi ele alınmıştır. Bu model çevresindeki elektrik ve manyetik alanı hesaplamak için zamana ve yüksekliğe bağlı kanal akımını tanımlamak için kullanılmıştır. Mühendislik modelinde ise zamana ve yüksekliğe bağlı yıldırım kanal akımı, akımın ölçülen kanal tabanındaki değeri temel alınarak modellenmiştir. Daha sonraları yıldırımın enerjisi üzerine yapılan çalışmalarda V. Rakov yer ile bulut arasındaki her yıldırımın yaklaşık 109 J enerji içerdiğini hesaplamıştır. $109 \text{ J} = 277.777 \text{ kW} \cdot \text{saat}$ (1 kW-saat = $3,6 \times 10^6 \text{ J}$) eder ki bu değer yaklaşık olarak 100 W'lık 4 adet lambayı bir ay süreyle yakacak bir enerjidir. Ayrıca yıldırımdaki enerjinin tamamı düştüğü noktaya inmemekte; büyük bir kısmı ısı, ışık, ses ve radyo dalgası olarak kaybolmaktadır [15-16].

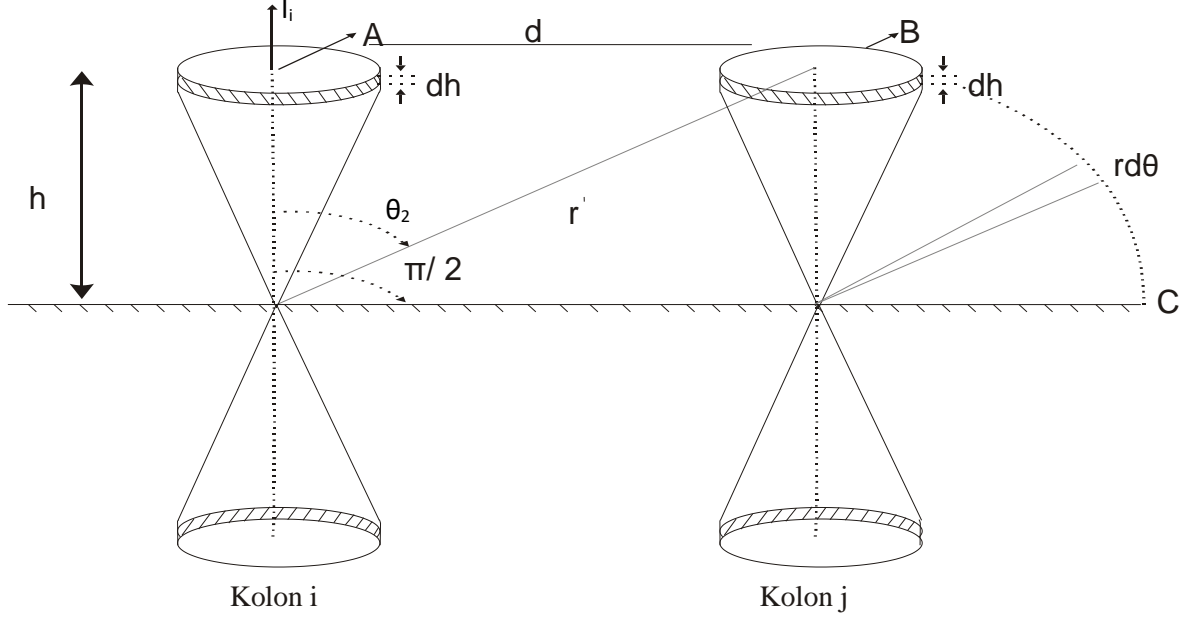
Yıldırım akımı çok yüksek yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasına rağmen halen rüzgâr veya güneş enerjisi gibi kullanılabilir bir kaynak olamayışının iki ana sebebi vardır. Birincisi yıldırım deşarjındaki enerji çok yüksektir ve bu boşalma 10-4-10-5 saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşmektedir. İkincisi yıldırım darbelerini yakalamak için çok sayıda yüksek kulelere ihtiyaç duyulacaktır ki bu hiç elverişli değildir [17]. Ancak yıldırım akımı düştüğü noktada bir enerji oluşturduğu gibi bu akımın kuplaj yoluyla çevredeki iletkenlerde de indüklediği bir gerilim vardır. Yani bu yüksek enerji kaynağı direk olmasa bile indirek olarak kablosuz güç transferi yöntemiyle kullanılabilir olduğu düşünülmektedir [18].

Bu çalışmada endüktif kuplaj ile kablosuz güç transferi için yapılan çalışmalara bir ışık tutması düşüncesi ile yıldırımın düştüğü noktadan mesafeye bağlı olarak gerilimin nasıl değiştiğini hesap etmek için yeni bir analiz yöntemi geliştirilmiştir. Bunun için yere dik iki iletkenin ortak empedans hesabı yapılmış ve MATLAB programı yardımıyla birinci iletkene yıldırım düşmesi durumunda paralelindeki diğer iletkende indüklenen gerilim, farklı durumlar için analiz edilmiştir. Ayrıca yıldırım darbesiyle etrafında açığa çıkan enerjinin analizi için kullanılan elektrik alan metodunun iki temel formülü kodlanarak MATLAB'da 3 boyutlu grafiği çizilerek analizi yapılmıştır.

2. İki Dikey İletkenin Ortak Empedans Hesabı

İletim sistemlerinde yürüyen dalgaların analizi problemlerinde kullanılan ters Laplace veya Fourier dönüşümlerinin nümerik olarak yapılması gereklidir. Bunun için ilk adım olarak sistemin frekans domenindeki cevabı hesaplanır. Sistemde bulunan frekansa bağımlı parametreler modele dahil edilebilir. Frekans domeninde modellenen sistemde, istenen büyüklükler matematiksel olarak hesaplanır ve frekans domeninden, zaman domenine dönüşüm için Laplace veya Fourier dönüşüm yöntemleri kullanılır. İletim hattının bazı parametreleri frekans bağımlı olduğundan, dönüşüm yöntemleri kullanılarak iletim hatlarının geçici durumu analiz edilirse, frekans bağımlı parametreler doğrudan çözüme dahil edilmesi mümkün olur. $j\omega$ veya s -domeni dönüşüm tekniğinde devrenin herhangi bir noktasındaki geçici durumdaki gerilim veya akım ifadesi çıkartılabilir [19]. Daha sonra ise nümerik ters Laplace veya Fourier dönüşümleri kullanılarak frekans bölgesinden zaman bölgesine geçilir. Klasik Laplace dönüşümüyle, frekans-zaman dönüşümü bilgisayarda çok zaman aldığından, hesaplamaları hızlandıran nümerik yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlisi olan Hosono [20] tarafından geliştirilen hızlı ters Laplace dönüşümü (FILT) çok hızlı bir çözüm yöntemi sunmaktadır. Bu yöntemle uniform olmayan iletim hatlarının yıldırım analizi, kısa devre arıza analizi ve uzun iletim hatlarının enerjilenmesi gibi güç sistemlerinin geçici durum çözümlerinde kullanılmıştır ve uniform olmayan tek fazlı iletim hattı modeli kullanılarak frekans domeninde yıldırım analizi yapılmıştır [21]. Mamis ve Koksal [22] ise kayıplı ve frekans bağımlı elektrik direği uniform olmayan hat modelini ele alarak analiz etmiştir. Dönüşüm metodu frekans bağımlı parametreleri doğrudan çözüme dâhil etmesi nedeniyle gerçek çözüme yakın sonuç verir.

Bu çalışmada iletim hattının zaman domeni çözümüne geçmek için kullanılan FILT tekniği uygulanırken öncelikle a , p ve k 'nin uygun değerlerinin seçilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada katsayılar için uygun değerler $a=5$, $p=15$ ve $k=20$ olarak bulunmuştur. Yeryüzünden h yükseklikte iki eleman A ve B ile iki paralel iletken göz önüne alınmıştır. Öncelikle akımının A elemanından aktığı varsayılmıştır. Bu durum ayrıntısıyla Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. İki dikey iletkenin ortak empedansı

Koni şeklindeki hattın enine elektromanyetik alan formülleri aşağıdaki gibidir [23]:

$$E_{\theta} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} H_{\varphi} \quad (1)$$

$$H_{\varphi} = \frac{A \cdot e^{-j\beta r}}{r \cdot \sin \theta} \quad (2)$$

(2) eşitliği (1)'de yerine yazılırsa;

$$E_{\theta} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \cdot \frac{A \cdot e^{-j\beta r}}{r \cdot \sin \theta} \quad (3)$$

olarak bulunur. Burada A manyetik vektör potansiyel büyüklüğüdür. Konideki 'dh' elemanının yere göre gerilimi;

$$V = \int_{\theta_1}^{\frac{\pi}{2}} E_{\theta} \cdot r \cdot d\theta \quad (4)$$

Olarak elde edilir. B elementinin gerilimi, E_{θ} 'nin r' yarıçapına göre dairesel yörüngesi boyunca C'den B'ye integrali alınarak belirlenir ve sonuç aşağıdaki gibi olur [24];

$$v_j = A \cdot \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \cdot e^{-j\beta r'} \cdot \ln \left[\cot \frac{\theta_2}{2} \right] \quad (5)$$

$$\beta = \omega \sqrt{\mu \cdot \varepsilon} \quad (6)$$

A'dan akan akım;

$$I = \int_0^{2\pi} H_{\varphi} \cdot r_c \cdot d\varphi \quad (7)$$

(2) eşitliği (7)'de yerine yazılıp integral alınır;

$$I = 2\pi \cdot A \cdot e^{-j\beta r} \quad (8)$$

olur. i ve j kolonları arasındaki ortak karakteristik empedans;

$$z_c^{ij} = \frac{V_j}{I_i} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \cdot \frac{e^{-j\beta(r'-r)}}{2\pi} \ln \left[\cot \left(\frac{\theta_2}{2} \right) \right] \quad (9)$$

$$\cot \left(\frac{\theta_2}{2} \right) = \frac{\sqrt{h^2 + d^2} + h}{d} \quad (10)$$

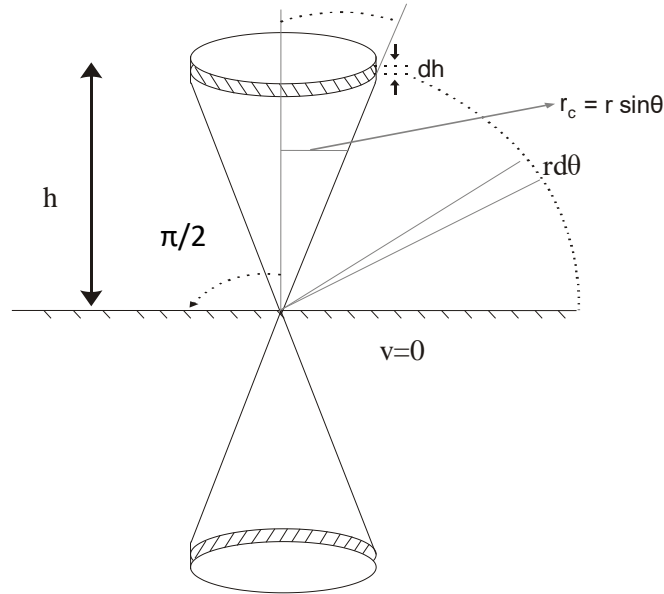
olarak bulunur [19]. Çok iletkenli sistem için karakteristik empedans matrisini belirlemek için öz alanları yazalım. Öz karakteristik empedans aşağıdaki gibi bulunabilir:

$$Z_c = \frac{V}{I} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \ln \left(\cot \frac{\theta_1}{2} \right) \quad (11)$$

Burada,

$$\cot \left(\frac{\theta_1}{2} \right) = \frac{1 + \cos \theta_1}{\sin \theta_1} = \frac{\sqrt{h^2 + r_c^2} + h}{r_c} \quad (12)$$

şeklinde yazılır. Yere dik bir iletken kolonun yüksekliği, yere göre açısı, yarıçapı gibi konum bilgileri ayrıntılı olarak Şekil 2'de verildiği gibidir [19].



Şekil 2. Dikey iletkenin öz karakteristik empedansın gösterimi

Öz ve ortak z_c^{ii} ve z_c^{ij} ile karakteristik empedans matrisi belirlenir. Temel elektromanyetik teoriye göre L_G bu sistemin geometrik endüktans matrisi, Z_c karakteristik empedans matrisiyle ilişkilidir [25].

$$L_G = \sqrt{\mu\varepsilon} \cdot Z_c \quad (13)$$

Sonuçta L_G matrisinin öz ve ortak terimleri aşağıdaki gibi yazılırlar:

$$L_G^{ii} = \left(\frac{\mu}{2\pi} \right) \ln \left(\frac{\sqrt{h^2 + r_c^2} + h}{r_c} \right) \quad (14)$$

$$L_G^{ij} = \frac{\mu}{2\pi} \cdot e^{-j\beta(r'-r)} \cdot \ln \frac{\sqrt{h^2 + d^2} + h}{d} \quad (15)$$

Çok iletkenli sistemin geometrik kapasitans matrisini hesaplamak içinse aşağıdaki formül kullanılır:

$$C_G = \mu \cdot \varepsilon (L_G)^{-1} \quad (16)$$

Yer iletkenliğinin sonlu kayıplarından dolayı (14) eşitliği (15)'de “*complex depth of images*” metodu vasıtasıyla hesaba katılırsa “*p*” yeryüzünün kompleks kabuk derinliği alınarak [19];

$$p = \frac{1}{\sqrt{j\omega\mu\sigma}} \quad (17)$$

bulunabilir. Burada;

μ =toprağın manyetik geçirgenliği, σ =Toprağın iletkenliği, ω = Frekans'tır. h yerine $h+p$ yazılıp p hesaba dahil edildiğinde yeni endüktans;

$$L_M^{ii} = \frac{\mu}{2\pi} \ln \left[\frac{\sqrt{(h+p)^2 + r_c^2} + h+p}{r_c} \right] \quad (18)$$

olarak bulunur. Geometrik L_G ve kompleks endüktans L_{CPX}^{ii} kullanılarak toplam endüktans aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$L_M^{ii} = L_G^{ii} + L_{CPX}^{ii} \quad (19)$$

$$L_{CPX}^{ii} = \frac{\mu}{2\pi} \ln \left[\frac{\sqrt{(h+p)^2 + r_c^2} + (h+p)}{\sqrt{h^2 + r_c^2} + h} \right] \quad (20)$$

L_{CPX}^{ii} 'in reel kısmı L_E^{ii} ile ilişkilidir.

$$L_E^{ii} = \text{Re} \{ L_{CPX}^{ii} \} \quad (21)$$

L_{CPX}^{ii} 'in imajiner kısmı ise R_E^{ii} ile ilişkilidir ve aşağıdaki gibi yazılır:

$$R_E^{ii} = -\omega I_m \{ L_{CPX}^{ii} \} \quad (22)$$

Önceden yazılan modifiye edilmiş ortak endüktansta h yerine $h+p$ yazılarak;

$$L_M^{ij} = \frac{\mu}{2\pi} \left(\frac{e^{-j\beta r'}}{e^{-j\beta r}} \right) \ln \left[\frac{\sqrt{(h+p)^2 + d^2} + h+p}{d} \right] \quad (23)$$

$$L_{CPX}^{ij} = \frac{\mu}{2\pi} \left(\frac{e^{-j\beta r'}}{e^{-j\beta r}} \right) \ln \left[\frac{\sqrt{(h+p)^2 + d^2} + h+p}{\sqrt{h^2 + d^2} + d} \right] \quad (24)$$

olur. L_{CPX}^{ij} 'in reel kısmı L_E^{ij} :

$$L_E^{ij} = \text{Re} \{ L_{CPX}^{ij} \} \quad (25)$$

ve L_{CPX}^{ij} 'in imajiner kısmı R_E^{ij} :

$$R_E^{ij} = -\omega I_m \{ L_{CPX}^{ij} \} \quad (26)$$

olarak yazılır. Aşağıdaki yüksek frekans ifadesi bu matrislerin köşegen elementlerinin hesabında kullanılır;

$$j\omega L_C^{ii} + R_C^{ii} = \frac{\sqrt{j\omega\mu\rho}}{2\pi r_c} \quad (27)$$

Burada ρ sütun materyalinin direncidir. Bir dik iletkenin karakteristik empedansını hesaplamak için birçok formül vardır. Tüm bunlar $h \gg r$ olduğu durumlarda iyi sonuç verir fakat buradaki formüller $h \ll r$ olduğu durumlar için verilmiştir.

2.1. Kolonları gruplama

Bir demet modelinin sütunlarını çoklu iletken sistemi olarak düşündüğümüzde frekans domeninde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$-\frac{dV}{dx} = Z \cdot I \quad (28)$$

$$-\frac{dI}{dx} = Y \cdot V \quad (29)$$

Burada $Z=j\omega L+R$ ve $Y=j\omega C_G$ ve “n” demet modelindeki sütun numarasını göstermek koşuluyla V 'nin elemanları V_1, V_2, \dots, V_n , ve I 'nin elemanlarıysa I_1, I_2, \dots, I_n 'dir.

$$\frac{dV_1}{dx} = \dots = \frac{dV_n}{dx} = \frac{dV}{dx} \quad (30)$$

$$I = I_1 + I_2 + \dots + I_n \quad (31)$$

(28) 'e Kron'un indirgeme yöntemi uygulanırsa [25];

$$-\frac{dV}{dx} = Z_{eq} \cdot I \quad (32)$$

$$Z_{eq} = R + j\omega L \quad (33)$$

olur. Aynı şekilde (29)'a Kron'un indirgeme yöntemi uygulanırsa aşağıdaki denklemler elde edilir:

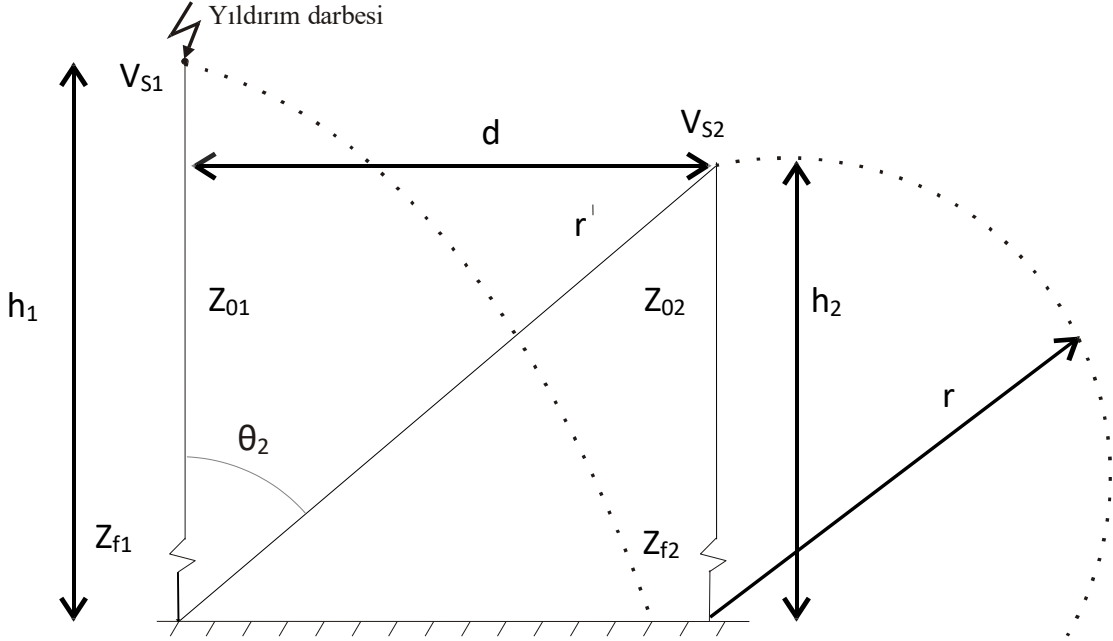
$$-\frac{dI}{dx} = Y_{eq} \cdot V \quad (34)$$

$$Y_{eq} = j\omega C_{eq} = j\omega \sum_{i,j=1}^n C_G^{ij} \quad (35)$$

2.2. Yere dik iki iletken arasındaki kuplaj matrisi

Yere dik olan h_1 yüksekliğindeki bir iletkene yıldırım düşmesi durumunda paralelindeki yere dik bir diğer h_2 yüksekliğindeki iletkende indüklediği gerilimi hesaplamak için yukarıda bulunan karakteristik empedans eşitlikleri kullanılabilir.

Birinci iletkene yıldırım düşmesi durumunda ikinci iletkende indüklenen gerilimi bulmak için gerekli olan yükseklik ve uzaklık gibi konum bilgileri ve gerekli bazı parametreler Şekil 3’de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3. Yere dik iki iletken arasındaki kuplajlık nedeniyle indüklenen gerilimin gösterimi

Şekilde görülen bazı kısaltmalar aşağıdaki gibidir:

$$r = h_2$$

$$r' = \sqrt{h_2^2 + d^2}$$

$$r_c = r \cdot \sin \theta_1$$

$$Z = sL + R$$

Z empedans hesabı eşitlik (14) ve (15)'de verilmişti. Buradan Y admitans matrisinin hesabı için kapasitans ve endüktans eşitlikleri;

$$C_G = \mu \cdot \varepsilon (L_G)^{-1} \quad (36)$$

$$L_G = \begin{bmatrix} L_G^{11} & L_G^{12} \\ L_G^{21} & L_G^{22} \end{bmatrix} \quad (37)$$

iken admitans;

$$Y = sC_G \quad (38)$$

olarak bulunur [19]. Empedans Z ve admitans Y, matris formunda aşağıdaki şekilde gösterilir;

$$\mathbf{Z} = \begin{bmatrix} Z_{11} & Z_{12} \\ Z_{21} & Z_{22} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} Y_{11} & Y_{12} \\ Y_{21} & Y_{22} \end{bmatrix}$$

Burada;

$$Z_0 = \sqrt{\frac{Z}{Y}}, \quad \gamma = \sqrt{ZY} \quad (39)$$

olarak verilir. Yıldırım Kuplaj Empedans Matrisi (YKEM) [25] aynı metotla hesaplanırsa;

$$\begin{bmatrix} V_{S1} \\ V_{S2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} \\ e_{21} & e_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{S1} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (40)$$

olur ve buradan gerilim ve akım eşitlikleri aşağıdaki gibi olur;

$$V_{S1} = e_{11} I_{S1} \quad (41)$$

$$V_{S2} = e_{21} I_{S1}$$

$$I_S = \frac{V_{S1}}{Z_S} + \frac{V_{S1}}{e_{11}} \quad (42)$$

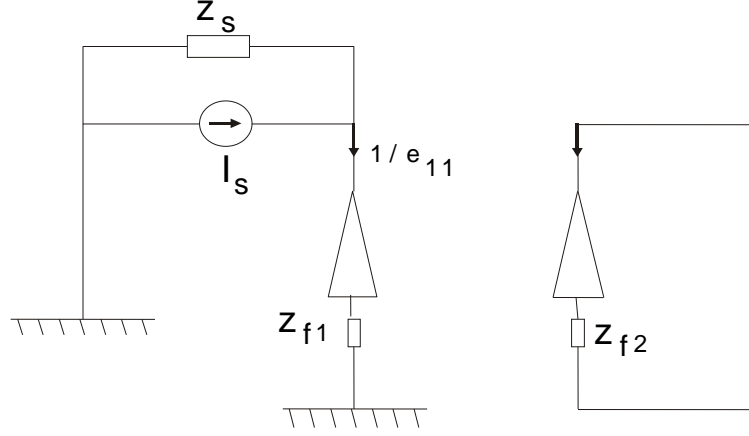
(42) denkleminde birinci iletkenin gerilimi;

$$V_{S1} = \frac{I_S}{\frac{1}{Z_S} + \frac{1}{e_{11}}} \quad (43)$$

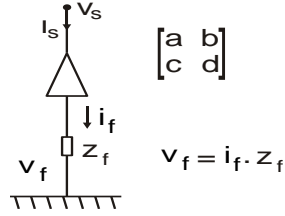
olarak elde edilir ve buradan;

$$I_{S1} = \frac{V_{S1}}{e_{11}} \quad (44)$$

olarak alınır. İkinci iletkende (direkte) indüklenen gerilim $V_{S2}=e_{21}.I_{S1}$ olarak bulunmuş olur. Burada elde edilen formüllere her iletkenin topraklama direncinin eklenmesi gerekmektedir. Çünkü her iletken (veya iletim direği) yeryüzüne topraklanmaktadır. Şekil 4’de topraklama direnci eklenmiş iki iletkenin ortak elemanlarını hesaplamak için verilen eşdeğeri görülmektedir. Şekil 5’de ise bir iletken için ayrıntılı durum gösterilmiştir.



Şekil 4. Topraklama direnci eklenmiş iki dik iletkenin eşdeğeri



Şekil 5. Yere dik iletkenin empedansının ayrıntılı gösterimi

Kuplajlılığı direğin admitans ifadesi ile ilişkilendirmek için;

$$\begin{bmatrix} V_S \\ I_S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z_f \cdot i_f \\ i_f \end{bmatrix} \quad (45)$$

olarak yazılır ve buradan;

$$V_S = (a \cdot Z_f + b) i_f \quad (46)$$

$$I_S = (c \cdot Z_f + d) i_f \quad (47)$$

olarak bulunur ve (46) ve (47) eşitliklerinden;

$$i_f = (c \cdot Z_f + d)^{-1} \cdot I_S \quad (48)$$

$$V_S = \frac{a \cdot Z_f + b}{c \cdot Z_f + d} \cdot I_S \quad (49)$$

olur. Buradan YKEM içine Z_f dahil edilmek istenirse;

$$\mathbf{Z} = \begin{bmatrix} Z_{11} & Z_{12} \\ Z_{21} & Z_{22} \end{bmatrix} \quad z_o = \sqrt{\frac{Z}{Y}} \quad \gamma = \sqrt{Z \cdot Y}$$

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} Y_{11} & Y_{12} \\ Y_{21} & Y_{22} \end{bmatrix}$$

olduğundan yola çıkarak aşağıdaki gibi:

$$\begin{bmatrix} V_{S1} \\ V_{S2} \\ \dots \\ I_{S1} \\ I_{S2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & b_{11} & b_{12} \\ a_{21} & a_{22} & b_{21} & b_{22} \\ c_{11} & c_{12} & d_{11} & d_{12} \\ c_{21} & c_{22} & d_{21} & d_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{f1} \\ V_{f2} \\ I_{f1} \\ I_{f2} \end{bmatrix} \quad (50)$$

olur. Burada;

$$V_{f1} = Z_{f1} \cdot I_{f1} \quad (51)$$

$$V_{f2} = Z_{f2} \cdot I_{f2} \quad (52)$$

olur. Akım ve gerilim değerleri ayrı ayrı yazılırsa;

$$\begin{bmatrix} V_{S1} \\ V_{S2} \end{bmatrix} = [A_{Zf}] \begin{bmatrix} I_{f1} \\ I_{f2} \end{bmatrix} + [B] \begin{bmatrix} I_{f1} \\ I_{f2} \end{bmatrix} = \{[A_{Zf} + B]\} [I_f] \quad (53)$$

$$\begin{bmatrix} I_{S1} \\ I_{S2} \end{bmatrix} = [C_{Zf}] \begin{bmatrix} I_{f1} \\ I_{f2} \end{bmatrix} + [D] \begin{bmatrix} I_{f1} \\ I_{f2} \end{bmatrix} = \{[C_{Zf} + D]\} [I_f] \quad (54)$$

olarak bulunur. Eşitlik (48)'de $I_f = (c \cdot Z_f + d)^{-1} \cdot I_s$ olduğundan gerilim matrisi;

$$\begin{bmatrix} V_{S1} \\ V_{S2} \end{bmatrix} = \left\{ [A_{Zf} + B] [C_{Zf} + D]^{-1} \right\} \begin{bmatrix} I_{S1} \\ I_{S2} \end{bmatrix} \quad (55)$$

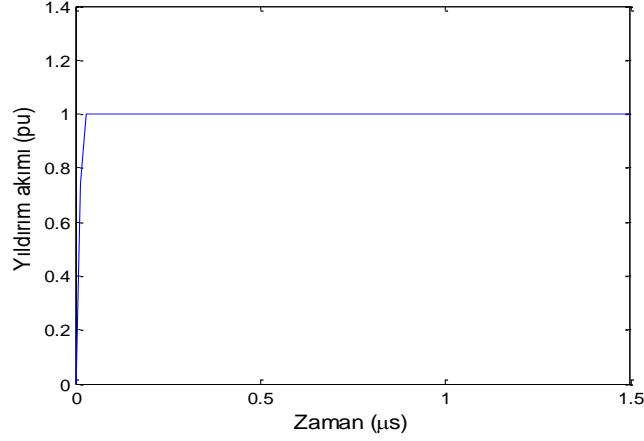
olur. Burada;

$$C_{Zf} = \begin{bmatrix} c_{11} Z_{f1} & c_{12} Z_{f2} \\ c_{21} Z_{f1} & c_{22} Z_{f2} \end{bmatrix} \quad (56)$$

$$A_{Zf} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z_{f1} & 0 \\ 0 & Z_{f2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} Z_{f1} & a_{12} Z_{f2} \\ a_{21} Z_{f1} & a_{22} Z_{f2} \end{bmatrix} \quad (57)$$

3. Yıldırım Düşen İletkenin Çevresinde Alan Dağılımının Analizi

Bir önceki bölümde elde edilen eşitlikler MATLAB programı kullanılarak modellenmiştir. Yıldırımın düştüğü bir iletkenin paralelindeki diğer bir iletkende indüklediği gerilim- V_{S2} değeri farklı koşullar için elde edildi. Öncelikle h_1 ve h_2 değerleri sabit tutulup, d değeri değiştirilerek uzaklığın indüklenen gerilime etkisi incelendi. Daha sonra, iki iletken arasındaki uzaklık d ve ikinci iletkenin yüksekliği h_2 sabit tutulup, birinci iletkenin yüksekliğinin değişimiyle ikinci iletkende indüklenen gerilimdeki değişiklik gözlemlendi. Üçüncü durumda d ve h_1 sabit tutulup h_2 değeri değiştirildi. Buradaki analizlerde indüklenen gerilimlerin tepe noktalarını daha iyi görmek için yıldırım akımının dalga şekli rampa olarak alınmış ve şekil 6' da gösterilmiştir. Yıldırım akımının birim değeri (pu-per unit) 0.1 μ s den daha kısa bir sürede tepe değerine ulaşmaktadır.

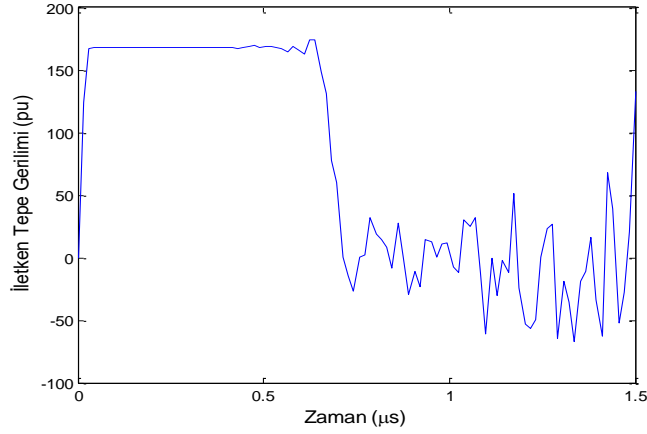


Şekil 6. Yıldırım akımının dalga şekli

3.1. İletkenler arası mesafenin indüklenen gerilimdeki etkisi

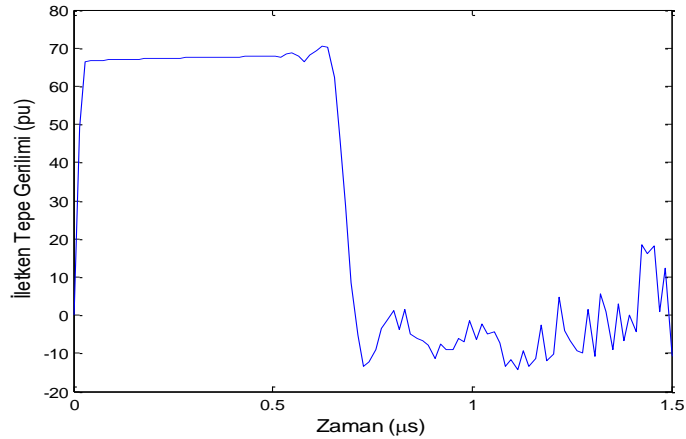
Uzaklığın indüklenen gerilim üzerindeki etkisi, yükseklikler 100 m’de sabit tutulup iletkenler arası mesafe $d=1$ m, $d=25$ m, $d=50$ m olmak üzere üç farklı değer verilerek hesaplanmıştır.

Örnek 1: $d=1$ m alındı. Sonuç Şekil 7 ‘de verilmiştir.



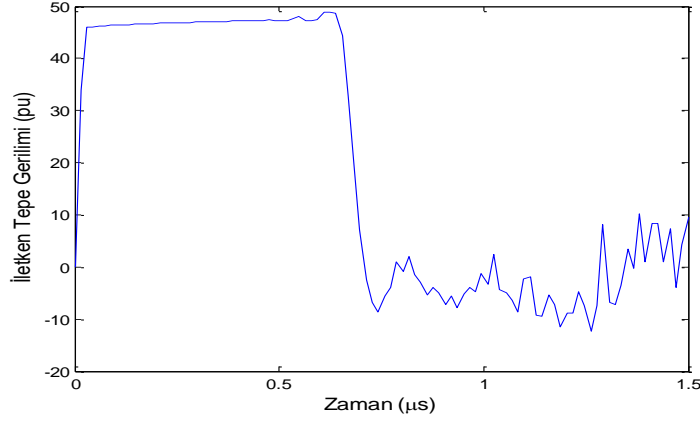
Şekil 7. $h_1=100$ m, $h_2=100$ m ve $d=1$ m iken benzetim sonucu

Örnek 2: $d=25$ m alındı. Sonuç Şekil 8 ‘de verilmiştir.



Şekil 8. $h_1=100$ m, $h_2=100$ m ve $d=25$ m iken benzetim sonucu

Örnek 3: $d=50$ m alındı. Sonuç Şekil 9 ‘da verilmiştir.



Şekil 9. $h_1=100$ m, $h_2=100$ m ve $d=50$ m iken benzetim sonucu

Örnek 1, Örnek 2, ve Örnek 3’ deki sonuçlara bakıldığında birinci ve ikinci iletkenin boyu h_1 ve h_2 sabit tutulduğunda ikinci iletkende indüklenen gerilim V_{S2} , iki iletken arasındaki mesafe d ile ters orantılı olarak değiştiği görülür. Birinci örnekte, iletkenler arası mesafe 1 m ve indüklenen gerilim yaklaşık 160 pu iken son örnekte iletkenler arası mesafe 50 m’ye çıkarıldığında indüklenen gerilim yaklaşık 45 pu’ya kadar düştüğü görülür. Elde edilen sonuçlar özet olarak Tablo 1’de verilmiştir. Bu sonuca göre ikinci iletkende indüklenen gerilim değerini artırmak için iletkenler mümkün mertebe yakın tutulmalıdır.

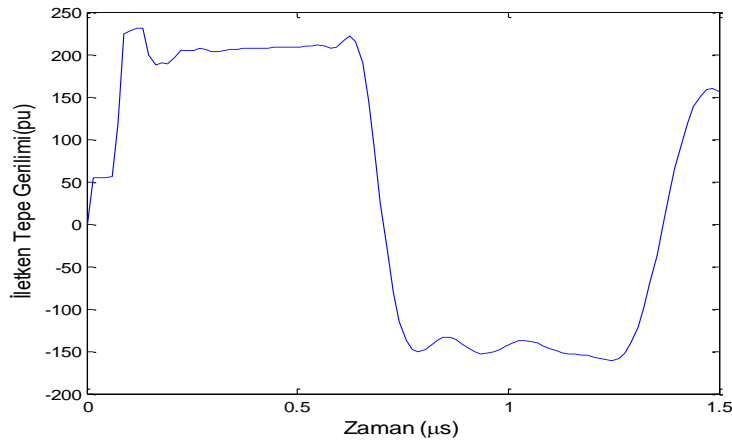
Tablo 1. İletkenler arası mesafenin etkisi

İletkenler arası mesafe	İndüklenen gerilimin tepe değeri
1 m	160 pu
25 m	70 pu
50 m	45 u

3.2. Yıldırımın düştüğü iletkenin yüksekliğinin indüklenme gerilimindeki etkisi

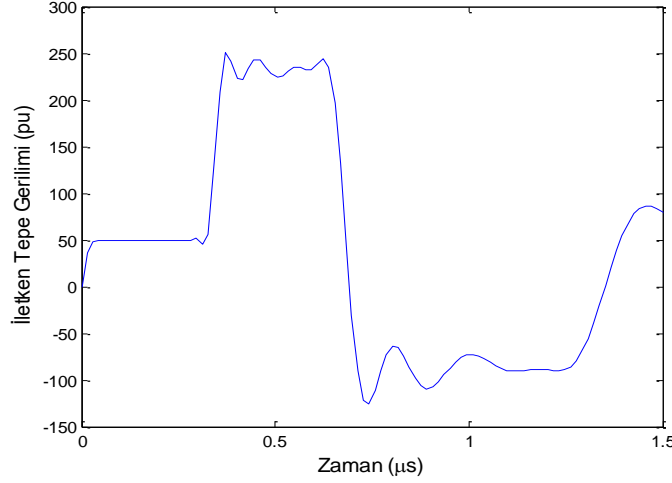
Bu bölümde yıldırım düşen iletkenin yüksekliğinin indüklenen gerilimdeki etkisini ölçmek için iletkenler arası mesafe 50 m ve ikinci iletkenin boyu 100 m’de sabit tutularak birinci iletkenin boyu h_1 sırasıyla 10 m, 50 m, 100 m olmak üzere üç farklı değer girilerek analiz edilmiştir.

Örnek 4: Birinci iletkenin yüksekliği $h_1=10$ m alınarak sonuç Şekil 10 ‘da verilmiştir.



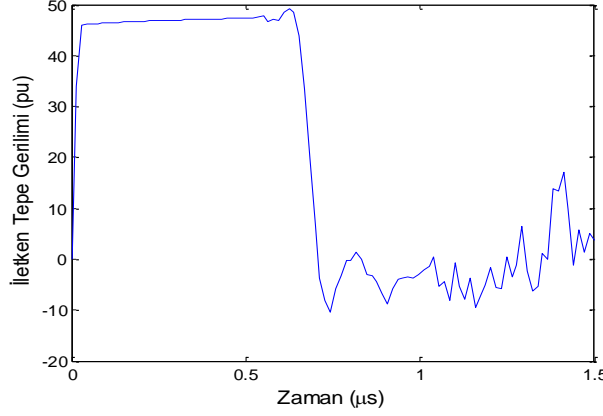
Şekil 10. $d=50$ m, $h_2=100$ m ve $h_1=10$ m iken benzetim sonucu

Örnek 5: Birinci iletkenin yüksekliği $h_1=50$ m alınarak sonuç Şekil 11 'de verilmiştir.



Şekil 11. $d=50$ m, $h_2=100$ m ve $h_1=50$ m iken benzetim sonucu

Örnek 6: Birinci iletkenin yüksekliği $h_1=100$ m alınarak sonuç Şekil 12 'de verilmiştir.



Şekil 12. $d=50$ m, $h_2=100$ m ve $h_1=100$ m iken benzetim sonucu

Elde edilen sonuçlar özet olarak Tablo 2'de verilmiştir. Örnek 4, Örnek 5 ve Örnek 6'daki sonuçlara ve Tablo 2'ye bakıldığında ikinci iletkenin boyu h_2 ve iki iletken arasındaki mesafe d sabit tutulduğunda, ikinci iletkende indüklenen gerilim VS_2 , h_1 ile ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. $h_1=10$ m iken VS_2 'nin ilk tepe değeri 55.9 pu seviyesindeyken, $h_1=100$ m 'ye çıkarıldığında VS_2 'nin ilk tepe değeri 46 pu'a kadar düştüğü görülür. Fakat direğin alt noktasından yansıma olduktan sonra tüm durumlar için tepe geriliminin yaklaşık olarak 250 pu değerine çıktığı şekillerden görülmektedir.

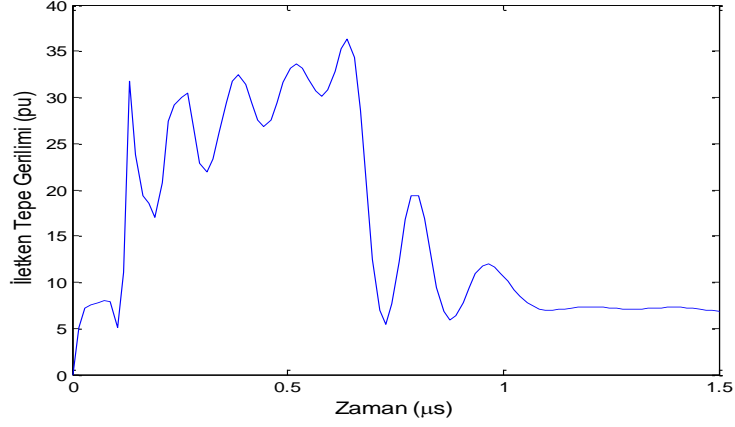
Tablo 2. Yıldırım düşen iletkenin boyunun indüklenen gerilime etkisi

Yıldırım düşen iletkenin boyu	İndüklenen gerilimin ilk tepe değeri
10 m	55.9 pu
50 m	48.6 pu
100 m	46.0 pu

3.3. Yıldırım düşen dikey iletkenin yakınındaki iletkenin yüksekliğinin etkisi

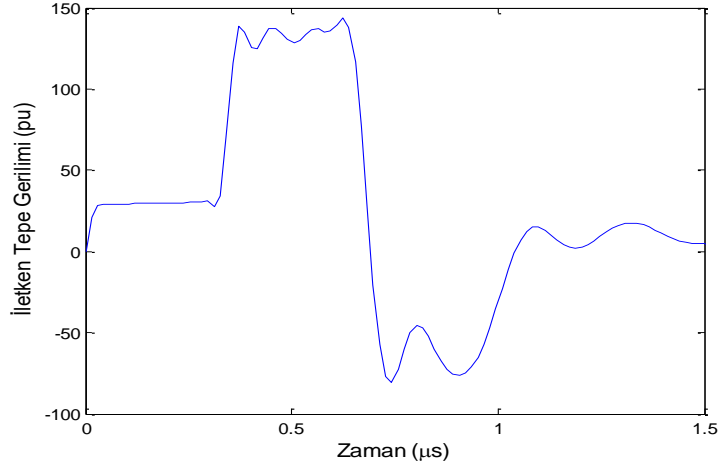
Bu bölümde yıldırım düşen iletkenin yakınındaki direğin yüksekliğinin indüklenen gerilimdeki etkisini ölçmek için iletkenler arası mesafe 50 m ve birinci iletkenin boyu 100 m'de sabit tutularak ikinci iletkenin boyu h_2 sırasıyla 10 m, 50 m, 100 m olmak üzere dört farklı değer girilerek analiz edilmiştir.

Örnek 7: İkinci iletkenin boyu $h_2=10$ m alınarak benzetme sonucu Şekil 13’de verilmiştir.



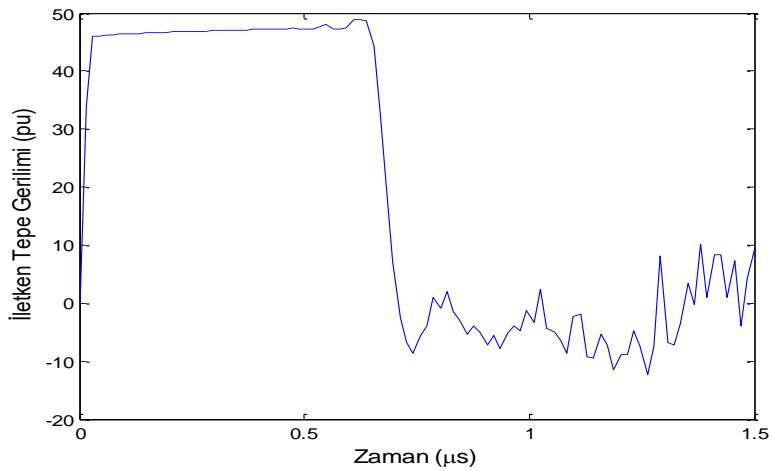
Şekil 13. $d=50$ m, $h_1=100$ m ve $h_2=10$ m iken benzetim sonucu

Örnek 8: İkinci iletkenin boyu $h_2=50$ m alındı. Benzetme sonucu Şekil 14’de verilmiştir.



Şekil 14. $d=50$ m, $h_1=100$ m ve $h_2=50$ m iken benzetim sonucu

Örnek 9: İkinci iletkenin boyu $h_2=100$ m alındı. Benzetme sonucu Şekil 15’de verilmiştir.



Şekil 15. $d=50$ m, $h_1=100$ m ve $h_2=100$ m iken benzetim sonucu

Elde edilen sonuçlar özet olarak Tablo 3’de verilmiştir. Görüldüğü gibi birinci iletkenin boyu h_1 ve iki iletken arasındaki mesafe d sabit tutulup h_2 değeri artırıldığında, ikinci iletkende indüklenen gerilimin ilk tepe değerinin giderek arttığı görülür. İkinci iletkenin boyu 10 m’den 100 m’ye çıkarıldığında indüklenen gerilimin ilk tepe değeri de 7 pu’dan 46 pu’ye kadar çıktığı görülür. Bu sonuca göre ikinci iletkende indüklenen gerilim, h_2 ile doğru orantılı olarak artacaktır. Şekillerde görüldüğü gibi direğin alt noktasından yansıma olduktan sonra 35 pu ile 140 pu arasında değişen değerlere ulaşmaktadır.

Tablo 3. Yıldırım düşen iletkenin yakınındaki direğin yüksekliğinin indüklenen gerilimdeki etkisi

Yıldırım düşen iletkenin yakınındaki iletkenin boyu	İndüklenen gerilimin ilk tepe değeri
10 m	7 pu
50 m	28 pu
100 m	46 pu

4. Yıldırım Enerjisinin Elektrik Alan Metodu İle Analizi

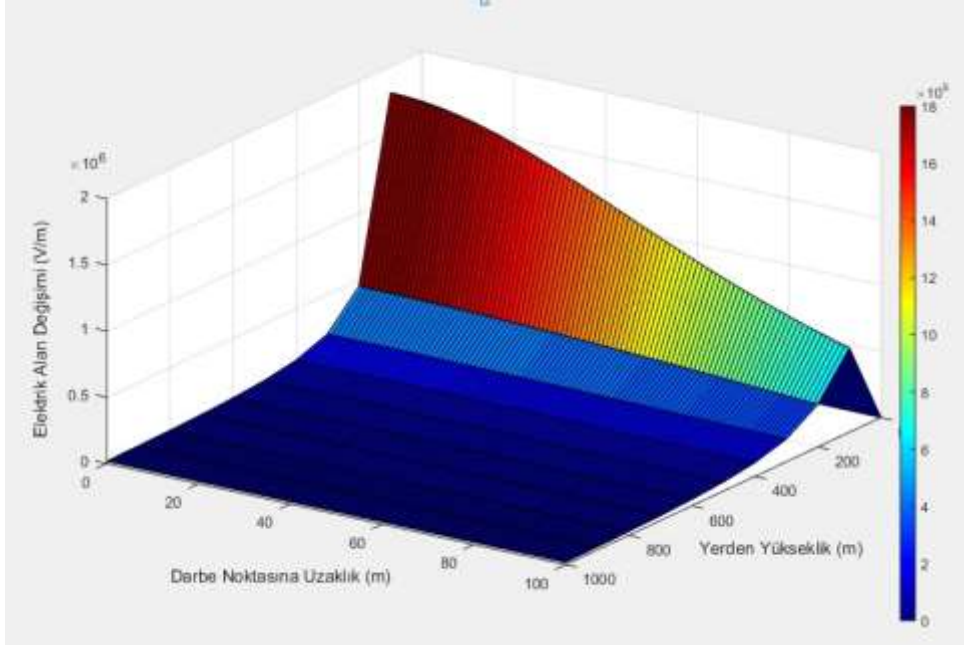
Yıldırımın açığa çıkan enerjisi direk olarak hesaplamak çok zordur. Bu yüzden yıldırım düşmesiyle yayılan enerjisi hesaplamak için birçok modelleme yapılmış ve birçok metod kullanılmıştır. Yıldırım enerjisinin tahmini ve ortalama bir değerini hesaplamak için şimdiye kadar yapılan tüm çalışmaları üç ayrı metotta sınıflandırabiliriz. Bunlar; elektrik alan metodu, optiksel metod ve akustik metod. Buluttan yere iletilen yük miktarının değerlendirildiği elektriksel metod ilk olarak Wilson tarafından gösterilmiştir. Wilson, yerden H yükseklikte bulunan bulutun merkezinde toplam yük Q iken yıldırım darbesinin D uzaklığında ölçülen alan değişimi F ’i aşağıdaki şekilde formülize etmiştir [21]:

$$F = \frac{Q}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{H}{\sqrt{(H^2 + D^2)^3}} \right) \text{ V/m} \quad (58)$$

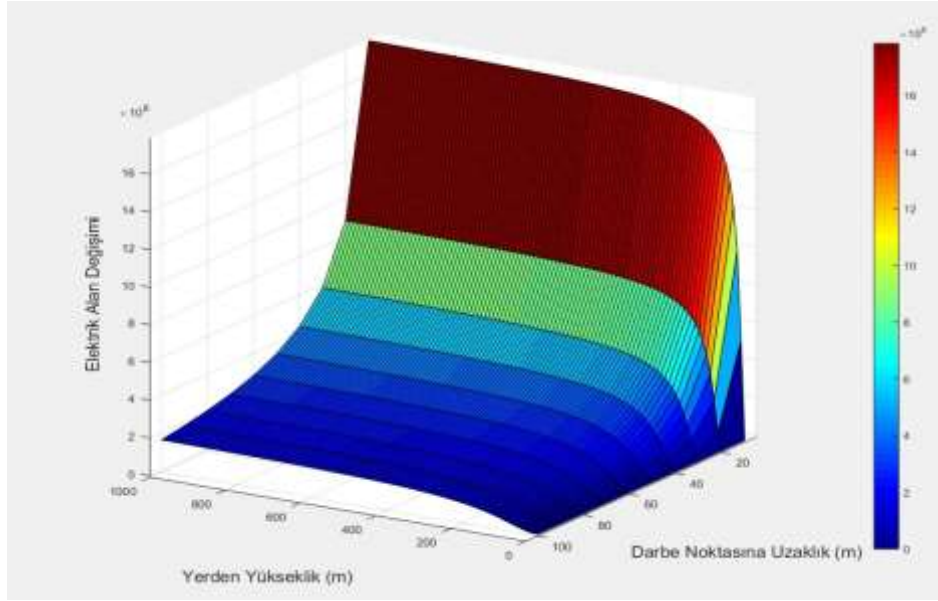
Daha sonraki çalışmalarda ise Malan, H yüksekliğinde bir bulutun ve yıldırım kanalının merkezinden D uzaklığındaki düzgün bir yıldırım öncü darbe sütunu vasıtasıyla boşalan yük miktarı Q ’nun oluşturduğu alan değişimini aşağıdaki gibi göstermiştir [21]:

$$F = \frac{Q}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{\sqrt{H^2 + D^2}} \right) \text{ V/m} \quad (59)$$

Malan’ın hesapladığı bu alan değişim formülü yıldırım öncü darbesi içindir. Bu öncü darbe tam darbeye tamamlandığı zaman (59) eşitliğinde elde edilen değer (58)’dekiyle aynı olacaktır. Bu eşitliklerde, bulutun yerden yüksekliği $H = 1000$ m ve toplam boşalan yük $Q = 1$ C alınarak yıldırım darbe noktasından 100 m’ye kadar olan alan değişimi MATLAB’da analiz edilerek benzetim sonuçları Şekil 16 ve Şekil 17’de verilmiştir. Wilson’un alan değişim formülünün benzetim sonucuna göre yıldırım darbe noktasında yani $D=0$ ‘da alan değişimi yaklaşık $1.8.10^6$ V/m iken Malan’ın formülüne göre sonsuza gitmektedir. Ayrıca Wilson (58) eşitliğini tüm yıldırım darbesi için vermişken, Malan ise (59) eşitliğini sadece öncü darbe için vermiştir. Bu yüzden Malan’ın verdiği eşitliğin benzetim sonucu daha hızlı değişim gösterirken Wilson’un eşitliği nispeten daha uzun mesafede değişim gösterdiği görülür.



Şekil 16. Wilson elektrik alan metoduna göre Yıldırım enerji analizi



Şekil 17. Malan elektrik alan metoduna göre yıldırım enerji analizi

5. Sonuç

Bu çalışmada endüktif kuplaj yoluyla kablosuz güç transferi için çok güçlü bir kaynak olarak değerlendirilebilecek olan yıldırım enerjisi s-domeninde analiz edilmiştir. Bunun için; bir iletkene yıldırım düşmesiyle yakınında yere dik duran başka bir iletkende indüklediği gerilimin analizi için yeni bir yöntem geliştirilmiş ve MATLAB benzetim programı yardımıyla sonuçlar elde edilmiştir. Öncelikle iki iletkenin ortak empedans hesabı yapılmış ve daha sonra bu iletkenlerin arasındaki uzaklık ve iletkenlerin boyu üç farklı değerde alınarak indüklenen gerilimin benzetimi yapılmıştır. Bu benzetim sonuçlarına göre iletkenlerin birbirine yakın olmasıyla indüklenen gerilim değerinin arttığı görülmüştür. Aynı şekilde yıldırım düşen telin boyu arttıkça indüklenen gerilimin azaldığı tersi olarak ikinci iletkenin yüksekliği artırıldıkça indüklenen gerilimin arttığı benzetim sonucunda gözlenmiştir.

Ayrıca yıldırım darbesiyle etrafında açığa çıkan enerjinin analizi için kullanılan elektrik alan metodunun iki temel formülü kodlanarak MATLAB'da 3 boyutlu grafiği çizilerek analizi yapılmıştır.

Yazarların Katkısı

Makale, yazarlardan Bilal TÜTÜNCÜ'nün Yüksek Lisans tezinden üretilmiş olup, makalenin yazımı, veri analizi, sonuçların yorumlanması ve revizyonların yapılmasında katkı sağlamıştır. Makalede kullanılan teorik hesaplamalar ve gerekli düzenlemelerin takibi tez çalışmasına danışmanlık yapan Prof. Dr. Asım KAYGUSUZ tarafından sağlanmıştır. Literatürün araştırılmasına ve şekillerin MATLAB yardımıyla çizimine yazarlardan Bülent URUL katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Tesla N. 1905. The transmission of electrical energy without wires as a means for furthering peace. *Electrical World and Engineer*, 1: 21-21.
- [2] Brown W.C. 1984. The history of power transmission by radio waves. *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*, 32 (9): 1230-1242.
- [3] Schlesak J.J., Alden A., Ohno T. 1985. Sharp (stationary high altitude relay platform)-rectenna and low altitude tests. *GLOBECOM'85-Global Telecommunications Conference*, December 2-5, New York, pp.960-964.
- [4] Kurs A., Karalis A., Moffatt R., Joannopoulos J.D., Fisher P., Soljačić M. 2007. Wireless power transfer via strongly coupled magnetic resonances. *Science*, 317 (5834): 83-86.
- [5] Özdemir E., Özdemir Ş., Erhan K., Aktaş A. 2017. Akıllı şebekelerde enerji depolama uygulamalarının önündeki fırsatlar ve karşılaşılan zorluklar. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2): 499-506.
- [6] Li S., Mi C.C. 2014. Wireless power transfer for electric vehicle applications. *IEEE journal of emerging and selected topics in power electronics*, 3 (1): 4-17.
- [7] Araneo R., Celozzi S., Tatematsu A., Rachidi F. 2014. Time-domain analysis of building shielding against lightning electromagnetic fields. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 57 (3): 397-404.
- [8] Rizk M.E., Mahmood F., Lehtonen M., Badran E.A., Abdel-Rahman M.H. 2015. Investigation of lightning electromagnetic fields on underground cables in wind farms. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 58 (1): 143-152.
- [9] Sheshyekani K., Paknahad J. 2014. Lightning electromagnetic fields and their induced voltages on overhead lines: The effect of a horizontally stratified ground. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 30 (1): 290-298.
- [10] Wilson C.T.R. 1921. Investigations on Lightning Discharges and on The Electric Field of Thunderstorms. *Monthly Weather Review*, 49 (4): 241-241.
- [11] Zeng R., Zhuang C., Zhou X., Chen S., Wang Z., Yu Z., He J. 2016. Survey of recent progress on lightning and lightning protection research. *High Voltage*, 1 (1): 2-10.
- [12] Rakov V.A., Uman M.A. 2003. *Lightning: physics and effects*. Cambridge University Press, 687p. Cambridge.
- [13] Miki M., Rakov V.A., Rambo K.J., Schnetzer G.H., Uman M.A. 2002. Electric fields near triggered lightning channels measured with Pockels sensors. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107 (D16): ACL-2.

- [14] Rakov V.A., Uman M.A. 1998. Review and evaluation of lightning return stroke models including some aspects of their application. *IEEE Transactions on electromagnetic compatibility*, 40 (4): 403-426.
- [15] Pasek M.A., Hurst M. 2016. A fossilized energy distribution of lightning. *Scientific reports*, 6: 30586.
- [16] Zhou H., Rakov V.A., Diendorfer G., Thottappillil R., Pichler H., Mair M. 2015. A study of different modes of charge transfer to ground in upward lightning. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 125: 38-49.
- [17] Yang F., Du L., Wang D., Wang C., Wang Y. 2017. A Novel Self-Powered Lightning Current Measurement System. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 65 (3): 2745-2754.
- [18] Bruning E.C., Thomas R.J. 2015. Lightning channel length and flash energy determined from moments of the flash area distribution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120 (17): 8925-8940.
- [19] Kaygusuz A. 2003. Uniform olmayan iletim hatlarında yıldırım aşırı gerilimlerinin s-domeni kullanılarak analizi. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [20] Hosono T. 1981. Numerical inversion of Laplace transform and some applications to wave optics. *Radio Science*, 16 (6): 1015-1019.
- [21] Mamiş M.S., Köksal M. 2001. Lightning surge analysis using nonuniform, single-phase line model. *IEE Proceedings-Generation, Transmission and Distribution*, 148 (1): 85-90.
- [22] Mamis M.S., Koksal M. 1999. Transient analysis of nonuniform lossy transmission lines with frequency dependent parameters. *Electric Power Systems Research*, 52 (3): 223-228.
- [23] Ishimaru A. 2017. *Electromagnetic wave propagation, radiation, and scattering from fundamentals to applications*. IEEE Press Wiley, 968p, New Jersey.
- [24] Kaygusuz A., Mamiş M.S., Akın E. 2005. s-Domain analysis of lightning surges in three-phase systems using nonuniform single-phase line model. *Electrical Engineering*, 87 (5): 253-259.
- [25] Tütüncü B. 2012. Yıldırım enerjisinin benzetim programı yardımıyla incelenmesi ve dikey bir iletkene yıldırım düşmesi durumunda alan dağılımlarının s-domeninde tahmini. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [26] Dorfler F., Bullo F. 2012. Kron reduction of graphs with applications to electrical networks. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, 60 (1): 150-163.

Araştırma Makalesi / Research Article

Mekanik Bir Robot Tutucusu Tasarımı ve İmalatı

Savaş KOÇ^{1*}, Cengiz DOĞAN²

¹Batman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Batman

²Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Haliliye, Şanlıurfa
(ORCID: 0000-0002-5257-3287) (ORCID: 0000-0002-1468-8462)

Öz

Tutucular, robot kol sistemlerinde gerçek işi yapan kısımlardır. Uygulamalarda kullanılan tutucular; hidrolik, pnömatik ve mekanik tahriklidir. Bu çalışmada tasarlanan tutucu mekanik olarak tahrik edilir. Bir tarafta sağ trapez vida ve diğer tarafta sol trapez vida parçalar aynı eksenle rulmanların yardımı ile iki parça olarak tasarlanmıştır. Dişliler, kasnak ve zincir kullanılarak birlikte hareket ettirilir. Kasnak zincir hareketlerinde sol ve sağ vidaların açılması ve kapanması yönleri terstir. Zincir bir tarafa çevrildiğinde, dönüşleri engellenen vidalar üzerindeki somunlar içe ve dışa doğru açılır. Tahrik sisteminde ise dik açılı bir matkap motoru kullanılmıştır. Vidalar, mekanik güç kullanılarak hareket ettirilir. Parçayı kavrayan çeneler, somunlara yerleştirilen bir V bloğu şeklinde iki karşıt parçadan oluşur. Motor hareketleri, parçanın alınması ve bırakılması sırasında mekanik sınır anahtarlarıyla kontrol edilir. Motorun parçayı tutması sırasında sıkıştırmayı önlemek için yaylar çenenin bir tarafına yerleştirilmiştir. Dişlilerin döndürülmesiyle tutucu, parçaları tutarak, kaldırarak ve istenen konuma bırakarak çalışır. Bu çalışmada, tasarlanan tutucu kullanılarak silindirik ve prizmatik malzemeler bir yerden alınarak başka bir yere bırakır. Tutucu, parçaların taşınmasına ek olarak ayrıca iki eksenle hareket sağlayarak parçanın alma ve bırakma pozisyonlarının artırılmasına da yardımcı olur. Üç eksenle hareket eden mafsallı bir robotun uçuna takılmasıyla robotun beş eksenle hareket etmesi sağlanmıştır. Beş eksenle hareket eden robot endüstride, parçaların bantlar üzerinde taşınması işlemi ve hareketli bantlar üzerinde bulunan parçaları paketleme gibi işlemlerde kullanılarak değerlendirilebilir.

Anahtar kelimeler: Tutucu, endüstriyel robot, sağ ve sol vida, açılı matkap.

Design and Manufacture of a Mechanical Robot Gripper

Abstract

Grippers are the parts that do the real work in the robot arm systems. Grippers used in applications; hydraulic, pneumatic and mechanically driven. The designed gripper in this study is driven mechanically. A right trapezoidal screw on one side and a left trapezoidal screw parts on the other side are designed in two parts with the help of bearings on the same axis. The gears are moved together by using pulley and chain. In the pulley chain movements, the direction of opening and closing of the left and right screws is inverse. When the chain is turned to one side, the nuts on the gears whose turns are blocked are opened inwards and outwards. A right-angle drill motor is used in the drive system. After the motor is assembled on the system, the retaining jaws are rotatably mounted with chains and pulleys. The jaws that hold the part consist of two opposing pieces in the form of a vee block placed on the nuts. Motor movements are controlled by mechanical limit switches during pickup and release of the part. The springs are placed on one side of the jaws to prevent compression when the motor is holding the part. By rotating the gears, the holder works by holding the parts, lifting them and releasing them to the desired position. In this study, using designed the gripper, cylindrical and prismatic materials are taken from one place to another. In addition to the carriage of the parts, the gripper also provides movement in two axes to help increase the pick-and-release positions of the part. It is attached to the end of an articulated robot that moves in three axes, so that the robot moves in five axes. The robot moving in five axes can be evaluated in the industry using processes such as transporting parts on belts and packing parts on moving belts.

Keywords: Gripper, industrial robot, right and left screws, angle drill.

*Sorumlu yazar: savas.koc@batman.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.07.2019, Kabul Tarihi: 18.02.2020

1. Giriş

İnsan vücudunun en karmaşık organlarından olan insan eli, robotik tutucuların ilham kaynağıdır [1]. Mükemmel bir düzeyde kavrama ve sıkma işlevlerinin yanı sıra gevşetme ve hissetme gibi işlevleri yapan insan eli, bu özellikleriyle robot manipülatörlerinin tasarımında çok iyi bir örnek oluşturmaktadır [2]. İnsan eline benzer mafsallı yapıları takip etmedeki en büyük zorluk, çok fazla serbestlik derecelerine sahip olmasıdır. Üç boyutlu gerçekçi bir insan eli modelinde serbestlik derecesi en az 26 olmaktadır [3]. Tutucu şeklinde kavrama yapma becerisine sahip iki parmağı olan bir mikro tutucu sistemiyle tutma işlemini gerçekleştirme ve iki serbestlik derecesine sahip insan parmağı hareketlerini gerçekleştirecek bir eklem tasarlanmıştır [4,5]. İnsan elinin eklem yapısına uygun bir robotik el tasarımını gerçekleştirirken hata payını yüksek hassasiyette azaltmak için yüksek hız ve doğrulukta taklitçi bir robot el çalışmasında PD kontrolü kullanılmıştır [6,7]. Ayrıca esnek çalışan sensörler ve servo motorla tahrik edilen robot el tasarlanmıştır [8].

Sanayi, imalat ve sağlık endüstrisinde kullanılan robotlar kaynak, taşıma, paketlenme, yapıştırma, ameliyat vb. pek çok alanda tercih edilmektedir [9]. İmalat endüstrisindeki robot kullanımıyla birlikte ürün artışı, yüksek verimlilik, kalite artışı, gıda sektöründe sağlıklı ürün elde edilmesi ve insan gücüne olan talebin azalması gibi pek çok avantaj sağlamaktadır [10]. Endüstriyel tutucuların çoğu genellikle iki ya da üç parmaklıdır. Tek tip kavrama gerçekleştirilmekte ve tek tahrikle kontrol edilmektedir. Bu tip sistemlerin kontrolü ve tasarımı kolay iken esnekliği ise yeterli olmamaktadır [11]. Her bir kavrama kolunun ne kadar basınç uygulayacağı ve nerede duracağına karar verebilmesi için farklı hesaplama yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir [12]. Bir tutucu kolunun iyi bir şekilde çalışmasını yapabildiği için tutucu kollarının iş parçasını tanıyabilmesi, bulunduğu noktanın koordinatlarının bilinmesi, hangi yönde parçanın kavranacağını tanımlaması ve iş parçasına göre tutucu kollarının pozisyonlarının bilinmesi gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir [13].

Operatörlerin yaptığı görevlerde basit ve tekrarlayıcı seçim ve yer tipi işlemlerin yapılması amacıyla kullanılan kavrama ve taşıma mekanizmaları, insan eliyle kıyaslayan yetenekli aygıtlarla sağlanmaktadır [14]. Güvenilir, hızlı ve orijinalinden bir şey kaybetmeden serbest düzensiz bir malzemenin taşıma işlemini otomatik olarak yapabilecek şekilde tasarlanan tutucu prototipi endüstriyel bir robot manipülatörüyle çalıştırılacak şekilde entegre edilmektedir [15]. Elektrik ile tahrik edilen silindirin kullanılması pnömatik veya hidrolik ile tahrik edilen silindirlerin kullanımına göre avantajlar elde edilmektedir [16]. Karşılıklı kontrolü yüzleri bulunan iş parçalarını kavrayacak bir endüstriyel robot tutucusu, paralel kollar tarafından tutulan kısıklardan ve bağlantının bir ucunda sıkıştırma çenesini taşıyan bir kuplör bağlantısından oluşmaktadır [17]. Esnek flaman ve 3D baskı kullanılarak şekil değişikliğine uğrayan nesnelere kavramak için iki parmaklı, motorlu ve çalışmalara uyum sağlayan bir tutucu, uyumlu parmaklar hareket ettirilmesiyle kavrama hareketini gerçekleştirmektedir [18].

2. Materyal ve Metot

Endüstrideki çalışmalarda farklılık gösteren iş, yapılacak parçanın tutulması ve bırakılması hareketleridir. Robotların yaptığı işi ve robotun esas çalışma alanını belirleyen parçası tutucu kol (gripper) ve sistemidir [19, 20]. Her çalışmaya özgü birer tutucu kol bulunmakla birlikte bunların kontrolünde de çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerin en önemli olanları mekanik hareketler yaptırılarak parçanın tutulması ve bırakılmasıdır. Bu çalışmada silindirik ve dikdörtgenler prizması şeklinde parçaları tutmak için üzerinde V kanalı bulunan simetrik olarak açılıp kapanan iki tutucu kola sahip bir tutucu tasarımı yapılarak imalatı gerçekleştirilmektedir. Simetrik olan tutucu kolların tahrik edilmesiyle kollar birlikte kapanarak parçayı kavraması tersi yönde ise açılarak parçayı bırakması sağlanmaktadır.

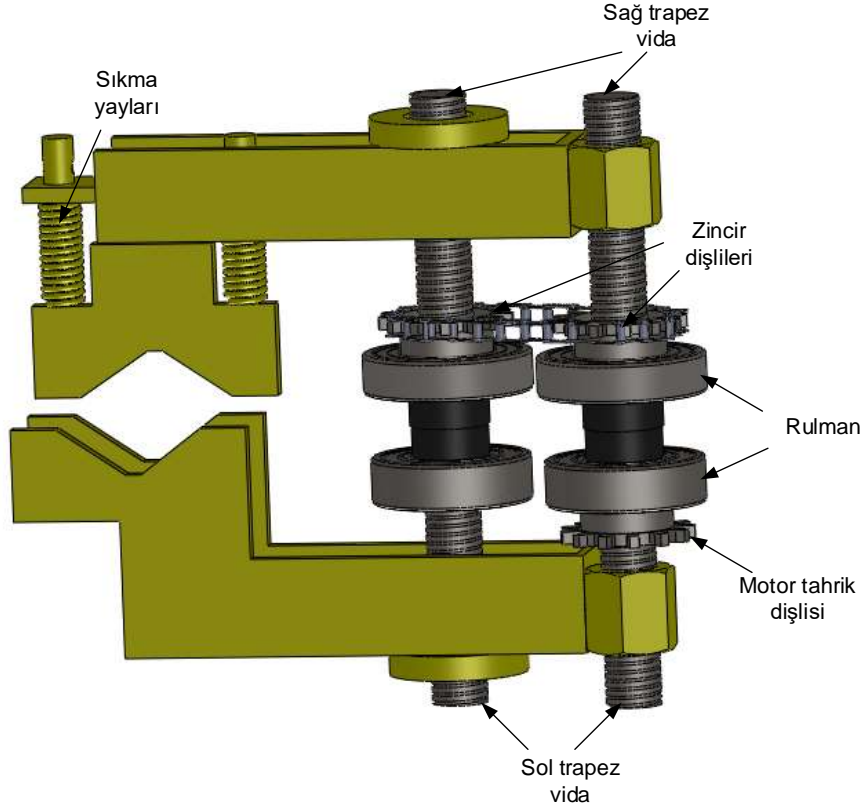
2.1. Robot tutucu tasarımı ve imalatı

Robot tutucusunun silindirik ve dikdörtgenler prizması şeklinde parçaları tutmak için Şekil 1'de görüldüğü gibi üzerinde V kanal bulunan, simetrik olarak açılıp kapanan iki tutucu kol tasarlanarak imal edilmektedir. Tutucu kollar iki adet vidalı mil vasıtasıyla simetrik olarak açılıp kapanmaktadır.



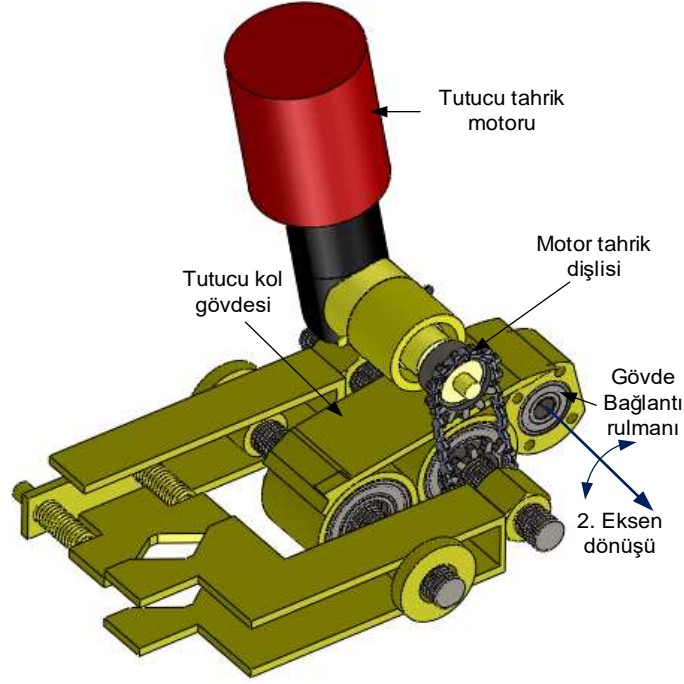
Şekil 1. Tutucu kolları

Şekil 2’de görüldüğü gibi tutucu kollar iki adet trapez vidalı miller vasıtasıyla simetrik olarak açılıp kapanmaktadır. Orta kısmından tutucu gövdesine yataklanan vidalı millerin bir tarafında sağ helis, diğer tarafında ise sol helis trapez vidalar bulunmaktadır.



Şekil 2. Tutucu kollarının bağlantı tasarımı

Miller, Şekil 3’de görüldüğü gibi üzerlerine montaj edilen zincir ve dişli sistemi ile her ikisi birlikte dönmektedir. Bir tutucu kol üzerine iki adet somun montaj edilerek simetrik olarak yerleştirilmektedir. Bu sayede miller saat yönüne çevrildiği zaman tutucu çene kapanmakta, saat yönünün tersi istikametinde çevrildiğinde açılmaktadır.



Şekil 3. Tutucu tahrik sistemi tasarımı

Tutucu kolları açıp kapatmak için redüktörlü dik açılı bir elektrik motoru kullanılarak Şekil 4’de görüldüğü gibi tutucu gövde üzerine dik olarak montaj edilerek motor miline takılan bir zincir dişli ile vidalı millere hareket verilmektedir.



Şekil 4. Trapez vidaların rulmanlarla montajı

Parçaları tutma sırasında tutucu kolun uyguladığı sıkma kuvvetini kontrol altına almak için sağ tutucu kolda bulunan V blok birbirine paralel iki silindirik mil ile kola dik olarak yataklanarak aralarına baskı yayları yerleştirilmektedir. Şekil 5’de görüldüğü gibi çenelere uygulanan kuvveti ayarlamak içinde tutucu kol ile hareketli çene arasına mikro anahtar yerleştirilerek tutucu çenenin açılıp kapanma miktarı kontrol altına alınmaktadır. Hazırlanan bir elektrik devre bağlantısıyla tutucu kol motoruna akım verildiğinde V çeneli tutucu kollar kapanarak parçaya basma kuvveti uyguladıktan sonra durmaktadır. Tutucu kolları açmak için, tutucu kol tahrik motoru ters yönde döndürülerek açılan tutucu kollar mikro anahtara temas ederek motorun durması sağlanmaktadır. Bu sayede silindirik veya prizmatik parçalar robot tutucu kolu çeneleri arasına konsantrik olarak tutulmaktadır.



Şekil 5. Tutucunun parçayı kavraması ve bırakması

2.2. Robot tutucusu 1. ve 2. eksen hareketleri

Robot manipülatörleri incelendiğinde robotların hareketlerini yapmak için ilk 3 eksen kullanılırken diğer eksenler ise robot uç işlevcisinin konumu ve yöneliminde kullanılmaktadır. Kinematik denklemler incelendiğinde robotun esas hareketini yapan ilk üç eksen yanında döndürme merkezleri aynı olan euler bilekliği veya eklem kaçıklığı olan bilekler kullanılarak uç işlevcisinin döndürme denklemleri oluşturulmaktadır. Bu çalışmada tasarımı yapılan gripper ucuna takılacak olan robot kolun uç işlevcisi görevinin yanı sıra hareketini sağlayan ilk üç eksen sonra 4. ve 5. eksen görevini görmektedir. Gripper üzerinde tasarlanan yapıyla sadece kavrama görevi değil aynı zamanda 2 eksen görevini de yerine getirmektedir.

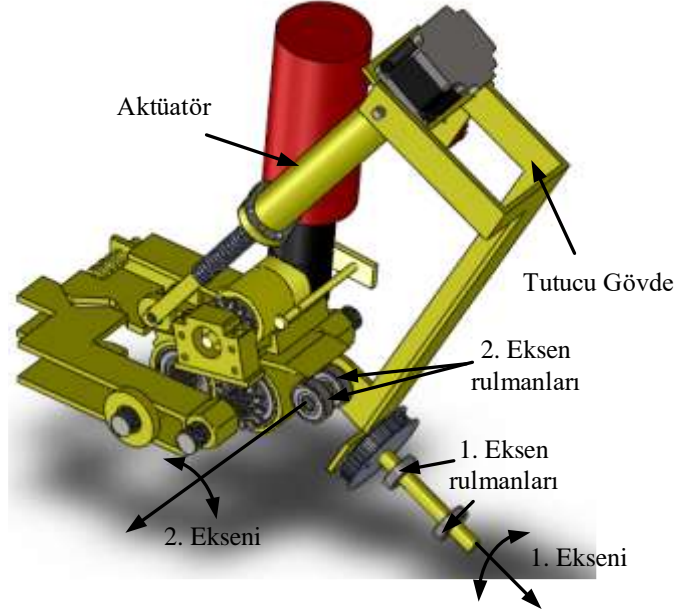
Belirli bir pozisyondaki parçaları tutabilmek için robot tutucusunun tahrik sistemleri tarafından 1. ve 2. eksenlerde kontrollü olarak dönmesi sağlanmaktadır. Şekil 7’de görüldüğü gibi 2. eksen hareketi için vidalı millere paralel olarak montaj edilen gövde bağlantı rulmanlarını hareket ettirmesi için step motor tahrikli rulmanlı vidalı milli aktüatör kullanılmaktadır. Bu aktüatörde rulmanlı somun step motor miline tespit edilen borunun uç kısmına montaj edilmektedir.



Şekil 7. Tutucu taşıyıcı gövdesi tasarımı

Vidalı mili tutucu gövdeye rulmanlarla Şekil 7’de görüldüğü gibi montaj edilerek ucunda rulman montaj edilen borunun step motor tarafından döndürülmesi ile tutucu gövde bağlantı rulmanları 2. eksen doğrultusunda 90 derece dönmesi sağlanmaktadır. Robot tutucu aksamın robot kol ucuna

montajının yapılabilmesi için robot kolun uç kısmına birbirine paralel iki rulman kullanılarak tutucunun 1. eksen hareketini yapan mil rulmanlara yerleştirilerek eksen etrafında dönmesi sağlanmaktadır. 1. eksen tutucu gövde bağlantı mili robot kolu uçuna montaj edilen bir step motor triger bağlantısı sistemi ile kontrollü olarak 180 derece dönmesi sağlanmaktadır. Bu sayede robot tutucusu herhangi bir pozisyondaki parçaları tutarak 2 eksende hareket ettirerek istenilen pozisyonda bırakılması sağlanmaktadır.



Şekil 7. Tutucu kolların 1. ve 2. dönüş eksenleri

Robot tutucusunun kavrama kollarının tasarlanması, tahrik motorunun gövde üzerine yerleştirilmesi, tutucu kollarının açılıp kapanmasını kontrol altına alınması ve tutucunun iki ekseninin montajı yapılarak Şekil 8’de görüldüğü gibi bir robot kol ucuna montajı yapılarak çalıştırılmaktadır.



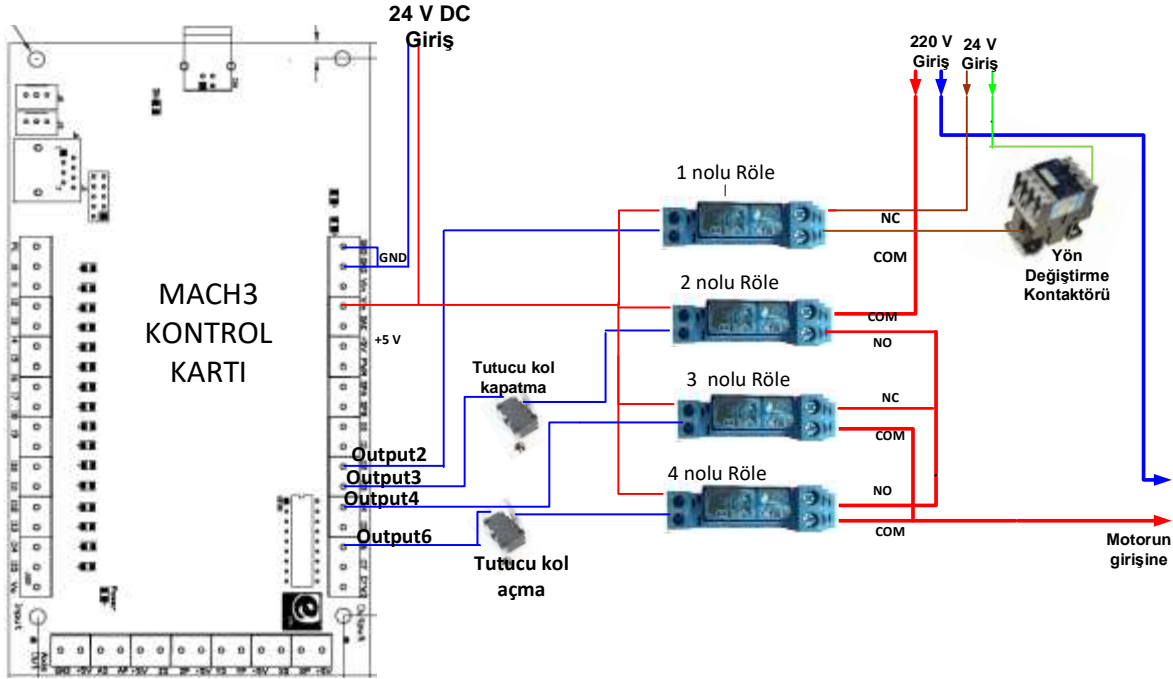
Şekil 8. Robot tutucusunun robot kola montajı

2.3. Tutucunun kontrolü

Motoru sağa ve sola çevirmek için 4 adet yön girişi bulunan ve bu girişleri bağlamak içinde 2 açık ve 2 kapalı kontağı bulunan 24 V AC kontaktörü kullanılmaktadır. Kontaktör açık iken motoru sağa çevirmek

için 1 nolu 24 V DC kontaktörü aktif duruma getirilerek normalde açık ve kapalı kontaklar üzerinden 1 ve 2 ile 3 ve 4 uçları kısa devre edilmektedir. Motoru sola çevirmek için 1 nolu kontaktörün enerjisi kesilerek kontaktör kapalı duruma getirilerek 1 ve 3 ile 2 ve 4 nolu uçlar kısa devre edilmektedir.

Robot tutucu kollarını hareket ettiren vidalı milleri çevirmede 220 V AC motorunun, tutucu kolları açma ve kapamada sınır anahtarlarının ve motorun çalıştırılması için Şekil 9'da görüldüğü gibi 1, 2, 3 ve 4 nolu 4 adet 24 V DC kontaktörünün kontrolünü sağlamak amacıyla Mach3 kartı Output 2, 3, 4 ve 6 numaralı çıkışları kullanılmaktadır. Bu çıkışların kullanılması için Mach3 programında kullanılan kartın tanımlanması yapılarak output pinlerinin aktif edilerek çalışmaya hazır duruma getirilmektedir.



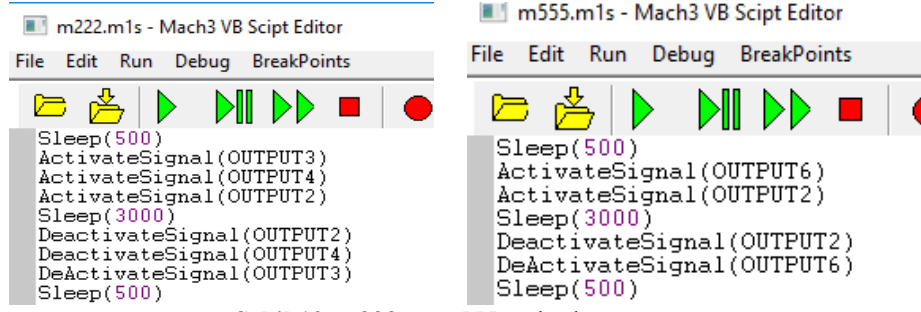
Şekil 9. Tutucu kol motorunun röle ve kart bağlantısı

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada kullanılan mekanik robot tutucusunu tahrik eden motorun mevcut piyasada bulunan matkap motoru olduğundan kontrol edilmesinde zorluklar oluşturmaktadır. Pnömatik, hidrolik ve mekanik tutucu tahriklerinde kullanılan kontrol mekanizması belli çalışma sınırlarında açma ve kapama hareketleri yapmaktadır. Bu tür sistemlerde kullanılan motorların ilerlemesi ve nerede duracağı belli olmasına karşın bu çalışmada kullanılan motorun çalışmalarını sınırlandırmak için mekanik sınır anahtarlarından ve yaydan yararlanılmaktadır. Sistemde kullanılan 3 adet sınır anahtarı ile tutucunun ne kadar açılacağını, ne kadar kapanacağını ve parçayı kavrama esnasında ne kadar sıkmadan sonra motorun enerjisini keseceğini belirlemek için kullanılmaktadır. Sınır anahtarlarının kullanılmasıyla sistem kontrol edilirken bu anahtarların otomatik olarak yapılması için de kontrol kartının alt programları olan makrolardan yararlanılmaktadır. Kullanılan makroların kodları çalışmaya özgün olarak yazılarak sistemin açılması ve kapanması işlemi gerçekleştirilmektedir. Makroların çalıştırılması ve isimlendirilmesinde m, 2 ve 5 karakterlerinden oluşturulmasına dikkat edilmektedir. Mach3 programında hazırlanan makroların m harfiyle başlaması, sistemde makroların çalıştırılması ve bu makroların ekrana yazdırılmasında kolaylık sağlanması için sadece 2 ve 5 rakamlarından oluşan makro isimlerinden yararlanılmaktadır. Böylece makroların robot yörüngesinde kullanılması ve robotun işlemi otomatik olarak yapmasının yanı sıra bu makrolar bir sistem yardımıyla Mach3 ekranına yazdırılarak kullanılmaktadır.

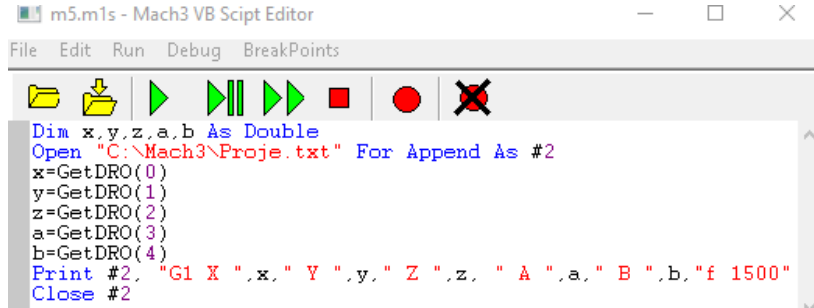
Şekil 10'da görülen m222 makrosu ile robot tutucu kolların kapatılması ve m555 makrosu ile açılması sağlanmaktadır. Tutucu kol parçaya yaklaştıktan 0.5 saniye sonra tutucu kolları kapatmakta 3 saniye bekledikten sonra aktif olan çıkışları açarak 0.5 saniye sonra çalışmasına devam etmektedir. Aynı şekilde robot durduktan 0.5 saniye sonra tutucu kolları açmakta 3 saniye bekledikten sonra aktif olan

çıkışları pasif yaparak tutucu kol motorunun enerjisi keserek 0.5 saniye sonra çalışmasına devam etmektedir.



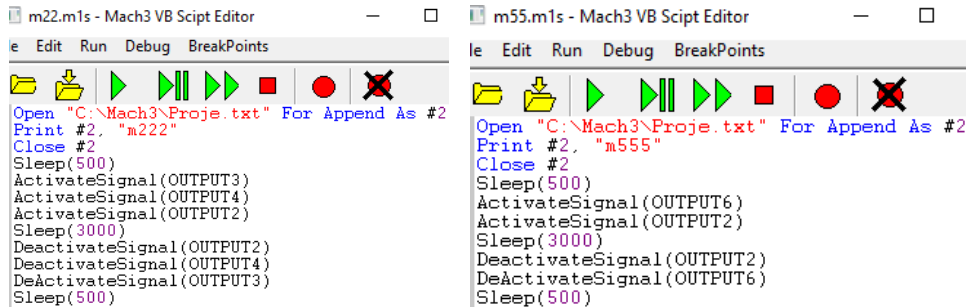
Şekil 10. m222 ve m555 makroları

Şekil 11'deki m5 makrosu, robot hareketlerine ait eksen değerlerini metin dosyasına yazdırmaktadır. Mach3 programında X eksen için 0, Y eksen için 1, Z eksen için 2, A eksen için 3, B eksen için 4 ve C eksen için 5 kullanılarak GetDRO komutu ile her eksenin aktif olan son eksen değerleri alınarak değişkene tanımlanmaktadır. Alınan eksen değerleri satırın başına G1 doğrusal hareket kodu ve satır sonuna da f ilerleme hızı eklenerek metin dosyasına sırasıyla yazdırılarak kapatılmaktadır. Satır başına yazdırılan G kodu ve sonuna yazılan f ilerleme hızı değeri robotun yörüngesi için gerekli olan kod oluşturulduktan sonra robota yüklendiğinde robot burada kullanılan G koduna göre hareketini yapmaktadır.



Şekil 11. m5 makrosu

Şekil 12'de görülen m22 makrosu robot kolun yörüngesinin belirlenmesi amacıyla gitmesi gereken noktaların eksen değerlerini kaydetmek ve tutucunun parçayı alma noktasına geldiğinde kavrama hareketini yapması için m222 makrosunu hareket yörüngesine yazdırmaktadır. M55 makrosu da tutucunun parçayı bırakma noktasına geldiğinde kolların açılarak parçayı bırakması hareketi için m555 makrosunu hareket yörüngesine yazdırmaktadır. Robot hareket yörüngesi belirlendikten ve yörünge boyunca gidecek noktalar ile bu noktaların eksen değerlerine G1 ve f değerleri eklendikten sonra oluşturulan dosya programa yüklenerek çalıştırıldığında parçanın alma pozisyonuna geldiğinde m222 makrosuyla parçayı alarak m555 makrosuyla da parçayı bırakarak görevini yapmaktadır.



Şekil 12. m22 ve m55 makroları

Robotların hareketlerini oluşturan eksenlerin tasarlanması ve bunların kontrollerinin yapılması robot teknolojisi için ne kadar önemliyse robotların yaptıkları işleri belirleyen robot işlevcisi olan tutucularda o kadar önemlidir. Robotun hareketlerindeki farklılıklardan hareketle robotların sınıflandırılması yapıldığı gibi tutucuların da çalışma şekilleri, parçayı kavrama ve tahrik sistemi de robot tutucularının sınıflandırma parametrelerini oluşturmaktadır. Çalışma alanlarına göre oluşturulan robotların tutucuları, hidrolik, pnömatik ve elektrikle tahrik edilen sistemleri kullanarak hareket etmektedir. Elektrikle tahrik edilen sistemlerde genellikle step veya servo motorlar kullanılmaktadır. Robot tutucularının kavrama çeneleri genellikle 2 veya 3 kolla yapılmaktadır. Bu çalışmada tasarlanan robot tutucusu mekanik olarak kavrama işlemi yapmaktadır. İki tarafına yerleştirilen sağ ve sol trapez vidalar simetrik olarak açılıp kapanmasıyla parça düzgün bir şekilde kavranmaktadır. Step motor yerine dik açılı bir elektrik motoru kullanılarak parçanın tutulmasıyla birlikte bırakılma işleminde dişlilerden kaynaklı tutucuların açılmasında tıkanıklık yaşanmaması ve sistemde daha fazla yük taşıma sağlanması için kullanılmaktadır. Step ve servo motor ile tasarlanan sistemlerde dişlilerin birlikte çalışması esnasında dişlilerin pozisyonlarından kaynaklı açılması için gerekli olan güç motor tarafından sağlanamadığında sistemin otomatik ve kontrollü olarak çalışmasında problemler oluşturmaktadır. Motorun sıkma miktarını ayarlamak ve sıkma esnasında kullanılan baskının bir kısmını karşılamak ve açılmasında dişlilerden kaynaklı sıkışmaları engellemek için bir kolun arkasına iki mil yerleştirilerek bu millerin üzerine montaj edilen yaylar kullanılmaktadır. Tutucu kolların açılıp kapanmasını kontrol altına almak için sınır anahtarları yerleştirilerek açılma ve kapanma miktarı, motorun sıkma miktarı ve boşta çalışma esnasında kapanması durumunda sıkışmaları engellemek gibi hataların oluşmasının önüne geçilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan mekanik tutucu içine yerleştirilen 25-75 mm çapında silindirik veya dikdörtgen parçaların alınması, taşınması ve bırakılması işlemlerinde çalışmaktadır. Daha küçük çaptaki veya daha büyük çaptaki parçaları almada hataların önüne geçmek için sistemi sınırlandırmak amacıyla sınır anahtarları kullanılmaktadır. Sistemde vidalı miller kullanıldığından millerin sıkmasında vida dişlerinin somunlar üzerinde oluşturduğu kuvvetlerinin etkisiyle açma esnasında sıkılmak için gerekli olan kuvvetten daha fazla bir kuvvete ihtiyaç duyulmaktadır. Tutucuda step motor kullanıldığında parçayı kavraması sırasında bir sorun ile karşılaşmamasına karşın açma esnasında aynı torktaki step motorun uyguladığı kuvvet yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizliği ortadan kaldırmak için iki tutucu koldan birine sıkma kuvvetinin bir kısmını karşılamak için iki adet yay kullanılmaktadır. Bu yaylar sistem kapama esnasında sıkma kuvvetinin bir kısmını geri teperek hataların önüne geçerken tutucunun taşıdığı parçanın ağırlığında olumsuz etki yarattığı saptanmaktadır. Yayların oluşturduğu olumsuz etki ise tutucu 5 kg üzeri ağırlıkların taşınmasında yayın esnemesinden dolayı parçayı dik tutmakta zorlanmaktadır. Tüm özellikler dikkate alındığında sistem 25-75 mm çapında ve 0-5 kg ağırlığında bulunan malzemeleri taşıma kapasitesine sahip olduğu saptanmaktadır. Sistemi kontrol etmek ve robotun hareket yörüngesinde tutucunun kullanımını sağlamak için oluşturulan makrolar bir robot için genelleştirilerek robotun beş eksenle kontrollü bir şekilde kullanılması sağlanabilmektedir. Bu sistemin çalıştırılmasında ve robotun kontrol edilmesinde kullanılan makrolar daha önce CNC sistemlerinde kullanılan G kodlarından esinlenerek hareket oluşturulmaktadır. Mach3 ile kontrol edilmesinde maliyetin düşürülmesine karşın haberleşme portallarının oluşturduğu sıkıntılarda bu sistemin kullanılmasında engel oluşturmaktadır.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu tutucu endüstride parçaları güvenli bir şekilde bantlar üzerinden alıp başka çalışmalar için kullanılan bant sistemlerine yerleştirme işlemlerinde kullanılabilirdiği gibi parçaların bir yerden alınarak bir kutu ya da bir parça üzerine dizilmesi işlemlerinde de kullanılabilir. Elektrik motorunun oluşturduğu torktan yararlanarak daha ağır parçalar taşınmaktadır. Tutucu mekanizma üzerinde bulunan birbirine dik iki eksen kullanılmasıyla 3 eksen hareket edebilen bir robot sisteminde montaj edilerek çalıştırabilecek şekilde tasarlanmaktadır. Tasarlanan tutucu montajı yapılarak bir robot kol üzerinde deneyerek parçaların alınması ve bırakılması işlemlerini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. 2 eksenin tutucu sistemi üzerinde bulunmasıyla uzayda 3 eksenle hareket edebilen robotlarda montaj edilerek 3 eksen olarak tasarlanan robot kolun 5 eksen olarak çalışmasını sağlamaktadır. Böylece 3 ana eksenle hareket sağlayan bir robotun uçuna takıldığında tutucu üzerinde bulunan kendi eksenleri yardımıyla 5 eksenle çalışarak iş yapabilecek kabiliyet kazandırılmaktadır.

Günümüz endüstri teknolojisinde çalışmaların büyük bir kısmını robotlar oluşturduğundan dolayı bu alanla ilgili yapılan çalışmalar da dikkat çekmektedir. Bu alanda hem robotların çalışma fonksiyonları ve kontrol sistemlerinin özellikleri hem de çalışma ortamı içerisinde parçayı işlemek veya taşımak için gerekli olan tutucuların özellikleri önemsenmektedir. Bu çalışmada tasarlanarak imal edilen tutucunun kavrama kabiliyetinin geliştirilmesi, tutucu çenelerinin silindirik ve prizmatik parçalarının yanı sıra diğer şekillere sahip nesnelere taşınmasında kullanılmak üzere tasarımının geliştirilmesi sağlanmalıdır. Kullanılan motorun kontrol sisteminin bulunmaması ve çalışma sınırlarının belirlenmesinde kullanılan sınır anahtarlarının oluşturduğu ekstra maliyetinin azaltılması için kontrol edilebilen motorların sistemde çalışmasını sağlayacak tasarımların geliştirilmesine olanak sağlanmalıdır.

Teşekkür

Bu tutucu tasarım ve montajında proje desteğini sağlayan Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü (HÜBAK)'ne teşekkür ederim.

Yazarların Katkısı

Tutucunun tasarımı ve imalatında yazarlar eşit oranda, makalenin yazımında Savaş KOÇ (%75) oranında katkı sunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Karaçizmeli C., Gökçe Ç., Dilek T. 2014. Robotik El Projesi. 22nd Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU), Trabzon, pp.473-476.
- [2] Özkan S.S., Karayel D., Atalı G., Gökbayrak İ. 2007. Esnek Algılayıcı Kontrollü Robot El Tasarımı ve Gerçeklenmesi. Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 5 (3): 35-40.
- [3] Bray M., Koller-Meier E., Müller P., Schraudolph N.N., Van Gool L. 2005. Stochastic Optimization for High-Dimensional Tracking in Dense Range Maps. IEE Proceedings-Vision, Image and Signal Processing, 152 (4): 501-512.
- [4] Lan C.C., Lin C.M., Fan C.H. 2011. A Self-Sensing Microgripper Module with Wide Handling Ranges. IEEE/ASME Transactions on Mechatronics, 16 (1): 141-150.
- [5] Ryew S., Choi H. 2001. Double Active Universal Joint (Dauj): Robotic Joint Mechanism for Human-Like Motions. IEEE Transactions on Robotics and Automation, 17 (3): 290-300.
- [6] Xu Z., Todorov E. 2016. Design of a Highly Biomimetic Anthropomorphic Robotic Hand Towards Artificial Limb Regeneration. 2016 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA). IEEE, Stockholm, pp.3485-3492.
- [7] Hoshino K. 2007. Copycat Hand-Robot Hand Generating Imitative Behaviour at High Speed and with High Accuracy. Humanoid Robots: New Developments, IntechOpen, 582s. Vienna.
- [8] Hande J.Y., Malusare N., SubodhSawarbandhe H.D. 2015. Design for Robotic Hand Using Flex-sensor. International Journal of Advanced Research in Electronics and Communication Engineering (IJARECE), 4 (12): 2846-2850.
- [9] Kayışlı K., Uğur M. 2017. Fuzzy Logic and PID Control of a 3 DOF Robotic Arm. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 5 (4): 223-233.
- [10] Gray J.O., Al Janabi T.H. 1976. Toward the Numerical Design of Nonlinear Feedback Systems by Zakian's Method of Inequalities. IFAC Proceedings, 9 (3): 327-334.

- [11] Gökbayrak İ., Özkan S.S., Karayel D., Atali G. 2016. Esnek Algılayıcı Kontrollü Robot El Tasarımı ve Gerçeklenmesi Üzerine Bir Çalışma. 4th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science (ISITES2016), Antalya, pp.954-960.
- [12] Brown E., Rodenberg N., Amend J., Mozeika A., Steltz E., Zakin M.R., Lipson H., Jaeger H.M. 2010. Universal Robotic Gripper Based on the Jamming of Granular Material. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107 (44): 18809-18814.
- [13] Snyder W.E., Clair J.S. 1978. Conductive Elastomers as a Sensor for Industrial Parts Handling Equipment. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 27 (1): 94-99.
- [14] Chua P.Y., Ilschner T., Caldwell D.G. 2003. Robotic Manipulation of Food Products—a Review. *Industrial Robot: An International Journal*, 30 (4): 345-354.
- [15] Kolluru R., Valavanis K.P. Hebert T.M. 1998. Modeling, Analysis, and Performance Evaluation of a Robotic Gripper System for Limp Material Handling. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part B (Cybernetics)*, 28 (3): 480-486.
- [16] Tavakoli M., Zakerzadeh M.R., Vossoughi G.R., Bagheri S. 2005. A Hybrid Pole Climbing and Manipulating Robot with Minimum Dofs for Construction and Service Applications. *Industrial Robot: An International Journal*, 32 (2): 171-178.
- [17] Brockmann K.H., Molder K.P., Wauer G. 1983. Industrial Robot Having a Gripping Device. U.S. Patent No: 4,368,913.
- [18] Liu C.H., Chen T.L., Chiu C.H., Hsu M.C., Chen Y., Pai T.Y., Peng W.G., Chiang Y.P. 2018. Optimal Design of a Soft Robotic Gripper for Grasping Unknown Objects. *Soft Robotics*, 5 (4): 452-465.
- [19] Özçelik B., Erzincanlı F., Kandemir İ. 2001. Kumaşların Kaldırılmasında Kullanılan Robot Ellerin Karşılaştırılması ve Sistemin Tanıtımı. *Makina Tasarım ve İmalat Dergisi*, 4 (1): 11-19.
- [20] Pham D.T., Yeo S.H. 1988. A knowledge-based System for Robot Gripper Selection: Criteria for Choosing Grippers and Surfaces for Gripping. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 28 (4): 301-313.

Araştırma Makalesi / Research Article

Fırçasız DC Motorunun Eksen Kaçıklığı ve Kırık Mıknatıs Arızalarının Tespitinin Bilgisayar Benzetimi ile Yapılması

Mehmet Recep MİNAZ*

*Siirt Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Siirt
(ORCID: 0000-0001-8046-6465)*

Öz

Bu çalışma fırçasız DC motorlarda (BLDC) oluşabilecek arızalar önceden belirlenerek motor çalışmasının devamlılığının sağlanması ve oluşabilecek olumsuzlukları önlemek açısından önem taşımaktadır. Hem arıza tespiti ve arıza şiddetinin belirlenmesi hem de sabit mıknatıslı motorunun tasarımı sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak motor analizleri yapıldı. Sonlu elemanlar yöntemiyle sağlıklı motor, arızalı motor ve bu arızaların farklı şiddetlerinde simülasyonlar gerçekleştirildi. Endüksiyon motoru için Hızlı Fourier Dönüşümü (FFT) uygun görülürken BLDC motoru için trapezoidal sinyal çıkışından dolayı Dalgacık dönüşüm (WT) yöntemi kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada daha az belirgin olmayan durum analiz edilmiştir. FFT ve WT ölçülenler ile iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Önerilen yöntemi kullanarak stator akımı ve stator geriliminin sabit mıknatıs arıza tespiti için yararlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, farklı sınıflandırıcılar kullanarak karşılaştırma yapılmıştır. İncelenen k-NN, MLP ve RF algoritması sınıflandırma da doğruluğunun oldukça kayda değer olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Fırçasız DC motor, sinyal işleme, arıza tespiti.

Broken Rotor Magnet and Eccentricity Faults Detection of Brushless DC Motor Simulation Model

Abstract

This study is important in order to ensure the continuity of the motor operation by preventing faults that may occur in brushless DC motors (BLDC) and to prevent possible negativities. Both the detection of the fault and the determination of the severity of the fault and the design of the permanent magnet motor were carried out using the finite element method. Motor analysis was performed using finite element method. Simulations of healthy motor, defective motor and different severities of these faults were performed by finite element method. While Fast Fourier Transform (FFT) was found suitable for induction motor, wavelet transform (WT) method was used for BLDC motor because of trapezoidal signal output. This study was less pronounced in the non-state analysis. FFT and WT were in good agreement with those measured. Using the proposed method, it has shown that stator current and stator voltage are useful for permanent magnet fault detection. In addition, comparisons were made using different classifiers. The accuracy of the k-NN, MLP and RF arguments used was found to be quite significant.

Keywords: Brushless DC motor, signal processing, fault detection.

1. Giriş

Fırçasız doğru akım motorları (BLDC) son yıllarda endüstride büyük avantajlar sağlaması nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmiştir. BLDC motorlar verimliliklerinin yüksek olması, yüksek güç faktörüne sahip olması ve daha az bakıma ihtiyaç duyması gibi avantajlara sahiptir [1]. Rotorunda sargılar yerine sabit mıknatıslar yerleştirilmektedir. Bu makineyi ayırt eden en önemli ve karakteristik özelliği de rotorunda sargı bulunmamasıdır. Sargıların işlevini gören rotor mıknatısları sayesinde motor kayıplarının azalmasının yanı sıra ağırlık ve hacminin de azalması sağlanmıştır. Böylece aynı güçte olan

*Sorumlu yazar: recminaz@gmail.com

Geliş Tarihi: 24.07.2019, Kabul Tarihi: 06.12.2019

makinalara göre daha avantajlıdır. Sürücü sistemi olmadan sürülemeyen bu motorlarda hassas hız ve konum kontrolü yapıldığından motorun sağlıklı çalışması oldukça önemlidir. Motordaki herhangi bir arızanın motorun hassasiyetini etkilemesi söz konusu olduğundan, arıza tespitinin önceden yapılması bu motorlarda önemlidir [2,3]. Sabit mıknatıslardaki önemli gelişmeler sabit mıknatısın elektrikli makinelerde kullanılmasını sağlamıştır. Konvansiyonel DC motorların rotorundaki konvansiyonel alan sargılarının sabit mıknatıs ile değiştirilmesi ile alan devresi bakır kayıplarını daha da azaltılması ve net verimlerini arttırdı. Bu sabit mıknatıslı makineleri, yüksek verimlilik, yüksek tork yoğunluğu, esnek tasarım kompakt boyutu ve yüksek dinamik performans nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır hale geldi [4,5]. Karmaşık çalışma koşulları, dar montaj alanı ve zayıf ısı yayma ortamı nedeniyle, BLDC motorlar üç ana kategoriye ayrılabilir: yüksek bir arıza olasılığına sahiptir: stator arızası, rotor arızası ve yatak arızası dinamik eksantriklik arızası (DEF) bir tür mekanik arızadır [6]. Hava boşluğundaki dengesizliğin artmasından dolayı mekanik ve elektromanyetik titreşimlere neden olmaktadır [7]. Demagnetizasyon arızası hava boşluğu akı dağılımını bozar. Bozulan bu akı dağılım bozukluğu dengesiz manyetik çekime ve akım harmoniklerine neden olur. Buda titreşim ve akustik gürültü oluşturur. Ayrıca rulmanların zorlanmasına neden olabilir. Bazı durumlarda, Sürekli mıknatıs parçalar halinde kırılır ve hava boşluğuna düşer stator sargılarına da zarar verebilir [8]. BLDC motorlarda arıza tespiti için literatürde birçok farklı yöntem önerilmektedir. Arıza tespiti yapılırken motordan alınan akım, gerilim, manyetik akı, sıcaklık, titreşim, akustik sesler, moment gibi bazı veriler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde arıza tespitinde çok sayıda başarılı olan yöntemler bulunmaktadır.

Motor akım sinyal analizi (MCSA) gibi, arıza tespitinde oldukça popülerlik kazanmıştır ve motorun çalışma sırasındaki durumunu izlemek için birçok araştırmacı tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Arıza tespitinin motor faz akımları üzerindeki etkisini incelemek amacıyla MCSA analizinde, Hilber-Huang (HHT) [8], dalgacık dönüşümü (WT) [9] ve en yaygın olarak hızlı Fourier dönüşümü (FFT) [10] gibi sayısız sinyal işleme tekniği kullanılmıştır. Günümüzde, FFT, özellikle sabit çalışma koşullarında, elektrik motorlarında arıza tespiti için en yaygın yöntem haline gelmiştir. FFT'nin başarısız olduğu konu, sabit olmayan bir durumda, yani zamanla değişen sinyallerde uygulamalara yönelik kısıtlamasıdır. Rosero ve arkadaşları [10] ile Lee ve arkadaşları [11] tarafından yapılan çalışmada vektör kontrol invertörüne sahip sabit mıknatıslı bir dq-ekseni çerçevesi ile senkronize olduğundan ve normal olarak bir sabit mıknatıslı motoru kontrol etmek için kullanıldığından q-ekseni akımının ikinci harmoniğinin değişimi bu şekilde kolayca izlenebilir. Sabit mıknatıslı dq eksen takımı çerçevesindeki q eksen akımındaki ikinci harmoniği stator kısa devre arızasının veya bir invertör açık anahtar arızasının göstergesi olarak kullanılabilir. Ebrahimi ve arkadaşları [12] ile Stavrou ve arkadaşları [13] bazı basit frekans analizine dayalı arıza tespit teknikleri ve yüksek frekanslı harmonik karşılaştırması kullanılmıştır. Her ne kadar MCSA ve harmonik karşılaştırması tabanlı arıza tespit teknikleri etkili olmasa da, nispeten basit ve motora kolayca uygulanabilir. Bununla birlikte, bu yöntemlerin tüm çalışma koşullarında kesin bir önceden tanımlanmış referans arıza eşik seviyesine ihtiyacı vardır; bu, yalnızca makineyle ilgili tüm veriler mevcut olduğunda elde edilebilir. Bugüne kadar, MCSA'da, PMSM için tatmin edici bir doğruluk seviyesine sahip hiçbir arıza modeli önerilmemiştir; Eğer doğru bir arıza eşiği tanımlanabilirse, yukarıda belirtilen yöntemler son derece yararlı olabilmektedir. Bu çalışmada manyetik giderme işlemi, dinamik ve statik eksenden kaçıklık arızasını oluşturan faktörler ele alınarak bu fenomenlerin nedenleri ve arıza şiddetine göre makine performansı üzerindeki etkileri durağan olan koşullar altında (tam yüklenme durumunda ve sabit hızda) arıza teşhisi için önerilen teknikler uygulanmıştır. Elde edilen sinyaller makine öğrenmesi metodlarından k-NN, MLP ve RT algoritması ile başarıyla arızanın tespitinin yapılabildiği gösterilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Sonlu Elemanlar Yöntemi

Tasarımı gerçekleştirilen BLDC motorun özellikler Tablo 1'de verilmiştir. Yapısal tasarımı tamamlanan sürekli mıknatıslı makine sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Manyetik alan analizinde, yeni tasarlanan bir elektrik makinesinin çalışma davranışlarının analizinde, tork ve moment analizlerinin gerçekleştirirken sonlu elemanlar yöntemini çok sık kullanılmaktadır. 1940 yılında önerilen bu analiz yöntemi, birçok mühendislik tasarımında, modelleme ve imalat süreç tespitinde de

kullanılmıştır. Sonlu elemanlar yöntemi elektrik mühendisliğinde ise 1970'li yıllarda manyetik devrelere uygulanmaya başlamıştır. Sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak yapılan ilk çalışma, Silvester tarafından doyumlu manyetik alan problemlerinin analizidir. Chari ve Silvester tarafından, 1971 yılında doğrusal olmayan varyasyon formüllerinin çözümü ile elektrik makinelerinde elektro manyetik alan hesaplanmıştır. Bir elektrik makinesinin taslak aşamasındaki, hareketli ve durgun konumlarındaki analizleri Sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu yöntem özellikle bir elektrik makinesinin tasarım aşamalarının kullanılmaktadır. Ayrıca bir motorun boşa veya yük şartları altında üretebileceği akı ve moment analizleri, tasarımı planlanan motorun fiziksel boyutları ve malzeme cinsi gibi özellikler üzerinde değişiklikler yaparak, mühendislik tasarımına en uygun davranış sergileyen motor ve generatör tipleri tespit edilebilmektedir.

Bu yöntemin kullanılması, imalat öncesindeki model tasarım maliyetlerinin azalmasını sağlamaktadır. Ayrıca kontrol ve tasarım teknolojisinin kusursuz bir şekilde tasarlanmasını sağlamaktadır. Bu yöntem elektrik makinesi tasarımı ile ilgili literatür araştırmalarında geniş yer bulmaktadır. Motor veya generatör iki şekilde tasarlanmaktadır. Birinci yöntem, bir eşdeğer devre oluşturmak için genel elektrik makine teorisi kullanmak, diğer yöntem ise; sayısal incelemeler yapılmak suretiyle manyetik alan dağılımının tespit edilmesidir. Eşdeğer devreler veya analitik tasarımda motorda basitleştirme varsayımı kullanılmaktadır. Basitleştirilen varsayımlarda doğrusal eksenli manyetik malzemeler, dış-oluk rotor-stator geometrileri şeklinde, en uygun varsayılan bir geometri ve makine sargılarının kompozisyonudur. Sayısal analiz yöntemlerinden biri ve en önemlisi olan sonlu elemanlar yöntemi ile en uygun alan dağılımı, geometrik detaylar, manyetik elemanların doğrusal olmayan geçirgenlikleri hesaba katılarak en uygun tasarım yapılabilir. Akademik çalışmalar neticesinde özellikle son zamanlarda sonlu elemanlar yöntemi verilerinin elektrik makinelerin kullanılmaya başlaması ve olumlu sonuçların elektriksel analiz araştırmalarına yön verdiği bilinmektedir [14,15].

Tablo 1. BLDC motoruna ait tasarım parametreleri

Makine kutup sayısı	28	adet
Stator Dış Çapı	270	mm
Stator İç Çapı	160	mm
Rotor Dış Çapı	159	mm
Rotor İç Çapı	61	mm
Stator oluk Sayısı	72	adet
Anma Gerilimi	48	V
Giriş Gücü	1500	W
Anma Hızı	380	rpm
Anma Torku	36.16	Nm
Anma Akımı	31.62	A(RMS)
Atalet Momenti	0.227	kgm ²

2.2. Arıza Tespitinde Kullanılan Teknikler

Gelişen bilgisayar teknolojileri ile birlikte her geçen gün kullanılmakta olan veri miktarı da hızla büyümekte; hızla artan veri miktarı da bu verilerin analiz edilmesini zorlaştırmaktadır. Bir tahmine göre her 20 ayda bir dünyadaki veri miktarının ikiye katlandığı ifade edilmektedir. Uygun sinyal işleme aracını kullanarak bir sinyalden bilgi edinmek, ardından uygun veri madenciliği tekniği, motor durumunu doğru şekilde belirtmek arızanın erken teşhisi için oldukça önemlidir [16, 17]

Weka, Waikato Üniversitesi'nin ürünüdür ve ilk olarak 1997 yılında modern haliyle uygulanmıştır. Bu makine öğrenme paketi, halka açıktır ve gerçek dünyadaki veri madenciliği sorunlarını çözmek için bir algoritmalar koleksiyonu sunar. Weka'daki birincil öğrenme yöntemleri sınıflandırıcıdır. Verileri modelleyen bir kural kümesi veya karar ağacı oluştururlar. Weka ayrıca kurallarını ve kümelenme verilerini öğrenmek için algoritmalar da içerir. Tüm uygulamalarda tek biçimli bir komut satırı ara yüzü vardır. Ortak bir değerlendirme modülü, belirli bir veri setine göre birkaç öğrenme algoritmasının göreceli performansını ölçer [18]. WEKA, ham verinin işlenmesi, öğrenme metotlarının veri üzerinde istatistiksel olarak değerlendirilmesi, ham verinin ve ham veriden öğrenilerek çıkarılan modelin görsel olarak izlenmesi gibi veri madenciliğinin tüm basamaklarını destekler. Geniş bir öğrenme algoritmaları yelpazesine sahip olduğu gibi pek çok veri ön işleme filtreleri içerir.

Bu çalışmada Weka programı ile arızaların şiddetini test etmede yapay sinir ağları(MLP), k-en yakın komşu(kNN) ve karar ağaçları (Random Tree) sınıflandırma yöntemleri olarak seçilmiş ve doğruluk yüzdesi açısından uygun görülmüştür. kullanılan tüm sınıflandırıcı algoritmalar doğruluk oranları ve işlem süreleri farklılık gösterse bile benzer mantıkla çalışmaktadır. Çalışmada farklı arıza şiddetlerine bağlı akımların spektral analizi sonucu ile elde edilen harmonik genlikleri giriş verileri olarak arıza tespiti eğitiminde kullanılmıştır. Her bir arızaya ait 100 harmonik akım sinyaline FFT uygulanarak elde edilmiş ve bu 100 harmonik genliği ile yapılan sınıflandırıcı algoritmalarda 101 adet harmonik girişi ve 15 adet farklı şiddetlerde arıza çıkışları vardır. Aynı arıza imzası eğitim, test ve doğrulama verisi olarak kullanılarak eğitilen makina öğrenme algoritmalarının doğruluk tahminleri ortaya koyulmuştur.

2.3. Demagnetizasyon ve Eksenden Kaçıklık Arızası

Mıknatısların tamamen manyetikten arındırılması, çalışma sıcaklıkları Curie sıcaklığından yüksek olduğunda gerçekleşebilir. Bununla birlikte, mıknatıslardaki Curie sıcaklığı o kadar yüksektir ki, bu tür bir manyetik giderme işlemi yapılması olağandışıdır. Bununla birlikte, kısmi manyetik giderme, mıknatısların çalışma noktası manyetik giderme dizinin altına düştüğünde de olabilir [19, 20]. Sıcaklığın manyetik kalıntı üzerindeki etkisi, denklemde ifade edilen Curie sıcaklığının altında yaklaşık olarak doğrusaldır.

$$B_r(T) = B_r(T_0)[1 + \Delta_B(T - T_0)] \quad (1)$$

T mıknatısın çalışma sıcaklığı, T_0 tercih edilen sıcaklık $B_r(T_0)$ şu anda T_0 , ve Δ_B negatif bir sayı olan tersinir sıcaklık katsayısıdır [21].

Bir BLDC statoru ile ilişkili diğer arızalar arasında, literatürde bildirilen en yaygın tür, Stator-Tur kısa devre olarak adlandırılan, BLDC'nin stator sargı dönüşleri arasındaki yalıtım yetersizliğinden kaynaklanmaktadır [22]. Bu yalıtım arızası sonucu motor ısınmakta ve doğrudan olmasa da dolaylı yoldan yukarıda açıklandığı gibi Demagnetizasyon etki yaratmaktadır. Görüldüğü gibi bir arızanın oluşumu beraberinde diğer bir arızayı doğurmaktadır. Bu çalışmada bu iki durumundan farklı 2. yöntem olarak mıknatısın kalınlık parametresi değiştirilerek, mıknatısta oluşan çatlaklar ve kopmalar göz önüne alınmış motorun geometrik yapısındaki akı dağılımı ve akım- tork sinyallerine olan etkileri Demagnetizasyon arızası altında incelenmiştir.

Bir rotorun hareketi eş merkezli, statik ve dinamik eksantrik hareketler olarak sınıflandırılabilir. İdeal bir eş merkezli hareket durumunda, rotor, stator merkezine göre konsantrik olarak döner ve rotor merkezi stator merkezine çakıştığından üniform bir hava boşluğuna sahiptir. Statik eksantrik hareketinde, rotor merkezinin etrafında döner ve hava boşluğu tekdüze değildir, ancak değişmez [23]. Eksantriklik büyük olduğunda, ortaya çıkan dengesiz radyal kuvvetler statorun rotora sürtünmeye neden olabilir ve bu durum stator ve rotora zarar verebilir [24]. Motorun ileri boyutta hata genleşmesini önlemek için eksantrik arızasının oluşumunu tam olarak tespit etmelidir.

Bir BLDC motor, bir tür senkron motordur. Bu, stator tarafından oluşturulan manyetik alanın ve sabit mıknatıslı rotorun manyetik alanının senkron olarak döndüğü anlamına gelir. BLDC motorları farklı sayıda faz konfigürasyonuna sahiptir. Bunlardan, 3-fazlı motorlar birçok uygulamada en popüler olanlardır. Bu çalışmada; 3-fazlı, sürekli mıknatıslı dış rotorlu BLDC arıza teşhis teknikleri uygulanmak üzere sonlu elemanlar yöntemi ile tasarlanmıştır.

Kullanılan simülasyon programı, Maxwell' in denklemlerini sonlu bir uzayda bulunan bölgede problemlerini çözerken elektromanyetik problemleri çözmek için sonlu elemanlar analizi kullanılmıştır. Sonlu elemanlar yöntemli yazılımlar, tasarlanacak elektrik motoru, transformatör gibi elektrik makinelerinin davranışlarının modellenmesini sağlamaktadır. Böylece çok sayıda prototip model oluşturulmasına gerek kalmadan değişik geometrilere ve özelliklere sahip makinelerin hızlı bir şekilde analiz edilmesine olanak vermektedir.

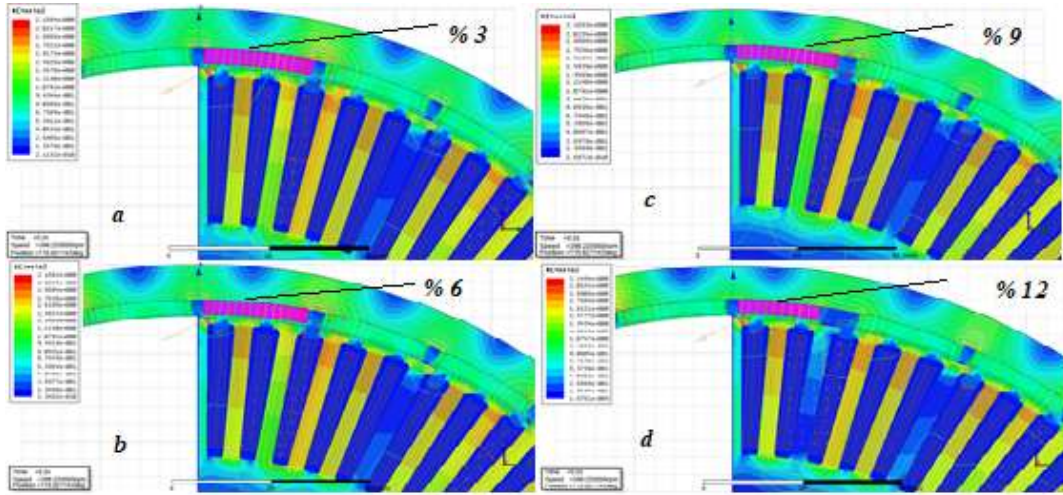
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Demagnetizasyon Arızası

Sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak, gerçek bir sürekli mıknatıslı BLDC motorun özelliklerine dayanarak tasarlanan bu sağlam motor üzerinden on dört tane arızalı motor modeli oluşturuldu. Tüm simülasyonlar 0.0001 saniye adım aralıklarla 0.2 sn boyunca 2000 adımda gerçekleştirilmiştir. Bunun ardından zaman domenin de elde edilen akım sinyaline FFT uygulanarak, yüz örnekleme frekansı elde edilip spektral analizi gerçekleştirilmiştir. FFT analizi motorun akım sinyaline 114.5 sn ile 123.5 sn aralıklarında tam bir dalga boyu için uygulanmıştır. Bu frekans analiz yöntemi tek periyot ve çoklu frekans fikrine dayanmaktadır. Elde edilen çıkış sinyali sinüs ve kosinüslerin toplamı olarak ifade edilir. Analiz sonucu temel frekans ve bunların katları olmak üzere dB cinsinden yüz çıkış harmoniği elde edildi. Referans alınan aralık tüm arızalı motor modelleri için aynı alınarak sinyallerin arızalara ve arıza şiddetlerinin artışına karşı gösterilen değişimlere bakıldı ve sağlıklı motor ile arızalı motorların sergilediği davranışlar karşılaştırılmıştır.

Arıza teşhisi açısından, manyetik giderme hatası, yerel ve düzgün manyetikleştirme işlemine ayrılabilir. Tek tip manyetik giderme, makinedeki mevcut tüm sabitmıknatısların aynı seviye ve desende manyetikleştirilmemesi durumunda oluşur. Bütün mıknatıslarda oluşturulan inceltme durumu geri dönüşümsüz manyetik gidermeye örnek gösterilebilir. Mevcut asimetri nedeniyle makinede yerel manyetik giderme tespiti daha kolaydır. Yukarıdaki farklı arıza şiddetlerine ait akı dağılımlarından da görüldüğü gibi mıknatıs incelidikçe manyetik akı etkisi düşmektedir. Bununla beraber faz akımlarında yükselme olurken verimde düşüşe gittiği gözlemlenmiştir. Ancak bu bulgular arasındaki farkalar oldukça küçük olduğundan kestirim için uygun giriş değerleri olarak kabul edilemez. Bu ham verilerin çözünürlüğü artırmak için spektral analiz ile işlenmiş veri elde etmek için bir uygun ve geçerliliğini koruyan bir yaklaşımdır. Stator giriş akım sinyaline FFT uygulanarak rotor-arıza frekansları daha sonra mevcut spektrumdan tanımlanır ve hatanın ciddiyetini tespit etmek için izlenir.

Mıknatıs kusuru olarak mekanik darbeler sonucu oluşan mıknatıs kırık ve kopmaları ele alınmıştır. Şekil 1'de modelde kısmi manyetik giderme hatası oluşturmak için mıknatıslardan birinde(mag_4) %12, %6, %9, %3 oranlarında kopmalar gerçekleştirilerek arıza şiddetlerinin motor üzerindeki etkileri analiz edildi.



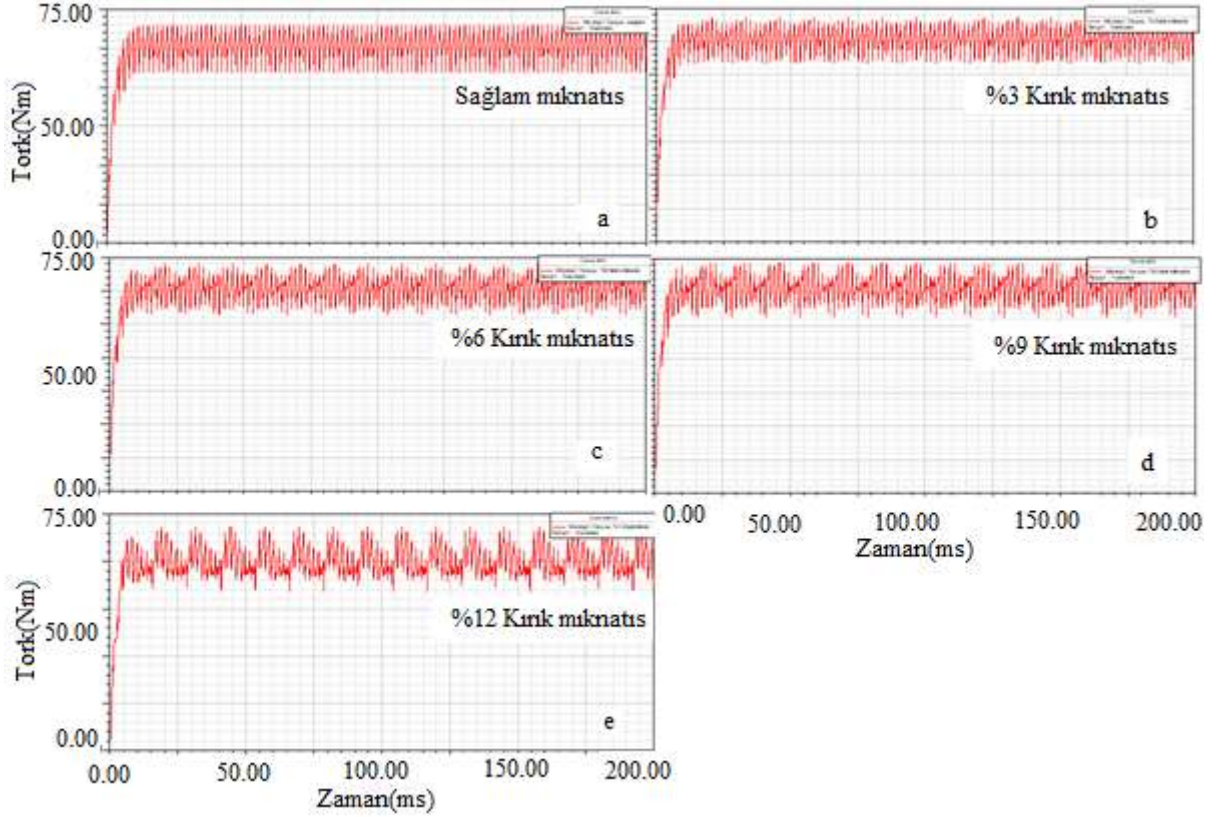
Şekil 1. a) %3 kırık mıknatıs kusuru b) %6 kırık mıknatıs kusuru c) %9 kırık mıknatıs kusuru d) %12 kırık mıknatıs kusuru.

Mıknatısta oluşturulan kırılmalar sonucu iki mıknatıs arasındaki açıklık kopma şiddeti ile doğru orantılı olarak artar. Modellemelerden de görüldüğü gibi mıknatıslar arasındaki açıklık artığında manyetik akı yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Motorun sağlam durumda mıknatıs parametreleri ve fiziksel yapıları aynı iken oluşturulan kırık mıknatıs arızaları sonrası makine artık simetrik değildir ve hava aralığı manyetik akısı aynı değildir. Bu çalışmada kullanılan sürekli mıknatıs özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

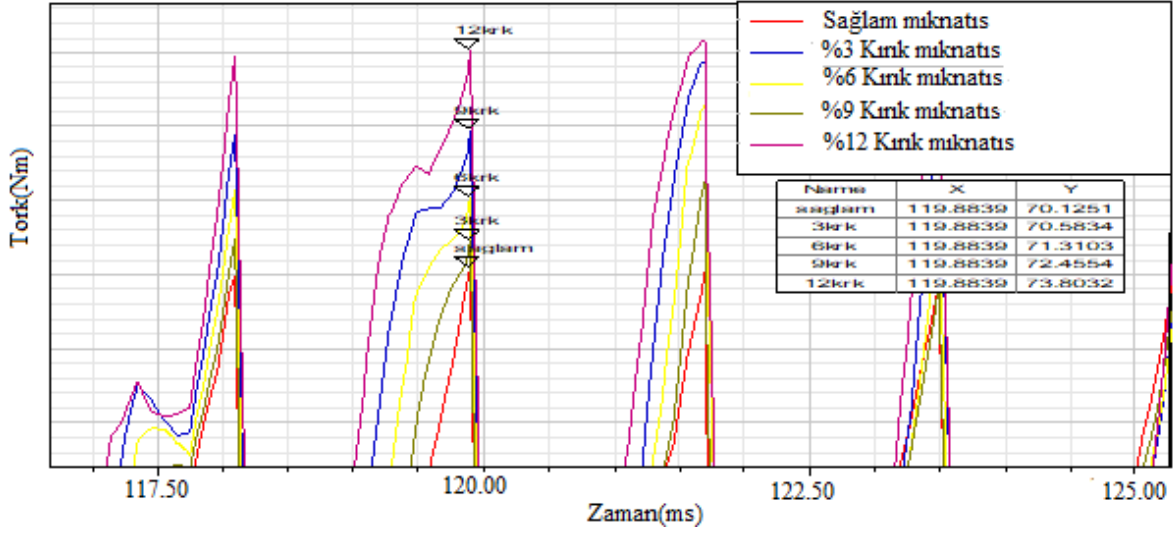
Tablo 2. NdFe35_2DSF1 sürekli mıknatıs parametreleri

Relative permeability	1.0998	adet
Bulk conductivity	625,000	S/m
Magnetic coercivity	Vektor	mm
H magnitude	890.000	A/m
Maximum working tempt	100	°C

Kurulum sırasında kalıcı mıknatıslar mekanik basınca maruz kalır bunun yanında yüksek hızlarda ve aşırı yüklenme durumlarında parçalanmaya yol açabilecek küçük çatlaklara neden olabilir. Zamanla bu çatlak mıknatıslar koparak hava aralığına düşer ve beraberinde yeni arızalar oluşturur. Bu kırık mıknatıslar tork sinyallerindeki bozulmalar oldukça belirgindir. Şekil 2’de kırık mıknatısların tork sinyali verilmiştir.



Şekil 1. Kırık mıknatıs tork dalgalanma spektrumları. a)sağlam motor b) %3 kırık mıknatıs c) %6 kırık mıknatıs d) %9 kırık mıknatıs e) %12 kırık mıknatıs



Şekil 3. Farklı mıknatıs kalınlık değerleri için çözünürlüğü artırılmış elektromanyetik tork dalga formları

Şekil 3'te sunulan sonuçları incelerken, mıknatıs kalınlığının genişlemesinin makinenin performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülebilir.

Tablo 1. Farklı şiddetdeki kırık mıknatısların akım ve tork karşılaştırılması

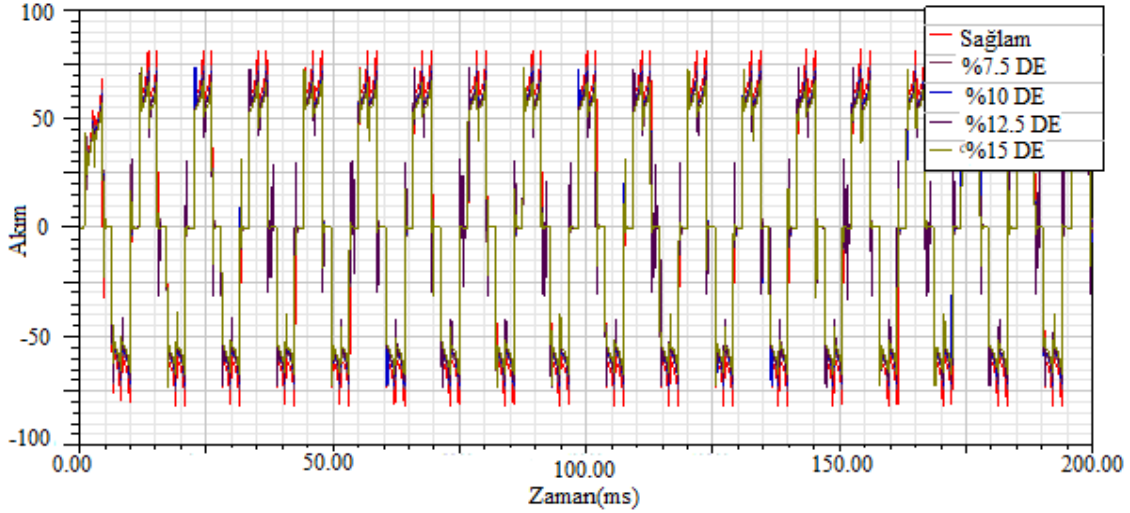
	Max Faz akımı	Max Tork
Sağlıklı	81.4089 A	70.1251 Nm
%3 kırık	84.4146 A	70.6834 Nm
%6 kırık	87.8188 A	71.3103 Nm
%9 kırık	91.5134 A	72.4554 Nm
%12 kırık	95.3660 A	73.8032 Nm

Tablo 3 te görüldüğü gibi akım ve tork dalga formları artarken gerilim ve verimde düşüşler gerçekleşmiştir. Dengesiz manyetik çekmeden dolayı bu arızanın şiddeti artıkça diğer rotor arızalarını tetikler ve bunun yanında titreşim ve gürültüye sebep olur.

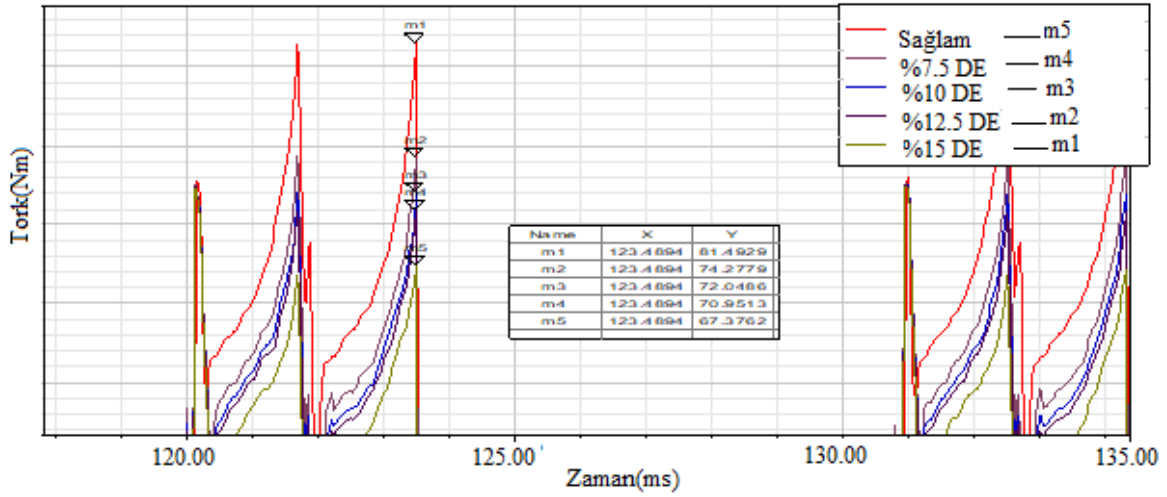
3.2. Eksenden Kaçıklık Arızası

Hava boşluğundaki düzensiz manyetik alan dengesiz manyetik kuvvetler oluşturur. Eksantriklik ayrıca bir rotorun devir merkezine göre dengesizliğini artırır ve eş zamanlı olarak merkezkaç kuvveti oluşturur. Dengesiz manyetik kuvvet ve merkezkaç kuvveti yatağı periyodik olarak uyarır ve yatağın yük kapasitesini aştığında dinamik eksantrik hareket gelişebilir. Sonunda, yatak arızalarına neden olabilir çünkü yatak, motorun en esnek ve savunmasız bileşenidir [25]. BLDC motorlarda statik, dinamik ve karma eksantriklikler, bir mil yatağı tarafından oluşturulabilir. Çalışmada kullanılan dış rotorlu motorda rotor iç çapı ile stator dış çapı arasında bir hava aralığı mevcuttur. Rotor şaft ve stator belirli bir değere kadar kaydırılabilir. Rotorun stator merkezinden kaydırılıp kendi etrafında döndürülmesi ile oluşturulan arıza Statik Eksantriklik arızası olarak bilinir. Bunun yanında rotorun stator merkezinden kaydırılıp stator merkezi etrafında döndürülmesi ile Dinamik Eksantriklik oluşturulabilir. Bu iki eksantriklik arızanın birleşmesi ile hibrit eksantriklik oluşturulabilir. Bu çalışmada bu durumların 3'ü de incelenmiştir.

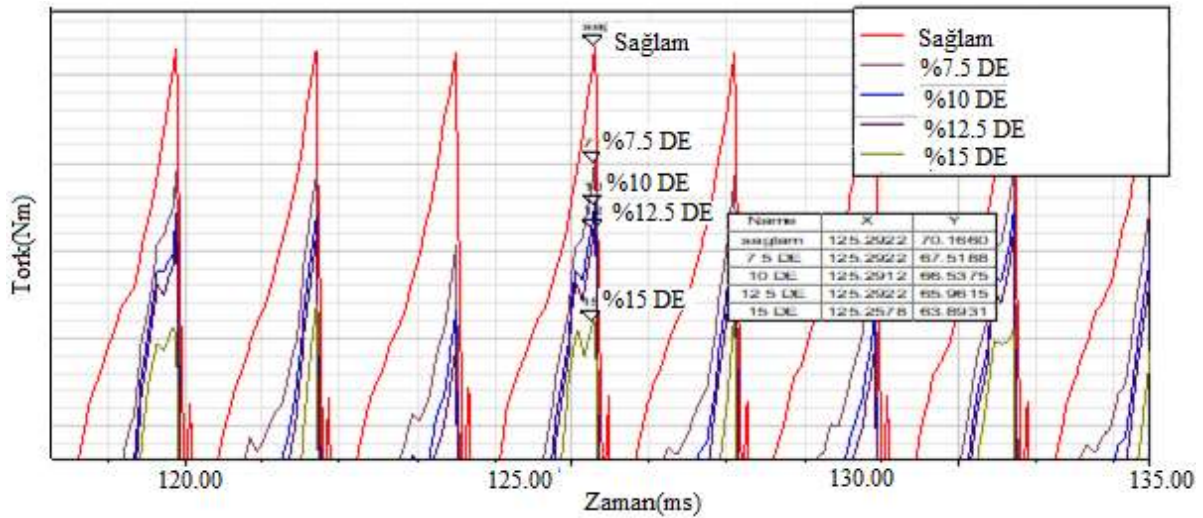
Dinamik eksantriklik(DE) durumu için rotor ve üzerindeki sabit mıknatıslar stator merkezinden 0.3mm, 0.25mm, 0.2mm ve 0.15mm kaydırılarak oluşturulmuştur. Motorun 2mm hava aralığı referans alınarak arıza şiddeti belirlenmiştir. 2mm %100 eksantriklik olarak referans alındığında 0.3: %15, 0.25: %12.5, 0.2: %10 ve 0.15: %7.5 eksantriklik olarak arıza şiddetleri belirlenmiştir. Maximum kaydırılma oranın 0.35mm olduğu tespit edilmiştir. Sağlıklı ve hatalı BLDC motorun Şekil 4 ve Şekil 5'te stator akımı ve tork sinyalleri zaman düzleminde gösterilmiştir.



Şekil 4. Farklı dinamik DE şiddetlerinin üst üste bindirilmiş akım dalga formları



Şekil 5. Çözünürlüğü artırılmış farklı DE şiddetlerinin üst üste bindirilmiş akım dalga formları



Şekil 6. Çözünürlüğü artırılmış farklı DE şiddetlerinin üst üste bindirilmiş tork dalga formları

Şekil 6'da eksantrikliğin stator akımlarını bozduğu görülüyor. Arıza şiddeti arttıkça motorun çektiği maksimum akımda azalma görülürken akım sinyalinde parazitler artmaktadır. Bu bozulma, stator

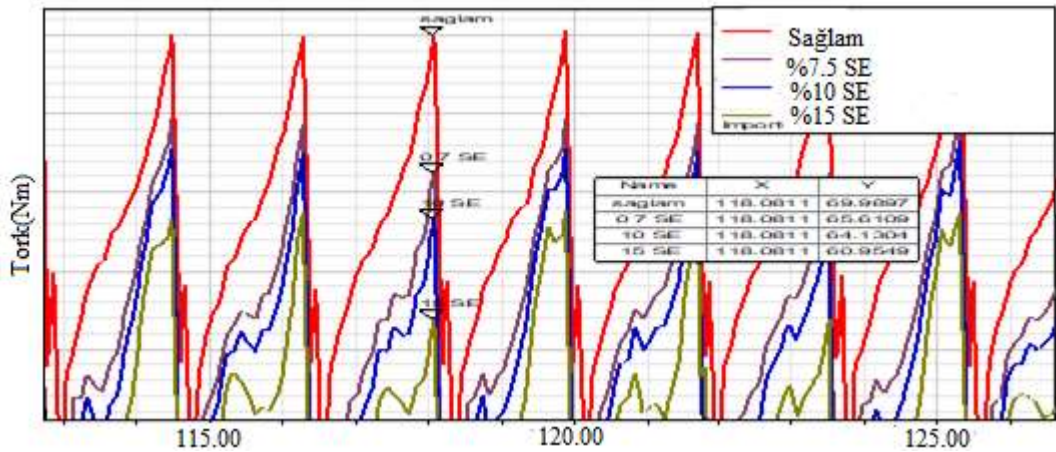
akımı spektrumunda, özellik çıkarma ve desen tanıma için kullanılabilir belirlenmiş yan bant bileşenlerini artırma ihtiyacını belirtir.

Tablo 4'te arıza şiddeti arttıkça torkta düşüş ve sinyalde salınımlar artmaktadır. Statik eksantriklik dengesiz manyetik çekmeye neden olur ve aşırı yüklenme veya hız durumunda bükülmüş bir rotor shaftı, yatak aşınmasına neden olur ve artan arıza şiddeti ile rotorun statora sürtünmesi ile makinenin parçalanmasına yol açar.

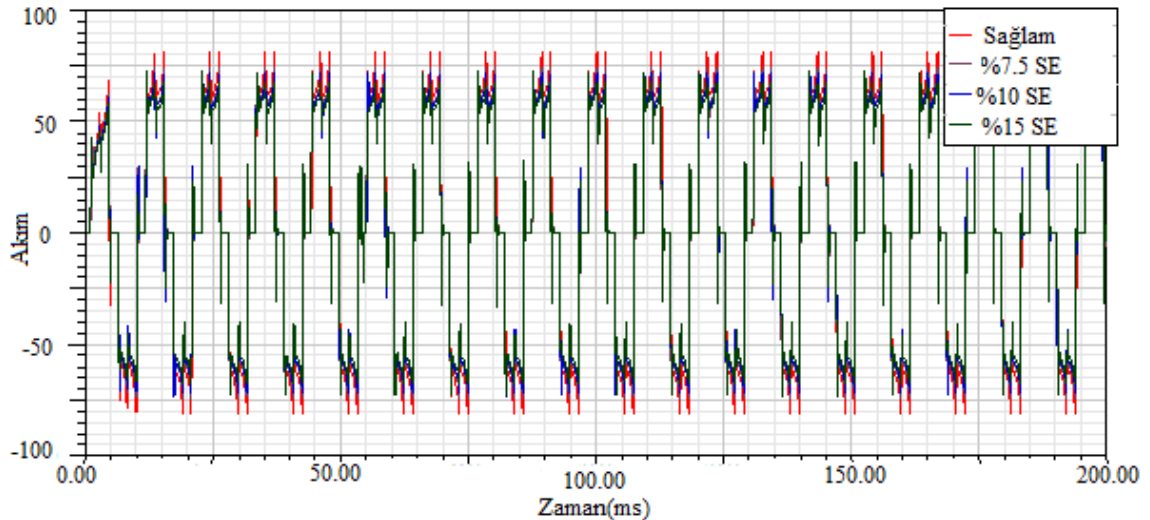
Tablo 2. Farklı şiddetteki DE arızalarının akım ve tork karşılaştırılması

	Max Faz akımı	Max Tork
Sağlıklı	81.4929 A	70.1660 Nm
%7.5 DE	74.2779 A	67.5188 Nm
%10 DE	72.0486 A	66.5375 Nm
%12.5 DE	70.9513 A	65.9615 Nm
%15 DE	67.3762 A	63.8931 Nm

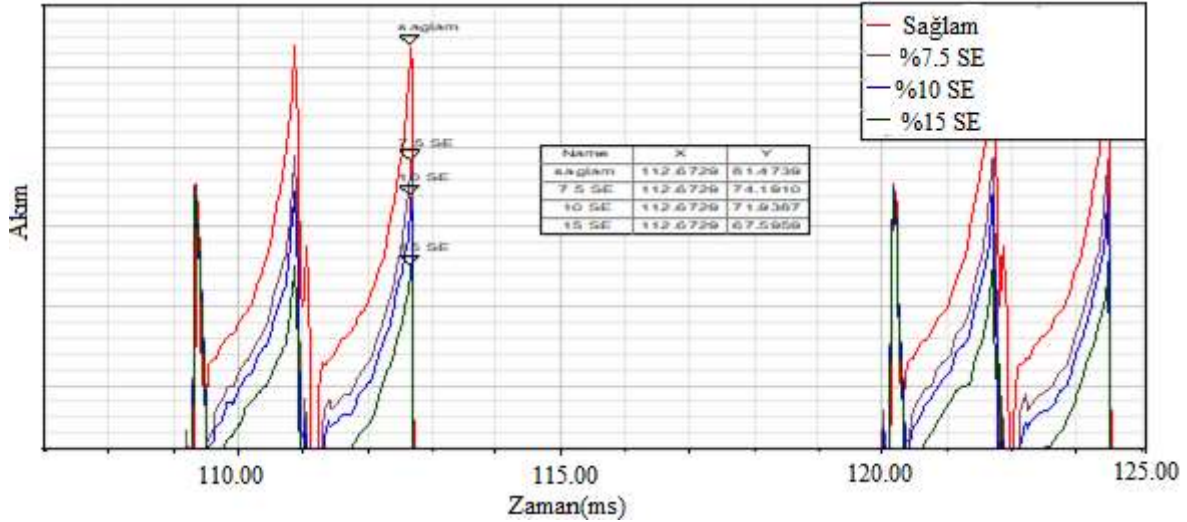
Statik eksantriklik(SE) durumu için rotor, rotor üzerindeki sabit mıknatıslar ve shaftın stator merkezinden x ve y yönünde 0.3 mm-%15, 0.2 mm-%10 ve 0.15 mm-%7.5 kaydırılarak SE arızası oluşturulmuştur. Rotorun stator ekseninden ayrılmış ve kendi etrafında döndürülmesi simüle edilmiş ve stator akım sinyalleri arıza şiddetini tespit etmede kullanılmıştır. Sağlıklı ve arızalı BLDC motorun Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9'da stator akımı ve tork sinyalleri zaman düzleminde gösterilmiştir. Tablo 5'te arıza şiddeti arttıkça akım ve torkta düşüş meydana gelmektedir.



Şekil 7. Çözünürlüğü artırılmış farklı SE şiddetlerinin üst üste bindirilmiş tork dalga formları



Şekil 8. Farklı SE şiddetlerinin akım dalga formları

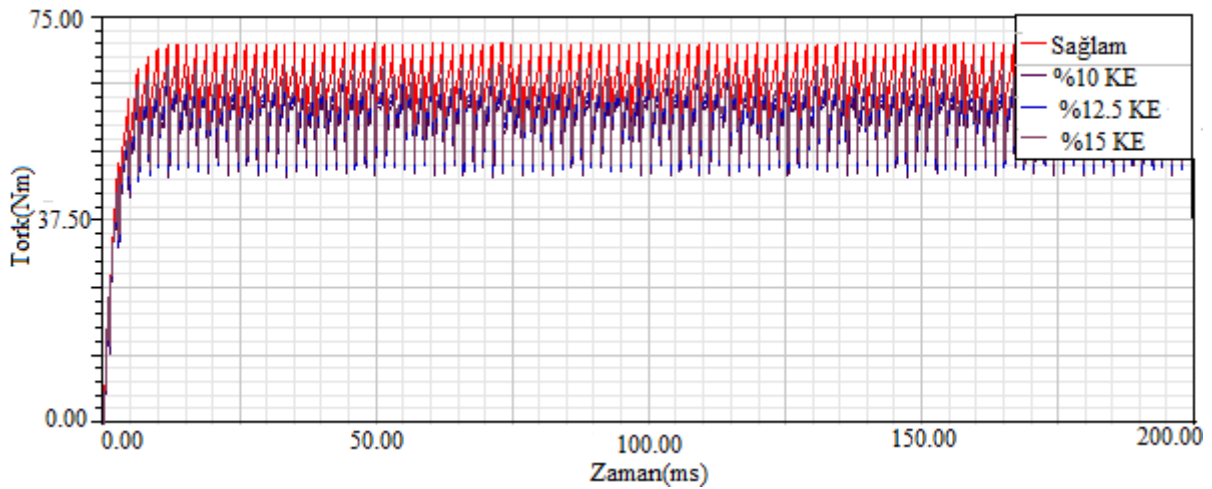


Şekil 9. Çözünürlüğü artırılmış farklı SE şiddetlerinin akım dalga formları

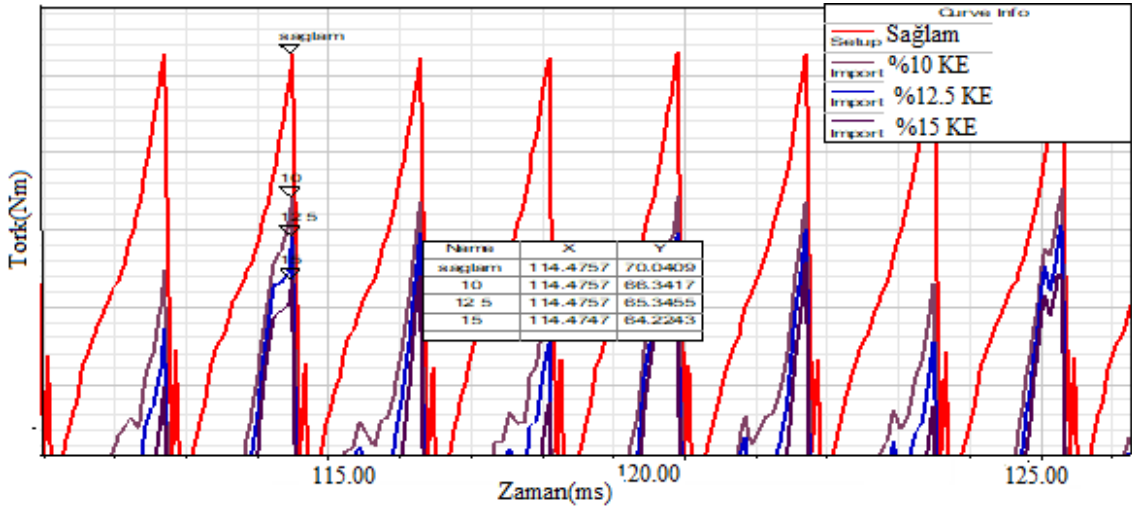
Tablo 3. Farklı şiddetlerdeki SE arızalarının akım ve tork karşılaştırılması.

	Max Faz Akım	Max Tork
Sağlıklı motor	81.4739 A	69.990Nm
%7.5 SE	74.1910 A	65.611Nm
%10 SE	71.9387 A	64.131Nm
%15 SE	67.5959 A	60.955Nm

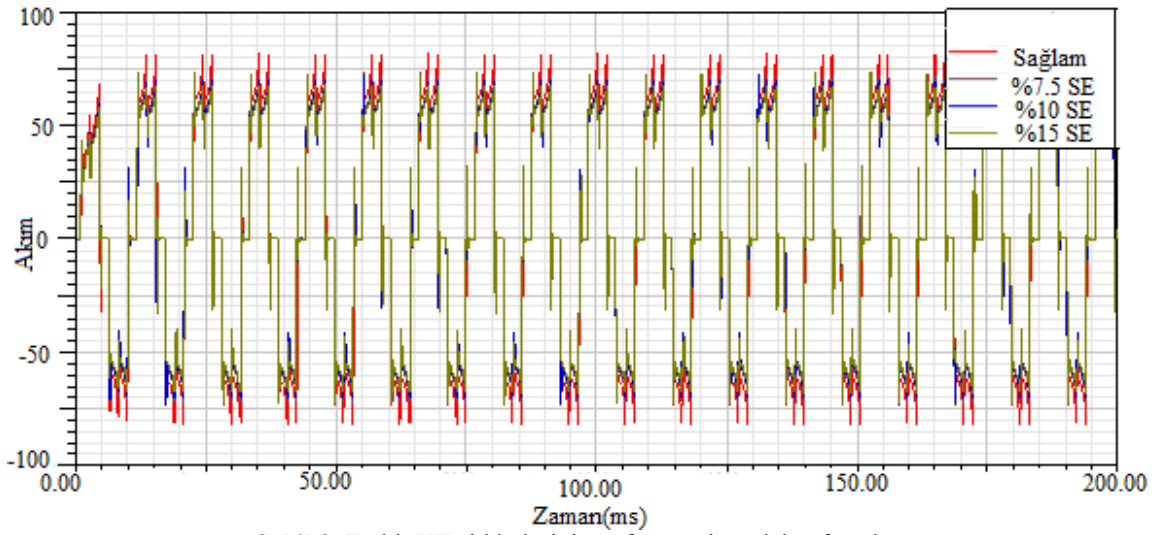
Karışık eksantriklik(KE) arızası oluşturmak için rotor ve rotor üzerindeki sabit mıknatıslar aynı miktarda kaydırılırken shaft stator merkezinden farklı bir miktarda kaydırılmıştır. Bu şekilde rotorun dönme eksenini hem stator ekseninden hem de kendi ekseninden ayrılarak Karışık eksantriklik durumu oluşturulmuştur. Rotor ve rotor üzerindeki sabit mıknatıslar orijinden x ve y yönünde 0.3 mm kaydırıldıktan sonra shaftın merkezi de orijinden 0.2 mm kaydırılmış ve rotorun kaydırma durumu Karışık Eksantriklik arızası şiddeti olarak referans alınmıştır. Bu yaklaşım ele alınarak farklı şiddetlerde 3 hibrit arıza durumu oluşturulmuştur. Sağlıklı ve arızalı BLDC motorun Şekil 10, Şekil 11 ve Şekil 13'de stator akımı ve tork sinyalleri zaman düzleminde gösterilmiştir. Şekil 12'de bir faza ait akım dalga formu verilmiştir. Tablo 6'te arıza şiddeti arttıkça akım ve torkta düşüş meydana gelmektedir.



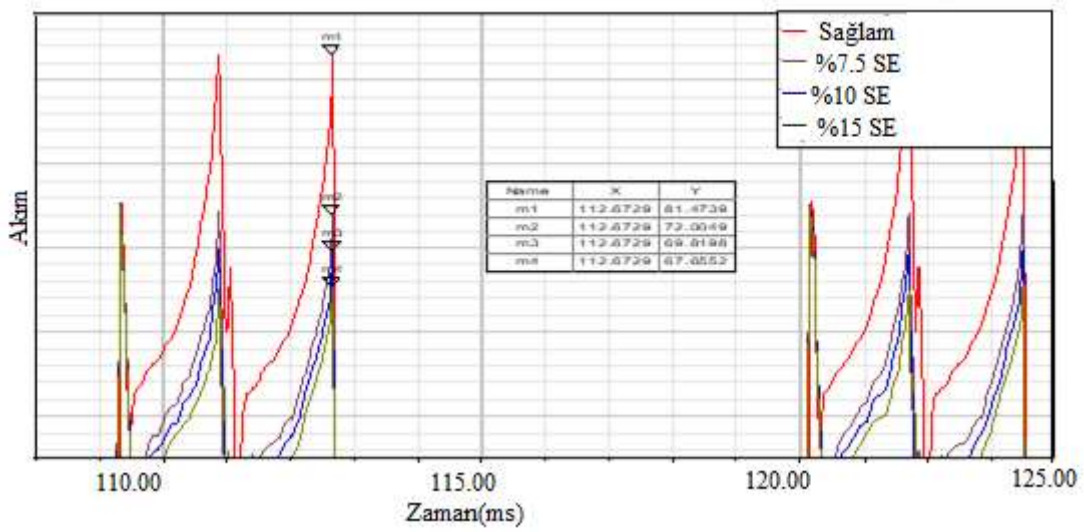
Şekil 10. Farklı KE şiddetlerinin elektromanyetik tork dalga formları



Şekil 11. Çözünürlüğü artırılmış farklı KE şiddetlerinin elektromanyetik tork dalga formları



Şekil 2. Farklı KE şiddetlerinin A fazına akım dalga formları



Şekil 13. Çözünürlüğü artırılmış farklı KE şiddetlerinin akım dalga formları

Tablo 4. Farklı şiddetteki KE arızalarının akım ve tork karşılaştırılması

	Max Faz Akım	Max Tork
Sağlıklı motor	81.4739 A	70.049Nm
%10 KE	72.0049 A	66.342Nm
%12.5 KE	69.8198 A	65.346Nm
%15 KE	67.6552 A	64.224Nm

Makinenin mevcut imzasının (MCSA) analizi ile dönen elektrikli makinelerin hata teşhisi, hızlı bir şekilde uygulanmasının basitliği ile kısmen de olsa açıklanabilen yaygın bir yayılma tanı yöntemidir. Donanım tarafında, sadece tek bir faz akımına sensör bağlanarak verileri çevrimiçi olarak anlık arıza tespiti yapılabilir. Yazılım tarafında, karakteristik hata harmonikleri arayışında akımın güç spektrumunu oluşturmak için basit bir hızlı Fourier dönüşümü (FFT) gereklidir [26]. Elektrikli makinelerde durağan olmayan terminoloji, makineden alınan sinyallerin kararlı bir rejime uymadığı anlamına gelir. Temel olarak, çoğu endüstriyel uygulamada sabit koşullar yoktur ve makine çalışma noktası zamana göre değişmektedir. Böyle bir durumda, makinenin sağlık izlemesi zorlukla karşı karşıyadır ve Fourier dönüşümü de dahil olmak üzere geleneksel yöntemlerin uygulanması mümkün değildir. Bu nedenle, daha gelişmiş bir sinyal işleme tekniği uygulanmalıdır. Ancak mevcut çalışmada farklı arıza şiddetlerine bağlı durağan sinyallerdeki (tam yüklenme ve sabit hızda) frekans desenleri, Fourier dönüşümü (FFT) kullanarak bir zaman bölgesi stator akımını kendi frekans alanına dönüştürerek basit bir şekilde analiz edildi.

Tablo 5. Kırık mıknatıs arıza şiddetinin özellik çıkarımında tespit edilen bazı önemli harmonikler

Hamonik (fs)	Sağlam	% 3 krkmknts	% 6krkmknts	% 9 krkmknts	% 12 krkmknts
	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)
1	37.63409	37.68223	37.71769	37.78705	37.90870
9	18.07241	18.05822	17.59421	17.45461	16.94380
13	6.63680	6.99389	9.16398	9.73410	9.49331
15	1.04360	0.89620	2.00004	3.97060	5.35921
23	0.85398	1.06582	-2.75985	-6.28480	-7.62827
25	-0.69058	-1.10809	-6.62236	-7.63917	-10.71415
29	3.73998	3.61121	3.68351	4.60502	7.21849

Tablo 7’de temel frekansların katlarındaki karakteristik frekansların, farklı genliklere sahip olduğu açıkça görülmektedir. Makinede arıza varlığını tanımanıza izin verir.

Tablo 6. DE arıza şiddetinin özellik çıkarımında tespit edilen bazı önemli harmonikler

Hamonik (fs)	Sağlam	%7.5 DE	% 10 DE	% 12.5 DE	%15 DE
	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)
1	37.63409	36.96167	36.76888	36.66880	36.44040
5	-1.55227	-5.96243	-4.49237	-4.22521	-3.06135
7	12.54919	11.93656	11.74017	11.53151	10.95163
11	18.05019	18.80336	18.69438	18.63302	16.45881
13	6.63680	6.25865	6.08574	5.98690	4.34654
21	9.04931	10.52937	9.91744	9.68501	9.08026
23	0.85398	0.06327	-0.19292	-0.70989	-1.45286

Tablo 8’de sağlam ve DE arızalı makinanın bazı harmonikleri verilmiştir. Dengeli bir yıldız bağlı üç fazlı sistemde, harmonik akımlar, karşılık gelen voltaj bileşen genlikleri, faz açıları veya her ikisi de birbirlerinden farklı olduğu sürece, iki sargı boyunca akar. Bu gerçek, farklı hata durumlarında küçük spektrum varyasyonunu açıklamaya yardımcı olur [27].

Tablo 7. SE arıza şiddetinin özellik çıkarımında tespit edilen bazı önemli harmonikler

Hamonik (fs)	Sağlam	%7 5 SE	%10 SE	%15 SE
	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)
1	37.63409	36.96672	36.77481	36.43799
3	19.54223	19.19255	19.05664	18.68863
5	-1.55227	-6.01335	-4.46519	-0.64117
15	1.04360	1.25173	1.65945	2.34107
17	3.97421	3.49800	3.24692	1.41602
21	9.04931	10.52549	9.92728	9.03876
29	3.73998	4.04164	3.75432	2.82785
35	-13.42681	-22.47667	-19.22480	-7.02883

Tablo 9’da statik eksantrikliğe ait özellik çıkarımında kullanılacak bazı önemli harmonikler verilmiştir. Tablo 10’da görüldüğü gibi SE arızasının şiddeti artıkça $1fs$, $3fs$, $15fs$ ve $17fs$ de lineer değişimler mevcuttur. Ve bunun yanında $5fs$, $21fs$, $29fs$, $35fs$ gibi harmonikler de ise arız şiddeti değişimine göre genlik değişimlerinde lineer bir değişim mevcut olmasına rağmen sağlıklı motor durumu ile karşılaştırıldığında özellik çıkarımı için uygun bir değişim görülmemiştir.

Bir özellik, ayırt edici bir özelliği, tanımlanabilir bir ölçümü ve bir desenin bir bölümünden elde edilen fonksiyonel bir bileşeni temsil eder. Tablo 7, Tablo 8, Tablo 9 ve Tablo 10’de sinyallerle ilgili önemli özellikleri göstermek için RMS, Varyans, Ortalama, Standart Sapma vb. gibi farklı istatistiksel özellikler kullanılabilir. Bu özellikler, farklı patenleri veya motor arızalarını etkili bir şekilde sınıflandırmak için kullanılabilir. Uygun sinyal işleme aracını kullanarak bir sinyalden bilgi edinmek, ardından uygun veri madenciliği tekniği, motor durumunu doğru şekilde belirtmek için hayati bir rol oynar [18].

Tablo 8. KE arıza şiddetinin özellik çıkarımında tespit edilen bazı önemli harmonikler

Hamonik(fs)	Sağlam	%10 KE	%12.5 KE	%15 KE
	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)	dB(PhaseA)
1	37.63409	36.77215	36.57871	36.46322
3	19.54223	19.07534	18.88000	18.54825
5	-1.55227	-4.50549	-3.95611	-2.35509
11	18.05019	18.69515	18.57030	18.40299
13	6.63680	6.08236	5.80705	4.58247
21	9.04931	9.93436	9.44662	7.64368
25	-0.69058	-1.22763	-1.31374	-6.00947

Tablo 9. Eksantriklik arızasında sınıflandırma yöntemlerinin karşılaştırılması

Eksantriklik Arızası Sınıflandırma Özeti	k	M	R
	N	L	T
	N	P	
Doğruluk Yüzdesi (%)	100	72.7	100
Kappa İstatistiği	1	0.7	1
Ortalama Mutlak Hata	0.08	0.06	0
Kök Ort. Kare Hatası	0.14	0.16	0
Göreceli Mutlak Hata(%)	50	38.9	0
Kök Bağ. Kare Hatası(%)	50	56.5	0
Doğru Sınıflandırılmış Örnekler	11	8	11

Tablo 10. Demagnetizasyon arızasında sınıflandırma yöntemlerinin karşılaştırılması

Kırık mıknatıs Arızası Sınıflandırma Özeti	k N N	M L P	R T
Doğruluk Yüzdesi (%)	100	100	100
Kappa İstatistiği	1	1	1
Ortalama Mutlak Hata	0.16	0.2	0
Kök Ort. Kare Hatası	0.2	0.2	0
Göreceli Mutlak Hata(%)	50	5.6	0
Kök Bağ. Kare Hatası(%)	50	5.7	0
Doğru Sınıflandırılmış Örnekler	5	5	5

Hata frekansı bileşenlerinin büyüklüğü genellikle mıknatıs kusur alanının boyutu genişledikçe artar. Arızaya bağlı bu harmonik hava akımı akışları, stator akımında veya voltaj dalga formlarında aynı harmonik bileşenleri üretecektir, çünkü harmonik akışlar statora göre hareket etmektedir. Bununla birlikte, demagnetizasyon arıza tespiti açısından, aynı ek frekanslara sahip olabilecek dinamik eksantriklik ve dengesiz yük gibi arızaları Tablo 12’de görüldüğü gibi ayırt etmek zordur. Tablo 11’de eksantriklik arızasında sınıflandırmasında ve Tablo 13’te BLDC motorunda arıza sınıflandırma k-NN ve RT başarısı daha yüksektir.

Tablo 11. BLDC motorunda arıza sınıflandırma yöntemlerinin karşılaştırılması

BLDC Motor Arıza Tespiti Sınıflandırma Özeti	k N N	M L P	R T
Doğruluk Yüzdesi (%)	100	80	100
Kappa İstatistiği	1	0.8	1
Ortalama Mutlak Hata	0.06	0.04	0
Kök Ort. Kare Hatası	0.12	0.13	0
Göreceli Mutlak Hata(%)	50	33.8	0
Kök Bağ. Kare Hatası(%)	50	50.4	0
Doğru Sınıflandırılmış Örnekler	15	12	15

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, vektör kontrollü BLDC motorda sürekli mıknatısta oluşan kusurlar ve statik eksantriklik arızası teşhisi yapılmıştır. Bu çalışmada, sonlu elemanlar yöntemiyle hesaplanan manyetik alan, sürücü ve kontrol sistemi ile zayıf bir şekilde birleştirilmiştir. Bu makale daha az belirgin olmayan durumu analiz etmiş ve Fourier ve dalgacık sonuçlarının ölçülenler ile iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan yöntem stator akımı ve stator geriliminin BLDC'nin arıza tespiti için yararlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, farklı sınıflandırıcılar kullanarak karşılaştırmalı bir çalışma da yapılmıştır. k-NN, MLP ve RT incelenen çoklu hataların sınıflandırma doğruluğunun oldukça kayda değer olduğu bulunmuştur.

Çalışmanın geliştirilmesi açısından, elektrik makinaları bakım programları ve eğilim analizleri üretmek için alt sistemin ve genel stator sinyallerinin daha fazla işlenmesini kolaylaştırmak için ana teşhis modülüne iletişimsel olarak bağlanacak şekilde adapte edilmiş bir merkezi terminal sistemi oldukça etkili olacaktır. Bu merkezi kontrol sistemi makine çalışmasının devamlılığı, bakım maliyetlerinin azaltılması, beklenmedik felaket arızalarından kaçınma, iş gücünden ve zamandan kazanç açısından oldukça önemlidir.

Teşekkür

Bu makalenin yazarı, verilen destekten dolayı Siirt Üniversitesi Özel Elektrik Makine Laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederler.

Yazarların Katkısı

Bu makale tek isimli bir çalışma olup, sorumlu yazarın makalenin tamamında katkısı bulunmaktadır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Zandi O., Poshtan J. 2019. Fault Diagnosis of Brushless DC Motors Using Built-in Hall Sensors. *IEEE Sensors Journal*, 19 (28): 8183-8190.
- [2] Cira F., Arkan M., Gumus B. 2016. Detection of stator winding inter-turn short circuit faults in permanent magnet synchronous motors and automatic classification of fault severity via a pattern recognition system. *J. Electr. Eng. Technol*, 11 (2): 416-424.
- [3] Cira F. 2017. Sürekli Mıknatıslı Senkron Motorun Stator Kısa Devre Arızasının Tespiti ve Arıza Şiddetinin Otomatik Olarak Belirlenmesi. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [4] Khan M.S., Okonkwo U.V., Usman A., Rajpurohit B.S. 2018. Finite Element Modeling of Demagnetization Fault in Permanent Magnet Direct Current Motors. In 2018 IEEE Power and Energy Society General Meeting, IEEE, pp. 1-5.
- [5] Choi G., Jahns, T.M. 2015. Post-demagnetization characteristics of permanent magnet synchronous machines. In 2015 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), IEEE, pp. 1781-1788.
- [6] Polat A., Ergene L.T., Bakhtiarzadeh H. 2018. Asansör Uygulamalarında Kullanılan Daimi Mıknatıslı Senkron Motor Tasarımı. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2018 (2018): 757-770.
- [7] Bruzzese C. 2013. Diagnosis of eccentric rotor in synchronous machines by analysis of split-phase currents - Part I: Theoretical analysis. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 61 (8): 4193-4205.
- [8] Espinosa A.G., Rosero J.A., Cusidó J., Romeral L., Ortega, J.A. 2010. Fault detection by means of Hilbert-Huang transform of the stator current in a PMSM with demagnetization. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 25 (2): 312-318.
- [9] Khan M. A. S. K., Rahman M. A. 2009. Development and Implementation of a Novel Fault Diagnostic and Protection Technique for IPM Motor Drives. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 56 (1): 85-92.
- [10] Rosero J.A., Romeral L., Cusidó J. Garcia A., Ortega J.A. 2007. On the short-circuiting fault detection in a PMSM by means of stator current transformations. *PESC Record - IEEE Annual Power Electronics Specialists Conference*, 1936-1941.
- [11] Lee Y., Habetler T.G. 2007. An on-line stator turn fault detection method for interior PM synchronous motor drives. *Conference Proceedings - IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition - APEC*, 825-831.
- [12] Ebrahimi B.M., Faiz J. 2010. Feature extraction for short-circuit fault detection in permanent-magnet synchronous motors using stator-current monitoring. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 25 (10): 2673-2682.
- [13] Stavrou A., Sedding H.G., Penman J. 2001. Current monitoring for detecting inter-turn short

- circuits in induction motors. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 16 (1): 32-37.
- [14] Silvester P., Chari M.V.K. 1970. Finite Element Solution of Saturable Magnetic Field Problems. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 7: 1642-1651.
- [15] Salon S.J. 2011. *Finite Element Analysis of Electrical Machines*. Springer Science & Business Media.
- [16] Witten I.H. , Frank E.H. 2011. *Practical Machine Learning Tools and Techniques*. United State: Morgan Kauffman.
- [17] Panigrahy P.S., Konar P., Chattopadhyay P. 2016. Application of data mining in fault diagnosis of induction motor. 2016 IEEE 1st International Conference on Control, Measurement and Instrumentation (CMI), IEEE, p. 274-278.
- [18] Gürbüz F., Turna F. 2018. Rule extraction for tram faults via data mining for safe transportation, *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, 16: 568-579.
- [19] Sjökvist S., Eriksson S. 2014. Experimental verification of a simulation model for partial demagnetization of permanent magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50 (12): 1-5.
- [20] Chen H., Qu R., Li J., Li D. 2015. Demagnetization Performance of a 7 MW Interior Permanent Magnet Wind Generator with Fractional-Slot Concentrated Windings. *IEEE Transactions on Magnetics*, 51 (11): 1-4.
- [21] Da Y., Shi X., Krishnamurthy M. 2011. Health monitoring, fault diagnosis and failure prognosis techniques for brushless permanent magnet machines. 2011 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), IEEE, pp. 1-7.
- [22] Usman A., Joshi B.M., Rajpurohit B.S. 2017. Review of fault modeling methods for permanent magnet synchronous motors and their comparison. *Proceedings of the 2017 IEEE 11th International Symposium on Diagnostics for Electrical Machines, Power Electronics and Drives(SDEMPED)*, IEEE, pp. 141-146.
- [23] Mirimani S.M., Vahedi A., Marignetti F., De Santis E. 2012. Static eccentricity fault detection in single-stator-single-rotor axial-flux permanent-magnet machines. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 48 (6): 1838-1845.
- [24] Cameron J.R., Thomson W.T., Dow A.B. 1986. Vibration and current monitoring for detecting airgap eccentricity in large induction motors. *IEE Proceedings B Electric Power Applications*, 133 (3): 155-163.
- [25] Kang K., Song J., Kang C., Sung S., Jang G. 2017. Real-Time Detection of the Dynamic Eccentricity in Permanent-Magnet Synchronous Motors by Monitoring Speed and Back EMF Induced in an Additional Winding. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 64 (9): 7191-7200.
- [26] Sapena-Bañó A., Pineda-Sanchez M., Puche-Panadero R., Martinez-Roman J., Matic D. 2015. Fault Diagnosis of Rotating Electrical Machines in Transient Regime Using a Single Stator Current's FFT. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 64 (11): 3137-3146.
- [27] Goktas T., Zafarani M., Akin B. 2016. Discernment of Broken Magnet and Static Eccentricity Faults in Permanent Magnet Synchronous Motors. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 31 (2): 578-587.

Araştırma Makalesi / Research Article

SHS Yöntemiyle Üretilen Cr Takviyeli Katmanlı NiAl-Ni₃Al İntermetalik Bileşiğinin Mikroyapı ve Mikrosertlik Özelliklerinin Belirlenmesi

Musa KILIÇ^{1*}, Serkan BATI¹, İbrahim BİLİZ², Fatih DEMİR², Ayşenur Aslı CEYHAN²

¹Batman Üniversitesi, Makine ve İmalat Mühendisliği Bölümü, Batman, Türkiye

²Batman Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Batman, Türkiye

(ORCID: 0000-0002-5808-6917) (ORCID: 0000-0002-9313-5988)(ORCID: 0000-0002-9090-4905)

(ORCID: 0000-0003-3239-4641) (ORCID: 0000-0002-0229-3930)

Öz

NiAl ve Ni₃Al intermetalik bileşikler günümüzde özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilen malzemelerdir. Bu malzemelerin en büyük dezavantajı işleme ve dövme gibi uygulamalar esnasında gevrek kırılma göstermesidir. Bu çalışmada toz metalürjisi yöntemlerinden biri olan kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (self-propagating high temperature synthesis = SHS) ile krom takviyeli iki katmandan oluşan NiAl/Ni₃Al intermetalik malzemesi üretilmiştir. Yüksek saflıktaki tozların karıştırılmasıyla elde edilen malzemeye Cr takviye edilerek malzemenin mikroyapısına ve mikrosertliğine etkileri incelenmiştir. Katmanlı malzemenin mikroyapı analizleri optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca numunelerin kimyasal kompozisyonlarının tespiti için EDX, faz bileşenlerinin tespiti için ise XRD analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda SHS yöntemi kullanılarak katmanlı ve Cr katkılı NiAl/Ni₃Al intermetalik malzemelerinin üretilebileceği görülmüştür. Ayrıca faz analizleri incelendiğinde NiAl/Ni₃Al ana fazlarının yanında Cr₂Ni₃ fazı da oluşmuştur. Mikroyapı analizleri Ni₃Al bölgesinde ve ara bölgede NiAl bölgesine oranla daha fazla gözenek oluştuğu görülmüştür. Mikrosertlik ölçümlerimde ise en yüksek sertlik Ni₃Al bölgesinde düşük sertlik ise NiAl bölgesinde ölçülmüştür.

Anahtar kelimeler: İntermetalik, Cr, NiAl/Ni₃Al, SHS

Microstructural and Microhardness Determination of Cr Doped Layered NiAl-Ni₃Al Intermetallic Compound Produced by SHS Method

Abstract

NiAl and Ni₃Al intermetallic compounds are preferred materials especially in high-temperature applications. The major disadvantage of these materials is their brittle fracture during applications such as machining and forging. In this study, Cr doped two-layered NiAl/Ni₃Al intermetallic material is produced with one of powder metallurgy process which is named as Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS). The material obtained by mixing high purity powders was reinforced with Cr and its effects on the microstructure and microhardness of the material were investigated. Microstructural analysis of the layered material was carried out with optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). Also, EDX and XRD analyses were carried out to determine the chemical compositions and phase components of the samples. As a result of the analysis, layered and Cr doped NiAl / Ni₃Al intermetallic materials can be produced by the SHS method. In addition, Cr₂Ni₃ phase was formed in addition to NiAl/Ni₃Al main phases. The microstructure analysis showed that in Ni₃Al region and intermediate region were formed more pores than NiAl region. In hardness measurements, the highest hardness was measured in Ni₃Al region and the lowest hardness was measured in the NiAl region.

Keywords: Intermetallic, Cr, NiAl/Ni₃Al, SHS

*Sorumlu yazar: musa.kilic@batman.edu.tr

Geliş Tarihi: 27.07.2019, Kabul Tarihi: 17.12.2019

1. Giriş

Ni-Al ikili faz diyagramı beş adet intermetalik faz içerir (Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , $NiAl$ ve Ni_3Al). Bu bileşikler arasında ergime sıcaklığı 1638 °C olan $NiAl$ ve ergime sıcaklığı 1385 °C olan Ni_3Al nispeten düşük yoğunluk, yüksek dayanım, yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksidasyon dirençlerinden sağladığı avantajlardan dolayı yüksek sıcaklık malzemeleri, kaplama uygulamaları gibi birçok alanda ilgi odağı haline gelmişlerdir [1]. Bu avantajlarına rağmen özellikle işleme ve dövme gibi uygulamalarda gevrek kırılma göstermektedirler. Bu yüzden bu bileşiklere Cr, Mn, Mo, V, Fe, Ti, Re, Dy ve Ga gibi alaşım elementlerinin ilave edilmesiyle süneklik ve tokluğunu geliştirirken, yüksek sıcaklıklarda ise dayanımını arttırır. Ayrıca Ni_3Al 'a eklenen B ve Zr, Pd ve Cr kırılma direncini azaltırken, Cr ve B kombinasyonunun kullanılmasıyla bileşiğin aşınma, akma dayanımı ve sünekliğini geliştirmiştir [2-7].

SHS yöntemi, çeşitli toz malzemelerin adyabatik koşullarda yanması sonucunda intermetalikler, seramikler, kompozitler ve fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir [8]. Yöntem, ham tozların karıştırılması, karışım tozlarının kompaktlanması, kompaktlanmış tozların koruyucu bir atmosfer altında tungsten bir bobin yardımıyla ateşlenmesi esasına dayanır. Ham tozlar ateşlenir ateşlenmez bir uçtan başlayan ekzotermik reaksiyon önündeki kısmın sıcaklığını da yükselterek dalga şeklinde ilerler. Ateşlemeyle birlikte meydana gelen yanma, ürünün ve yanma sonucu meydana gelen reaksiyonun yüksek termal iletkenliğinden dolayı reaksiyonun ilerlemesi ve ürün morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [9]. Bu şekilde reaksiyon ısı başka bir dış ısı kaynağına ihtiyaç duymadan devam eder [10]. Düşük enerji tüketimi, basit ve ekonomik ekipman donanımından dolayı endüstriyel uygulamalar için büyük potansiyele sahiptir [11]. SHS yöntemi ile $NiAl$ intermetalik bileşiğinin üretimi daha önce birçok kez başarı ile gerçekleştirilmiştir [12-19].

Yang ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada Ni_3Al -Mo bazlı alaşıma kutu sementasyonu yöntemi ile Cr-Al-Si ve Cr-Al kaplama yapmışlardır. Yapılan incelemeler neticesinde her iki kaplamanın Ni_3Al -Mo bazlı alaşımın 1100°C'deki yüksek sıcaklık oksidasyon direncini geliştirdiği görülmüştür. Özellikle Cr-Al-Si kaplamanın yüksek sıcaklık oksidasyon direncini ciddi miktarda geliştirmiştir. Ayrıca 100 saatlik oksidasyon süresinde bu kaplama yoğun bir Al_2O_3 tabakası oluşturmuş ve kaplamanın soyulmasını engelleyerek ana metalin iyi bir şekilde korunmasını sağlamıştır [20]. Xing ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada, Ni_3Al ve Ni_3Al/Cr ince filmler üretmişlerdir. Ni_3Al/Cr tabakalı ince filmlerin Ni_3Al ince filmlerden daha iyi yüksek sıcaklık dayanımı ve mekanik özellikler gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca her iki numunenin de 1100°C'deki yüksek sıcaklık oksidasyon direncini artırdığı, buna ek olarak elastik modüllerinin arttığı sertliklerinin ise düştüğü gözlemlenmiştir [21]. Zhu ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada, Cr oranının Ni_3Al üzerindeki tribolojik etkilerini oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar incelemişlerdir. %20 Cr oranının en düşük sürtünme katsayısı ve düşük aşınma oranları için en optimum oran olduğunu tespit etmişlerdir [22].

Yapılan literatür araştırması sonucunda Cr takviyesinin $NiAl$ ve Ni_3Al bileşikleri üzerinde büyük etkileri olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada Cr ilavesinin SHS yöntemiyle üretilen fonksiyonel derecelendirilmiş $NiAl/Ni_3Al$ intermetalik bileşiğinin mikroyapı ve mikrosertlik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

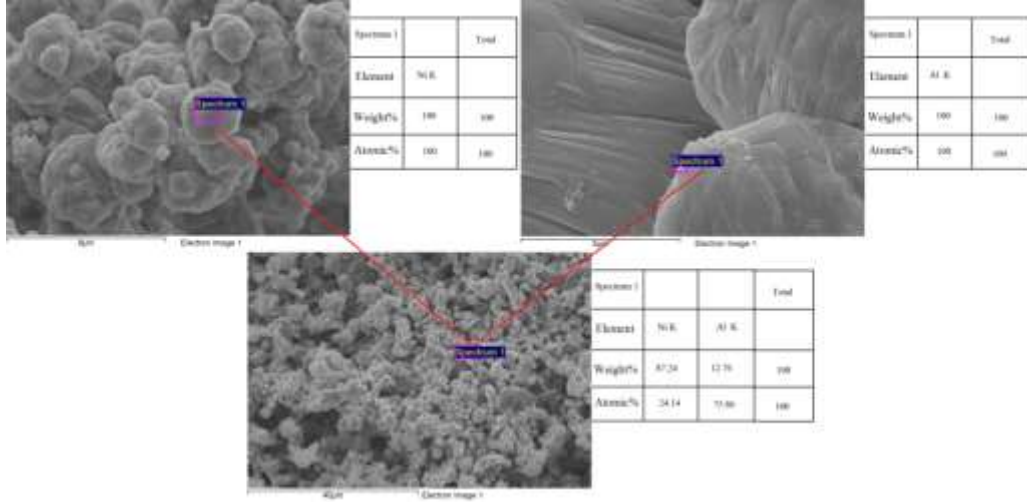
2. Materyal ve Metot

2.1. Cr Takviyeli Tabakalı $NiAl/Ni_3Al$ malzemelerin üretimi

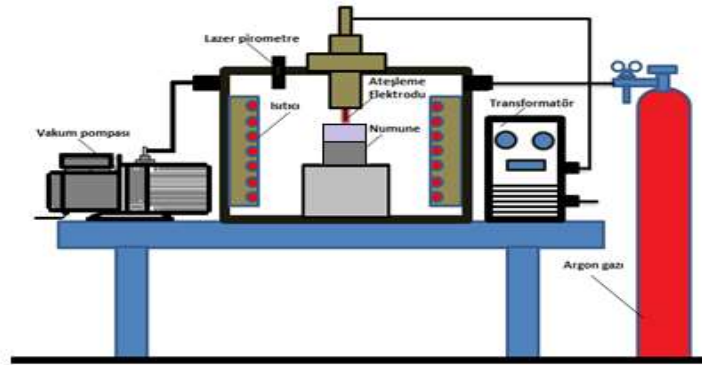
Cr Takviyeli $NiAl/Ni_3Al$ fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme üretimi esnasında kullanılacak tozlar -300 Mesh partikül boyutuna sahip %99,5 saflıkta Ni, %99,5 saflıkta Al ve %99,5 Cr elementel tozları Elista Ltd. Şti aracılığıyla Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Numuneler ait genel özellikler Tablo 1'de verilmiştir. Kullanılan tozların SEM görüntüleri - EDS analizleri Şekil 1'de verilmiştir. Nikel ve alüminyum tozları Ni_3Al için %75 Ni ve %25 Al, $NiAl$ için %50 Ni %50 Al atomik oranları olacak şekilde hazırlanmış ve daha sonrasında homojen bir karışım elde etmek amacıyla bilyalı bir karıştırıcı içerisinde 24 saat karıştırılmıştır. Karışım tamamlandıktan sonra elde edilen $Ni_3Al - NiAl$ karışımı içerisine % 1, %2 ve %3 oranlarında Cr tozu eklenerek tekrar karıştırma işlemine tabii tutulmuştur. Karıştırılan tozlar daha sonra 10 mm çapında silindirik bir kalıp içerisinde kompaktlanmışlardır.

Tablo 1. Deney çalışmasında kullanılan tozların özellikleri

Malzeme	Ağırlıkça saflık derecesi (%)	Toz Boyutu (mesh)	Erime Sıcaklığı (°C)	Özgül Ağırlık (gr/cm ³)	Atom Kütlesi (gr/mol)
Nikel	99,5	-325	1453	8,908	58,71
Alüminyum	99,5	-325	660,4	2,7	26,98
Krom	99,0	-325	1857	7,1	51,99

**Şekil 1.** Kullanılan tozların SEM görüntüleri-EDS analizleri a) Ni tozu b) Al tozu

Preslenen parçaların ateşleme işlemini gerçekleştirmek amacıyla daha önceden tasarlanıp imal edilmiş olan manuel kontrollü bir ateşleme ünitesi kullanılmıştır (Şekil 2).

**Şekil 2.** Ateşleme odası şematik görünümü [23].

Preslenmek için karıştırılan tozlar Şekil 3'te şematik resim ve ateşleme sonrası üretilen numunenin birlikte gösterildiği düzende, kalıp içerisine yerleştirilmiş ve hidrolik bir preste, 35 MPa basınç altında preslendikten sonra çıkarılmıştır.

**Şekil 3.** Ateşleme öncesi numune şematik görünüm ve ateşleme sonrası numune fotoğrafı

Ön işlemler sonrası ateşlemeye hazır hale getirilen numuneler SHS işlemi ile ateşleme başlatılmış ve akabinde ateşleme ile başlayan ekzotermik reaksiyon numune boyunca dalga şeklinde

ilerleyerek sentezleme işlemini başarılı bir şekilde tamamlamıştır. SHS işlemi gerçekleştirilen 100 gr malzemeye ait oransal bilgiler Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Deneysel çalışmada kullanılan toz oranları

	Cr (%)	Ni (gr)	Al (gr)	Cr (gr)	Toplam Ağırlık (gr)	Atomik Oranlar
NiAl	-	68,506	31,493	-	100	Ni ₅₀ Al ₅₀
	1	67,677	31,112	1,211	100	Ni _{49,5} Al _{49,5} Cr ₁
	2	66,850	30,732	2,417	100	Ni ₄₉ Al ₄₉ Cr ₂
	3	66,028	30,354	3,618	100	Ni _{48,5} Al _{48,5} Cr ₃
Ni ₃ Al	-	86,712	13,287	-	100	Ni ₇₅ Al ₂₅
	1	85,824	13,150	1,0239	100	Ni _{74,25} Al _{24,75} Cr ₁
	2	84,937	13,015	2,047	100	Ni _{73,5} Al _{24,5} Cr ₂
	3	84,049	12,879	3,070	100	Ni _{72,75} Al _{24,25} Cr ₃

Numuneler ateşlendikten sonra ekzotermik reaksiyon ısısı tüm numuneye yayılmıştır. Ateşleme sonrası numunelerin düzgün bir şekilde ateşlendiği Şekil 3’teki ateşleme sonrası üretilen numune resminde görüldüğü gibi numune bütünlüğünün sağlandığı görüldü. SHS yöntemi ile üretilen %3 Cr takviyeli numunenin dijital fotoğraf makinası kullanılarak çekilmiş olan makro fotoğrafı ve şematik görünümü Şekil 3’te verilmiştir.

2.2. Malzeme Karakterizasyonu

2.2.1. Mikroyapısal karakterizasyon

SHS işlemi sonrası mikroyapısal analizler için numuneler hassas kesme makinesinde birleşme hattına dik bir şekilde kesilmiştir. Kesme işlemi sonrası 60 – 1200 mesh arası farklı boyutlarda SiC kağıt zımparalar kullanılarak parlatma işlemi yapılmıştır. Kaba parlatma işlemi sonrası 3 µm’lik elmas pasta ve çuha ile numunelere son parlatma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemler sonrasında numuneler %30 HNO₃ + %20 HF+ %50 Saf sudan oluşan çözelti kullanılarak kimyasal olarak sırasıyla Ni₃Al (180 sn) NiAl (3-5 sn) olmak üzere farklı sürelerde dağlanmışlardır.

Dağlanan numunelerin mikroyapı analizleri Nikon Marka optik mikroskop ve LEO marka EVO 40 VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, birleşme bölgesinde oluşan fazların kimyasal içerikleri elektron mikroskobunun bünyesinde bulunan BRUKER 125 eV marka EDS analiz test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Mikroyapıdaki faz bileşenleri ise (XRD, Rigako Rad-B D-Max 2000 XRD) X-Ray Difraktometre kullanılarak 10° ila 90° 2θ açıları arasında belirlenmiştir.

2.2.2. Mikrosertlik karakterizasyonu

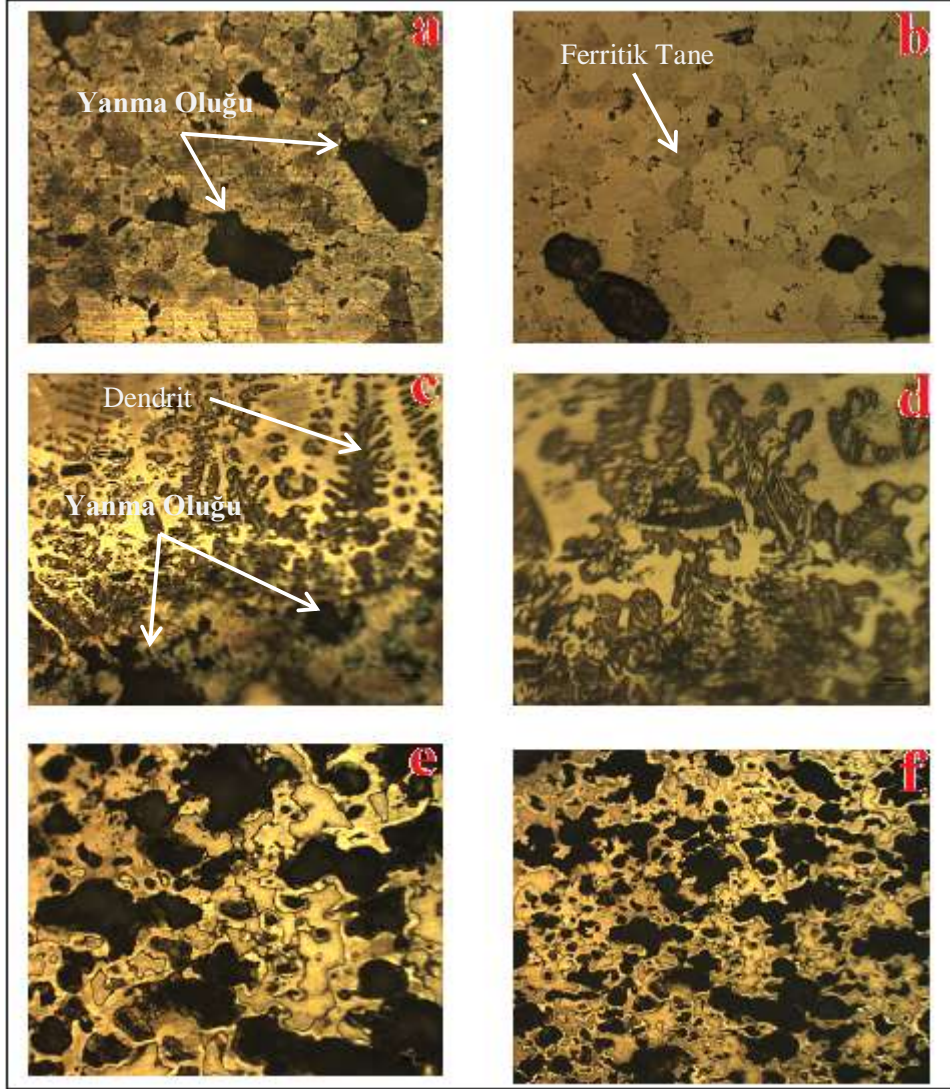
Vickers sertlik ölçümünde, yüzeyleri arasında 136° açılı bulunan bir elmas piramit uç bulunan Future Tech FM-700 model dijital sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Uygulanan yük HV_{0,1}’dir. Uç, numuneye bu kuvveti 5-30 saniye kadar uygulayarak, numune üzerinde kare şeklinde iz oluşturacak şekilde sertlik tespit edilmiştir. Numunelerden ara bölge olmak üzere 3 adet sertlik ölçümü alınmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Mikroyapı Sonuçları

Cr’nin oksijen gevrekleşmesini düşürdüğü ve Ni₃Al alaşımlarının sünekliğini geliştirdiği ve aynı zamanda difüzyon bağı sırasında Cr’nin Ni₃Al alaşımının difüzyon özelliklerini iyileştirdiği [24] için takviye malzeme olarak Ni₃Al’a Cr eklenmiştir. Ayrıca Cr ilave edilmesinin intermetalik kırılma gücünü yüksek sıcaklıklarda belirgin bir şekilde baskıladığı belirtilebilir [25]. Şekil 4(a, b, c d) optik mikroskop resimlerinde %3 Cr takviyeli Ni₃Al/NiAl-Cr bölgesinde yoğun gözenekliliğin oluştuğu belirgindir.

Meydana gelen bu gözenekliliğin nedeni olarak Ni_3Al bileşiğinin yapısıyla ilgili olmakla birlikte kompaktlama esnasında toz içerisine hapsolmuş gazların reaksiyon sonucunda uçarak gitmesinden de kaynaklı oluşabileceği literatürde ifade edilmiştir [26]. Ateşleme işlemi sonrası sentezlenen numunenin dağlama işlemi sonrası ana malzeme ve ara yüzeyinden alınan optik mikroyapı fotoğraflarından alınan sonuçlardan Şekil 4'te Ni_3Al bölgesinde gözenekliliğin daha yoğun olduğu ve gözeneklerin boyutları geniş olmakla birlikte, yanma yönüne dik kanalların olduğu mikroyapı resmi görülmektedir. $NiAl$ kısmında ise gözeneklilik Ni_3Al ve Ara bölgeye göre daha az olduğu görülmektedir. Optik mikroskop resimlerinde Şekil 4c'de ara bölgede yanma oluklarıyla birlikte dentiritik yapıların oluştuğu tespit edilmiştir.

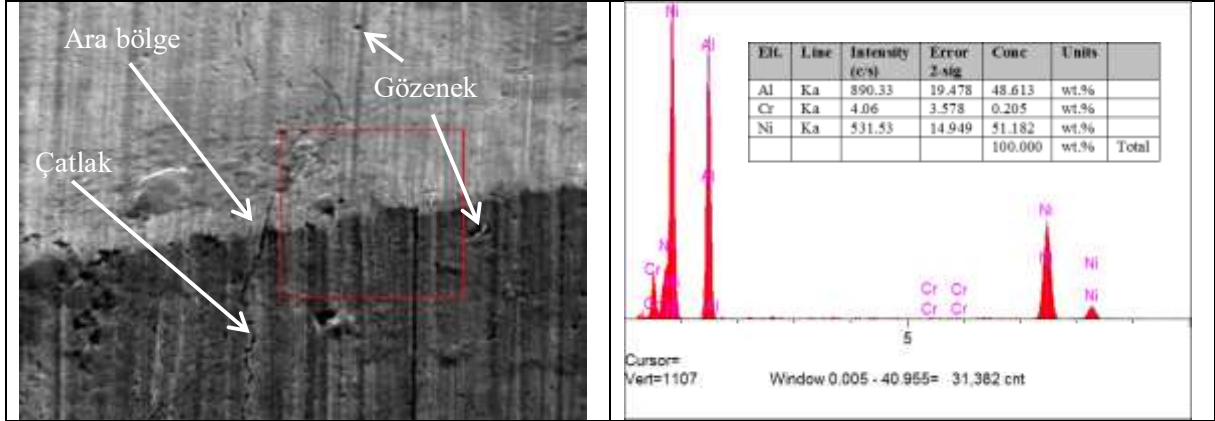


Şekil 4. %3 Cr takviyeli numune mikroyapı resimleri (a- $NiAl$ bölgesi, b- Ara bölge, c- Ni_3Al bölgesi)

3.2. SEM ve EDS Sonuçları

35 MPa basınç altında kompaktlanan saf $NiAl-Ni_3Al$, %1 Cr takviyeli, %2 Cr takviyeli, %3 Cr takviyeli numunelerine ait SEM ve EDS analizleri Şekil 5-8'de ve %3 Cr takviyeli numuneye ait Şekil 9'da Mapping resimleri verilmiştir. Üretilen numunelerin 1. $Ni_3Al - Cr$ bölgesi, 2. ara Bölge ve 3. $NiAl - Cr$ bölgesi olmak üzere 3 bölgeden oluştuğu Optik mikroskop ve SEM mikroyapı resimlerinden tespit edildi. Eriyen faz, intermetalik oluşumu için ekzotermik reaksiyonları hızlandırarak sistemi hızlı bir şekilde denge bileşimlerinin oluşmasına yönlendirir.

$Ni-Al-Cr$ üçlü faz diyagramının Ni 'ce zengin kısmında oluşan γ' fazı Ni_3Al bileşiğinin L12 kristal kafes sisteminin düzenli yapısı temsil ederken, FCC γ yapısı ise sistemin düzensiz yapısını temsil eder [27]. Stokiyometrik Ni_3Al elde etmek için olası reaksiyon adımları aşağıdaki gibidir [28]:



Şekil 5. Takviyesiz Ni₃Al/NiAl numune SEM görüntüsü ve EDX grafiği

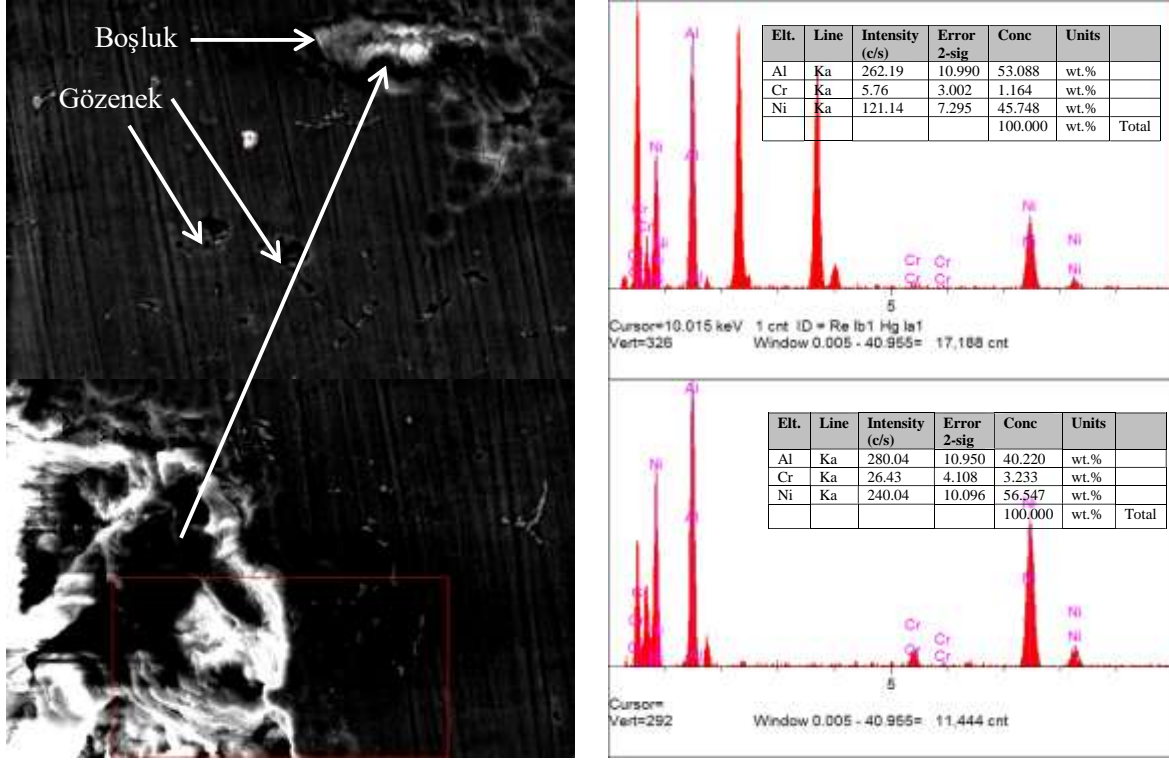
Ara bölge SEM resimlerinden tabakalı Cr takviyeli NiAl - Ni₃Al SHS ile boşluksuz ve düzgün bir şekilde birleştiği ancak bazı kısımlarda lokal çatlaklar oluşurken, özellikle takviyesiz numunede uzun bir çatlak olduğu gözlenmiştir. Ni ve Al atomları düzensiz bir faz γ fazı yapısında gelişmiş ve güzel dizilmektedirler. Cr atomları hem Ni hem Al atomlarının yerini alabildiklerinden Ni₃Al intermetalğine Cr ilave edildiğinde düzensiz yer alma nedeniyle γ fazının oluşmasına sebebiyet verir. Yapı içerisinde bu iki yapının olması γ ve γ' faz sınırlarında (anti faz tane sınırları) dislokasyon hareketini sınırladığı için, mikro çatlaklara yol açabilir [29].

Ni₃Al'in bir kısmı, düşük Ni-Cr içeriği ile daha yüksek sıcaklıkta NiAl ve Ni oluşturmak üzere ayrışabilir [28]. Katmanlı olarak üretilen Cr takviyeli NiAl-Ni₃Al intermetalik bileşiğinin ara bölgelerinde yanma olukları oluşmasının temel nedeni NiAl ve Ni₃Al bileşiklerinin farklı ergime sıcaklığına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

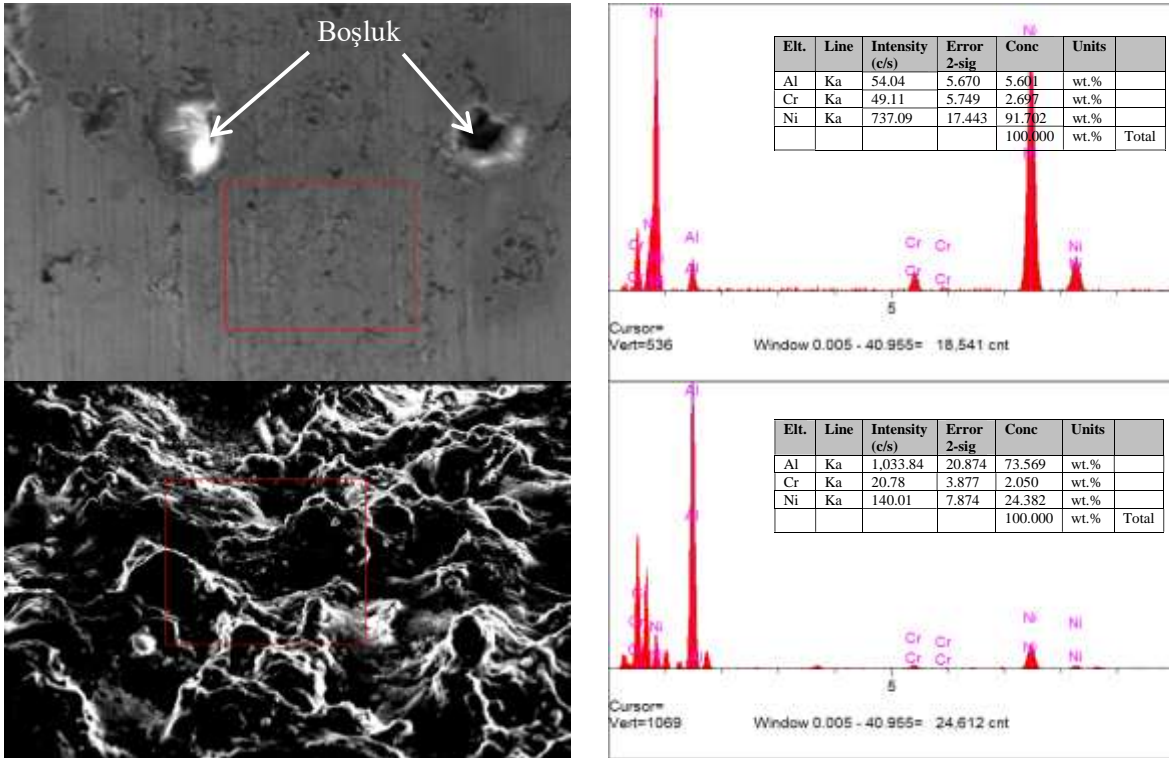
EDS sonuçları incelediğinde saf NiAl-Ni₃Al numunesinde %48,6 Al- %51,18 Ni ve çok düşük miktarda Cr içeriği tespit edilmiştir. %1 Cr takviyeli numunenin 1. Noktasında %53,08 Al- %45,74 Ni, %1,16 ve 2. Noktasında ise %40,22 Al- %56,54 Ni, %3,23Cr, %2 Cr takviyeli numunenin 1. Noktasında %5,6 Al- %91,7 Ni, %2,69 Cr tespit edilirken 2. Noktasında ise %73,56 Al- %24,38 Ni, %2,05 Cr tespit edilmiştir. %3 Cr takviyeli numunenin 1. Noktasında %17,90 Al- %79,22 Ni, %2,87 Cr tespit edilirken 2. Noktasında ise %35,35 Al- %59,85 Ni, %4,79 Cr tespit edilmiştir.

Tüm numunelerde Ni₃Al kısmında oldukça büyük ve düzensiz şekilli gözenek ve boşluklar görülebilir [24]. Isıl işlem görmüş numunenin soğutulması sırasında, ara metaller sıvı-katı büzülmeye sahip olup bu nedenle de ufak gözenek yapılarına yol açarlar [26]. Bu gözeneklerin presleme esnasında tozlar arasına hapsolmuş gazlar, tozların iyi bir şekilde sıkışmaması, reaksiyonun sağlıklı bir şekilde ilerleyememesi reaksiyon sonrası meydana gelen hacimsel değişiklikler gösterilebilir. Ayrıca, kompaktlama basıncının az olması reaksiyonun sürekliliğine de engel olmaktadır. Li ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada basınç ve ön ısıtma uygulandığında gözeneklerin ortadan kaldırılabileceğini 40 MPa basınçla ile gözeneklerin küçüldüğünü ifade etmişlerdir [30].

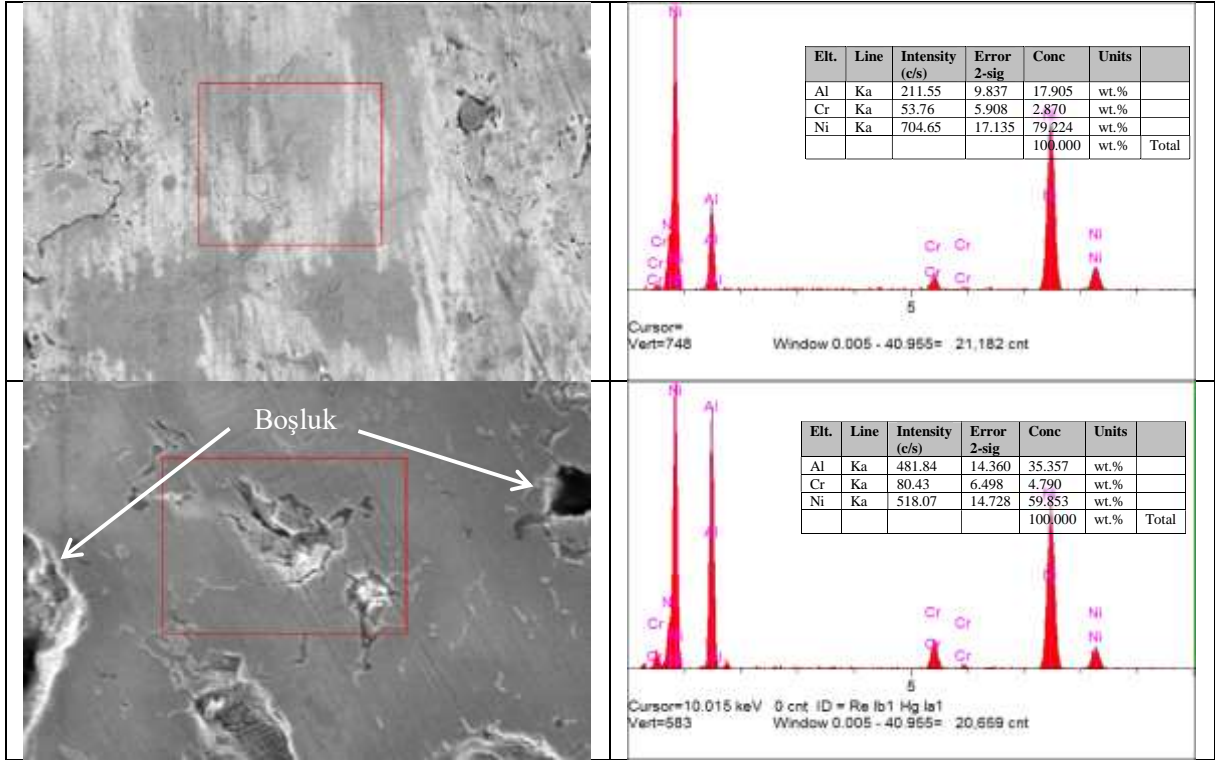
EDS ölçümlerinden alınan veriler Şekil 10'da verilen üçlü faz diyagramları yardımı ile analiz edilmiştir. EDS sonuçlarına göre γ , $\gamma + \gamma'$, $\beta + \gamma'$, β fazları olduğu tespit edilmiştir.



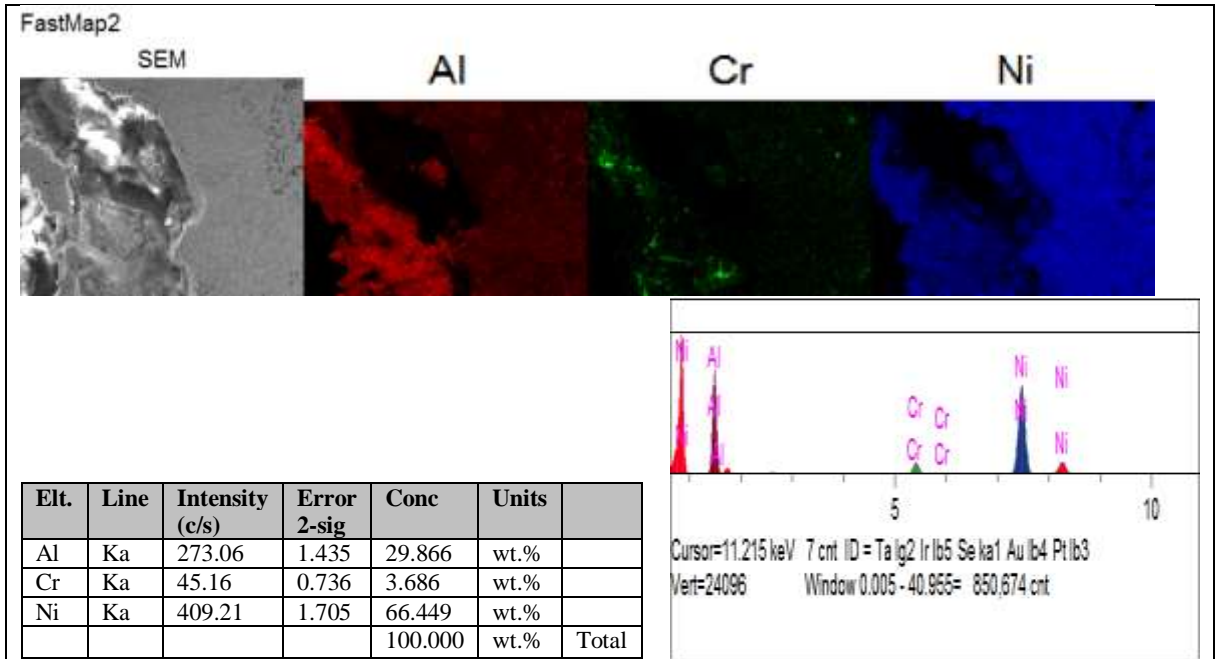
Şekil 6. Ağ. %1 Cr içeriğine sahip numune SEM görüntüleri ve EDX grafikleri



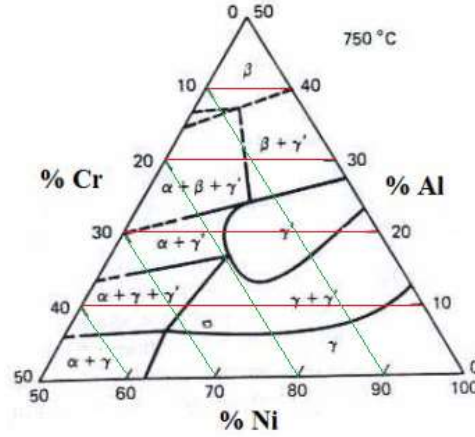
Şekil 7. Ağ. %2 Cr içeriğine sahip numune SEM görüntüleri ve EDX grafikleri



Şekil 8. Ağ. %3 Cr içeriğine sahip numune SEM görüntüleri ve EDX grafikleri



Şekil 9. %3 Cr takviyeli numune Map resmi

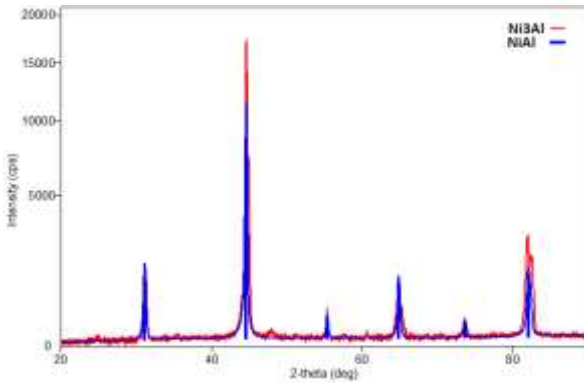


Şekil 10. Ni-Al-Cr üçlü faz diyagramı [31].

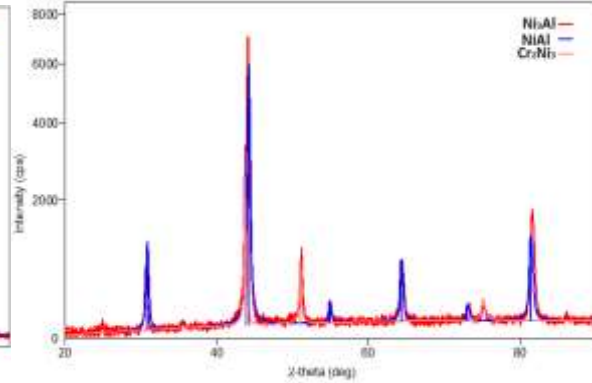
3.3. XRD Sonuçları

SHS işlemi sonrası saf NiAl-Ni₃Al ve %3 Cr takviyeli NiAl-Ni₃Al numunelerinin XRD sonuçları Şekil 11 ve 12'de verilmiştir. XRD analizleri sonucunda ana fazlar NiAl ve Ni₃Al ile Cr₂Ni₃ fazının oluştuğu tespit edilmiştir. γ' ve γ fazlarından oluşmuş olan Ni₃Al ve Ni esaslı süper alaşımlarda görülen sigma fazı olan Cr₂Ni₃ fazından oluştuğu tespit edilmiştir [32]. Goiri ve Van Der Ven (2018) Ni-Al-Cr üçlüsünde, Ni-Al ve Ni-Cr faz kararlılığını inceleme çalışmasında yüksek sıcaklıklarda hem γ hem de γ' fazlarında önemli bir Cr çözünürlüğüyle birlikte L₁₂ dereceli γ' fazında ise Cr neredeyse tamamen Al alt sınıfını işgal ettiğini tespit etmişlerdir [27].

Sheng ve ark. (2012) SHS Ni₃Al - B - Cr çalışmasında, ateşleme işleminin başlaması ile birlikte başlayan SHS işleminden sonra oluşan reaksiyon ile birlikte elementel tozların hızlı bir şekilde Ni₃Al fazını oluşturduğunu, reaksiyon sonrası meydana gelen Ni₃Al fazının maksimum Cr çözünürlüğünün %9 olduğunu belirtmişlerdir [33]. Choe ve Dunand (2004) yapmış oldukları Ni-Al ve Ni-Cr-Al süper alaşımlı köpük çalışmasında NiAl ilave edilen Cr'un sürünme direncini arttırdığını ifade etmişlerdir [32].



Şekil 11. Saf Ni₃Al-NiAl

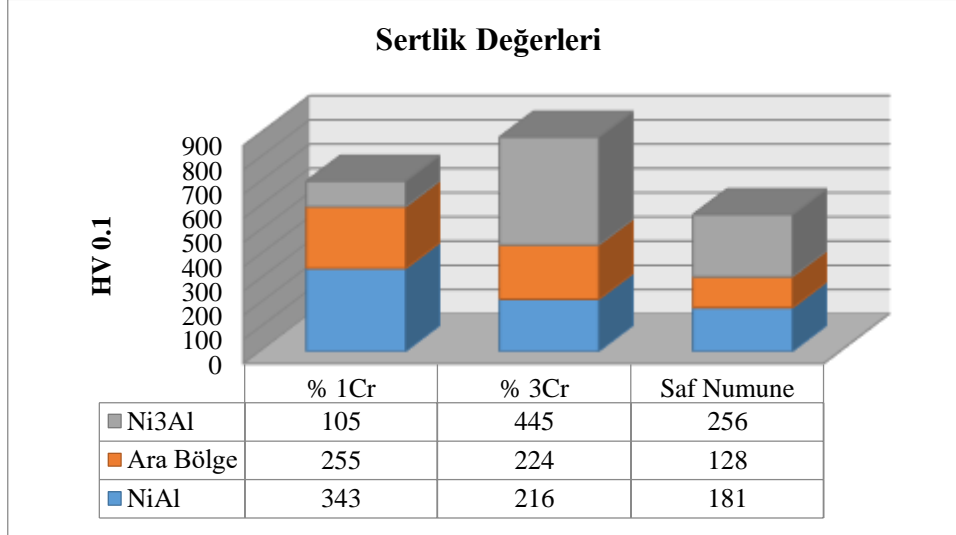


Şekil 12. %3 Cr takviyeli Ni₃Al-NiAl

3.4. Mikrosertlik Sonuçları

35 MPa presleme basıncı kullanılarak preslenen ve sabit ön ısıtma sıcaklığında sentezlendikten sonra elde edilen numuneden alınan mikrosertlik analiz sonuçları Şekil 13'te grafik olarak verilmiştir. Takviyesiz numuneden elde edilen verilerden en yüksek sertlik değeri 256 HV ile Ni₃Al bölgesinden elde edilmiştir. Aynı şekilde %3 krom takviyeli numuneden alınan mikrosertlik değerlerinde de Ni₃Al tarafının 445 Hv ile en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir. Takviyesiz numunede en düşük değer ara bölgede 128 Hv iken %3 krom takviyeli numunelerde en düşük sertlik değerleri ise NiAl kısmında 216 Hv olarak elde edilmiştir. Ni₃Al kristali, alaşım mekanizmasıyla bir ikame elemanı, yani Cr ile sertleştirilir, aynı zamanda sünek tabaka, yani Cr tabakaları, tabakaların çatlamalarını önleyebilir [34].

Ayrıca Doğan ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışmada en yüksek sertlik %3 Cr eklenmiş karışımda 153.9 HB olarak elde edilirken, en düşük sertlik %6 Cr ilave edilmiş karışımda 119.1 HB olduğunu belirtmişlerdir [31]. Sadeghimeresht ve ark (2017) ise 391 ± 19 0.1 NiCr mikro sertlik değerini elde ettiklerini ifade etmişlerdir [35]. Ni₃Al'a Cr eklenmesi yüksek sıcaklıklarda direncini arttırmakla birlikte, sertlik ve korozyon direncini de artırır.



Şekil 13. Sertlik sonuçlarının grafiği

4. Sonuçlar

35 MPa presleme basıncı, SHS yöntemi kullanılarak üretilen %1, 2 ve 3 Krom takviyeli katmanlı Cr-NiAl/Ni₃Al intermetalik malzemesinin makroyapı, mikroyapı (Optik mikroskop, SEM - EDS), XRD ve mikrosertlik analizleri neticesinde aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır:

a) Sonuçlardan, krom katkılı farklı toz karışımının tek kalıpta preslenerek sentezlenmesiyle tek parça katmanlı Cr - NiAl/Ni₃Al intermetalik bir malzeme başarıyla üretilmiştir.

b) Sentezlenen numunenin makro fotoğrafında gözenekliliğin Ni₃Al bölgesinde daha yoğun olduğu görülmüştür.

c) Meydana gelen boşlukların ham tozlar arasında sıkışmış gazların yanmayla birlikte dışarı çıkmaya çalışan gazlardan dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.

d) Numunelerde bütünlüğünün korunduğu ateşleme sonrası numune makro görüntülerinden tespit edilmiştir.

e) Mikrosertlik analizlerinden elde edilen sonuçlarda en yüksek değerlerin Ni₃Al bölgesinden elde edildiği en düşük değerlerin ise NiAl bölgesinden elde edildiği belirlenmiştir. Özellikle %3 takviyeli NiAl kısmının mikrosertliğinde büyük bir düşüş gözlenmiş bunun temel nedeninin gözeneklilikten kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

f) Makro resimlerde tabakalar arası boşluk oluşmadığı tespit edilmiştir.

g) XRD sonuçlarında ana fazlar olan NiAl, Ni₃Al yanında ayrıca Cr₂Ni₃ fazı oluştuğu gözlemlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında destek almıştır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz. Ayrıca bu çalışma daha önce "Cr Takviyeli NiAl/Ni₃Al Fonksiyonel Derecelenmiş Malzemenin Mikroyapı İncelemesi" adı ile ISS 2017 2nd International Science Symposium "Science Festival" adlı sempozyumda özet bildiri olarak sunulmuştur.

Yazarların Katkısı

Musa KILIÇ, söz konusu projenin hazırlanması ve yürülmesi aşamasında danışman olarak görev yapmıştır. Makale hazırlama aşamasında SEM-EDS, mikroyapı ve mikrosertlik yorumlarını yapmıştır. Serkan BATI, SEM-EDS ve mikroyapı resimlerinin çekilmesi ve makalenin yayına hazır hale getirilmesine katkıda bulunmuştur. İbrahim BİLİZ, tozların hazırlanması ve SHS işlemini gerçekleştirmiştir. Fatih DEMİR, üretilmiş numunelerin SEM-EDS, mikrosertlik analizlerine hazırlanması aşamasında metalografi işlemlerini gerçekleştirmiştir. Ayşenur Aslı AKAN, söz konusu çalışmanın yürütücüsü olup çalışmanın tüm aşamalarında yer almıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Morsi K. 2001. Reaction Synthesis Processing of Ni–Al Intermetallic Materials. *Materials Science and Engineering: A*, 299 (1-2): 1-15.
- [2] Stloukal I., Čermák J., Růžičkova J., Pokorna A. 1999. Iron Grain Boundary Diffusion in Pure and in Cr, Fe and Zr-doped Ni₃Al Alloys. *Intermetallics*, 7 (1): 33-38.
- [3] Zhu S., Bi Q., Yang J., Liu W. 2011. Influence of Cr Content on Tribological Properties of Ni₃Al Matrix High Temperature Self-Lubricating Composites. *Tribology International*, 44 (10): 1182-1187.
- [4] Xing Y.Y., Dai B., Wei X.H., Ma Y.J., Wang M. 2014. Enhancement of High-Temperature Oxidation Resistance and Mechanical Properties of Ni₃Al Thin Films by Inserting Ultrathin Cr Layers. *Vacuum*, 101: 107-112.
- [5] Raju S.V., Oni A.A., Godwal B.K., Yan J., Drozd V., Srinivasan S., LeBeau J.M., Saxena S.K. 2015. Effect of B and Cr on Elastic Strength and Crystal Structure of Ni₃Al Alloys Under High Pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 619: 616-620.
- [6] Wu S., Wu X., Wang R., Liu Q., Gan L. 2014. Effects of Ni Vacancy, Ni Antisite, Cr and Pt on the Third-Order Elastic Constants and Mechanical Properties of NiAl. *Intermetallics*, 55: 108-117.
- [7] Sheng L.Y., Fang Yang., Xi T.F., Zheng Y.F., Guo J.T. 2013. Microstructure and Room Temperature Mechanical Properties of NiAl–Cr (Mo)–(Hf, Dy) Hypoeutectic Alloy Prepared by Injection Casting. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(4): 983-990.
- [8] Roy S.K., Biswas A. 2001. Combustion of Powder Mixtures Forming Reaction Products-Synthesis of NiAl. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 22 (2): 567-596.
- [9] Kaya M., Orhan N., Somunkıran İ., Kurt B. 2008. Toz Metalurjisiyle Üretilen Gözenekli NiTi Şekil Hatırlamalı Alaşımların Gözenek Karakteristikleri ve Faz Yoğunlukları Üzerinde Soğuk Presleme Basıncının Etkisi. 5th International Powder Metallurgy Conference, Ankara-Turkey, October 8-12.
- [10] Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S. 1998. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications. In *advances in chemical engineering*, 24: 79-226.
- [11] Curfs C., Cano I.G., Vaughan G.B.M., Turrillas X., Kvick A., Rodriguez M.A. 2002. TiC–NiAl Composites Obtained by SHS: A Time-Resolved XRD Study. *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (7): 1039-1044.
- [12] Dyer T.S., Munir Z.A., Ruth V. 1994. The Combustion Synthesis of Multilayer NiAl Systems. *Scripta Metallurgica Et Materialia*, 30 (10): 1281-1286.
- [13] Biswas A., Roy S.K., Gurusurthy K.R., Prabhu N., Banerjee S. 2002. A Study of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of NiAl in Thermal Explosion Mode. *Acta Materialia*, 50 (4): 757-773.

- [14] Dong S., Hou P., Cheng H., Yang H., Zou G. 2002. Fabrication of Intermetallic NiAl by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction Using Aluminium Nanopowder Under High Pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (44): 11023-11030.
- [15] Michalski A., Jaroszewicz J., Rosinski M. 2003. The Synthesis of NiAl Using the Pulse Plasma Method with the Participation of the SHS Reaction. *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*, 12 (3): 237-246.
- [16] Witczak Z., Witczak P., Jemielniak R., Mazur A. 2004. Microstructure and Mechanical Properties of NiAl Produced in the SHS Process Induced by Low-Temperature Hydrostatic Extrusion. *Journal of Materials Science*, 39 (16-17): 5511-5515.
- [17] Yeh C.L., Su S.H., Chang H.Y. 2005. Effects of TiC Addition on Combustion Synthesis of NiAl in SHS Mode. *Journal of Alloys and Compounds*, 398 (1-2): 85-93.
- [18] Veronesi P., Leonelli C., Poli G., Casagrande A. 2008. Enhanced reactive NiAl coatings by microwave-assisted SHS. *COMPEL-The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, 27 (2): 491-499.
- [19] Zhu X., Zhang T., Marchant D., Morris V. 2011. The Structure and Properties of NiAl Formed by SHS Using Induction Heating. *Materials Science and Engineering: A*, 528 (3): 1251-1260.
- [20] Yang R., Wu Q., Li S., Gong S. 2012. Effects of Cr-Al-Si and Cr-Al Coatings on the high Temperature Oxidation Resistance of a Ni₃Al-Mo Based Single Crystal Alloy. *Procedia Engineering*, 27: 976-982.
- [21] Xing Y.Y., Dai B., Wei X.H., Ma Y.J., Wang M. 2014. Enhancement of High-Temperature Oxidation Resistance and Mechanical Properties of Ni₃Al Thin Films by Inserting Ultrathin Cr Layers. *Vacuum*, 101: 107-112.
- [22] Zhu S., Bi Q., Yang J., Liu W. 2011. Influence of Cr Content on Tribological Properties of Ni₃Al Matrix High Temperature Self-Lubricating Composites. *Tribology International*, 44: 1182-1187.
- [23] Kılıç M., Beken M., Özdemir N. SHS İşlemi Sonrası Sinterleme İşleminin İntermetalik Kaplamaya Etkisinin İncelenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 31 (1): 167-176.
- [24] Çalık A. 2009. Interface Microstructure of Diffusion Bonded Ni₃Al Intermetallic Alloy and Austenitic Stainless Steel. *Materials Letters*, 63 (28): 2462-2465.
- [25] Cermak J., Rothova V. 2001. Surface Barrier for Hydrogen Permeability in Ni₃Al Influence of Cr, Fe and Zr. *Intermetallics*, 9(5): 403-408.
- [26] Moshref-Javadi M., Edris H., Shafyei A., Salimi-Jazi H., Abdolvand E. 2018. Evaluation of Hydrogen Permeation Through Standalone Thermally Sprayed Coatings of AISI 316L Stainless Steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (9): 4657-4670.
- [27] Goiri J.G., Van der Ven A. 2018. Recursive Alloy Hamiltonian Construction and Its Application to the Ni-Al-Cr System. *Acta Materialia*, 159: 257-265.
- [28] Liu W., Zhang F.L., Lu J.F., Chen J.H., Huang H.P., Zhou Y.M., Tang H.Q. 2018. Preparation of Ni₃Al Bonded Diamond Core Drill with Ni-Cr Alloy and Its Performance on Glass-Ceramic. *Ceramics International*, 44 (18): 23080-23087.
- [29] Al-Aql A.A., Al-Salhi M.S. 2002. Precipitation in Ni-35 at. pct Cr Alloy. *J. Material Science Technology*, 18 (1): 77-79.
- [30] Li L., Wang L., Zhao L., Wang X. 2018. Microstructure and Adhesion Strength of NiAl Coating Prepared on Q235 Substrate by Combustion Synthesis Assisted with Cu-Zn Interlayer. *Surface and Coatings Technology*, 344: 564-571.
- [31] Dogan O.N., Song X., Chen S., Gao M.C. 2013. Microstructural Study of High-Temperature Cr-Ni-Al-Ti Alloys Supported by First-Principles Calculations. *Intermetallics*, 35: 33-40.
- [32] Choe H., Dunand D.C. 2004. Synthesis, Structure, and Mechanical Properties of Ni-Al and Ni-Cr-Al Superalloy Foams. *Acta Materialia*, 52 (5): 1283-1295.
- [33] Sheng L.Y., Xi T.F., Chen L.A.I., Guo J.T., Zheng Y.F. 2012. Effect of Extrusion Process on Microstructure and Mechanical Properties of Ni₃Al-B-Cr Alloy During Self-Propagation High-Temperature Synthesis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (3): 489-495.
- [34] Xu X.Y., Liu W.J., Zhong M.L., Sun H.Q. 2003. Synthesis and Fabrication of WC Particulate Reinforced Ni₃Al Intermetallic Matrix Composite Coating by Laser Powder Deposition. *Journal of Materials Science Letters*, 22 (19): 1369-1372.

- [35] Sadeghimeresht E., Markocsan N., Huhtakangas M., Joshi S. 2017. Isothermal Oxidation of HVAF-Sprayed Ni-Based Chromia, Alumina and Mixed-Oxide Scale Forming Coatings in Ambient Air. *Surface and Coatings Technology*, 316: 10-21.

Araştırma Makalesi / Research Article

Tekstil Endüstrisi Atıksularının Sonlu Filtrasyon Sistemi ile Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz Membranları Kullanılarak Filtrasyonu

Adem YURTSEVER^{1,2*}, Deniz UÇAR³, Erkan ŞAHİNKAYA⁴

¹*İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Hasan Kalyoncu Üniversitesi, Gaziantep*

²*Çevre Uygulama ve Araştırma Merkezi, Hasan Kalyoncu Üniversitesi, Gaziantep*

³*Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa*

⁴*Biyomühendislik Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İstanbul Medeniyet Üniversitesi, İstanbul
(ORCID: 0000-0001-6512-5232) (ORCID: 0000-0002-0536-6250) (ORCID: 0000-0002-9898-9173)*

Öz

Mevcut çalışmada çeşitli nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (TO) membranları ile tekstil endüstrisi atıksularının filtrasyon performansları değerlendirilmiştir. Çalışmalar sonlu filtrasyon düzeneği ile farklı basınçlar altında yapılmıştır (10, 15, 20 ve 25 Bar). Test edilen nanofiltrasyon membranları NF90, NF270, NFTS40, NFXN45, NFDK ve NFDL'dir. Ters ozmoz membranları ise ROX201, ROB30FR ve ROACM5'tir. Nanofiltrasyon membranları için basınç başına en yüksek geçirgenlik NF270 membranı ile elde edilmiş olup bu değer 5,95 L/(m².h.Bar)'tır. Diğer nanofiltrasyon membranlarına nazaran NF270 ile daha yüksek geçirgenlik değerine ulaşılmasına rağmen, geçirgenlikteki birim zamanda en yüksek azalma da bu membranda olmuştur. 15 bar basınç altında başlangıç geçirgenlik değeri olan 12,41 L/(m².h.Bar) 1 saatlik test süresi sonunda, 4,41 L/(m².h.Bar)'a düşmüştür. Ters ozmoz membranlarında ise en yüksek geçirgenlik değeri ROACM5 membranı ile 2,96 L/(m².h.Bar) olarak tespit edilmiştir. En yüksek geçirgenlik düşüşü de yine ROACM5 membranında gözlemlenmiştir (hem 10 hem de 15 bar basınç için yaklaşık olarak 4,14 L/(m².h.Bar)'dan 2,48 L/(m².h.Bar)'a). Nanofiltrasyon membranları için en yüksek renk, iletkenlik ve KOİ giderimi, NF90 ile 4515 µS/cm iletkenlik; 518 Pt-Co renk ve 119 mg/L KOİ giriş koşulları için sırasıyla >95%, >99% ve >97% olarak bulunmuştur. Daha yüksek iletkenlik giderimi istendiğinde ise ters ozmoz membranlarının kullanılması gerekmektedir. Test edilen ters ozmoz membranları için iletkenlik giderim yüzdeleri aynı atıksuda ROB30FR, ROX201 ve ROACM5 için sırasıyla >97%, >98% ve >98%'dir.

Anahtar kelimeler: Sonlu filtrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmoz, tekstil atıksuyu, membran filtrasyonu.

Filtration of Textile Industry Wastewaters Using Dead End Filtration System with Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes

Abstract

In this study, filtration performance of various nanofiltration and reverse osmosis membranes and textile industry wastewater were evaluated. The work was carried out under different pressures (10–15–20 and 25 Bar) with a dead end filtration system. The nanofiltration membranes tested were NF90, NF270, NFTS40, NFXN45, NFDK and NFDL. Reverse osmosis membranes are ROX201, ROB30FR and ROACM5. The highest permeability per pressure for nanofiltration membranes was obtained with NF270 membrane, which is 5.95 L/(m².h.Bar). Although higher permeability was achieved with NF270 compared to other nanofiltration membranes, the highest reduction in permeability per unit time was also found in this membrane. The initial permeability value of 12.41 L/(m².h.Bar) under a pressure of 15 Bar decreased to 4.41 L/(m².h.Bar) after a 1 hour test period. In reverse osmosis membranes, the highest permeability value was determined as 2.96 L/(m².h.Bar) by ROACM5 membrane and the highest permeability decrease was observed again in ROACM5 membrane (approximately from 4.14 L/(m².h.Bar) to 2.48 L/(m².h.Bar) for both 10 and 15 Bar pressures). Highest color, conductivity and COD removal for nanofiltration membranes was obtained with NF90 membranes. The influent was contained 4515 µS / cm conductivity; 518 Pt-Co color and 119 mg / L COD , and >95% ,>99% and >97% removal efficiency were obtained, respectively. When higher conductivity removal is desired, reverse osmosis membranes are required The percent conductivity removal for the tested reverse osmosis membranes is >97%, >98% and >98% for ROB30FR, ROX201 and ROACM5 in the same wastewater, respectively.

Keywords: Dead-end filtration, nanofiltration, reverse osmosis, textile wastewater, membrane filtration

*Sorumlu yazar: adem.yurtsever@hku.edu.tr

Geliş Tarihi: 28.07.2019, Kabul Tarihi: 06.12.2019

1. Giriş

Su maliyetlerinde meydana gelen artış ve atıksu deşarj standartlarına uyma zorunluluğu birçok endüstri alanını atıksularını yeniden kullanmaya zorlamaktadır. Tekstil endüstrisi bu endüstrilerin başında gelmektedir. Tekstil endüstrisinde su; ağartma, boyama ve baskı gibi aşamalarda büyük miktarlarda kullanılır. Su tüketiminin, son ürünün kilogramı başına 200-400 L civarında olduğu tahmin edilmektedir [1]. Üretilen atık sular organik madde, sabitleyici maddeler, deterjanlar, boyalar ve tuzlardan türetilmiş ürünler içerir ve bu nedenle de deşarj edilmeden önce işleme tabi tutulmalıdır [2]. Tekstil atıksularının arıtımı için membran biyoreaktörler [3], kimyasal oksidasyon [4], elektrokimyasal yöntemler [5], biyolojik arıtma [6], adsorpsiyon [7,8] ve kimyasal koagülasyon [9] gibi birçok metot kullanılmaktadır. Su sıkıntısının bir sonucu olarak, geçmişte tekstil endüstrisi atıksuları kanalizasyona deşarj edilirken, günümüzde su kalitesi yeterli olduğunda prosesin çeşitli aşamalarında geri kullanılmaktadır. Bu nedenle dünyada ve Türkiye'de kullanılmış suların yeniden kullanımı üzerine teknolojiler son yıllarda giderek yaygınlaşmaktadır.

Tekstil endüstrisi çıkış suları üretim prosesinden kaynaklanan kalıntı tuzu da içermektedirler. Tuz, boyanın kumaşa bağlanması için gereklidir ve geri devir yapılan su tuz içerebilirken boya içermemelidir. Bu nedenle proses seçimi yapılırken seçici bir giderim büyük önem arz etmektedir. Bu durumda tuz ve boyar maddelerin moleküler özelliklerine ve büyüklüklerine göre bir süreç izlenmesi gerekir.

Nanofiltrasyon (NF) basınç ile yönetilen bir ayırım prosesidir ve bu süreçte boyar maddeler, tuzlar ve bazı diğer kirleticiler (ör: sülfat, sertlik vb.) giderilebilir [10]. Membran filtrasyon prosesleri içerisinde, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ile ters ozmoz arasında bulunup MWCO değeri 100 ile 1000 Da arasındadır (gözenek çapı yaklaşık 1 nm). Nanofiltrasyon sürecinde membranın iç yüzeyine ait mikro hidrodinamik özellikler sayesinde kirleticilerin yüzeyde tutunması sağlanır. Örnek olarak filtrasyon performansı membran yüzeyindeki yük dengesine bağlıdır [11]. Bazı endüstriyel sektörler düşük işletme basıncı, düşük maliyetleri, tekli ve çoklu iyonların ayrı ayrı tutulmaları gibi avantajlarından dolayı NF proseslerini tercih etmektedirler. Nanofiltrasyon yöntemleri, sahip olduğu avantajlar nedeni ile birçok endüstri tarafından kabul görmüştür [11]. Lau ve İsmail (2009) yaptıkları derleme çalışmasında birçok ticari membranın yüksek akıda çalıştırılabilirliklerini ya da yüksek performansta boya giderimi yapabildiklerini bildirmişlerdir. İdeal membranlar ise her iki özelliği de barındırmalıdır [12]. Membranın kirleticileri tutma yeteneği gözenek çapı membran yapısı gibi özelliklerin yanı sıra membran ile kirleticinin elektriksel yükleri arasındaki etkileşime de bağlıdır. Elektriksel olarak yüklü membran ilk olarak Erswell ve arkadaşları (1988) tarafından kullanılmıştır. Membran performansı çeşitli işletim koşulları altında boya ve tuz ayırımı ve süzüntü akı değerleri baz alınarak değerlendirilmiştir. Çalışma sonunda nanofiltrasyon prosesinin yüksek miktarda su geri kazanımı ile boyar madde içeren atıksuların arıtımında uygulanabilir olduğu sonucuna varmışlardır [13]. Fakat 40 bara kadar basınç uygulanmasına rağmen sadece 30 L/(m².h) akı elde edilmiştir. Avlonitis ve arkadaşları (2008) [14] ise yaptıkları çalışmada pamuk boyama çıkış sularının nanofiltrasyon prosesi ile %72'lik bir oranda tuz giderimi ile arıtılabileceğini ortaya koymuştur.

Literatürde nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranları ile tekstil atıksularının arıtılmasına yönelik bir dizi çalışma bulunmasına rağmen piyasada bulunan yaygın membranların birbirleri ile akı ve arıtılabilirlik yönünden karşılaştırmalı çalışması henüz çalışılmamıştır. Bu çalışmada ise bir dizi nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranı ile sonlu filtrasyon testleri yapılarak çeşitli basınçlar altında filtrasyon performansını belirlenmiş ve arıtım verimleri ortaya konmuştur. Bu süreç, membran yüzeyi ve kirletici moleküller arasındaki elektrostatik ilişkiden büyük oranda etkilenmektedir ve bu sürecin izlenebilmesi için anaerobik ve aerobik olarak arıtılmış gerçek tekstil endüstrisi atıksuyu farklı pH değerlerinde yalnızca NF270, NF90 ve NFTS40 membranı filtre edilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Atıksu

Çalışmada kullanılan atıksu tekstil endüstrilerinin yoğun olarak bulunduğu bir organize sanayi bölgesine ait atıksu arıtma tesisinin çıkışından alınmıştır. Bölgedeki işletmelerden kaynaklanan evsel ve endüstriyel nitelikli atıksuda, uzun havalandırılmalı aktif çamur prosesi ile karbon, azot ve fosfor giderimi

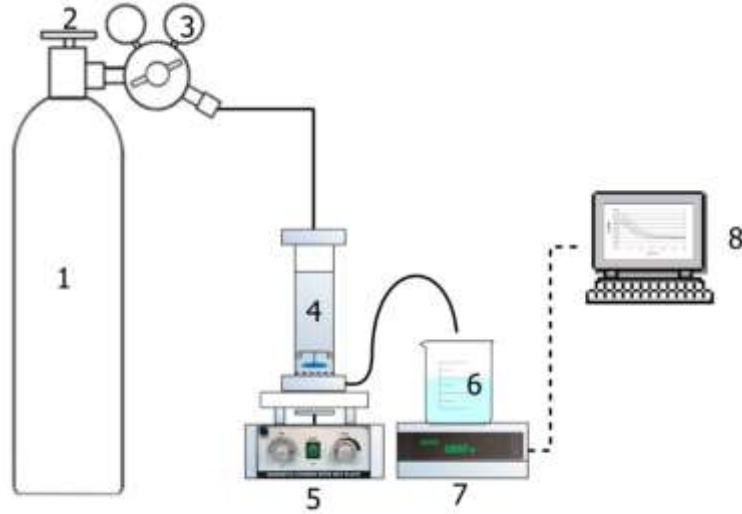
yapılmaktadır. Çalışmada kullanılan atıksu bu tesisin son çökeltim havuzu çıkışından alınmıştır. Atıksuya ait karakterizasyon Tablo 1’de görülmektedir. Atıksu arıtma tesisi çıkışından alınan su ise nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranları ile filtre edilmeden önce, 0,45 µm gözenek boyutuna sahip poliethersülfon (PES) mikrofiltrasyon membranı ile ön işleme tabi tutularak askıda katı maddelerin giderimi sağlanmıştır.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan atıksuyun karakterizasyonu.

Membran	pH	İletkenlik (µS/cm)	Renk Pt-Co (465 nm)	Renklilik Sayısı (RES)			KOİ (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	
Atıksu	8,2	4515	518	10,7	7,3	3,4	119

2.2. Sonlu Filtrasyon Mekanizması ve Kullanılan Membranlar

Çalışmada kullanılan sonlu sistemi Şekil 1’de gösterilmektedir. Mekanizma, basıncı oluşturmak için bir azot tüpü, atıksuyun içine konacağı bir hazne (250 ml) hazne sonunda membran bölmesi ve membran üzerinde çapraz akışı sağlayacak bir manyetik karıştırıcıdan oluşur. Filtre edilen su ise sürekli olarak hassas terazide ölçülür ve bu ölçümler bilgisayar ortamında kayıt edilir (Şekil 1).



Şekil 1. Filtrasyon testlerinde kullanılan sonlu filtrasyon ünitesi (1, gerekli basıncı sağlamak için kullanılan azot gazı; 2, valf; 3, basınç göstergesi; 4, sonlu filtrasyon mekanizması; 5, manyetik karıştırıcı; 6, süzüntü toplama beheri; 7, hassas terazi; 8, bilgisayar.

Filtrasyon çalışması, konsantrasyon polarizasyonunun ölçülmesi amacıyla, filtrasyon testleri öncelikli olarak saf su, sonrasında atıksu ve tekrar saf su olacak şekilde döngüler halinde yapılmıştır. Atıksu filtrasyonundan önce ve sonra elde edilen saf su akıları arasındaki fark, konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan akıdaki düşüşü vermektedir. Çalışmada membranın atıksu akıları, akı düşüşleri ve KOİ, renk ve iletkenlik giderim performansları incelenmiştir. Çalışmada 300 ml’lik hacme sahip su haznesi kullanılmış olup, 250 ml’lik aktif hacimde çalışmalar yürütülmüştür. Konsantrasyon polarizasyonunun azaltılması amacıyla membran yüzeyinde akış hızı oluşturulmuş olup, bunun için manyetik balık ve karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 1). Çapraz akış hızı membran tıkanıklığına etki eden önemli bir parametre olup, hız arttıkça suyun membran yüzeyinde biriken kek tabakasını sıyrıcı gücü de artar. Bu sayede konsantrasyon polarizasyonu ve jel tabakası oluşu azalabilir [15]. Çalışmada öncelikle bütün membranlar için geçirgenlik testleri yapılmış olup, bunun için temiz membranda farklı basınç altında (10, 15, 20 ve 25 bar) saf su filtrasyonu yapılmıştır. Elde edilen akılar basınçlara bölünerek geçirgenlik hesaplanmıştır. Daha sonra seçilen 3 farklı NF membranı (NF90, NF270 ve NFTS40) için farklı pH değerlerinde (3, 7 ve 10) filtrasyon testleri yapılarak pH’nın membran filtrasyonu ve akısı üzerine etkileri belirlenmiştir. Yapılan her bir çalışmada arıtım performanslarının belirlenmesi için KOİ, iletkenlik ve renk ölçümleri yapılmıştır.

Çalışmada 6 farklı NF membranı ile 3 ters ozmoz membranı kullanılmıştır. Bu membranlara ait özellikler Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan membranların özellikleri.

Özellikler/ Membranlar	Polimer	Moleküler Ağırlık Engelleme Sınırı (MWCO)	Tuz Giderme Oranı	pH Aralığı (25 °C)	Tipik Akı/psi GFD@PSI
NF90	Polyamide	~100-200 Da	-	2-11	46-60/130
NF270	Polyamide	~200-400 Da	99,2-MgSO ₄	2-11	72-98/130
NFTS40	Polypiperazine amide	200 MWCO	99% - MgSO ₄	2-11	20/110
NFXN45	Polypiperazine amide	500 MWCO	95.0% - MgSO ₄	2-11	35/110
NFDK	TF (Thin Film)	150-300 MWCO	98% - MgSO ₄	2-10	22/100
NFDL	TF (Thin Film)	150-300 MWCO	96% - MgSO ₄	2-10	31/100
ROX201	Polyamide-urea	-	99,5%	2-11	30/225
ROBW30FR	Polyamide	~100 D	99,5%	2-11	26/255
ROACM5	Polyamide	0 MWCO	98,5%	2-11	30/110

2.3. Verilerin Analizi

2.3.1. Akı, tuzluluk ve boya giderimi

Membranın kullanılabilirliği membrandan geçen akı olarak ifade edilir. Saf su akısı J_w (LMH) olarak tanımlanmıştır:

$$J_w = Q_w / (A \cdot t) \quad (1)$$

Burada; Q_w , Saf su için elde edilen süzüntünün hacmi (Litre), A , Membran alanı (m^2), t ise toplama zamanı (saat)'dir.

Tuzluluk ve boya içeren atıksuyun filtrasyonu sırasında elde edilen Akı (J_{sd}) ise şu şekilde ifade edilir:

$$J_{sd} = Q_s / (A \cdot t) \quad (2)$$

Burada; Q_s , atıksu testleri sırasında süzüntünün hacmini ifade eder.

Gözlemlenen tuz giderimi (R_0) ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_0 (\%) = (C_b - C_p) / C_b * 100 \quad (3)$$

Burada, C_b ve C_p sırasıyla atıksudaki ve süzüntüdeki tuz konsantrasyonudur.

Gerçek giderim ise R ile sembolize edilir ve aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır:

$$R = (C_m - C_p) / C_m * 100 \quad (4)$$

Burada; C_m , membran yüzeyindeki kirlenici konsantrasyonu, C_p ise kirlenicinin süzüntüdeki konsantrasyonudur.

Boya giderimi ise şu şekilde tanımlanır:

$$R_0 \text{ boya } (\%) = (A_b - A_p) / A_b * 100 \quad (5)$$

Gerçek giderim ise:

$$R \text{ boya } (\%) = (A_b - A_p) / A_m * 100 \quad (6)$$

Burada; Ab ve Ap, atıksu ve süzöntüdeki boya konsantrasyonu olup, Am = Membran yüzeyindeki boya konsantrasyonudur.

Ayrıca her bir membran için hacim azaltma faktörleri (volume reduction factor: VRF) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$VRF = V_i / (V_i - V_s)$$

Burada, Vi ve Vs sırasıyla ilk hacim ve membrandan çekilen süzöntü hacmini göstermektedir.

2.4. Analitik Metotlar

Filtrasyon sonrası elde edilen süzöntüden KOİ, pH, iletkenlik ve renk tayini yapılmıştır. KOİ testi, düşük aralık KOİ kiti ile yapılmıştır (Hach 5-60 mg/L). pH ve iletkenlik ise Hach marka pH metre ile ölçülmüştür (Hach – HQ 40d pH meter). Renk ise Hach Marka spektrofotometre ile 460 nm’de Pt-Co olarak analiz edilmiştir [16].

3. Bulgular ve Tartışma

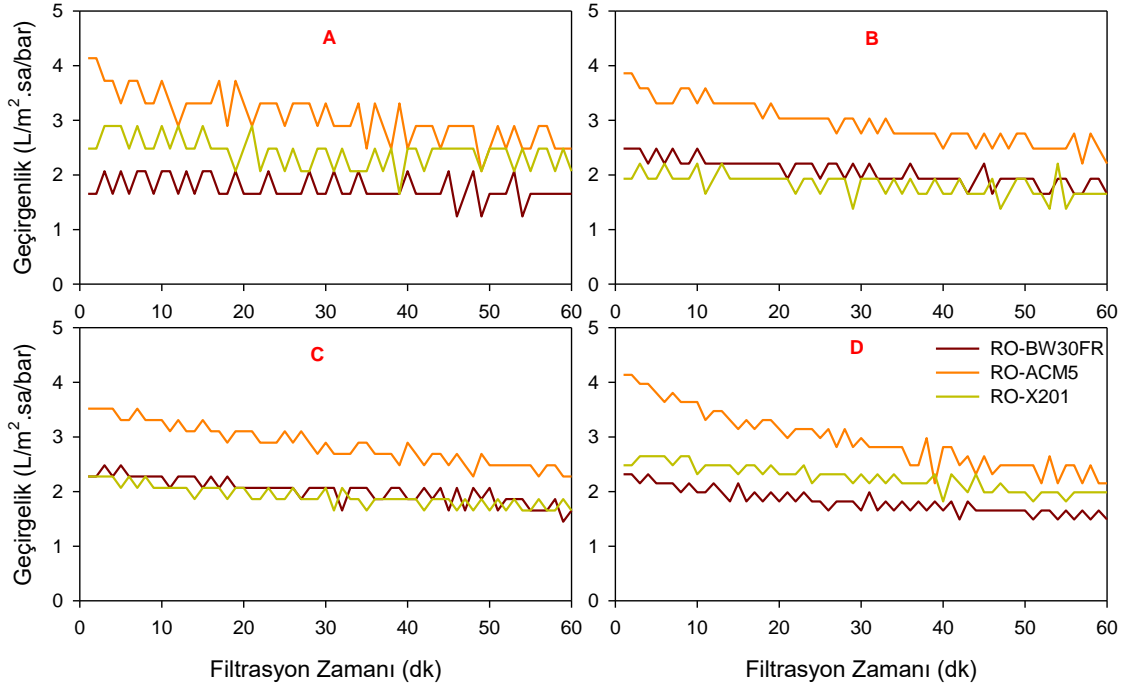
3.1. Membranların Birbirleri ile Kıyaslanmaları

Atıksu filtrasyonları sırasında elde edilen atıksu geçirgenlik değerleri, her bir membran için saf su geçirgenliği ile kıyaslanmıştır ve zamana göre değişen geçirgenlik değerleri Şekil 2’de gösterilmektedir. RO membranları içinde ROX201 akıdaki azalma açısından en yüksek performansı göstermiştir. Akıdaki azalma test süresinin başında saf su akısına göre %8,24 ile başlayıp 25 Bar basınç altında 1 saatlik döngü sonunda %29,41 değerine ulaşmıştır (Hacim Azaltma Faktörü: Volume Reduction Factor (VRF)=1,51). En yüksek akı RO-ACM5 membranı ile elde edilmiştir. Ortalama geçirgenlik değerleri ROBW30FR, ROACM5 ve ROX201 için 1,91, 2,95 ve 2,10 L/(m².h.Bar)’dır.

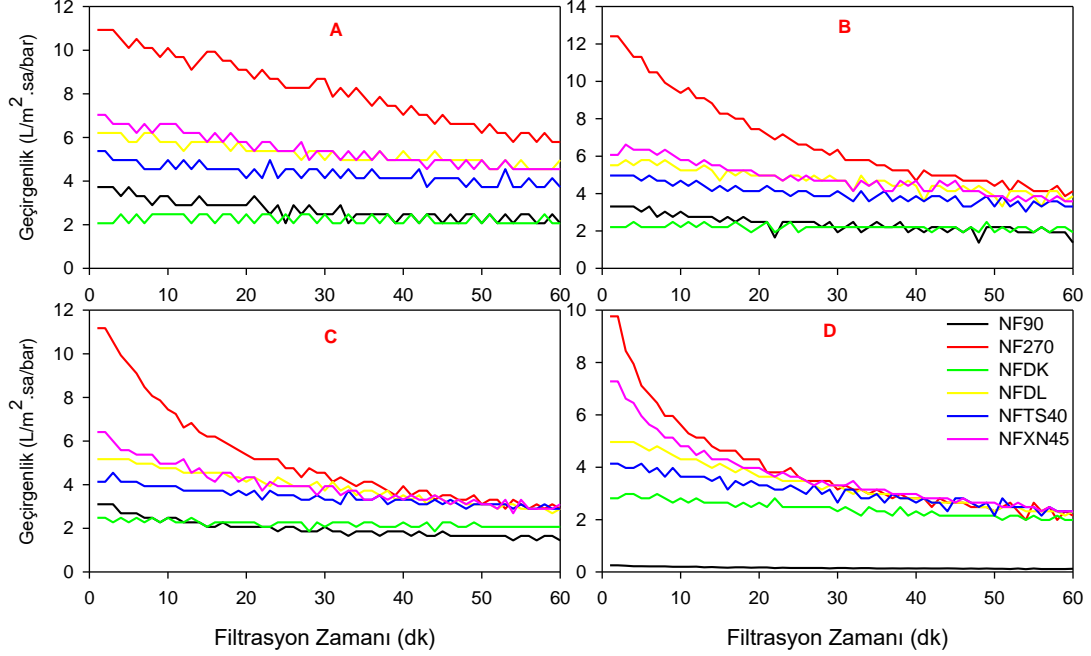
ROBW30FR membranı 100 Da’lık MWCO ile poliamid bir membrandır. Akının arttırılabilmesi için sülfürik asit ve hidroflorik asit ile bir hidrofilikleştirme prosedürü önerilmiş ve artan membran performansı elde edilmiştir [17]. Mevcut çalışmada BW30FR ile 25 barlık basınç altında 1 saat sonunda atıksu akısındaki azalma saf suya nazaran % 0 ile başlayıp 27,13’e yükselmiştir.

NF membranları için en yüksek geçirgenlik değeri NF270 membranı ile ortalama 5,95 L/(m².h.Bar) olarak bulunmuştur. Bu membran için akıdaki azalma %38,75 ile başlayıp %83,74’ye ulaşmıştır (VRF 2,24 olmuştur). Akıda en düşük azalma NFDK membranında gözlemlenmiş olup 10, 15, 20 ve 25 Bar için 1 saatlik filtrasyon sonunda azalma sırasıyla %0, 8,70, 13,44 ve 24,30’dur. NFDK membranı %98’lik MgSO₄ tutma özelliği ile 150–300 MWCO değerine sahiptir. Bu membran için üretici tarafından verilen geçirgenlik ise gıda endüstrisi atıksuları için tipik olarak 5.42 L/(m².h.bar)’dır. Tekstil endüstrisi çıkış suları için, aynı değer çalışmamızda 2,26 L/(m².h.Bar) olarak tespit edilmiştir. Bu düşük geçirgenlik genel olarak membran yüzey özellikleri ve atıksu içerisindeki boyar maddelerin yükleri ile ilişkilidir. NFDK membranı yüksüz organik moleküller için yaklaşık 150-300 daltonluk MWCO değeri ile karakterize edilen ince bir film membrandır. Öte yandan en yüksek akı düşüşü NFXN45 membranında gözlenmiştir (25 Bar ile atıksu ile yapılan testte saf suya göre başlangıçta %0 olan azalma sonrasında %62,10’a yükselmiştir). Her bir NF için atıksu geçirgenlikleri ve bu değerlerdeki düşüşler Şekil 3’te gösterilmiştir.

Yapılan bir çalışmada süt endüstrisi atıksularından farklı NF ve TO membranlarıyla su geri kazanılması çalışılmış olup, çalışmada NF membranları için 15 bar altında 3,5-5 LMH’lık elde edilmiştir (VRF yaklaşık 3). Aynı VRF değeri için 25 bar basınç altında TO membranları için de 3,5-4 LMH arasında akı elde edilmiştir [18]. Bu sonuçlarla çalışmada NF ve TO membranları için en yüksek geçirgenlik değeri sırasıyla 0,33 LMH/bar ve 0,16 LMH/bar olarak elde edilmiş olup, bu çalışmada elde edilen geçirgenlik değerlerinden oldukça düşük seviyelerdedir. Bunun temel nedeni ise yüksek organik madde konsantrasyonundan (KOİ: 36 g/L) kaynaklandığı vurgulanmıştır. Özellikle kazeinler, peynir altı suyundan gelen proteinler ve laktoz kaynaklı olarak membran üzerinde jel tabakasının oluştuğu ve bu dinamik tabakanın, akı koşullarının sınırlandırılmasına yol açan aktif katman olduğu belirtilmiştir [18].



Şekil 2. Farklı basınçlar altında RO membranları ile atıksu geçirgenlikleri (a:10 Bar; b: 15 Bar; c:20 Bar; d:25 Bar) Saf su geçirgenlikleri: ROB30FR: 2,30 L/(m².h.Bar); ROACM5: 5,27 L/(m².h.Bar); ROX201: 2,96 L/(m².h.Bar).



Şekil 3. Çeşitli basınç değerleri altında test edilen NF membranları. (a: 10 Bar; b:15 Bar, c:20 Bar ve d:25 Bar). Saf su geçirgenlikleri: NF90, 7.41 L/(m².h.Bar); NF270, 13.78 L/(m².h.Bar); NFDK, 2.77 L/(m².h.Bar); NFDL, 6.19 L/(m².h.Bar); NFTS40, 5.25 L/(m².h.Bar); NFXN45, 7.11 L/(m².h.Bar).

Suksaroj ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, biyolojik olarak arıtılmış olan tekstil endüstrisi atıksuyu geri kazanımı çalışılmış olup, NF (Osmonics Desal 5 Dk) ve TO (Filmtec Cycron) membranları koagülasyon/flokülasyon ile ön arıtım yapılarak ve ön arıtım yapılmayarak kıyaslanmıştır [19]. Yapılan çalışmada kullanılan atıksu 1400-1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlik değerine sahip olup, ön arıtma uygulanmış olan atıksuda NF membranında 12,5 bar basınç altında 17,9 LMH'lık akı elde edilmiştir (Geçirgenlik: 1,43 $\text{L}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{Bar})$). Bu değer bu çalışmada kullanılan NF membranlarından elde edilen geçirgenlik değerinden yüksek olup, bu durumunda iki muhtemel nedeni olduğu söylenebilir. Bunlardan birincisi, sisteme beslenen atıksudaki iletkenlik değerinin bu çalışmada kullanılan iletkenlik değerinden oldukça düşük seviyelerde olması ve ikincisi ise atıksuya ön arıtım uygulanmasıdır. Benzer şekilde, yapılan çalışmada TO membranında ise 15 bar basınç altında 9,8 LMH'lık akı elde edilmiş olup (Geçirgenlik: 0,65 $\text{L}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{Bar})$) [19], çalışmamızda elde edilen değerlerden yüksek seviyelerdedir. TO membranlarında da elde edilen bu değerlerin sebebi NF membranlarındaki ile aynıdır. Ayrıca yapılan çalışmada da ön arıtım uygulanan atıksuda elde edilen akının ön arıtım uygulanmayan atıksudan daha yüksek elde edildiği ve ön arıtımın filtrasyon akısını arttırdığı vurgulanmıştır [19].

3.2. Atıksu akısına pH'nın etkisi

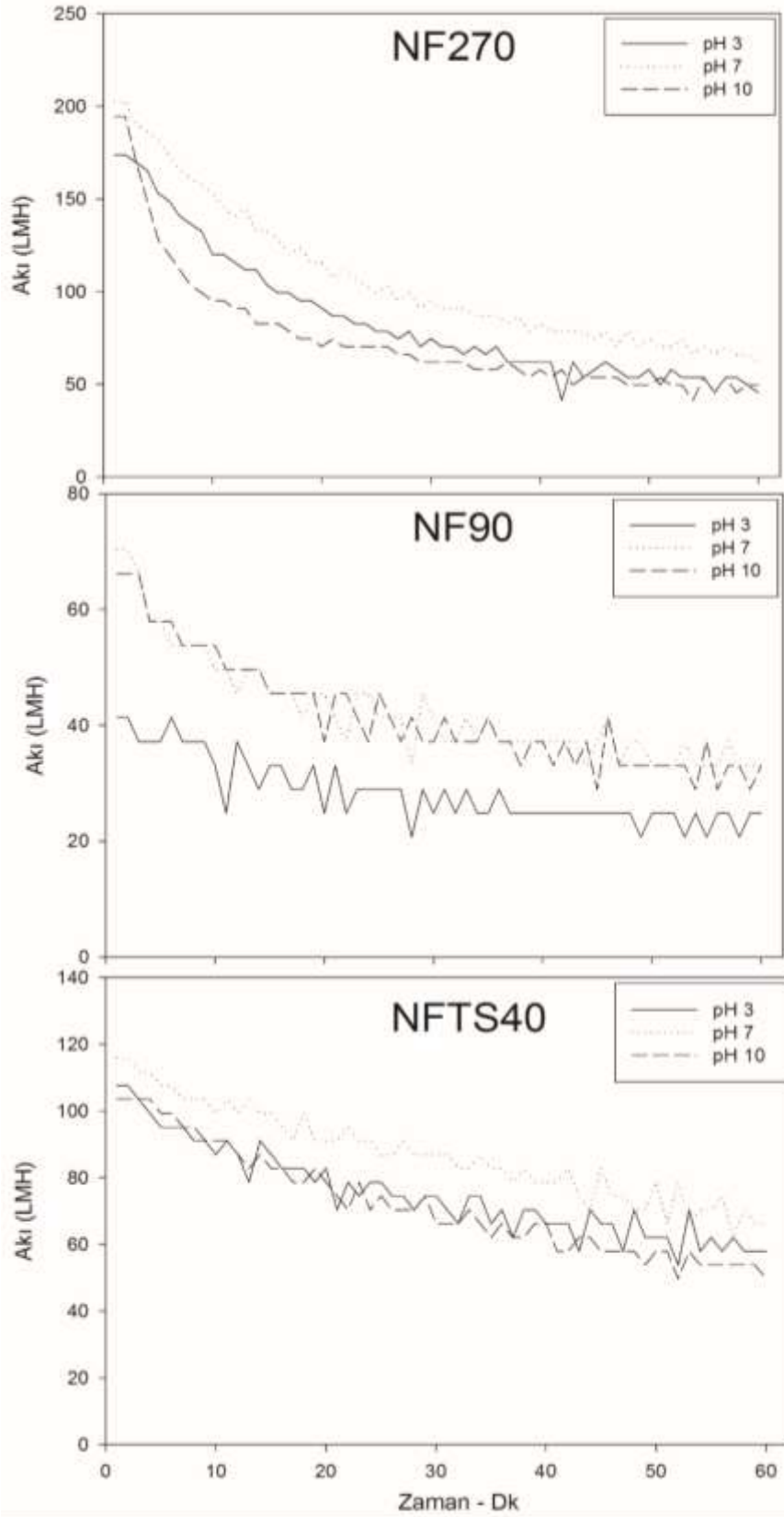
Şekil 4'te üç nanofiltrasyon membranına ait pH 3, 7 ve 10'da NF90, NF270 ve NFTS40 membranlarına ait atıksu akıları yer almaktadır. En yüksek akı düşüşü her üç pH değeri için NF90 membranında elde edilmiştir. Çalışma başındaki saf suya nazaran hesaplanan akı düşüşleri %75,19, 66,07 ve 67,53 iken pH 3, 7 ve 10 değerleri için çalışma sonunda sırasıyla % 88,2, 81,73 ve 83,76 'ya yükselmişlerdir. Atıksu denemelerinden sonra da membranlar bir sünger ile fiziksel olarak temizlenmiş ve tekrardan saf su akılarına bakılarak başlangıç saf su akıları ile kıyaslanmıştır. Farklı pH değerleri için atıksu akı düşüş değerleri Şekil 4'te gösterilmektedir.

NF270 ve NFTS40 membranları NF90 membranından farklı olarak daha iyi akı değerleri göstermiştir. pH 3 ve 7 değerinde NF270 membranı akısında benzer miktarda düşüş gözlenmiştir (pH 3 ve 7 için sırasıyla %35,07'ten 79,81'e ve % 31,18'den 75,72'e). Fakat pH 10'da akı düşüşü %45,46 ile başlayıp %83,23'e yükselmiştir. pH'nın 3'ten 10'a yükselmesi akı geri kazanımını da arttırmıştır. Şekil 5'ten de görülebileceği gibi, pH 10 değerinde saf su akısı neredeyse tamamen testin başlangıcındaki değerlere eşittir.

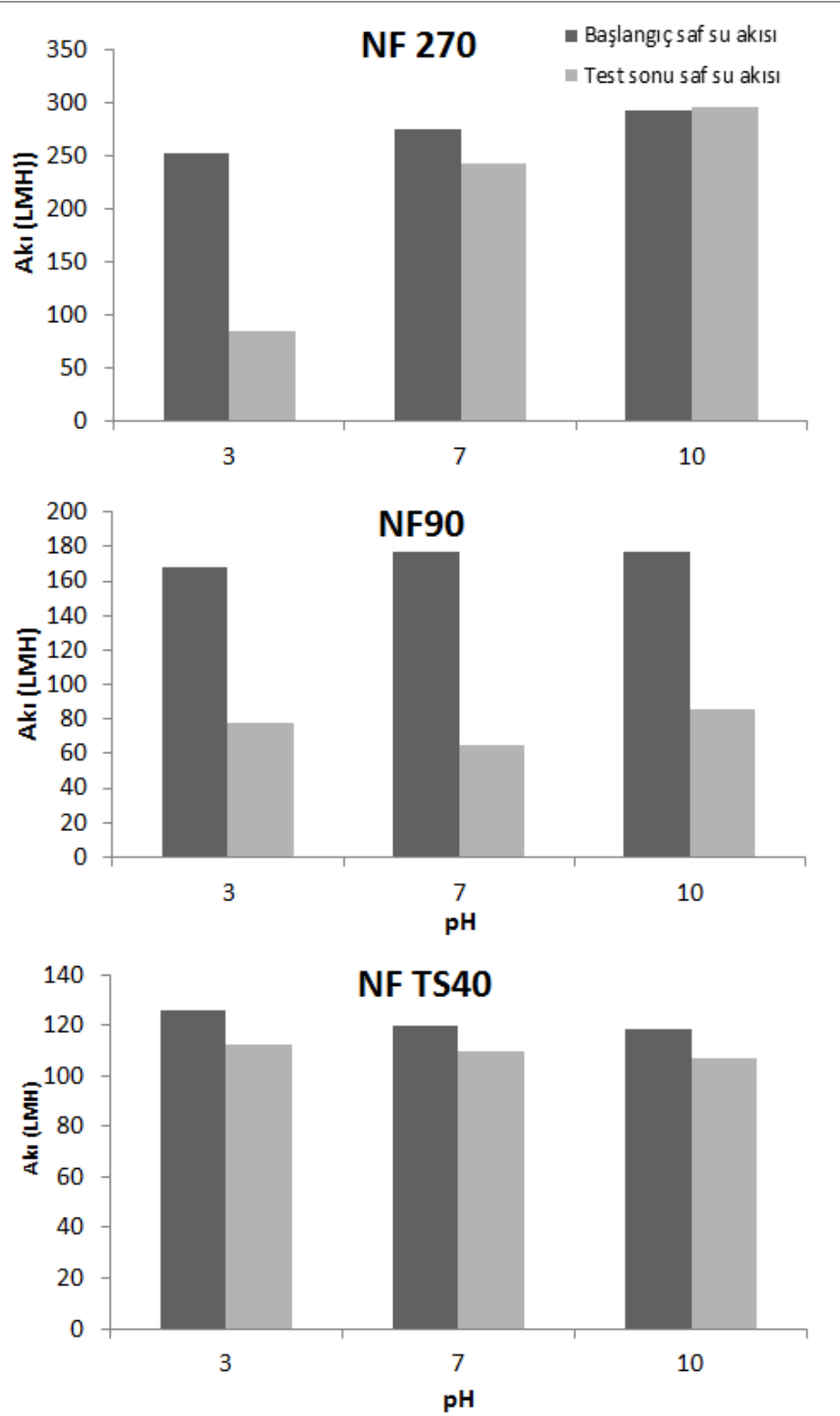
Asidik pH'larda boya molekülleri daha az ayrışmaya sebep olup boya molekülü ile membran yüzeyi arasındaki ilişki yoğunluk kazanabilmektedir. Bu da boya moleküllerinin membran yüzeyine adsorpsiyonunu artırıp akıyı düşürmektedir. pH değerinin 7'ye yükselmesi ile membran yüzeyindeki negatif yük yükselmeye başlar ve negatif yüklenmiş membran ile boya molekülleri arasındaki itme daha az gözenek tıkanmasına sebep olur. Bu da artan pH ile birlikte NF270 membranının akısının artmasına sebep olur. pH'nın 10'a artırılması ise akıda daha fazla artışa sebep olmazken akı geri kazanımının artmasına sebep olmuştur.

NFTS40 membranı akısında daha az düşme gözlenmiş ve yüksek akı geri kazanımı elde edilmiştir. En yüksek akı nötral pH'da NFTS40 membranı için elde edilmiştir. Giriş suyu pH'sından bağımsız olarak, membran fiziksel temizleme ile saf su akısına geri kavuşmuştur. Bu duruma pH'nın önemli bir derecede katkısı yoktur. Poliamid membranlardan farklı olarak, NFTS40 bir polipiperazin amid membranıdır. Atıksu testlerinde saf su akısına göre akı düşüşü %19,67, %5,57 ve %13,75 ile başlayıp pH 3, 7 ve 10 için % 53, 42,90 ve 55,12'ye yükselmiştir. Test sonundaki saf su akısındaki düşüş ise pH 3, pH 7 ve pH 10 için % 10,80, 8,30 ve 9,44'dur. Su ve atıksu geçirgenlikleri ayrıca birim bar başına elde edilen LMH değerleri olarak da değerlendirilmiştir. Aşağıdaki Şekil 6,7 ve 8'de başlangıçtaki saf su, atıksu ve çalışma sonunda elde edilen saf su geçirgenlik değerleri her bir membran için verilmiştir.

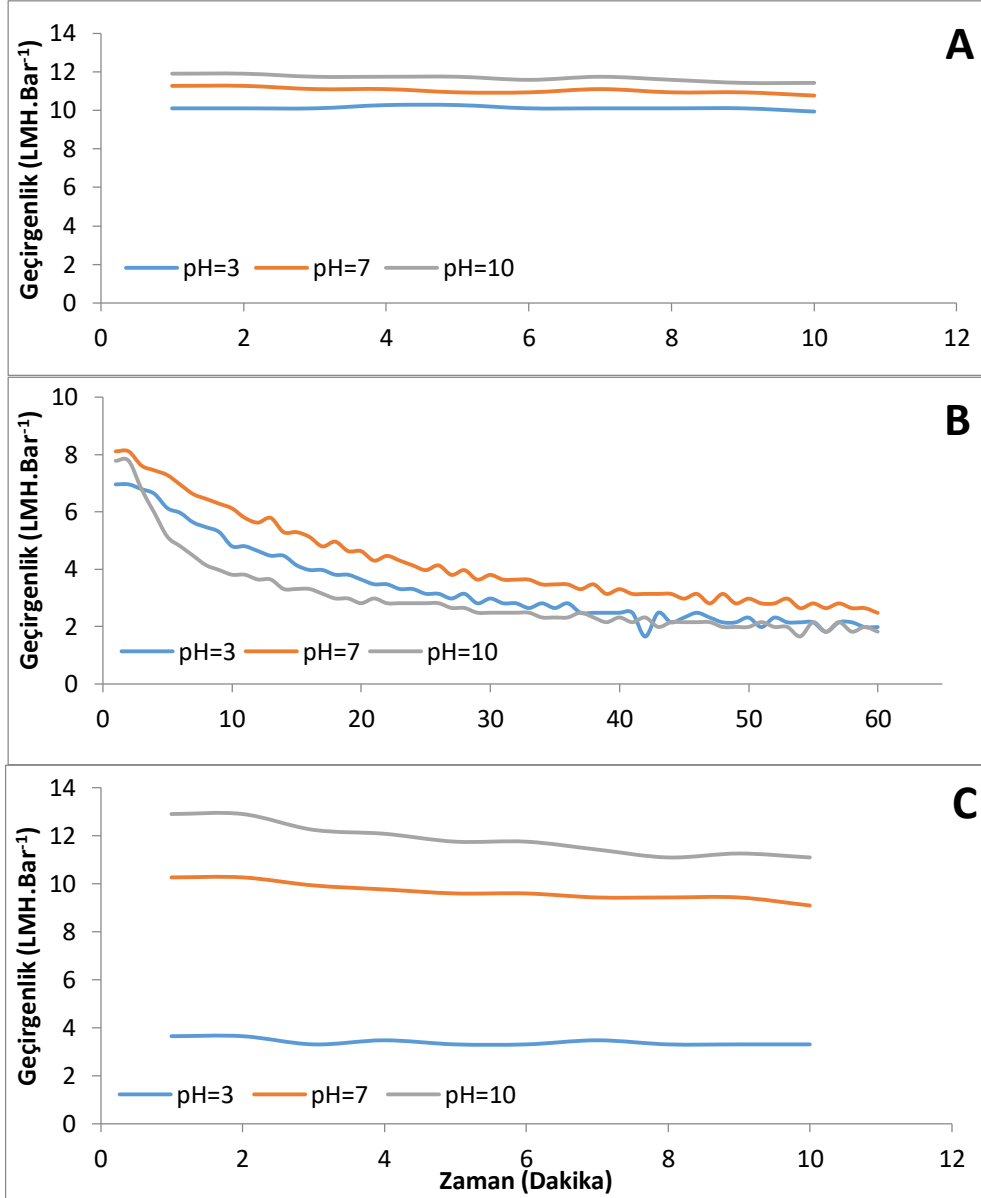
Çalışmanın bu kısmına göre, NF270 membranı için ortalama saf su geçirgenlikleri pH 3, 7 ve 10 için $10,11\pm 0,08$, $11,02\pm 0,15$ ve $11,68\pm 0,16$ $\text{L}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{Bar})$ 'dır. Sonraki süreçte yapılan atıksu testinde ise ortalama geçirgenlik değerleri aynı pH değerleri için $3,39\pm 1,42$, $4,26\pm 1,53$ ve $2,98\pm 1,34$ $\text{L}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{Bar})$ 'dır. Son olarak çalışma sonunda yapılan saf su geçirgenlikleri ise aynı sıraya göre $3,40\pm 1,13$, $9,68\pm 0,35$ ve $11,85\pm 0,64$ $\text{L}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{Bar})$ 'dır.



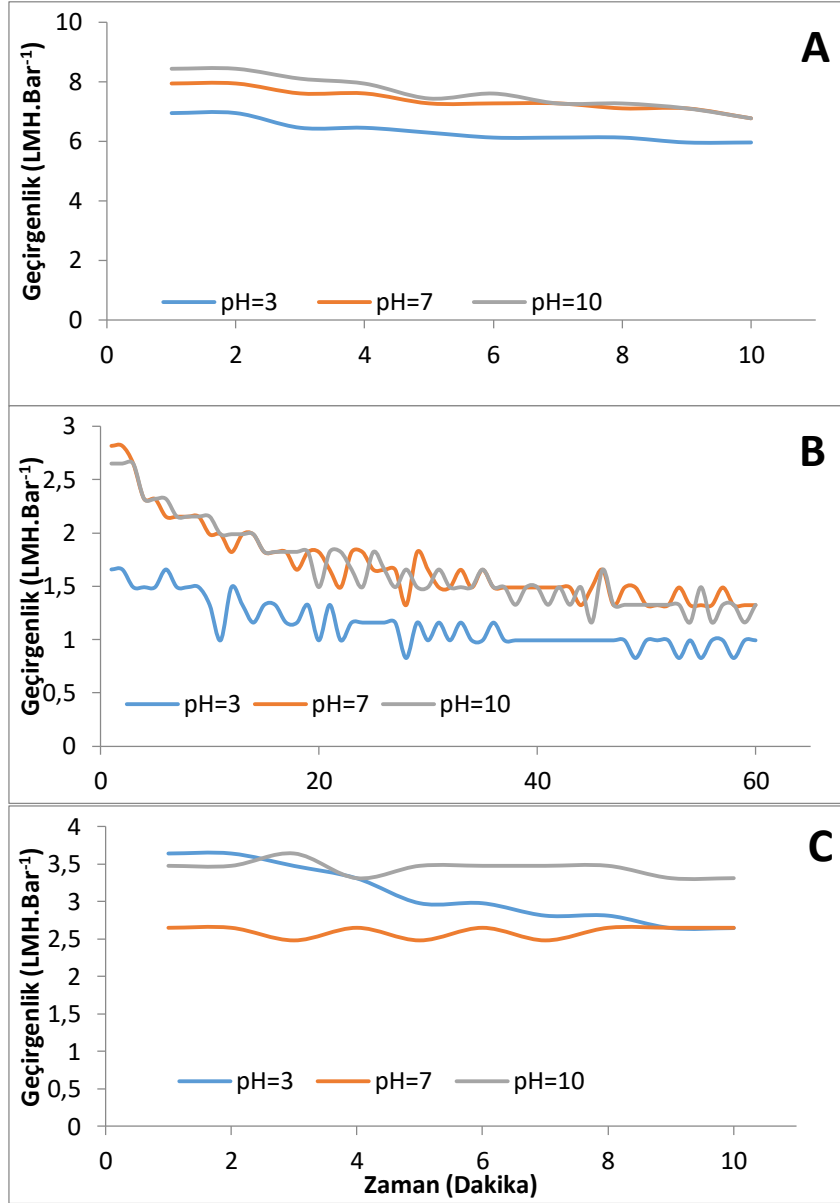
Şekil 4. Farklı pH değerleri için 25 Bar basınç altında NF270, NF90 ve NFTS40 için atıksu akıları.



Şekil 5. Farklı pH'larda NF270, NF90 ve NF TS40 membranlarının saf su geçirgenlikleri.



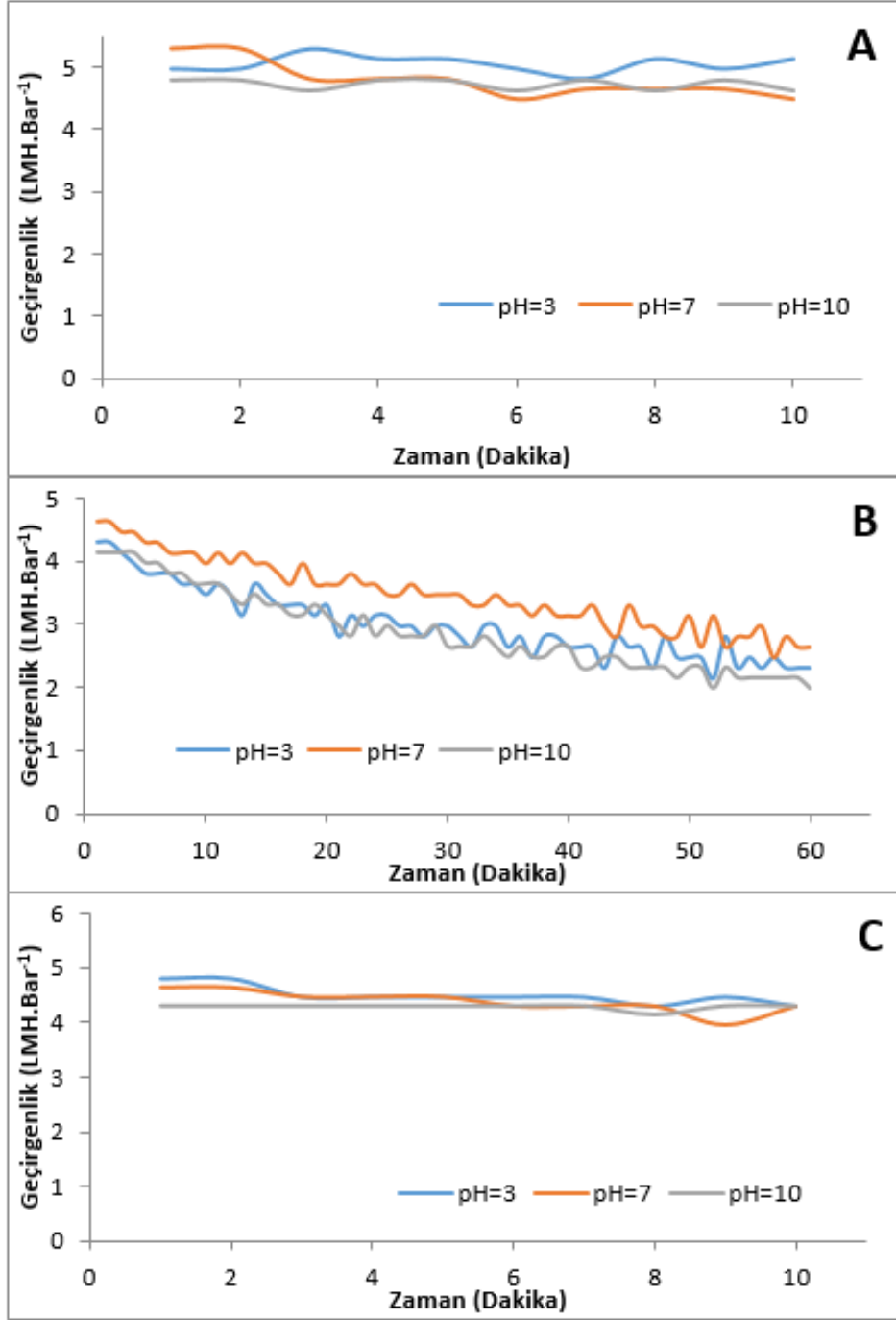
Şekil 6. NF270 membranı için 25 Bar basınç altında farklı pH'larda geçirgenlik değerleri (a: Başlangıçtaki saf su geçirgenliği, b: atkusu geçirgenliği ve c: çalışma sonundaki saf su geçirgenliği).



Şekil 7. NF90 membranı için farklı pH'larda geçirgenlik değerleri (a: Başlangıçtaki saf su geçirgenliği b: atıksu geçirgenliği ve c: çalışma sonundaki su geçirgenliği).

NF90 membranı için saf su geçirgenlik değerleri çalışma öncesinde pH 3, 7 ve 10 için $6,33 \pm 0,34$, $7,40 \pm 0,35$ ve $7,64 \pm 0,3$ $L/(m^2.h.Bar)$ olarak belirlenmiştir. Çalışma sonunda ise saf su geçirgenlikleri $3,09 \pm 0,37$, $2,60 \pm 0,07$ ve $3,44 \pm 0,1$ $L/(m^2.h.Bar)$ 'a düşmüştür (Şekil 7). Ortalama atıksu geçirgenliği ise $1,33 \pm 0,22$, $1,7 \pm 0,36$ ve $1,66 \pm 0,38$ $L/(m^2.h.Bar)$ 'tır. Atıksu geçirgenliği pH 7 değeri için 2,58'den 1,35 $L/(m^2.h.Bar)$ 'a düşmüştür. Oldukça benzer geçirgenlik düşüşleri pH 10 için de gözlemlenmiştir. Bu pH 'da geçirgenlik 2,51'den 1,3 $L/(m^2.h.Bar)$ 'a düşmüştür. En düşük geçirgenlik düşüşü pH 3'te test edilen atıksuda gözlemlenmiştir. Bu testte geçirgenlik 1,57 den 0,93 $L/(m^2.h.Bar)$ 'a düşmüştür (Şekil 7b).

NFTS40 membranına ait geçirgenlik değerleri de Şekil 8'de görülmektedir. pH 3, 7 ve 10 için geçirgenlik düşüşleri sırasıyla $5,04 \pm 0,13$ 'den $4,50 \pm 0,16$ 'a; $4,78 \pm 0,28$ den $4,38 \pm 0,18$ 'a ve $4,73 \pm 0,08$ 'den $4,28 \pm 0,04$ $L/(m^2.h.Bar)$ 'a düşmüştür.



Şekil 8. NFTS40 membranına ait farklı pH'lardaki geçirgenlik değerleri (a: Başlangıçtaki saf su geçirgenliği, b: atıksu geçirgenlik değeri ve c: çalışma sonundaki saf su geçirgenliği).

3.3. Ters Ozmoz ve Nanofiltrasyon Membranları için Arıtma Performansları

Her bir filtrasyon alternatifine göre elde edilen VRF değerleri Tablo 3'de verilmiştir. Elde edilen süzüntülerden her bir döngü sonunda örnekler alınarak pH, iletkenlik, renk ve KOİ analizleri yapılmıştır. Tablo 3 ters ozmoz membranları için arıtım performanslarını göstermektedir. Beklendiği üzere ters ozmoz membranları yüksek seviyede renk ve iletkenlik giderimi sağlamıştır. ROB30FR membranı için KOİ değeri 1 saatlik süren filtrasyon sonucunda ölçülmüş ve 120 mg/L'den 12±0,2 mg/L'ye düşmüştür. 1 saatlik çalışma sonunda 25 Bar basınç altında VRF 1,36 değerine ulaşmıştır. Süzüntü iletkenliği ise 173±0,28 µS/cm olup bu değer %96,16'lık bir giderime tekabül etmektedir. Süzüntü renk giderimi ise %100 olup çıkış boya konsantrasyonu tespit edilebilir seviyenin altında bulunmuştur. ROACM5 membranı da yüksek KOİ, iletkenlik ve renk giderim performansı göstermiştir. 25 Bar basınç

altında sırasıyla %96,11, 98,84 ve 91,09 oranlarında iletkenlik, renk ve KOİ giderimi gerçekleşmiştir. ROX201 membranı da benzer ayırım özellikleri göstermiştir. İletkenlik 117,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'ye düşerek %97,4'lük bir giderim göstermiştir. Renk ve KOİ ise sırasıyla 5 Pt-Co ile 11,46 mg/L olarak bulunmuştur. TO membranlarına ait test edilen tüm parametreler Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Ters ozmoz membranlarının arıtım performansları.

Membran	Basınç (Bar)	VRF	pH	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Renk Pt-Co (465 nm)	RES			KOİ (mg/L)
						436 nm	525 nm	620 nm	
Atıksu	-		8,2	4515	518	10,722	7,370	3,404	119
RO BW30FR	10	1,11	6,9	234	4	0,466	0,232	0,234	7,4
	15	1,22	6,8	162	12	0,933	0,464	0,467	16
	20	1,30	6,7	119	0	0,000	0,000	0,000	11
	25	1,35	6,9	173	0	0,000	0,000	0,000	11
RO X201	10	1,16	7,2	271	15	2,332	1,393	1,168	4,4
	15	1,19	6,7	107	13	2,332	1,393	0,934	6,2
	20	1,28	6,5	89	11	1,865	1,161	0,701	10
	25	1,50	7,5	117	5	0,233	0,232	0,234	11,5
RO ACM5	10	1,21	7,8	126	29	4,663	3,483	2,569	7
	15	1,34	6,5	85	25	3,964	3,251	2,102	8
	20	1,50	6,5	110	19	3,264	2,090	1,401	9
	25	1,74	6,7	176	6	1,632	0,929	0,467	11

Nanofiltrasyon membranları için arıtım verimleri membrana bağlı olarak farklılık göstermiştir. En düşük çıkış iletkenlik değeri NF90 membranı ile 25 Bar basınç altında $218,65 \pm 0,63 \mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüş ve bu değeri NFDK membranı $1559 \mu\text{S}/\text{cm}$ 'lik çıkış iletkenlik değeri ile takip etmiştir. Diğer yandan XFNF45 membranı ise en düşük iletkenlik giderim performansını göstermiştir (25 Bar basınç altında $3420 \mu\text{S}/\text{cm}$). Tablo 2'den de görüldüğü üzere diğer NF membranlarına kıyasla daha düşük gözenek boyutundan (~100-200 Da) dolayı NF90 membranı daha iyi iletkenlik giderimi gerçekleştirmiştir. Bunun Donnan etkisi nedeniyle olduğu tahmin edilmektedir. Renk giderimi neredeyse tüm membranlar için stabildir. Çıkış renk konsantrasyonları en düşük NF90 ve NF270 membranı ile 4 Pt-Co olarak ölçülürken en yükdek değer XFNF45 membranı ile 114 Pt-Co'dur. NF90 ve NF270 membranları 4 Pt-Co çıkış renk konsantrasyonu ile maksimum renk giderim verimleri (Her iki membran için 25 Bar basınç altında >%99'dan fazla) göstermiştir. Süzüntü renk konsantrasyonu XFNF45 membranı için 114 Pt-Co'dur. Bu değer test edilen membranlar arasındaki en düşük verim olsa da çıkış suyu halen atıksu deşarj standartlarını karşılamaktadır. Türkiye için deşarj standardı 280 Pt-Co'dur. COD konsantrasyonları $<4 \text{ mg}/\text{L}$ ile $39,21 \pm 6,85 \text{ mg}/\text{L}$ arasında değişmektedir. Test edilen herbir membran için süzüntü KOİ konsantrasyonları Tablo 3'te gösterilmiştir. Görüleceği üzere NF90, NF270 ve NFDL oldukça yüksek KOİ giderim verimi göstermiştir. Test edilen tüm NF membranlara ait KOİ, renk ve iletkenlik giderim değerleri Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 4. Test edilen NF membranlarına ait iletkenlik, renk ve KOİ giderim verimleri.

Membran	Basınç (Bar)	VRF	pH	İletk. ($\mu\text{S/cm}$)	Renk Pt-Co (465 nm)	436 nm	525 nm	620 nm	KOİ (mg/L)
Atıksu	-	-	8,2	4515	518	10,722	7,370	3,404	119
NF90	10	1,18	6,83	263	4	0,233	0,000	0,000	<4 mg/L
	15	1,27	6,86	257	0	0,233	0,000	0,000	8,8
	20	1,29	6,91	300	8	0,466	0,232	0,234	<4 mg/L
	25	1,33	6,82	219	4	0,233	0,000	0,000	<4 mg/L
NF270	10	1,85	8,01	3125	8	1,399	0,697	0,234	12,3
	15	2,36	8,10	2970	12	0,699	0,464	0,234	14,4
	20	2,40	8,03	2770	0	0,000	0,000	0,000	17,2
	25	2,24	8,09	2805	4	0,466	0,000	0,000	16,4
NF DK	10	1,15	7,59	2380	51	4,197	3,251	2,335	37,6
	15	1,24	7,51	2045	28	1,632	1,161	0,934	40,1
	20	1,34	7,46	1911	83	4,896	3,483	2,569	42,4
	25	1,53	7,49	1559	75	23,782	2,090	1,401	25,2
NF DL	10	1,43	8,04	3025	20	1,166	0,697	0,234	10,3
	15	1,68	8,00	2965	35	2,332	1,625	0,934	18,5
	20	1,94	8,03	2995	28	1,865	0,929	0,467	12
	25	1,90	7,94	2530	12	0,699	0,464	0,234	6,0
NF TS40	10	1,32	7,91	3425	24	1,632	0,929	0,467	40
	15	1,51	7,91	2760	28	1,632	1,161	0,701	38
	20	1,64	7,99	2870	16	0,933	0,697	0,234	30
	25	1,77	7,98	2865	4	0,466	0,000	0,000	29
XF NF 45	10	1,46	8,20	3540	83	5,596	3,018	1,168	8,4
	15	1,71	8,24	3625	102	9,093	3,715	1,868	46
	20	1,84	8,17	3460	110	7,461	6,269	2,335	27
	25	2,12	8,27	3420	114	7,694	4,179	2,102	39

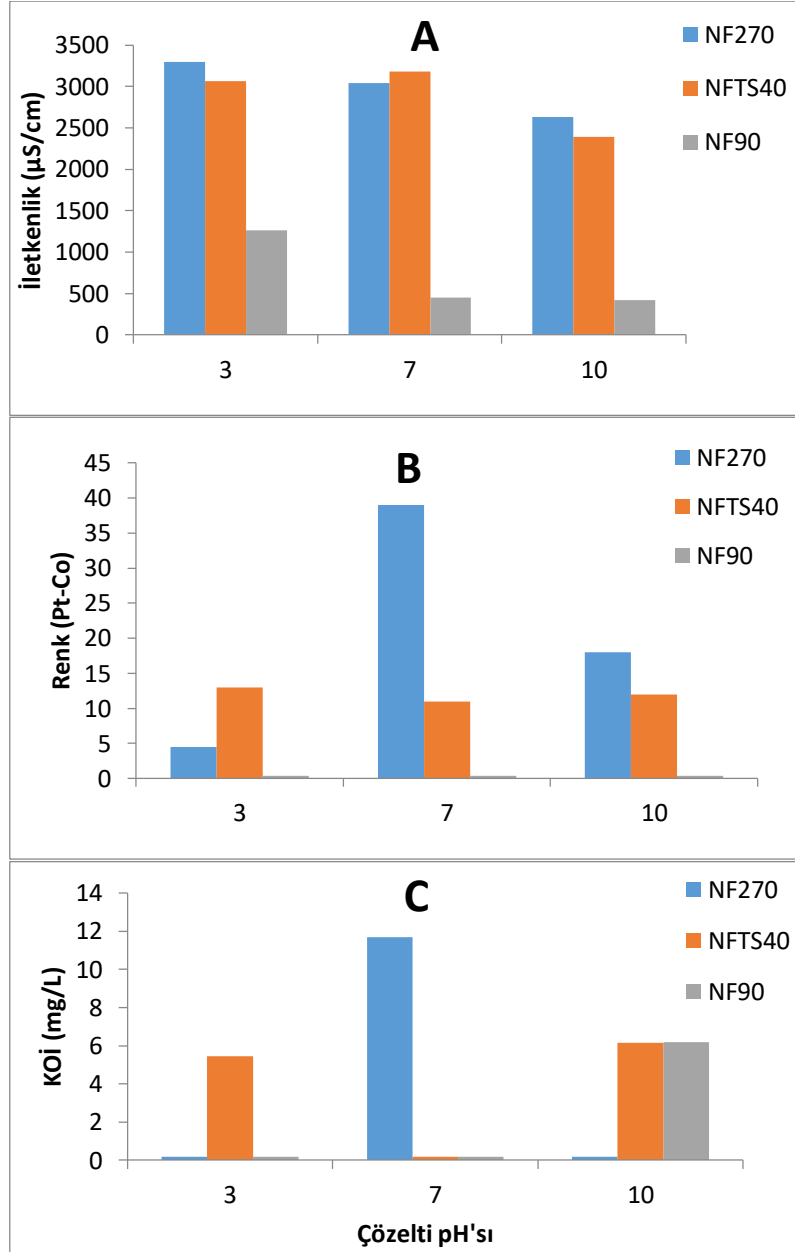
3.4. pH'nın Arıtım Performansına Olan Etkisi

Şekil 9'da farklı pH'larda yapılan denemelere ait çıkış değerleri görülmektedir. NF270 membranı için pH arttıkça iletkenlikte düşüş gözlenmiş ve pH 3 için $3300 \pm 28,3$ olan iletkenlik pH 10 ile $2630 \pm 28,2$ $\mu\text{S/cm}$ değerine düşmüştür. Benzer sonuçlar NF90 membranı için de gözlemlenmiştir. Bu membran için pH'nın 3 ten 10'a yükselmesi, iletkenlik değerinde $1261 \pm 1,41$ den $418 \pm 2,82$ $\mu\text{S/cm}$ 'ye düşmesine neden olmuştur. Fakat NF270 membranı için sızıntı iletkenlik değeri sadece pH 10 değerine yükseltildiğinde düşüşe geçmiştir. İletkenlik seviyesi 3 ve 7 için sırasıyla $3065 \pm 21,21$ ve 3180 $\mu\text{S/cm}$ iken pH 10 için $2390 \pm 70,71$ $\mu\text{S/cm}$ 'ye düşmüştür.

Renk giderim verimleri de Şekil 9b'de görülmektedir. Görüleceği üzere, test edilen tüm pH'larda NF90 membranı %100'lük boya giderimi sağlamıştır. NF270 membranı için ise nötral değer renk giderimine olumsuz bir etki yaratmıştır. pH 3 değeri için %99'un üzerinde giderim verimi elde edilirken giderim verimi pH 7 için %92'ye düşmüştür. pH sonraki süreçte 10'a yükseltince giderim verimi %96,5 olarak tespit edilmiştir. Asidik ya da bazik koşullar NF270 membranı için renk

gideriminde nötral seviyeler kadar etkin olamamıştır. Muhtemel sebep asidik ya da bazik boyaların uygun pH'larda çözünür forma geçmeleridir.

NFTS40 membranında yapılan arıtım atıksuyun pH'sından etkilenmemiştir ve çıkış renk konsantrasyonu yaklaşık 12 Pt-Co'dur. KOİ giderim verimleri ise Şekil 9c'de görülebilmektedir. Test edilen tüm membranlar için farklı pH'larda %90'ın üzerinde KOİ giderim verimi gözlemlenmiştir.



Şekil 9. Farklı pH değerleri için NF270, NF90 ve NFTS40 membranlarında İletkenlik, renk, KOİ giderim verimleri (Giriş iletkenlik: 4515 µS/cm; renk: 518 Pt-Co ve KOİ: 119 mg/L).

4. Sonuç ve Öneriler

Nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranları tekstil endüstrisi atıksuyu için filtrasyon testlerinde kullanılmıştır. Nanofiltrasyon membranları içerisinde NF90 membranı iletkenlik ve KOİ gideriminde en yüksek verimi sergilerken, NFTS40, NFDK, NFDL ve NF270 membranları renk gideriminde etkin iken iletkenlik gideriminde NF90 kadar etkili olamamışlardır. pH'da yapılan değişiklik akı değerlerini etkilemiştir. NF270 membranı için pH'nın 10'a yükseltilmesi, nötral ya da asidik koşullara göre daha yüksek akı/geçirgenlik elde edilmesini sağlamıştır. Ters ozmoz membranları ile yüksek oranlarda renk

(>%99), iletkenlik (%98) ve KOİ (%97) giderim verimleri elde edilmiştir. Bu çalışma NF90 membranı ile %99 renk, %94 iletkenlik ve %97 oranında KOİ giderimi sağladığını ortaya koymaktadır. Daha yüksek giderim verimleri için ters ozmoz membranları gerekmektedir. Test edilen membranların gerçek ölçekli sistemlere uygulanması için daha uzun süreli testlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla geri döngülü ya da konsantre modda çalıştırılan çapraz akışlı filtrasyon düzenekleri bulunmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma 113Y336 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Adem YURTSEVER makaledeki sistemin çalıştırılması, analizlerin yapılması, makalenin yazılması ve yazım kurallarının kontrol edilmesinde katkı sağlamıştır. Deniz UÇAR makaledeki sistemin çalıştırılması, analizlerin yapılması, grafiklerin çizilmesi ve makalenin yazılmasında katkı sağlamıştır. Erkan ŞAHİNKAYA 113Y336 numaralı projenin yürütücüsü olup, konunun belirlenmesi, makalenin yazılması, son kontrollerin yapılması ve yorumların genişletilmesinde katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Marcucci M., Nosenzo G., Capannelli G., Ciabatti I., Corrieri D., Ciardelli G. 2001. Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination*, 138: 75-82.
- [2] Amar N.B., Kechaou N., Palmeri J., Deratani A., Sghaier A. 2009. Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry. *J. Hazard. Mater.*, 170: 111-117.
- [3] Yurtsever A., Sahinkaya E., Aktaş Ö., Uçar D., Çınar Ö., Wang Z. 2015. Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater. *Bioresour. Technol.*, 192: 564-73.
- [4] Asghar A., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W. 2015. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *J. Clean. Prod.*, 87: 826-838.
- [5] Körbahti B.K., Turan K.M. 2016. Electrochemical Decolorization of Reactive Violet 5 Textile Dye using Pt/Ir Electrodes. *J. Turkish Chem. Soc. Sect. A Chem.*, 3: 229-246.
- [6] Sahinkaya E., Yurtsever A., Çınar Ö. 2017. Treatment of textile industry wastewater using dynamic membrane bioreactor: Impact of intermittent aeration on process performance. *Sep. Purif. Technol.*, 174: 445-454.
- [7] Ucar D., Armağan B. 2012. The removal of reactive black 5 from aqueous solutions by cotton seed shell. *Water Environ. Res.*, 84: 323-327.
- [8] Uçar D. 2014. Adsorption of Remazol Black RL and Reactive Yellow 145 from Aqueous Solutions by Pine Needles. *Iran. J. Sci. Technol. Trans. Civ. Eng.*, 38: 147-155.
- [9] Rodrigues C.S.D., Madeira L.M., Boaventura R.A.R. 2013. Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. *Environ. Technol.*, 34: 719-729.
- [10] Van Der Bruggen B., Everaert K., Wilms D., Vandecasteele C. 2001. Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: Rejection properties and economic evaluation. *J. Memb. Sci.*, 193: 239-248.

- [11] Cheng S., Oatley D.L., Williams P.M., Wright C.J. 2012. Characterisation and application of a novel positively charged nanofiltration membrane for the treatment of textile industry wastewaters. *Water Res.*, 46: 33-42.
- [12] Lau W.-J., Ismail A.F.I. 2009. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review. *Desalination*, 245: 321-348.
- [13] Erswell A., Brouckaert C.J., Buckley C.A. 1988. The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology. *Desalination*, 70: 157-167.
- [14] Avlonitis S.A., Poullos I., Sotiriou D., Pappas M., Moutesidis K. 2008. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination*, 221: 259-267.
- [15] Zahrim A.Y., Tizaoui C., Hilal N. 2011. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review. *Desalination*, 266: 1-16.
- [16] APHA. 2005. *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater.*, 21st ed., Washington DC. USA,.
- [17] Mukherjee D., Kulkarni A., Gill W.N. 1996. Chemical treatment for improved performance of reverse osmosis membranes. *Desalination*, 104: 239-249.
- [18] Balannec B., Vourch M., Rabiller-Baudry M., Chaufer B. 2005. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. *Sep. Purif. Technol.*, 42: 195-200.
- [19] Suksaroj C., Heran M., Allegre C., Persin F. 2005. Treatment of textile plant effluent by nanofiltration and/or reverse osmosis for water reuse. *Desalination*, 178: 333-341.

Araştırma Makalesi / Research Article

Co-La-B Katalizörünün Sentezlenmesi ve Yakıt Piliinde Kullanılması

Sabit HOROZ^{1*}, Arzu EKİNCİ², Ömer ŞAHİN³

¹Siirt Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Siirt

²Siirt Üniversitesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, Siirt

³Siirt Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt

(ORCID: 0000-0002-3238-8789) (ORCID: 0000-0002-3068-8657) (ORCID: 0000-0003-4575-3762)

Öz

Bu çalışmada, bir hidrojen jeneratörü tasarlamak için Co-La-B katalizörü kullanılarak katalizör miktarı, NaOH konsantrasyonu, NaBH₄ konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hidrojen üretim reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 40,3 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Co-La-B katalizörünün varlığında elde edilen hidrojen üretim sistemi kullanarak, polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMFC) yığını çalıştırılmıştır. Yerinde üretilen hidrojen, bir PEM yakıt pilinde kullanılarak o yakıt piline ait verim hesaplanmıştır. Üretilen hidrojenin zamanla akım ve gerilim üzerindeki değişimleri incelenmiştir. Yerinde üretilen hidrojenin tek hücreli PEM yakıt pilinde kullanılması ile akım ve gerilim değerlerinden, 0,65 W'lık bir güç değeri hesaplanmıştır. PEM yakıt pili uygulamasında güce ve ideal voltaja göre ortalama verim değerleri sırasıyla %62 ve %79 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan, Co-La-B katalizörünün PEM yakıt pili uygulamaları için ideal bir katalizör olduğu söylenebilir.

Anahtar kelimeler: PEM, Hidroliz, Co-La-B, Katalizör

Synthesis of Co-La-B Catalyst and Its Use in Fuel Cell

Abstract

In this study, the effect of parameters such as catalyst amount, NaOH concentration, NaBH₄ concentration and solution temperature on hydrogen production rate was investigated by using Co-La-B catalyst to design a hydrogen generator. The activation energy for the hydrogen production reaction was calculated as 40,3 kJ mol⁻¹. The polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stack was run using the hydrogen generation system using the Co-La-B catalyst. Fuel cell efficiency was calculated by using in situ hydrogen produced in PEM fuel cell. The changes of hydrogen produced over current and voltage have been investigated. Using on-site hydrogen in a single-cell PEM fuel cell, a power value of 0,65 W was calculated from the current and voltage values. In PEM fuel cell application, average efficiency values according to power and ideal voltage were 62% and 79%, respectively. From the results, it can be said that the Co-La-B catalyst is an ideal catalyst for PEM fuel cell applications.

Keywords: PEM, Hydrolysis, Co-La-B, Catalyst.

1. Giriş

Fosil yakıtlardan sera gazı emisyonları ile ilgili problemleri çözmek için yenilenebilir enerji kaynağı araştırmaları, bilim dünyasında önemli bir yer almaktadır. Yüksek enerji yoğunluğu sayesinde hidrojen gazı yenilenebilir enerjiyi depolamak için umut vericidir. Ayrıca, proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde (PEM), yakıt olarak hidrojen kullanıldığı zaman çevreyi kirletme emisyonu neredeyse sıfırdır [1]. Aynı zamanda, yerinde hidrojen üretimi PEM'e hidrojen sağlamak için potansiyel bir yol o haline gelmektedir. Bununla birlikte, temiz hidrojen teknolojisi için güvenli, uygun hidrojen depolama ve üretim sistemleri geliştirmek gerekmektedir. Basıncılı gaz veya sıvı tankları, metal alaşımlar ve karbon nanotüpler [2] üzerine hidrojen depolanması ile ilgili önemli çalışmalar yapılmıştır. Ancak, tüm

*Sorumlu yazar: sabithoroz@siirt.edu.tr

Geliş Tarihi: 28.07.2019, Kabul Tarihi: 28.11.2019

bu sistemlerin ticari uygulamalarda hidrojen gereksinimini karşılama açısından enerji verimliliği çok düşüktür[3].

Yüksek hidrojen depolamada yüksek verimleri olan sodyum borhidür (NaBH_4) oda sıcaklığında yerinde saf hidrojen üretme de en olası adaydır [4, 5]. Kimyasal hidrürler arasında olan sulu NaBH_4 ağırlıkça % 10,8 hidrojen depolama kabiliyetine sahip olması, alkali çözeltide kararlı olması, yanıcı olmaması ve doğada toksik halde bulunmamasından dolayı ideal bir hidrojen kaynağı olarak görülmektedir [6]. NaBH_4 'ün de-hidrojenasyonundan sonra elde edilen reaksiyon ürünü (boraks) çevre açısından temizdir ve reaktan üretmek için geri dönüştürülebilir [7]. Hidrojen oluşumunun NaBH_4 hidrolizinden elde edilen bu belirgin avantajları, taşınabilir PEM yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Asil olmayan metal katalizörlerden çok daha düşük maliyetli ve daha zengin kaynakları olan Co-B, ilk olarak Schlesinger ve arkadaşlarının NaBH_4 hidrolizine yönelik bir katalizör olarak rapor edilmiştir. Co-B katalizörlerinin NaBH_4 hidrolizine karşı hazırlama ve katalitik aktivitelerini incelemek için çok sayıda çalışma yapılmıştır [8, 9]. Bununla birlikte, Co-B numunelerinin redüksiyon reaksiyonu güçlü ve egzotermik olduğundan, genellikle düşük yüzey alanı ve geniş ölçüde dağılmış partikül büyüklüğü nedeniyle kristalleşmeye karşı zayıf termal kararlılık göstermektedir. Literatürde Co-B'nin mikro yapı ve yüzey özelliklerinin katalitik performansında çok önemli bir rol oynadığı açıkça belirtilmiştir. Co-B katalizörünün katalitik aktivitesini daha da arttırmak için, Co-Ni-B [10], Co-P-B [11] ve Co-Cr-B [12] 'nin üç element katalizörü araştırılmıştır. İkinci metal aynı zamanda bir elektron verici ligand olarak da hareket eder, böylece reaksiyon kinetiğini destekleyen aktif metal atomlarındaki elektron yoğunluğunu artırmaktadır. Tüm bu katalizörler, Co-B'den NaBH_4 hidrolizine karşı daha iyi katalitik performans göstermiştir.

Yukarıda belirtilen bu avantajlar nedeniyle, hidrojen üretim kaynağı olarak NaBH_4 'ün uygulanabilirliği incelenmiştir. Bu çalışmada, La katkılılandırılmış Co-B katalizörü kimyasal çöktürme ve indirgenme yöntemiyle sentezlenmiştir. Lantan katkısının Co-B katalizörünün katalitik etkinliği üzerindeki etkisini incelemek için, Co-La-B katalizöründe Co/La molar oranı incelenmiştir. Co-La-B katalizörü, Co-B katalizörüne kıyasla, yüksek yüzey alanından dolayı daha üstün katalitik aktivite göstermiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Katalizör Sentezlenmesi

Bu çalışmada NaBH_4 hidrolizinde daha önce kullanılmayan Co-La-B katalizörleri kimyasal çöktürme ve indirgenme yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalizörün detaylı üretimi aşağıda verilmiştir.

100 mL saf suya Co/La mol oranı 7:3 olacak şekilde kobalt klorür hegzahidrat ve lantan nitrat eklenerek karıştırılmıştır. Elde edilen metal çözeltisi buz banyosuna bırakılarak sıcaklığının 0-5 °C aralığında olması sağlanmıştır. Daha sonra 50 mL saf suya NaBH_4 hazırlanmış ve metal çözeltisi üzerine damla damla eklenmiştir. Elde edilen siyah çökeltideki yabancı maddeleri uzaklaştırmak için çökelek saf su ve etanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Son olarak elde edilen ürün 8 saat boyunca 100 °C de azot gazı ortamında kurutulmuştur. Elde edilen katalizör NaBH_4 hidrolizinde kullanılmak için kapalı bir kaptan muhafaza edilmiştir.

2.2. NaBH_4 Hidrolizi

Elde edilen katalizör, NaBH_4 hidrolizinde kullanılmıştır. NaBH_4 hidroliz deneyleri 10 mL çözelti hacmi, 25 mg katalizör miktarı ve %2,5 NaBH_4 şartlarında gerçekleştirilmiştir. NaBH_4 hidrolizinde elde edilen hidrojen hacmi kümülatif yöntem kullanılarak zaman ile değişimi belirlenerek grafiklere geçirilmiştir. NaBH_4 hidroliz deneylerinde, Co/La metali oranı, NaOH konsantrasyonu, NaBH_4 konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Ayrıca, bu katalizör varlığında NaBH_4 'ün bozunma kinetiği belirlenmiştir.

2.3. PEM yakıt pili Uygulaması

Anot ve katot kısımlarında Pt/C katalizörü kullanılarak tasarlanan tek hücreli bir PEM yakıt pil sistemi, uygulama amaçlı olarak kullanılmıştır. PEM yakıt pili uygulamasında, Co-La-B katalizörü ile NaBH_4

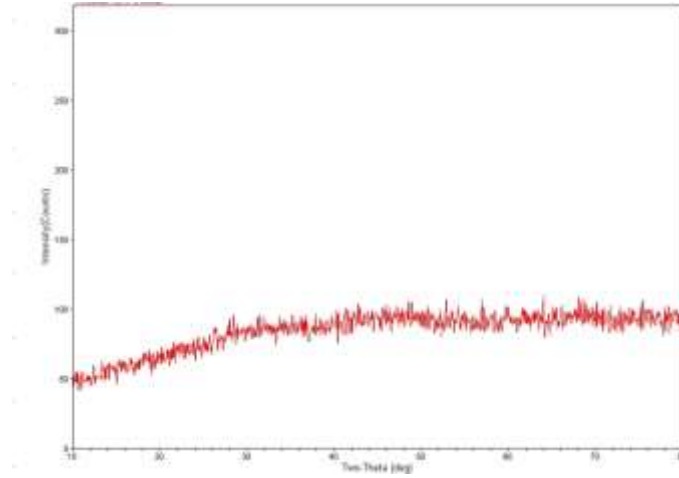
hidrolizinden üretilen hidrojen kullanılmıştır. Tasarlanan PEM yakıt pilinin hücre sıcaklığı 40 °C de sabit tutularak, 10 mL çözelti içerisinde 25 mg Co-La-B katalizörü kullanılarak sabit ve değişken yükler üzerinde akım-gerilim değerleri ölçülmüştür. Sabit yük üzerinden akım-gerilim- güç üretim değerleri belirli zaman aralıklarında yapılan ölçümlerle gözlemlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Katalizörün Analizi

3.1.1. XRD

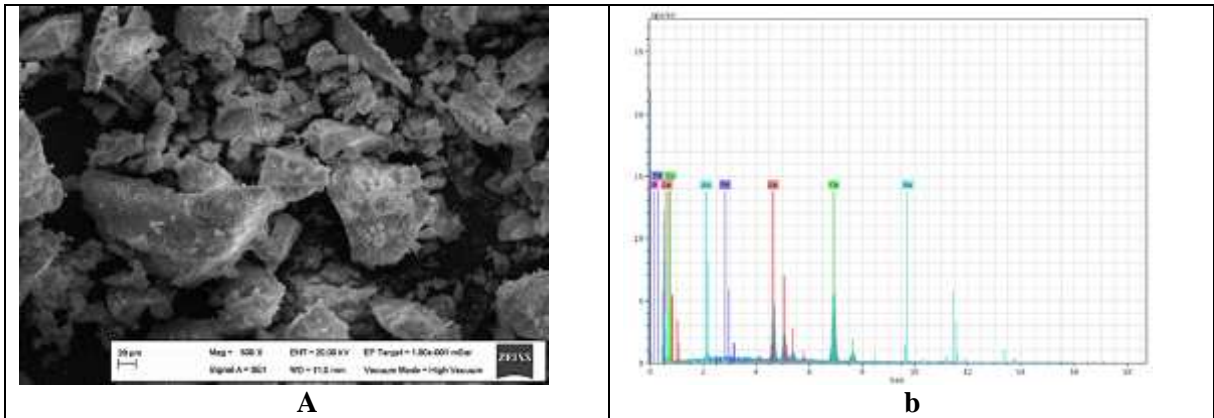
Co-La-B katalizör tozunun XRD kırınım deseni Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekilde kristal fazın belirgin kırınım tepe noktalarına ait herhangi bir pik olmadığından, hazırlanan Co-La-B katalizörünün amorf yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 1. Co-La-B katalizörünün XRD kırınım deseni.

3.1.2. SEMve EDX Analizi

Sentezlenen Co-La-B katalizörünün SEMve EDX görüntüleri Şekil 2 a-b'de verilmiştir.



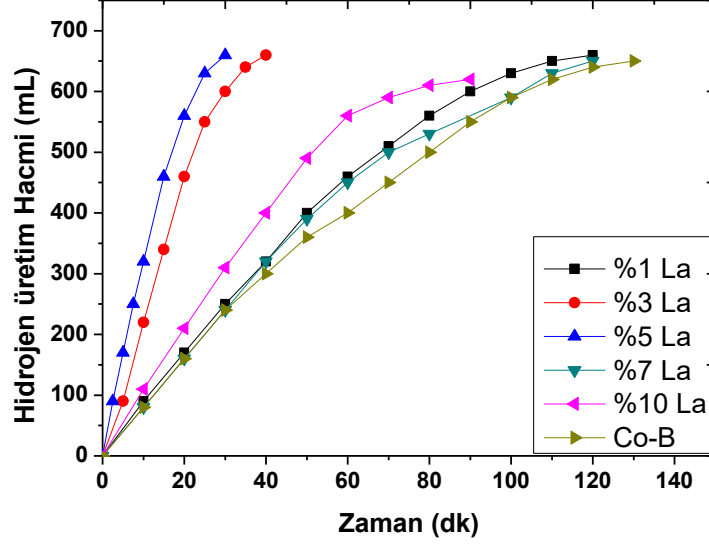
Şekil 2. (a) Co-La-B katalizörüne ait SEM görüntüsü (b) Co-La-B katalizörüne ait EDX spektrumları

Kaydedilen SEM görüntüsü, Co-La-B katalizörünün birkaç nanometrenin küresel şekline ve boyutuna sahip parçacıklarla benzer morfolojik özelliklere sahip olduğu hakkında bilgi vermektedir. Katalizör hazırlığı sırasında, NaBH₄'ün bir indirgeyici madde olarak kullanılması, birkaç nanometrenin üzerinde partikül büyümesini engelleyen hızlı bir Co-iyon indirgenmesine neden olduğu belirtilebilir. Şekil 2b'de gösterilen EDX sonuçlarına bakıldığında Co-La-B katalizörünün başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.

3.2. NaBH₄ Hidrolizi

3.2.1. Co/La Mol Oramının Etkisi

Co-B katalizörünün katalitik aktivitesini artırmak için Co-B katalizörü La ile katkılandırılmıştır. Hazırlanan çözeltiye NaOH eklenmeden La katkısının miktarı %1-%10 aralığında incelenmiş ve farklı La konsantrasyonların zaman ile hidrojen hacim değişim grafiği Şekil 3'te verilmiştir.

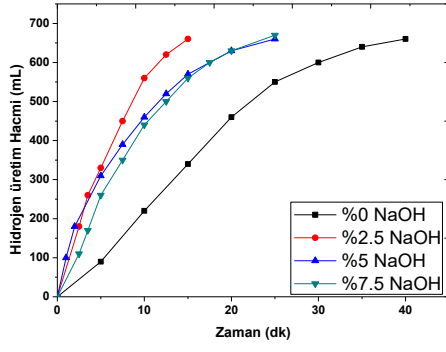


Şekil 3. Farklı La konsantrasyonları için hidrojen üretim hızının zaman ile değişimi.

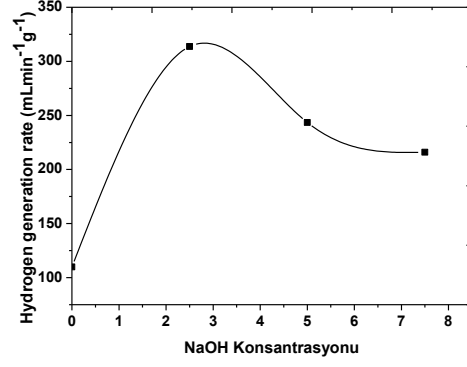
Numunelerin katalitik aktivitesi, alkali çözeltide NaBH₄ hidrolizi için değerlendirildi. 10 mL ağırlıkça % 2.5 NaBH₄ çözeltisinin hidrolizi için 25 mg katalizör kullanıldı. Şekil 3, 303 °K de karşılaştırmalı olarak farklı La metali konsantrasyonların da üretilen Co-La-B katalizörlerinin NaBH₄ hidrolizi için zamana karşı hidrojen hacminin eğrilerini gösterir. Şekil 3'den La katkı metalinin Co-B katalizörünün katalitik aktivitesi üzerindeki etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Co-B katalizörü %1 La ile katkılandırıldığında katalizörün aktivitesi artmaktadır. Yani, La metali ile katkılama hem Co-B katalizörüne ait katalitik yüzey alanını hem de aktif bölge sayısını arttırdığını söylenebilir. Ayrıca, La katkı oranı %1'den % 5 arttırıldığında hidrojen üretim hızının arttığı daha sonra ise azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni olarak; La katkı oranı yüksek olduğunda tabakaların üst üste gelerek katalitik aktiviteyi azalttığı düşünülmektedir. En iyi La katkı oranının %5 olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, yüzey alanı ve yapı, katalitik aktiviteyi etkileyen anahtar faktörlerdir. Bu nedenle, Co-La-B katalizörü, NaBH₄ hidrolizi için yüzeyde artan sayıda aktif bölge sağlayabilen özel bir yapı gösterir.

3.2.2. NaOH etkisi

NaBH₄'ün herhangi bir katalizör olmadan sudaki hidroliz reaksiyonu, reaksiyon çözeltisine ait pH'ın kontrol edilmesiyle baskılanır. Bu nedenle, NaOH konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerindeki etkisinin araştırılması önemlidir. NaOH etkisinin incelendiği deneyler 40 °C ortam sıcaklığı, 10 mL çözelti hacmi %2,5 NaBH₄ ve 25 mg katalizör miktarı şartlarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4(a-b) de verilmiştir.



(a)



(b)

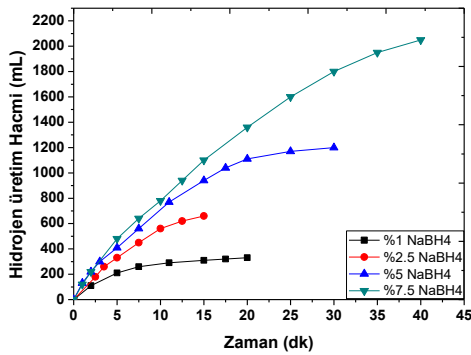
Şekil 4. (a) Farklı NaOH konsantrasyonları için hidrojen hacminin zaman ile değişim grafiği. (b) Farklı NaOH konsantrasyonunun fonksiyonu olarak hidrojen üretim oranı.

Şekil 4(a-b)'de NaOH konsantrasyon miktarı, %0'dan %2,5'a arttırıldığında hidrojen üretim başlangıç hızının arttığı daha sonra ise azaldığı görülmektedir. Bunun muhtemel sebebi, çözelti ortamında fazla miktarda bulunan OH^- iyonunun NaBH_4 'ün hidrolizinde sterik etki yaptığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, aşırı NaOH konsantrasyonu, NaBO_2 'nin (hidroliz reaksiyonunun yan ürünü) çözünürlüğünün azalmasına ve ardından çözülden sonradan çökelmeye ve katalizörün yüzeyine tutunarak hidroliz reaksiyonunu engellemeye neden olduğu belirtilmiştir [11,13,14]. Diğer parametrelerin etkisi % 2,5 NaOH ortamında incelenmiştir.

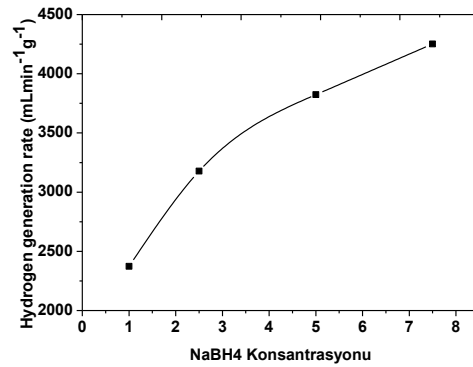
Bor türleri az miktarda bulunan La^{3+} yüzeyi üzerinde OH^- iyonlarının emilmesiyle katalize edilir. Bu nedenle, düşük bir başlangıçtaki OH^- iyon konsantrasyonu, La^{3+} iyon türlerini dinamik olarak kaplamak için yeterlidir. Reaksiyon ilerledikçe OH^- iyonları, H_2O moleküllerinin parçalanmasıyla sağlanmaktadır. Bu durum, daha yüksek NaOH konsantrasyonun da sabit hidrojen üretim hızını açıklamaktadır.

3.2.3. NaBH_4 etkisi

NaBH_4 konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi, katalizör ve NaOH konsantrasyonu sabit tutularak, dört farklı NaBH_4 konsantrasyonu kullanarak bir dizi deney yapılarak incelendi. Şekil 5(a-b), dört farklı NaBH_4 konsantrasyonu kullanılarak alkalın NaBH_4 çözeltisinin hidrolizinden elde edilen, zamana bağlı olarak üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim oranı grafiğini sunar. NaBH_4 konsantrasyonu arttığında, hidrojen üretim hızının arttığı görülmektedir. Daha yüksek NaBH_4 konsantrasyonu, daha yüksek hidrojen depolaması sağlar, ancak fazla NaBH_4 konsantrasyonu, düşük çözünürlüğü nedeniyle aktif bölgeleri bloke edebilecek daha yüksek miktarda NaBO_2 üretimi yapar.



(a)

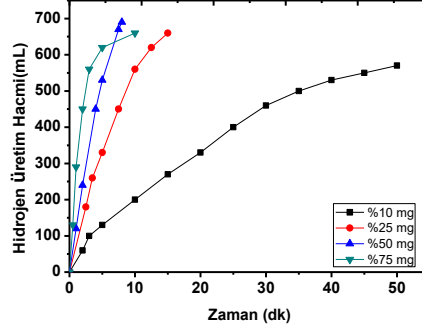


(b)

Şekil 5. (a) Farklı NaBH_4 konsantrasyonları için hidrojen hacminin zaman ile değişim grafiği. (b) Farklı NaBH_4 konsantrasyonunun fonksiyonu olarak hidrojen üretim oranı

3.2.4. Katalizör miktarının etkisi

Katalizör miktarının etkisinin incelendiği deneyler 40 °C ortam sıcaklığı, 10 mL çözelti hacmi %2,5 NaOH ve %2,5 NaBH₄ konsantrasyonu şartlarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir.

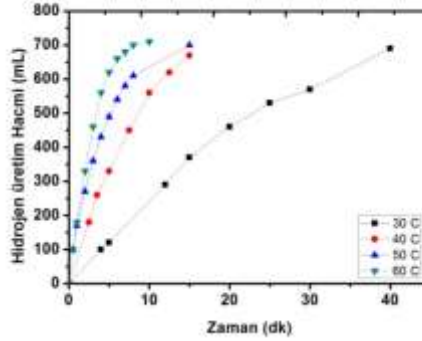


Şekil 6. Farklı katalizör miktarlarının için hidrojen hacminin zaman ile değişim grafiği.

Şekil 6'da görüleceği üzere katalizör miktarı arttıkça hidroliz olayı daha hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve hidrojen üretim hızı da artmaktadır. Artan katalizör miktarıyla birlikte aktif bölge sayısının da arttığı söylenebilir. Sonuç olarak, NaBH₄ hidroliz olayının katalizör kontrollü olduğunu söyleyebiliriz.

3.2.5. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık etkisinin incelendiği deneyler 10 mL çözelti hacmi, %2,5 NaOH, %2,5 NaBH₄ konsantrasyonu ve 25 mg katalizör miktarı şartlarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Farklı sıcaklıklar için hidrojen üretim hacminin zaman ile değişim grafiği.

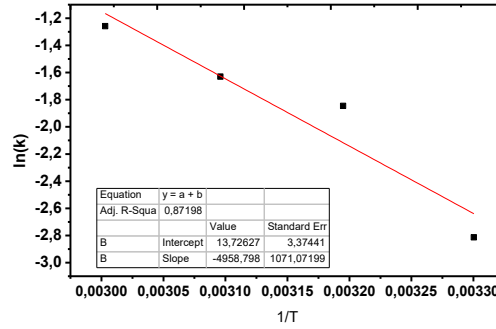
Şekil 7'de görüldüğü gibi artan sıcaklık ile birlikte hidroliz hızı artmaktadır. Ayrıca, artan sıcaklık ile birlikte çözeltide bulunan BH₄⁻ iyonlarının hızının arttığı dolayısıyla hidroliz hızının da arttığı düşünülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda herhangi bir reaksiyonun yürüyüşünün ölçülmesindeki en temel sebeplerden bir tanesi de reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin belirlenmesidir. Bu nedenle öncelikle farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerini belirlemek üzere n. derecede bir reaksiyon baz alınmış ve reaksiyona ait hız sabiti değerleri hesaplanmıştır.

Alkali NaBH₄ çözeltisinin katalitik hidroliz hızı, reaksiyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak üssel olarak arttığı ve 60 °C'de maksimum bir değer elde edilmiştir. Hidrojen üretim hızının sıcaklığa bağımlılığı genellikle Eşitlik (1)'de gösterilen Arrhenius denklemi ile ifade edilir.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

Burada k: reaksiyon hızı ($\text{mL g}^{-1}\text{dak}^{-1}$), k_0 : reaksiyon sabiti ($\text{mL g}^{-1}\text{dak}^{-1}$), E_a : aktivasyon enerjisi (J mol^{-1}), R: gaz sabitidir ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve T: mutlak sıcaklıktır ($^{\circ}\text{K}$).



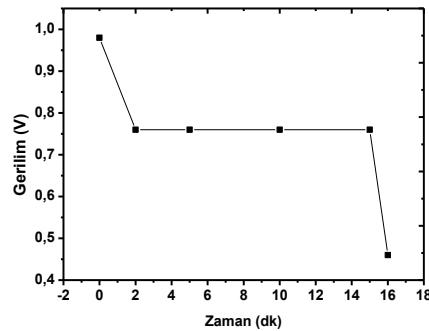
Şekil 8. $\ln(k)$ - $1/T$ değişim grafiği.

Bu nedenle, Arrhenius eğimi aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. NaBH_4 hidrolizinin aktivasyon enerjisi, $1/T$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\ln(k)$ ya göre elde edilmiştir. Lineer doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

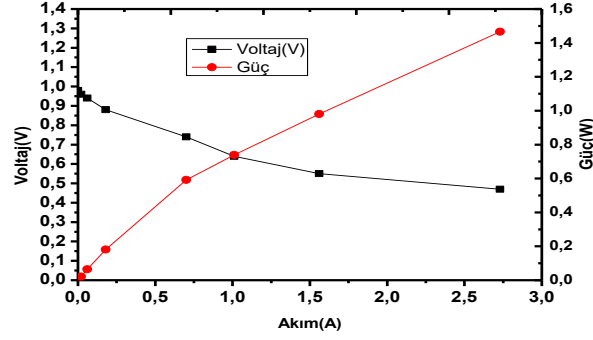
Şekil 8'de gösterilen Arrhenius grafiğinin eğimi kullanılarak Co-La-B katalizörünün aktivasyon enerjisi $40,3 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Daha önceki çalışmalarda Co-B (68 kJmol^{-1}) [2], Co-Mo-B/nikel foam ($44,3 \text{ kJmol}^{-1}$) [15] için hesaplanan aktivasyon enerjileri ile karşılaştırıldığında sentezlemiş olduğumuz katalizörün yüksek aktiviteli olduğu açıkça görülmektedir.

3.3. Co-La-B katalizörünün PEM Yakıt Pili Uygulaması

PEM yakıt pili uygulamasında, Co-La-B katalizörü ile NaBH_4 hidrolizinden üretilen hidrojen kullanılmıştır. PEM yakıt pili hücre sıcaklığı 40°C de sabit tutularak, 10 mL çözelti içerisinde 25 mg Co-La-B katalizörü kullanılarak sabit bir yük üzerinden akım, gerilim ve güç üretim değerleri belirli zaman aralıklarında yapılan ölçümlerle gözlemlenmiştir. Elde edilen ölçümlerin grafiksel analizleri yapılmıştır. Co-La-B katalizörü yardımıyla üretilen hidrojen gazının PEM yakıt pili uygulamasında zamanla değişen gerilim grafiği Şekil 9'da gösterilmiştir. Katalizörün PEM yakıt pili performans değerlerini gösteren akım-gerilim-güç eğrileri de Şekil 10'da verilmiştir. Güce ve ideal voltaja göre ortalama verim değeri sırasıyla % 62 ve % 79 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerler, Sezgin [16] ve Ersoyoglu ve ark. [17] tarafından yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verimlilik değerlerine yakın çıkmıştır.



Şekil 9. Gerilimin zamanla değişimi



Şekil 10. Gerilim-Akım-Güç eğrisi

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, Co-La-B katalizörü kimyasal çöktürme ve indirgenme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. La ilavesi, Co-B katalizörünün katalitik aktivitesini artırmıştır. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri, farklı NaBH_4 konsantrasyonları, NaOH konsantrasyonları, katalizör miktarları ve reaksiyon sıcaklıkları için araştırılmıştır. Üretilen hidrojenin hacmi, ağırlıkça % 1'den % 7,5'e yükselen NaBH_4 konsantrasyonu ile birlikte giderek artmıştır. NaOH konsantrasyonu ağırlıkça %2,5'e arttırıldığında hidrojen üretim hızının maksimum değere ulaştığı ve daha sonra ise artan NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Artan NaOH konsantrasyonu ile hidrojen üretim hızı azalırken artan katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızının arttığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla beraber hidrojen üretim hızının özellikle 40 °C den itibaren çok ciddi şekilde arttığı belirlenmiştir. Bunun muhtemel nedeni, La katkı metalinin yüksek sıcaklıklarda yani 40°C den sonra aktifliğinin artması olabilir. Reaksiyon dinamikleri denkleminde $\ln k$ ve $1/T$ arasındaki ilişkiye dayanarak, Co-La-B katalizörü varlığında aktivasyon enerjisi değeri, 40,3 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yerinde üretilen hidrojenin tek hücreli PEM yakıt pilinde kullanılması ile akım ve gerilim değerlerinden, maksimum 0,65 W'lık bir güç değeri hesaplanmıştır. PEM yakıt pili uygulamasında güce ve ideal voltaja göre ortalama verim değerleri sırasıyla %62 ve %79 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan, Co-La-B katalizörünün PEM yakıt pili uygulamaları için kullanılabilir olduğunu görülmektedir.

Yazarların Katkısı

Çalışmada tüm yazarlar eşit oranda katkı sunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Chen B., Chen S., Bandal H.A., Ntiamoah R.A., Jadhav A.R., Kim H. 2018. Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (19): 9296-9306.
- [2] Liu B.H., Li Z.P., Suda S. 2006. Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 415 (1): 288-293.
- [3] Nikolaidis P., Poullikkas A. 2017. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67: 597-611.

- [4] Ouyang L., Liu J., Felderhoff M., Wang H., Zhu M. 2017. Enhancing the Regeneration Process of Consumed NaBH₄ for Hydrogen Storage. *Advanced Energy Materials*, 7 (19): 1700299.
- [5] Sen B., Kuyuldar E., Demirkiran B., Onal O.T., Şavk A. 2018. Highly efficient polymer supported monodisperse ruthenium-nickel nanocomposites for dehydrocoupling of dimethylamine borane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 526: 480-486.
- [6] Koska A., Toshikj N., Hoett S., Bernaud L., Demirci U.B. 2017. Volcano Plot for Bimetallic Catalysts in Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Journal of Chemical Education*, 94 (8): 1163-1166.
- [7] Izgi M.S., Şahin Ö., Baytar O., Saka C. 2019. Catalytic activity of cobalt-boron-fluoride particles with different solvent mediums on sodium borohydride hydrolysis for hydrogen generation. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-12.
- [8] Baytar O. 2018. Investigation of high-activity activated carbon-supported Co-Cr-B catalyst in the generation of hydrogen from hydrolysis of sodium borohydride. *Acta Chimica Slovenica*, 65 (2): 9.
- [9] Kılınç D., Şahin Ö. 2019. Effective TiO₂ supported Cu-Complex catalyst in NaBH₄ hydrolysis reaction to hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (34): 18858-18865.
- [10] Fernandes R., Patel N., Miotello A., Filippi M. 2009. Studies on catalytic behavior of Co-Ni-B in hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 298 (1): 1-6.
- [11] Patel N., Fernandes R., Miotello A. 2009. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co-P-B catalyst: A kinetic study. *Journal of Power Sources*, 188: 411-420.
- [12] Fernandes R., Patel N., Miotello A. 2009. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (1): 68-74.
- [13] Ingersoll J.C., Mani N., Thenmozhiyal J.C., Muthaiah A. 2007. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst. *Journal of Power Sources*, 173 (1): 450-457.
- [14] Paskevicius M., Jepsen L.H., Schouwink P., Cerny R., Ravensback D.B., Filinchuk Y., Dornheim M., Besenbacher F., Jensen T.R. 2017. Metal borohydrides and derivatives – synthesis, structure and properties. *Chemical Society Reviews*, 46 (5): 1565-1634.
- [15] Dai H.-B., Gao L.L., Liang Y., Kang X.D., Wang P. 2010. Promoted hydrogen generation from ammonia borane aqueous solution using cobalt-molybdenum-boron/nickel foam catalyst. *Journal of Power Sources*, 195 (1): 307-312.
- [16] Sezgin B., Caglayan D.G., Devrim Y., Steenberg T., Eroglu I. 2016. Modeling and sensitivity analysis of high temperature PEM fuel cells by using Comsol Multiphysics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (23): 10001-10009.
- [17] Ersoyoglu A.S., Ata S., Dincer K., Önal G., Yılmaz Y. 2017. Modeling of the Effects of Cyclic Voltammetry (CV) Using Fuzzy Logic with Different Membership Functions for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEM) with Polyvinyl Alcohol/Nano Silver (PVA/Ag). *Nano Hybrids and Composites*, 16: 67-72.

Araştırma Makalesi / Research Article

Saf ve Modifiye Bitümlerin Farklı Frekans ve Sıcaklıklardaki Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Erkut YALÇIN*

*Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-6389-4211)*

Öz

Çalışmada, farklı kaynaklardan temin edilen saf bağlayıcıların ve bu bağlayıcılarla hazırlanan modifiye bitümlerin farklı sıcaklık ve frekanslardaki reolojik özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada ana bağlayıcı olarak Batman TÜPRAŞ ve Irak LANAZ rafinerilerinden temin edilen B 160/220 sınıfı saf bitüm kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak Kraton SBS D1101 kullanılmış olup katkı oranları %2, %3 ve %4 olarak seçilmiştir. Saf ve modifiye bitümlere 4 farklı sıcaklıkta (40, 50, 60 ve 70°C) sıcaklıkta ve 10 farklı frekansta (0,01 ile 10 Hz aralığında) dinamik kayma reometresi (DSR) deneyi uygulanmıştır. Uygulanan DSR deneyleri sonucunda Irak LANAZ bitümü ve bu bitüm kullanılarak hazırlanan modifiye bitümlerin Batman TÜPRAŞ bitümü ve bu bitüm kullanılarak hazırlanan modifiye bitümlerden daha yüksek kompleks kayma modülü ve daha düşük faz açısı değerlerine sahip olduğu dolayısıyla daha elastik davranış sergilediği belirlenmiştir. Kompleks kayma modülü değerleri üzerinde %2 ve %3 katkı içeriklerinde Batman TÜPRAŞ bitümünün %4 katkı içeriğinde ise Irak LANAZ bitümünün daha etkin olduğu belirlenmiştir. Deney sonuçlarından Irak LANAZ bitümü ve %4 oranında SBS kullanılması ile en uygun modifiye bitümün elde edildiği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Bitüm, Reoloji, Stiren Butadiyen Stiren, Dinamik Mekanik Analiz.

Investigation of Rheological Properties of Neat and Modified Binders at Different Temperatures and Frequencies

Abstract

In this study, rheological properties of pure binders obtained from different sources and modified bitumen prepared with these binders at different temperatures and frequencies were determined. B 160/220 pure bitumen obtained from Batman TÜPRAŞ and Iraq LANAZ refineries was used as the main binder in the study. Kraton SBS D1101 was used as the additive and the additives were selected as 2%, 3% and 4%. Dynamic shear rheometry (DSR) was applied to pure and modified bitumen at 4 different temperatures (40, 50, 60 and 70 ° C) and 10 different frequencies (0.01 to 10 Hz). As a result of DSR experiments, Iraq LANAZ bitumen and modified bitumen prepared using this bitumen have higher complex shear modulus and lower phase angle values than Batman TÜPRAŞ bitumen and modified bitumen prepared using this bitumen. It was determined that Batman TÜPRAŞ bitumen was more effective in 2% and 3% additive contents of complex shear modulus values and Iraq LANAZ bitumen was more effective in 4% additive content. The most suitable modified bitumen was obtained by using LANAZ bitumen and 4% SBS in Iraq.

Keywords: Bitumen, Rheology, Styrene Butadiene Styrene, Dynamic Mechanical Analysis.

1. Giriş

Karayolu esnek üstyapı kaplama tabakaları, agrega ve bağlayıcı olarak kullanılan bitümlü malzemelerden oluşmaktadır. Bitümlü sıcak karışımlarda (BSK) karışımın ağırlıkça %93-95'i agregadan oluşurken %5-7'si bitümlü malzemelerden oluşmaktadır [1]. Türkiye'de Karayolları Genel Müdürlüğü denetimi altındaki yolların tamamına yakını esnek üstyapı olup 2019 verilerine göre 24.082

*Sorumlu yazar: erkutyalcin@firat.edu.tr

Geliş Tarihi: 29.07.2019, Kabul Tarihi: 06.12.2019

km'si BSK, 39.333 km'si ise sathi kaplamalıdır [2]. Petrolün rafine edilmesi sonucu elde edilen bitümlü bağlayıcılar çoğu yol kesimi için yeterli performans sergilemesine rağmen özellikle artan trafik hacimleri, ağır taşıt sayıları çeşitli iklim koşullarında yeterli performansı sağlayacak bitümlü bağlayıcılara ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır.

Bitümlü bağlayıcılar, asfalttenler ve maltenlerden oluşmakta olup, farklı seviyelerde polarite ve molar kütleli koloidal kompleks bileşikler sistemi olduğu kabul edilmektedir [3]. Asfalttenlerin maltenler içindeki dağılım derecesi ve hidrokarbonların karakteri, asfaltın yorulma çatlağı, tekerlek izi direnci, düşük sıcaklık çatlağı ve oksidasyon direnci gibi fiziksel özelliklerini etkilemektedir [4]. Bitümlü bağlayıcıların dolayısıyla bitümlü sıcak karışımların performansını artırmak amacıyla en sık kullanılan yöntem katkı malzemesi kullanılmasıdır. Bitüm katkı maddeleri içerisinde en çok polimer türü malzemeler kullanılmaktadır [5]. Polimerler, uzun zincirler oluşturmak için daha küçük moleküller (monomerler) arasındaki kimyasal reaksiyon yoluyla sentezlenen makromoleküllerdir. Elde edilen polimerin fiziksel özellikleri, monomerlerin kimyasal yapısı ve polimer içindeki dizileri ile belirlenir [6]. Rastgele veya blok düzeninde olabilen iki farklı monomerin bir araya gelmesi, bir eş kopolimer oluşturmaktadır.

İki ana polimer grubu olan elastomerler ve plastomerler, bitüm modifikasyonu amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Plastomerler (polietilen (PE) ve etilen vinil asetat (EVA) gibi) ve elastomerlerin (stiren butadiyen-stiren (SBS) ve stiren-butadiyen-kauçuk (SBR) gibi) bitüm modifikasyonunda kullanılması ile bitümün dolayısıyla bitümlü sıcak karışımların tekerlek izi, yorulma ve termal çatlak oluşumuna ve nem hasarına karşı dayanımı artmaktadır [8-15]. SBS kopolimerlerinin dayanım ve elastikiyeti, üç boyutlu ağ yapısına sahip moleküllerin fiziksel ve çapraz bağları sayesinde sağlanmaktadır. SBS polimerinde polistiren uç bloklar polimere mukavemet verirken polibutadiyen kauçuk matris bloklar malzemeye elastikiyet sağlamaktadır [16]. SBS bitüme ilave edildiğinde SBS kopolimerinin elastomerik fazı, bitümdeki yağsı fraksiyonları emerek başlangıç hacminin dokuz katına kadar hacim artışı gösterebilmektedir. Yeterli miktarda SBS kullanıldığında polimer modifiye bitümde sürekli bir polimer fazı oluşmakta ve saf bitümün özellikleri önemli ölçüde değişmektedir [17]. Polimer içeriği genellikle ağırlıkça %2 ila 5 arasında olup daha yüksek polimer içeriğinin ekonomik bir dezavantaj olduğu düşünülmektedir [4].

Bitümlü sıcak karışımlarda az miktarda bitümlü bağlayıcı kullanılmasına rağmen, asfalt karışımlarının performansında önemli bir rol oynamaktadır. Bitümlü bağlayıcılar, zamana ve sıcaklığa bağlı özellikleri değişen viskoelastik malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır [18]. Bitümlü bağlayıcılar, yüksek sıcaklıklarda Newton sıvıları gibi davranırken, normal sıcaklıklarda viskoelastik katı ve düşük sıcaklıklarda aşırı olmayan yüklerde bile çatlamaya yatkın kırılğan viskoelastik malzemelere benzer davranış sergilemektedir [18]. Bu nedenle bağlayıcıların performansının değerlendirilmesinde sabit sıcaklıkta ve yükleme hızlarında deneyler uygulanması yerine bağlayıcıları farklı sıcaklıklarda ve değişik yüklemeler hızlarında deneylere tabi tutmak daha gerçekçi sonuçlar vermektedir.

Bu çalışmada 2 farklı kaynaktan (Irak ve Batman) temin edilen B 160/220 sınıfı bitümlü bağlayıcılara 3 farklı oranda (%2, %3 ve %4) SBS ilave edilerek modifiye bitümler hazırlanmıştır. 6 farklı modifiye bitüm üzerinde 4 farklı sıcaklıkta (40, 50, 60 ve 70°C) ve 10 farklı frekansta (0,01 ile 10 Hz aralığında) dinamik kayma reometresi (DSR) deneyi uygulanarak farklı sıcaklık ve yüklemeler hızlarında bağlayıcı reolojik özellikleri değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada, Batman TÜPRAŞ ve Irak LANAZ rafinerilerinden temin edilen B 160 sınıfı bitümü bağlayıcı temin edilmiştir. Katkı maddesi olarak Shell Kraton firması tarafından üretilen stiren butadiyen stiren (SBS D-1101) blok kopolimeri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan katkı maddesinin genel özellikleri Tablo 1'de görülmektedir. Bitüm ve katkı maddesi sabit bir kap içerisinde 180°C sıcaklıkta 1000 rpm dönme hızında 1 saat süresince karıştırılarak modifiye bitümler hazırlanmıştır [20]. Çalışmada kullanılan mikser ve karıştırma başlığı Şekil 1'de görülmektedir.

Tablo 1. Kraton D 1101 polimerinin genel özellikleri [19]

İçerik	Kraton D 1101
Molekül yapısı	Lineer
Sitiren/kauçuk oranı	31/69
Özgül ağırlık	0.94
Kırılmadaki çekme dayanımı (MPa)	31.8
Shore sertliği (A)	71
Fiziksel form	Poroz pellet, toz
Yumuşama indeksi	< 1
Kırılmadaki uzama (%)	880

**Şekil 1.** SBS polimeri, kullanılan başlık ve karıştırma mikseri

Saf ve SBS modifiyeli bağlayıcıların çalışmada kullanılan kısaltmaları Tablo 2’de verilmiştir. Saf ve SBS modifiyeli bitümlerin penetrasyon, yumuşama noktası, viskozite ve dinamik kayma reometresi deney sonuçları Tablo 3’de verilmiştir [21]. Tablo 3’te görüldüğü üzere her iki saf bağlayıcı kullanılması durumunda da SBS içeriği arttıkça penetrasyon değerlerinin azaldığı, yumuşama noktası değerlerinin ve viskozite değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Irak LANAZ rafinerisinden temin edilen saf bağlayıcının Batman TÜPRAŞ rafinerisinden temin edilen bağlayıcıya göre daha yüksek penetrasyon, yumuşama noktası ve viskozite değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan bitümlerin kısa isimlendirmeleri

Bitüm Kaynağı	SBS İçeriği (%)			
	0	2	3	4
Batman TÜPRAŞ	B1	B1-%2	B1-%3	B1-%4
Irak LANAZ	B2	B2-%2	B2-%3	B2-%4

Tablo 3. Saf ve SBS modifiyeli bitümlerin konvansiyonel bağlayıcı deney sonuçları [21]

Bağlayıcı türü	Penetrasyon (mm ⁻¹)	Yumuşama noktası (°C)	Viskozite (cP)	
			135°C	165°C
B1	175	44,0	237,5	87,5
B1-%2	114	49,0	400	150
B1-%3	106	54,0	600	187,5
B1-%4	96	59,2	862,5	287,5
B2	191	46,9	262,5	100
B2-%2	116	53,2	500	175
B2-%3	102	56,8	750	212,5
B2-%4	81	61,2	1213	375

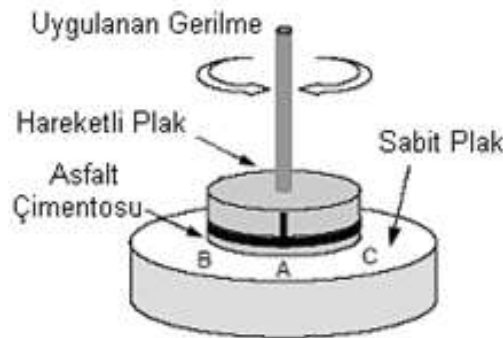
Günümüzde, bitümlü bağlayıcıların reolojik özelliklerinin tespitinde en yaygın kullanılan yöntem dinamik mekanik analizdir. Bu analizde Şekil 2’de görülen dinamik kayma reometresi kullanılmaktadır. Şekil 3’te görüldüğü gibi bitümlü bağlayıcılara uygulanan salınım (sinüsoidal) gerilmeleri ile bitümlü bağlayıcı numunelerinin davranışı değerlendirilmektedir. Deneyde sabit bir sıcaklıkta tutulan iki paralel metal plak arasına ince bir bitümlü bağlayıcı numunesi yerleştirilmektedir.

Plaklardan biri sinüsoidal hareket ederken diğeri sabit tutulmaktadır. Tam bir DSR yükleme devri Şekil 3'de görülmektedir. DSR motoru tork uyguladığında hareketli üst plak A noktasından B noktasına gitmekte geri dönerek A noktasına geldikten sonra C noktasına gitmektedir. Daha sonrada tekrar A noktasına ulaşmaktadır. Bu döngüye bir devir denilmektedir ve deney boyunca tekrarlanmaktadır [22].

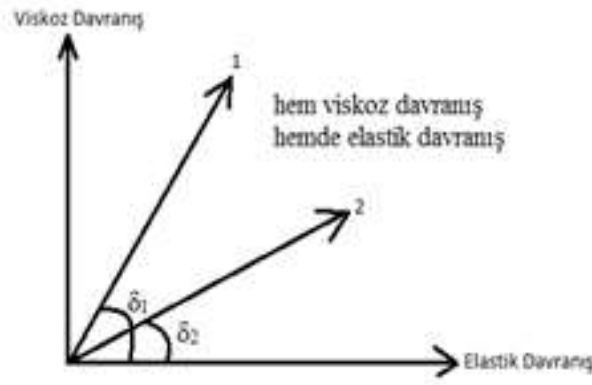
DSR'den elde edilen ana viskoelastik parametreler, kompleks kayma modülü (G^*) ve faz açısıdır (δ). G^* , maksimum (kayma) gerilmenin maksimum şekil değiştirmeye oranı olarak tanımlanır ve bitüm kayma yüküne maruz kaldığında deformasyona karşı toplam direncin bir ölçüsünü ifade etmektedir [23]. Kompleks kayma modülü, depolama (elastik) modülü (G') ve kayıp (viskoz) modül (G'') olarak belirtilen elastik ve viskoz bileşenler içermektedir. Bu iki bileşen, kompleks (kayma) modülü ve faz açısı (δ) ile ilişkilidir. Bir salmım deneyinde gerilme ile şekil değiştirme arasındaki gecikme olarak tanımlanan faz açısı, malzeme davranışının viskoelastik dengesinin bir ölçüsüdür. Eğer δ , 90'a eşitse, o zaman bitümlü malzemenin tamamen viskoz olduğu kabul edilebilir, diğer taraftan faz açısı 0 ise malzeme tamamen elastik davranışa tekabül eder. Bu iki uç nokta arasında malzeme davranışının, viskoz ve elastik yanıtların bir kombinasyonu ile viskoelastik olduğu kabul edilir (Şekil 4) [24]. Çalışmada numune geometrisi 25 mm çap ve 1 mm yüksekli olarak seçilmiş, bağlayıcılara 4 farklı sıcaklıkta (40, 50, 60 ve 70°C) ve 10 farklı frekansta (0,01 ile 10 Hz arasında) DSR deneyi uygulanmıştır.



Şekil 2. DSR deney aleti



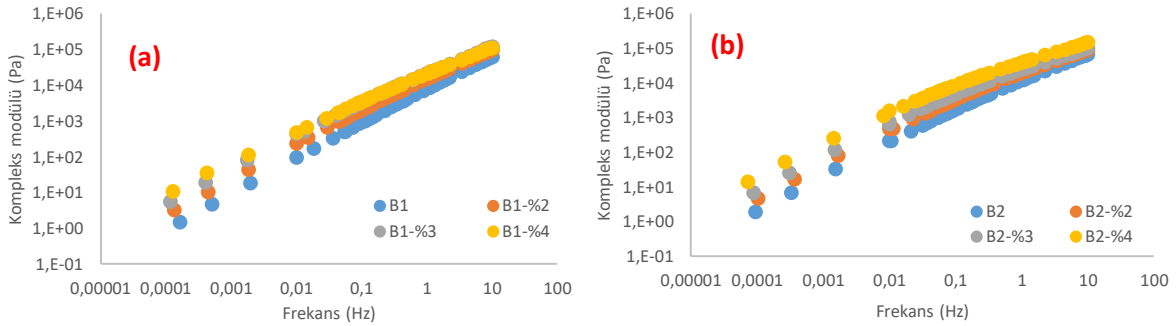
Şekil 3. DSR deneyinde numunelere uygulanan deformasyon yönleri [22]



Şekil 4. DSR deneyine göre elastik ve viskoz davranışın gösterilişi [22]

3. Deneysel Çalışma

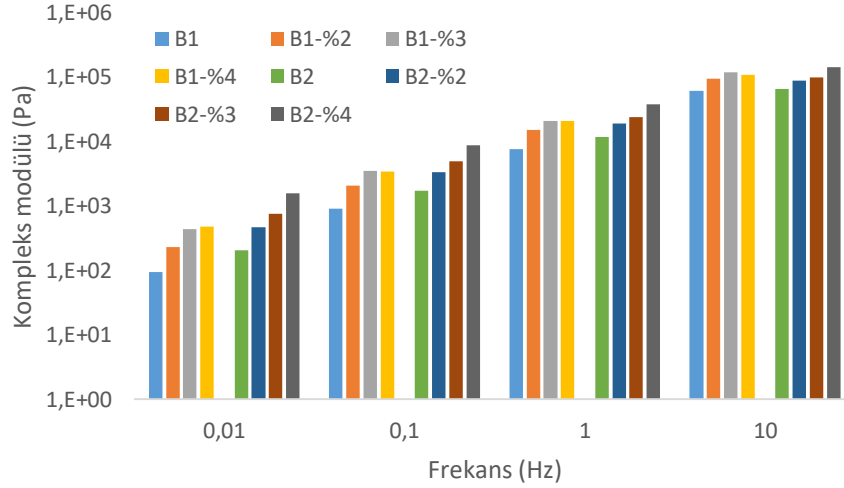
Çalışmada saf ve modifiye bitümlere 40, 50, 60 ve 70°C sıcaklıkta 0,01-10 Hz frekans aralığında 10 farklı frekansta dinamik kayma reometresi deneyi uygulanarak bitümlü bağlayıcıların farklı şartlardaki reolojik davranışı değerlendirilmiştir. Elde edilen deney sonuçları superpoze edilerek ana eğrileri (master curve) Malvern Bohlin DSR yazılımı kullanılarak çizilmiştir. Irak LANAZ bitümü kullanılarak hazırlanan SBS modifiyeli bitümlerin kompleks modüllerinin ana eğrileri ve siyah diyagramları Şekil 5'de görülmektedir.



Şekil 5. Batman TÜPRAŞ (a) ve Irak LANAZ (b) bitümleri kullanarak hazırlanan bağlayıcıların kompleks kayma modülü değerlerinin frekansla değişimi

Şekil 5'te görüldüğü üzere frekansın (yükleme hızının) artması ile kompleks kayma modülü değerleri artmıştır. Hem Irak LANAZ bitümü hem de Batman TÜPRAŞ bitümü kullanılması durumunda katkı maddesi olan SBS içeriği arttıkça bağlayıcıların kompleks modülü değerleri artmıştır. Düşük frekanslarda katkı maddelerinin etkisi daha belirgin iken yüksek frekanslarda SBS içeriğinin etkisi azalmıştır. Grafiklerde hem yatay eksen hem de dikey eksen logaritmik verildiğinden bağlayıcılar arasındaki farklar belirgin olmasına rağmen değerler birbirine yakın olarak görülmektedir. Bağlayıcıların kompleks modüllerini daha rahat değerlendirebilmek amacıyla bağlayıcıların ana eğrilerinden elde edilen 0.01, 0.1; 1 ve 10 Hz frekanslardaki kompleks modülü değerleri Şekil 6'da verilmiştir.

Şekil 6'da görüldüğü üzere frekans ve katkı içeriği arttıkça kompleks modül değerleri artmıştır. Irak LANAZ rafinerisinden elde edilen saf bitümün (B2) kompleks kayma modülünün Batman TÜPRAŞ rafinerisinden temin edilen bitüme (B1) göre daha yüksek kompleks modül değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Irak LANAZ rafinerisinden temin edilen bitüm kullanılarak hazırlanan modifiye bitümlerin kompleks kayma modülü değerlerinin Batman TÜPRAŞ rafinerisinden temin edilen bağlayıcıya göre daha yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Modifiye bitümlerin kompleks kayma modülü değerlerinin saf bağlayıcının kompleks modülü değerlerine oranı Tablo 4'te verilmiştir.

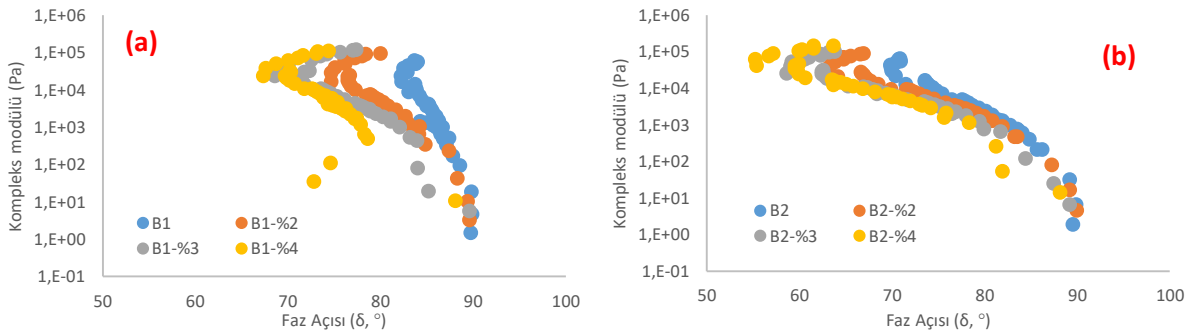


Şekil 6. Bağlayıcıların 4 farklı frekandaki kompleks modülü değerleri

Tablo 4. Modifiye bağlayıcıların G^* değerlerinin saf bağlayıcıların G^* değerlerine oranı

$G^*_{B1-\%2} / G^*_{B1}$	$G^*_{B1-\%3} / G^*_{B1}$	$G^*_{B1-\%4} / G^*_{B1}$	$G^*_{B2-\%2} / G^*_{B2}$	$G^*_{B2-\%3} / G^*_{B2}$	$G^*_{B2-\%4} / G^*_{B2}$
2,49	4,67	5,11	2,26	3,70	7,64
2,30	3,85	3,81	1,94	2,85	5,08
1,96	2,69	2,71	1,63	2,05	3,21
1,54	1,96	1,77	1,37	1,53	2,21

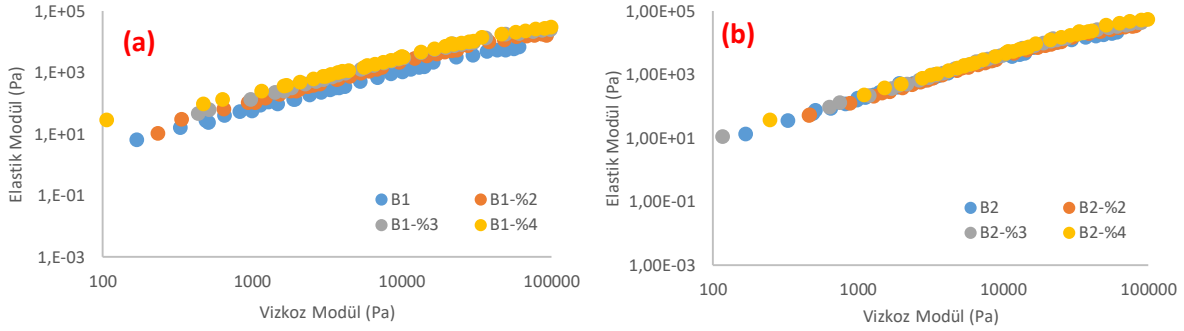
Tablo 4'te görüldüğü üzere %2 ve %3 SBS katkılı bitümlerde Batman TÜPRAŞ (B1) bitümü kullanılması durumunda daha etkin bir modifikasyon elde edilmiştir. %4 SBS içeriğinde ise Irak LANAZ bitümü (B2) bitümü kullanılması ile modifiye bitümün daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, Irak LANAZ bitümü kullanılması durumunda %4 katkı içeriğinden itibaren polimer modifiye bitümde üç boyutlu ağların oluşmasından, daha düşük katkı içeriğinin bu ağların oluşması için yeterli olmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Saf ve modifiye bitümlerin siyah diyagramları Şekil 7'de görülmektedir.



Şekil 7. Batman TÜPRAŞ (a) ve Irak LANAZ (b) bitümleri kullanılarak hazırlanan bağlayıcıların kompleks kayma modülü – faz açısı ilişkisi (siyah diyagramlar)

Faz açısı değerlerinin düşük ve kompleks kayma modülü değerlerinin yüksek olması bağlayıcıların daha elastik davranış sergilediğini göstermektedir. Şekil 7(a) incelendiğinde saf bitümde kompleks modülü değerlerinde meydana gelen artışla faz açısından çok az miktarda azalma meydana gelmiştir. Modifiye bitümler dikkate alındığında ise katkı içeriği arttıkça özellikle $1,0E+5$ Pa civarı kompleks modül değerlerinde faz açısı değerleri en düşük seviyeye ulaşmış ve katkı içeriğinin artması ile faz açısı değerleri düzenli olarak azalmıştır. En düşük faz açısı değerlerinin %4 SBS modifiye bitümde elde edildiği ve $65-70^\circ$ aralığında olduğu gözlenmiştir. Şekil 7(b) incelendiğinde ise en düşük faz açısı değerlerine B1 bitümü kullanılan modifiye bitümlerde olduğu gibi $1,0E+5$ Pa'ya yakın G^*

değerlerinde elde edildiği sonrasında ise bu değerlerin arttığı belirlenmiştir. Hem B1 ve hem B2 bitümleri kullanılan modifiye bitümlerde G^* değerlerinin $1,0E+5$ Pa değerine kadar faz açısı değerlerinin azalması sonrasında ise artması her iki bağlayıcı ile hazırlanan modifiye bitümlerin sınır kayma gerilmesi dayanımlarının benzer olduğunu göstermektedir. B2 saf bağlayıcısının faz açısı değerleri 70° 'ye kadar azalırken en iyi sonucu veren %4 SBS modifiye bitümde faz açısı değeri 55° civarında olduğu belirlenmiştir. Bu durum hem saf hem de modifiye bitümlerde Irak LANAZ (B2) bitümünün elastik davranış açısından Batman TÜPRAŞ (B1) bitümüne göre daha iyi sonuçlara sahip olduğunu göstermektedir. Bağlayıcıların elastik modüllerinin viskozimodülleri ile değişimleri (cole-cole diyagramları) ise Şekil 8'de görülmektedir.



Şekil 8. Batman TÜPRAŞ (a) ve Irak LANAZ (b) bitümleri kullanılarak hazırlanan bağlayıcıların elastik modül – viskoz modül ilişkileri (cole-cole diyagramları)

Şekil 8'de görüldüğü üzere Irak LANAZ (B2) bitümü ve bu bitüm kullanılarak hazırlanan modifiye bitümlerde elastik modül-viskoz modül grafiklerinde eğimin Batman TÜPRAŞ bitümü ve bu bitümle hazırlanan modifiye bitümlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum Irak LANAZ bitümünü saf olarak kullanılması veya bu bitümle hazırlanan modifiye bitümlerin kullanılması durumunda Batman TÜPRAŞ rafinerisinden temin edilen bitüm kullanılmasına göre daha elastik davranış elde edileceğini göstermektedir.

4. Sonuçlar

Çalışmada iki farklı kaynaktan (Batman TÜPRAŞ ve Irak LANAZ) temin edilen B 160/220 sınıfı bitümler ve 3 farklı oranda (%2, %3 ve %4) Kraton SBS D1101 katkı maddesi kullanılarak modifiye bitümler hazırlanmıştır. Hazırlanan modifiye bitümler üzerinde 4 farklı sıcaklık ve 10 farklı frekansta dinamik kayma reometresi deneyi uygulanarak bağlayıcıların farklı koşullardaki reolojik özellikleri ve reolojik özelliklerindeki değişimler değerlendirmeye çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda Irak LANAZ bitümü ve Batman TÜPRAŞ bitümlerinin aynı penetrasyon sınıflarında olmalarına rağmen kompleks kayma modülleri ve faz açısı değerlerinin önemli oranda farklı oldukları tespit edilmiştir. Irak LANAZ bitümü kullanılan modifiye bitümlerin daha yüksek kompleks modülü değerlerine sahip olmalarına rağmen %2 ve %3 SBS içeriklerinde Batman TÜPRAŞ bitümünün %4 SBS içeriğinde ise Irak LANAZ bitümünün kompleks kayma modülü değerleri üzerinde daha etkin olduğu belirlenmiştir. Bağlayıcıların siyah diyagramlarından Irak LANAZ bitümünün ve bu bitümden hazırlanan modifiye bitümlerin Batman TÜPRAŞ bitümü ve bu bitümle hazırlanan modifiye bitümlere göre daha elastik davranış sergiledikleri belirlenmiştir.

Günümüzde penetrasyon sınıflandırmasında tek bir sıcaklıkta yapılan statik bir deneyle bitümlü bağlayıcıların kıvamı belirlenirken Superpave yönteminde tek bir frekansta uygulanan DSR deneylerinden bağlayıcıların tekerlek izi ve yorulma parametreleri belirlenmektedir. Çalışmada görüldüğü üzere bitümlü bağlayıcılar farklı sıcaklıklarda ve farklı yükleme hızlarında farklı reolojik davranış sergileyebilmektedir. Bu nedenle özellikle modifiye bitümlerin kıvamlarının ve reolojik davranışlarının değerlendirilmesinde geniş bir aralıkta uygulanan reoloji deneylerinin uygulanmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir. Ayrıca farklı kaynaklardan elde edilen bitümlerin reolojik davranışları birbirinden farklı çıkmıştır. Bu durumun saf bitümün kimyasal yapısıyla ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Asfaltın içeriği yüksek olan bitümlerde modifikasyonun etkinliği azalmaktadır. Farklı

bitümlerle hazırlanan modifiye bağlayıcıların reolojik özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin ana bağlayıcıların kimyasal yapısıyla ilgili olabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle özellikle modifiye bitümlerle uygulama yapılması durumunda farklı kaynaklardan saf bitümler temin edilerek geniş bir laboratuvar analizleriyle en etkin ve uygun sonucu veren bağlayıcının seçilmesinin daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Yazarların Katkısı

Makalede tüm katkı şahsıma aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Singh M., Kumar P., Maurya M.R. 2013. Strength Characteristics of SBS Modified Asphalt Mixes with Various Aggregates. *Construction and Building Materials*, 41: 815-823.
- [2] KGM. 2019. <http://www.kgm.gov.tr/SiteCollectionDocuments/KGMdocuments/Istatistikler/DevletIIYolEnvanter/SatihYolAgiUzunlugu.pdf> (Erişim Tarihi: 28.07.2019).
- [3] Anderson J.L. 1988. *Advanced in Chemical Engineering*. Academic Press, 1988, ISBN 0-12-008514-3 98–134.
- [4] Jasso M., Hampl R., Vacin O, Bakos D., Stastna J., Zanzotto L. 2015. Rheology of Conventional Asphalt Modified with SBS, Elvaloy and Polyphosphoric Acid. *Fuel Processing Technology*, 140: 172-179.
- [5] Topal A. 2010. Evaluation of the properties and microstructure of plastomeric polymer modified bitumens. *Fuel Processing Technology*, 91: 45-51.
- [6] Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., Rossi C.O. 2019. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances. *Applied Sciences*, 9: 742.
- [7] Behnood A., Gharehveran M.M. 2018. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. *European Polymer Journal*, S0014-3057 (18): 31801-31809.
- [8] Stark W., Jaunich M. 2011. Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA,. *Polymer Testing*, 30: 236-242.
- [9] Saoula S., Mokhtar K.A., Haddadi S., Ghorbel E. 2009. Improvement of The Performances of Modified Bituminous Concrete with EVA and EVA-Waste. *Phys. Procedia*, 2: 1319-1326.
- [10] Luo W., Chen J. 2011. Preparation and Properties of Bitumen Modified by EVA Graft Copolymer. *Construction and Building Materials*, 25 (4): 1830-1835.
- [11] Kök B.V., Yılmaz M. 2009. The Effects of Using Lime and Styrene–Butadiene–Styrene on Moisture Sensitivity Resistance of Hot Mix Asphalt. *Construction and Building Materials*, 23: 1999-2006.
- [12] Kumar P., Chandra S., Bose S. 2006. Strength Characteristics of Polymer Modified Mixes. *International Journal of Pavement Engineering*, 7 (1): 63-71.
- [13] Görkem Ç., Şengöz B. 2009. Predicting Stripping and Moisture Induced Damage of Asphalt Concrete Prepared with Polymer Modified Bitumen and Hydrated Lime. *Construction and Building Materials*, 23: 2227-2236.
- [14] Alataş T., Kizirgil M. 2013. The Effects of Using Styrene-Butadiene-Styrene and Fly Ash Together on The Resistance to Moisture-Induced Damage, Permanent Deformation and Fatigue of Hot Mixture Asphalt. *KSCE J. Civ. Eng.* 17: 1030-1039.
- [15] Zhang J., Wang J., Wu Y., Sun W., Wang Y. 2009. Thermal Behaviour and Improved Properties of SBR and SBR/Natural Bitumen Modified Bitumens. *Iran. Polym. J.*, 18: 465-478.

- [16] Isacsson U., Lu X. 1995. Testing and Appraisal of Polymer Modified Road Bitumens: State of the Art. *Mater. Struct.*, 28: 139-159.
- [17] Cavaliere M.G., Diani E., Dia M.D. 1996. Dynamic Mechanical Characterization of Binder and Asphalt Concrete. *Proceedings of the Euroasphalt and Eurobitume Congress*, No. 5551.
- [18] Carreau P.J., Bousmina M., Bonniot F. 2000. The Viscoelastic Properties of Polymermodified Asphalts. *Can. J. Chem. Eng.*, 78 (3): 495-503.
- [19] Shell, 1995. Preparing Blends of Kraton D Polymers and Bitumen. *Shell Technical, Bulletin*.
- [20] Yılmaz M., Çeloğlu E.M. 2013. Effects of SBS and different natural asphalts on the properties of bituminous binders and mixtures. *Construction and Building Materials*, 44: 533-540.
- [21] Yalçın E. 2019. Investigation of the Effects of Sbs on Various Bitumen's Rheological Properties at Moderate and High Temperatures. *International Conference of Civil Engineering & Architecture Conference (ICEARC 2019)*.
- [22] Zaniwski J.P., Pumphrey M.E. 2004. Evaluation of Performance Graded Asphalt Binder Equipment and Testing Protocol. *Asphalt Technology Program*, s.107.
- [23] Airey G.D., 2002. Rheological Evaluation of Ethylene Vinyl Acetate Polymer Modified Bitumens. *Constr. Build. Mater.* 16 (8): 473-487.
- [24] Airey G.D. 2003. Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens. *Fuel*, 82: 1709-1719.

Araştırma Makalesi / Research Article

Kil Zeminin Dayanımı Üzerinde Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Cürufu Katkılarının Etkisi ve Karşılaştırmalı Analizi

Hakan BİLİCİ*, Derviş Volkan OKUR, Murat TÜRKÖZ, Hasan SAVAŞ

*Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Eskişehir
(ORCID: 0000-0003-4776-5513) (ORCID: 0000-0002-3416-8202)
(ORCID: 0000-0003-0241-113X) (ORCID: 0000-0002-3138-5308)*

Öz

Bu çalışmada, Eskişehir ilinde kiremit yapımında kullanılan kil zemin numunesinin dayanımı üzerinde atık malzeme olarak da tanımlanan farklı katkı malzemelerinin etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. İyileştirmek için kullanılan katkı malzemelerinin atık olması hem çevre açısından hem mühendislik açısından hem de ekonomik açıdan katkı sağlayacaktır. Bu sebeple kömür kullanılan termik santrallerde atık malzeme olan yüksek fırın cürufu (YFC) ve uçucu kül (UK) ile zemin farklı oranlarda karıştırılmıştır. Katkılı serilerde pozolanik reaksiyonu sağlamak amacıyla %3 oranında kireç sabit tutularak, ilk aşamada %3, %6, %9, %12, %15 oranlarında UK ve ikinci aşamada da %3, %6, %9, %12 oranlarında YFC katkı serilerinde hazırlanan örnekler üzerinde kürsüz (erken dönem), 7 gün ve 28 gün küre bırakılan örnekler üzerinde serbest basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda, katkılı çalışmalarda zemin numunesi azaltılarak, azaltıldığı oranda kireç, UK ve YFC katılmış ve böylece toplam karışımın kuru kütlesi sabit tutulmuştur. En yüksek dayanımın %3 kireç + %12 UK ve %3 kireç + %9 YFC katkısında meydana geldiği tespit edilmiştir. Karşılaştırma yapıldığında, en yüksek dayanımların elde edildiği serilerde kür uygulanmadan yapılan deney sonuçlarında dayanımlarının neredeyse eşit olduğu, kür süresine bağlı olarak ise UK katkısının YFC katkılı serilere oranla serbest basınç dayanımı üzerinde çok daha önemli seviyede dayanım artışına neden olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Dayanım, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, kireç.

Comparative Analysis of the Effects of Fly Ash and Blast Furnace Slag Admixtures on the Strength of Clay Soil

Abstract

In this study, the effects of different additive materials, also known as waste materials, on the strength of clay soil sample used in tile making in Eskişehir province were investigated comparatively. The waste of the additives used for improvement will contribute to the environment both engineering and economically. For this reason, the soil was mixed with blast furnace slag (BFS) and fly ash (FA) in different proportions. In order to provide pozzolanic reaction in the blended series, 3% lime is kept constant and in the first stage 3%, 6%, 9%, 12%, 15% FA and in the second stage, on 3%, 6%, 9%, 12% of the samples prepared in the BFS additive series without cure (early period), 7 days and 28 days were left unconfined compressive strength. In this context, the soil sample was reduced by adding lime, FA and BFS to the extent that it was reduced and thus the dry mass of the total mixture was kept constant. The highest strength was found to be 3% lime + 12% FA and 3% lime + 9% BFS. When the comparison was made, it was determined that in the series where the highest strengths were obtained, their strengths were almost equal in the test results without curing, and depending on the curing time, the FA additive caused a much more significant increase in strength over the unconfined compressive strength compared to the BFS added series.

Keywords: Strength, fly ash, slag, lime.

*Sorumlu yazar: hbilici@ogu.edu.tr

Geliş Tarihi: 30.07.2019, Kabul Tarihi: 09.10.2019

1. Giriş

Uçucu kül (UK) ve yüksek fırın cürufu (YFC) çimento ikame malzemesidir başka bir deyişle çimento yerine kullanılan atık bir malzemedir. Bu ikame işlemi genellikle betonda çimento miktarını azaltmak için kullanılır. Günümüzde, zeminde dayanım artırmak için derin karıştırma, jet grout vb. yöntemler uygulanır. Bu yöntemlerle yapılan çalışmalarda genellikle çimento ve/veya çimento şerbeti kullanılmaktadır. Çimento, UK ve YFC'ye göre pahalı bir malzemedir ve atık bir malzeme değildir. UK ve YFC ikame malzemelerinin zeminde dayanım artırmak için kullanılması maliyeti düşürmesinin yanı sıra, atık olan malzemeler kullanıldığı için çevresel olumlu bir etkiye de neden olabilecektir.

Termik santrallerinde oluşan atıkları bertaraf etmek için, uçucu külün yol yapımında ve zemin stabilizasyonunda kullanılması gerektiği günümüzden yaklaşık yarım asır önce öngörülmüşse de, zemin stabilizasyonunda ve yol dolgusunda halen yoğun olarak kullanılmamaktadır [1]. Uygulamada çalışan mühendisler tarafından yüksek nakliye giderleri nedeniyle UK ve YFC'nin yaygın olarak kullanılmadığı belirtilmektedir. Ülkemizde; uçucu kül, kömürle çalışan 12 adet termik santralden, yüksek fırın cürufu ise sadece Ereğli, Karabük ve İskenderun demir çelik fabrikalarından elde edilmektedir [2].

UK Seyitömer (Kütahya) termik santralinden, YFC ise Karabük demir çelik fabrikasından temin edilerek bu çalışmada kullanılmıştır. Kullanılan uçucu külün sınıfı ASTM C 618' göre F sınıfıdır. F sınıfına; $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$ yüzdesi %70 'den fazla olan uçucu küller girmektedir. F sınıfına ait olan uçucu küllerin CaO oranı %10'dan düşük olduğu için düşük kireçli olarak da adlandırılırlar [3]. Uçucu Küller, farklı mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı herhangi bir uygulamada kullanılması için tasarım kriterlerinin iyi belinmesi gerekmektedir [4].

UK, kendi başına bağlayıcılık özelliği olmayan ancak başka bir malzemeyle birleşince bağlayıcılık özelliği kazandığından puzolanik bir malzemedir. Ülkemizde her yıl yaklaşık 15 milyon ton UK santrallerden atık olarak biriktirmektedir. UK, zararlı maddelerden arındırıldığında inşaatın tarıma kadar bir çok alanda kullanılmaktadır [5]. Uçucu külün fiziksel ve kimyasal özellikleri de dayanıma etkisinde büyük önem arz etmektedir. UK için yürürlükte olan Türk Standartları Tablo 1'de, YFC için yürürlükte olan Türk Standartları Tablo 2'de sunulmaktadır.

Tablo 1. UK için yürürlükte olan Türk Standartları

Standart Adı	Başlık	Kabul Tarihi
TS EN 450-1	Uçucu kül – Betonda kullanılan– Bölüm 1: Tarif, özellikler ve uygunluk kriterleri	10/04/2013
TS EN 450-2	Uçucu kül – Betonda kullanılan– Bölüm 2: Uygunluk değerlendirmesi	20.03.2008
TS EN 451-1	Uçucu kül – Deney yöntemleri – Bölüm 1: Serbest kalsiyum oksit muhtevasının tayini	18/12/2017
TS EN 451-2	Uçucu kül – Deney yöntemleri – Bölüm 2: Islak eleme ile incelik tayini	18/12/2017
TSE CEN / TR 16443 : 2013	EN 450-1:2005 + A1 revizyonu için tarihçe : 2007 – Beton için uçucu kül	12/06/2013
TSE CEN / TR 15840	Betonda kullanılan uçucu külün uygunluk değerlendirmesi	09/10/2013
TS EN 14227-3	Hidrolik bağlayıcılı karışımlar – Özellikler – Bölüm 3: Uçucu kül bağlayıcılı karışımlar	18/12/2013
TS EN 14227-4	Hidrolik bağlayıcılı karışımlar – Özellikler – Bölüm 4: Hidrolik bağlayıcılı karışımlar için uçucu kül	18/12/2013

UK ilavesi zeminin şişme potansiyelini azalttığı daha önce yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir. Bu azalmanın uçucu külün, zemin tanecikleriyle etkileşimi sonrasında oluşturduğu bağlardan kaynaklandığı öne sürülmektedir. Şişme potansiyeli, yaklaşık %14 olan bir kil zeminin, uçucu kül katkısıyla % 0.8'e düştüğü belirlenmiştir [6]. Uçucu küllerin geçirgenliği azaltıcı etkisi olduğundan, zararlı atık ve çöp depolanan alanlarda ve katı atık tesislerinde geçirimsiz bir perde elde etmek amacıyla kullanılabilir [7]. Düşük plastisiteli gri Tayvan kiline puzolanik reaksiyon elde edebilmek amacıyla kireç içeren YFC katılarak yapılan çalışmalarda, UK oranı sabit tutulmuş ve YFC oranı arttıkça permeabilite katsayısının düştüğü dolayısıyla geçirimsizliğin azaldığı gözlemlenmiştir [8].

Tablo 2. YFC için yürürlükte olan Türk Standartları

Standart Adı	Başlık	Kabul Tarihi
TS EN 13286-44	Bağlayıcısız veya hidrolik bağlayıcılı karışımlar – Deney yöntemleri - Bölüm 44: Vitrifiye yüksek fırın çürufunun alfa katsayısının tayini	28/01/2004
TS EN 14227-2	Hidrolik bağlayıcılı karışımlar – Özellikler – Bölüm 2 : Cüruf Bağlayıcılı Karışımlar	18/12/2013

Yüksek şişme potansiyeline sahip olduğu bilinen Hawaii Kiline, UK ve kireç eklenerek şişme potansiyelinde azalma, sıkışma özelliklerinde iyileşme ve Kaliforniya Taşıma Oranı (CBR) değerinde artış olduğu gözlemlenmiştir [9]. Uçucu küllerin; zemin stabilizasyonunda, katı atık sahalarında, taban ve örtü tabakalarında kullanılabilmesi ve katkı olarak kullanılmasının kilin kayma direncinde önemli artışlar meydana getirdiği ifade edilmiştir [10]. Soma uçucu külü üzerinde yapılan çalışmalarda, uçucu külün katkısız halinin tek başına atık depolama alanlarında geçirimsizlik perdeleri için istenen permeabilite katsayısı değerini sağlamadığı ancak kireç, çimento ve bentonit katkısıyla ulaşmasının mümkün olduğu belirlenmiştir. Bu durum da, uçucu külün katkı olarak kullanılmasında özelliklerinin önemini göstermektedir [11].

UK katkılı zeminlerde kür süresi arttıkça dayanım artmaktadır. Artan dayanımın sebebi, hem kohezyon hemde kayma direnci açısından artıştan dolayı oluşmaktadır. Kohezyon artışı, uçucu külün çimentolaşma özelliğine, kayma direnci açısından artışın sebebi ise uçucu kül taneciklerinin küresel yapısına bağlı olmaktadır [12]. UK katkısının maksimum kuru birim hacim ağırlığını düşürdüğü, optimum su muhtevasını artırdığı, likit limit ve plastik limit değerini artırdığı, plastisite indisini düşürdüğü, içsel sürtünme açısı ve kohezyonda artış meydana getirdiği, boşluk oranını azalttığı belirlenmiştir [13]. Kireç ve UK oranı sabit tutulup (%15), farklı oranlarda (%10,%15,%20) granit atığı (polisaj) ilave edilerek hazırlanan yapay kaolen kili numunelerinin mukavemet ve CBR değerleri katkısız kaoline göre daha yüksek olmuştur [14].

Çimento ve UK katkılı çalışmalarda kür süresinin kısa olmasının malzeme özelliğinin ölçülmesi için doğru yöntem olmadığı, UK gibi katkılarla zemin iyileştirilmesi yapılırken en az 4 hafta (28 gün) kür süresinin beklenmesi ve bu süreden sonra dayanımlarının ölçülmesi ve davranışlarının gözlemlenmesi gerekmektedir [15].

Dispersif ve şişme potansiyeli olan düşük plastisiteli kil numuneler üzerinde farklı oranlarda Çatalağzı(F sınıfı) ve Soma(C sınıfı) uçucu külleri katkısı ile yapılan çalışmalar neticesinde, her iki katkı malzemesinin de şişme potansiyelini azalttığı, Soma uçucu külünün Çatalağzı uçucu külüne oranla şişme ve dayanım karakteristiklerine daha fazla olumlu etki yaptığı, Soma uçucu külü katkısının dispersif davranışa olumlu yönde etkisi olurken Çatalağzı uçucu külünün dispersif davranışa etkisi olmamıştır [16]. Killi kum olan Eskişehir meşelik zeminine farklı oranlarda (%5, %10, %15, %20, %25, %30, %35) uçucu kül katkısı, kuru birim hacim ağırlığını düşürürken, optimum su muhtevası ve serbest basınç dayanımını artırmıştır [17].

Dispersif zeminler için %10 uçucu kül katkısının etkili iyileştirme için ideal olduğu, dayanımın artırılması için her iki sınıf (F ve C sınıfı) uçucu kül kullanılabilir. Fakat aynı katkı seviyelerinde C sınıfı uçucu külün zeminde daha yüksek dayanıma sahiptir. Dispersif zeminlerin stabilizasyonu için F sınıfı uçucu külün tek başına kullanılmaması, farklı bir katkı maddesi ilavesiyle kullanılması gerektiği belirtilmiştir [18].

YFC'nin, geoteknik özelliklerinden olan özgül yoğunluk, maksimum kuru birim hacim ağırlık, içsel sürtünme açısı, hidrolik iletkenlik, pH ve CBR değerleri farklılıklar gösterebilmektedir. Farklı YFC'ye ait özgül yoğunluk değerleri 2.41 ve 2.67, pH değeri 12 ve kuru birim hacim ağırlıkları 1.34 ve 1.47 Mg/m³, içsel sürtünme açıları 39° ve 40°, hidrolik iletkenlikleri 1.8x10⁻³ ve 3.4x10⁻³ m/s, CBR değerleri ise %16 ve %31.1 olarak tespit edilmiştir [19]. Şişen zeminlerin iyileştirilmesinde öğütülmüş YFC ile çimento karışımı ve öğütülmüş YFC katkısında, katkı oranı arttıkça kil ve silt yüzdesi, plastisite indisi ve şişme yüzdesi azalırken, özgül yoğunluk artmaktadır. YFC ile çimento karışımının hem çevresel hemde şişme yüzdesi açısından en etkili yüzde oranı %15 olmaktadır [20].

Kil bir zeminin kıvam limitleri üzerindeki etkisine cüruf ve uçucu kül katkısının zamana bağlı değişimini incelendiğinde, UK ve YFC'nin 30 günlük süreç değişiminde killerin kıvam limitlerinde önemli bir değişiklik meydana getirmediği tespit edilmiştir [21].

Killi zeminlerin iyileştirilmesinde kireç ve yüksek fırın çürufunun etkileşimini araştırıldığında, YFC kireç ile karıştırıldığında plastisiteyi düşürmekte, tek başına bir etkisi bulunmamaktadır. YFC tek

başına kullanıldığında serbest basınç dayanımını 2 kat artırırken, %5 kireç + %3.33 YFC katkılı karışımı serbest basınç dayanımını 11 kat artırmaktadır [22].

Kum – bentonit karışımlarının kireç ve YFC ile iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda kum ile karıştırılacak en uygun bentonit oranının %50 Kum - %50 Bentonit olduğu, bu karışıma karıştırılacak kireç ve YFC katkısının kum-bentonit karışımlarının mukavemet ve geçirimsizlik özelliklerini olumlu yönde etkilediği anlaşılmıştır [23].

Kolsuz kili ve bentonit kil zeminlerine farklı oranlarda(%5, %10, %20, %25, %30 ve %50) yüksek fırın cürufu katkısı ekleyerek, yüksek fırın cürufunun kil zeminlerin stabilizasyonundaki etkisi araştırıldığında, her iki zeminde de yüksek fırın cürufu oranı arttıkça birim hacim ağırlığının artmakta, Kolsuz kilinde plastik limiti artmakta, likit limiti %21 - % 28 aralığında azalmakta, bentonit kilinde plastik limit %32-%55 aralığında artarken likit limit %147-%212 aralığında azalmaktadır [24].

Yüksek fırın cürufunun hemen kullanılmasının (taze) ve bekletilmesinin (yıllanmış) etkisini araştırmak için kompaksiyon ve büyük ölçekli kesme kutusu deneyi gerçekleştirildiğinde, iki numune arasında özgül yoğunluk değerleri hemen hemen eşit olmakta, yıllanmış yüksek fırın cürufunda; ince oranının azalmakta, optimum su muhtevası ve kuru birim hacim ağırlıkları daha yüksek olmakta ve içsel sürtünme açısının daha düşük olmaktadır [25].

Modifiye proktor enerjisi ile sıkıştırılan YFC numunelerinin standart proktor enerjisi ile sıkıştırılan numunelerden 2 kattan daha yüksek CBR değerine sahip olduğu, ince daneli numunelerin iri daneli numunelerden daha yüksek taşıma kapasitesine sahip olduğu, deniz suyu ile hazırlanan numunelerin musluk suyu ile hazırlanan numunelere kıyasla CBR değerinin %17 daha yüksek olduğu ve YFC'nin dolgu malzemesi olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir [26].

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan zemin örneğini tanımlamak için, elek analizi, hidrometri analizi (ASTM D 422-63), kıvam limitleri (ASTM D 4318-00) ve özgül gravite (ASTM D 854-00) deneyleri yapılmıştır. Numunelerin hazırlanmasında ve deney aşamasında ilgili standart yöntemlere uyulmuştur (ASTM, 1994). Zemin örneğinin tamamı ince daneli zeminden oluşmaktadır. Kıvam limitleri sonucu LL= %35, PL = %22 ve PI = %13 olarak bulunmuş ve Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma Sistemine (USCS) göre zemin örneği CL (Düşük Plastisiteli Kil) olarak sınıflandırılmıştır (ASTM D 2487-00).

Çalışmada katkı olarak kullanılan kireç, piyasada 50 kg'lık torbalar halinde satılan söndürülmüş toz kireçtir. Kirecin organik madde miktarı % 0,5 özgül ağırlığı $2,3 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Kirece ait karakteristik özellikler Tablo 3'de verilmiştir. ASTM C 977-10 standartında zemin stabilizasyonunda zemine katkı olarak kullanılan kirecin sahip olması gereken özellikler verilmektedir. Kullanılan kireç katkısının söz konusu standarta göre stabilizasyonda kullanımı uygundur.

Tablo 3. Kullanılan kirecin karakteristik özellikleri

Özellik Adı	Değeri	Özellik Adı	Değeri
Fiziki Görünüş	Kuru Toz Beyaz	(>63 μm), (%)	7 - 10
Kaynama Derecesi, (°C)	100	Ca(OH) ₂ , (%)	80-86
Ergime Derecesi, (°C)	580	CaO + MgO, (%)	90 -93
Yoğunluk, (kg/m ³)	Maksimum 500	Sınırlı H ₂ O	19.4 – 20.85
Özgül ağırlık (gr/cm ³)	1.2 – 1.5	S	Maksimum 0.5
(>90 μm), (%)	3 - 6	pH, (25°C)	12.4

Çalışmada kullanılan UK'nin; kimyasal özellikleri Tablo 4'de, fiziksel özellikleri Tablo 5'de ve taramalı elektro mikroskobu (SEM) altında görüntüsü Şekil 1'de sunulmaktadır. Çalışmada kullanılan YFC örneğini tanımlamak için, elek analizi ve özgül gravite deneyleri yapılmıştır. Numunelerin hazırlanmasında ve deney aşamasında ilgili standart yöntemlere uyulmuştur (ASTM, 1994). Tanımlama deneyleri neticesinde; Çakıl=%55,3, Kum=%40 ve İnce (Kil+Silt) = %4.7, D₆₀ = 6.75, D₃₀ = 1.90, D₃₀ = 0.25, C_u = 3.55, C_u = 2.14, G_s=2.76 bulunmuş ve Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma Sistemine (USCS) göre YFC katkısı GP (Kötü Derecelenmiş Çakıl) olarak sınıflandırılmıştır (ASTM D 2487-00). Bu

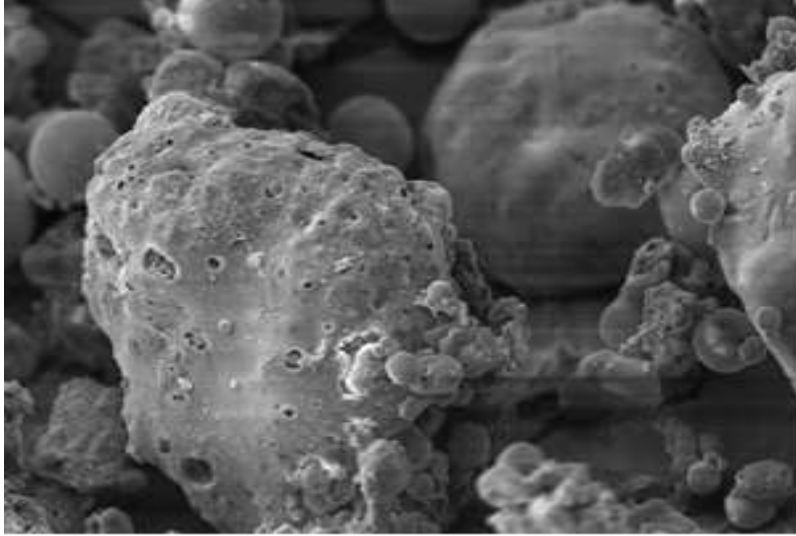
çalışmada YFC'nin; 4 nolu (4.75 mm) elekten geçen kısmı kullanılmış ve fiziksel özellikleri Tablo 6'da, kimyasal özellikleri Tablo 7'de, taramalı elektro mikroskobu (SEM) altında görüntüsü Şekil 2'de ve XRD grafiği Şekil 3'de sunulmaktadır.

Tablo 4. Çalışmada kullanılan uçucu külün kimyasal özellikleri

Bileşik	(%)	Bileşik	(%)	Bileşik	(%)
SiO ₂	55.36	MgO	5.40	K ₂ O	0.80
Al ₂ O ₃	18.34	CaO	4.50	TiO ₂	0.43
Fe ₂ O ₃	9.81	Na ₂ O	0.12	SO ₃	1.51

Tablo 5. Kullanılan uçucu külün (UK) fiziksel özellikleri

Özgül gravite(Gs)	1.76
Dane büyüklüğü analizi (%) (kum/silt/kil)	0 / 83 / 17
Likit limit(LL),%	55
Plastik limit(PL), %	26
Plastisite indisi(PI), %	29
Optimum su muhtevası (w _{opt}),%	38
Maksimum kuru yoğunluk($\rho_{d,max}$)(Mg/m ³)	1.23



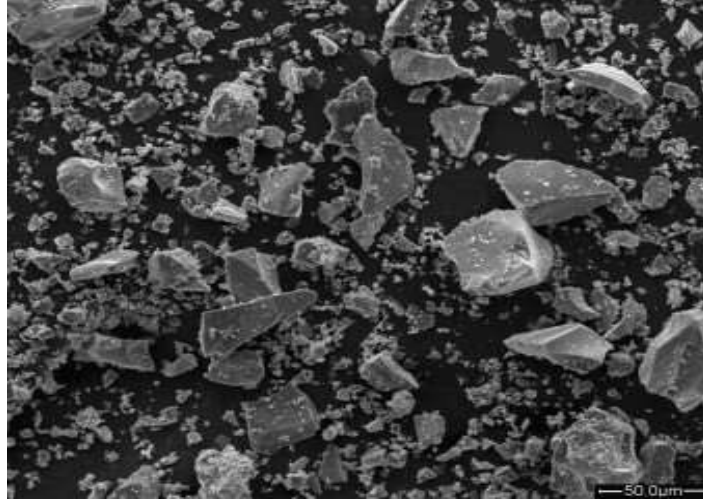
Şekil 1. Kullanılan uçucu külün (UK) SEM fotoğrafı

Tablo 6. Kullanılan yüksek fırın cürufun (YFC) fiziksel özellikleri

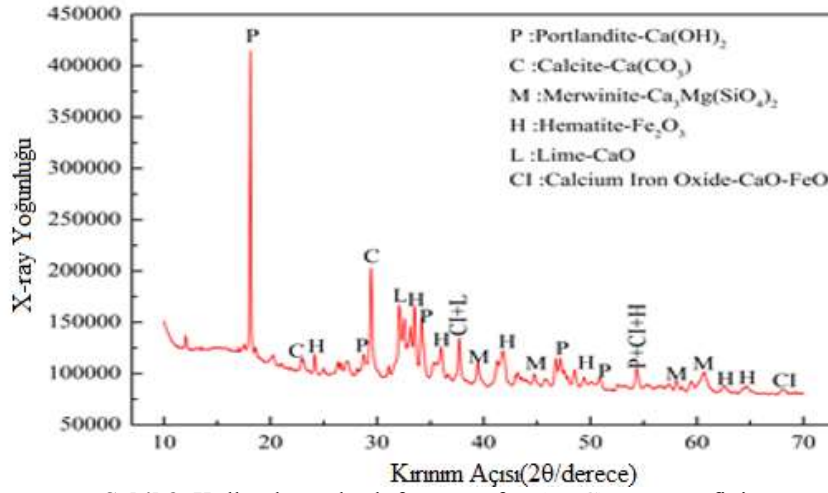
Los Angeles Aşınma (ASTM C131), (%)	20-25
Hava tesirlerine karşı dayanıklılık deneyi (ASTM C88), (%)	<12
İçsel Sürtünme Açısı (°)	40 - 50
Sertlik (Mohr Skalası)	6 - 7
Yassılık İndeksi, (%)	15.5
Su emme Oranı, (%)	0.95-0.83

Tablo 7. Çalışmada kullanılan yüksek fırın cürufun (YFC) kimyasal özellikleri

Bileşik	(%)	Bileşik	(%)
Cao	47 - 55	Toplam Mn	3.5 - 5.3
SiO ₂	57.5 - 15	Al ₂ O ₃	1.2 - 1.7
Toplam Fe	20 - 26	MgO	1.3 - 1.5
Serbest Cao	6.5	Na ₂ O	-
Cao / SiO ₂	3.7 - 6.25	S	-



Şekil 2. Kullanılan yüksek fırın cürufun (YFC) SEM fotoğrafı



Şekil 3. Kullanılan yüksek fırın cürufun (YFC) XRD grafiği

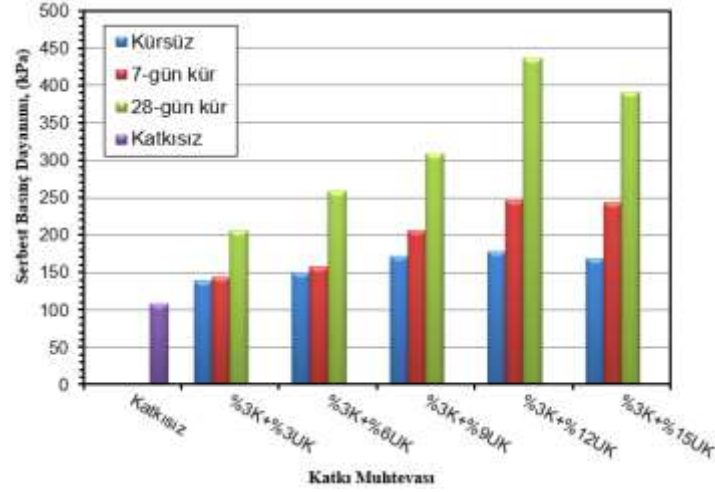
Katkılı örneklerin dayanım özelliklerinin değerlendirilmesi için serbest basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır. Serbest basınç deneyi, zeminlerin drenajsız kayma dayanımının belirlenmesinde en yaygın kullanılan yöntemdir. Drenaj koşullarının kontrol edilememesi nedeniyle, kayma dayanımının hızlı yükleme yapılarak elde edildiği varsayılmaktadır. Örnekler, yüksekliklerinin çaplarına oranı 2 (100 mm yükseklik ve 50 mm çap) olan paslanmaz çelik tüpler içinde her bir katkı serisi için belirlenen özelliklerde sıkıştırılarak hazırlanmıştır. Tüplerden çıkartılan örnekler streç filmlere sarılarak vakumlu desikatörlerde 7 ve 28 gün boyunca küre bırakılmıştır. Bu prosedür, hem katkı içeriğinin hem de kürlenme süresinin, numunelerin dayanımı üzerindeki etkilerinin belirlenmesini sağlamıştır. Farklı kür sürelerine maruz bırakılan katkılı örnekler üzerinde serbest basınç deneyleri yükleme hızı 1 mm / dak olacak şekilde yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Son yıllarda, killi zeminlerin mühendislik özelliklerini geliştirmek için sık sık endüstriyel yan ürünler kullanılmaktadır. Stabilizasyon amacıyla uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve silika dumanı gibi katkı maddelerinin kullanılması, hem çevreci hem de ekonomik faydalar sağlamaktadır. İlave olarak, bu katkı maddelerinin kireçle birlikte kullanılması stabilizasyonun verimliliğini önemli ölçüde artırmaktadır. Zemin numunesi üzerinde yapılan tanımlama deneyleri sonucunda zeminin CL (Düşük Plastisiteli Kil) olup, Standart Proctor Kompaksiyon deneyi sonucunda elde edilen kompaksiyon karakteristikleri $w_{opt}=\%17$ ve $\rho_{dmax}=1.71 \text{ Mg/m}^3$ ve özgül gravite değeri de (Gs) 2.72 olarak belirlenmiştir. Standart Proctor enerjisi seviyesinde hazırlanan katkısız örnekler üzerinde kür uygulanmadan yapılan serbest

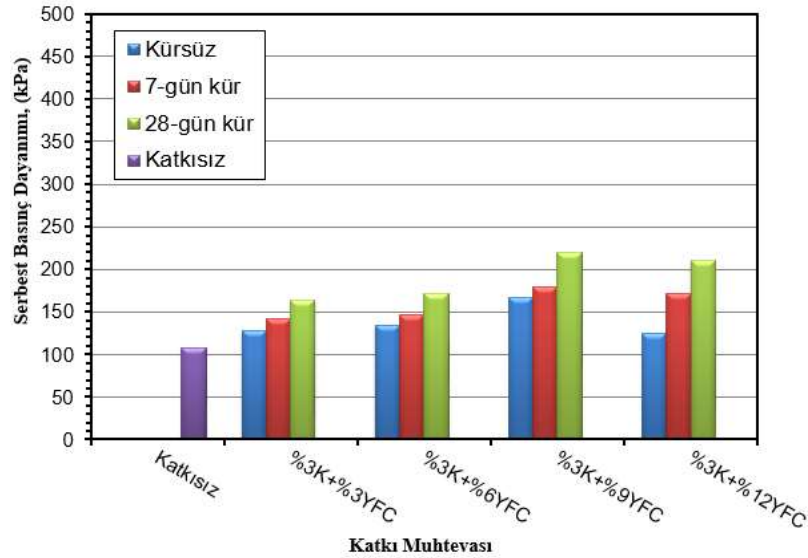
basınç deneyinde ortalama serbest basınç dayanımları 108 kPa bulunmuştur. Buna göre kohezyon değeri yaklaşık olarak 54 kPa'dır.

Çalışmada kullanılan kil zemine, hem daha iyi işlenebilirlik hem de puzolaonik reaksiyonu hızlandırmak için %3 oranında sabit tutulan kireç katkısına ilave farklı yüzdelerde UK (%3, %6, %9, %12, %15) ve YFC (%3, %6, %9, %12) katkılarıyla kür uygulanmadan (erken dönem), 7 gün ve 28 gün küre maruz bırakılan örnekler üzerinde serbest basınç dayanımı deneyleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, katkı serilerde zemin numunesi azaltılarak, azaltıldığı oranda kireç, UK ve YFC katılmış ve böylece toplam karışımın kuru kütlesi sabit tutulmuştur. UK katkısının, katkı oranı ve kür süresiyle serbest basınç dayanımındaki değişim Şekil 4'de, YFC katkısının, katkı oranı ve kür süresiyle serbest basınç dayanımındaki değişim ise Şekil 5'de sunulmuştur.



Şekil 4. Serbest basınç dayanımının UK katkısı ile değişimi

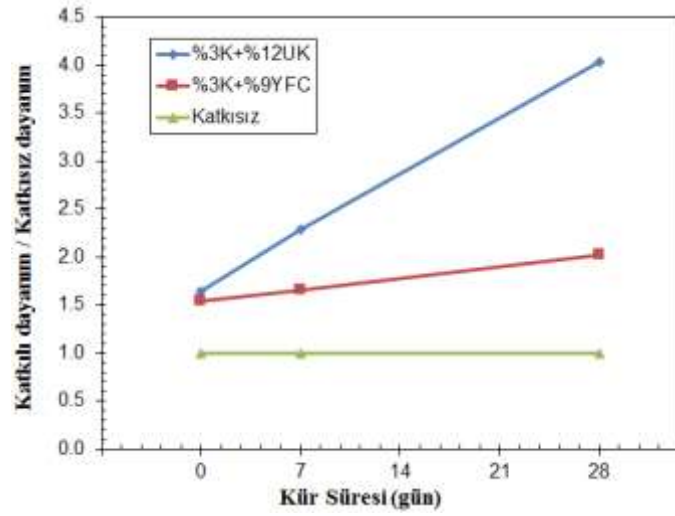
Şekil 4'te görülebileceği gibi, kürsüz durumda numunelerin serbest basınç dayanımı (SBD) değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Kür süresi arttıkça dayanımda önemli artışlar gözlenmiştir. SBD deney sonuçlarından, UK içeriği %3'ten %12'e çıkarıldığında, UK katkılı numunelerin SBD değerleri sırasıyla 7 ve 28 küreme günü için sırasıyla 143 kPa'dan 247 kPa'ya ve 205 kPa'dan 436 kPa'ya yükselmiştir. 28 gün kür sonrası elde edilen dayanım değerleri 7 gün küre bırakılan örneklerin dayanım değerlerine oranla daha büyük olmuştur. %12'den fazla UK katkısı, dayanım değerlerinde bir azalmaya yol açmıştır. Zeminin ince malzeme içeriğinin düşük olduğu düşünülürse, %12'den fazla UK zemindeki kil ile yeterince reaksiyona girememiştir.



Şekil 5. Serbest basınç dayanımının YFC katkısı ile değişimi

YFC'un etkisinin değerlendirildiği Şekil 5'ten, hem kür süresinin hem de artan YFC katkı yüzdesinin dayanım üzerindeki etkisinin UK katkılı seriler kadar etkili olmadığı görülmektedir. Özellikle %3K+ %9 YFC katkı seviyesinden daha yüksek YFC katkı seviyesinde kürsüz dayanımda azalma olmuştur.

En yüksek dayanımın UK kullanılarak %3 K + %12 UK katkısıyla, YFC kullanılmasında ise %3 K+ %9 YFC katkısında meydana geldiği tespit edilmiştir. En yüksek dayanım elde edilen UK (%3 Kireç +%12 UK) ve YFC(%3 Kireç + %9 YFC) katkı oranlarıyla hazırlanan zeminlerin serbest basınç dayanımının katkısız zeminin serbest basınç dayanımına oranının kür süresini ile değişimini gösteren grafik Şekil 6'da sunulmaktadır. Karşılaştırma yapıldığında, en yüksek dayanımların elde edildiği oranlarda karışım hazırlandığında kür uygulanmadan (erken dönem dayanımlarında) dayanımlarının neredeyse eşit olduğu, uzun vadede ise uçucu kül katkısının neredeyse iki katı oranında serbest basınç dayanımı oluşturduğu sonucuna varıldığı belirlenmiştir. Bu durumun nedeni uçucu külün, yüksek fırın cürufu ile karşılaştırıldığında daha yüksek puzolanik özelliğe sahip olmasıdır. Stabilizasyon, katyon değişimi, flokülasyon, aglomerasyon, karbonasyon ve puzolanik reaksiyonla sağlanır [27-29].



Şekil 5. En yüksek dayanım elde edilen UK ve YFC katkılarında hazırlanan zeminlerin serbest basınç dayanımının katkısız zeminin serbest basınç dayanımına oranının kür süresini ile değişimi

Zeminlerin arazide maruz kaldığı yükleri ve bu yüklere karşı gösterdikleri davranışları, eşit koşullarda belirlemek ve arazi koşullarını modellemek laboratuvarda yapılan deneylerin asıl amacıdır [30]. Zeminlerin olumsuz yönlerini en uygun maliyetle iyileştirmenin ilk aşaması zeminlerin davranışının bilinmesidir. Bu da ancak laboratuvar deneyleri ile mümkündür.

4. Sonuç ve Öneriler

Her türlü zeminin mekanik ve/veya dinamik özelliklerinin bilinerek, olumsuz özelliklerinin ıslah edilmesi, üzerine yapılacak yapı ve yapıyı kullanacak canlılar açısından güven ve önem arz etmektedir. Zeminler ister dolgu olarak, ister yapı altında taşıyıcı olarak kullanılsın, yapı güvenliği açısından en önemli malzemedir. Bu çalışmada atık malzeme ve çevreye zararı bulunan malzemelerden olan UK ve YFC'nin uygun oranlarda katkı olarak karıştırılması zeminin dayanım özelliklerini artırdığı tespit edilmiştir. UK ve YFC'nin dolgularda kullanılması ile alt temel ve temel tabakalarında kullanılan agreganın ocaktan çıkarılması, parçalanması, patlatma yapılması gibi doğaya zarar verecek unsurları azaltacak, aynı zamanda agrega temini için kullanılan benzin ve motorlu iş makinelerinin doğaya CO salınımını azaltacak, hava kirlenmesine ve maliyet tasarrufuna yol açacaktır. Zeminin ıslah edilmesi doğada atık olarak kullanılan malzemelerle gerçekleştirilirse, bu durum çevresel olumlu bir etkiye de yol açacaktır. Böylece; bu malzemelerin kullanımı ile hem çevresel bir sorun oluşturması engellenirken hem de ekonomiye ve zemin dayanımına da katkı sağladığı görülmektedir.

Yazarların Katkısı

Çalışmada tüm yazarlar eşit oranda katkı sunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Seals R.K. 1973. Properties of Bottom Ash/boiler Slag and Fly Ash. Short Course. Technology and Utilization of Power Plant Ash, 59s.
- [2] ÇİMSA. 2012. Mineral Katkılar-Uçucu Kül. Çimento Araştırma ve Uygulama Merkezi, 8-11.
- [3] Türker P., Erdoğan B., Katnaş F., Yeğınobalı A. 2009. Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırması ve Özellikleri, TÇMB.
- [4] Tosun H. 1999. Sulama Kanallarında Görülen Şişen Zemin Problemleri ve İnşaat Önlemleri. Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 12 (1): 23-24.
- [5] Güler G., Güler E., İpekoğlu Ü., Mordoğan H. 2005. Uçucu Küllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları. Türkiye 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı, IMCET2005, İzmir.
- [6] Ferguson G. 1993. Use of Self-cementing Fly Ash as a Soil Stabilization Agent: Fly Ash for Soil Improvement. Geotechnical Special Publication, 36: 1-15.
- [7] Wasti Y. 1993. Uçucu Küllerin Geoteknik Uygulamalarda Kullanımı. Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası Ankara Şubesi, Ankara.
- [8] Chu S.C., Kao H.S. 1993. A study of Engineering Properties of a Clay Modified by Fly Ash and Slag: Fly Ash for Soil Improvement. Geotechnical Special Publication, 36: 89-100.
- [9] Nicholson P.O., Kashyap V. 1993. Fly ash Stabilization of Tropic Hawaiian Soils. Fly Ash for Soil Improvement, Geotechnical Special Publication, 36: 15-30.
- [10] Tan O., İyisan R. 1996. Uçucu Kül ile Zemin Stabilizasyonu. ZMTM 6. Ulusal Kongresi, Dokuz Eylül Üniversitesi, 417-426.
- [11] Çokca E. 1997. Frost Susceptibility Properties of Soma-B Fly Ash. Journal of Energy Engineering, 123 (1): 1-10.
- [12] Çakır M. 1999. Uçucu Kül ile Zemin Stabilizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Aytekin S. 2009. Uçucu Küllerin Zeminlerin İslahında Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [14] Öntürk K. 2011. Zemin İyileştirmesinde Polısaj, Kireç ve Uçucu Külün Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [15] Fırat S., Cömert A.T. 2011. Uçucu Kül, Kireç ve Çimento ile İyileştirilmiş Kaolinde Kür Süresinin CBR Üzerine Etkileri. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Dergisi, 26 (4): 719-730.
- [16] Ünver E. 2015. Problemlı Kil Zeminlerin Uçucu Kül ile İyileştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [17] Bilici H., Okur D.V., Türköz M., Savaş H. 2018. Uçucu Kül Katkısının Meşelik Zemininin Kompaksiyon ve Dayanım Karakteristiklerine Etkisi. International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology(euroasianSciEnTech 2018), Ankara.
- [18] Savaş H., Türköz M., Seyrek E., Ünver E. 2018. Comparison of the Effect of Using Class C and F Fly Ash on the Stabilization of Dispersive soils. Arabian Journal of Geosciences, 11: 612.
- [19] O'Kelly B.C. 2008. Geo-engineering Properties of Granulated Blast Furnace Slag. International Conference on Geotechnical Engineering, Hammamet, Tunisia.

- [20] Cokca E., Yazici V., Ozaydin V. 2009. Stabilization of Expansive Clays Using Granulated Blast Furnace Slag (GBFS) and GBFS-cement. *Geotechnical and Geological Engineering*, 27: 489-499.
- [21] Gör M., Aksoy H.S., Bilgen G. 2012. Farklı Katkı Malzemelerinin Kil Bir Zeminin Kıvam Limitleri Üzerinde Zamana Bağlı Etkisi. *Ulusal Kil Sempozyumu, Niğde*.
- [22] Bilgen G., Kavak A., Çapar Ö.F. 2012 Düşük Plastisiteli Bir Kilde Katkı Olarak Çelikhane Cürufunun Kullanılması ve Kireç ile Etkileşimi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2 (2): 30-38.
- [23] İncesu A.N. 2012. Düzenli Depolama Tesislerinde Kullanılmak Üzere Kum – Bentonit Karışımlarının Kireç ve Yüksek Fırın Cürufu Katkısı ile İyileştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [24] Sivrikaya O., Yavascan S., Cecen E. 2014. Effects of Ground Granulated Blast-Furnace Slag on the Index and Compaction Parameters of Clayey Soils. *Acta Geotechnica*, 1: 19-27.
- [25] Yıldırım I.Z., Prezzi M. 2015. Geotechnical Properties of Fresh and Basic Oxygen Furnace Steel Slag. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27 (12): 1-11.
- [26] Develioğlu İ., Pulat H.F. 2018. Yüksek Fırın Cürufunun Geoteknik Özellikleri ve Taşıma Kapasitesi Performansının İncelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi*, 24 (3): 433-438.
- [27] Zorluer İ., Gücek S. 2017. Usage of Fly Ash and Waste Slime Boron for Soil Stabilization. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 5 (1): 51-54.
- [28] Zorluer İ., Gücek S. 2014. The effects of Marble Dust and Fly Ash on Clay Soil. *Sci. Eng. Compos Mater.*, 21 (1): 51-67.
- [29] Zorluer İ., Demirbas A. 2013. Use of Marble dust and Fly Ash in Stabilization of Base Material. *Sci. Eng. Compos Mater.*, 20 (1): 47-55.
- [30] Yaghoubi E., Disfani M. M., Arulrajah A., Kodikara J. 2017. Impact of Compaction Method on Mechanical Characteristics of Unbound Granular Recycled Materials. *Road Materials and Pavement Design*, 15 (1) : 102-113.

Araştırma Makalesi / Research Article

Uzaktan Algılama Sistemleri için Elma ve Armut Yapraklarının Dielektrik Parametrelerinin Ölçülmesi ve Modellenmesi

Abdullah GENÇ*

*Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, Isparta
(ORCID: 0000-0002-7699-2822)*

Öz

Gelişen teknolojilerin bitkilerde gerek uzaktan izleme/kontrol gerekse uzaktan algılama (UA) sistemlerinde yaygın bir şekilde kullanılması, bitki kümesinin verim ve kalitenin artmasında önemli rol oynamaktadır. Bitkilerde dielektrik özelliklerin belirlenmesi, bu alanda geliştirilecek sistemler için önem arz etmektedir. Bundan dolayı, bazı bitki türlerinin sıklıkla bulunduğu bölgelerde, elektromanyetik (EM) dalgaların bitki yüzeylerine nüfuz etme açısından dielektrik parametrelerinin çalışılması gerekmektedir. Bu çalışmada Isparta bölgesinde çok yoğun olarak üretilmekte olan elma (*Malus communis*) ve armut (*Pyrus communis*) ağaçlarının yapraklarına ait dielektrik parametreler Dalga Kılavuzu İletim Hattı yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçümler 3,3-4,9 GHz arasında (WR229 dalga kılavuzu) yapılmış ve nem oranı ve frekansa bağlı elma ve armut yapraklarının dielektrik karakteristikleri incelenmiştir. Elma yapraklarının dielektrik ölçüm verileri kullanarak frekans ve nem oranına (NO) bağlı, eğri uydurma yöntemiyle yeni bir model önerilmiştir. Bu model, elma türüyle aynı aileden olan armut yaprağının dielektrik ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılarak önerilen modelin doğruluğu test edilmiştir. Modelin performansını göstermek için determinasyon katsayısı R^2 ve hataların ortalama karekökü (RMSE) değerleri sırasıyla 0,995 ve 0,625 olarak elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Dielektrik ölçümü, uzaktan algılama, nem oranı, elma yaprağı, armut yaprağı.

Measurement and Modeling of Dielectric Parameters of Apple and Pear Leaves for Remote Sensing Systems

Abstract

The widespread use of developing technologies in both remote monitoring/control and remote sensing (RS) systems in vegetative materials plays an important role in increasing the efficiency and quality of the plants. Determination of dielectric properties in plants is important for the systems to be progressed in this field. Therefore, it is necessary to study dielectric parameters in order to penetrate plant surfaces of electromagnetic (EM) waves in areas where some plant species are frequently found. In this study, dielectric characteristics of the leaves of apple and pear trees which are produced in Isparta region are measured with Waveguide Transmission Line method. Measurements are made between 3.3-4.9 GHz (WR229 waveguide) and dielectric characteristics of apple and pear leaves depending on moisture content (MC) and frequency are investigated. A new model is proposed via a curve fitting method based on the frequency and moisture content using dielectric measurement data of apple leaves. The accuracy of the proposed model is tested by comparing the model results with the dielectric measurement results of the pear which belong to the same family with the apple species. To make sure the performance of the model well enough, the coefficient of determination R^2 and root mean square error (RMSE) values are obtained as 0.995 and 0.625, respectively.

Keywords: Dielectric measurement, remote sensing, moisture content, apple leaf, pear leaf.

1. Giriş

Malzemelerin temel bir özelliği olan kompleks dielektrik sabiti, malzemenin elektromanyetik (EM) dalgalarla etkileşimini ve davranışını belirler. Malzemenin dielektrik özellikleri, uygulanan EM

*Sorumlu yazar: abdullahgenc@isparta.edu.tr

Geliş Tarihi: 03.08.2019, Kabul Tarihi: 20.03.2020

dalgalarının malzeme içerisindeki depo edilme ve ısıya dönüşme oranlarını doğrudan etkiler. Mikrodalga teknolojisinin gelişmesiyle birlikte Mikrodalga Uzaktan Algılama (MDUA) ve mikrodalga ısıtma/kurutma uygulamaları yaygınlaşmıştır. Ancak, bu teknolojilerin etkin kullanımı için malzemenin dielektrik özelliklerinin öncelikle belirlenmesi gereklidir. Bununla birlikte, radyo frekans dalgalarının yayılım ortamının belirlenmesinde dielektrik özelliklerinin bilinmesi önemlidir.

Kayıplı ortamlarda kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı (ϵ'), EM enerjinin malzeme içerisinde ne kadar depo edildiğini belirlerken, sanal kısmı ise EM yayılım hızını, zayıflamayı ve iletim parametrelerini belirler. Genel olarak, homojen, yön bağımsız ve kayıplı bir ortam için kompleks dielektrik sabiti Denklem 1'de verilmiştir [1].

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \left[\epsilon_r - j \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \right] \quad (1)$$

Burada ϵ_0 boşluğun dielektrik sabiti olup, σ iletkenlik, ω açısal frekans ve ϵ_r bağıl dielektrik geçirgenlik sabitidir.

$$\epsilon' = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega} \quad (3)$$

Burada, malzemenin kayıp tanjantı ϵ''/ϵ' olduğu için Denklem 4'deki gibi ifade edilir. Malzeme içerisindeki güç kaybının, frekansa ve malzemenin dielektrik sabitine bağlı olduğu bu denklemde görülmektedir.

$$\tan \delta = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_r \epsilon_0} \quad (4)$$

Bitkilerde dielektrik parametre ölçümleri 1910'lu yıllara dayanmasına rağmen [2], günümüzde ısıtma, kurutma ve uzaktan algılama (UA) gibi mikrodalga uygulamalarında bitkisel malzemelerin (yaprak, dal, meyve, vb.) kullanımı artmıştır. Mikrodalga ısıtma/kurutma yöntemlerinde, uzaktan algılama/izleme ve soğurucu malzeme çalışmalarında tarımsal ürünlerin dielektrik ölçümleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu durum, bitkilerde dielektrik parametrelerinin ölçümü ve belirlenmesinde temel motivasyon kaynağı oluşturmaktadır. Bazı bitkilerin dielektrik ölçümlerinin sayısal verileri ilk olarak Nelson tarafından [3] elde edilmiştir. Bitki kümesine gelen EM dalgaları, bitkilerin yaprak, gövde, dal ve meyve yüzeylerine nüfuz eder ve yüzeyde yansıma, kırılma, soğurulma ve saçılma gibi EM davranışları gerçekleşir. Bu EM davranışlarında baskın etken, yapraklardır [4]. Dolayısıyla yaprakların bu davranışlardaki etkisinin belirlenmesi önemlidir [5]. UA uygulamaları mikrodalga dâhil çeşitli yöntemlerle yapılabilir. Ancak, mikrodalga tekniklerinin diğer yöntemlere göre bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar; mikrodalgaların bitki örtüsü ve toprağa nüfuz etmesi, toprak ve bitkilerdeki su içeriğine duyarlı olmaları ile bulutlu havalarda ve gecelerde yayılabilmeleridir.

Bitki yaprak ve gövdelerinin UA üzerindeki etkileri ve EM saçılma modelleriyle ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır [5-7]. UA uygulamaları, bitki örtüsünün izlenmesi ve çeşitli askeri amaçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, bitki örtüsündeki dielektrik parametreleri, büyük ölçüde bitkinin nem oranına (NO) bağlı olduğundan bitkilerin ve toprağın suya olan ihtiyaçları tespit edilerek sulama işlemlerinin verimli hale getirilmesi gerçekleştirilebilir. Böylece, mikrodalga uygulamaları ile bitkilerin sulama işlemi profesyonel olarak yapılır [8].

Daha önce bahsedilen uygulamalardan farklı olarak, bitkilerin dielektrik parametreleri, malzemelerin soğurma özelliklerini belirlemede kullanılır. Günümüzde çoğu soğurucu malzeme, polimer tabanlıdır ve zamanla soğurma özellikleri azalmaktadır. Polimer tabanlı bu malzemeler, aynı zamanda çevre ve sağlık açısından da bazı riskler içerir. Bu risklerin etkisini ortadan kaldırmak için çeşitli bitkiler soğurucu malzeme olarak kullanılabilir. Muz gibi soğurucu özelliğe sahip lifli bitkilerin dielektrik karakteristikleri literatürde elde edilmiştir [9-11]. Bu çalışmalara göre, muz yapraklarının %43,5 oranında karbon içerdiği için soğurucu malzeme olarak kullanılabilir.

Mikrodalga ısıtma/kurutma işlemlerinde, bitkilere gelen EM enerji belli bir oranda soğurularak ısıya dönüşür. Malzemede hacim başına yayılan güç miktarı Denklem 5'de verilmiştir [12].

$$P = E^2 \cdot \sigma = 55,63 \cdot 10^{-12} \cdot f \cdot E^2 \cdot \varepsilon'' \quad (5)$$

Burada P malzemede emilen güç, E ise elektriksel alandır. Buna göre malzemede emilen güç, malzemenin dielektrik sabitine doğrudan bağlıdır. Literatürde mikrodalga ısıtma/kurutma işlemleriyle ilgili çalışmalar yapılmıştır [13, 14]. Bu işlemler sayesinde geleneksel yöntemlere göre hem enerji hem de zaman tasarrufu elde edilmiştir. Bitkilerin dielektrik özelliklerinin belirlenmesinde birçok teknik kullanılmaktadır. 100 MHz altı frekans bölgesinde paralel plaka ve toplu elemanlar yöntemi, daha üst frekans bölgesinde ise iletim hattı, koaksiyel prob, boşluk rezonatörü, dalga kılavuzu ve serbest uzay ölçüm teknikleri kullanılmıştır [15-17]. Bu çalışmalarda genel olarak bitkilerin içerdiği su miktarına bağlı olarak belli frekanslardaki dielektrik parametreler ölçülmüştür. Bitki yaprakları, hem gövdeden koparılmadan önce [18] hem de koparıldıktan sonra dielektrik ölçümleri yapılabilir. Bitkinin koparılıp belli oranlarda nem miktarından arındırılarak yapılan ölçümlerin yanında, tamamen toz haline getirilip yapılan ölçümlerde mevcuttur. Başta tahıl ürünleri olmak üzere mısır bitkisi üzerinde bazı çalışmalar yapılmıştır [19, 20]. Bu sayede, meyvelerin olgunlaşma durumu ve kalitesi belirlenebilir.

Türkiye, 2 milyon tonu aşan yıllık elma üretimiyle Çin ve ABD'den sonra dünyada üçüncü sırada yer almaktadır. Isparta bölgesi ise yaklaşık yıllık altı yüz bin ton elma üretim kapasitesi ile Türkiye'nin %25'lik üretimini karşılamaktadır. Ayrıca Türkiye armut üretiminde de yıllık 500 bin tonluk üretim kapasitesiyle dünyada ihracat yapan ülkeler arasındadır ve Isparta bölgesinde farklı alanlarda, özellikle Yalvaç bölgesinde yoğun armut üretimi yapılmaktadır. Hem UA ve ürün izleme otomasyonu hem de diğer mikrodalga uygulamaları için dielektrik parametrelerinin belirlenmesiyle ilgili çalışmalara ihtiyaç vardır ve bu çalışmadaki temel motivasyonumuzdur.

Bu çalışmada, sabit sıcaklıkta NO ve frekansa bağlı olmak üzere birbiriyle aynı aileden olan elma (*Malus communis*) ve armut (*Pyrus communis*) yapraklarının dielektrik karakteristikleri ölçüm sonuçlarıyla elde edilmiştir. Elma yapraklarının dielektrik ölçüm verileri kullanarak eğri uydurma yöntemiyle yeni bir model önerilmiştir. Elma türüne akraba olan armut yaprağıyla ilgili dielektrik ölçümleriyle modelin doğruluğu test edilmiştir. Ölçümlerde Dalga Kılavuzu İletim Hattı tekniği kullanılmıştır. Ölçümler WR229 dalga kılavuzuyla 3,30-4,90 GHz frekans bandında yapılmıştır. Bu çalışmada frekans bandının 3,3-4,9 GHz olarak seçilmesinin temel nedeni, mısır ve pirinç vb. gibi bazı bitkilerin boylarını izlemek ve nem oranına bağlı bitkinin dielektrik sabitini kullanarak bitkinin su ihtiyacını tespit etmek amacıyla literatürde S-bandının yaygın olarak kullanılmasıdır. Örneğin sentetik açıklıklı radar (SAR) tekniğininde genellikle S-bandında kullanılır. Çalışmanın 2. Bölümü'nde kullanılan dielektrik ölçüm yöntemi verilmiştir. 3. Bölüm, elde edilen ölçüm sonuçları ve önerilen modelden oluşur ve 4. Bölüm'de sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Dielektrik Ölçüm Yöntemi

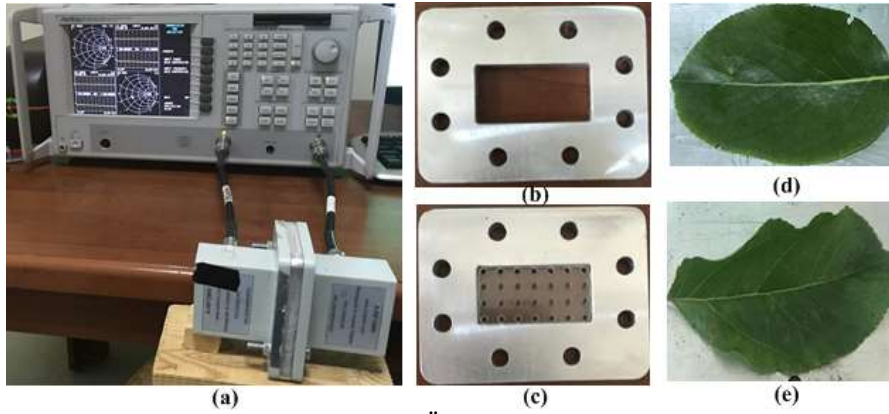
Bu çalışmada dielektrik parametrelerin belirlenmesi amacıyla Dalga Kılavuzu İletim Hattı yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, frekans bandına göre ilgili dalga kılavuzu seçilmelidir. Çalışmadaki tüm ölçümler, Akdeniz Üniversitesi'nde bulunan Endüstriyel ve Medikal Uygulamalar Mikrodalga Uygulama ve Araştırma Merkezi (EMUMAM) Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde vektör network analizör, iki adet RF koaksiyel kablo, iki adet dalga kılavuzu-koaksiyel adaptör ve bir adet flaş kullanılmıştır. Vektör network analizör (VNA) olarak Anritsu MS4624B modeli (10 MHz – 9 GHz) kullanılmıştır. Ölçümler için dalga kılavuzu, Vektör Network Analizör'e (VNA) RF koaksiyel kabloyla bağlanır. Alıcı ve verici durumunda olan iki dalga kılavuzu ve buna uyumlu bir adet flaş kullanılır. Ölçülecek numune, flaş arasına konularak ölçüme hazır hale getirilir. Ölçümler 3.30-4.90 GHz aralığında yapılmıştır. Bunun için frekans bandıyla uyumlu WR229 dalga kılavuzu seçilmiştir.

Ölçümlerde kullanılan numunelerin (yapraklar) kurutma aşamasında oluşan kıvrılmaları ve kırılmaları engellemek, dielektrik ölçümün doğruluğu için önemlidir. Bundan dolayı bu olumsuz etkiyi ortadan kaldırmak için yaprakların her iki tarafında, flaş ebatlarına uygun şeffaf plastik camlar (plexiglass) kullanılmıştır. Kullanılan şeffaf plastik camların dielektrik ölçümünde az da olsa etkisinin olduğu gözlenmiştir ve bu çalışmada plastik camın ölçüm üzerinde etkisi dikkate alınmıştır. Yaprakların homojen olarak kurutulmasını sağlamak amacıyla Bilgisayarlı Sayısal Kontrol (CNC) yöntemiyle plastik cam üzerinde eşit mesafede 8×4 sayıda bir mm'lik delikler açılmıştır. Numuneler, ölçümden

önce 48 saat boyunca saf suda bekletilerek suya doymuş hale getirilmiştir. Numunelerin suda bekletildiği bu süre içerisinde ağırlıkları her 12 saatte bir ölçülmüştür. 48. saat sonundaki ağırlık ölçümlerinde değişimin $\pm \%0,3$ olduğu saptanmıştır. Ölçümler suda bekletilen 48 saatlik sürenin hesaba katılmadığı durumda yaprak başına yaklaşık üçer gün sürmüştür.

Ölçüme başlamadan önce suya doymuş yapraklar WR229 dalga kılavuzu boyutları için neşterle kesilmiştir. Numunelerin S_{11} ve S_{21} değerleri ölçülmüştür ve her ölçüm sonrasında mgr hassasiyetine sahip hassas teraziyile ağırlıkları ölçülmüştür. Suya doymuş yapraklar mikrodalga fırında adım adım kurutulmuştur. Kurutma ve ölçüm adımları, yapraklar tamamen kuruyana kadar devam etmiştir. Son kurutma aşamasından sonra, fırın içerisindeki sıcaklık 70° iken numuneler bu ortamda 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra tamamen kuruyan numunelerin ağırlık ve S-parametreleri alınarak ölçüm süreci tamamlanmıştır. Numunelerin ölçüm yapıldığı odanın sıcaklığının da 27° dir.

Şekil 1’de ölçüm ortamı görülmektedir. Şekil 1a’da dalga kılavuzlarıyla beraber ölçüme hazır olan sistem verilmiştir. Şekil 1b ve Şekil 1c, sırasıyla içi boş ve içi plastik camla dolu flanşlar göstermektedir. Şekil 1d armut yaprağını, Şekil 1e ise elma yaprağını göstermektedir.



Şekil 1. Ölçüm ortamı

Daha önce belirtildiği gibi yaprakların kurutulma süreci adım adım gerçekleşmiştir. Tablo 1’de elma ve armut yapraklarının WR229 için yapılan kurutma aşamalarında hesaplanan NO değerleri verilmiştir. Kurutma işlemine geçmeden önce suya doymuş elma yaprağının ağırlığının 405 mg olduğu belirlenmiştir. Kurutmanın her adımında elma yaprağının ağırlığı düşerek 144 mg’da sabit kalmıştır. Bu ağırlık, yaprağın fırında 70° ’de 24 saat bekletilerek ve tamamen kurutulmuş olan ağırlığıdır. Bu ağırlık düşüşüne bağlı olarak NO da düşmüştür. Suya doymuş armut yaprağının ağırlığı 370 mg iken, tamamen kuru numune ağırlığı 185 mg’dır. NO değerleri %100’den başlayarak adım adım azalarak %0’a kadar düşmüştür. Suya doymuş elma ve armut yapraklarının kurutulmadan önceki nem miktarı %100 iken, tamamen kuru yapraklardaki NO ise %0 olarak Eşitlik 6’ya göre hesaplanmıştır [21].

Tablo 1. WR229 (3,30-4,90 GHz) için elma ve armut yaprakların NO değişimi

Elma yaprağı				Armut yaprağı			
Toplam ağırlık (mg)	Kurumuş ağırlık (mg)	Nem miktarı (mg)	Nem oranı (%)	Toplam ağırlık (mg)	Kurumuş ağırlık (mg)	Nem miktarı (mg)	Nem oranı (%)
405	144	261	100	370	185	185	100
260	144	116	44.44	316	185	131	70.81
200	144	56	21.46	255	185	70	37.84
175	144	31	11.88	208	185	23	12.43
153	144	9	3.45	203	185	18	9.73
144	144	0	0	185	185	0	0

$$Su\ miktarı = m_{doymuş} - m_{kuru} \quad (6)$$

$$NO = \frac{m_{ölçülen} - m_{kuru}}{Su\ miktarı} \quad (7)$$

Burada $m_{ölçülen}$ her bir kurutma adımında numunenin ölçülen ağırlığı, $m_{doymuş}$ numunenin suya doymuş ilk ağırlığı ve m_{kuru} numunenin tamamen kurumuş son ağırlığıdır. Nem oranı (NO), Eşitlik 7 yardımıyla elde edilir.

NO değerinin dielektrik sabiti üzerindeki etkisini görebilmek için ölçülen S-parametrelerinden bağıl dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kaybın (ϵ'') hesaplanması gerekir. Literatürde bu durumla ilgili farklı algoritmalar olsa da en çok bilinen ve kabul gören yöntem Nicolson-Ross-Weir (NRW) algoritmasıdır [22]. Bu çalışmada NRW algoritması kullanılarak yaprakların dielektrik parametreleri hesaplanmıştır. Bu yöntemle elde edilen dielektrik parametrelerinin doğru hesaplanması için iki durum göz önünde bulundurulmalıdır. Bunların ilki, yaprakların belli kalınlığa sahip olmasıdır. Diğeri ise ölçüm hatalarının hassasiyeti frekans yükseldikçe arttığından dolayı hataları en aza indirmek için ölçüm ve test hazırlığının dikkatli yapılmasıdır. Denklemler 8-14 kullanılarak NRW algoritmasıyla dielektrik geçirgenlik sabiti hesaplanır. S_{11} değeri, giriş portundan gönderilen EM dalganın gücünün, aynı porta gelen EM dalgasının gücüne oranı iken, S_{21} değeri ise, giriş portundan gönderilen EM dalganın gücünün, çıkış portuna iletilen EM dalgasının gücüne oranı olarak ifade edilebilir.

$$S_{11} = \frac{\Gamma(1-T^2)}{(1-\Gamma^2T^2)} \quad (8)$$

$$S_{21} = \frac{T(1-\Gamma^2)}{(1-\Gamma^2T^2)} \quad (9)$$

Burada, Γ yansıma katsayısı iken, T iletim katsayısıdır.

$$X = \frac{S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1}{2S_{11}} \quad (10)$$

$$\Gamma = X \pm \sqrt{X^2 - 1} \quad (11)$$

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \quad (12)$$

L , numunenin kalınlığıdır. Manyetik olmayan malzemelerde $\mu_r \approx 1$ olarak alınır ve bu çalışmada ölçümü yapılan yapraklar manyetik malzeme olmadığı için NRW hesaplamalarında $\mu_r \approx 1$ alınmıştır [23].

$$\frac{1}{L^2} = - \left[\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right]^2 \quad (13)$$

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0}{\mu_r} \left(\frac{1}{\lambda_c^2} - \left[\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right]^2 \right) \quad (14)$$

2.2. Ölçüm Düzenindeki Sistemik Hataların Giderilmesi

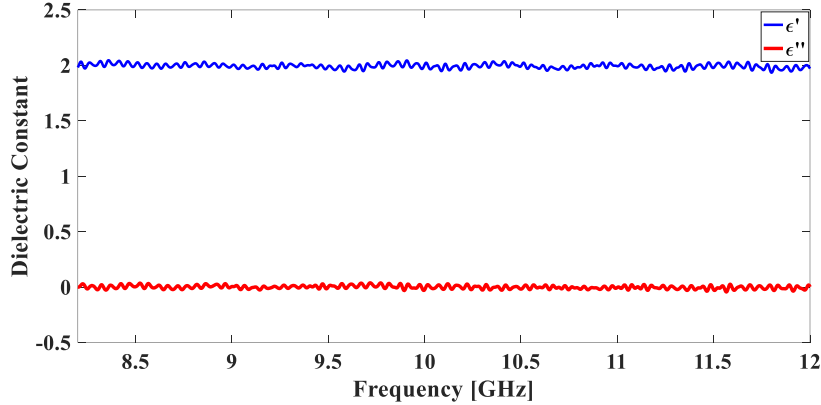
Ölçüm düzenindeki sistemik hataların giderilmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemler, Gömülü (Embedding) ve Doğrudan Yansıma Hattı (Thru Reflect Line) yöntemleridir. Gömülü yöntem, testte kullanılan modelin hatalarını yok etmek için matematiksel ifadelerden yararlanır. Bu yöntem, modellerde kalibrasyon tekniklerinin kullanılmadığı koaksiyel olmayan cihazlarda tercih edilir [24] ve S-parametrelerinden yararlanır. Bundan dolayı bu yöntem, modeldeki hataların testi yapılmadan uygulanamaz. Dielektrik ölçümlerinde kullanılan plastik camlar, Test Altındaki Cihazlar (Equipment Under Test) gibi davrandığı için ölçümlerde bu plastik camların S-parametrelerinin belirlenmesi gerekir. Dolayısıyla hem flanş hem de bu plastik camların dielektrik ölçüm üzerindeki etkileri giderilmelidir. Bu durumun literatürdeki yöntemlerle [25] uyumlu olmasına dikkat edilmelidir.

Gömülü yöntemlerin yanı sıra, dielektrik ölçümlerde oluşabilecek hataları en aza indirmek için farklı türde kalibrasyon yöntemleri vardır. Bunların arasında Doğrudan Yansıma Hattı Yöntemi, yaygın olarak kullanılan ve doğru sonuçlar veren bir yöntemdir [26]. Bu teknik, ölçüm yöntemlerindeki doğruluğu gösterebilen bir referans yöntem olarak da bilinir. Bu yüzden, bu yöntemin doğruluğunu

doğrudan etkileyebilecek hataların kaynakları dikkate alınmalıdır. Düşük frekanslarda ihmal edilen hata oranları, yüksek frekanslarda ölçüm doğruluğunu daha fazla etkiler.

2.3. Ölçüm ve Kalibrasyon Yöntemini Doğrulama Testi

Teflon, dielektrik ölçüm doğruluğunda kolay ulaşılabilirliği ve düşük maliyetinden dolayı yaygın olarak kullanılan bir malzeme türüdür [27]. Bu malzemenin ϵ' ve ϵ'' değerleri frekans değişimiyle neredeyse sabit olup, sırasıyla 2 ve 0'dır. Bu çalışmada kalınlığı 2,5 mm olan teflon tabaka kullanılarak dielektrik parametrelerinin ölçümü yapılmıştır. Şekil 2 incelendiğinde teflon malzemenin ölçülen ϵ' ve ϵ'' değerlerinin iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, çalışmadaki test düzeneği ve kalibrasyon yönteminin doğruluğu tespit edilmiştir.



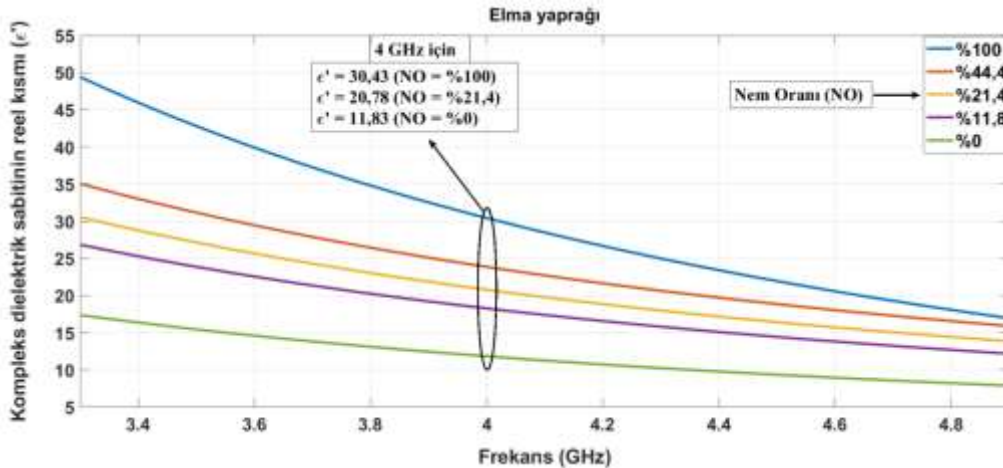
Şekil 2. 2,5 mm kalınlığındaki teflonun dielektrik parametreleri

3. Bulgular

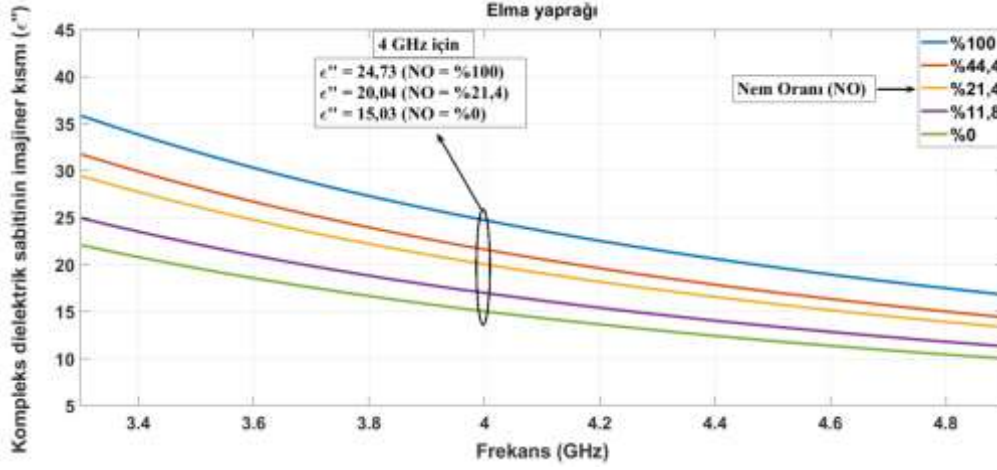
3.1. Ölçüm Sonuçları ve Önerilen Model

Giriş bölümünde belirtildiği gibi ölçümlerde Elma ve Armut yaprakları numune olarak kullanılmıştır. Dalga kılavuzu olarak 3,30-4,90 GHz frekans bandına uyumlu WR229 dalga kılavuzu kullanılmıştır. Her bir numune için ϵ' ve ϵ'' değerleri 24°C oda sıcaklığında, frekans ve NO değerlerine bağlı olarak ölçülmüştür. VNA'dan elde edilen S_{11} ve S_{21} değerleri kullanılarak 2. Bölüm'de bahsedilen NRW algoritması kullanılarak ϵ' ve ϵ'' değerleri hesaplanmıştır. Bu frekans bandı için ölçüm adım sayısı 2 MHz olup 801 farklı frekans noktasında ölçüm yapılmıştır.

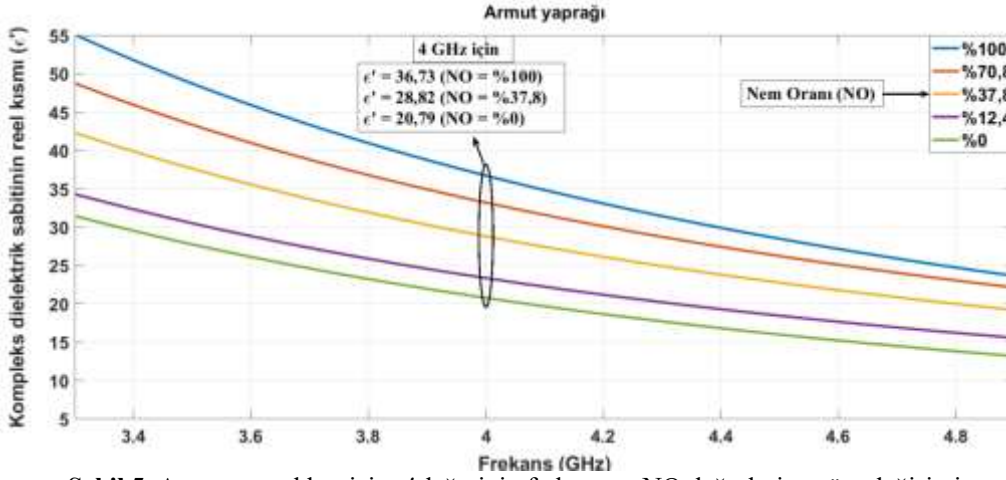
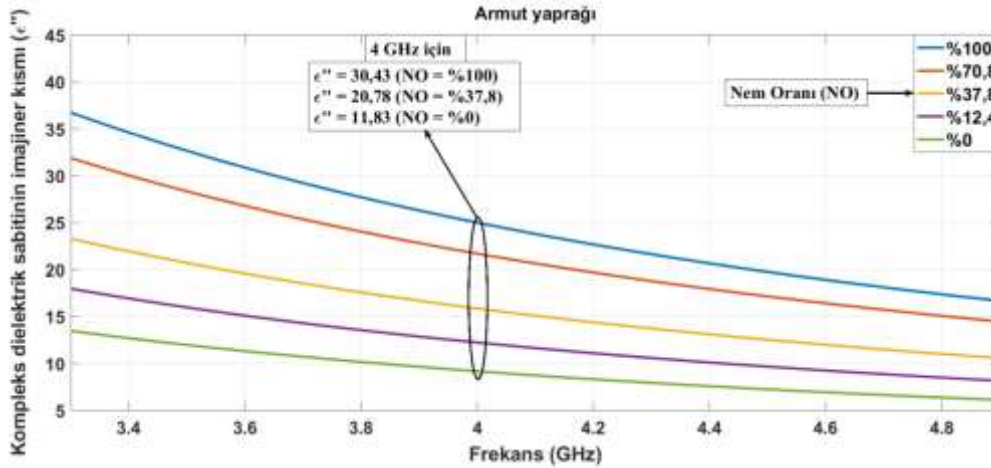
Şekil 3'te elma yaprakları için ölçülen ϵ' değerleri verilmiştir. ϵ' değerinin, frekans azalışı ve NO artışı ile arttığı gözlemlenmiştir. Bu benzer değişimlerin ϵ'' değerleri için de geçerli olduğu Şekil 4'te görülmektedir.



Şekil 3. Elma yaprakları için ϵ' değerinin frekans ve NO değerlerine göre değişimi

Şekil 4. Elma yaprakları için ϵ'' değerinin frekans ve NO değerlerine göre değişimi

Şekil 5 ve Şekil 6'da armut yaprakları için elde edilen ϵ' ve ϵ'' değerleri verilmiştir. Frekansa bağlı olarak ϵ' ve ϵ'' değerleri, eksponansiyel olarak azalmaktadır. NO'ya bağlı olarak ise bu değerler dikey ekseninde azaldığı görülmüştür. Literatürde, saf suyun ϵ' değerleri, 3,3-4,9 GHz bandı için 78-74 aralığında değişmektedir [1]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar için suya doymuş yaprağın ϵ' ve ϵ'' değerleri, kuru yaprağınkine göre daha yüksektir ve bu durum NO'dan dolayı beklenen durumdur.

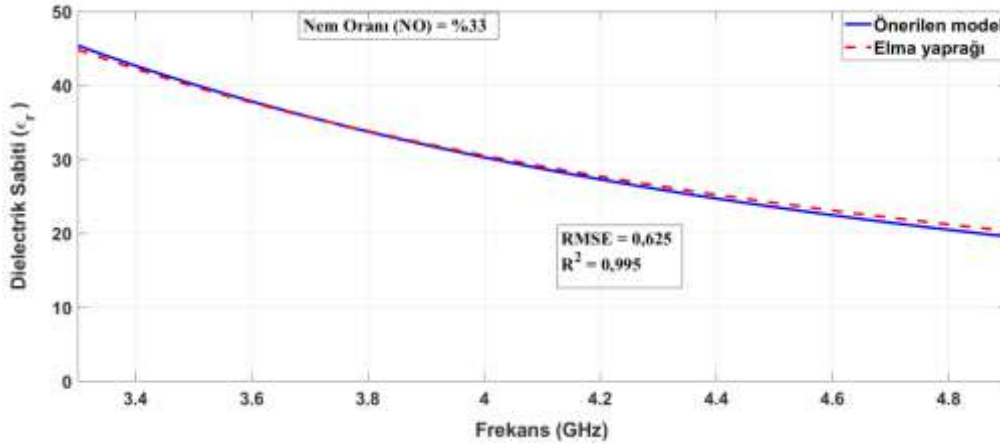
Şekil 5. Armut yaprakları için ϵ' değerinin frekans ve NO değerlerine göre değişimiŞekil 6. Armut yaprakları için ϵ'' değerinin frekans ve NO değerlerine göre değişimi

Elma yapraklarının ölçüm sonuçlarından elde edilen veriler kullanarak eğri uydurma yöntemiyle yeni bir model elde edilmiştir. Bu modelle, sabit sıcaklıkta (24°C) frekans ve NO'ya bağlı dielektrik sabitini hesaplamak hedeflenmiştir. Denklem 15'te verilen bu model, iki değişkenli ikinci dereceden bir kuvvet fonksiyonundan oluşur.

$$\varepsilon_r(f, m) = a + b.f^{-c} + d.m^e + g.f^{-c}.m^e \quad (15)$$

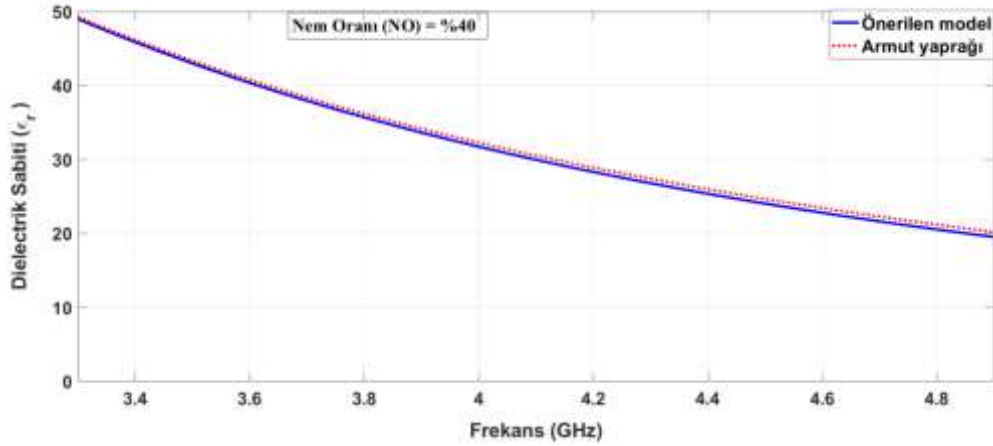
$$\varepsilon_r = \sqrt{\varepsilon'{}^2 + \varepsilon''{}^2} \quad (16)$$

Burada, ε_r dielektrik sabiti, f GHz cinsinden frekans, m , 0-100 arasında değişen NO'dur. Denklem 16'da verilen ε_r değeri, malzemenin dielektrik sabitinin hem reel hem de sanal kısmını içerdiği için modelde tercih edilmiştir. Elma yaprağı için WR229 dalga kılavuzu için elde edilmiş modelin katsayıları $a=1,96$, $b=284,5$, $c=2,024$, $d=-0,5295$, $e=0,5372$, $g=36,93$ şeklindedir. Bu modeli oluşturmak için, Tablo 1'de elma yaprağının kurutma adımlarında hesaplanan 6 farklı NO değeri, veri olarak kullanılmıştır. Elde edilen modelin doğruluğunu test etmek için daha önce ölçümlerde kullanılan elma yapraklarından farklı ve %33 NO'ya sahip başka bir elma yaprağı test numunesi olarak seçilmiştir. Önerilen modelde de aynı NO değerine sahip olması için Denklem 15'te verilen m değeri 33 olarak girilmiştir. Şekil 7'de önerilen modelle test için seçilen elma yaprağının ölçülen değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçların birbiriyle çok uyumlu olduğu görülmektedir. Modelin performansını görmek için determinasyon katsayısı R^2 ve Hataların Ortalama Kare Kökü (RMSE) değerleri, tüm frekans ve NO değerlerine temel alınarak MATLAB® programıyla hesaplanmıştır. Buna göre modelin R^2 ve RMSE değerleri, sırasıyla 0,995 ve 0,625 olarak elde edilmiştir.



Şekil 7. Elma yaprağı ölçüm sonuçlarıyla önerilen modelin doğruluğunun test edilmesi

Elma yaprağına ait ölçüm verilerini kullanarak oluşturulan modelin armut yaprağı için kullanılabilirliği test edilmiştir. Burada, NO değeri %40 olan bir armut yaprağı ile aynı NO değerine sahip ($m=40$) önerilen modelin sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu sonuçların birbiriyle çok uyumlu olduğu Şekil 8'de görülmüştür. Bu karşılaştırma, aynı akraba ve aynı aile içinde olan bir bitkinin yapraklarından elde edilen bir modelin aynı ailedeki diğer bitki türleri için uyumlu olabileceği hususunda fikir vermektedir. Elma ve armudun cins ve alt aileleri farklı olmasına rağmen her ikisi de gülgiller (Rosaceae) ailesi ve iki çenekliler (Magnoliopsida) sınıfında yer alırlar. Bundan dolayı elma yaprağı ölçüm verileriyle elde edilen model, armut yaprağı ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.



Şekil 8. Elma yaprağı modelinin armut yaprağı ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılması

Tablo 2’de bu çalışmada elde edilen sonuçlarla, yakın özellikteki diğer bitki yapraklarına ait ölçümlerin karşılaştırılması verilmiş ve elma yaprağının dielektrik parametrelerinin değişimi literatürdeki diğer yaprakların dielektrik parametrelerinin değişimiyle benzer olduğu görülmektedir. Bunun ise, yapraklardaki nem oranı ve frekansın dielektrik parametrelerdeki belirleyiciliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 2. Literatür karşılaştırması

	ϵ'	ϵ''	Frekans (GHz)	Nem	Referans
Kauçuk yaprağı	22-18	8-6	3,3-4,9	%46	[4]
Mısır yaprağı	34-28	8-5	3,3-4,9	%60	[7]
Mısır yaprağı	20-18	5,5-4	3,3-4,9	%63	[28]
Yonca yaprağı	38-33	19-13	3,3-4,9	%73	[29]
Elma yaprağı	31-14	30-15	3,3-4,9	%21,4	Bu çalışma

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, sabit sıcaklıkta NO ve frekansa bağlı olmak üzere birbiriyle aynı aileden olan elma (*Malus communis*) ve armut (*Pyrus communis*) yapraklarının dielektrik karakteristikleri ölçüm sonuçlarıyla elde edilmiştir. Elma yapraklarının dielektrik ölçüm verileri kullanarak eğri uydurma yöntemiyle yeni bir model önerilmiştir. Bu model elma türüne akraba olan armut yaprağıyla ilgili dielektrik ölçümleriyle modelin doğruluğu test edilmiştir. Ölçümlerde Dalga Kılavuzu İletim Hattı tekniği kullanılmıştır. Ölçümler WR229 dalga kılavuzuyla 3.30-4.90 GHz frekans bandında yapılmıştır. Bütün frekans bandında elma için ϵ' değerleri 6-50, ϵ'' değerleri ise 10-36 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Bu model, elma türüyle aynı aileden olan armut yaprağının dielektrik ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılarak önerilen modelin doğruluğu test edilmiştir. Modelin performansını göstermek için determinasyon katsayısı R^2 ve Hataların Ortalama Kare Kökü (RMSE) değerleri sırasıyla 0,995 ve 0,625 olarak elde edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmada ölçümlerin gerçekleştirildiği Akdeniz Üniversitesi Endüstriyel ve Medikal Uygulamalar Mikrodalga Araştırma Merkezi (EMUAM)’a teşekkür ederim (Destek Numarası: 2007K120530-DPT).

Yazarların Katkısı

Çalışmanın tasarlanmasında, ölçümlerin ve hesaplamaların yapılması ve yorumlanması %100 yazarın kendisine aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Faktorová D., Isteníková K. 2011. Modelling of Scattering Parameters in Biological Tissues. *Skin*, 1 (41): 1-7.
- [2] Nelson S.O. 2006. Agricultural Applications of Dielectric Measurements. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13 (4): 688-702.
- [3] Nelson S. 1999. Dielectric Properties Measurement Techniques and Applications. *Transactions of the ASAE-American Society of Agricultural Engineers*, 42 (2): 523-530.
- [4] Chuah H., Kam S., Chye Y. 1997. Microwave Dielectric Properties of Rubber and Oil Palm Leaf Samples: Measurement and Modelling. *International Journal of Remote Sensing*, 18 (12): 2623-2639.
- [5] Kocakusak A., Colak B., Helhel S. 2016. Frequency Dependent Complex Dielectric Permittivity of Rubber and Magnolia Leaves and Leaf Water Content Relation. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 50 (4): 294-307.
- [6] Romanov A.N., Ulanov P.N. 2018. Seasonal Differences in Dielectric Properties of Dwarf Woody Tundra Vegetation in a Microwave Range. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 57 (6): 3119-3125.
- [7] Ulaby F.T., El-Rayes M.A. 1987. Microwave Dielectric Spectrum of Vegetation-Part II: Dual-Dispersion Model. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 5: 550-557.
- [8] Afzal A., Mousavi S.F. 2008. Estimation of Moisture in Maize Leaf by Measuring Leaf Dielectric Constant. *International Journal of Agriculture & Biology*, 10: 66-68.
- [9] Colak B. 2019. Moisture Content Effect of Banana Leaves to Radio Frequency Absorbing Microwave and Optical Technology Letters.
- [10] Kaur R., Aul G.D., Chawla V. 2015. Improved Reflection Loss Performance of Dried Banana Leaves Pyramidal Microwave Absorbers by Coal for Application in Anechoic Chambers. *Progress In Electromagnetics Research*, 43: 157-164.
- [11] Jayamani E., Hamdan S., Ezhumalai P., Bakri M.K. 2016. Investigation on Dielectric and Sound Absorption Properties of Banana Fibers Reinforced Epoxy Composites. *Jurnal Teknologi*, 78: 6-10.
- [12] Khaled D., Novas N., Gazquez J.A., Garcia R.M., Agugliaro F.M. 2015. Fruit and Vegetable Quality Assessment via Dielectric Sensing. *Sensors*, 15 (7): 15363-15397.
- [13] Navarrete A., Mato R.B., Dimitrakis G., Lester E., Robinson J.R., Cocero M.J., Kingman S. 2011. Measurement and Estimation of Aromatic Plant Dielectric Properties, Application to Low Moisture Rosemary. *Industrial Crops and Products*, 33 (3): 697-703.
- [14] Kamaruddin M.J., Yusof M.S.B.M., Ngadi N., Zakaria Z.Y., Arsad A., Kidam K. 2017. Dielectric Properties for Extraction of Orthosiphon Stamineus (Java Tea) Leaves. *Chemical Engineering Transactions*, 56: 1771-1776.
- [15] Kraszewski A.W., Nelson S.O. 2004. Microwave Permittivity Determination in Agricultural Products. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 39 (1): 41-52.
- [16] Venkatesh M., Raghavan G. 2005. An Overview of Dielectric Properties Measuring Techniques. *Canadian Biosystems Engineering*, 47 (7): 15-30.
- [17] Nelson S.O. 2010. Fundamentals of Dielectric Properties Measurements and Agricultural Applications. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 44 (2): 98-113.
- [18] Van Emmerik T., Steele-Dunne S., Judge J., van de Giesen N. 2015. A comparison Between Leaf Dielectric Properties of Stressed and Unstressed Tomato Plants. *IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS)*.

- [19] Itolikar A.B., Kurtadikar M.L. 2017. Microwave Measurements of Dielectric Properties of Corn Vegetation at C-Band and Comparison with Debye-Cole Dual Dispersion Model. *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, 16 (4): 954-965.
- [20] Krraoui H., Mejri F., Aguilı T. 2016. Dielectric Constant Measurement of Materials by a Microwave Technique: Application to the Characterization of Vegetation Leaves. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 30 (12): 1643-1660.
- [21] Van Emmerik T.H. 2013. Diurnal Differences in Vegetation Dielectric Constant as a Measure of Water Stress. Yüksek Lisans Tezi, Delft University of Technology, Civil Engineering, Delft, Hollanda.
- [22] Durmuş M., Salman A.O., Yıldırım T.Ş. 2018. NRW Metodu İle Malzemelerin Elektromanyetik Parametrelerinin Bulunması. *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1 (1): 13-19.
- [23] Yaw K.C. 2012. Measurement of Dielectric Material Properties: Application Note, Rhode & Schwarz.
- [24] Anonim. 2004. De-Embedding and Embedding S-Parameter Networks Using a Vector Network Analyzer, Uygulama Notu.
- [25] Helhel S., Kurnaz O. 2016. Buried Metal Detection within the Wooden Block by X-Band Measurements. *Microwave and Optical Technology Letters*, 58 (5): 1245-1253.
- [26] Ye L., Li C., Sun X., Jin S., Chen B., Ye X., Fan J. 2016. Thru-Reflect-Line Calibration Technique: Error Analysis for Characteristic Impedance Variations in the Line Standards. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 59 (3): 779-788.
- [27] Chung B.K. 2007. Dielectric Constant Measurement for Thin Material at Microwave Frequencies. *Progress In Electromagnetics Research*, 75: 239-252.
- [28] Li Z., Zeng J., Chen Q., Bi H. 2014. The measurement and model construction of complex permittivity of vegetation. *Science China Earth Sciences*, 57 (4): 729-740.
- [29] Shrestha B.L., Wood H.C., Sokhansanj S. 2011. Microwave dielectric properties of alfalfa leaves from 0.3 to 18 GHz. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 60: 2926-2933.

Araştırma Makalesi / Research Article

Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF)Yöntemiyle Kaplanmış Çelik ve Alüminyum Alaşımlarının Aşınma Özelliklerinin Taguchi Metoduyla Optimizasyonu

Hatice VAROL ÖZKAVAK^{1*}, Şerife ŞAHİN ÖZCAN²

¹*Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Isparta*

²*Süleyman Demirel Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Isparta*
(ORCID: 0000-0002-0314-0119) (ORCID: 0000-0003-3563-3628)

Öz

Bu çalışmada deney tasarımı yöntemlerinden biri olan Taguchi metodunun en küçük en iyi kombinasyonu kullanılarak, HVOF (Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt) yöntemiyle oluşturulan kaplamaların çelik ve alüminyum malzemeler üzerinde aşınma davranışına etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla altlık malzeme olarak Çelik alaşımları (AISI 1040, AISI 4340, AISI 304) ve Alüminyum alaşımları (AA2024, AA7075, AA6082); kaplama malzemesi olarak da WC/Co ve WC/CoCr seçilmiştir. Altlık malzeme seçiminde ekonomiklik; kaplama malzemesinde ise yüksek aşınma direncine sahip olma kriter olarak belirlenmiştir. HVOF yöntemiyle yapılan kaplamaların aşınma dayanımlarını belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılarak optimum uygun altlık malzeme ve kaplama malzemesi değerleri belirlenmiş ve varyans analizi kullanılarak doğrulama deneyleri yapılmıştır. Böylelikle çalışma sonucunda en iyi aşınma davranışı için S/N oranı -10,45, alt malzeme Al 2024, kaplama malzemesi WC-Co ve yük 30 N olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: HVOF metodu 1, Taguchi metodu 2, Aşınma 3.

Optimization of Wear Properties of Steel and Aluminum Alloys Coated with High Speed Oxy-Fuel (HVOF) Method by Taguchi Method

Abstract

In this study, it is aimed to determine the effect of HVOF (High Speed Oxy-Fuel) coatings on wear behavior on steel and aluminum materials by using the best combination of Taguchi method which is one of the experimental design methods. Steel alloys (AISI 1040, AISI 4340, AISI 304) and Aluminum alloys (AA2024, AA7075, AA6082) are used as base materials for this purpose; WC / Co and WC / CoCr were chosen as coating material. Economy in litter material selection; and high abrasion resistance was determined as the criterion. In order to determine the abrasion resistance of the coatings made by HVOF method, optimum suitable litter material and coating material values were determined by using Taguchi method and validation experiments were performed using variance analysis. As a result of this study, S / N ratio was found as -10,45, substrate Al 2024, coating material WC-Co and load 30 N for the best wear behavior.

Keywords: HVOF method 1, Taguchi method 2, Wear 3.

1. Giriş

Al alaşımları düşük korozyon ve aşınma direncine sahip olmanın yanında hafiflik ve yüksek dayanım gücünden dolayı uzay savunma ve otomotiv endüstrisinde yaygın olarak tercih edilmektedir [1-3]. Köprü, inşaat, petrol endüstrisi, borular, valfler, yağ endüstrisinde kullanılan tanklar, gaz türbinleri, ısı değiştiriciler gibi birçok endüstriyel alanda metal ve alaşımları kullanılmaktadır. Bu makine elemanlarında kullanılan metal ve alaşımlarında karşılaşılan en önemli sorun ise erozyon ve korozyon olmuştur [4].

Aşınma, erozyon ve korozyon gibi etkilere maruz kalan makine elemanlarını bu etkilerden korumak ve ekonomikliği sağlamak amacıyla malzemelere yüzey kaplama veya yüzey işlemleri

*Sorumlu yazar: haticevarol@isparta.edu.tr

Geliş Tarihi: 08.08.2019, Kabul Tarihi: 20.03.2020

uygulanmaktadır [3,4]. Malzemelere ısı işlem, ısıl-kimyasal işleme, iyon aşılma ve bitirme işlemleri yüzey işlemleri olarak uygulanırken termal, fiziksel, kimyasal ve elektriksel olarak yüzey kaplama işlemleri uygulanmaktadır [3,4]

Yüzey kaplama işlemlerinden olan termal kaplama işlemleri; Yüksek hız oksit yakıt (HVOF), alev püskürtme, tel ark püskürtme, patlatma tabancası, hava veya vakum ortamında plazma püskürtme ve radyo frekans (RF) plazma püskürtme olmak üzere birçok gruba ayrılmıştır [5]. Malzeme sınırlamasının az olması, işlem sırasında meydana gelen ısı girişinin malzeme yapısını bozmaması ve kolay uygulanabilirliği termal kaplamaların yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur [6].

Termal spreyci kaplama yöntemlerinden olan HVOF (Yüksek Hızlı Oksit Yakıt) ve HVAF (Yüksek Hızlı Hava Yakıt) birçok çalışmaya konu olmuştur. HVOF kaplama yönteminde toz haldeki kaplama malzemesi sıcak gaz ortamında ısıtılarak hazırlanan yüzey üzerine yüksek parçacık hızı ile püskürtülerek istenen kaplamaların elde edilmesini sağlayan yöntemdir [7,8]. HVOF kaplama yönteminde düşük alev sıcaklığı (3000K'den daha az) ve yüksek parçacık hızında (500m/s civarında) kullanılarak düşük poroziteli, yüksek yoğunluklu, düşük oksidasyon oranlı, yüksek sertlik ve bağ gerilmesinin yanında ekonomik ve esnek kaplamalar elde edilir [9]. HVAF yönteminde yanma için saf oksijen yerine basınçlı hava kullanılır. Yüksek hızlı hava yakıt yöntemi olan HVAF düşük gözeneklilik, yüksek sertlik ve yapışma dayanımı elde edilen kaplama yöntemidir. Bu yöntemle oksidasyon önemli ölçüde azaltılabilir [10].

WC esaslı sermet karbür gibi birçok karbür kompozisyonlar HVOF gibi termal püskürtme yöntemleri kullanılarak son 20 yıldır başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Günümüzde bu malzemeler havacılık sektörüne ait kritik parçaların (piston ve şaft vb.) üretiminde kullanılmaktadır [9]. HVOF kaplanmış WC-esaslı sermet malzemeler yeterli tokluk ve yüksek sertlik elde edilen mükemmel tribolojik özelliklere sahiptir [11]. WC-Co sermet yüzey kaplamaları yüksek sertlik, aşınma direnci, termal kararlılık ve korozyon direncine sahip oldukları için birçok mühendislik parçasında yaygın olarak kullanılmaktadır [9]. WC-Co kaplamalar hava plazma püskürtme, düşük basınç plazma püskürtme, HVOF ve HVAF yöntemleri kullanılarak elde edilebilir [12]. WC-Co kaplamaların dezavantajı ekonomik olmamasıdır. WC-CoCr sermet kaplamaların yapısı sert WC fazı ve nispeten yumuşak CoCr metal anaftan oluşmaktadır. HVOF yöntemi ile elde edilen WC/CoCr kaplamalar sert ve yoğun yapıda olup bu nedenle iyi tokluk ve yüksek korozyon direncine sahiptirler. Bu kaplamalarda kaplama yapısındaki WC parçacıkları aşınma direncini sağlarken, CoCr yapışma özelliği ile daha yoğun kaplamaların üretimini sağlar.

Konu ile ilgili literatür incelemeleri yapıldığında HVOF kaplama yönteminin birçok çalışmaya konu olduğu belirlenmiştir. Literatür incelemeleri yapılırken kaplama yönteminin yanında aynı zamanda işlem parametrelerinin optimizasyonunu içeren çalışmalar da incelenmiştir. Fang ve arkadaşları HVOF yöntemi kullanılarak hazırlanan WC-CrC-Ni kaplamaların yüzey özelliklerini ve aşınma davranışına etkisinin incelenmesi ve optimize edilmesi üzerine yaptıkları çalışma sonucunda WC-CrC-Ni kaplamasının aşınmaya karşı mükemmel önleyici performans gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır [13]. Praveen ve arkadaşları Taguchi yöntemi kullanarak NiCrSiB-WC-Co HVOF kaplamaları erozyon aşınma davranışını optimize etme üzerine çalışmışlardır. Çalışmada alt malzeme olarak AISI 304 paslanmaz çelik kullanılmıştır. Taguchi yöntemi ile kaplama işlem parametreleri optimize edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada en etkili parametreler sıra ile püskürtme mesafesi, toz besleme oranı, yakıt akış oranı ve oksijen akış oranı olarak belirlenmiştir [14]. Özbek ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Woka 5810 tozları (%88 tungsten karbür -%12 kobalt) HVOF yöntemi ile kaplama yaparak yapılan kaplamaların aşınma performansı araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, kaplamaların konvansiyonel muadillerine göre daha yüksek bir mikro sertlik ve daha iyi aşınma direnci gösterdiği belirlenmiştir [15]. Varis ve arkadaşları yaptıkları çalışmada HVOF yöntemi ile Cr₃C₂-NiCr kaplanmış yapısal çeliğin yorulma performansını ele almışlardır. Çalışma sonucunda yüksek kinetik enerjili bir kaplama kullanarak; Cr₃C₂-NiCr kaplı yapısal çeliğin yorulma performansının benzer yüzey kalitesindeki kaplanmamış çelik ile karşılaştırıldığında, açıkça geliştiği belirlenmiştir [16]. Straffellini ve arkadaşları çalışmalarında değişik yüzey pürüzlülüklerine sahip dökme demir alt malzeme üzerine WC/CoCr kaplanmış ve kaplamaların aşınma davranışlarını incelemiştir. Çalışma sonunda yüzey pürüzlülüğü düştükçe sürtünme yüzey kalınlığında artış meydana geldiği ve yüzey pürüzlülüğü azaldıkça tribolojik sistemin adesiv parçasında artış meydana geldiği belirlenmiştir [17]. Zoi ve arkadaşları WC-10Co-4Cr HVOF kaplanmış malzemelerin aşınma direnci ve artık gerilme üzerine aşındırma parametrelerinin (kesme hızı, besleme oranı, keme derinliği) etkisini çalışmışlardır. Yazarlar kesme derinliği, besleme

oranını artırarak ve kesme hızını düşürerek aşınma direncinin arttığını belirlemişlerdir [18]. Karaoğlanlı ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada değişik kompozisyonlarda ki HVOF kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışlarını belirlemeye çalışmışlardır. Kaplama malzemesi olarak NiCrBSi-WC(50/50), NiCr(80/20), WC(88/12) ve Cr3C2-NiCr(75/25) kullanılmıştır. Alt malzeme olarak paslanmaz çelik kullanmışlardır. Çalışma sonucunda WC/CoCr kaplanmış numunelerde yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı elde edilmiştir [19]. Vignesh ve arkadaşları çalışmalarında HVOF sprey parametrelerinin porozite ve sertlik üzerine etkisini ele almışlardır. Çalışmada değiştirilen parametreler; oksijen akış oranı, yakıt akış oranı, toz besleme oranı, taşıyıcı gaz oranı ve spray mesafesi olarak belirlenmiştir. Çalışmada değiştirilen parametreler sonucu minimum porozite ve maksimum sertlik eldesi amaçlanmıştır. Burada en etkili faktör olarak oksijen gaz akış oranı olduğu belirlenmiştir [20]. Kumar ve arkadaşları hidro türbin uygulamalarında kullanılan 16Cr5Ni çeliğini HVAF ve HVOF termal kaplama yöntemlerini kullanarak WC/CoCr malzeme ile kaplamışlardır. Çalışmada amaç çamur (ıslak kum) erozyonunun kaplama üzerine etkisinin analiz edilmesidir. Çalışma sonucunda; WC/CoCr kaplanmış numuneler arasında HVAF yapılan kaplamalar, HVOF kaplamalara göre daha iyi aşınma direnci gösterdiği belirlenmiştir [21]. Singh ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, T91 çelik kazan borusu NiCrAlY kaplama HVOF yöntemiyle kaplanmıştır. Çalışmada kaplanan ve kaplanmayan alt malzemenin yüksek sıcaklık oksidasyon davranışına göre karşılaştırılması yapılmıştır. Çalışma sonucunda NiCrAlY kaplanmış malzemenin düşük korozyon oranına yol açan Al₂O₃, Cr₂O₃, NiO ve CrO koruyucu oksitlerin oluşumu nedeniyle yüksek sıcaklıkta oksidasyon ve korozyona karşı daha iyi direnç gösterdiği, kaplanmamış çeliğin ise yayılma ve korunmasız Fe₂O₃ oksit skalasının soyulması şeklinde yüksek korozyon oranına sahip olduğu görülmüştür [22]. Sadeghimeresht ve arkadaşları çalışmalarında, yüksek hızlı hava yakıtı (HVAF) ve yüksek hızlı oksijen yakıtı (HVOF) teknikleri ile oluşturulan Fe bazlı kaplamaların mikro yapısal özellikleri ve korozyon davranışlarını karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Gözenekliliği azaltmak ve kaplamaların korozyon direncini arttırmak için farklı toz bileşimi setleri ve farklı tane boyutları kullanılmıştır. Çalışma sonucunda HVAF kaplamaların HVOF kaplamalardan daha düşük gözeneklilik ve oksit içeriğine sahip olduğu görülmüştür [23].

Çalışmada aşınma dayanımını iyileştirmek amacıyla T6 ısıl işlem uygulanmış halde piyasadan temin edilen Alüminyum alaşımı malzemeler (AA2024, AA7075, AA6082) ile Çelik alaşımı malzemeler (AISI 1040, AISI 4340 ve AISI 304) üzerine HVOF kaplama yöntemi kullanılarak WC/Co ve WC/CoCr kaplama malzemesi sabit kaplama parametreleri ile kaplanmıştır. Yapılan kaplamaların aşınma davranışları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Taguchi yöntemi ve varyans (ANOVA) analizi ile değerlendirilmiştir. Çalışmada belirlenen alt malzeme ekonomik ve aşınmaya dayanıklı yeni bir malzeme olarak literatüre katkı sağlayacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzeme seçimi ve kaplama işlem hazırlıkları

Bu çalışmanın deneysel aşamasında altlık malzeme olarak piyasadan T6 yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmış halde temin edilmiş AA2024, AA6082 ve AA7075 Al alaşımları ile yine piyasadan hazır halde temin edilmiş AISI 1040, AISI 4340 ve AISI 304 çelik alaşımları kullanılmıştır. Çalışmada ticari olarak temin edilen altlık malzemelerin kimyasal kompozisyonları Tablo 1 ve Tablo 2’de verilmekte olup bu değerler firmadan temin edilmiştir.

Tablo 1. Alüminyum alt malzemelerin kimyasal kompozisyonu

	Fe	Si	Cu	Cr	Mn	Mg	Zn	Zi+Ti	Diğer	Al
AA2024	0,5	0,5	3,8-4,9	0,1	0,3-0,9	1,2-1,8	0,25	0,15	0,15	Kalanı
AA6082	0,5	0,7-1,3	0,1	0,15	0,4-1,0	0,6-1,2	0,2	-	0,15	Kalanı
AA7075	0,5	0,5	1,2-2,0	0,18-0,28	0,3	2,1-2,9	5,1-6,1	0,25	0,15	Kalanı

Tablo 2. Çelik alt malzemelerin kimyasal kompozisyonu

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
AISI 1040	0,40	0,80	0,04	0,05	-	-	-	-
AISI 4340	0,42	0,70	0,035	0,04	0,20	0,80	1,95	0,25
AISI 304	0,08	2	0,045	0,03	1,00	19	9	-

Kaplama malzemesi olarak WC/Co ve WC/CoCr malzemeler kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kaplama malzemeleri Oerlikon Metco tarafından aglomera sinterleme yöntemi ile üretilmiş tungsten karbür (% 10 kobalt, % 4 krom toz ve % 12 kobalt toz) tozlarıdır. Çalışmada kullanılan toz boyutları $35\pm 15\mu$ 'dir.

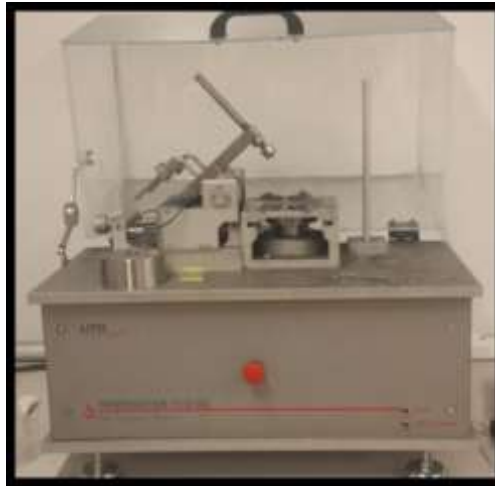
Termal kaplama işlemlerinde kaplama işlemi öncesi yüzey hazırlığı kaplamanın tüm yüzey boyunca homojen olması açısından önemlidir. Bu nedenle kaplama işlemi öncesinde farklı sertlik ve yüzey özelliklerine sahip numuneler 800 ve 1200 mesh zımpara ile zımparalanmıştır. Daha sonra numuneler asetonla temizlenmiş ve daha sonra Al_2O_3 (14 numara) ile kumlama işlemi uygulanmıştır. Kumlama işlemi altlık malzeme ile kaplama malzemesi arasında ara yüzey oluşumu özelliklerini iyileştirmek ve kaplamanın yüzeye tutunmasını sağlamak amacıyla yapılmaktadır.

2.2. HVOF Kaplama İşlemi ve Aşınma Deneyleri

Çalışmada termal kaplama yöntemi olarak HVOF kaplama tercih edilmiştir. HVOF kaplama sisteminde Metco Diamond Jet 2700 tip tabanca kullanılmıştır. Kaplama işlem parametreleri sabit olup Tablo 3'te verilmektedir.

Tablo 3. Kaplama parametreleri

Kaplama Malzemesi	Propan basıncı (MPa)	Hava basıncı (MPa)	Oksijen basıncı (MPa)	Alt malzeme sıcaklığı (°C)	Püskürtme mesafesi (mm)	Toz besleme oranı (g/dk)
WC/Co	0,7	0,6	1,03	80-90	200	32
WC/CoCr	0,75	0,6	1,03	80-90	200	32

**Şekil 1.** UTS Tribometer marka aşınma testi cihazı [24]

Kaplama işlemi yapılan malzemelerin aşınma davranışlarını belirlemek amacıyla aşınma deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler ASTM G133 standardına göre lineer ileri geri hareket eden bilyeli düz tribotester cihazı (Model: UTS Tribometer T10) kullanılarak yağlamasız ortamda yapılmıştır (Şekil 1). Deneylerde 6 mm çapında AISI 52100 çelik bilye karşı malzeme olarak kullanılmıştır. Deneyler 180mm/s kayma hızında ve 1000 m kayma mesafesinde yapılmıştır [24]. Deney sırasında numuneye 3 farklı yük (10N, 20N ve 30N) uygulanmıştır. Spesifik aşınma oranı Eş. 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_{sp} = \Delta m / d.F.S \quad (1)$$

Eşitlik 1’de verilen W_{sp} : spesifik aşınma oranı (mm^3/Nm), Δm : kütle kaybı (g)
 d :yoğunluk(g/cm^3),
 F : normal yük (N) ve S :kaytma mesafesi (m)’dir.

2.3. Taguchi metodu ve varyans analizi

Deneyisel çalışmalarda işlem parametrelerinin sonuçlara etkisinin belirlenebilmesi için klasik ve istatistiksel metodoloji deney tasarımı yöntemleri kullanılmakta olup Taguchi yöntemi bunlardan en yaygın olanıdır [8, 25, 26].

Taguchi metodu üründe ve süreçte, değişkenliği oluşturan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin en uygun kombinasyonunu seçerek ürün ve süreçteki değişkenliği en aza indiren bir deneysel tasarım yöntemidir [27]. Taguchi yönteminde deneylerden elde edilen sonuçlar sinyal/gürültü (S/N) oranına çevrilerek analiz yapılır. S/N oranı hesaplanmasında karakteristik tipine bağlı “nominal en iyi, en büyük en iyi ve en küçük en iyi” metotları kullanılır. En küçük en iyi olduğu durumda Eş. 2, en büyük en iyi olduğu durumda Eş. 3 ve Nominal en iyi olduğunda Eş. 4’te verilen formüller kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır.

$$S_N = -10 \log \frac{1^n}{n_{i=0}} y_i^2 \quad (2)$$

$$S_N = -\log \frac{1^n}{n_{i=0}} \frac{1}{y_i^2} \quad (3)$$

$$y = \frac{1^n}{n_{i=0}} y_i \quad (4)$$

$$S^2 = \frac{1^n}{n_{i=0}} y_i - y^2 \text{ dir.}$$

Varyans analizi (ANOVA) girdiler ve çıktılar arasında olası ilişki şiddetinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Deneyisel çalışmalarda sonuçların yorumlanmasında en önemli nokta deneylerde kullanılan işlem parametreleri ile deney sonrası elde edilen sonuçlar arasındaki ilişkinin belirlenmesidir [28].

Bu çalışmada Taguchi yöntemi kullanılarak HVOF yöntemi ile WC/Co ve WC/CoCr ile kaplanan alt malzemelerin aşınma davranışlarının belirlenmesi amaçlanmış olup bu yöntem için kullanılan işlem parametreleri Tablo 4’te, Taguchi L_{18} ($6^1 3^2$) ortogonal dizisi Tablo 5’te gösterilmiştir.

Tablo 4. Deneyler için seçilen işlem parametreleri

Seviye	Alt Malzeme Türü (A)	Kaplama Malzemesi Türü (B)	Uygulanan Yük(N) (C)
Seviye 1	AA 2024	Kaplamasız	10 N
Seviye 2	AA 6082		
Seviye 3	AA7075	WC-Co	20 N
Seviye 4	AISI 304		
Seviye 5	AISI 1040	WC-CoCr	30 N
Seviye 6	AISI 4340		

Tablo 5. Deney tasarımı planı

Proses Parametre Düzeyleri			
Deney No	Alt Malzeme Türü	Kaplama Cinsi	Uygulanan Yük
1	1	1	10
2	1	2	20
3	1	3	30
4	2	1	10
5	2	2	20
6	2	3	30
7	3	1	10
8	3	2	20
9	3	3	30
10	4	1	10
11	4	2	20
12	4	3	30
13	5	1	10
14	5	2	20
15	5	3	30
16	6	1	10
17	6	2	20
18	6	3	30

3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmanın deneysel kısmında kaplama öncesi kaplama malzemesinin yüzeye tutunma kabiliyetini arttırmak için zımparalama, parlatma ve kumlama işlemi uygulanarak yüzey hazırlığı yapılmış ve daha sonra kaplama işlemi numunelere uygulanmıştır. Kaplanmış haldeki numunelere ait fotoğraflar Şekil 2’de verilmektedir.

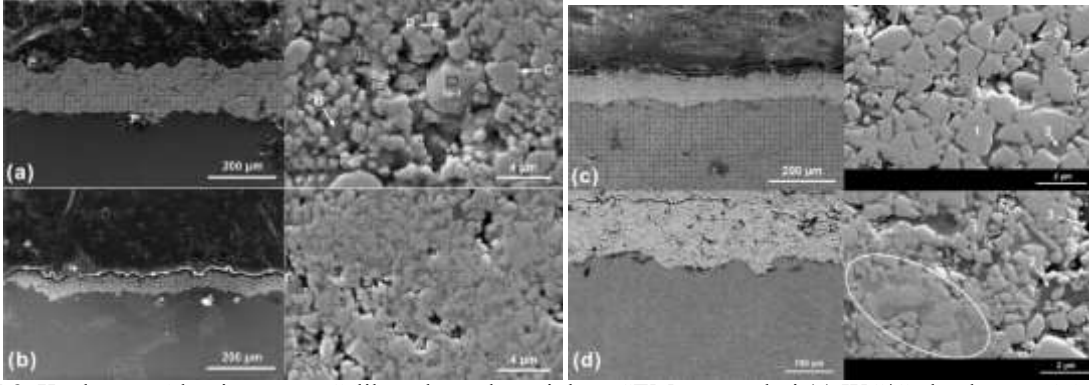


Şekil 2. Kaplanmış numunelerin makro görüntüleri

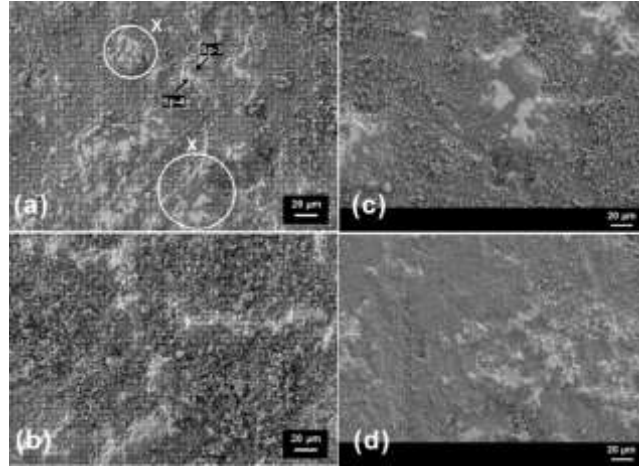
Ayrıca kaplama öncesi ve sonrası SEM incelemeleri yapılmıştır. Kaplama sonrası kaplama kalınlıkları ölçümü yapılarak ve detaylı SEM incelemeleriyle kaplamanın kalitesi belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 3). Ayrıca aşındırma işlemi sonrası da SEM incelemeleri yapılmıştır (Şekil 4).

Deneysel çalışmaların tercih edildiği durumlarda sistemi etkileyen faktör sayısı ne kadar fazla olursa deney sayısı da o kadar artmaktadır. Bu artış maliyetin artmasına da neden olmaktadır. Ayrıca deney yapılırken geçen zaman ve harcanan emek de kayıp olarak karşımıza çıkmaktadır. Tüm bu kayıpları ortadan kaldırmak amacıyla Taguchi yöntemi kullanılmaktadır. Taguchi metodunda sonuçlar S/N oranına göre analiz edilir. Çalışmada aşınma davranışı üzerinde işlem parametrelerinin etki seviyeleri %99 güven aralığında Varyans analizi (ANOVA) kullanılarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada Al alaşımından (Al 2024, Al 7075, Al 6082) ve Çelik alaşımlarından (AISI 1040, AISI 4340 ve AISI 304) hazırlanmış altlık malzeme üzerinde gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen aşınma değerleri ile hesaplanan sinyal/gürültü (S/N) oranları Tablo 6’da verilmektedir. Yüzey pürüzlülük ölçümleri SurfTest SV-2100m4p marka cihazda yapılmıştır.



Şekil 3. Kaplanmış Alüminyum ve Çelik malzemelere ait bazı SEM görüntüleri (a) WC/Co kaplanmış AA 2024 numunesi (b) WC/CoCr kaplanmış AA 2024 numunesi (c) WC/Co kaplanmış AISI 4340 numunesi (d) WC/CoCr kaplanmış AISI 4340 numunesi



Şekil 4. Aşınma deneyi sonrası Alüminyum ve Çelik malzemelere ait bazı SEM görüntüleri (a) WC/Co kaplanmış AA 2024 numunesi (b) WC/CoCr kaplanmış AA 2024 numunesi (c) WC/CoCr kaplanmış AISI 4340 numunesi (d) WC/Co kaplanmış AISI 4340 numunesi

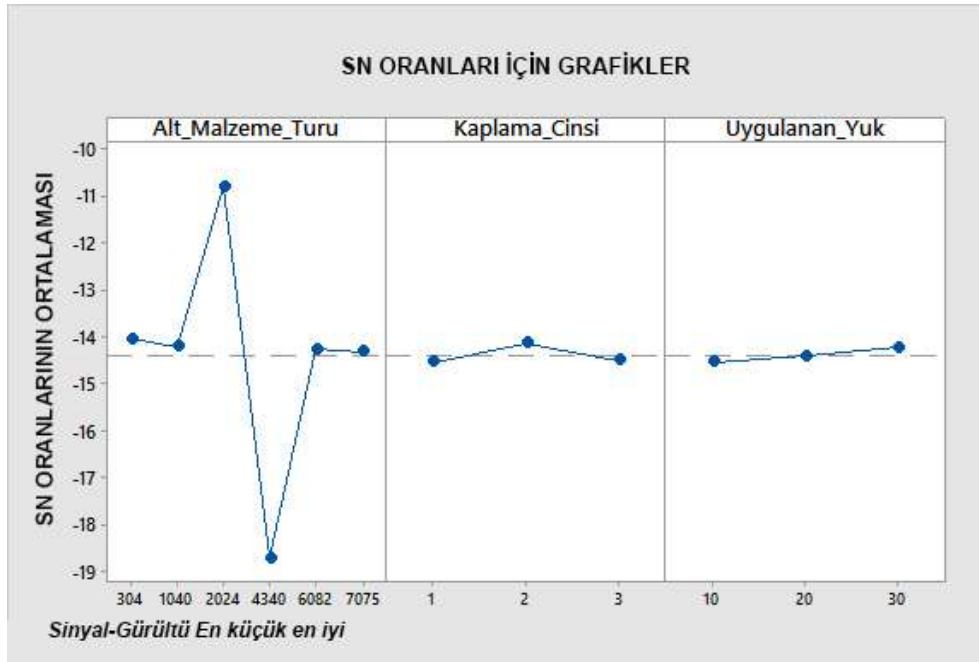
Tablo 6. Aşınmaya ilişkin analiz sonuçları

Proses Parametre Düzeyleri						
Deney No	Alt Malzeme Türü	Kaplama Cinsi	Uygulanan Yük	Aşınma Değerleri(g)	Sinyal/Gürültü (S/N) Oranı (dB)	
1	1	1	10	5,20	-14,32	
2	1	2	20	4,89	-13,78	
3	1	3	30	5,01	-13,99	
4	2	1	10	5,35	-14,56	
5	2	2	20	5,00	-13,97	
6	2	3	30	5,06	-14,08	
7	3	1	20	3,49	-10,85	
8	3	2	30	3,33	-10,45	
9	3	3	10	3,56	-11,02	
10	4	1	30	8,69	-18,78	
11	4	2	10	8,52	-18,60	
12	4	3	20	8,72	-18,81	
13	5	1	20	5,29	-14,46	
14	5	2	30	4,88	-13,76	
15	5	3	10	5,34	-14,55	
16	6	1	30	5,15	-14,23	
17	6	2	10	5,12	-14,18	
18	6	3	20	5,32	-14,51	

Tablo 6 L_{18} ortogonal diziliminde optimum aşınma değerleri için en iyi aşınma davranışı -10,45 S/N oranı bulunmuştur. Bu değer için Tablo 7'de A3B2C3 deney parametrelerine yani Al 2024 alt malzeme, WC-Co kaplama cinsi ve 30 N yük için en iyi aşınma davranışı elde edilmiştir.

Tablo 7. Faktör seviyeleri için ortalama sinyal/gürültü (S/N) oranları

Kontrol Faktörleri			
Düzyey	Alt Malzeme Türü (A)	Kaplama Cinsi (B)	Uygulanan Yük (C)
1	-14,03	-14,54	-14,54
2	-14,21	-14,13	-14,40
3	-10,78	-14,50	-14,22
4	-18,73		
5	-14,26		
6	-14,31		
Delta	7,96	0,41	0,32
Rank	1	2	3



Şekil 5. S/N oranı için sonuç tablosu

Taguchi tasarımlarında en çok tercih edilen istatistik değerlerden biri S/N oranı olup bu oran sağlam tasarımın performansını ölçmek için kullanılmaktadır. En yüksek S/N oranı deney tasarımında istenen optimum nokta olan en küçük değere hesaplanmış kütle kaybına karşılık gelmektedir [31]. Yapılan deneysel çalışmada optimum sonucu elde etmek için kullanılan parametre seviyelerinin en yüksek S/N oranı olan seviyeler dikkate alınmaktadır. Aynı şartlarda yapılacak olan deneysel çalışmalarda optimum aşınma davranışı belirlenirken Tablo 8 ve Şekil 5'teki değerler göz önünde bulundurulacaktır. Ayrıca Tablo 7 incelendiğinde en iyi aşınma davranışı A3B2C3 (Al 2024 alt malzeme, WC-Co kaplama malzemesi ve 30N yük) olduğu belirlenmiştir.

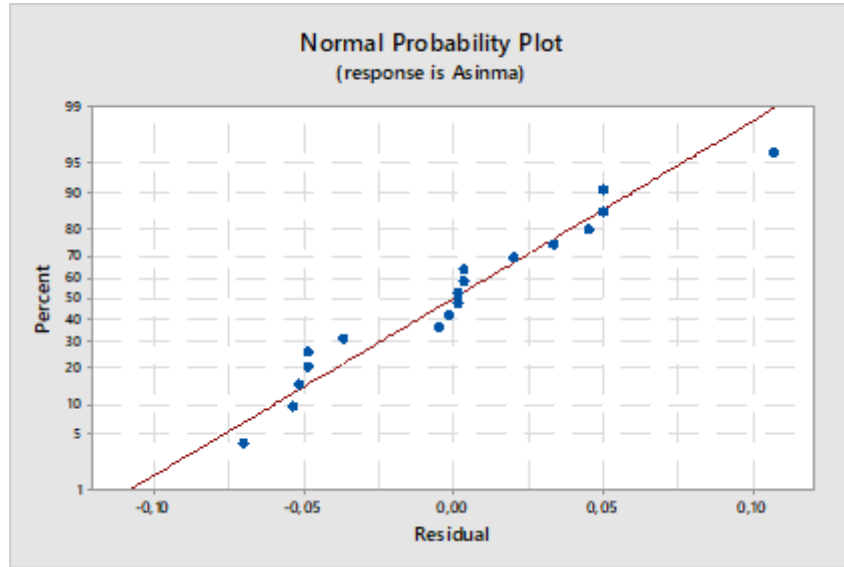
Yapılan Taguchi analizinde aşınma davranışı açısından en iyi sonucun A3B2C3 olduğu belirlenmiş olup bu sonuç tek başına yeterli değildir. Elde edilen sonuçların belirlenen bu parametrelerin birbiri ile ilişkileri ve deney sonucuna olan katkılarının (% olarak) belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla çalışmada Varyans analizi de yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları Tablo 8'de verilmektedir.

Tablo 8. Aşınma direnci için Varyans analizi (S/N oranına göre)

Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Katkı Oranı	Ortalama Kareler Toplamı	F	p
Alt Malzeme Türü	5	43,7137	99,27%	8,74275	1921,48	0,000
Kaplama Cinsi	2	0,2046	0,46%	0,10232	22,49	0,001
Uygulanan Yük	2	0,0796	0,18%	0,03982	8,75	0,010
Hata	8	0,0364	0,08%	0,00455		
Toplam	17	44,0344	100,00%	-		

S=0,0674537 R-Sq=99,92 R-Sq(adj)=99,882

Tablo 8 incelendiğinde; alt malzeme türü, kaplama cinsi ve uygulanan yük parametrelerine ilişkin p değerlerinin istatistiksel açıdan anlamlı olduğu ($p < 0,05$) ve en yüksek F değerinin alt malzeme türü parametresine ait olduğu görülmektedir. Elde edilen bulgular, alt malzeme türü, kaplama cinsi ve uygulanan yük parametrelerinin aşınma üzerindeki etkisinin istatistiksel açıdan anlamlı olduğunu göstermektedir. Varyans analizinden elde edilen bulguların anlamlı olup olmadığını belirleyebilmek amacıyla artıkların normal olasılık diyagramı incelenmiştir. Aşınma için çizdirilen grafik Şekil 6'da gösterilmektedir.

**Şekil 6.** Aşınmanın sonuç değişken olduğu durum için artıklara ait normal olasılık diyagramı**Tablo 9.** Deney sonucu ve Taguchi tahmini arasındaki hata

A (Alt malzeme)	B (Kaplama cinsi)	C (Uygulanan yük)	Deney Sonucu	Taguchi Tahmini	Mutlak Fark	% Mutlak Hata
2	3	30	5,06	5,11	0,05	1,02
6	3	20	5,32	5,27	0,05	0,93

Taguchi metoduna göre, optimal sonuçları verecek parametrelerin tahmininden sonra, optimizasyonda son aşama olarak doğrulama deneyleri yapılmakta ve yapılan optimizasyonun doğruluğu kontrol edilmektedir. Önceden tespit edilen aşınma sonuçları için rastgele seçilen iki adet kontrol deneyleri sonucunda elde edilen deney sonuçlarının ortalaması alınarak sonuçların güvenilirliği belirlenmeye çalışılmıştır. Buna göre en iyi aşınma değerlerinin elde edilmesinde, optimize edilmiş aşınma parametreleri Tablo 8'de verilmiştir. Tablo 8 incelendiğinde deney sonucu 5,32 elde edilirken Taguchi tahmini 5,27 elde edilmiş olup değerlerin birbirine çok yakın olması Taguchi metodunun yapılan çalışmada başarılı bir şekilde uygulanabildiğini göstermektedir.

4. Sonuç ve Öneriler

Çalışmada HVOF yöntemiyle kaplanmış malzemelerin aşınma davranış optimizasyonu (kaplama malzemesi ve altlık malzeme açısından) Taguchi yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekildedir.

Dizilime göre deneyler yapılarak S/N oranları elde edilmiştir. En küçük en iyi S/N denklemi kullanılmış ve S/N oranında en büyük değer aranmıştır. Aranan en büyük değer aşınma davranışı en iyi özellikte olan kaplama parametrelerini vermiştir. Bu çalışmada en iyi aşınma davranışı -10,45 S/N oranında, Al 2024 alt malzeme, WC-Co kaplama malzemesi ve 30 N yük parametrelerine sahip numunelerden elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Aşınma için tüm deneylerin hata yüzdeleri ortalaması dikkate alındığında; Taguchi metodu ile elde edilen tahmini sonuçların hatası %1 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda Taguchi tahmininin yaklaşık %99 doğrulukta olduğu belirlenmiştir.

Teşekkür

5036-YL1-12 no'lu proje ile deneylerimiz için maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) yönetim birimi başkanlığına teşekkür ederiz

Yazarların Katkısı

Bu makalenin hazırlanmasında tüm yazarlar eşit oranda katkı sunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] ASM International Handbook Committee, 2005. ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 10th Edition, Ohio.
- [2] Davis J.R. 2001. Alloying: Understanding the Basics, ASM International, 1st Edition Ohio.
- [3] Alcotec, Understanding The Alloys of Aluminum. 2018 <http://www.alcotec.com/us/en/education/knowledge/techknowledge/understanding-the-alloys-of-aluminum.cfm> (Erişim Tarihi: 26.09.2018).
- [4] Islak S., Özorak C., Küçük Ö., Akkaş M., Sezgin T.S. 2015. Microstructure And Hardness Properties of High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) Sprayed WCCo-SiC Coatings. Kastamonu University Journal of Engineering and Sciences, 1 (1): 1-7.
- [5] Varol Özkavak H. 2013. Plazma ile Polimer Kaplanmış Metalik Malzemelerin Bazı (Tribolojik) Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [6] Herman H., Sampath S., McCune R. 2000. Thermal Spray: Current Status And Future Trends. Mat. Res. Soc. Bull., 25 (7): 17-25.
- [7] Pawlowski L. 2008. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. 2nd ed., New Jersey, ABD: Wiley&Sons Ltd, 7: 291-381.
- [8] Praveen A.S., Sarangan J., Suresh S., Channabasappa B.H. 2016. Optimization and Erosion Wear Response of NiCrSiB/WC-Co HVOF Coating Using Taguchi Method. Ceramic International, 42 (1): 1094-1104.
- [9] Özbek Y.Y., Canikoğlu N., İpek M. 2016. The Mechanical Properties and Wear Resistance of HVOF Sprayed WC-Co Coatings. Acta Physica Polonica A, 129 (4): 600-603.

- [10] Guo R.Q., Zhang C., Chen Q., Yang Y., Li N., Liu L. 2011. Study of Structure and Corrosion resistance of Fe- Based Amorphous Coatings prepared by HVAF and HVOF. *Corrosion Sciences*, 53 (1): 2351-2356.
- [11] Bolelli G., Lusvarghi L., Barletta M. 2009. HVOF-Sprayed WC-CoCr Coatings on Al Alloy: Effect of coating Thickness on the Tribological Properties. *Wear*, 267 (1): 944-953.
- [12] Geng Z., Hou S., Shi G., Duan D., Li S. 2016. Tribological Behaviour at Various Temperatures of WC-Co Coatings Prepared Using Different Thermal Sparying Techniques. *Tribology International*, 104 (1): 36-44.
- [13] Fang W., Cho T.Y., Yoon J.H., Song K.O., Hur S.K., Youn S.J., Chun H.G. 2009. Processing Optimization, Surface Properties and Wear Behavior of HVOF Spraying WC-Cr-Ni Coating. *Journal of Materials Processing Technology*, 209: 3561-3567.
- [14] Praveen A.S., Sarangan J., Suresh S., Channabasappa B.H. 2016. Optimization and Erosion Wear Response of NiCrSiB/WC-Co HVOF Coating Using Taguchi Method. *Ceramics International*, 42: 1094-1104.
- [15] Özbek Y.Y., Canikoğlu N., İpek M. 2017. The Surface Properties of WC-Co-Cr Based Coatings Deposited by High Velocity Oxygen Fuel Spraying. *Acta Physica Polonica Series*, 131 (1): 186-189.
- [16] Varis T., Suhonen T., Calonius O., Čuban J., Pietola M., 2016. Optimization of HVOF Cr₃C₂-NiCr Coating for Increased Fatigue Performance. *Surface&Coatings Technology*, 305 (1): 123-131.
- [17] Straffelini G., Federici M., Menapace C., Moscatelli A., Gialanella S. 2016. Effect of Roughness on the Wear Behavior of HVOF Coatings Dry Sliding Against A Friction Material. *Wear*, 368-369: 326-334.
- [18] Zoei M.S., Sadeghi M.H., Salehi M. 2016. Effect of Grinding Parameters on the Wear Resistance and Residual Stres of HVOF-Deposited WC-10Co-4Cr Coating. *Surface&Coatings Technology*, 307: 886-891.
- [19] Karaoğlanlı A.C., Oge M., Doleker K.M., Hotamis M. 2017. Comparison of Tribological Properties of HVOF Sprayed Coatings with Different Composition. *Surface&Coatings Technology*, 318: 299-308.
- [20] Vignesh S., Shanmugam K., Balasubramanian V., Sridhar K. 2017. Identifying the Optimal HVOF Spray Parameters to Attain Minimum Porosity and Maximum Hardness in Iron Based Amorphous Metallic Coatings. *Defence Technology*, 13: 101-110.
- [21] Kumar R.K., Kamaraj M., Seetharamu S., Anand Kumar S. 2017. A Pragmatic Approach And Quantitative Assessment Of Silt Erosion Characteristics of HVOF and HVAF Processed WC-CoCr Coatings and 16Cr5Ni Steel for Hydro Turbine Applications. *Materials and Design*, 132: 79-95.
- [22] Singh G., Bala N., Chawla V. 2017. High Temperature Oxidation Behaviour of HVOF Thermally Sprayed NiCrAl Coating on T-91 Boiler Tube Steel. *Materials Today: Proceedings*, 4: 5259-5265.
- [23] Sadeghimeresht E., Markocsan N., Nylén P. 2017. Microstructural Characteristics and Corrosion Behavior of HVAF- and HVOF-Sprayed Fe-Based Coatings. *Surface&Coatings Technology*, 318: 365-373.
- [24] Şahin Ş. 2019. Taguchi Yöntemi Kullanılarak WC/Co, WC/CoCr HVOF Kaplamanın Optimizasyonu ve Aşınma Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [25] Şirin E., Şirin Ş., Turgut Y., Korkut İ. 2015. AISI D2 Soğuk İş Takım Çeliğinin Frezelenmesinde Yüzey Pürüzlülüğünün Taguchi Metodu ile Optimizasyonu. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 3 (1): 132-144.
- [26] Turgut E., Dikici A. 2011. Optimization of design parameters of co-axial heat exchanger with with Taguchi method. 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), Elazığ, 278-281.
- [27] Düzyol S. 2016. Taguchi Deneysel Tasarım Metodu Kullanılarak Karadon (Zonguldak) Kömürünün Yağ Aglomerasyonu Davranışının İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31(2): 77-84.

- [28] Yalçın N., Kayır Y., Erkal S. 2017. AA 2024 Alüminyum Alaşımına Uygulanan Yaşlandırma Yöntemlerinin İşlenebilirliğe Etkisinin Taguchi ve ANOVA ile Araştırılması. Gazi Üniversitesi Politeknik Dergisi, 20 (4): 743-751.
- [29] Yaka H., Akkuş H., Uğur L. 2016. AISI 1040 Çeliğinin Tornalamasında Kesme Parametrelerinin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisinin Taguchi Metodu ile Optimizasyonu. CBÜ Fen Bilimleri Dergisi, 12 (1): 283-288.
- [30] Bilici M.K., Bakır B., Bozkurt Y., Çalış İ. 2016. Sürtünme Karıştırma Nokta Kaynak Tekniği ile Birleştirilen Farklı Alüminyum Levhaların Taguchi Analizi. Pamukkale Üniversite Müh. Bil. Dergisi, 22 (1): 17-23.
- [31] Gür A.K., Kaya S. 2017. PTA Kaplamalarda Abrasive Aşınma Davranışının Değerlendirilmesinde; Bir Taguchi Yaklaşımı. Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 29 (2): 195-202.

Araştırma Makalesi / Research Article

Dalgacık Dönüşümlü Yapay Sinir Ağlarıyla Günlük Akım Serilerinin Tahmini

Erol YABAR, Mehmet Cihan AYDIN*

*Bitlis Eren Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bitlis
(ORCID: 0000-0002-1158-4270) (ORCID: 0000-0002-5477-1033)*

Öz

Yapay Sinir Ağları (YSA) insan beyninin geçmiş tecrübelerinden ve eğitiminden yola çıkarak karmaşık problemleri kapalı kutu şeklinde çözmeye yarayan gelişmiş bir yöntemdir. Çok fazla değişken içeren hidrolojik süreçlerin parametrik modelleri yerine YSA gibi kapalı kutu modellerin kullanımı daha kullanışlı olabilmektedir. Özellikle, akarsulardaki günlük veya aylık akım serileri su yapılarının güvenli şekilde tasarımı için önem arz eder. Bu çalışmada Bitlis Deresi'ne ait 2008-2011 yılları arası günlük akım serileri YSA yardımıyla modellenmiştir. Bu amaçla, standart ve dalgacık dönüşümlü olmak üzere iki farklı YSA modeli kullanılmıştır. Standart YSA modeli istatistiksel olarak iyi sonuç vermekle birlikte yıl içindeki ekstrem pik debileri tahmin etmekte yetersiz kalmıştır. Dalgacık dönüşümlü YSA model ise ekstrem pik debilerle birlikte daha yüksek doğrulukta sonuç vermektedir. Elde edilen sonuçlara balı olarak akarsulardaki akım serilerinin tahmininde dalgacık dönüşümlü YSA modellerin oldukça başarılı olduğu ve bu gibi hidrolojik süreçlerin modellenmesinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Yapay sinir ağları, dalgacık dönüşümü, akım serileri, Bitlis Deresi

Estimation of Daily Flow Series by Wavelet Transformed Artificial Neural Networks

Abstract

Artificial Neural Network (ANN) is an advanced method which can be used to solve complicated problems as a black-box model based on experience and training of human brain. The use of black-box models such as ANN can be more useful than the multi-parameters model for hydrological process. Especially, the daily and monthly flow series of the streams is most important to design and operate the water structures safely. In this study, the daily flow series between 2008 and 2011 were modelled using ANN models. For this purpose, two different ANN models that are standard and wavelet transformed ANN models were used. Although the standard ANN model gave good results statistically with high correlation, it is insufficient to estimate the extreme peak flow values in the year. Wavelet-ANN (WANN) model yielded more accurate results with the extreme peak flow values. Depending on the findings, it is concluded that the WANN models is quite successful to estimate the flow series of the stream and it can be easily used in modelling such hydrological process.

Keywords: Artificial neural network, wavelet transform, flow series, Bitlis Stream.

1. Giriş

Ülkemizde ve dünyada artan nüfusa ve buna bağlı suya ihtiyaçların artmasından dolayı suyun ve su kaynaklarının etkili bir şekilde kontrolünün sağlanması, su kaynaklarının akım özellikleri hem nitel hem nicel özelliklerin belirlenmesi önem arz etmektedir. Fakat doğal olaylar, iklimin değişmesi gibi nedenler su kaynaklarının debi akışını değiştirmekte ve bunun kontrolünün sağlanmasını zorlaştırmaktadır. Mühendislik çalışmalarıyla suyun kontrolünün sağlanması için öncelikle zaman içinde gelebilecek suyun tahminini yapmak gerekir. Fakat hidrolojik olaylar çok sayıda rastgele değişken içerdiğinden bu süreçlerin tahminleri oldukça güçtür. Bu tür çalışmalarda sıkça istatistik yöntemlerden

*Sorumlu yazar: mcaydin@gmail.com

Geliş Tarihi: 22.08.2019, Kabul Tarihi: 20.03.2020

faaydalanılmaktadır. Son yıllarda gelişme eğilimi göstermekte olan Yapay Sinir Ağları (YSA) özellikle hidrolojik süreçler gibi çok fazla rastgele değişken içeren verilerin kapalı kutu analizinde başarılı olduğu görülmektedir. Yapay Sinir Ağları insan beyninin çalışma prensibinden esinlenerek geliştirilen bilgisayar programlarıdır [1]. YSA bilgisayar programına öğretmeyi sağlayarak olaylar hakkında tahmin modeli oluşturmak için kullanılan yöntemdir.

Literatürde Yapay Sinir Ağları (YSA) kullanılarak pek çok nehirde benzer çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir: Kızılaslan vd. [2] Aşağı Sakarya Nehri akımlarını yapay sinir ağları kullanarak yüksek bir doğrulukla tahmin etmişlerdir. Okkan ve Mollamahmutoğlu [3] Yiğitler Çayı günlük akımlarını, regresyon modeli ve YSA ile modellemiş, YSA ile kurulan modelin regresyon modeline göre daha başarılı olduğunu belirtmişlerdir. Gemici vd. [4] akarsulardaki debi değişimlerinin YSA modelleri üzerinde çalışmış ve bu tür hidrolik süreçlerde oldukça etkili olduğunu göstermişlerdir. Hsu vd. [5] ABD'deki Mississippi akarsu havzası üzerindeki günlük yağış-akış modellemesi için farklı modelleri (Kavramsal, klasik ve YSA gibi) içeren kapsamlı bir çalışma yürütmüştür. Bu çalışma sonucunda YSA tekniğinin diğer kavramsal ve klasik yöntemlerden çok daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir. Nourani vd. [6] çalışmalarında, ikinci bir yöntem olarak dalgacık dönüşümlü ANFIS modelini kullanarak iki ana değişkenli zaman serilerini dalgacık dönüşümü kullanarak bazı çok frekanslı zaman serilerine ayırtmıştır. Nourani vd. [6] dalgacık dönüşümleriyle verilerin ön işleminin yapay sinir ağları modellerinin tahmin yeteneğini arttırdığını belirtmişlerdir. Yüksek tahmin ve iyileştirme yeteneklerinden dolayı son yıllarda birçok araştırmacı hidrolojik zaman serilerinin tahmin ve modellemesinde dalgacık dönüşümlü yapay sinir ağları (WANN) modellerini kullanmaya başlamıştır [7-11]. Nourani vd. [12] yağış-akış ilişkisinin modellenmesi için iki farklı hibrid yapay zekâ modeli önermişlerdir. Alizadeh vd. [10] Told akarsu havzasının gelecekteki yağış ve akış tahminleri için dalgacık dönüşüm ve yapay sinir ağlarının birleşimi (WANN) yeni bir yöntem önermiştir. Çalışma sonucu önerilen yöntemin klasik yöntemlere göre daha iyi sonuç verdiğini göstermiştir. Dalgacık dönüşümü, 1980'lerin başından bu yana artan bir popülerlikle kullanılmaktadır. Ancak Fourier dönüşümünün yaygın olarak kullanılmasının bazı sakıncaları doğmuştur. Frekans alanına dönüşümde zaman bilgisi kaybolduğu belirtilmektedir. Bir sinyalin Fourier dönüşümüne bakarken, belirli bir olayın ne zaman gerçekleştiğini söylemek imkânsızdır ancak dalgacık analizi, daha kesin düşük frekanslı bilgi almak istediğimiz uzun zaman aralıklarının ve yüksek frekans bilgisi istediğimiz daha kısa aralıkların kullanılmasına olanak sağlar [6]. Dalgacık dönüşümleri, ana zaman serilerinin faydalı ayrıştırılmalarını sağlar, böylece dalgacık dönüşümlü veriler, çeşitli çözünürlük seviyelerinde yararlı bilgiler yakalayarak tahmin modelinin kabiliyetini geliştirir. Bu nedenle, giriş verisi olarak çok ölçekli sinyaller kullanan bir hibrid ANN-dalgacık modeli, tek bir model girişi yerine daha muhtemel tahminler sunabilir [13].

Debi ölçümü zor ve masraflı bir işlem olduğundan, geçmiş akım verilerinden yararlanarak gelecekteki akım değerlerin tahminin yapılması su kaynakların kullanımı ve kontrolü açısından önemli bir konudur. Su yapılarının tasarımı açısından en önemli hidrolojik veri, akarsuların uzun yıllar boyu getirdikleri debi miktarlarıdır. Akarsu debileri belirlenmesinde ölçümlerin yanında birçok ampirik bağıntı da geliştirilmiştir. Fakat geleceğe dönük akış tahminleri, eksik verilerinin tamamlanması gibi işlemlerde zaman serilerinin analizi önemlidir. Son yıllarda yapılan çalışmalar göstermiştir ki; YSA gibi sezgisel yöntemler çok fazla değişken ve belirsizlik içeren hidrolojik süreçlerin modellemesinde oldukça etkilidir. Bu yöntemlerle dalgacık dönüşümü gibi tekniklerin birlikte uygulanması periyodik yapıları süreçlerin daha başarılı bir şekilde modellemesine katkıda bulunabilmektedir. Bu çalışmada Bitlis Çayı akım verilerinin dalgacık dönüşümlü yapay sinir ağlarıyla modellemesine çalışılmıştır. Öncelikle Bitlis Çayı üzerinde DSİ akım gözlem istasyonlarından temin edilen günlük akım verileri dalgacık dönüşümüne tabi tutulmuş daha sonra da yapay sinir ağları yöntemi kullanılarak akışların yeni tahminleri yapılmıştır. Dalgacık dönüşümlü ve dönüşümsüz YAS modelleme sonuçları karşılaştırmalı olarak verilerek modellerin performansları tartışılmıştır.

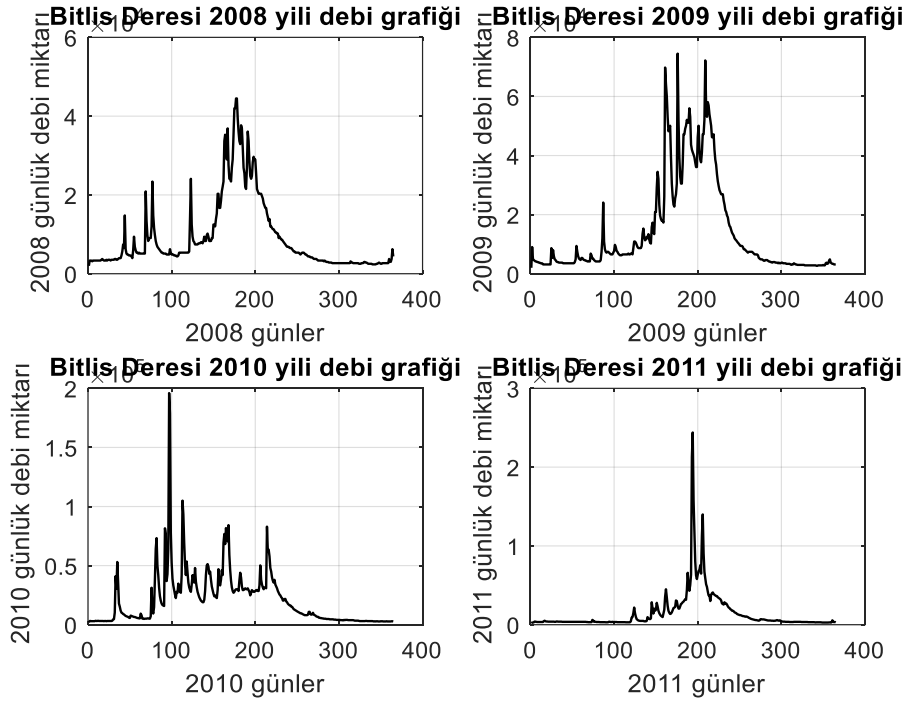
2. Materyal ve Metot

2.1. Yapay Sinir Ağları

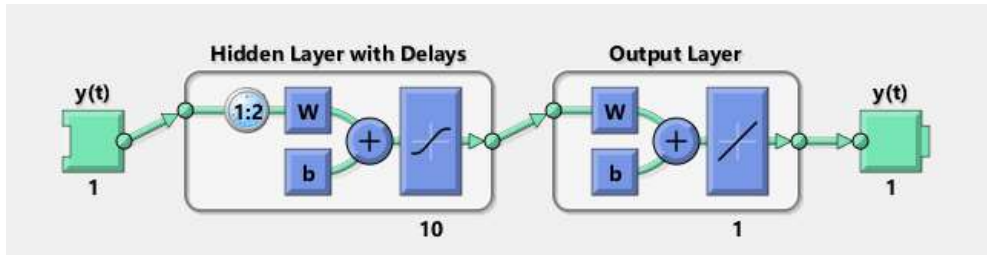
Yapay sinir ağları, insan beyninin çalışma mekanizması taklit edilerek geliştirilen ve beyin gerçekleştirdiği temel işlemlere belirli bir yaklaşımla ulaşmayı amaçlayan bir mantıksal programlama

teknîğidir. İnsan beyninin taklit edilmesi çalışmalarında temel amaç, beynin paralel olarak çalışma, öğrenme, karar verme, esneklik ve yeni duruma adaptasyon özelliklerinin modellenmeye çalışılmasıdır. Yapay sinir ağları, yapılarına göre, İleri Beslemeli (*Feedforward*) ve Geri Beslemeli (*Feedback*) ağlar olmak üzere iki şekilde sınıflandırılırlar. İleri Beslemeli yapay sinir ağlarında nöronlar arasındaki iletişim giriş katmanından çıktı katmanına doğru tek yönlü bağlantılarla iletilir. Nöronlar bir katmandan diğer bir katmana bağlantı kurarlarken, aynı katman içerisindeki nöronlar birbirleriyle bağlantılı değildir. Bu nedenle ileri beslemeli yapay sinir ağlarında, nöronlar arasındaki bağlantılar bir döngü oluşturmamakta ve bu ağlar girilen verilere hızlı bir şekilde çıktı üretebilmektedirler. Geri Beslemeli veya Yinelemeli (*Recursive*) yapay sinir ağları, ileri beslemeli ağların aksine dinamik bir yapıya sahiptir. Geri beslemeli yapay sinir ağlarında, çıktı veya ara katmanlardaki nöronlar çıktılarını giriş veya önceki ara katmanlardaki nöronlara tekrar girdi olarak iletirler. Böylece bilgi hem ileri hem de geri yönde aktarılmış olmaktadır. Geri beslemeli yapay sinir ağları dinamik hafızaya sahiptir ve bir andaki çıktı hem o andaki hem de önceki girdileri yansıtmaktadır [14].

Bu çalışmada Dicle nehrini besleyen Bitlis Deresine ait günlük akım serileri kullanılacaktır. DSİ akım gözlem istasyonlarından elde edilmiş ve Şekil 1’de verilen günlük akım serileri akım şeması Şekil 2’de verilen YSA sistemine girilerek modellenmiştir. Şekil 2’de gösterilen ağ açık döngü biçiminde oluşturulacak ve eğitilecektir. Kullanılan yapay sinir ağ yapısında 10 nöronlu 2 gecikmeli gizli katman (*Hidden layer with delays*) ve 1 çıktı katmanı (*output layer*) bulunmaktadır.



Şekil 1. Bitlis Deresine ait 2008-2011 debi verileri grafiği



Şekil 2. Yapay sinir ağ yapısı

Problem tanımı olarak;

$$y(t)=f(y(t-1),y(t-2),y(t-3),\dots,y(t-d)) \quad (1)$$

Buradaki, d =gecikme sayısıdır. Gizli katmana giren veriler w , b gibi ağırlık katsayıları ve fonksiyon ile işlem yapıp girdiler üzerinde çıktı değerleri üretmektedir. Buradaki asıl işlem ağırlıklar ayarlanarak hatayı en aza indirmektir. Ağırlık ayarlanıp hata en aza indirildiğinde ağırlık öğrenmesi tamamlanmış oluyor. YSA geri yayılım hesaplamasında, türevi kolay alınmasından ve sürekli olmasından dolayı, işlem kolaylığı sağlayan sigmoid transfer fonksiyonu kullanılmıştır [15]. Bunun dışında Tansig, Satlin, Purelin gibi transfer fonksiyonları da kullanılmaktadır. Yapay sinir ağ yapısı ekranın bu aşamasında kullanıcıya katmandaki nöron sayısını ve gecikme sayısını değiştirme imkânı vermekte ağırlık performansı düşük çıktığında bu değerler değiştirilerek en iyi performansı veren değerler denenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. YSA model sonuçları

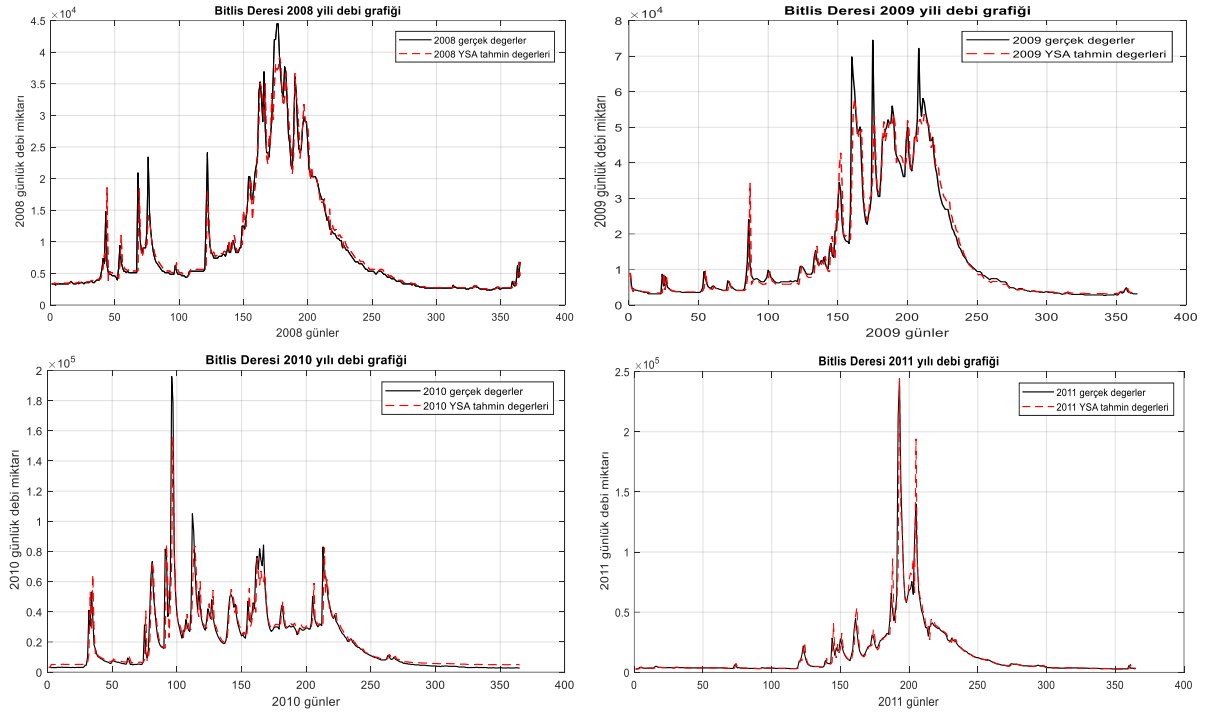
Farklı yılların akım serileri için yapay sinir ağına girilen nöron sayısı ve gecikme değerleri ile oluşan eğitimin ve testin regresyon değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Eğitim ve test regresyon oranlarının genel olarak %90’ın üzerinde bir başarıları olduğu görülmektedir. Sadece 2010 yılına ait eğitim regresyon katsayısı en küçük değer olan %88 olarak gerçekleşmiştir. Test oranında ise yine 2010 yılı %91 ile en düşük regresyon oranına sahiptir. 2010 yılındaki bu sapmanın nedeni Şekil 1’de görüldüğü gibi 90. günlerde gerçekleşen aşırı büyük pik debi değeridir.

Tablo 1. Eğitim ve test sonuçlarının regresyon değerleri

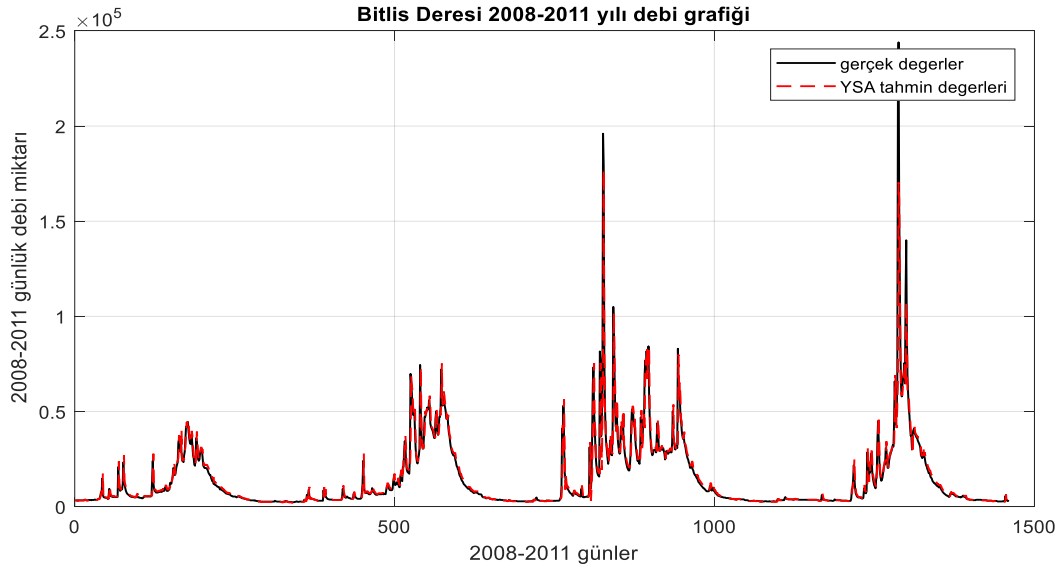
Yıl	Gizli katman nöron sayısı	Gecikme sayısı	Regresyon	
			Eğitim	Test
2008	10	2	0,974	0,962
2009	10	2	0,974	0,988
2010	10	2	0,876	0,912
2011	10	2	0,937	0,968

Eğitimi bittiğinde sonra YAS yardımıyla tahmin edilen ve gerçek akım değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3’de verilmiştir. Şekil 4’de ise 2008-2011 yılları arası tüm günlük akım değerleri tek bir zaman serisi olarak analiz edilmiştir. 2010 ve 2011 yıllarındaki gerçekleşen pik değerlerin diğer yıllara oranla oldukça büyük gerçekleştiği görülmektedir. Bu pik değerler mevsimsel değişim tahminlerini olumsuz etkilemektedir. Bu grafikler incelendiğinde pik debiler dışında kullanılan modelin çok iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Şekil 5’te analiz edilen tüm yılların grafiksel başarı istatistikleri ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu istatistiklere göre modelin en başarılı olduğu yıl 2008 yılı verileridir. Bu yılda eğitim, geçerlilik ve test istatistiklerinin de en iyi olduğu görülmektedir. En düşük değerler ise aşırı pik debilerden dolayı, %90 ve %93 regresyon ile yine 2010 ve 2011 yıllarında gözlenmiştir. Tüm yıllar için ortalama regresyon %94.6 gibi bir regresyon elde edilmiştir.

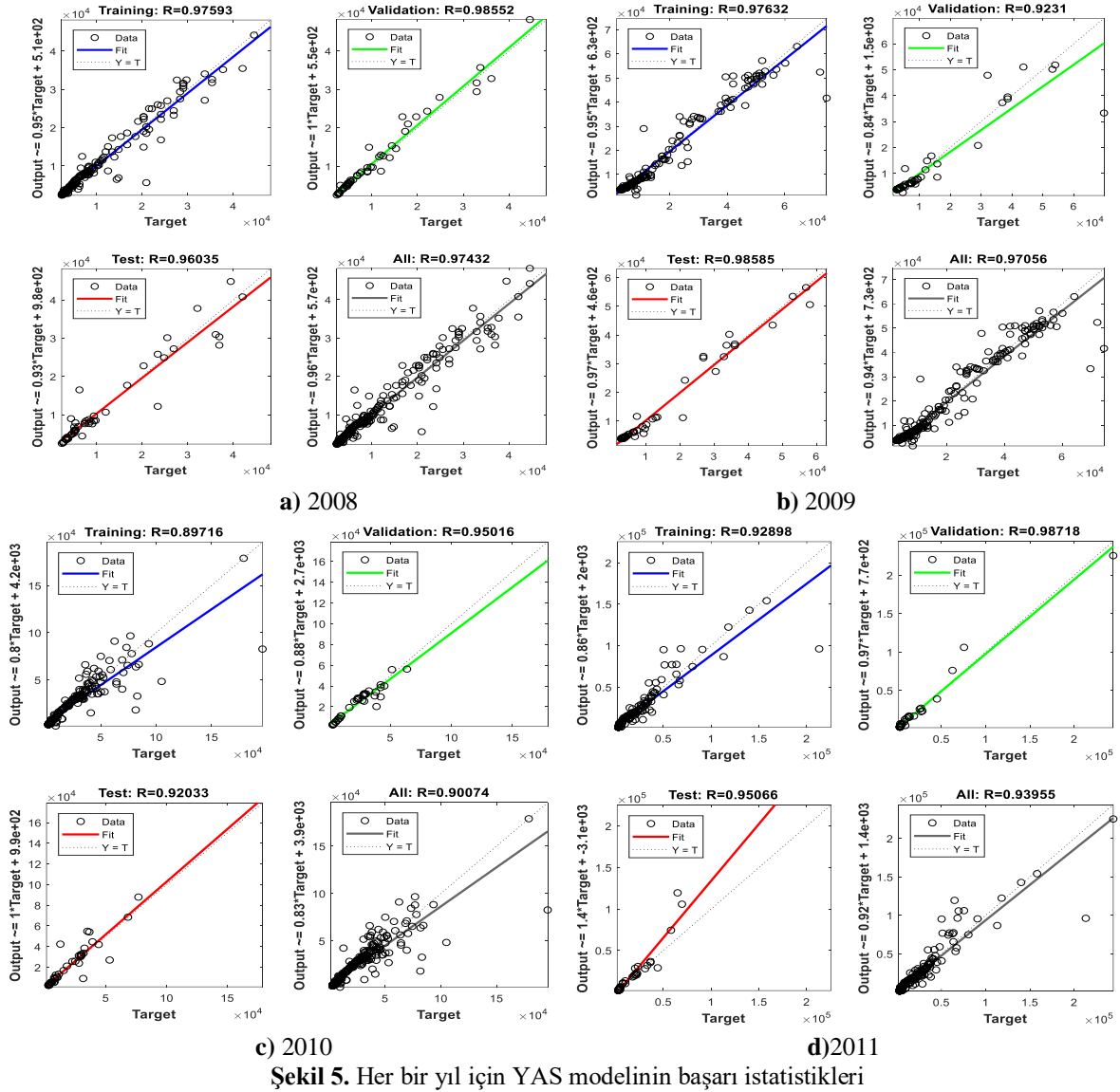
Genel olarak modelin pik debilerde genel trende daha yakın olduğundan daha küçük değerler verdiği gözlemlenmiştir. İstatiksel açıdan bakıldığında bunun beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir. Ancak hidrolojik süreçler bakımından pik debilerin özellikle taşkın kontrolü açısından anlamları büyüktür. Bu nedenle bu sonuçlar akımların doğru tahminleri açısından ve genel olarak su yapılarının tasarımı açısından oldukça iyi sonuçlar verse de pik debilerin tahmininde (ki beklenen en yüksek değerlerin tahmini için hidrolojide dağılım fonksiyonları gibi başka yöntemler kullanılır) kullanılması uygun olmayacaktır. İstatiksel eğilimlerde genel olarak bu uç değerler sapma değerleri olarak görülür ve gerçekleşme olasılığı çok belirsiz ve az olduğundan bu değerler görmezden gelinebilir veya yumuşatılır. Fakat bu pik değerlerin hiç dikkate alınmaması hidrolojik süreçler bakımından uygun olmayacaktır. Bu nedenle daha kuramsal bir yaklaşım olarak bu değerlerin gerçekleşmesi mümkün fakat genel eğilime daha yatkın kılabilmek için ek yöntemler uygulanacaktır. Bu amaçla aynı akım serileri üzerine dalgacık dönüşümlü (*Wavelet*) bir YAS modeli uygulanmıştır.



Şekil 3. Yıllara göre günlük akım değerlerinin YSA model tahminleriyle karşılaştırılması



Şekil 4. 2008-2011 yılları arası gerçek değerler ve tahmin değerleri karşılaştırma grafiği



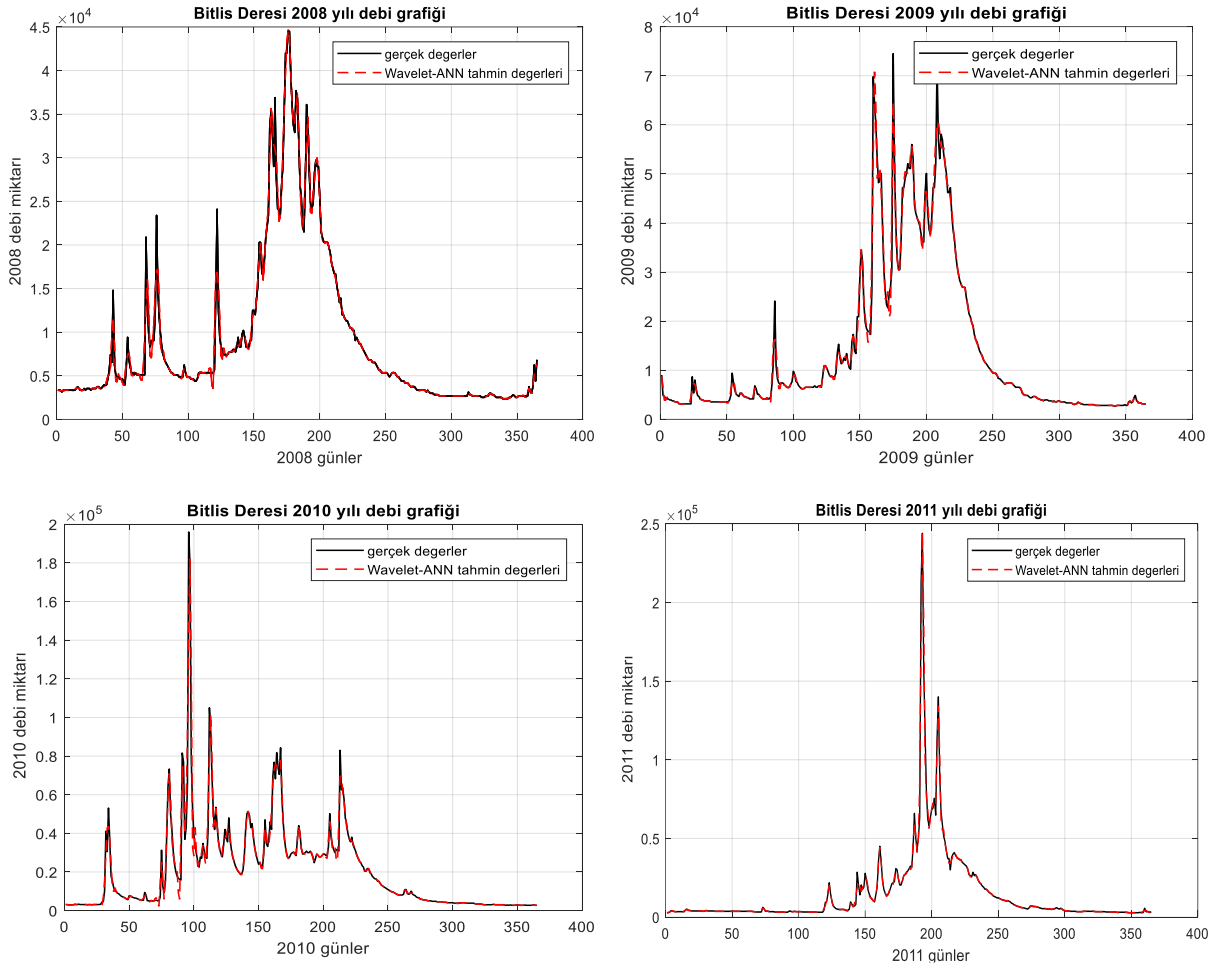
3.2. Dalgacık Dönüşümlü YAS Model

Bölgenin iklimi ve coğrafyası gibi birçok değişken verileri etkilemekte olduğundan hidrolojik zaman serisine bakarak sonuçları değerlendirmek oldukça zordur. Bununla birlikte bu etkilenme uzun zaman diliminde baktığımızda kendini tekrarlayan periyodik fonksiyonlara dönüşmekte dolayısıyla zaman serilerinde frekans dizilimine dönüştürülüp değerlendirmek daha olumlu sonuçlar vereceği bilinmektedir. Frekans dizilimindeki sinyallerin analizi, hidrolojik süreçler gibi doğa olaylarının davranışı hakkında daha detaylı bilgi verebilir. Dalgacık dönüşümü (*wavelet transform*) son yıllarda verilerin analizinde sıkça kullanılmaya başlayan bir sinyal işleme tekniğidir. Dalgacık dönüşümü, veri sinyali ile ana dalgacık denilen sinyallerin bileşimi olarak ortaya çıkar. Bu dönüşümde girilen veriler yani bir ana dalgacık ile birleştirilir ve elde edilen sinyal ölçeklendirilerek zaman boyutunda değerlendirilir. Dolayısıyla zaman ölçeğinde elde edilen bu seriler frekans bilgisini de içerir. Elde edilen sinyaller hem frekans hem de zaman bölgesinde incelenebildiğinden dalgacık dönüşümleri Fourier dönüşümlerine göre daha fazla avantaj sağlar. Belli zaman periyotları içeren hidrolojik süreçlerin bu dönüşüme tabi tutulması verilerin analizini kolaylaştıracağı düşüncesiyle çalışmanın bu bölümünde gözlem değerleri dalgacık (*wavelet*) dönüşümüne tabi tutulmuştur. Bu amaçla *wavelet* ailesinden *Daubechies'in db 6* üyesiyle analizi yapılmış olup Dalgacık-YSA (*Wavelet-ANN*) hibrid model sonucu elde edilmiş olan tahmin değerleri elde edilmiştir. Bu tahmin değerleriyle gerçek akım değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 6'daki grafiklerle verilmiştir. Grafiklerde görüleceği gibi dalgacık dönüşümlü YSA modelinin pik debiler dâhil daha iyi bir benzeşim sağladığı görülmektedir. Bu modelin

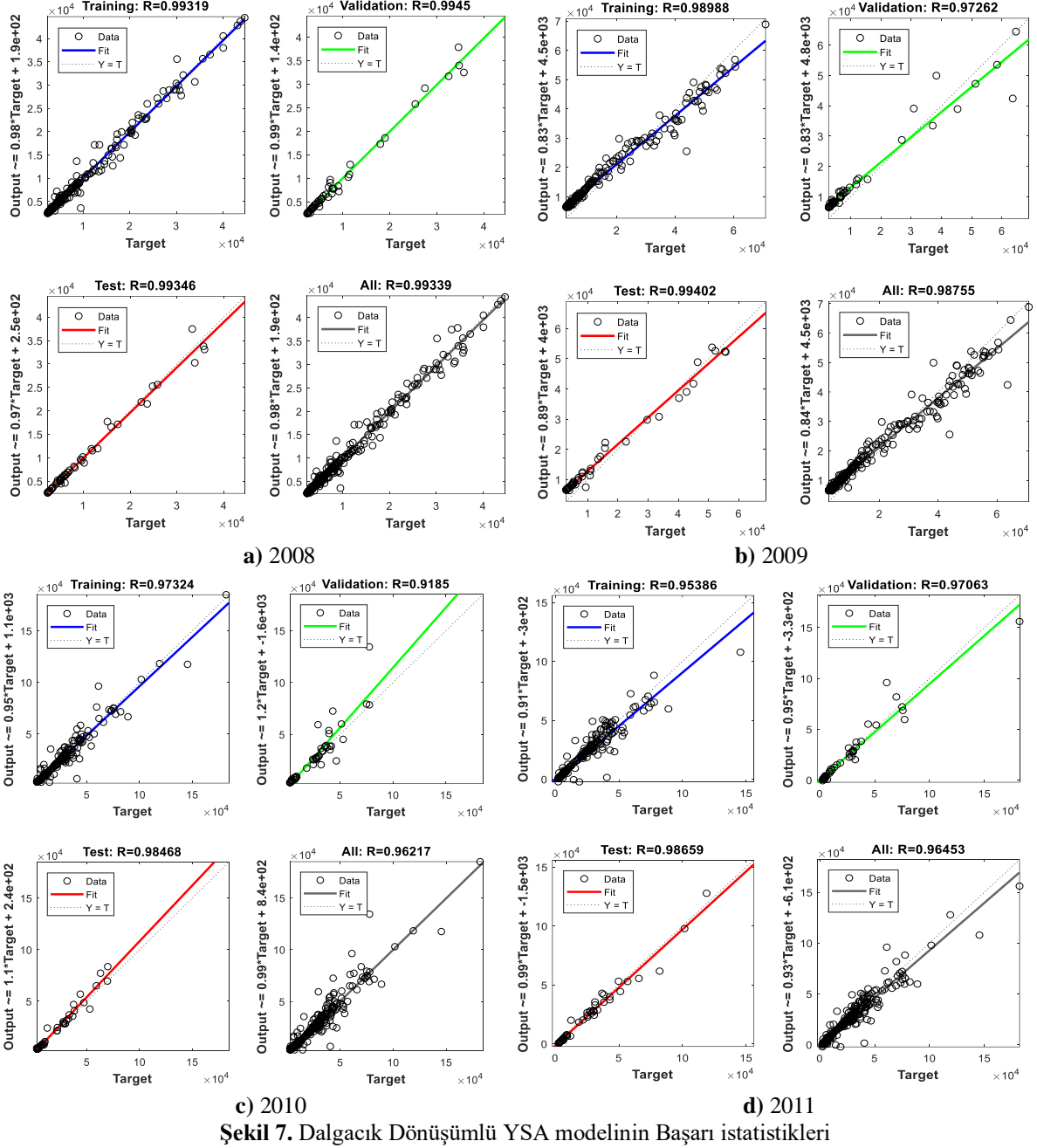
yıllara göre başarı istatistikleri ise Şekil 6'da verilmektedir. Görüleceği gibi daha önce en düşük gözlemlenen 2010 ve 2011 yıllarındaki regresyon katsayısının %96'ya çıktığı görülmektedir. Tüm yılların başarı ortalaması ise %94.6'dan %97.7'ye yükselmiştir. Pik debilerdeki daha iyi benzeşim ve genel regresyon ortalamasındaki yükselme Dalgacık Dönüşümlü YSA modelin günlük akım serilerinin benzeşiminde oldukça başarılı olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. Dalgacık dönüşümlü ve dönüşümsüz YSA model regresyon oranlarının karşılaştırılması

Yıl	YSA (ANN)	Dalgacık-YSA (Wavelet-ANN)
2008	0.974	0.993
2009	0.971	0.988
2010	0.900	0.962
2011	0.940	0.964



Şekil 6. Dalgacık (wavelet)-YSA modeli tahmin değerlerinin gerçek akım serileriyle karşılaştırması



4. Sonuç

Taşkın koruma, nehir santralleri, su yapıları gibi projelerde akarsuların uzun yıllara ait akım verileri gerekmektedir. Akım verilerin maksimum ve minimum debileri, eksik verilerin tamamlanması gibi hidrolojik verilerin analizi önem arz etmektedir. Bu çalışmada, standart bir YSA ve dalgacık dönüşümlü YSA modelleri kullanılarak bir akarsuya ait günlük akım serileri modellenmiştir. Elde edilen tahmin değerleri gerçek akım değerleriyle karşılaştırılmıştır. Her iki model genel manada iyi sonuç vermekle birlikte özellikle aşırı pik debilerinin olduğu yıllarda standart dalgacık dönüşümlü YSA model standart YSA modelden çok daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Standart YSA model, aşırı uç değerleri yumuşatarak genel gidişata uygun sonuçlar vermektedir. Uç değerlerin yumuşatılması hatta ihmal edilmesi istatistiksel olarak uygun görülse de özellikle taşkın kontrolü gibi uygulamalarda bu uç değerlerin doğru tahmini hidrolojik açıdan oldukça önemlidir. Bu nedenle günlük akım serileri gibi hidrolojik süreçlerin tahmininde dalgacık dönüşümlü YSA modellerin oldukça başarılı sonuçlar verdiği söylenebilir. Bu modeller hidrolojide önemli bir yer tutan ileriye dönük akım tahminlerinde ve eksik

verilerin tamamlanmasında kullanılabileceği gibi hazne işletme ve havza modelleme gibi su kaynakların plan ve projelendirme çalışmalarında da kullanılabilir.

Yazarların Katkısı

Çalışmada tüm yazarlar eşit oranda katkı sunmuştur

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Çuhadar M., Kayacan C. 2005. Yapay Sinir Ağları Kullanılarak Konaklama İşletmelerinde Doluluk Oranı Tahmini: Türkiye'deki Konaklama İşletmeleri Üzerine Bir Deneme. *Anatolia: Turizm Araştırmaları Dergisi*, 16 (1).
- [2] Kızılaslan M.A., Sağın F., Doğan E., Sönmez O. 2014. Aşağı Sakarya Nehri akımlarının yapay sinir ağları ile tahmin edilmesi. *Sakarya University Journal of Science*, 18 (2): 99-103.
- [3] Okkan U., Mollamahmutoğlu A. 2010. Yiğitler Çayı Günlük Akımlarının Yapay Sinir Ağları ve Regresyon Analizi ile Modellenmesi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23: 33-48.
- [4] Gemici E., Ardıçlıoğlu M., Kocabaş F. 2013. Akarsularda debinin yapay zeka yöntemleri ile modellenmesi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 29 (2): 135-143.
- [5] Hsu K.I., Gupta H.V., Sorooshian S. 1995. Artificial neural network modeling of the rainfall-runoff process. *Water Resour. Res.*, 31: 2517-2530.
- [6] Nourani V., Kisi Ö., Komasi M. 2011. Two hybrid Artificial Intelligence approaches for modeling rainfall-runoff process. *J. Hydrol.*, 402: 41-59.
- [7] Adamowski J., Chan H.F. 2011. A wavelet neural network conjunction model for groundwater level forecasting. *J. Hydrol.*, 407: 28-40.
- [8] Pramanik N., Panda R., Singh A. 2011. Daily river flow forecasting using wavelet ANN hybrid models. *J. Hydroinformatics*, 13: 49-63.
- [9] Alizadeh M.J., Kavianpour M.R. 2015. Development of wavelet-ANN models to predict water quality parameters in Hilo Bay, Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.*, 98: 171-178.
- [10] Alizadeh M.J., Kavianpour M.R., Kisi O., Nourani V. 2017. A new approach for simulating and forecasting the rainfall-runoff process within the next two months. *Journal of Hydrology*, 548: 588-597.
- [11] Aydın M.C., Cömert Z., Işık E., Büyüksaraç A., Ulu A.E. 2018. Estimation of Flow Series using Discrete Wavelet Analysis and Artificial Neural Networks. 4th International Conference on Engineering and Natural Science, 2-6 May 2018, Kiev, Ukraine.
- [12] Nourani V., Tahershamsi A., Abbaszadeh P., Shahrabi, J., Hadavandi E. 2014. A new hybrid algorithm for rainfall-runoff process modeling based on the wavelet transform and genetic fuzzy system. *Journal of Hydroinformatics*, 16: 1004-1024.
- [13] Nourani V., Alami M.T., Aminfar M.H. 2009. A combined neural-wavelet model for prediction of Ligvanchai watershed precipitation. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 22: 466-472.
- [14] Bayır F. 2006. Yapay Sinir Ağları ve Tahmin Modellemesi Üzerine Bir Uygulama. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] İlkuçar M., Kaya A.İ., Çifci A. 2018. Mekanik Özelliklere Göre Ağaç Türlerinin Yapay Sinir Ağları ile Tahmini. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8 (1): 75-83.

Araştırma Makalesi / Research Article

Fenol Çözeltisinin Farklı Elektrotlar Kullanılarak Elektrooksidasyonu

Orhan Taner CAN*

*Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa
(ORCID: 0000-0003-3386-975X)*

Öz

Bu çalışmada toksik aromatik bir bileşik olarak bilinen fenolün BDD (Boron Doped Diamond), Ti/Pt ve MMO (Mixed Metal Oksit) elektrotları (Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/Pt-IrO₂) ile mineralizasyonu araştırıldı. Mineralizasyon seviyesinin belirlenmesi amacıyla deneylerin başında ve ilerleyen sürelerinde elektrooksidasyona tabi tutulan fenol çözeltisinden örnekler alınıp TOK (Toplam Organik Karbon) değerleri ölçüldü. Akım yoğunluğunun giderme verimine etkisini araştırmak için ise reaktöre üç farklı akım yoğunluğu (25 mA/cm², 75 mA/cm² ve 125 mA/cm²) uygulandı. Akım yoğunluğu artışı ile mineralizasyon veriminin arttığı görüldü. 125 mA/cm² akım yoğunluğunda BDD anot 180. dakikadan itibaren %100 giderme verimlerine ulaştı. Deneyin başında düşük performans gösteren Pt elektrotun 300 dakikalık deney süresi sonunda % 84 lük giderme verimi ile, % 72-79 aralığında verim gösteren MMO anotların performansını geçtiği belirlendi. Çalışmanın sonunda BDD elektrotun fenolün sulardan gideriminde diğer anotlardan daha iyi performans gösterdiği görüldü.

Anahtar kelimeler: Fenol, BDD, Pt, MMO elektrotlar, elektrooksidasyon.

Electrooxidation of Phenol Solution Using Several Electrodes

Abstract

In this study, mineralization of phenol, known as toxic aromatic compound, was investigated using BDD (Boron Doped Diamond), Ti/Pt and MMO (Mixed Metal Oxide) electrodes (Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/Pt-IrO₂). In order to determine the level of mineralization, samples were taken from the phenol solution subjected to electrooxidation at the beginning and at the during of the experiments and TOC (Total Organic Carbon) values were measured. Three different current densities (25 mA/cm², 75 mA/cm² and 125 mA/cm²) were applied to the reactor to investigate the effect of current density on the removal efficiency. BDD anode reached 100% removal efficiency from 180 minutes at 125 mA/cm² current density. At the beginning of the experiment, the low performance Pt electrode showed 84-% removal efficiency at the end of the 300 minutes test period. MMO anodes exceeding the yield range. At the end of the study, BDD electrode performed better than other anodes in the removal of phenol from water.

Keywords: Phenol, BDD, Pt, MMO electrodes, electrooxidation.

1. Giriş

Fenoller, bir veya daha fazla hidroksil grubunun aromatik halkaya bağlı olduğu aromatik kalıcı organik bileşiklerdir. Yemek yapımı, yıkama ve banyo gibi evsel faaliyetlerin yanı sıra petrol rafinerileri, çelik fabrikaları, boya üretimi, kimyasal sentez, kağıt, tekstil, deterjan, ilaç ve plastik endüstrilerinin atıksularında bulunurlar [1-6]. Fenolün endüstriyel atıklardan uzaklaştırılması çevre ve insan sağlığı için gereklidir. Fenol balığın tadı ve kokusunda değişikliğe sebep olurken ve bakteri, alg, memeli ve insan üzerinde zararlı etkilere neden olur [7]. Geleneksel arıtma yöntemleri fenol gideriminde etkili olmakla beraber, solvent ekstraksiyonu ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi proseslerde yüksek maliyet vb sebeplerle ekonomik olmamaktadır. Biyolojik arıtma yöntemlerinde ise bakteriyel inhibisyona neden

*Sorumlu yazar: orhan.can@btu.edu.tr

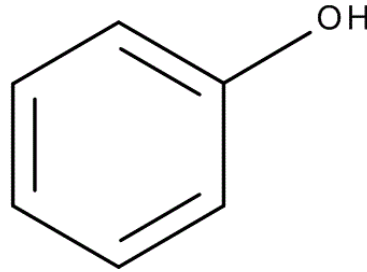
Geliş Tarihi: 22.09.2019, Kabul Tarihi: 11.02.2020

olmaktadır [8,9]. Bu yöntemlerin dışında, fotokatalitik bozunma [6, 10, 11], peroksit / UV [12], süperkritik su oksidasyonu [13] ve sonokimyasal bozunma [14] fenolün sulardan gideriminde kullanılmıştır. Elektrokimyasal arıtma toksik organik atıkları parçalamak için alternatif bir yöntemdir. Üstelik elektroliz, biyolojik arıtmanın detoksifikasyonunda ön işlem teknolojisi olarak kullanılabilir [14]. Elektrokimyasal yöntem çevre dostu ve umut verici bir yöntem olarak, uyumluluk, enerji verimliliği, düşük hacimli uygulama, çok yönlülük ve otomasyona uygunluk açısından bazı avantajlar sunar. Bu çalışmanın amacı fenol çözeltisinin elektrooksidasyon ile mineralizasyonunda farklı elektrot tiplerinin ve akım yoğunluğunun proses verimine etkisinin incelenmesidir. Bu amaçla BDD, Pt ve MMO elektrotlardan oluşan bir dizi farklı anot kullanılarak farklı akım yoğunluklarında fenolün mineralizasyon verimleri TOC cinsinden ölçülerek proses verimleri araştırıldı.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Deneylerde Merck marka fenol kullanıldı. Fenol C₆H₅OH kimyasal formüle sahip olup, molar kütlesi 94.11 g/mol dür. Fenola ait kimyasal yapı Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Yapısal formül görüntüsü

2.2. Metot

Deneylerde Şekil 2’de şematik olarak gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Her çalışma için pyrex cam reaktöre 500 ml fenol çözeltisi konuldu. Elektrotlar arası iletkenlik sağlamak için, çözeltiye elektrolit olarak NaCl eklenmiştir. Reaktörde, bir anot ve bir katottan oluşan 200 x 60 x 2 mm boyutlarında iki elektrot kullanıldı. BDD (Boron Doped Diamond), Ti/Pt ve MMO (Mixed Metal Oksit) elektrotları (Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/Pt-IrO₂) anot olarak kullanılırken katot olarak paslanmaz çelik bir elektrot kullanıldı. Çözeltinin daldırma seviyesine bağlı olarak anotların toplam aktif yüzey alanı, 40 cm² olarak hesaplandı. Her çalıştırmadan önce, elektrotlar, yüzeyde biriken safsızlıkları gidermek için aseton veya fosforik asit ile silindi ve damıtılmış suyla yıkandı. Sistemde Agilent ve Rigol marka programlanabilir (Agilent U8032A 0-60V / 0-3A Agilent U8002A 0-30V / 0-5A Rigol DP832 0-30V / 0-3A) dijital doğru akım (DC) güç kaynakları kullanılmıştır. Deney süresi boyunca sıcaklıktaki artış, reaktörün dış duvarına hava verilerek 25-35 ° C’de tutuldu. Tüm kimyasal analizler, su ve atık suyun incelenmesi için standart yöntemler izlenerek gerçekleştirildi. TOK konsantrasyonlarını tahmin etmek için TOK cihazı (Teledyne Tekmar marka, Torch model) kullanıldı. TOK giderme verimi, *E*, aşağıdaki gibi hesaplandı

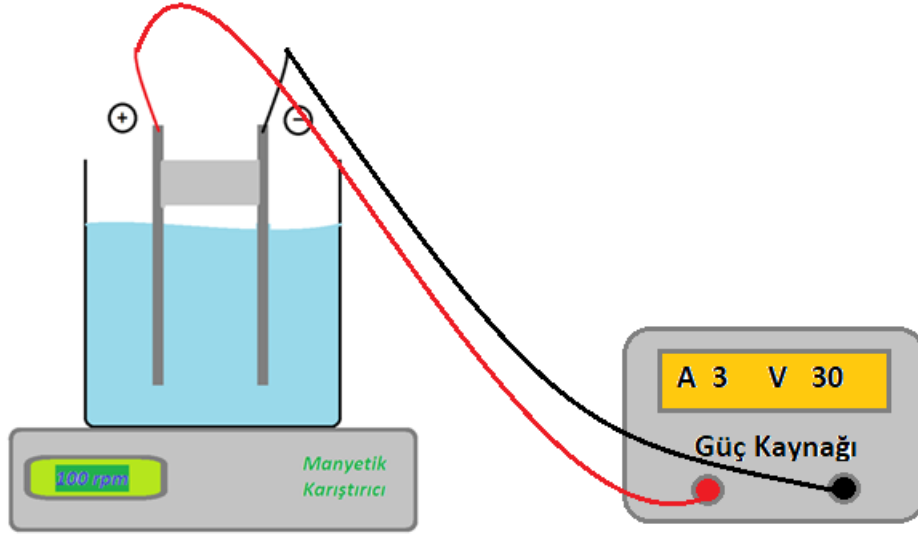
$$E (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Burada; *C_i* başlangıç TOK konsantrasyonu (mg/L), *C_f* ise son TOK konsantrasyonu (mg/L).

Elektrokimyasal arıtmanın temel maliyet bileşeni olarak değerlendirilen spesifik enerji tüketimi (specific energy consumption, SEC) TOK giderme verimine bağlı olarak hesaplandı [15].

$$SEC = (V * I * t) / TOK_{rem} \quad (2)$$

Burada; V reaktördeki voltaj, I amper cinsinden akım, t saat cinsinden süre ve TOK_{rem} giderilen TOK değeridir.

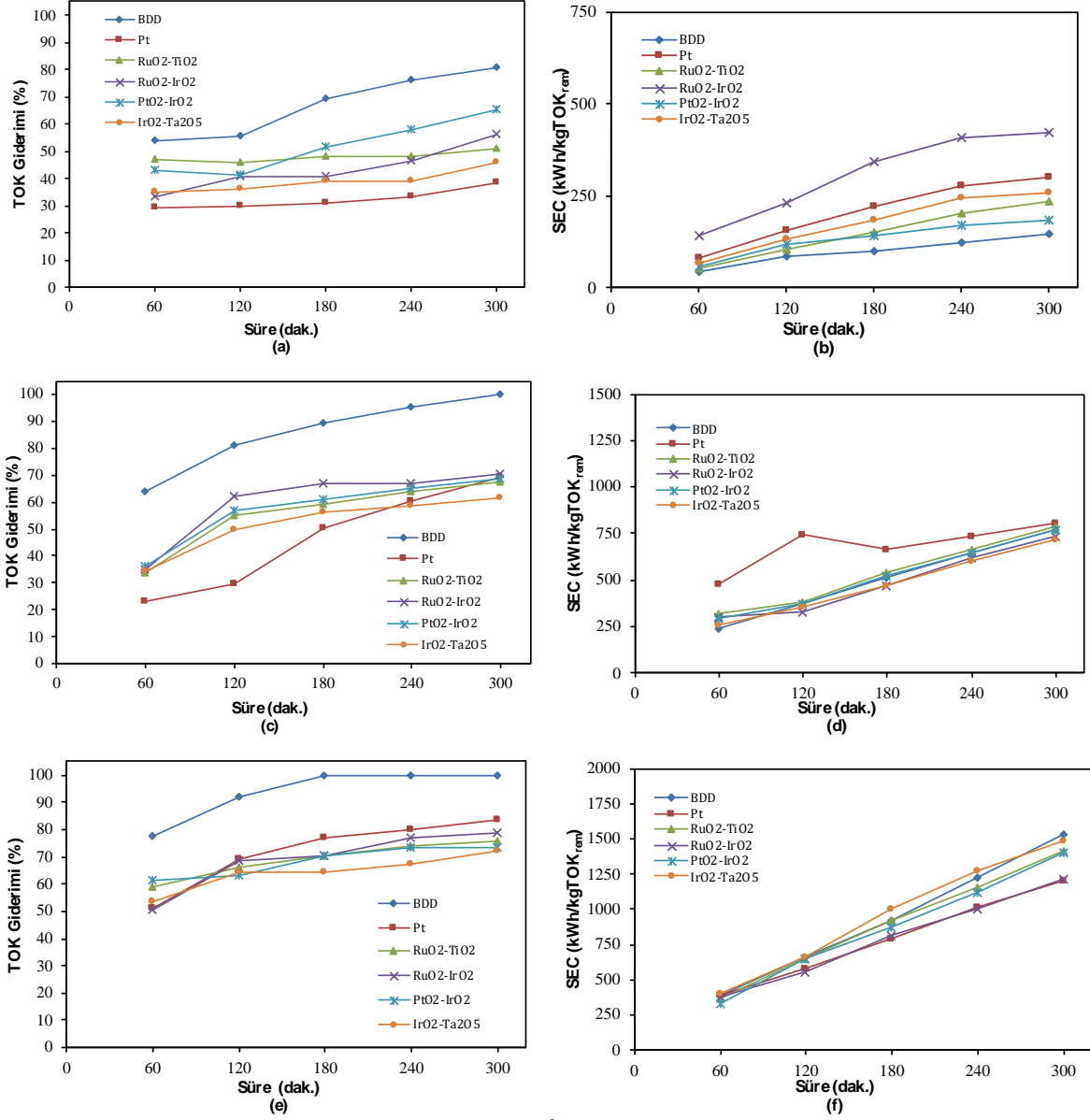


Şekil 2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

3. Bulgular ve Tartışma

Fenol çözeltisinden TOK gideriminde anot elektrot etkisini araştırmak için altı farklı tipte anot kullanıldı. Akım yoğunluğunun giderme verimine etkisini araştırmak için ise reaktöre üç farklı akım yoğunluğu (25 mA/cm^2 , 75 mA/cm^2 ve 125 mA/cm^2) uygulandı. Deneyler 300 dakikalık çalışma süresinde tamamlandı ve saat başı reaktörden örnek alınıp TOK analizi yapıldı. Ayrıca, TOK giderimi için tüketilen elektrik miktarına bağlı olarak SEC hesaplandı.

Şekil 3’de farklı anotların farklı akım yoğunluğundaki TOK giderme verimleri ve SEC sonuçları görülmektedir. Şekil 1 (a)’da görüleceği üzere 25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda BDD anot ile Pt ve MMO anotlardan daha iyi giderme verimi elde edildi ve 300 dakikalık deney süresi sonunda BDD anot ile % 81 lik bir verime ulaşıldı. Bununla birlikte Pt elektrotla % 39 ile en kötü giderme verimine ulaşıldı. MMO anotlarla ise % 45-65 aralığında değişen giderme verimlerine ulaşıldı. Şekil 3 (c)’de ise akım yoğunluğunun 75 mA/cm^2 ’ye çıkarılmasıyla giderme verimlerinin tüm anot elektrotlar için arttığı görülmektedir. Bu akım yoğunluğunda BDD anodun 300 dakikalık deney süresi sonunda çözeltideki fenolün tamamını mineralize etme başarısı gösterdiği belirlendi. Pt anot ise çalışmanın ilk saatinde diğer anotlara göre geride kalmasına rağmen zamanla performansının arttığı ve 300 dakikalık deney süresi sonunda % 68 lik giderme verimi ile, % 61-70 aralığında verim gösteren MMO anotların performansına yetiştiği belirlendi. 125 mA/cm^2 akım yoğunluğunda (Şekil 3 (e)) ise BDD anodun 180. dakikadan itibaren %100 giderme verimlerine ulaştığı, deneyin başında düşük performans gösteren Pt elektrotun 300 dakikalık deney süresi sonunda % 84 lük giderme verimi ile, % 72-79 aralığında verim gösteren MMO anotların performansını geçtiği belirlendi. Duan ve arkadaşlarının PbO_2 anot kullanarak 50 mg/L giriş konsantrasyonuna sahip fenol çözeltisine 180 dakika boyunca 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulayarak %86 lük TOK giderimi elde etmişlerdir [16]. Bir başka çalışmada Song ve arkadaşlarının $\text{PbO}_2\text{-Sn}$ anot kullanarak 100 mg/L giriş konsantrasyonuna sahip fenol çözeltisine 480 dakika boyunca 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulayarak %49 lük TOK giderimi elde etmişlerdir [17]. Canizares ve arkadaşları ise BDD anot kullanarak $360\text{-}1450 \text{ mg/L}$ TOK giriş konsantrasyonuna sahip fenol çözeltisine 180 dakika boyunca $15\text{-}60 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu uygulayarak TOK nin neredeyse tamamını gidermeyi başarmışlardır [18].



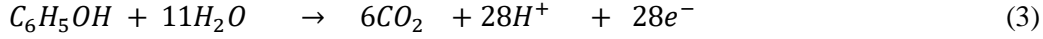
Şekil 3. BDD, Pt ve MMO elektrotların (a) 25 mA/cm² akım yoğunluğunda giderme verimine (b) SEC üzerine etkisi, (c) 75 mA/cm² akım yoğunluğunda giderme verimine (d) SEC üzerine etkisi, (e) 125 mA/cm² akım yoğunluğunda giderme verimine (f) SEC üzerine etkisi. (deney şartları: Fenol C₀: 0.5 ml/L, karıştırma hızı: 500 rpm, elektrotlar arası mesafe: 15 mm, elektrolit konsantrasyonu: NaCl 6000 mg/L).

BDD, potansiyel olarak aşırı oksijen oluşumu, düşük kapasitans ve elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle organik kirleticilerin oksidasyonunda bilinen tüm elektrot malzemelerinin en iyi elektrotudur [19]. BDD elektrot fenolik bileşikler gibi kirleticilerin gideriminde ise oldukça etkili olduğu rapor edilmiştir [20]. Bununla birlikte, BDD elektrotun dezavantajlı tarafı endüstriyel atık su arıtımında maliyetli olmasıdır [21]. Diğer taraftan MMO elektrotların, özellikle klor-alkali prosesi için, geniş endüstriyel uygulamaya sahip olduğu ve yüksek akım yoğunlukları koşullarında bile nispeten ucuz ve çok kararlı olduğu bilinmektedir [22].

Şekil 3 (b), (d) ve (f) de ise sırasıyla 25, 75 ve 125 mA/cm² akım yoğunluklarında her bir anodun TOK giderme verimlerinden hesaplanan SEC miktarları görülmektedir. SEC miktarının uygulanan akım yoğunluğu ile arttığı belirlendi. Her ne kadar akım yoğunluğu artırıldığında giderme verimleri arttı ise, giderme verimlerinin harcanan enerji ile orantılı olarak artmamasından dolayı SEC giderme verimleri işletme maliyeti açısından akım yoğunluğunu arttırmanın olumsuz olduğunu göstermektedir. Yüksek maliyetlerine rağmen BDD elektrot ile oksidasyonda özellikle düşük akım yoğunluğunda diğer

anotlardan daha düşük SEC değerleri elde edilmektedir. Bu da işletme maliyetinde enerji harcamaları açısından BDD elektrotları avantajlı duruma getirmektedir.

Elektrokimyasal mineralizasyonda, oksijen elektrik enerjisi kullanılarak sudan organik kirleticiye aktarılır. Bu elektrokimyasal oksijen transfer reaksiyonu olarak adlandırılır (EOTR, Electrochemical Oxygen Transfer Reaction). Aşağıda fenolün anodik mineralizasyonu gösterildi (eşitlik 3) [23].



Elektrot materyalinin yapısı oksidasyon prosesini güçlü bir şekilde etkilediği bilinmektedir [22, 24]. Elektrokimyasal oksidasyon sırasında su molekülünden OH radikali üretilmesi işlemi üretilen OH radikalinin elektrot yüzeyinde tutunma şekline göre elektrotlar aktif ve aktif olmayan anot olmak üzere iki gruba ayrılırlar. OH radikalini kimyasal olarak bağlayan grafit, IrO₂, RuO₂ ve platin gibi elektrotlar aktif elektrotlar olarak adlandırılırken, fiziksel olarak bağlayan kurşun oksit ve BDD gibi elektrotlar aktif olmayan elektrotlar olarak adlandırılmaktadırlar [22, 24]. Bu çalışmada kullanılan MMO elektrotlar aktif elektrotlar özelliklerini göstermiş ve OH radikalinin fenol gideriminde etkinliği, OH radikalinin fiziksel olarak bağlı olduğu BDD elektrottan daha düşük seviyededir.

4. Sonuç ve Öneriler

Toksik aromatik bir bileşik olarak bilinen fenolün sulardan gideriminde farklı elektrot materyallerinin veriminin araştırıldığı bu çalışmanın sonucunda, fenolün mineralizasyonu başarı ile sağlandı. TOK giderme verimi sonuçlarından elektrot türünün giderme verimi üzerinde önemli bir etkisinin olduğu görüldü. Benzer şekilde çözeltiye uygulanan akım yoğunluğundaki artışın fenolün mineralizasyonunda etkisinin büyük olduğu görüldü. Daha önceki çalışmaların sonuçlarına benzer şekilde BDD elektrotun Pt ve MMO elektrotlardan daha iyi mineralizasyon değerlerine ulaştığı tespit edildi. Yüksek maliyetlerine rağmen BDD elektrotlar organik kirleticilerin sulardan gideriminde ideal anotlar olarak değerlendirilmektedir.

Yazarların Katkısı

Makalede tüm katkı şahsıma aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Iniesta J., González-García J., Expósito E., Montiel V., Aldaz A. 2001. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes. *Water Research*, 35 (14): 3291-3300.
- [2] Awad Y.M., Abuzaid N.S. 2000. The influence of residence time on the anodic oxidation of phenol. *Separation and Purification Technology*, 18 (3): 227-236.
- [3] Li X., Cui Y., Feng Y., Xie Z., Gu J.-D. 2005. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research*, 39 (10): 1972-1981.
- [4] Yavuz Y., Koparal A.S. 2006. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2): 296-302.
- [5] Yang X., Zou R., Huo F., Cai D., Xiao D. 2009. Preparation and characterization of Ti/SnO₂-

- Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (1): 367-373.
- [6] Li M., Feng C., Hu W., Zhang Z., Sugiura N. 2009. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1): 455-462.
- [7] Verschuere K. 1977. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Wiley.
- [8] Abuzaid N.S., Nakhla G.F. 1996. Effect of solution pH on the kinetics of phenolics uptake on granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 49 (2): 217-230.
- [9] Nakhla G.F., Al-Harazin I.M. 1993. Simplified analysis of biodegradation kinetics of phenolic compounds by heterogeneous cultures. *Environmental Technology*, 14 (8): 751-760.
- [10] Chiou C.-H., Juang R.-S. 2007. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (1): 1-7.
- [11] Adán C., Bahamonde A., Fernández-García M., Martínez-Arias A. 2007. Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (1): 11-17.
- [12] Barakat M.A., Tseng J.M., Huang C.P. 2005. Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (1): 99-104.
- [13] Matsumura Y., Nunoura T., Urase T., Yamamoto K. 2000. Supercritical water oxidation of high concentrations of phenol," *Journal of Hazardous Materials*, 73 (3): 245-254.
- [14] Nakui H., Okitsu K., Maeda Y., Nishimura R. 2007. Effect of coal ash on sonochemical degradation of phenol in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14 (2): 191-196.
- [15] Can O.T. 2015. Removal of TOC from fertilizer production wastewater by electrooxidation. *Desalination and Water Treatment*, 53 (4).
- [16] Duan X., Ma F., Yuan Z., Chang L., Jin X. 2013. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (1): 95-102.
- [17] Song S., Zhan L., He Z., Lin L., Tu J., Zhang Z., Chen J. 2010. Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1): 614-621.
- [18] Cañizares P., Díaz M., Domínguez J.A., García-Gómez J., Rodrigo M.A. 2002. Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes on Synthetic Diamond Thin-Film Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (17): 4187-4194.
- [19] Martínez-Huitle C.A., Brillas E. 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87 (3): 105-145.
- [20] Polcaro A.M., Vacca A., Palmas S., Mascia M. 2003. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (10): 885-892.
- [21] Zhou M., Särkkä H., Sillanpää M. 2011. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Separation and Purification Technology*, 78 (3): 290-297.
- [22] Simond O., Schaller V., Comninellis C. 1997. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 42 (13): 2009-2012.
- [23] Panizza M., Cerisola G. 2009. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*, 109 (12): 6541-6569.
- [24] Comninellis C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39 (11): 1857-1862.

Araştırma Makalesi / Research Article

Arkeolojik Alanlarda Jeofizik Prospeksiyon: Pisidia Mallos Örneği

Çağlayan BALKAYA^{1,2*}, Açıyla SEVER³, Olcay ÇAKMAK², Fikret ÖZCAN⁴

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, Isparta

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Deprem ve Jeoteknik Araştırma Merkezi, Isparta

³Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta

⁴Süleyman Demirel Üniversitesi, Arkeoloji Bölümü, Isparta

(ORCID: 0000-0002-0191-8564) (ORCID: 0000-0002-9955-3806)

(ORCID: 0000-0003-4282-4481) (ORCID: 0000-0002-0643-3881)

Öz

Sarıdris kasabasının (Eğirdir, Isparta) 2 km kuzeydoğusunda konumlanan Pisidia Mallos antik kenti Hellenistik Dönem’de kurulan bir kenttir. Kentin agora alanında arkeolojik alanlarda yaygın olarak kullanılan tahribatsız yer radarı/jeoradar yöntemiyle olası yapı kalıntılarının görüntülenmesi amacıyla bir arkeojeofizik çalışma gerçekleştirilmiştir. Yer radarı çalışması, 223 profil boyunca 500 MHz frekanslı korumalı bir anten kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen veri kümeleri bir dizi temel veri işlem adımlarıyla değerlendirilmiştir. Veri değerlendirme bulguları, yeraltında düzenli geometriler sunan insan yapımı arkeolojik kalıntılara atfedilebilecek dört düzenli yapının varlığını göstermektedir. Bunlar arasında en umut verici belirtinin elde edildiği alanda bir elektrik özdirenç tomografi çalışması önerilmektedir. Her iki çalışmadan elde edilecek bulguların birlikte değerlendirilmesiyle agora alanında bir arkeolojik deneme açmasının gerçekleştirilmesi uygun olacaktır. Mallos Antik Kenti’nde yürütülen arkeolojik çalışmaların yüzey araştırmaları olarak devam ettiği düşünüldüğünde elde edilecek sonuçlar ileri dönemlerdeki kazı planlaması çalışmalarına rehberlik edecektir.

Anahtar kelimeler: Pisidia Mallos, yer radarı, arkeoloji, jeofizik.

Geophysical Prospection at the Archaeological Sites: Pisidia Mallos Example

Abstract

Pisidia Mallos Ancient City, which is located 2 km northeast of Sarıdris Town (Eğirdir, Isparta) is a city established during the Hellenistic Period. An archaeo-geophysical survey has been carried out in the agora area of the city to visualize possible structure remains by using the non-destructive ground-penetrating radar (GPR) method, which is widely used in archaeological areas. GPR study has been conducted using a shielded antenna with a center frequency of 500 MHz along 223 profiles, and data sets obtained have been evaluated with a series of basic data processing steps. Data evaluation findings indicate the presence of various regular structures that can be attributed to man-made archaeological remains displaying regular geometries in the subsurface. Of them, an electrical resistivity tomography study is recommended in the area where the most promising anomaly is obtained. It will be appropriate to carry out an archaeological trial trench in the agora area by evaluating the findings obtained from both studies. Considering that the archaeological works carried out in the ancient city of Mallos continue as surface surveys, the results obtained will guide the excavation planning in the future.

Keywords: Pisidia Mallos, Ground-penetrating radar, archaeology, geophysics.

1. Giriş

Arkeolojik alanlarda jeofizik prospeksiyon çalışmaları, klasik kazı teknikleriyle gerçekleştirilen çalışmalara göre çok daha kısa bir sürede, daha az maliyetle ve aynı zamanda yeraltındaki yapıya zarar vermeden gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle tahribatsız jeofizik yöntemler, yoğun bir emek, sabır ve zaman gerektiren ulusal/uluslararası arkeolojik kazılarda son zamanlarda yaygın olarak

*Sorumlu yazar: caglayanbalkaya@sdu.edu.tr

Geliş Tarihi: 26.09.2019, Kabul Tarihi: 12.02.2020

uygulanmaktadır. Bunlar arasında; manyetik, elektrik öz direnç ve yer radarı (ground-penetrating radar, GPR) en sık uygulanan ve en verimli jeofizik yöntemlerdir.

Manyetik prospeksiyon arkeolojik bir alanda ilk kez 1956 yılında uygulanmış [1, 2] ve bu zamandan günümüze değin geçen sürede geniş arkeolojik alanlarda gömülü yapı ve kalıntılarının belirlenmesi ve haritalanmasında en önemli yöntemlerden biri haline gelmiştir [3]. Elektrik öz direnç yönteminin arkeolojik prospeksiyonda ilk uygulamaları ise 1946 yılında İngiltere’de Aitken tarafından gerçekleştirilirken Lundberg, 1947 yılında Meksika’da Tepexpan Adamı’nın keşfinde bu yöntemi uygulamıştır [4]. Yer radarı yönteminin arkeolojide ilk uygulamasıysa 1970’lere dayanmaktadır [5]. Chaco Canyon (New Mexico)’da Vickers ve Dolphin [6] tarafından gerçekleştirilen ve 1 m derinliğe kadar gömülü duvarların görüntülediği çalışma, yöntemin ilk uygulamalarından biridir [7]. Ülkemizde ise arkeoloji jeofiziği uygulamaları ilk olarak 1960’larda Keban kurtarma kazıları ile başlarken, Yaramancı [8], ODTÜ destekli kurtarma kazı çalışmalarında Tepecik ve Norşun Höyüğü ile Ağın Kalesinde elektrik öz direnç yöntemiyle çalışmalar gerçekleştirmiştir [9].

Son yıllarda, genel olarak, bu üç yöntemin kullanıldığı jeofizik çalışmaların yüzeye yakın arkeolojik yapıların yeri, derinliği ve uzanımlarının araştırılmasında kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Sardis [10], Satala [11], Zeugma [12], Smyrna Höyük [13, 14], Parion, [15, 16], Dedemezari Nekropolü [17, 18], Amorium [19], Pisidia Antioch [20], Side [21] ve Baris [22] arkeolojik alanlarında gerçekleştirilen çalışmalar ülkemizden örnekler olarak verilebilir.

Bu çalışmada; Isparta ili, Eğirdir ilçesi, Sarıidris kasabası sınırları içerisinde yer alan Pisidia Mallos Antik Kenti’nin agora alanında arkeolojik yapı kalıntılarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bir yer radarı çalışmasının sonuçları sunulmaktadır. Kentteki ilk arkeoloji jeofiziği çalışması, Isparta Müzesi iş birliği ile 1996 yılında manyetik yöntem uygulamasıyla gerçekleştirilmiştir [23]. Yer radarı çalışması, 500 MHz merkez frekanslı bir kapalı anten sistemiyle yaklaşık 110 m × 25 m büyüklüğünde ve kent agorasının bir bölümünü kapsayan bir alanda gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık D-B doğrultulu 223 profil üzerinde ve toplamda 4745 m uzunluğunda toplanan veri kümeleri bir dizi temel veri-işlem tekniği uygulanarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçların görselleştirilmesiyle araştırma alanında düzenli geometriler sunan ve antropolojik yapı kalıntılarının izleri olabilecek bulgular belirlenmiştir. Bunlar arasında en dikkat çekici olan belirti, alanın 35-46 metreleri arasında elde edilmiştir. Çalışma alanının bu bölümünde bir elektrik öz direnç tomografi çalışması önerilmiştir. Böylece, her iki yöntemden elde edilen bulgular ışığında gerçekleştirilecek arkeolojik deneme açmalarının kaçak kazıların yoğun gerçekleştiği bu alanı aydınlatacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Mallos Antik Kenti

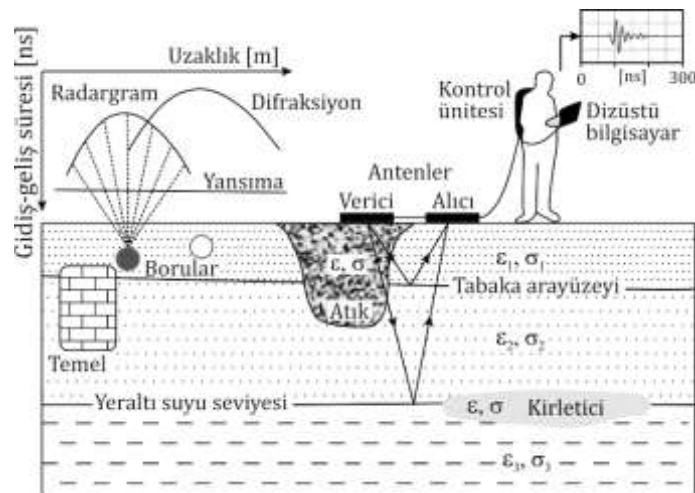
Mallos Antik Kenti, Isparta ili, Sarıidris kasabası’nın kuş uçuşu 2 km kuzeydoğusunda ve Eğirdir Gölüne 18 km uzaklıkta konumlanmaktadır (Şekil 1). Kent, savaş kaygıları nedeniyle savunmaya yönelik olarak K-G doğrultusunda uzanan bir tepe üzerine kurulmuştur. Doğusunda Göynücek Yaylası, güneydoğusunda Erenler ve İkiztepe Dağları, batısında Eğirdir Gölü, kuzeyinde Kaz Deresi ve Göynücek Deresi ile yakın çevresinde Eleksi Tepesi bulunmaktadır. İlk kez, antik yazar Hierokles tarafından bahsedilen ve günümüzde “Kale” olarak adlandırılan kent, Hellenistik Dönem’de kurulmuş ve M.S. 12. yüzyıla değin varlığını sürdürmüştür. 1984 yılında N. Mersich tarafından Sarıidris kasabasında bulunan bir yazıt ile tespit edilen kent ile Anadolu’da aynı ismi taşıyan üç kent daha bulunmaktadır [24]. Hellenistik Roma Dönemi’nden itibaren bir statüsü kazanan kent, o dönemlerde sikke de basmıştır. Orta büyüklükte bir kent olan Mallos’un akropolisinde; düzenli bir savunma ve su sistemi, üç adet kilise, bouleterion, tapınak, üç adet nekropolis alanı ve geniş iskân alanları bulunmaktadır. Kentin agorası, akropolisin doğusunda konumlanırken agoranın hemen batısında, arkası akropolise yaslandırılmış ve ana kayaya oyularak yapılmış oturma sıraları bulunan alan açık hava toplantı alanı olarak kullanılmıştır. Agoranın karşısına D-B yönlü inşa edilmiş yapı kentteki en büyük kilisedir [25]. Mallos Antik Kenti’nde mevcut bir kazı çalışması olmamakla birlikte yüzey araştırmaları Süleyman Demirel Üniversitesi, Arkeoloji Bölümü öğretim üyesi Dr. Fikret Özcan tarafından yürütülmektedir.



Şekil 1. Mallos Antik Kenti ve yakın çevresi ([26]'dan düzenlenmiştir)

2.2. Yer Radarı Yöntemi

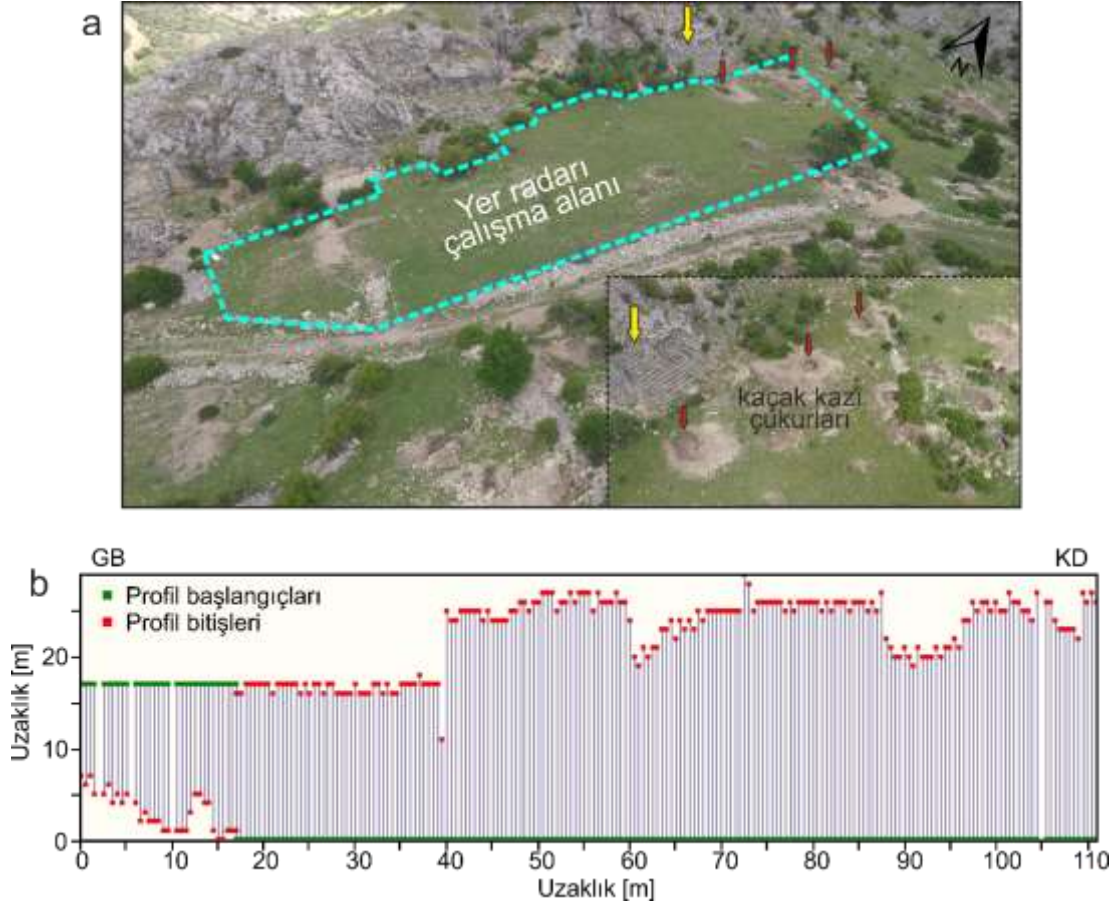
Yer radarı, son zamanlarda arkeolojik çalışmalarda gömülü arkeolojik özellikleri, eserleri/yapıları ve yakın yüzeydeki önemli kültürel tabakaları hızlı ve doğru bir şekilde belirleyebilen bir yöntem olarak geniş bir kabul görmüştür. Özellikle, merkez anten frekansına bağlı olarak 20 cm ile 5 m derinlik seviyeleri arasında ve içinde bulunduğu ortam ile önemli fiziksel ve kimyasal zıtlığa sahip metalik ve metalik olmayan hedefleri yüksek çözünürlükle görüntüleyebilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek frekanslı bir elektromanyetik sinyal bir verici antenden yere iletilir. Sinyal yeraltında bir tabaka sınırı veya bir nesne ile karşılaştığında yansır ya da saçılarak alıcı antene ulaşır ve varış süresinin bir fonksiyonu olarak kaydedilir (Şekil 2). Böylece, yer için elektrik özelliklerindeki değişimlerini temsil eden bir yeraltı görüntüsü elde edilir [27].



Şekil 2. Yer radarı yönteminin genel çalışma sistemi [27, 28]

Pisidia Mallos Antik Kenti'nde yer radarı çalışması, kentin agora alanında 500 MHz merkez frekanslı kapalı bir anten sistemi kullanılarak zig-zag ölçümler şeklinde gerçekleştirilmiş ve yaklaşık D-B doğrultulu 223 profil üzerinde toplam 4745 m uzunluğunda veri toplanmıştır. Şekil 3a, yer radarı

çalışma alanının kentin agorası üzerindeki yaklaşık konumunu, şekil içerisindeki kırmızı oklar ise bu alanda yoğun olarak görülen kaçak kazı çukurlarından bazılarını göstermektedir. Bu alanda gerçekleştirilen yer radarı çalışmasının ölçüm profilleri Şekil 3b’de verilmiştir. Uygulamada, ölçüm profilleri arası 50 cm, iz aralığı 5 cm ve zaman penceresi ise 80 ns olarak belirlenmiş, değerlendirmede ise kazanç, arka plan etkisinin giderilmesi, medyan filtre, bant geçişli süzgeç (150-800 MHz) ve migrasyon (0.09 m/ns) gibi temel veri işlem teknikleri uygulanmıştır [29].



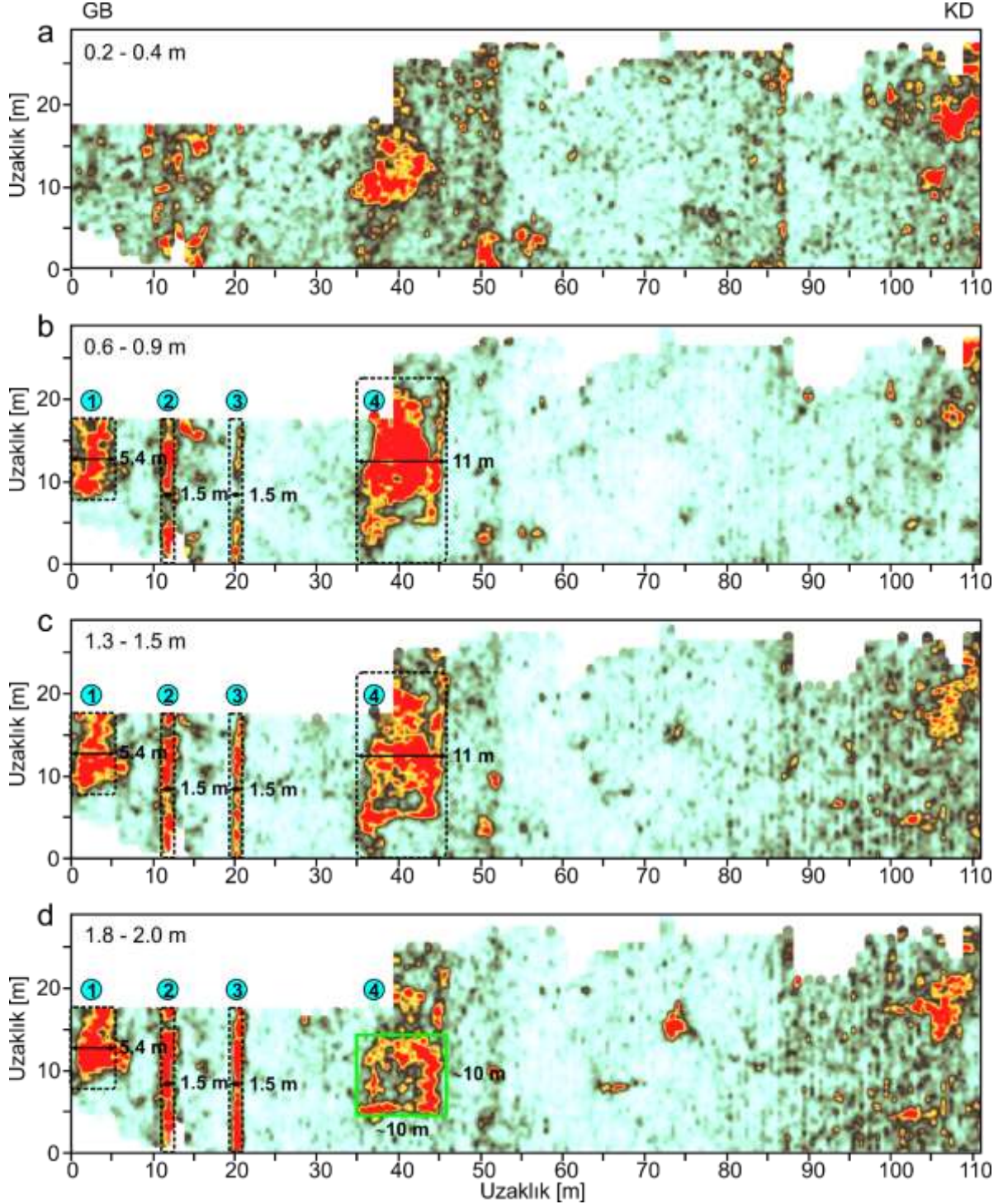
Şekil 3. a) Mallos Antik Kenti agora alanı hava fotoğrafı ve yer radarı çalışma alanının sınırları. Küçük resim merdiven basamakların önündeki kaçak kazı çukurlarını göstermektedir. b) Yer radarı çalışmasının ölçüm profilleri

3. Bulgular ve Tartışma

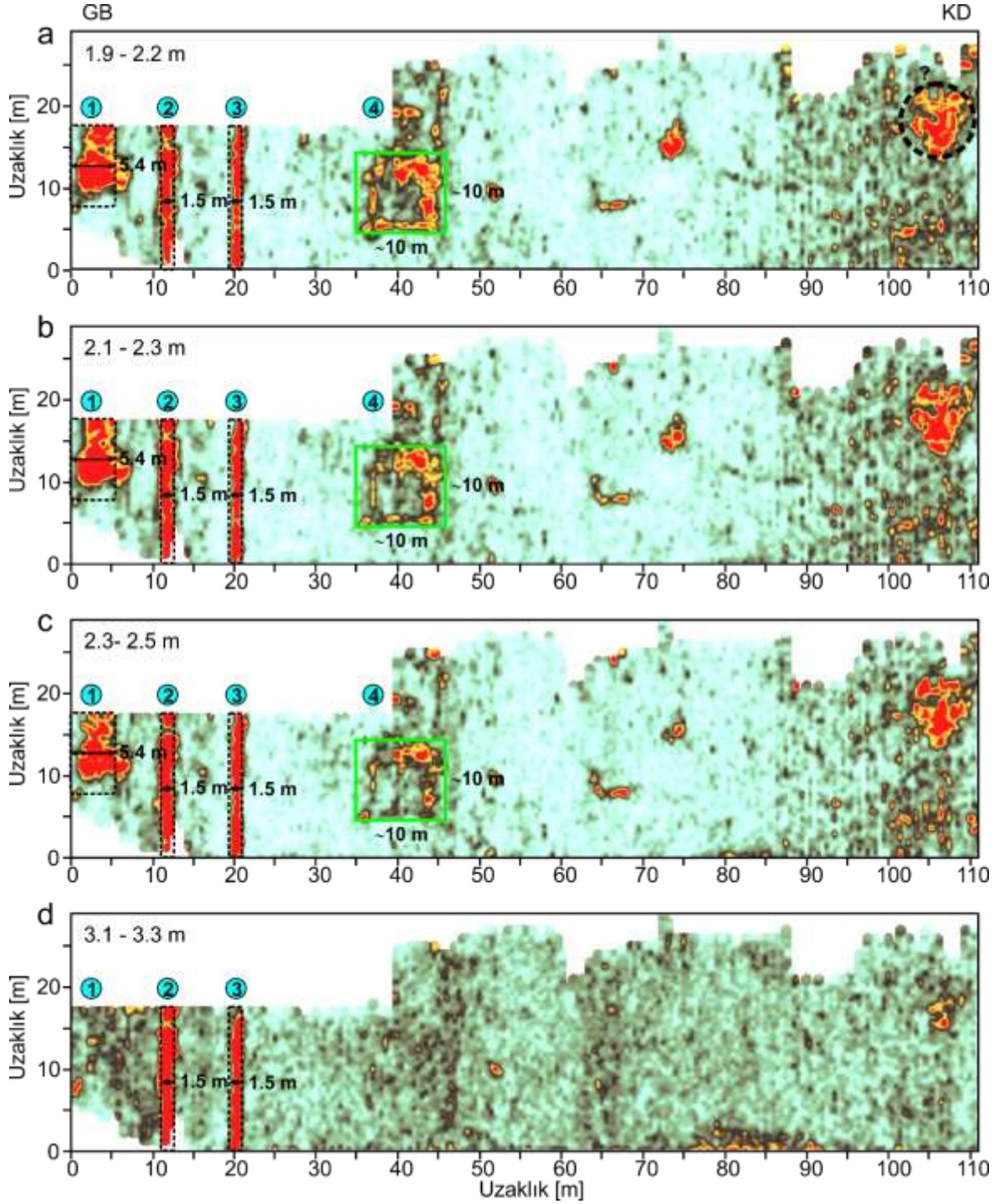
Yer radarı veri kümelerinin değerlendirilmesiyle yüzeyden 3.9 m derinlik seviyesine kadar kesitler elde edilmiştir. Şekil 4a-d, sırasıyla 0.2-0.4 m, 0.6-0.9 m, 1.3-1.5 m ve 1.8-2.0 m arasındaki derinlik seviyeleri için elde edilen kesitleri göstermektedir. Bu kesitler irdelendiğinde 0.2 m derinlik seviyesinden itibaren belirli bir geometrik forma sahip belirtilerin elde edildiği görülmektedir. Bu belirtiler, çalışma alanının güneybatısından itibaren 1-4 arasında rakamlarla numaralandırılmış ve Şekil 4b (0.6-0.9 m) ve Şekil 4c’de (1.3-1.5 m) sunulan derinlik kesitleri üzerinde siyah kesikli çizgiler arasında gösterilmiştir. Bunlar arasında 1 numara ile gösterilen ve çalışma alanının en güneyinde agoranın giriş kapısı civarında belirlenen belirti 5.4 m genişliğindedir. Kentin sur duvarları olduğu düşünülen ve 2, 3 rakamlarıyla gösterilen belirtiler 1.5 m ve 4 numaralı belirti ise 11 m genişliğinde ilgili kesitlerde izlenmektedir. Şekil 4d’de verilen 1.8-2.0 m derinlik seviyelerine ait kesit incelendiğinde 4 numaralı ve dikdörtgen şeklinde bir yapı sunan belirtinin yaklaşık 10 m × 10 m (düz yeşil çizgi) boyutlarında kare şeklinde iç tarafı boş bir yapı şeklinde izlenmeye başladığı görülmektedir.

Şekil 5a-d, sırasıyla 1.9-2.2 m, 2.1-2.3 m, 2.3-2.5 m ve 3.1-3.3 m arasındaki derinlik seviyeleri için elde edilen kesitleri göstermektedir. Bu kesitlerde kare şeklindeki yapının izlerinin giderek azaldığı görülürken ilk üç belirti izlenmeye devam etmiştir. Çalışma alanının kuzeydoğusunda, 102-110 m’ler arasında kesikli daire içinde görülen ve belirli bir geometri sunmayan bir belirti ayrıca dikkat çekicidir

(Şekil 5a). Yüzeiden 3 m derinlik seviyelerine kadar kesitlerde izlenebilen bu belirti, Şekil 3a'da oklarla gösterilen alandaki mevcut kaçak kazı çukurlarının yoğun olduğu bölgedir. Şekil 6d'de sunulan 3.1-3.3 m derinlik seviye kesiti dikkate alındığında sadece 2 ve 3 numaralı sur duvarı olduğu düşünülen belirtiler izlenmektedir. Bu belirtiler, burada sunulmamakla birlikte 3.9 m derinlik seviyesine kadar yüksek genlik değerleriyle varlığını sürdürmektedir.



Şekil 4. Yer radarı derinlik seviye kesitleri a) 0.2-0.4 m b) 0.6-0.9 m c) 1.3-1.5 m d) 1.8-2.0 m



4. Sonuç ve Öneriler

Mallos Antik Kenti agora alanındaki olası yapı kalıntılarının yeri, derinliği ve uzanımlarının belirlenerek antik dokunun ortaya çıkarılması amacıyla arkeolojik alan araştırmalarında en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olan yer radarı çalışması gerçekleştirilmiştir. Yer radarı çalışması, kentin agora alanında düzgün geometriler sunan 4 belirtinin belirlenmesini sağlamıştır. Bu belirtilerden ilki, alanın güneybatısında konumlanan agoranın giriş kapısı civarında dikdörtgen formda ve yaklaşık olarak 5.5 m × 7.5 m boyutlarındadır. İki ve üçüncü belirtiler, aralarında yaklaşık 8 m kadar bir uzaklık bulunan 1.5 m genişliğinde ve 17.5 m uzunluğunda olan yapılardır. Bu yapıların akropolü koruyan surlara ait oldukları düşünülmektedir. Mallos Antik Kenti'nde yüzey araştırması çalışmalarını sürdüren Dr. Özcan'a göre (sözlü görüşme) bu sur duvarlarından daha güneyde olan dış sur Hellenistik Dönem, iç

sur ise kent sınırlarının daraltıldığı Geç Antik Dönem'e ait olmalıdır. Son belirti ise iç sur duvarından yaklaşık 15 m uzaklıkta ve yer radarı derinlik kesitlerinde yüzeyin 20 cm altından itibaren gözlemlenen 11 m genişliğinde dikdörtgen şekilli bir yapıdır. Bu yapı, 1.5 m derinliğine kadar kendini korurken bu derinlik seviyesinden sonra ~10 m × ~10 m boyutlarında iç kısmı boş kare şeklinde bir yapıya dönüşmekte ve 2.5 m derinlik seviyesine kadar izlenmektedir. Bu yapının, agora alanında bulunan bir işliğe (atölye) ait olduğu düşünülmektedir. İşliğin temeli 2.5 m olarak düşünülürse, yer radarı kesitlerinde 3.3 m derinlik seviyesinde bile yüksek genlik değerleriyle gözlemlenen sur duvarları yaklaşık 1.5 m daha derinde konumlandırılmış olmalıdır. Kentin agora alanında gerçekleştirilen yer radarı çalışmasının bu umut verici bulguları ışığında özellikle 4 numaralı belirtinin gözlemlendiği alanda bir elektrik özdirenç tomografi çalışmasının gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Her iki çalışmadan elde edilecek bulgular bir arada değerlendirilerek kaçak kazıların oldukça yoğun gerçekleştiği bu alanda bir arkeolojik deneme açmasının gerçekleştirilmesi uygun olacaktır. Mallos Antik Kenti'nde yürütülen arkeolojik çalışmaların yüzey araştırmaları olarak devam ettiği düşünüldüğünde elde edilen/edilecek sonuçlar ileri dönemlerdeki kazı planlaması çalışmalarına rehberlik edecektir.

Teşekkür

Görüş ve eleştirileriyle bu çalışmanın gelişmesine katkı sağlayan Dr. Aydın BÜYÜKSARAÇ'a teşekkür ederiz. FYL-2019-6976 no'lu proje kapsamında bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi (SDÜ) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Yönetim Birimi Başkanlığı'na ve alan uygulamasında cihaz ve ekipman desteği sağlayan SDÜ Deprem ve Jeoteknik Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Çağlayan BALKAYA makalenin yazım ve bilimsel gelişim, Açelya SEVER şekillerin sunumu, Olcay ÇAKMAK veri toplama/değerlendirme ve Fikret ÖZCAN yorum aşamalarında katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Belshé J.C. 1957. Recent Magnetic Investigations at Cambridge University. *Advances in Physics*, 6 (22): 192-193.
- [2] Aitken M.J. 1958. Magnetic Prospecting I. *Archaeometry*, 1 (1): 16-20.
- [3] Fassbinder J.W.E. 2017. Magnetometry for Archaeology, in *Encyclopedia of Geoarchaeology*. Edited by Gilbert A.S., *Encyclopedia of Earth Sciences Series*, Springer, Dordrecht, 499-514.
- [4] De Terra H. 1947. A Preliminary Note on the Discovery of Fossil Man at Tepexpan in the Valley of Mexico. *American Antiquity*, 13: 40-44.
- [5] Bevan B., Kenyon J. 1975. Ground-Penetrating Radar for Historical Archaeology. *MASCA Newsletter*, 11 (2): 2-7.
- [6] Vickers R.S., Dolphin L.T. 1975. A Communication on an Archaeological Radar Experiment at Chaco Canyon, New Mexico. *MASCA Newsletter*, 11 (1): 6-8.
- [7] Conyers L.B. 2006. Ground-penetrating radar, in *Remote Sensing in Archaeology: an Explicitly North American Perspective*. Edited by Johnson J.K., The University of Alabama Press, Tuscaloosa, AL., 131-159.
- [8] Yaramancı A. 1970. Keban Projesi Jeofizik Araştırmaları Ön Raporu, 1968 Yaz Çalışmaları. ODTÜ Keban Projesi Yayınları, Türk Tarih Kurumu Basımevi, Ankara, 1 (1): 13-19.

- [9] Kaya M.A., Balkaya Ç., Ekinci Y.L., Demirci A. 2013. Kültür Mirasımız, Torunlarımızın Emaneti için Arkeojeofizik Neden, Nereye? Jeofizik Bülteni, 72: 29-45.
- [10] Drahor M.G. 2006. Integrated Geophysical Studies in the Upper part of Sardis Archaeological Site, Turkey. *Journal of Applied Geophysics*, 59 (3): 205-223.
- [11] Drahor M.G., Kurtulmuş T.Ö., Berge M.A., Hartmann M., Speidel M.A. 2008. Magnetic Imaging and Electrical Resistivity Tomography Studies in a Roman Military Installation found in Satala Archaeological Site, Northeastern Anatolia, Turkey. *Journal of Archaeological Science*, 35 (2): 259-271.
- [12] Drahor M.G., Berge M.A., Kurtulmuş T.Ö., Hartmann M., Speidel M.A. 2008. Magnetic and Electrical Resistivity Tomography Investigations in a Roman Legionary Camp Site (Legio IV Scythica) in Zeugma, Southeastern Anatolia, Turkey. *Archaeological Prospection*, 15 (3): 159-186.
- [13] Berge M.A., Drahor M.G. 2011. Electrical Resistivity Tomography Investigations of Multi Layered Archaeological Settlements: Part I – Modelling. *Archaeological Prospection*, 18 (3): 159-171.
- [14] Berge M.A., Drahor M.G. 2011. Electrical Resistivity Tomography Investigations of MultiLayered Archaeological Settlements: Part II – A Case from Old Smyrna Höyük, Turkey. *Archaeological Prospection*, 18 (4): 291-302.
- [15] Ekinci Y.L., Kaya M.A. 2007. 3D Resistivity Imaging of Buried Tombs at the Parion Necropolis (NW Turkey). *Journal of the Balkan Geophysical Society*, 10 (2): 1-8.
- [16] Ekinci Y.L., Kaya M.A., Başaran C., Kasapoğlu H., Demirci A., Durgut C. 2012. Geophysical Imaging Survey in the South Necropolis at the Ancient City of Parion (Kemer-Biga), Northwestern Anatolia, Turkey: Preliminary Results. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 12 (2): 145-157.
- [17] Arısoy M.Ö., Koçak Ö., Büyüksaraç A., Bilim F. 2007. Images of Buried Graves in Bayat, Afyon (Turkey) from High-resolution Magnetic Data and Their Comparison with Preliminary Excavations. *Journal of Archaeological Science*, 34 (9): 1473-1484.
- [18] Büyüksaraç A., Arısoy M.Ö., Bektaş Ö., Koçak Ö., Çay T. 2008. Determination of Grave Locations in Dedemezari Necropolis (Western Turkey) using Magnetic Field Derivatives. *Archaeological Prospection*, 15 (4): 267-283.
- [19] Ekinci Y.L., Balkaya Ç., Şeren A., Kaya M.A., Lightfoot C. 2014. Geomagnetic and Geoelectrical Prospection for Buried Archaeological Remains on the Upper City of Amorium, a Byzantine City in Midwestern Anatolia, Turkey. *Journal of Geophysics and Engineering*, 11 (1): 015012.
- [20] Balkaya Ç., Kalyoncuoğlu Ü.Y., Özhanlı M., Merter G., Çakmak O., Güven İ.T. 2018. Ground-penetrating Radar and Electrical Resistivity Tomography Studies in the Biblical Pisidian Antioch City, SW Anatolia. *Archaeological Prospection*, 25 (4): 285-300.
- [21] Akca İ., Balkaya Ç., Pülz A., Alanyalı H.S., Kaya M.A. 2019. Integrated Geophysical Investigations to Reconstruct the Archaeological Features in the Episcopal District of Side (Antalya, Southern Turkey). *Journal of Applied Geophysics*, 163: 22-30.
- [22] Yılmaz, S., Balkaya Ç., Çakmak O., Oksum E. 2019. GPR and ERT Explorations at the Archaeological Site of Kılıç Village (Isparta, SW Turkey). *Journal of Applied Geophysics*, 170: 103859.
- [23] Kaya M.A., Özyalın Ş. 1999. Malos Antik Kentinin Manyetik Yöntemle Araştırılması. Workshop: Arkeoloji ve Jeofizik, İzmir.
- [24] Türkiye Arkeolojik Yerleşmeleri (TAY). 1993. [http://www.tayproject.org/TAYages.fm\\$Retrieve?CagNo=5758&html=ages_detail_e.html&layout=web](http://www.tayproject.org/TAYages.fm$Retrieve?CagNo=5758&html=ages_detail_e.html&layout=web) (Erişim Tarihi: 25.09.2019).
- [25] Özcan F. 2019. Mallos Antik Kenti, Antik Dönemden Günümüze Isparta'nın Kültürel Mirası. Eds. Hürmüzlü B., Köker H., Mörel A., Desen Ofset A.Ş., Ankara, 128-131.
- [26] Wilson M. 2009. The Route of Paul's First Journey to Pisidian Antioch. *New Testament Studies*, 55 (4): 471-483.
- [27] Balkaya Ç., Göktürkler G. 2016. Karşılıklı Kuyu Yer Radarı Verilerinin Modellenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22 (6): 581-596.

- [28] Blindow N., Eisenburger D., Ilich B., Petzold H., Richter T. 2007. Ground Penetrating Radar. in Environmental Geology - Handbook of Field Methods and Case Studies, Edited by Knödel K., Lange G., Voigt H-J., Springer Berlin Heidelberg, New York, 283-336.
- [29] GPR-SLICE v7.0. Ground-penetrating Radar Imaging Software. <https://www.gpr-survey.com/> (Erişim Tarihi: 01.09.2019).

Araştırma Makalesi / Research Article

Eğirdir Gölü ve Çevresindeki Kaynak Sularından Alınan Su Örneklerinde Organik Klorlu Pestisit, Polibromlu Difenil Eter ve Poliklorlu Bifenil Bileşiklerinin Belirlenmesi

Ulaş ACARÖZ^{1*}, Özgür KUZUKIRAN², Serkan KARATEKELİ¹,
Sinan İNCE³, Ayhan FİLAZİ⁴

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Besin/Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı, 03200, Afyonkarahisar, Türkiye

²Çankırı Üniversitesi, Eldivan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Laborant ve Veteriner Sağlık Programı, 18700, Çankırı, Türkiye

³Afyon Kocatepe Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, 03200, Afyonkarahisar, Türkiye

⁴Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, 06110, Ankara, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-1533-4519) (ORCID: 0000-0001-9294-2801) (ORCID: 0000-0003-2491-7350)
(ORCID: 0000-0002-1915-9797) (ORCID: 0000-0002-2800-6215)

Öz

Kalıcılığı en çok gözlenen organik bileşikler, organik klorlu pestisitler, polibromlu difenil eter ve poliklorlu bifeniller olup bunların insan, hayvan ve çevre sağlığına olumsuz etkileri söz konusu olmaktadır. Eğirdir gölü Akdeniz bölgesinde Isparta ili sınırları içerisinde Sultan ve Karakuş Dağları'nın arasında yer alan Türkiye'nin dördüncü büyük gölüdür. Bu gölde balık yetiştiriciliği yapılmaktadır. Bu nedenle, bu gölün kirleticiler açısından kontamine olmaması halk sağlığı ve ekonomik açıdan önem arz etmektedir. Bu çalışmada Ocak 2018 ile Aralık 2018 tarihleri arasında 48 noktadan toplanan 192 su örneğinde 9 organik klorlu pestisit (α -heksaklorosikloheksan, β -heksaklorosikloheksan, γ -heksaklorosikloheksan, heksaklorobenzen, 4,4'-diklorodifenil dikloroetan, 4,4'-diklorodifenil dikloroetilen, 2,4'-diklorodifenil trikloroetan, 4,4'-diklorodifenil trikloroetan, ve heptaklor), 7 poliklorlu bifeniller (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) ve 6 polibromlu difenil eterler (17, 47, 66, 100, 153, 183) olmak üzere toplam 22 organik bileşiğin varlığı GC-MS cihazı ile araştırıldı. Yapılan çalışmada Eğirdir Gölü'nden ve çevresindeki kaynak sularından alınan su örneklerinin hiçbirinde ölçüm limitlerinin üzerinde kalıcı organik varlığına rastlanmadı. Bu durum, Eğirdir gölünün ve çevresindeki kaynak sularının organik kirleticiler yönünden temiz olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Organik klorlu pestisitler, polibromlu difenil eter, poliklorlu bifeniller, Eğirdir Gölü.

Determination of Organic Chlorinated Pesticide, Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyl Compounds in Water Samples from Eğirdir Lake and Surrounding Spring Waters

Abstract

The most common persistent organic compounds are organic chlorinated pesticides, polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls, which have adverse effects on human, animal and environmental health. Eğirdir lake is fourth-largest lake of Turkey that is located in the Mediterranean area between Sultan and Karakus mountains in the province of Isparta. Fish farming are performed in this lake. Therefore, it is important for public health and economic reasons that this lake is not contaminated by pollutants. In this study, 192 water samples which were collected from 48 points between January 2018 and December 2018 were investigated regarding the presence of a total of 22 organic compounds including 9 organic chlorinated pesticides (α -hexachlorocyclohexane, β -hexachlorocyclohexane, γ -hexachlorocyclohexane, hexachlorobenzene, 4,4'-dichlorodiphenyldichloroethane, 4,4'-dichloro diphenyldichloroethylene, 2,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane, 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane, and heptachlor), 7 polychlorinated biphenyls (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)

*Sorumlu yazar: ulasacaroz@aku.edu.tr

Geliş Tarihi: 16.01.2020, Kabul Tarihi: 04.02.2020

and 6 polybrominated diphenyl ethers (17, 47, 66, 100, 153, 183) by means of GC-MS. In the study, it was determined that none of the water samples taken from Eğirdir Lake and the surrounding spring waters contained persistent organic compounds above the measurement limits. This shows that Eğirdir Lake and surrounding spring waters are clean for organic pollutants.

Keywords: Organic chlorinated pesticides, polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, Eğirdir Lake.

1. Giriş

Poliklorlu bifeniller ve organik klorlu bileşikler gibi kalıcı organik kirleticiler, bozulmaya karşı dirençleri ile ekosistemlere ve insan refahına zararlı etkileri ile karakterize edilen bir grup sentetik bileşikten oluşmaktadır [1]. Poliklorlu bifeniller yaygın olarak yalıtkan, ısıya dayanıklı sıvılar, makine yağları, plastikler, boyalar, alev geciktiriciler ve yapıştırıcıların yapısında yaygın olarak kullanılmıştır. Aynı şekilde, organik klorlu bileşikler diklorodifeniltrikloroetan, diklorodifenildikloroetan, diklorodifenildikloroetilen geçmişte tarımsal ürünlerdeki böcekleri ve böcek kaynaklı hastalıkları kontrol etmek için yaygın olarak kullanılmıştır [2]. Diğer pestisitler, heksaklorobenzen, heksaklorosikloheksan, heptaklor, aldrin, dieldrin ve endrin gibi bileşiklerde tarımda yaygın bir şekilde böcek ilacı olarak kullanımı tercih edilmiştir. Bu maddeler biyolojik ve kimyasal bozulmaya karşı oldukça dirençli olup hidrofobik özellikleri nedeniyle sudaki organizmaların lipit açısından zengin dokularında, suda ve sedimentlerde partikül madde olarak bulunurlar. Bunların, birikici özelliklerinden dolayı diğer su canlılarında da birikmesi ve besin zincirinde artan miktarlarda bulunması söz konusu olmaktadır. Toksik özellikleri nedeniyle, organik klorlu bileşiklere maruz kalmak insan sağlığı ve çevre üzerinde zararlı etkilere neden olduğu için üretimi ve kullanımı yasaklanmıştır [3,4]. Buna karşın bu maddelerin yasal olmayan yollardan kullanımları veya bunların uzun süre bozulmadan kalmaları sonucunda ortamdaki varlıkları nadiren de olsa görülebilmektedir.

Su, dünya çapında yaşamın sürdürülebilirliği için doğal kaynaklar arasında en önemlisi olarak kabul edilmektedir [5]. Ancak tatlı sular doğrudan insan faaliyetleri tarafından tehdit edilmektedir. Hızlı sanayileşme, bitkisel üretim için haşere ve hastalık kontrolünde kullanılmaları ile yiyecek ağı veya içme suyu kaynakları yoluyla doğal ve sucul yaşam ile halk sağlığına ciddi zararlar verdiği bulunmuştur [6,7].

Türkiye'nin dördüncü büyük gölü olan Eğirdir Gölü Akdeniz bölgesinde Isparta ili sınırları içerisinde Sultan ve Karakuş Dağları'nın arasında yer almaktadır. Balık yetiştiriciliği ve kerevit avlanması yanında tarım arazilerine de su kaynağı sağlayan bu göl bölgesel ekosistem açısından önem arz etmektedir. Bu çalışmada gölden alınan su örneklerinde olası kalıcı organik bileşiklerin (klorlu pestisitler, polibromlu difenil eterler ve poliklorlu bifeniller) konsantrasyonlarının mevsimsel olarak tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Örnekler

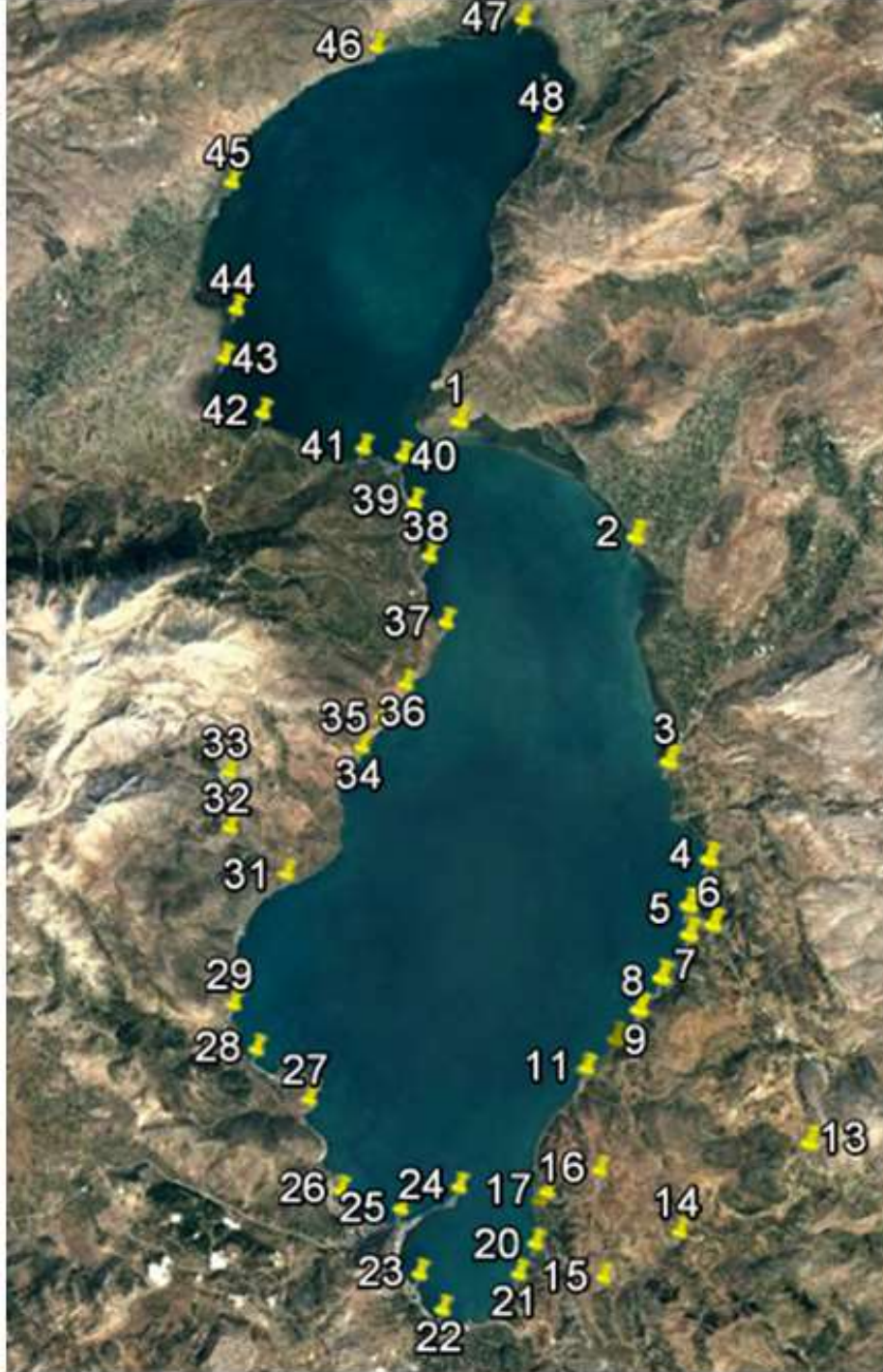
Bu çalışma kapsamında Eğirdir Gölü ve çevresindeki kaynak sularından Ocak 2018 ile Aralık 2018 tarihleri arasında mevsimsel olarak 192 su örneği toplandı. (Şekil 1). Bu örnekler üçer aylık periyotlarda birer adet numune olacak şekilde 48 farklı noktadan (11 çeşme ve 37 göl noktası) toplandı. Su örnekleri VB soğuk zincir altında laboratuvara getirildi ve analiz edilinceye kadar -20 °C'de saklandı. Su örneklerinin alındığı noktaların koordinatları tablo 1'de gösterildi.

2.2. Kimyasallar

Analitik saflıkta olacak şekilde seçilen kimyasallar n-hekzan, izooktan, asetonitril, metanol ve diklorometan Sigma Aldrich (Steinheim, Almanya), C18 toz olarak Agilent Technologies (Santa Clara, Birleşik Devletler) 'den alındı.

Analitik poliklorlu bifenil (PCB) standartları (PCB28, PCB30, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 ve PCB180) ve Organik Klorlu Pestisit standartları [α -heksaklorosikloheksan (α -HCH), β -heksaklorosikloheksan (β -HCH), γ -heksaklorosikloheksan (γ -HCH), heksaklorobenzen

(HCB), 4,4'-diklorodifenil dikloroetan (4,4'-DDD), 4,4'-diklorodifenil dikloroetilen (4,4'-DDE), 2,4'-diklorodifenil trikloroetan (2,4'-DDT), 4,4'-diklorodifenil trikloroetan (4,4'-DDT) ve heptaklor (HEP)] Dr. Ehrenstorfer Laboratories (Augsburg, Almanya), polibromlu difenil eter (PBDE) standartları (PBDE17, PBDE47, PBDE66, PBDE100, PBDE153, PBDE183) Wellington Laboratories (Guelph, Kanada), izotop işaretli PCB153 (13C12) Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, Birleşik Devletler)'den alındı. İzotop işaretli PCB153 (13C12) internal standart, PCB30 ise enjeksiyon internal standardı olarak kullanıldı. Stok standart solüsyonları asetonitril içinde 100 ng/mL olacak şekilde hazırlandı ve -20°C'de saklandı.



Şekil 1. Eğirdir gölünden alınan örnekleme yapılan yerlerin görüntüsü [8]

Tablo 1. Su örneklerinin alındıkları yerler ve koordinat bilgileri

Sıra	Adı (Yerel olarak isimlendirilen noktalar)	Enlem	Boylam
1-	Göl Karabağlar	37°52'49.05"K	30°54'12.91"D
2-	Göl Karabulak	37°51'57.52"K	30°54'10.22"D
3-	Göl Göktaş	37°51'19.68"K	30°53'47.28"D
4-	Göl Köprübaşı	37°50'32.85"K	30°51'54.27"D
5-	Göl Kervansaray	37°51'14.56"K	30°51'17.18"D
6-	Göl Yeşilada	37°53'1.41"K	30°52'11.21"D
7-	Göl İlçe Tarım	37°52'32.21"K	30°50'44.96"D
8-	Göl Altinkum	37°52'50.83"K	30°49'12.26"D
9-	Göl Askeriye	37°54'38.58"K	30°48'19.04"D
10-	Göl Beydere Plajı	37°55'35.87"K	30°46'56.04"D
11-	Göl DSİ Plaj	37°56'28.85"K	30°46'18.05"D
12-	Göl PTT Plaj	37°57'8.69"K	30°46'22.05"D
13-	Göl Bağören Kooperatif	37°59'8.41"K	30°47'29.79"D
14-	Göl Sarıidris Liman	37°58'13.40"K	30°57'41.37"D
15-	Göl Sarıidris Petrol	37°57'20.26"K	30°57'2.79"D
16-	Göl Mahmatlar Çıkış	37°56'40.52"K	30°56'30.87"D
17-	Göl Pazaryeri Mahmatlar	37°55'29.54"K	30°55'10.91"D
18-	Göl Çorak	38° 3'2.83"K	30°50'17.45"D
19-	Göl Boyalı Mezaraltı	38° 2'22.10"K	30°49'44.71"D
20-	Göl Boyalı B.Güngör	38° 1'44.78"K	30°49'15.56"D
21-	Göl Boyalı Çevikçelik	38° 4'19.15"K	30°51'14.18"D
22-	Göl Boyalı Kocakurt	38° 5'37.95"K	30°50'44.43"D
23-	Göl Boyalı Ekobir Kamp	38° 6'41.50"K	30°50'18.41"D
24-	Göl Bağcıyaz İlerisi	38° 7'37.13"K	30°49'57.50"D
25-	Göl Büyükkabaca	38°10'24.68"K	30°45'34.42"D
26-	Göl Gençali	38°12'32.45"K	30°45'8.99"D
27-	Göl Taşevi	38°16'10.03"K	30°50'0.52"D
28-	Göl Aşağıkaşıkara	38°16'28.04"K	30°52'29.59"D
29-	Göl Tırtar	38°14'43.25"K	30°53'26.61"D
30-	Göl Akkeçili	38° 7'43.98"K	30°48'57.16"D
31-	Göl Kayaağzı	38° 8'21.13"K	30°46'22.13"D
32-	Göl Sarıidris	37°58'48.34"K	30°57'39.18"D
33-	Göl Yeşilköy	37°59'44.72"K	30°58'6.67"D
34-	Göl Hacılar	38° 1'39.93"K	30°56'59.69"D
35-	Göl Avşar	38° 6'8.13"K	30°55'54.65"D
36-	Göl Yenice	38° 8'18.24"K	30°51'19.82"D
37-	Göl Garip	38° 9'4.60"K	30°45'9.58"D
38-	Çeşme Bağacık	37°54'9.01"K	31° 0'56.09"D
39-	Çeşme Kıymetli	37°52'18.76"K	30°57'46.86"D
40-	Çeşme Kıymetli Sorkuncak Arası	37°51'20.34"K	30°55'55.10"D
41-	Çeşme Sorkuncak	37°53'29.35"K	30°55'42.47"D
42-	Çeşme Karabağlar mescit	37°52'59.96"K	30°54'24.73"D
43-	Çeşme Karabulak	37°51'58.17"K	30°54'13.30"D
44-	Çeşme Bağören	38° 0'0.80"K	30°46'0.58"D
45-	Çeşme Barla Baraj	38° 1'7.51"K	30°45'56.10"D
46-	Çeşme Sarıidris Yokuş	37°58'26.38"K	30°58'17.00"D
47-	Çeşme Söğütlü Mahmatlar	37°56'3.86"K	30°55'57.79"D
48-	Çeşme Pazaryeri Mahmatlar	37°55'30.67"K	30°55'16.75"D

2.3. Örneklerin analize hazırlanması

Çalışmada kullanılan yöntem Avrupa Komisyonu Sağlık ve Tüketici Koruma Genel Müdürlüğü'nün (SANCO) 12571/2013 sayılı "Gıda ve Yemlerde Pestisit Kalıntılarının Analizi İçin Analitik Kontrol ve Validasyon Prosedürleri Kılavuzu" ve EUROCHEM'in 2014 yılında güncellediği "Yöntem Validasyonu ve İlişkili Konular Kılavuzu"nda belirtilen kriterlere göre valide edildi [9].

Su örnekleri kromatografik analiz için daha önceden bildirilen yöntemle göre hazırlandı [10]. Bu amaçla, örnekler 500 mg C18 ile hazırlanan SPE kartuşlar çeker-ocak altında vakum manifolduna yerleştirilerek 10 ml miktarında sırasıyla n-hexane, diklorometan, metanol ve distile su 5 ml/dk akış hızında geçirilerek şartlandırmalar sağlandı. Bu işlemi takiben 50 ml su numunesi geçirildi. Vakum altında 30 dk hava geçirilerek kartuşlar tamamen kurutuldu. Ardından 2x5 ml diklorometan:hekzan (1:1, v/v) geçirilerek analiz için analitler toplandı ve azot altında 40 °C’de uçurma işlemi gerçekleştirildi. Kalıntılar izooktan (90 µl) ile vialle toplanarak 10 µl injeksiyon internal standardı ilave edildi ve GC-MS cihazında okutuldu. Geri kazanım çalışmaları 6 tekrarlı olacak şekilde 1, 5 ve 10 ng/g derişimlerde yapıldı.

2.4. Enstrümantal Analiz

Su numunelerinin analizinde Thermo Finnigan Trace GC Polaris Q gaz kromatografi kütle spektrometresi (GC-MS) (San Jose, California, ABD) kullanıldı. Analiz için kullanılan kolon (DB-5MS kapillar kolon, 30m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film kaplı, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, Amerika Birleşik Devletleri) splitless modda kullanıldı. Transfer hattı 270°C, kütle dedektörü 250°C ve enjeksiyon bloğu 280 °C sıcaklığa ayarlandı. Helyum gazı (%99,995) mobil faz olarak analitik saflıkta kullanıldı ve bunun akış hızı 1,0 ml/dk olarak ayarlandı.

GC-MS analiz programı için Kuzukıran ve arkadaşları [11] tarafından çalışılan program kullanıldı. GC-MS fırın sıcaklığı başlangıçta 70°C’de 2 dk tutuldu. Daha sonra dk’da 25°C artırılarak 150°C’ye getirildi. Buradan dk’da 5°C artırılarak 200°C’ye getirildi. Burada 5 dk tutulduktan sonra dk’da 5°C artarak 270 °C’ye getirildi. Ardından hiç beklemeden dakikada 25°C artırılarak 290°C’ye getirildi ve 7 dk bekletildi. Toplam program uzunluğu 44 dk olarak hesaplandı. Solvent gecikme zamanı, solvent pikinin atlanması için 11 dk olarak ayarlandı. Kütle taraması için 70 eV enerji uygulanarak 100-800 m/z arasındaki iyonlar tarandı. Analitlerin analizi ve doğrulanması bir niceleyici ve 2 niteleyici iyon kullanılarak Seçici İyon Görüntüleme (SIM) moduna göre hesaplandı. İstatistik hesaplamaları “R” paketiyle yapıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

Su örnekleri için GS/MS ile hesaplanan kalite parametreleri (doğrusallık, LOD, LOQ, Ort. geri kazanım, kesinlik, tekrarlanabilirlik) tablo 2’de gösterilmiştir. Organik klorlu pestisitler için doğrusallık 0,5-10 ng/g aralığında belirlenirken, r^2 değeri 0,995 ile 0,998 arasında saptandı. LOD değerleri ise 0,182 ile 0,276 ng/g değerleri arasında bulundu. Poliklorlu bifeniller için ise doğrusallık 0,1-10 ng/g aralığında belirlenirken, r^2 değeri 0,996 ile 0,998 arasında saptandı. LOD değerleri ise 0,181 ile 0,227 ng/g değerleri arasında bulundu. Bununla birlikte, polibromlu difenil eterler için doğrusallık 0,1-10 ng/g aralığında belirlenirken, r^2 değeri 0,995 ile 0,998 arasında saptandı. LOD değerleri ise 0,124 ile 0,214 ng/g değerleri arasında bulundu.

Yapılan analizler neticesinde Eğirdir Gölü ve çevresindeki kaynak sularından mevsimsel olarak 48 farklı noktadan üç aylık periyotlarda toplanan 192 örnekte araştırılan organik klorlu pestisit, polibromlu difenil eter, poliklorlu bifenil varlığına rastlanılmadı.

Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde; Kuzukıran ve arkadaşları [12] yaptıkları çalışmada 2018 ve 2019 yılları arasında Kızılırmak nehrinden toplanan 60 sediment ve su örneğinde organik klorlu pestisit, poliklorlu bifenil ve polibromlu bifenil kalıntısını araştırmışlar ve en sık tespit edilen bileşiğin 4,4’-DDE olduğu ve en yüksek kalıntının Ağustos ayında tespit edildiğini bildirmişleridir. Yapılan bir diğer çalışmada, Mersin Körfezi’nde organik klorlu pestisit düzeylerinin araştırıldığı bir çalışmada 5 farklı noktadan (Liman, Tisan, Deliburun, Mezitli, Deliçay), 2008-2009 Mart tarihleri arasında mevsimsel değişimi kapsayacak şekilde deniz suyu, yüzey sedimanı ve biyota numuneleri toplanmış ve en yüksek konsantrasyonun Deliburun noktasında olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, farklı mevsimlere ait deniz suyu örneklerindeki organik klorlu pestisit konsantrasyonları 0,012 ile 0,031 ppb aralığında olduğu rapor edilmiştir [13].

Bununla birlikte, dünyada bu bileşiklerin kirlilik düzeylerinin araştırıldığı bazı çalışmalar incelendiğinde; Malik ve arkadaşları [14] yılında Hindistan’ın Gomti Nehrinin su ve yataklarındaki kalıcı organik klorlu pestisit kalıntılarının konsantrasyonlarını ve dağılımlarını 2 yıl boyunca mevsimsel olarak toplanan örneklerde incelemişlerdir. Nehir suyunda ve sedimentlerde toplam organik klorlu

pestisit miktarlarını sırasıyla 2,16-567,49 ng/l ve 0,92-813,59 ng/g arasında tespit etmişlerdir. Sonuç olarak bu kontaminasyonun nehir havzalarına yakın tarımsal alanda bu bileşiklerin kullanılmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Polisiklik aromatik hidrokarbonların, organik klorlu pestisitlerinin ve poliklorlu bifenillerin Çin'deki sulara dağılımı hakkındaki verilerin sunulduğu bir çalışmada, Yangtze nehri, Pearl nehri deltası, Minjiang nehri, Jiulongjiang nehri, Daya koyu, Taihu gölü ve Zhejiang Eyaletinin su kaynaklarında yüksek miktarda bu bileşiklerin bulunduğu ve bu durumun Çin'in güneydoğu kıyıları boyunca, büyük imalat bölgeleri, yoğun tarım havzaları ve diğer sanayi merkezlerinin içinde bulunmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Çin'in su ortamındaki organik klorlu pestisit seviyelerinin dünyadaki diğer gösterge bölgeleri ile karşılaştırıldığında kirlilik düzeylerinin benzer olduğu ve bu düzeylerin toplam tespit sınırının altından başlayarak en yüksek 5104,8 ng/l seviyesine kadar ulaştığı bildirilmiştir. Buna karşın, kirleticilerden polisiklik aromatik hidrokarbon ve poliklorlu bifenil kirliliğinin Çin'de ciddi seviyelere geldiği de ifade edilmiştir [15].

Tablo 2. Gaz kromatografisi kalite parametreleri

Analit	Doğrusallık (ng/g)	r ²	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	Ort. Geri kazanım (%)	Kesinlik (RSD %)	Tekrarlanabilirlik (RSD %)
Organik Klorlu Pestisitler							
α -HCH	0,5-10	0,995	0,182	0,546	94,3 \pm 2,8	6,46	6,25
β -HCH	0,5-10	0,995	0,249	0,747	95,7 \pm 3,4	8,17	7,66
γ -HCH	0,5-10	0,994	0,276	0,828	95,2 \pm 3,2	10,17	9,54
HCB	0,5-10	0,997	0,167	0,501	93,8 \pm 2,5	7,51	7,22
4',4 DDT	0,5-10	0,998	0,208	0,624	93,4 \pm 4,4	6,39	6,06
4,4'-DDE	0,5-10	0,998	0,237	0,711	99,7 \pm 4,2	9,41	9,34
4',4 DDD	0,5-10	0,996	0,206	0,618	97,5 \pm 3,9	7,68	7,83
2',4 DDT	0,5-10	0,997	0,215	0,645	97,1 \pm 4,5	6,12	5,35
HEP	0,5-10	0,997	0,217	0,651	93,9 \pm 2,9	6,86	6,44
Poliklorlu Bifeniller							
PCB28	0,1-10	0,998	0,194	0,582	96,3 \pm 1,3	14,59	12,33
PCB52	0,1-10	0,997	0,181	0,543	95,6 \pm 2,8	10,57	9,48
PCB101	0,1-10	0,996	0,227	0,681	95,6 \pm 1,2	10,79	10,46
PCB118	0,1-10	0,998	0,193	0,579	97,3 \pm 2,4	9,52	9,23
PCB138	0,1-10	0,997	0,214	0,642	98,6 \pm 3,1	10,44	9,74
PCB153	0,1-10	0,997	0,216	0,648	98,7 \pm 3,6	8,61	8,14
PCB180	0,1-10	0,996	0,273	0,819	97,8 \pm 4,8	10,02	9,40
Polibromlu Difenil Eterler							
PBDE17	0,1-10	0,996	0,124	0,372	98,9 \pm 2,5	14,59	12,33
PBDE47	0,1-10	0,997	0,169	0,507	97,4 \pm 2,2	10,57	9,48
PBDE66	0,1-10	0,997	0,214	0,642	96,7 \pm 3,3	10,79	10,46
PBDE100	0,1-10	0,998	0,196	0,588	98,4 \pm 3,7	9,52	9,23
PBDE153	0,1-10	0,997	0,152	0,456	92,3 \pm 4,8	10,02	9,40
PBDE183	0,1-10	0,995	0,157	0,471	93,4 \pm 4,4	10,44	9,74

4. Sonuç

Yapılan bu çalışmada Eğirdir Gölü'nün 48 farklı noktasından seçilen ve mevsimsel olarak toplanan 192 su örneği organik klorlu pestisit, polibromlu difenil eter, poliklorlu bifenil varlığı yönünden GC/MS ile analiz edilmiş ve örneklerin hepsinde bu bileşiklerin miktarları LOD değerinin altında bulunmuştur. Bu durum, Eğirdir gölü ve çevresinin kalıcı organik kirleticiler yönünden temiz olduğuna işaret etmektedir. Ancak, bu ve benzeri bileşiklerin çok az miktarlarının bile tehlike arz ettiği düşünüldüğünde tarama çalışmalarının sıklıkla yapılması gerekliliği önem arz etmektedir. Bununla birlikte, bu bileşiklerin biyoakümülyasyon özellikleri göz önünde bulundurulduğunda bu çalışmaların bentik canlılarda gerçekleştirilecek olan çalışmalarla da desteklenmesi önerilmektedir.

Yazarların Katkısı

Makale için hipotezin oluşturulması, sonuçların yorumlanarak makalenin yazımında Dr. Öğr. Üyesi Ulaş ACARÖZ, numunelerin toplanması ve analize gönderilmesinde Veteriner Hekim Serkan KARATEKELİ ve Prof. Dr. Sinan İNCE, analizlerin yapılmasında Dr. Öğr. Üyesi Özgür KUZUKIRAN ve Prof. Dr. Ayhan FİLAZİ katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Paumo H.K., Das R., Bhaumik M., Maity A. 2020. Visible-Light-Responsive Nanostructured Materials for Photocatalytic Degradation of Persistent Organic Pollutants in Water. In Green Methods for Wastewater Treatment. Springer, Cham, 1-29.
- [2] Milun V., Lušić J., Despalatović M. 2016. Polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and trace metals in cultured and harvested bivalves from the eastern Adriatic coast (Croatia). Chemosphere, 153: 18-27.
- [3] Gray J.S. 2002. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. Marine Pollution Bulletin, 45 (1-12): 46-52.
- [4] Jones K.C., De Voogt P. 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environmental Pollution, 100 (1-3): 209-221.
- [5] Acaroz U., Arslan-Acaroz D., Ince S. 2019. A Wide Perspective on Nutrients in Beverages in Nutrients in Beverages Volume 12: The Science of Beverages. Edited by Grumezescu A.M. and Holban A.M., Academic Press, 1-39.
- [6] Verhaert V., Newmark N., D'Hollander W., Covaci A., Vlok W., Wepener V., Addo-Bediako A., Jooste A., Teuchies J., Blust R., Bervoets L. 2017. Persistent organic pollutants in the Olifants River Basin, South Africa: bioaccumulation and trophic transfer through a subtropical aquatic food web. Sci Total Environ., 586:792-806.
- [7] Naushad M. 2014. Surfactant assisted nano-composite cation exchanger: Development, characterization and applications for the removal of toxic Pb²⁺ from aqueous medium. Chemical Engineering Journal, 235: 100-108.
- [8] Google maps. Eğirdir Gölü. Erişim: <https://www.google.com/maps/place/E%C4%9Firdir+G%C3%B6l%C3%BC/@38.0611707,30.5760993,10z>, (Erişim Tarihi: 16.01.2020).
- [9] Magnusson B., Ornemark U. 2014. Eurachem Guide: the Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics (second ed.), ISSN: 978-91-87461-59-0.
- [10] Kuzukıran O., Yurdakok-Dikmen B., Totan F.E., Celik C., Orhan E.C., Bilir E.K., Kara E., Filazi A. 2016. Analytical method development and validation for some persistent organic pollutants in water and sediments by gas chromatography mass spectrometry. International Journal of Environmental Research, 10 (3): 401-410.
- [11] Kuzukıran O., Yurdakok-Dikmen B., Sevin S., Sireli U.T., Iplikcioglu-Cil G., Filazi A. 2018. Determination of selected endocrine disruptors in organic, free-range, and battery- produced hen eggs and risk assessment. Environmental Science and Pollution Research, 25 (35): 35376-35386.
- [12] Kuzukıran Ö., Filazi A., Arslan P., Yurdakök-Dikmen B., Tavşanoğlu Ü.N.Y. 2019. Kızıllırmak Nehri'nden Alınan Su ve Sediment Örneklerinde Kalıcı Organik Kirleticilerin Tespiti. Kocatepe Veteriner Dergisi, 12 (4): 430-438.

- [13] Ünal E.D. 2010. Kuzey Doğu Akdeniz'de (Mersin Körfezi) deniz suyu, sediman ve biyotada organik klorlu pestisit kirlilik düzeyinin araştırılması. Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [14] Malik A., Ojha P., Singh K.P. 2009. Levels and distribution of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments of Gomti River (India)-a tributary of the Ganges River. *Environmental Monitoring and Assessment*, 148 (1-4): 421-435.
- [15] Han D., Currell M.J. 2017. Persistent organic pollutants in China's surface water systems. *Science of the Total Environment*, 580: 602-625.

BEU FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

YAZIM KURALLARI

İLK SUNUŞ FORMATI

Makaleler elektronik ortamda Word dosyası olarak sunulmalıdır. Makale, A4 kâğıda, 11 punto büyüklüğündeki Times New Roman fontuyla, tüm kenarlardan 2,5 cm boşluk bırakılarak, tek satır aralıklı olarak yazılmalıdır. Makaleler 20 sayfayı geçmeyecek şekilde yazılmalı ve online olarak <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen> adresinden gönderilmelidir. Kör hakemlik uygulamasından dolayı makale ana dosyasında yazar bilgileri verilmemelidir. Yazar bilgileri ayrı bir dosya yüklenerek verilmelidir. Bir sayıda aynı yazara ait en fazla 2 yayın bulunabilir. **Gönderiler, araştırma ve yayın etiğine uygun olmak zorundadır.** Makaleler aşağıda verilen düzene ve kurallara göre yazılmalıdır.

Makalenin ana bölümleri Giriş, Materyal ve Metot, Bulgular ve Tartışma, Sonuç ve Kaynaklardan oluşur.

Benzerlik Oranı: Gönderilen makalelerin benzerlik oranı %15'i geçmemelidir. Her bir benzerlik oranı ise %3'i geçmemelidir.

Makale Dili: Türkçe veya İngilizce'dir.

Başlık: İçeriğe uygun, kısa ve anlaşılır olmalıdır. Türkçe ve İngilizce başlıklar Times New Roman, 14 punto, kalın (**bold**), ilk harfleri büyük ve ortalanarak yazılmalıdır.

Yazar isimleri ve adresleri: Başlığın altındaki yazar isimleri kısaltmasız, ilk harf büyük ve soyadı büyük harflerle, 12 punto, ortalı olarak yazılmalıdır. Yazar isimlerinden sonra virgül ve adres belirtmek için üst simge olarak rakam kullanılmalıdır (1, 2, 3, gibi). Sorumlu yazar isminde mutlaka üst simge yıldız sembolü olmalıdır

(*). Yazarların tam adresleri isimlerinin hemen alt kısmına küçük harflerle (İlk harfler büyük), ortalı, italik ve 10 punto yazılmalı, sorumlu yazarın e-mail adresi ilk sayfanın sol alt köşesinde (*) sembolü ile belirtilmelidir.

Özet ve Anahtar kelimeler (Summary ve Keywords): Makalede Türkçe ve İngilizce öz olmalı ve makale özü en az 75, en fazla 250 sözcük içerecek şekilde 10 punto olarak yazılmalıdır. Her iki özün hemen altında en az 3, en fazla 6 sözcükten oluşan Anahtar Kelimeler (Keywords) 10 punto olarak yazılmalıdır.

Ana Metin: Makaledeki ana başlıklar ve varsa alt başlıklar anlaşılır ve numaralı olmalıdır. Tüm ana metin başlıkları sola yanaşık, İlk harfleri büyük diğerleri küçük harflerle, 11 punto ve kalın karakter olmalıdır. Alt başlıklar 11 punto yazılmalıdır. Metin; iki yana yaslı, paragraflar arası satır boşluğu kullanılmamalı, alt başlıklardan hemen sonraki ilk paragrafta girinti olmamalıdır.

Giriş: Konu hakkında kısa bir literatür bilgisi vermeli, sonunda çalışmanın amacı kısaca belirtilmelidir.

Materyal ve Metot: Detaylı ve açıklayıcı bir biçimde verilmelidir.

Bulgular ve Tartışma: Bu bölümde elde edilen sonuçlara yer verilmeli, sonuçlar gerekirse şekil ve tablolarla da desteklenmelidir. Elde edilen bulgular ilgili literatürlerle karşılaştırılmalıdır.

Sonuç ve Öneriler: Sonuçlar gereksiz tekrarlardan kaçınılarak mutlaka yorumlanmalıdır. Sonuçların başka araştırmalarla benzerlik ve farklılıkları verilmeli, bunların olası nedenleri tartışılmalıdır.

Teşekkür: Gerek görüldüğü takdirde ya da proje vs. kapsamında bir çalışma ise; çalışmada yardımları olan kişi(ler), kurum ve kuruluşlara yardım ve desteklerinden dolayı teşekkür edilmelidir.

Kaynaklar: Kaynakların metin içinde gösterimi numara sırasına göre olmalıdır ([1], [2] v.b.). Makale içinde verilen her kaynak, makalenin Kaynaklar kısmında mutlaka yer almalıdır. Kaynaklar makale sonunda numara sırasına göre verilmelidir. Kaynakların makale sonundaki gösterimi aşağıdaki örneklerdeki gibi olmalıdır.

Kaynak bir makale ise;

1. Köksal K., Koç F. 2016. Optical Manipulation of Photo-induced Current in Spherical Semiconductor Quantum Dots by Optical Vortices, *Philosophical Magazine*, 96 (25): 2686-2695.
2. Öztürk Ö. 2017. A Different Solution Method for the Confluent Hypergeometric Equation, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7 (2): 215-224.
3. Kurşat M., Emre İ., Yılmaz Ö., Erecevit P. 2011. Antioxidant and antimicrobial activity in the seeds of *Origanum vulgare* L. subsp. *gracile* (C. Koch) Ietswaart and *Origanum acutidens* (Hand.-Mazz.) Ietswaart from Turkey, *Grasas y aceites*, 62 (4): 410-417.

Kaynak bir kitap ise;

1. Chapra C.S., Canale R.P. 2003. *Yazılım ve Programlama Uygulamalarıyla Mühendisler için Sayısal Yöntemler*, Literatür Yayınları, 1004s. İstanbul.
2. Demirsoy A. 1999. *Genel ve Türkiye Zoocoğrafyası "Hayvan Coğrafyası"*. Meteksan Yayınları, 965s. Ankara.

Kitap bölümü ise;

1. Cullen J. 1975. *Artemisia L.* in *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Edited by Davis PH, Vol.5, Edinburgh: Edinburgh Univ Press, 311-324.
2. Cassidy J., Elder R. 1984. Spillways of high dams, in *Developments in Hydraulic Engineering 2*, Edited by Novak P., Applied Science Publishers Ltd. Essex, UK, 153-173.

Kaynak sempozyum ise;

1. Akyüz M., Kırbağ S. 2012. Fatty Acid and Vitamin Composition of *Pleurotus eryngii* var. *ferulae* Grown on Various Agro-wastes, 21. Ulusal Biyoloji Kongresi, pp1168-1169, 3-7 Eylül, İzmir.
2. Tabur M.A., Uzun A., Ayvaz Y. 2004. Why is White-headed Duck Wintering in Lake Burdur (Turkey) decreasing? 1st International Eurasian Ornithology Congress 8-11 April, Abstract Book, 63s. Antalya.

Web adresi;**İnternet kaynağın yazar ismi ve tarihi biliniyorsa;**

1. Şenel F. 2006. Kırım-Kongo Kanamalı Ateşi. <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/pdf/kene>. (Erişim Tarihi: 21.01.2007).

Yazar ve tarih isimleri bilinmiyorsa;

1. Biyolojik çeşitlilik 2005. Türkiye'nin Biyolojik Çeşitliliği. <http://www.bcs.gov.tr/1.4.php> (Erişim tarihi: 15.01.2007).

Kaynak Tez ise;

1. Kurşat M. 2010. Türkiye'de Yetişen *Artemisia L. (Asteraceae)* Taksonlarının Taksonomik Revizyonu. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 348s, Elazığ.

Kaynak Anonim ise;

1. Anonim, 1990. Sulak Alanların Korunması. Doğal Hayatı Koruma Derneği, 93s. İstanbul.

Şekil ve Tablolar: Fotoğraf, resim, çizim ve grafik gibi göstermeler şekil olarak verilmelidir. Resim, şekil ve grafikler net ve ofset baskı tekniğine uygun olmalıdır. Şekiller (Renkli ve siyah-beyaz fotoğraflar, siyah-beyaz çizimler, haritalar) metin içerisinde verilmelidir. Şekiller 16x20 cm den büyük olmamalıdır. Resim ve fotoğraflar en az 600 dpi çözünürlükte olmalıdır. Tüm tablo ve şekiller makale

boyunca sırayla numaralandırılmalı (Tablo 1., Şekil 1.), başlık ve açıklamalar içermelidir. Açıklamaların sonunda nokta veya virgül konulmamalıdır. Tablo başlıkları tablonun üstünde, şekil başlıkları ise şekil altında ortalı ve 10 punto olmalıdır.

Birim Sistemi: Makalelerde kullanılan birim sistemleri SI birim sistemlerine uyumlu olmalıdır.

Yayına Kabul Edilen Makalelerin Son Düzeltmelerindeki Dikkat Edilecek Hususlar

Tüm kenar boşlukları (sağ, sol, üst ve alt) 2,5 cm ve satır aralığı tek olmalı,

- Özetler 10 punto, ana metin 11 punto olmalı,
- Makale başlıkları (Türkçe – İngilizce) 14 punto, kalın yalnızca ilk harfler büyük,
- Metin ana başlıkları 11 punto, kalın yalnız ilk harfler büyük,
- Alt başlıklar 11 punto, kalın ve sadece ilk harfi büyük olmalıdır.

BEU JOURNAL OF SCIENCE

Manuscript Preparation

Format of First Submission

Manuscripts should be submitted digitally as MS Word. Files should be prepared by using A4 paper size with 2.5 cm margin from all sides, in 11 font size and Times New Roman font with single space. Manuscripts should not exceed 20 pages and should be submitted via <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen> web site. Author informations should not be given in the main file of the article due to blind review. Author informations should be given by uploading a different file. Up to 2 publications of the same author can be found in one issue. Submissions must comply with research and publication. Manuscripts should be written according to following rules and structure.

Main sections of the article are Introduction, Material and Methods, Results and Discussion, and References. An Acknowledgement section can be included before References.

Similarity Ratio: The similarity rate of submitted articles should not exceed 15%. Each similarity rate should not exceed 3%.

Manuscript Language: Turkish or English.

Title: It should a concise and clear phrase describing the content of the text. Both Turkish and English titles should be centered and bold in Times New Roman with 14 font size and First Letters Should Be Capitalized.

Author Names and Addresses: Full names of all authors are given below the title. Surnames (Family Names) and first letters of the Given Names should be capitalized with 12 font size as centered. Author names are separated by coma. Superscript Arabic letters (¹, ², ³, ect.) should be used to indicate addresses. Corresponding author should be indicated with an asterisk (*). Full addresses of the authors should be written with lower case italic letter and be centered (10 font) immediately after author names. E-mail address of the corresponding author should be given lower left corner of the first page, leading with an asterisk (*).

Abstract and Key Words: All manuscript should include Turkish and English abstracts and each abstract should be written in 1 font size including at least 75 words and at most 250 words. Keywords consisting of at least 3 words and at most 6 words should be written in 10 points just under both abstracts.

Main Text: Titles of main sections and subsections should be comprehensible and numbered. All main section titles should be left aligned, bold, and in 11 font size with capitalized first letters. Subsection titles should be in 11 font size. The text should be justified. There should be no space between paragraphs. Paragraphs following a title should not have first-line indent.

Introduction: A brief summary of the subject and the current literature should be given. The aim of the study should be briefly stated at the end.

Material and Method: It should be given in detail and clearly.

Results and Discussion: The results should be presented in a comprehensible manner which may include figures and tables. Presented results should be compared with the literature.

Conclusion: The results should be interpreted in avoiding unnecessary repetitions. It should be stated and discussed with its possible reasons if the results comply with previous studies or not.

Acknowledgement: If appropriate, acknowledgements to sponsor(s) and assisting individual(s) should be given.

References: References should be cited in text according to order of appetences with Arabic numbers in square brackets (e.g. [1], [2], ect.). All references cited in the text should be listed in References and vice versa. Journal names should not be abbreviated in the References. References should be listed according to numeric order at the end of the article. References should be written according to following examples.

Article:

1. Köksal K., Koç F. 2016. Optical Manipulation of Photo-induced Current in Spherical Semiconductor Quantum Dots by Optical Vortices, *Philosophical Magazine*, 96 (25): 2686-2695.
2. Öztürk Ö. 2017. A Different Solution Method for the Confluent Hypergeometric Equation, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7 (2): 215-224.
3. Kurşat M., Emre İ., Yılmaz Ö., Erecevit P. 2011. Antioxidant and antimicrobial activity in the seeds of *Origanum vulgare* L. subsp. *gracile* (C. Koch) Ietswaart and *Origanum acutidens* (Hand.-Mazz.) Ietswaart from Turkey, *Grasas y aceites*, 62 (4): 410-417.

Book:

1. Chapra C.S., Canale R.P. 2003. *Yazılım ve Programlama Uygulamalarıyla Mühendisler için Sayısal Yöntemler*, Literatür Yayınları, 1004s. İstanbul.
2. Demirsoy A. 1999. *Genel ve Türkiye Zoocoğrafyası "Hayvan Coğrafyası"*. Meteksan Yayınları, 965s. Ankara.

Book Chapter:

1. Cullen J. 1975. *Artemisia* L. in *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Edited by Davis PH, Vol.5, Edinburgh: Edinburgh Univ Press, 311-324.
2. Cassidy J., Elder R. 1984. Spillways of high dams, in *Developments in Hydraulic Engineering 2*, Edited by Novak P., Applied Science Publishers Ltd. Essex, UK, 153-173.

Symposium Proceeding:

1. Akyüz M., Kırbağ S. 2012. Fatty Acid and Vitamin Composition of *Pleurotus eryngii* var. *ferulae* Grown on Various Agro-wastes, 21. Ulusal Biyoloji Kongresi, pp1168-1169, 3-7 Eylül, İzmir.
2. Tabur M.A., Uzun A., Ayvaz Y. 2004. Why is White-headed Duck Wintering in Lake Burdur (Turkey) decreasing? 1st International Eurasian Ornithology Congress 8-11 April, Abstract Book, 63s. Antalya.

Web sites:**If the author name and date are known:**

1. Senel F. 2006. *Kirim-Kongo Kanamalı Atesi*. <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/pdf/kene>. (Access Date: 21.01.2007).

If the author name and date are unknown:

1. *Biyolojik çeşitlilik 2005. Türkiye'nin Biyolojik Çeşitliliği*, <http://www.bcs.gov.tr/1.4.php> (Access Date: 15.01.2007).

Thesis:

1. Kursat M. 2010. *Türkiye'de Yetisen Artemisia L. (Asteraceae) Taksonlarının Taksonomik Revizyonu*. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, PhD Thesis, 348s, Elazığ.

Anonymous:

1. Anonymous, 1990. *Sulak Alanların Korunması*. Doğal Hayatı Koruma Derneği, 93s. İstanbul.

Figures and Tables: Images like photos, pictures, drawings, and graphs should be given as figures. Figures should be clear and appropriate for press. All figures should be given within the text. Figures should not exceed the size of 16x20 cm. Pixel based figures should be minimum of 600 dpi. All tables and figures should be numbered (e.g. Table 1, Figure 1), and should include a title and legend. There should be no period or comma after the legend. The titles should be centered and in 10 font size. Tables and figure titles should be placed above the table and below the figure, respectively.

Units: All units should be given according to SI (International System of Units).

Final Check List For Articles Accepted For Publication

- All margins are 2.5 cm.
- Paragraphs are single spaced.
- Article titles (Turkish and English) are bold and in 14 font size with capitalized first letters.
- Main section titles are bold and in 11 font size with capitalized first letters.
- Subsection titles are bold and in 11 font size and only the first letter of the first word is capitalized.

BEU FEN BİLİMLERİ DERGİSİ YAYIN İLKELERİ

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, mühendislik ve temel bilimler alanlarındaki gelişmeleri ve yenilikleri takip etmek, meslek kuruluşlarının, araştırmacıların ve bireylerin ulusal ve uluslararası gelişmelerine katkıda bulunmak ve bu alanlarda elektronik bir kaynak oluşturmak amacıyla yayımlanmaktadır. Derginin yazım dili Türkçe veya İngilizcedir. Fen Bilimleri Dergisi, Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü yayını olup, 2012 yılından bu yana ücretsiz ve açık erişimli olarak yayın hayatına devam etmektedir. Mühendislik ve temel bilimler bilgi tabanına ve teknolojik gelişmelere ışık tutması amacıyla bu alanlarda yapılmış deneysel ve teorik ilerlemeleri konu alan özgün araştırma makalelerine, derlemelere ve teknik notlara yer verilmektedir. Dergiye gönderilen çalışmaların benzerlik oranı %15'i geçmemelidir. Yazım kurallarına uymayan makaleler, hakemlere gönderilmeden önce düzeltilmek üzere yazara geri gönderilir. Bu nedenle, derginin yazım kuralları dikkate alınmalıdır. Ayrıca, editörlerden yazarlara iletilen düzeltmelere veya taleplere 15 gün içerisinde cevap verilmediği takdirde ilgili makaleler reddedilir. Makaleler şekiller ve tablolar dâhil 20 sayfayı geçmemelidir. Dergiye yayın için gönderilen makaleler en az iki hakem tarafından değerlendirilir. Yazarlardan hakem önerisi talep edilmemektedir. Makalelerin dergide yayımlanabilmesi için hakemler tarafından olumlu görüş bildirilmesi gerekmektedir. Dergi Editör Kurulu, hakem raporlarını (iki hakemin değerlendirmeleri geldikten sonra) dikkate alarak makalelerin yayımlanmak üzere kabul edilip edilmemesine karar verir. Fen Bilimleri Dergisi, yılda dört defa (Mart, Haziran, Eylül, Aralık) yayımlanmaktadır. **Dergimiz Tübitak-Ulakbim Mühendislik ve Temel Bilimler Veri Tabanı Dergi Listesinde taranmaktadır.**

Dergide yayımlanacak makalelerin bilimsel etik kuralları içerisinde olması gerekmektedir. Makalede yer alan tüm yazarlar, çalışmalarının yayın haklarını Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi'ne verdiklerine dair **Telif Hakları Formu**'nu imzalamalıdır. Bu form iletilmeden yayın kabul edilse de yayımlanmayacaktır. Bütün bu bilgiler aşağıdaki DergiPark sistemi, e-posta adresi veya posta adresi ile editörlüğe gönderilmelidir. Dergide yayımlanacak makalelerin içeriğinden kaynaklanan her türlü yasal sorumluluklar ve telif haklarına ilişkin doğabilecek hukuki sorumluluklar tamamen yazarlara aittir.

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü

Bitlis Eren Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
13000, Merkez, Bitlis/TÜRKİYE
E-posta : fbe@beu.edu.tr
Web : <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>



Makale No/Article ID:

B.E.U.

FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Telif Hakkı Devir Formu / Copyright Form

[Makale Adı / Article title]

.....
.....
.....

Başlıklı makalenin telif hakkından feragat etmeyi/ettiğimizi, makalenin telif hakkının Bitlis Eren Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne devredildiğini ve Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü makalenin yayımlanabilmesi konusunda yetkili kılındığını kabul eder ve imza ederiz.

Ayrıca, adı geçen makalenin tüm içeriği konusunda tüm sorumluluk yazar/yazarlara ait olup, makalenin içeriği konusunda doğabilecek sorunlardan Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü sorumlu değildir.

Bütün yazarlar tarafından imzalanması gerekiyor: (Sorumlu yazar/Corresponding author*)

<u>Yazarın Adı ve Soyadı / Author Names</u>	<u>İmzası / Signature</u>	<u>Tarih / Date</u>
1		
2		
3		
4		
5		

NOT: Eksik imza durumunda sorumluluk imzalayan yazarlara aittir. Form doldurulup imzalandıktan sonra online veya e-posta yoluyla gönderilmelidir:

Web : <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>

E-mail : fbe@beu.edu.tr



Article ID:

BEU
JOURNAL OF SCIENCE
Copyright Transfer Form

We, the authors of the manuscript entitled

relinquish our copyrights on the manuscript in favor of BEU Graduate School of Science. Hence, we, the authors, accept and signs for this copyright transfer which includes but not limited to granting the right to publish the manuscript to the Editorial Board of BEU Journal of Science.

Nevertheless, we, the authors, retain all responsibilities regarding the manuscript. The Editorial Board of BEU Journal of Science cannot be held responsible for any conflict due to the content of the manuscript, by any means.

All authors must sign:

Authors' Full Names	Signature	Date
1. _____	_____	_____
2. _____	_____	_____
3. _____	_____	_____
4. _____	_____	_____
5. _____	_____	_____

(Add additional lines if needed. Corresponding author should be indicated by “*”.)

In case of absent signature, signing authors will be responsible. Filled and signed forms should be sent online or by email.

Web : <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>

E-mail : fbe@beu.edu.tr